



POLITECHNIKA POZNAŃSKA
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
INSTYTUT TECHNOLOGII I INŻYNIERII CHEMICZNEJ

Zakład Technologii Chemicznej



ROZPRAWA DOKTORSKA

Alkilowe pochodne 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu jako kationy w cieczech jonowych

mgr inż. Anna Turguła

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

Poznań 2022

*Składam serdeczne podziękowania
promotorowi mojej rozprawy doktorskiej
Panu prof. dr hab. inż. Juliuszowi Pernakowi
za motywowanie w osiągnięciu założonych celów,
za wyrozumiałość oraz cenne rady
podczas realizacji niniejszej pracy.*

SPIS TREŚCI

1.	WSTĘP.....	6
2.	CZEŚĆ LITERATUROWA	7
2.1.	Ciecze jonowe.....	7
2.1.1.	Budowa i metody syntezy.....	8
2.1.2.	Generacje cieczy jonowych.....	11
2.1.3.	Charakterystyka i zastosowanie	13
2.2.	Środki ochrony roślin	18
2.2.1.	Herbicydy	19
2.2.1.1.	Specyfika i podział	19
2.2.1.2.	Charakterystyka wybranych środków chwastobójczych	21
2.2.1.3.	Herbicydowe ciecze jonowe	25
2.2.2.	Deterenty pokarmowe.....	26
2.2.2.1.	Charakterystyka	26
2.2.2.2.	Deterentne ciecze jonowe.....	28
2.3.	1,4-Diazabicyklo[2.2.2]oktan (DABCO) i pochodne	29
3.	CEL PRACY	32
4.	CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA	33
4.1.	Metodologia prowadzenia syntez	33
4.1.1.	Synteza bromków 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	33
4.1.2.	Synteza dibromków 1,4-dialkilo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu	33
4.1.3.	Synteza 4-chloro-2-metylofenoksyoktanu 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	34
4.1.4.	Synteza pelargonianu 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	34
4.1.5.	Synteza acesulfamu 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu.....	35

4.1.6. Synteza bis(trifluorometylosulfonylo)imidku 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	35
4.1.6.1. Długość podstawienia alkilowego w strukturze kationu: C ₁₂ -C ₁₈	35
4.1.6.2. Długość podstawienia alkilowego w strukturze kationu: C ₂₀	36
4.1.7. Synteza di(4-chloro-2-metylofenoksyoctanu) 1,4-dialkilo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu	36
4.2. Charakterystyka analiz fizykochemicznych i elektrochemicznych	37
4.2.1. Rozpuszczalność	37
4.2.2. Miareczkowanie ekstrakcyjne	37
4.2.3. Oznaczenie zawartości wody	38
4.2.4. Analiza spektroskopowa NMR, IR, MS oraz analiza elementarna CHN	39
4.2.5. Temperatura topnienia	39
4.2.6. Przemiany fazowe i stabilność termiczna DSC/TG	40
4.2.7. Aktywność powierzchniowa i kąt zwilżania	40
4.2.8. Pomiary elektrochemiczne	41
4.3. Charakterystyka badań aktywności biologicznej	42
4.3.1. Aktywność herbicydowa	42
4.3.2. Aktywność deterentna	43
4.3.3. Aktywność przeciwdrobnoustrojowa	45
4.3.3.1. Mikroorganizmy	45
4.3.3.2. Procedura wyznaczania wartości MIC, MBC i MFC z wykorzystaniem metody dwukrotnych rozcieńczeń na mikropłytkach	46
5. ANALIZA WYNIKÓW	47
5.1. Prekursory cieczy jonowych: mono- i dialkilowe pochodne 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu	49
5.1.1. Synteza i analiza produktów	49
5.1.2. Aktywność biologiczna	61
5.2. Monoalkilowe pochodne 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu z anionem [MCPA] ..	63

5.2.1. Synteza i analiza produktów.....	63
5.2.2. Aktywność biologiczna.....	70
5.3. Monoalkilowe pochodne 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu z anionem [Pel]	75
5.3.1. Synteza i analiza produktów.....	75
5.3.2. Aktywność biologiczna.....	82
5.4. Monoalkilowe pochodne 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu z anionem [Ace]	88
5.4.1. Synteza i analiza produktów.....	88
5.4.2. Aktywność biologiczna.....	90
5.5. Monoalkilowe pochodne 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu z anionem [NTF].....	93
5.5.1. Synteza i analiza produktów.....	93
5.5.2. Aktywność elektrochemiczna	99
5.6. Dialkilowe pochodne 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu z anionami [MCPA]	101
5.6.1. Synteza i analiza produktów.....	101
5.6.2. Aktywność biologiczna.....	104
6. WNIOSKI.....	107
7. LITERATURA.....	111
8. STRESZCZENIE.....	118
9. ABSTRACT	120
ANEKS	122
DOROBEK NAUKOWY	136

1. WSTĘP

Ciecze jonowe (ILs) stanowią ogromną grupę związków organicznych, której liczba jest obecnie szacowana na poziomie około tryliona. Od prawie dwóch dekad obserwuje się ciągły rozwój w zakresie ich właściwości i obszaru zastosowań. To właśnie możliwość projektowania parametrów cieczy jonowych poprzez odpowiednie dobieranie kationu i anionu w strukturze sprawia, że posiadają one tak szerokie spektrum możliwości aplikacyjnych. Ciecze jonowe usystematyzowano i podzielono na trzy generacje. Pierwsza generacja umożliwia projektowanie unikatowych parametrów fizycznych, druga właściwości fizycznych i chemicznych. Natomiast trzecia generacja charakteryzuje się aktywnością biologiczną m. in. działaniem przeciwdrobnoustrojowym, herbicydowym czy deterentnym. Aktywność biologiczna ILs zwykle związana jest z anionem, podczas gdy kation zwiększa potencjał aplikacyjny. Wszystkie generacje cieczy jonowych mogą znajdować zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, począwszy od syntezy organicznej, przez środki ochrony roślin, aż do nowych źródeł chemicznych prądu.

1,4-Diazabicyklo[2.2.2]oktan (zwyczajowo nazywany DABCO) to trzeciorzędowa diamina posiadająca niezwykle właściwości ze względu na swoją bicykliczną strukturę, mogącą wpływać na wiele procesów i reakcji chemicznych. W literaturze opisuje się, że związki zawierające w swej strukturze pochodne bicyklicznej cząsteczki 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu posiadają m. in. właściwości biologiczne. Dlatego zastosowanie kationów, będących alkilowymi pochodnymi DABCO w cieczach jonowych trzeciej generacji, może powodować dwufunkcyjność działania biologicznego związków oraz zwiększać ich funkcjonalność. Istnieją publikacje na temat badań biologicznych cieczy jonowych w zakresie środków ochrony roślin, jednak w żadnej nie było wcześniej opisu zastosowania czwartorzędowych mono- i dialkilowych pochodnych bicyklicznej aminy DABCO.

Szerokie spektrum działania związków opartych na DABCO zachęca do badań i poszukiwań innych zastosowań. Pochodne 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu jako kationy w ILs z anionami o właściwościach elektrochemicznych, powinny zostać sprawdzone także pod względem możliwości ich wykorzystania w technologiach magazynowania energii.

Te dwa różne obszary badań chemicznych stworzyły niszę naukową do wykonania prac badawczych nad alkilowymi pochodnymi 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu w strukturze cieczy jonowych.

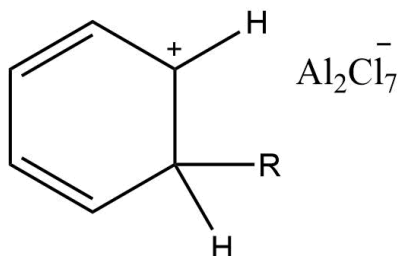
2. CZĘŚĆ LITERATUROWA

2.1. Ciecze jonowe

Ciecze jonowe (ang. *ionic liquids*, ILs) wykreowane pod koniec XX wieku, przez R. Rogers i K. Seddon^[1] przy silnym wsparciu P. Wassercheid i T. Wolton^[2] stanowią olbrzymią grupę związków organicznych,^[3] ocenianą na poziomie 10^{18} .

Najczęściej stosowana definicja cieczy jonowych wskazuje, że są to związki zawierające w strukturze kation organiczny oraz organiczny lub nieorganiczny anion, wykazujące temperaturę topnienia poniżej 100°C .^[2] Stosunkowo słabe oddziaływania między jonami, wynikające z asymetrii kationów oraz różnicy rozmiarów kationów i anionów, powodują niskie temperatury topnienia ILs. Wiele substancji z tej grupy występuje w postaci ciekłej w temperaturze pokojowej, co w literaturze opisuje się z ang. jako *room temperture ionic liquids* (RTILs).^[4,5]

Historia cieczy jonowych sięga XIX wieku, kiedy to zaobserwowano produkt uboczny reakcji alkirowania Friedela-Craftsa z wykorzystaniem AlCl_3 jako katalizatora. Skład otrzymanej substancji, określanej jako „czerwony olej”, nie był znany aż do momentu powszechnego stosowania spektroskopii NMR przez chemików. Strukturę omawianej cieczy jonowej przedstawiono na rysunku 1.^[2,6]



Rys. 1. Czerwony olej, produkt uboczny reakcji Friedela-Craftsa

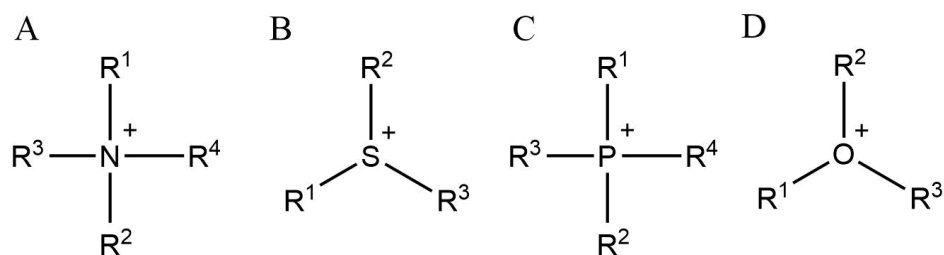
Na początku XX wieku określono, że proste alkiloamoniowe azotany(V) występują w postaci ciekłej. Przykładem może być azotan(V) etyloamoniowy, którego temperatura topnienia wynosi 12°C .^[7] Związek ten z pewnością zostałby nazwany cieczą jonową, gdyby do jego odkrycia doszło dzisiaj.

W latach 60 XX wieku stwierdzono, że mieszaniny związków w postaci stałej tj. chlorku miedzi(I) i chlorowodoru alkiloamoniowego pozwalają na uzyskanie produktu w postaci cieczy w temperaturze pokojowej.^[8] Podobnie było w przypadku reakcji AlCl_3

z chlorkiem 1-etylopirydyniowym.^[9] Dalsze badania nad chloroglinianowymi cieciami jonowymi wykonano w U.S Air Force Academy celem pozyskania elektrolitu do baterii termicznych.^[10] Podczas eksperymentów zaobserwowano, że związki te ulegają rozkładowi w kontakcie z wodą.^[6] Zmiana anionu w strukturze cieczy jonowych na SO_4^{2-} , NO_3^- lub CH_3COO^- spowodowała otrzymanie stabilnych związków w otoczeniu wody.^[11] Uzyskanie stabilnych chemicznie związków spowodowało wzrost zainteresowania cieciami jonowymi w instytucjach naukowych i badawczych, co w efekcie przełożyło się na coroczny przyrost wydanych publikacji w tematyce ILs.

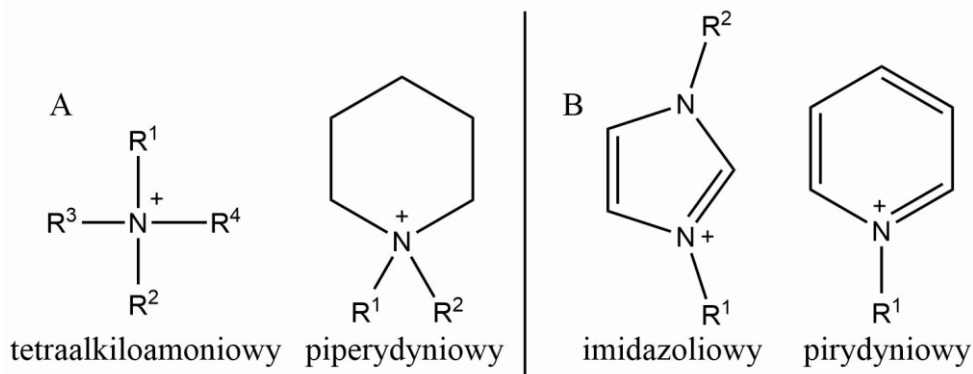
2.1.1. Budowa i metody syntezy

Ciecze jonowe to grupa związków składających się z kationu i anionu. Ze względu na atom dodatnio naładowany w strukturze kationu wyróżniamy ciecze jonowe amoniowe, sulfoniowe, fosfoniowe i oksoniowe. Kationy w ILs przedstawiono na rysunku 2.^[2,5]



Rys. 2. Kationy: (A) amoniowy, (B) sulfoniowy, (C) fosfoniowy, (D) oksoniowy

Najczęściej opisywane w literaturze są amoniowe ciecze jonowe, których budowę definiuje hybrydyzacja atomu azotu: sp^3 (cztery wiązania σ) lub sp^2 (trzy wiązania σ i jedno wiązanie π). Przykłady alifatycznych i heterocyklicznych kationów amoniowych o określonej hybrydyzacji wskazano na rysunku 3^[2,12].



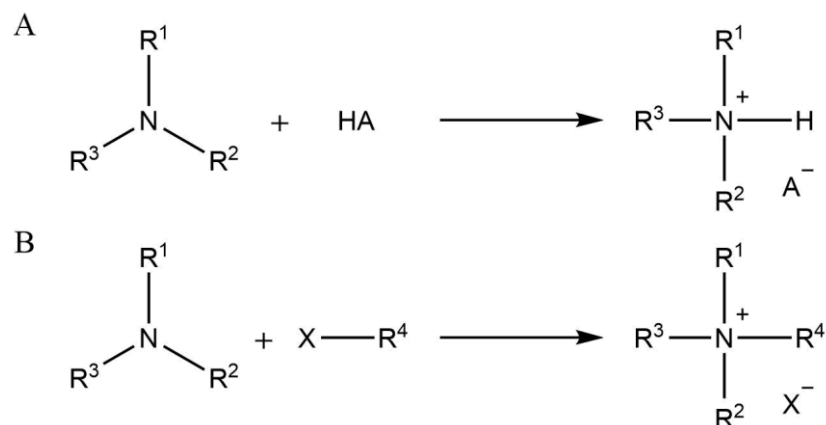
Rys. 3. Kationy amoniowe o hybrydyzacji atomu azotu sp^3 (A) i sp^2 (B)

Dodatkowo ciecze jonowe mogą zawierać przyłączony co najmniej jeden proton do dodatnio naładowanego atomu centralnego, zamiast ugrupowań alkilowych czy acylowych. Takie związki określa się mianem protonowych cieczy jonowych (ang. *protic ionic liquids*, PILs). Zgodnie ze wskazaną konwencją pozostałe ILs można sklasyfikować jako aprotonowe ciecze jonowe (ang. *aprotic ionic liquids*, AILs).^[13]

Ciecze jonowe mogą zawierać również w swej budowie więcej niż jeden dodatnio naładowany atom.^[14-16] Związki takie różnią się od tradycyjnych monokationowych ILs oferując rosnące portfolio możliwych zastosowań, począwszy od „klasycznego” wykorzystania jako rozpuszczalniki, katalizatory, po bardziej specyficzne zastosowania jak wysokotemperaturowe smary czy płyny przenoszące ciepło.^[17] Prowadzone są dalsze badania pod kątem poprawy wydajności czy nowych zastosowań wielokationowych ILs.

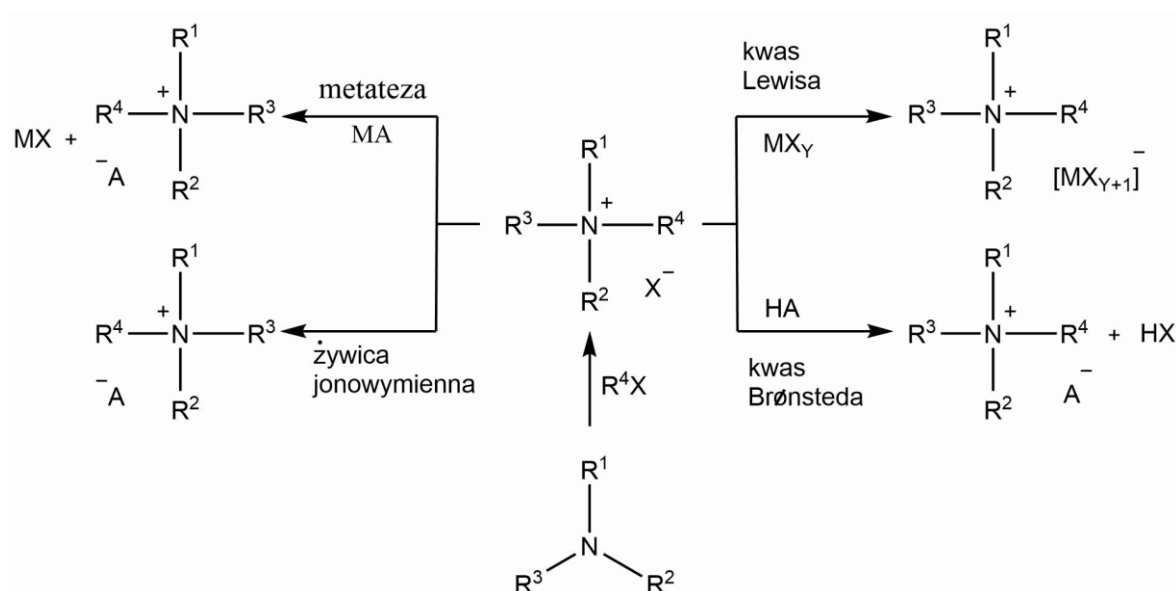
W cieczech jonowych oprócz kationu występuje organiczny lub nieorganiczny anion. Do anionów nieorganicznych wliczyć można siarczany, azotany, fosforany, chlorany czy chlorogliniany. Natomiast często występujące mrówczany, octany, mleczały, salicylany oraz benzoesany klasyfikujemy do anionów organicznych.^[18,19]

Najważniejsze metody syntezy cieczy jonowych dzielą się na reakcje jedno- i dwuetapowe.^[20] Przeprowadzając syntezę jednoetapową możemy otrzymać PILs i AILs, co przedstawiono na rysunku 4. Protonowe ciecze jonowe otrzymuje się w wyniku reakcji aminy z odpowiednim kwasem Brønsteda.^[13] Natomiast aprotonowe ciecze jonowe można uzyskać działając na trzeciorzędową aminę wybranym czynnikiem czwartorzędowym tj.: halogenki alkilowe, halogenki benzylu, siarczan(VI) dimetylu, kwasy halogenoalkanokarboksyłowe i ich estry, etery i sulfidy chlorometyloalkilowe i inne.^[21] Taka reakcja przebiega wg substytucji nukleofilowej S_N1 lub S_N2 w zależności od użytego czynnika. W przypadku zastosowania halogenków alkilowych reakcja zachodzi wg mechanizmu substytucji nukleofilowej S_N2 i nazywamy ją reakcją Menshutkina.^[22] Należy pamiętać, że w wyniku reakcji aminy z czynnikiem czwartorzędowym, możemy otrzymać czwartorzędową sól amoniową niezaliczaną do grupy cieczy jonowych. Aby określić charakter związku konieczne jest wykonanie badań fizykochemicznych, w tym temperatury topnienia. Halogenki czwartorzędowe często definiowane są jako prekursorzy cieczy jonowych.



Rys. 4. Jednoetapowa synteza cieczy jonowych protonowych (A) i aprotonowych (B)

Prowadząc syntezę dwuetapową, w pierwszym kroku otrzymuje się zazwyczaj czwartorzędowy halogenek amoniowy (prekursor ILs). W drugim kroku przeprowadza się wymianę anionu w soli, zgodnie ze schematem przedstawionym na rysunku 5.



Rys. 5. Wymiana anionu w dwuetapowej metodzie otrzymywania cieczy jonowych

Wymianę prowadzi się z zastosowaniem kwasu Brønsteda lub Lewisa, wykorzystując żywicę jonowymienną, a także sole organiczne. Wymianę jonową można prowadzić w wodzie i w rozpuszczalnikach organicznych.^[20]

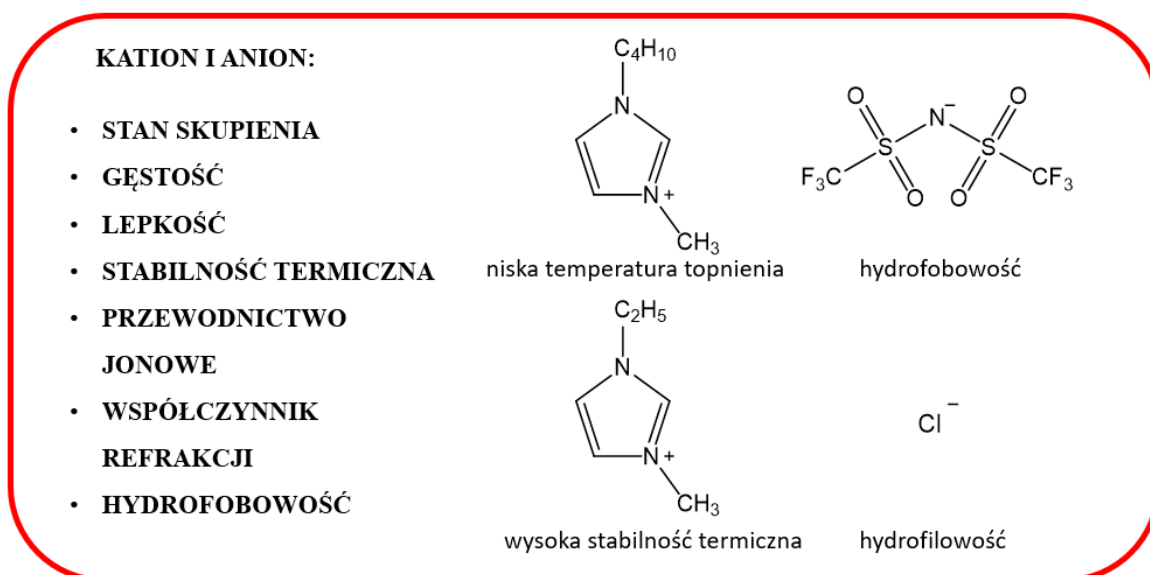
2.1.2. Generacje cieczy jonowych

Z uwagi na wszechstronne właściwości fizykochemiczne i obszerne możliwości aplikacyjne cieczy jonowych, podział opisanych do tej pory związków jest zadaniem skomplikowanym. ILs można sklasyfikować ze względu na budowę, którą opisano w poprzednim podrozdziale, jednak nie jest to wystarczające kryterium usystematyzowania związków. W 2007 roku przedstawiono ogólny podział cieczy jonowych na generacje, uwzględniający ich projektowalność. Zaproponowane trzy generacje ILs są zależne od typu właściwości, które zapewniają struktury jonów dodatnich i ujemnych.^[23]

Zestawienie poszczególnych, projektowanych właściwości oraz przykładowe jony należące do danej generacji, przedstawiono na rysunkach 6-8.

I GENERACJA

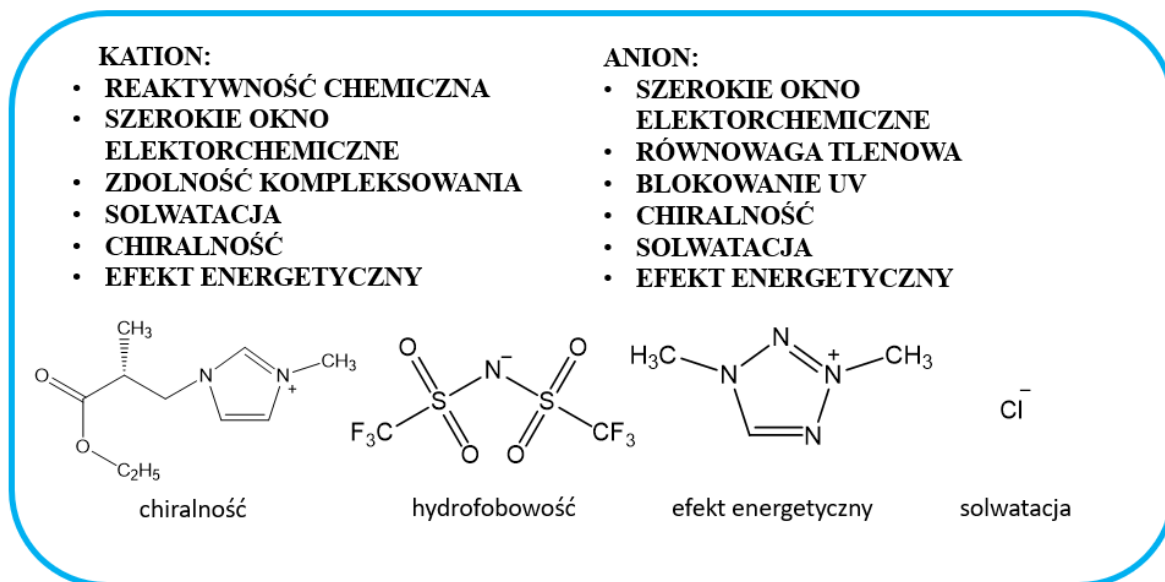
Zaliczamy do niej ciecze jonowe, w których dobierano struktury kationu i anionu celem uzyskania pożądanych właściwości fizycznych.



Rys. 6. Pierwsza generacja ILs

II GENERACJA

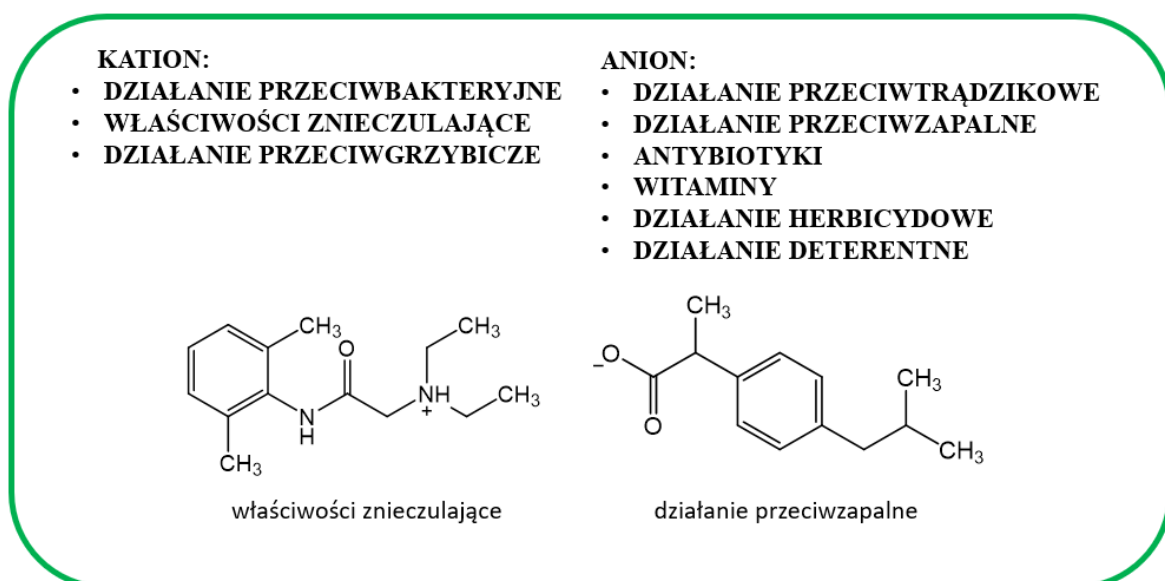
To generacja, która umożliwia sterowanie odpowiednimi właściwościami fizycznymi, a także chemicznymi ILs.



Rys. 7. Druga generacja ILs

III GENERACJA

W skład trzeciej generacji wchodzi związek wykazujący określoną aktywność biologiczną wraz z wybranymi właściwościami fizycznymi i chemicznymi.^[23-25]



Rys. 8 Trzecia generacja ILs

Najważniejszą generacją o szerokim spectrum możliwości aplikacyjnych jest trzecia generacja cieczy jonowych. W ostatnich latach w literaturze naukowej pojawiły się nowe ILS wykazujące zaprojektowaną aktywność biologiczną. Należą do nich herbicydowe ciecze jonowe^[24] i deterentne ciecze jonowe.^[26]

Zasadniczo badania w dziedzinie ILS zaczynają przechodzić od losowych kombinacji jonów do schematu projektowania na podstawie pożądanych właściwości fizycznych, chemicznych i biologicznych. Wraz ze wzrostem zrozumienia podstawowego działania ILS, możliwa będzie większa kontrola nad wynikowymi właściwościami związków, a liczba potencjalnych zastosowań będzie rosła. Należy się spodziewać wystąpienia nowych określeń ILS takich jak przykładowo słodkie ciecze jonowe.^[27]

2.1.3. Charakterystyka i zastosowanie

Ciecze jonowe wykazują wiele unikalnych właściwości i zyskują na popularności jako przyszłe „zielone rozpuszczalniki” w środowisku naukowym i przemysłowym. Związki te mogą mieć zastosowanie jakiej alternatywne rozpuszczalniki wielu substancji chemicznych, a także biomateriałów (m.in. węglowodanów).^[28] Struktury ILS są projektowane tak, aby wykazywać niepalność, niską prężność par, brak toksyczności i wybuchowości, a także cechować się wysoką stabilnością termiczną. Ze względu na niższą prężność par cieczy jonowych, przewidywać można brak ich akumulacji w środowisku atmosferycznym. Jednak mając na uwadze sporą rozpuszczalność ILS w wodzie, związki te mogą się przyczyniać do zanieczyszczenia i toksyczności wód. Pomimo posiadania pożądanych właściwości fizykochemicznych, ciecze jonowe muszą zostać zaprojektowane także pod kątem ich ekotoksyczności wraz z oceną ryzyka zastosowania komercyjnego.^[29] Naukowcy i technolodzy oczekują, że opracowywane będą coraz mniej toksyczne materiały, przyjazne dla środowiska i stosowane jako źródło odczynników, paliw czy energii.

W chwili obecnej w przemyśle chemicznym stosuje się około 600 konwencjonalnych rozpuszczalników. Możemy tę liczbę porównać z co najmniej jednym milionem prostych cieczy jonowych, łatwych do przygotowania w laboratorium. W tabeli 1 porównano właściwości tradycyjnych rozpuszczalników organicznych i cieczy jonowych. Przedstawione zestawienie ukazuje wiele korzyści z stosowania związków jonowych, natomiast jedynym z ograniczeń użycia ILS jako rozpuszczalników jest cena, która będzie maleć wraz ze wzrostem komercjalizacji układów z cieczami jonowymi.^[12]

Tabela 1. Porównanie rozpuszczalników organicznych i ILs ^[12]

Właściwości	Rozpuszczalniki organiczne	ILs
Liczba rozpuszczalników	~ 600	> 1 000 000
Charakter stosowania	Jednofunkcyjne	Wielofunkcyjne
Zastosowanie katalityczne	Rzadkie	Powszechne*
Chiralność	Rzadka	Powszechna*
Prężność par	Zwykle wysoka w warunkach normalnych	Nieznaczna w warunkach normalnych
Palność	Zwykle łatwopalne	Zwykle niepalne
Solvatacja	Słaba solwatacja	Silna solwatacja
Projektowalność	Tylko zakres dostępnych rozpuszczalników	Praktycznie nieograniczona
Koszt	Zwykle niski	Droższe od rozpuszczalników organicznych
Lepkość [cP]	0,2-100	22-40 000
Gęstość [g·cm ⁻³]	0,6-1,7	0,8-3,3
Indeks refrakcji	1,3-1,6	1,5-2,2

*możliwość zaprojektowania

Rozpuszczalniki „głęboko eutektyczne” (ang. *deep eutectic solvents*, DESs) są obecnie powszechnie uznawane za nową klasę analogów ILs z uwagi na wiele cech wspólnych i podobieństwo właściwości, co przedstawiono w tabeli 2. W literaturze terminy DES i IL są stosowane zamiennie, choć należy podkreślić, że są to w rzeczywistości dwa różne typy rozpuszczalników. DESs są układami utworzonymi z eutektycznej mieszaniny kwasów Lewisa lub Brønsteda, Związki te składają się z kationów i anionów, chociaż także można je otrzymać z form niejonowych, które są zdolne do tworzenia mieszaniny eutektycznej przez zmieszanie dwóch składników. Nowa generacja DESs może zrównoważyć wady ILs poprzez eliminację toksyczności i braku biodegradowalności, a także pominąć syntezę wymagającą oczyszczenia, a co za tym idzie pozwala ograniczyć koszty. Natomiast największą zaletą ILs, której nie posiadają DESs jest projektowalność umożliwiająca dobranie odpowiednich właściwości w obrębie jednej struktury. Badania nad DESs są w o wiele mniejszym stopniu zaawansowania w porównaniu do ILs. Główne obszary

zastosowań „głęboko eutektycznych” rozpuszczalników skupiają się na mediach do obróbki metali i na syntezie^[30,31], a także w badaniach nad procesami ekstrakcji^[32].

Tabela 2. Porównanie DESs i ILs^[31]

Właściwość	DESs	ILs
Stan skupienia	Niskotopliwa eutektyczna mieszanina związków	Niskotopliwe związki jonowe
Wpływ na środowisko	Biodegradowalne i nietoksyczne substraty	Nie zawsze przyjazne dla środowiska związki
Przewodność roztworu	Zazwyczaj wysoka	Umiarkowana do wysokiej
Lepkość	Lepkość można zmniejszać poprzez odpowiedni dobór składników	Wysoka, możliwość projektowania
Synteza	Mieszanie substratów bez oczyszczania	Kompleksowa, konieczność oczyszczania
Projektowalność właściwości	Ograniczona	Nieograniczona

Ciecze jonowe rozpuszczają wiele kompleksów metali przejściowych w ilościach wystarczających do katalizy. W zależności od kompleksu można wyróżnić dwa przypadki:

- katalizator jest aktywny katalitycznie w cieczy jonowej sam z siebie lub po samoaktywacji,
- reakcja chemiczna pomiędzy cieczą jonową i prekursorem katalizatora tworzy aktywny katalizator in situ.

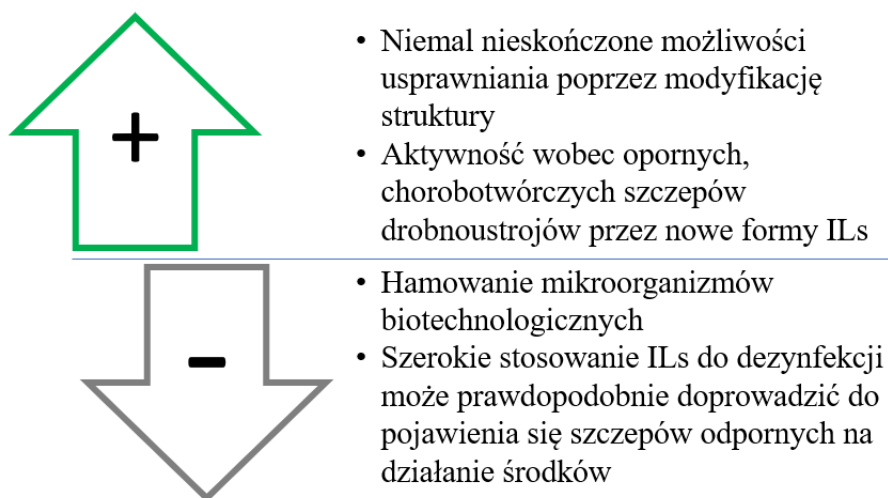
W pierwszym przypadku zastosowanie mają ciecze jonowe o słabo koordynujących, obojętnych anionach np. $[\text{BF}_4]$ i obojętnych kationach. Rolą IL jest zapewnienie umiarkowanie polarnego ośrodka, który nie konkuruje z substratem o wolne miejsca koordynacyjne. Ciecz jonowa powinna być tak dobrana, aby zapewnić wystarczającą rozpuszczalność substratu i wydajne możliwości izolacji produktu.

W drugiej sytuacji istotne jest kontrolowanie reakcji, aby upewnić się że 100% prekursora katalizatora znajdzie się w najbardziej aktywnym, selektywnym i stabilnym kompleksie. Aktywacja kompleksów metali przejściowych przez kwasowe ciecze jonowe Lewisa i tworzenie kompleksów in situ są dwiema najczęstszymi reakcjami tworzenia aktywnych katalizatorów.^[33]

ILs znajdują szerokie potencjalne zastosowanie w elektrochemii ze względu na ich projektowalne właściwości fizykochemiczne takie jak wysokie przewodnictwo jonowe, szerokie okno elektrochemiczne, wysoka stabilność termiczna czy regulowana rozpuszczalność. Działanie dowolnych urządzeń elektrochemicznych do magazynowania energii z wykorzystaniem cieczy jonowych jest zasadniczo oparte na układzie IL/elektroda, przy czym wskazane wcześniej właściwości umożliwiają efektywne działanie takiego systemu.^[34]

Przeprowadzone badania wskazują na możliwości zastosowania cieczy jonowych w dziedzinach procesów analitycznych takich jak chromatografia^[35] czy spektrometria^[36], a także w ekstrakcji i separacji/oczyszczaniu różnych klas związków bioaktywnych, w tym ekstrakcji organicznej związków z biomasy (np. alkaloidów, terpenoidów^[37], przeciwutleniaczy), lipidów (m. in. saponin, karotenoidów i niektórych witamin), aminokwasów, białek, kwasów nukleinowych i syntetycznych lub pochodzenia naturalnego farmaceutyków.^[38] Związki jonowe o niskiej temperaturze topnienia mogą wykazywać również potencjał w hydrometalurgii do ekstrakcji jonów metali.^[39]

Oprócz zaprojektowanych parametrów chemicznych i fizycznych, ILs wykazują również wysoką aktywność biologiczną, która cieszy się znacznie większym zainteresowaniem ekologów, medyków czy biochemików. W literaturze naukowej opisano właściwości przeciwbakteryjne^[40] oraz zróżnicowaną cytotoksyczność^[41] cieczy jonowych. Wady i zalety stosowania ILs jako środków przeciwdrobnoustrojowych wskazano na rysunku 9.



Rys. 9. Wady i zalety stosowania ILs jako środków przeciwdrobnoustrojowych

Związki te znajdują również zastosowanie w farmacji umożliwiając łatwe włączenie opracowanych rdzeni jonowych do istniejących cząsteczek leków, a także projektowanie nowych formuł aktywnych. Koncepcja API-IL tj. farmaceutyczna substancja czynna-ciecz jonowa (ang. *active pharmaceutical ingredient-ionic liquid*) może umożliwić stosowanie tradycyjnych leków w postaci projektowanych cieczy jonowych, co stanowi przyszłość farmakoterapii.^[42]

Wraz ze rosnącą liczbą ludności na świecie i wzrostem konsumpcji, istotnym kierunkiem zastosowania nowych związków stają się środki ochrony roślin. Do szeroko badanych i stosowanych substancji możemy zaliczyć herbicydowe^[24] i deterentne^[25] ciecze jonowe o zróżnicowanej formulacji.

Ciecze jonowe są od wielu lat stosowane w skali przemysłowej.^[43] Przykłady zastosowań wymieniono poniżej:

- Firma BASF: proces BASILTM (ang. *Biphasic Acid Scavenging utilizing Ionic Liquids*) wykorzystywany do produkcji alkoksyfenylofosfin, które są otrzymywane w wyniku reakcji chlorofenylofosin z alkoholami. Podczas syntezy wydzielany jest gazowy HCl, który musi zostać usunięty, aby uniknąć rozkładu produktu. Do procesu wykorzystuje się 1-metyloimidazol, który powoduje powstanie z chlorowodorem protonowej cieczy jonowej, którą jest chlorek 1*H*-3-metyloimidazoliowy,
- Instytut IFP (francuski instytut ropy naftowej): proces DifasolTM (dwufazowy analog procesu Dimersol-XTM) wykorzystujący chloroglinianowe ciecze jonowe jako rozpuszczalnik i prekursor katalizatora niklowego do dimeryzacji olefin,
- Firma IoLiTec (ang. *Ionic Liquids Technologies*): opracowanie praktycznej i wydajnej technologii czyszczenia wrażliwych powierzchni stosując ciecze jonowe jako antystatyczne środki czyszczące,
- Firma Central Glass Company: pierwszy ośrodek produkujący półprodukty farmaceutyczne z wykorzystaniem technologii cieczy jonowych. Firma zastosowała tetraalkilofosfoniowe ILs do otrzymywania surowców do tworzenia leków przeciwbólowych i przeciwzapalnych.

Możliwości wykorzystania cieczy jonowych rosną w zawrotnym tempie, co nie było przewidywane jeszcze dwie dekady temu. Zasięg komercyjnej aplikacji i dużej

różnorodności związków wynika ze ścisłej współpracy środowiska akademickiego z przemysłem. Szacuje się, że ciecze jonowe będą wykorzystywane w wielu zakresach, co przedstawiono na rysunku 10.

ZASTOSOWANIE ILS	CHEMIA FIZYCZNA	<ul style="list-style-type: none"> • Indeks refrakcji • Termodynamika 	<ul style="list-style-type: none"> • System binarny
	ELEKTOCHEMIA	<ul style="list-style-type: none"> • Ogniwa paliwowe • Elektrolity 	<ul style="list-style-type: none"> • Panele solarne • Elektro-optyka
	CHEMIA ANALITYCZNA	<ul style="list-style-type: none"> • Matryce do MS • Analiza jonów metali 	<ul style="list-style-type: none"> • Kolumny GC • Fazy stacjonarne HPLC
	ROZPUSZCZALNIKI I KATALIZATORY	<ul style="list-style-type: none"> • Synteza i kataliza • Nanochemia 	<ul style="list-style-type: none"> • Chemia mikrofalowa • Ekstrakcja i PTC
	INŻYNIERIA CHEMICZNA	<ul style="list-style-type: none"> • Powłoki • Smary 	<ul style="list-style-type: none"> • Plastyfikatory • Środki dyspergujące
	AKTYWNOŚĆ BIOLOGICZNA	<ul style="list-style-type: none"> • Biomasa • Środki ochrony roślin 	<ul style="list-style-type: none"> • API • Środki balsamujące

Rys. 10. Kierunki zastosowania ILS^[12]

Dotychczasowe badania pozwalają na stwierdzenie, że są to nie tylko przewidywania, ale i oczekiwania względem tych funkcjonalnych związków.^[12]

2.2. Środki ochrony roślin

Rosnące zapotrzebowanie na żywność poprzez wzrost światowej populacji w połączeniu z nowymi szkodnikami roślin i chorobami spowodowanymi zmianami klimatycznymi^[44] wymaga ulepszonych rozwiązań w zakresie ochrony upraw. Potencjał zwalczania szkodników i patogenów oraz chwastów w uprawach opartych na chemicznych pestycydach jest ograniczony, ponieważ dostępnych jest coraz mniej zatwierdzonych środków, zwłaszcza w Unii Europejskiej. „Zielony ład” wprowadzony w UE spowoduje dalszą redukcję aktywnych substancji pestycydowych, dlatego potrzebne jest innowacyjne i zrównoważone podejście w zakresie stosowania środków ochrony roślin.

Pestycydem nazywamy dowolny materiał, który jest aplikowany do roślin, gleby, wody, zebranych plonów, odzieży i wyposażenia, budynków lub zwierząt aby zwalczyć, odstraszyć, regulować lub przerywać wzrost szkodników lub regulować wzrost roślin.^[45] Należy zaznaczyć, że pojęcie „środki ochrony roślin” dotyczy tylko zwalczania organizmów

szkodliwych i niepożądanych chwastów w produkcji roślinnej. Do środków ochrony roślin możemy zaliczyć:

- fungicydy – walka z grzybami i zarodnikami,
- herbicydy – selektywne lub nieselektywne zwalczanie chwastów w uprawach,
- deterenty – działanie odstrasżające na owady (zaliczane do insektycydów),
- adiuwanty – środki poprawiające właściwości użytkowe preparatów,
- regulatory wzrostu – stymulacja naturalnych procesów fizjologicznych roślin.

Rozwój, stosowanie, usuwanie i przechowywanie pestycydów wciąż stanowi problem. Chociaż nowoczesne firmy agrochemiczne są zaangażowane w opracowywanie bezpiecznych formuł, aby uniknąć trwałych i bioakumulacyjnych właściwości substancji, to jednak nie można przewidzieć i zapobiec wszelkim potencjalnym negatywnym skutkom pestycydów na zdrowie ludzi i całe ekosystemy.^[46] Nawet współczesne pestycydy o rzekomo krótkim okresie półtrwania w określonych warunkach mogą utrzymywać się w glebie nawet przez kilka lat, stając się źródłem potencjalnego ryzyka dla bezkręgowców glebowych.^[47] W dążeniu do zapewnienia bezpieczeństwa, alternatywne strategie (np. rozwój biopestycydów) mogą prowadzić do osłabienia toksycznych właściwości oraz braku rozwoju odporności na pestycydy i mieszaniny pestycydów u gatunków docelowych^[48], co prawdopodobnie skutkować będzie intensywniejszym stosowaniem tych substancji w celu osiągnięcia wydajnej produkcji roślinnej.

Podsumowując, rosnące wyzwania związane ze szkodnikami i patogenami, a także mniejsza liczba konwencjonalnych pestycydów do zastosowania wymagają innowacyjnych i zrównoważonych rozwiązań w zakresie środków ochrony roślin. Preparaty powinny wykazywać szybkie i selektywne działanie nie wywierając negatywnego wpływu na środowisko. W niniejszej monografii zostanie omówiona aktywność herbicydowa i deterentna, jako dwie podstawowe cechy środków ochrony roślin.

2.2.1. Herbicydy

2.2.1.1. Specyfika i podział

Wraz z rozwojem gospodarczym działalności człowieka i początkiem upraw roślin możemy mówić o występowaniu roślin niepożądanych zwanych chwastami. Duże zachwaszczenie areалу rolnego powoduje zmniejszenie wydajności zbieranych plonów. Dzieje się tak poprzez konkurencję chwastów i plonów o dostęp do światła, wody czy

składników odżywczych. Brak zwalczania roślin niepożądanych może prowadzić do wzrostu ilości chorób grzybowych czy populacji patogenów. Na przełomie wieków stosowano wiele metod niszczenia chwastów, począwszy od działań fizycznych mających na celu wypalanie, przez zabiegi mechaniczne z wykorzystaniem różnych narzędzi, aż po zastosowanie herbicydów hamujących rozwój i niszczących chwasty.^[49]

Warunkiem ekonomicznego wykorzystania środków ochrony roślin jest znajomość występujących chwastów na objętych uprawami terenach rolniczych. Do najczęściej występujących w Europie roślin, na które należy zwrócić uwagę podczas ochrony herbicydowej zbóż, zaliczyć można gatunki dwuliścienne tj.:

- | | | |
|----------------------|-----------------------|-------------------------|
| - mak polny, | - bodziszek drobny, | - szarłat szorstki, |
| - chaber bławatek, | - komosa biała, | - rdest ptasi, |
| - przytulia czepna, | - jasnota purpurowa, | - rumianek pospolity, |
| - samosiewy rzepaku, | - przetacznik perski, | - gwiazdnica pospolita. |

Oprócz powyższego zestawienia wyróżniamy także chwasty szczególnie uciążliwe, które nie są zwalczane przy użyciu powszechnie stosowanych środków. Dlatego powstaje konieczność zastosowania ściśle określonej strategii przeciwdziałania chwastom odpornym. W skład gatunków szczególnie uciążliwych wchodzi m. in. wyczyniec polny, miotła zbożowa, bylica pospolita czy powój polny.^[50]

W celu zwalczania niepożądanego flory stosuje się dużą ilość zróżnicowanych związków. Poprzez to istnieje wiele możliwości klasyfikacji herbicydów. Najważniejszego podziału możemy dokonać biorąc pod uwagę termin stosowania środka w odniesieniu do rośliny uprawnej, sposób podania herbicydu, drogę wnikania substancji czynnej do roślin czy selektywność. Podział herbicydów przedstawiono na rysunku 11.^[49]

PODZIAŁ HERBICYDÓW

Termin stosowania	Sposób zastosowania	Wnikanie	Selektywność
<ul style="list-style-type: none"> • Przedsięwne • Posiewne • Powschodowe 	<ul style="list-style-type: none"> • Doglebowe <ul style="list-style-type: none"> • z wymieszaniem z glebą • bez wymieszania z glebą • Dolistne <ul style="list-style-type: none"> • kontaktowe • systemiczne 	<ul style="list-style-type: none"> • Liście • Korzenie 	<ul style="list-style-type: none"> • Selektywne • Niselektywne

Rys. 11. Podział herbicydów

Jednym z najważniejszych kryteriów podziału jest selektywność. Herbicydy selektywne umożliwiają zwalczanie wybranych gatunków roślin niepożądanych, pozostawiając rośliny uprawne nieuszkodzone. Natomiast środki nieselektywne niszczą wszystkie gatunki flory. Istnieją również bardziej skomplikowane klasyfikacje środków ochrony roślin tworzone na podstawie właściwości fizykochemicznych, toksykologii, formy użytkowej. Wskazane cechy są ściśle związane ze strukturą danego herbicydu i mechanizmem działania.^[49]

Herbicydowe środki ochrony roślin posiadają szereg zalet, ale również i wady, co przedstawiono na rysunku 12.



- Wysoka skuteczność
- Zwiększenie ilości i jakości zbieranych plonów
- Niższe koszty w porównaniu do innych metod odchwaszczania
- Eliminacja zachwaszczania wtórego
- Możliwość wykonania zabiegu na dużej powierzchni w krótkim czasie
- Metoda mniej energochłonna w porównaniu do procesów mechanicznych
- Technologia bezorkowa – zmniejszenie strat wody z gleby



- Możliwe toksyczne działanie środków
- Długi okres zalegania w glebie – ograniczenie wyboru roślin następczych
- Możliwe przenikanie do wód gruntowych
- Kompensacja lub odporność chwastów na herbicydy

Rys. 12. Wady i zalety stosowania herbicydów^[49]

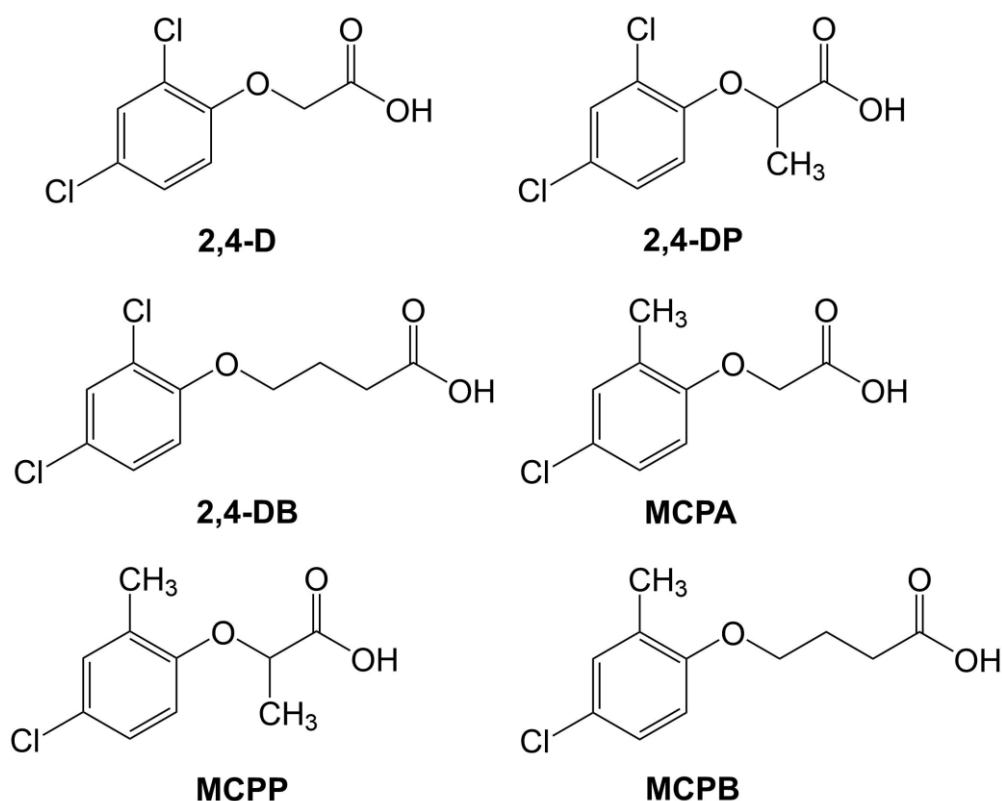
Redukcja zachwaszczenia z zastosowaniem herbicydów jest procesem bardzo skutecznym. Jeśli jest wykonywana właściwie, to jest to metoda także bezpieczna. Aplikacja substancji chwastobójczych przeprowadzana zgodnie z zaleceniami producentów formulacji wraz z dobrymi praktykami ochrony roślin generuje minimalne ryzyko negatywnego wpływu na środowisko.

2.2.1.2. Charakterystyka wybranych środków chwastobójczych

Herbicydy możemy podzielić na selektywne i nieselektywne preparaty w sposobie działania. W niniejszej pracy zostanie pokrótce scharakteryzowany selektywny kwas 4-chloro-2-metylofenoksyoctowy o nazwie zwyczajowej MCPA oraz herbicyd totalny, którym jest kwas nonanowy, zwany kwasem pelargonowym. Warto zwrócić szczególną uwagę na to, że syntetyczny kwas 4-chloro-2-metylofenoksyoctowy jest produkowany w Polsce przez firmę CIECH Sarzyna S.A.^[51], a kwas pelargonowy jest substancją pochodzenia naturalnego.

Kwas 4-chloro-2-metylofenoksyoctowy

Kwas MCPA zaliczany jest do grupy pochodnych fenoksykwasów, w skład której wchodzi wiele substancji herbicydowych m. in.: kwas 2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionowy (MCPA, mekoprop), kwas 4-(4-chloro-2-metylofenoksy)butanianowy (MCPB), kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy (2,4-D), kwas 4-(2,4-dichlorofenoksy)butanianowy (2,4-DB) czy kwas 2-(2,4-dichlorofenoksy)propionowy (2,4-DP, dichloroprop). Struktury wymienionych herbicydów przedstawiono na rynku 13.^[49,52,53] Wskazane kwasy fenoksykarboksylowe według hierarchii HRAC (ang. *Herbicide Resistance Action Committee*), klasyfikującej sposób działania substancji aktywnych, należą do grupy auksyn.^[49] Związki te modyfikują funkcje fizjologiczne flory, co powoduje wzrost lub hamowanie rozwoju roślin. W rolnictwie najczęściej stosuje się syntetyczne auksyny, zaliczane do hormonów roślinnych, modelujące takie procesy jak reakcja na światło, konstrukcja systemu korzeniowego, rozwój naczyń i wzrost struktury tkankowej. Auksyny, w zależności od stosowanej dawki stymulują odpowiednio rozwój roślin.^[54,55]



Rys. 13. Struktury kwasów fenoksykarboksylowych

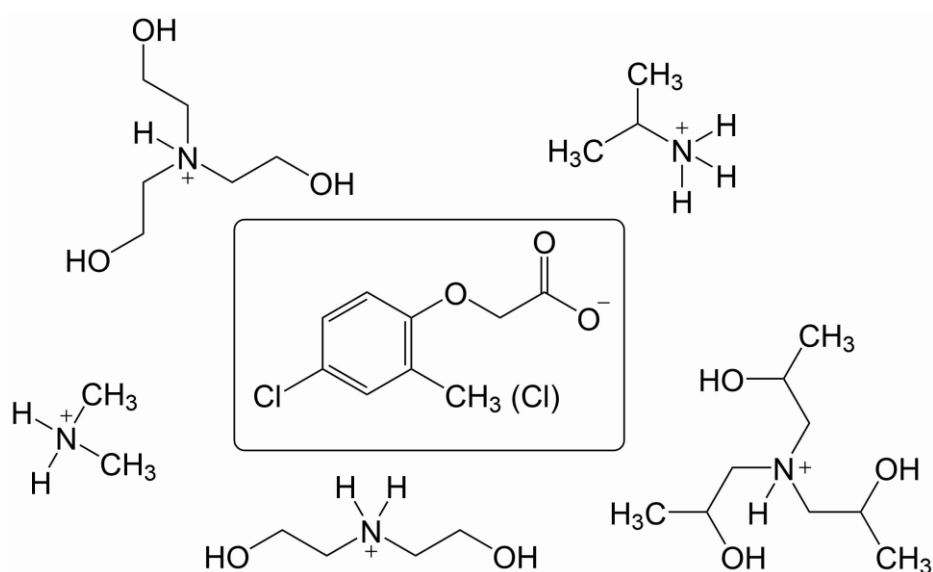
Kwas 4-chloro-2-metylofenoksyoctowy został po raz pierwszy opisany w literaturze w 1945 roku, a dopiero w 1965 roku został zarejestrowany w Polsce jako forma aktywna.^[49]

MCPA jest białą substancją stałą o temperaturze topnienia w zakresie 116-120°C, wykazującą działanie chwastobójcze. Kwas ten jest praktycznie nierozpuszczalny w wodzie (0,67 g·dm⁻³).^[51] Okres połowicznego rozkład tego związku w glebie wynosi od 5 do 6 dni. MCPA cechuje się selektywnym działaniem układowym, gromadząc się w roślinach głównie w strefach wzrostu. Ta syntetyczna auksyna przenika przez liście oraz korzenie działając herbicydowo głównie na rośliny dwuliścienne, powodując ich deformację i zamieranie. Gatunki jednoliścienne przejawiają bardzo dużą tolerancję na ten środek. Zastosowanie znajduje zazwyczaj do ochrony zbóż jarych i ozimych, lnu, ziemniaka, użytków zielonych i sadów, w formie oprysku dolistnego. Największą wrażliwość na działanie MCPA wykazują chwasty takie jak^[49]:

- gorczyca polna,
- mak polny,
- poziwchnik,
- jaskier polny,
- mięta polna,
- tobołki polne.

Do najbardziej znanych i stosowanych formułacji zawierających MCPA (również w postaci soli potasowej lub sodowej), wykazujących rozpuszczalność w wodzie, możemy zaliczyć całą gamę preparatów Chwastox produkowanych przez firmę CIECH Sarzyna S.A.^[51]. Niestety, również na działanie środków z MCPA, m.in. Chwastoxu 300 SL, występują chwasty odporne^[56] tj. miotła zbożowa, bratek polny, rdest plamisty, przetacznik perski czy przytulia czepna i in.

Obecnie w zastosowaniu komercyjnym, oprócz soli potasowych lub sodowych, są także sole amoniowe o dość prostych kationach z anionami [MCPA] i [2,4-D], co przedstawiono na rysunku 14.^[57,58]

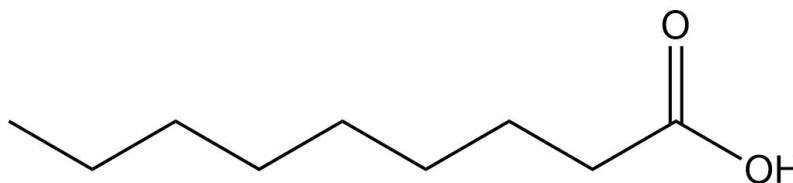


Rys. 14. Struktury kationów w związkach komercyjnych z [MCPA] i [2,4-D]

Prostota kationów powoduje poszukiwania bardziej funkcjonalnych jonów umożliwiających nadanie multidyscyplinarności działania środków.

Kwas pelargonowy

Mimo znaczących postępów poczynionych w ostatnich dziesięcioleciach w zakresie stosowania syntetycznych środków ochrony roślin i zmniejszania negatywnego wpływu na środowisko oraz zdrowie ludzi, cały czas istnieje potencjalne ryzyko ich wykorzystywania w rolnictwie.^[59] Obecnie konieczne jest opracowanie przyjaznych dla planety pestycydów, co można osiągnąć wykorzystując związki występujące w przyrodzie.^[60] Naturalnie występujący kwas pelargonowy jest klasyfikowany jako nieselektywny herbicyd. Strukturę kwasu pelargonowego, składającego się z 9 atomów węgla połączonych wiązaniami nasyconymi^[61] przedstawiono na rysunku 15.



Rys. 15. Wzór strukturalny kwasu pelargonowego

Kwas pelargonowy, należący do kwasów tłuszczowych, jest substancją, która ulega szybkiej biodegradacji i wykazuje niską toksyczność. Jest to naturalnie występujący związek w kwiatach pelargonii.^[59,61] Ponadto olejki eteryczne uzyskane z pelargonii pachnącej wykazują właściwości przeciwdrobnoustrojowe.^[62] W celu dalszej poprawy skuteczności kwasu pelargonowego, związek ten zastosowano w wielu formułacjach tj. w postaci estrów, tioestrów lub soli amoniowych w połączeniu z innymi herbicydami.^[59]

Środkiem komercyjnym zawierającym kwas pelargonowy jako substancję czynną jest Beloukha 680 EC. Herbicyd ten działa kontaktowo, przez co możemy nazwać go desykantem, wywołującym obumieranie i usychanie nadziemnych części roślin. Nalistne zastosowanie znajduje w niszczeniu chwastów występujących w sadach, winnicach, na półprzepuszczalnych powierzchniach (mchy) oraz naci ziemniaka przed zbiorem i in. Formułacja użytkowa tego herbicydu pozwala na stworzenie emulsji wodnej. Środek powoduje niszczenie roślin niepożądanych poprzez uszkodzenie błon komórkowych i dehydratację, a co za tym idzie zastopowanie wzrostu i zasychanie roślin. Herbicyd nie działa dogłębowo, więc nie powoduje utrudnień dla roślin następczych.

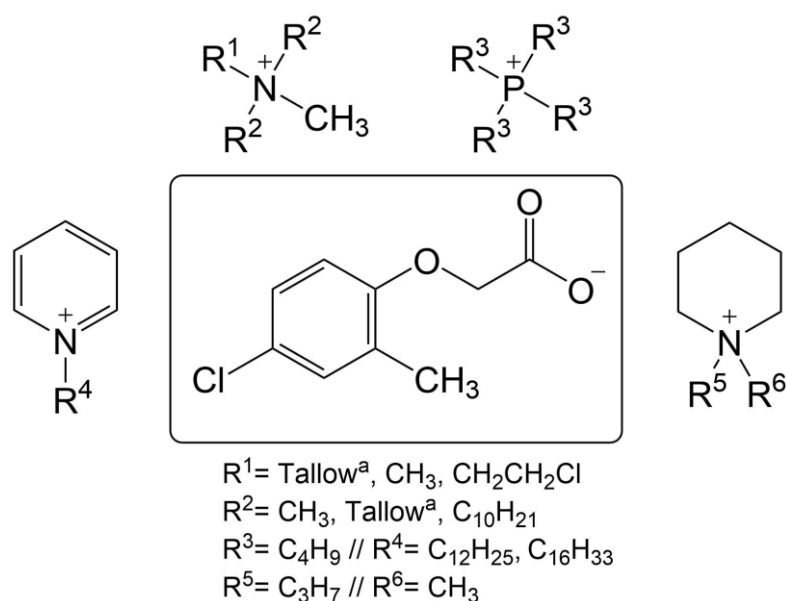
Chwasty wykazujące największą wrażliwość na działanie środka to:

- gwiazdnica pospolita, - jasnota purpurowa, - mniszek pospolity,
- komosa biała, - chwastnica jednostronna, - jasnota różowa.

Z uwagi na konieczność stosowania dużych dawek, nawet 10880 g kwasu pelargonowego na hektar, poszukuję się zmodyfikowanych form środka, które będą bardziej aktywne.^[63,64]

2.2.1.3. Herbicydowe ciecze jonowe

Trzecia generacja cieczy jonowych definiuje związki o odpowiednio dobranych jonach, celem wykazywania pożądanych właściwości fizycznych i chemicznych, a także dodatkowo wskazanej aktywności biologicznej. W 2011 roku opisano pierwsze herbicydowe ciecze jonowe (ang. *Herbicidal ionic liquids*, HILs) zawierające w strukturze anion o działaniu chwastobójczym i kation polepszający działanie środka, czyniąc związki w wielu przypadkach wielofunkcyjnymi. Pierwsze HILs otrzymano z wykorzystaniem kwasu MCPA oraz 2,4-D i wskazano ich wysoką aktywność herbicydową, a także możliwość regulowania toksyczności herbicydu przez dobór odpowiedniego kationu.^[24] Struktury pierwszych HILs z anionem [MCPA] przedstawiono na rysunku 16.



Rys. 16. Struktury HILs z anionem [MCPA] (^a mieszanina nasyconych łańcuchów alkilowych: C₁₂H₂₅ [1%], C₁₄H₂₉ [4%], C₁₆H₃₃ [31%], C₁₈H₃₇ [64%])

Obecnie opisanych zostało wiele herbicydowych cieczy jonowych zawierających w strukturze anion pochodzący od czynnika chwastobójczego tj.: 2,4-DP^[65], MCPP^[66-68], MCPB^[69], dicamba,^[70-72] chlopyralid,^[73] bentazon,^[74] fomesafen,^[75] glifosat,^[76-78]

nikosulfuron,^[79] kwas pelargonowy,^[59] metsulfuron metylu,^[80] chlorosulfuron^[81] i pikloram.^[82]

Niska lotność, charakterystyczna dla HILs, umożliwia ograniczenie negatywnych skutków dla zdrowia podczas aplikacji środka. Wykonane badania herbicydowe potwierdzają wysoką aktywność chwastobójczą zaprojektowanych ILs, która jest w wielu przypadkach wyższa od preparatu referencyjnego. Dodatkowo odpowiedni dobór kationu powoduje uzyskanie korzystniejszych parametrów dotyczących aktywności powierzchniowej, co przekłada się na większą zwilżalność liści i lepsze działanie środka. HILs pozwalają nie tylko obniżyć koszty stosowania czynników chwastobójczych przez niższą dawkę wykorzystywanej substancji aktywnej, ale także przyczyniają się do zmniejszenia negatywnego wpływu na środowisko. Preparat z HIL nie wymaga dodatków np. adiuwantu, przez co środowisko naturalne jest obciążone tylko jednym związkiem, którego rozprzestrzenianie można regulować przez kontrolowanie rozpuszczalności w wodzie. Jednocześnie można sterować biodegradowalnością HILs.^[83,84] Poprzez możliwości projektowe, HILs mogą być uważane za przyszłość środków ochrony roślin.

2.2.2. Deterenty pokarmowe

2.2.2.1. Charakterystyka

Ochrona roślin to nie tylko zabiegi poprawiające wydajność upraw, ale także zabezpieczenie zebranych plonów. Owady mogące mieć wpływ na produkty poźniwe nazywamy powszechnie szkodnikami magazynowymi. Występuje około 1600 gatunków owadów, które można znaleźć w zbiorach podczas ich przechowywania, przetwarzania, transportu i końcowo sprzedaży. Owady mogą powodować straty nawet do 9% w krajach rozwiniętych. Szkodniki występują w dużych populacjach, konsumują przechowywane zbiory, a także zanieczyszczają pozostawiając niebezpieczne toksyny, co obniża jakość plonów. Chemiczne zwalczanie owadów z wykorzystaniem środków owadobójczych może stanowić zagrożenie dla zdrowia ludzi. Bardziej innowacyjnym, a przede wszystkim bezpiecznym rozwiązaniem jest stosowanie pułapek lub odstraszanie.

Deterenty pokarmowe, nazywane również antyfidantami to substancje lub ich mieszaniny ograniczające żerowanie szkodników, poprzez wpływ na receptory smakowe lub węchowe zarówno postaci larwalnych, jak i dorosłych szkodnika. Taka definicja wyklucza chemikalia, które działają na centralny układ nerwowy i hamują karmienie po spożyciu lub są toksyczne. Naturalne lub syntetyczne związki odstraszające szkodniki magazynowe

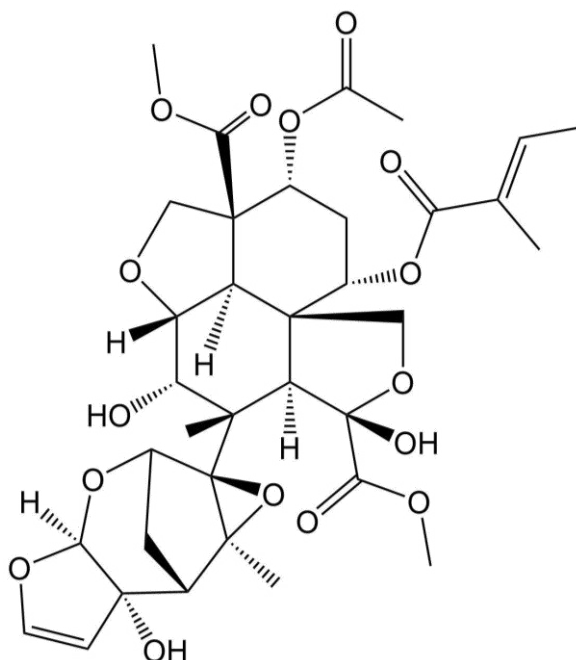
powinny posiadać szczególne właściwości.^[85-88] Wymagania wobec deterentów przedstawiono na rysunku 17.

1. Brak toksyczności dla ludzi i zwierząt
2. Inertność w stosunku do chronionego produktu
3. Aktywność wobec szerokiej gamy szkodników w postaciach larwalnych i dorosłych
4. Skuteczność działania w niskich dawkach
5. Wykazywanie aktywności przez długi czasokres
6. Brak pozostawiania metabolitów
7. Łatwość aplikacji
8. Niski koszt produkcji
9. Stabilność chemiczna
10. Inertność wobec innych środków ochrony roślin

Rys. 17. Właściwości i wymagania wobec bardzo dobrych deterentów pokarmowych

W latach 70 i 80 XX w. koncepcja stosowania deterentów pokarmowych przybrała na znaczeniu. Do antyfidantów można zakwalifikować naturalnie występujące alkaloidy, fenole czy terpenoidy. Szczegółowym badaniom zostały poddane diterpeny i triterpeny, takie jak limonoidy z drzew miodli indyjskiej (*Azadirachta indica*), jagody chińskiej (*Melia azedarach*) i gatunków cytrusowych. Wymienione związki są dużymi cząsteczkami z wieloma centrami chiralności, co może być powodem braku bezpośredniego wpływu struktury chemicznej na obserwowane działanie deterentne. Odkrycie naturalnych produktów roślinnych jako antyfidantów owadów odniosło niewątpliwy sukces.^[89] Wymieniona wcześniej azadirachtyna jest związkiem o skomplikowanej strukturze, co przedstawiono na rysunku 18. Limonoid ten jest silnym środkiem odstraszającym wiele różnych gatunków owadów. Produkt handlowy z nasion miodli indyjskiej jest często sprzedawany jako surowy ekstrakt, który zawiera około 1% azadirachtyny. Uważa się również, że substancja może ograniczać zdolności reprodukcyjne fitofagów poprzez zakłócanie normalnego zachowania godowego i zmniejszenie w ten sposób płodności.^[90] Do tej pory azadirachtyna jest jednym z czołowych biopestycydów wprowadzonych na rynek

i pozostaje najbardziej skutecznym pestycydem botanicznym w rolnictwie na całym świecie.^[91,92]



Rys. 18. Wzór strukturalny azadirachtyny

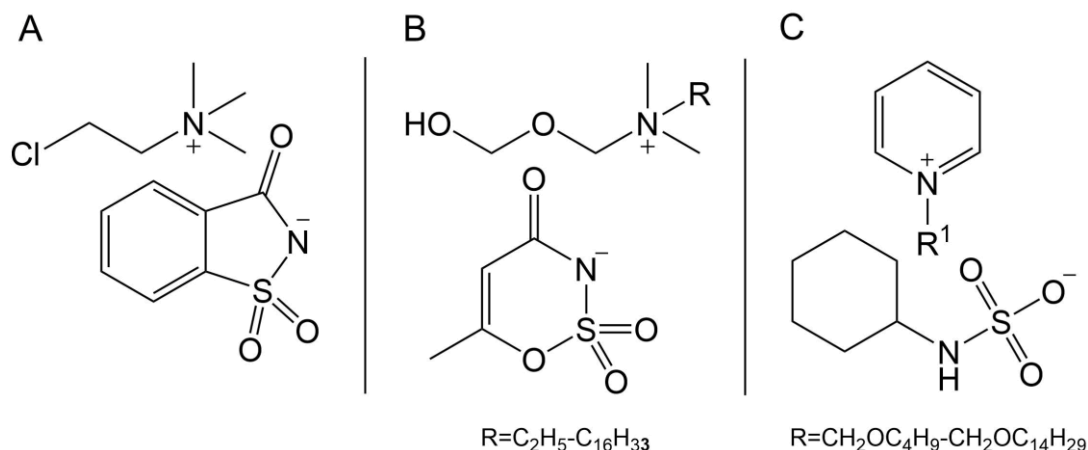
2.2.2.2. Deterentne ciecze jonowe

Pozyskiwanie naturalnych środków deterentnych jest bardzo kosztowne, a synteza azadirachtyny i innych związków na drodze chemicznej jest wysoce skomplikowana.^[93,94] Dlatego poszukuje się syntetycznych zamienników o prostej budowie i wysokiej aktywności. Wśród związków wykazujących działanie deterentne są opisywane ciecze jonowe.

W literaturze istnieją doniesienia dotyczące powstania słodkich cieczy jonowych o aktywności deterentnej, zawierających anion od popularnie dostępnego słodzika.^[26] Słodkie ILs, posiadają aniony m.in.: sacharynianowy,^[89] acesulfamu,^[27,95] czy cyklaminiowy.^[96] Struktury cieczy jonowych zawierających anion pochodzący od substancji słodzących przedstawiono na rysunku 19. Znane są również deterentne ciecze jonowe z anionem kwasu tłuszczowego^[25] lub innymi anionami pochodzenia naturalnego.^[97,98]

W kontekście poważnych strat w uprawach, pestycydy będą nadal odgrywać kluczową rolę w walce ze szkodnikami przy braku skutecznych alternatyw. Jednak rosnąca świadomość, dotycząca wpływu konwencjonalnych środków ochrony roślin na środowisko

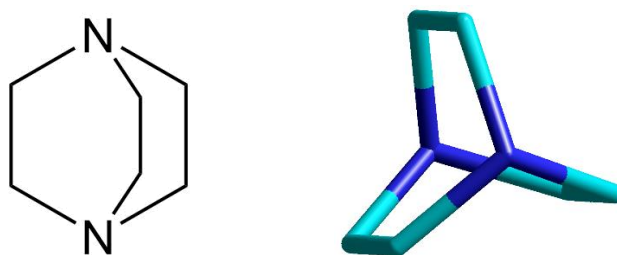
i zdrowie ludzkie, zmniejsza ich dostępność i promuje poszukiwanie oraz wdrażanie strategii pestycydów o zmniejszonym ryzyku. Należy pamiętać, że oddziaływania chemiczne owad-roszlina w przyrodzie są zwykle bardzo subtelne. Większość środków chemicznych chroniących rośliny zniechęca owady roślinożerne do żerowania i składania jaj.^[87] Idąc tą drogą istnieje możliwość zaprojektowania ILs działających herbicydowo i deterentnie.



Rys. 19. Słodkie ILs zawierające aniony: sacharynianowy (A), acesulfamu (B) i cyklaminianowy (C)

2.3. 1,4-Diazabicyklo[2.2.2]oktan (DABCO) i pochodne

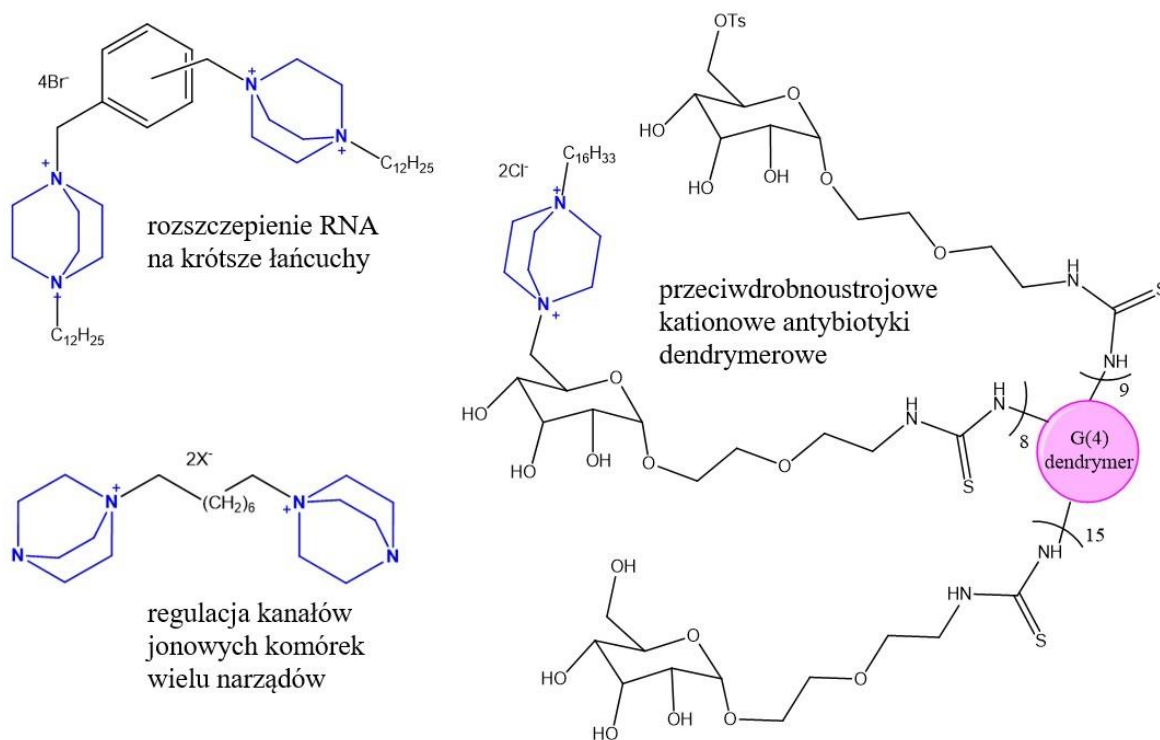
Do grupy trzeciorzędowych, bicyklicznych diaminy zaliczyć można 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan o nazwie zwyczajowej DABCO/trietylenodiamina i wzorze strukturalnym przedstawionym na rysunku 20 (wzór sumaryczny $C_6H_{12}N_2$; $M=112,17 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Związek wykazuje niezwykle właściwości, które wynikają z jego bicyklicznej lub „klatkowej” struktury. Występuje w postaci bezbarwnego lub białawego, krystalicznego ciała stałego o temperaturze topnienia $158 \pm 1^\circ\text{C}$. Bardzo dobrze ulega rozpuszczeniu w większości rozpuszczalników organicznych i wodzie. DABCO jest niezwykle higroskopijne, o słabej zasadowości, średniej zawadzie przestrzennej i jest szeroko stosowane w reakcjach syntezy organicznej jako odczynnik i katalizator.^[99]



Rys. 20. Wzór strukturalny 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu (DABCO)

Obecne w cząsteczce dwa atomy azotu, wyjściowo identyczne i wysoce reaktywne, są podatne na reakcję Menshutkina z pierwszorzędowymi halogenkami alkiłowymi tworząc mono- i dialkilowe sole.^[100,101] Takie halogenki czwartorzędowe są idealnym źródłem kationów w syntezie cieczy jonowych ze względu na DABCO, które jest dostępnym komercyjnie, niedrogim, przyjaznym dla środowiska i nietoksycznym odczynnikiem.^[99] 1,4-Diazabicyklo[2.2.2]oktan można otrzymać z etylenodiaminy, etanoloaminy, dietanoloaminy, dietylenotriaminy stosując różne katalizatory w podwyższonej temperaturze. Jednym z ważniejszych przemysłowych zastosowań trietylenodiaminy jest utwardzanie pianek poliuretanowych.^[102]

Tematyka związków DABCO od kilku lat cieszy się dużym zainteresowaniem w kręgach naukowych. Czwartorzędowe bicykliczne pochodne o długołańcuchowych podstawnikach przy atomach azotu, wykazują właściwości biologiczne. Przykładami takich związków są monoalkilowe i dialkilowe czwartorzędowe halogenki 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu wykazujące działanie grzybobójcze przy minimalnej cytotoksyczności dla komórek ssaków.^[103] Monoalkilowe czwartorzędowe halogenki trietylenodiaminy ze względu na swoje amfifilowe właściwości mogą być klasyfikowane jako surfaktanty.^[104,105] Łańcuch węglowy takiego związku stanowi fragment hydrofobowy, natomiast struktura bicyklicznej części jest hydrofilową „głową”.^[106] Monoalkilowe halogenki 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu są również jednym z substratów w syntezie syntetycznych rybonukleaz, które są zdolne do rozszczepienia RNA na krótsze łańcuchy.^[107,108] Czwartorzędowe pochodne DABCO charakteryzują się aktywnością bakteriobójczą i bakteriostatyczną^[109] zarówno względem bakterii gram dodatnich, jak i gram ujemnych oraz właściwościami przeciwwirusowymi.^[110,111] Dendrymery poli(amidoaminy) z 1-heksadecylo-azoniabicyklo[2.2.2]oktanem, jako kationowe antybio-tyki, również wykazują właściwości przeciwdrobnoustrojowe.^[112] Natomiast gemini-amonowe tetrakationowe środki powierzchniowo czynne zawierające cząsteczki DABCO mogą być stosowane jako stabilizatory preparatów liposomalnych do przezskórnego dostarczania leków.^[113] Ponadto stwierdzono wpływ czwartorzędowych soli DABCO na regulację kanałów jonowych występujących w komórkach wielu narządów^[114]. Związki zawierające 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan w strukturze okazały się także przydatne w inżynierii genetycznej, podczas transfekcji genu, będącego inhibitorem sekwencji mRNA kodującej białko lucyferazę.^[115] Wybrane związki o aktywności biologicznej przedstawiono na rysunku 21.



Rys. 21. Związki zawierające w strukturze pochodne DABCO, wykazujące działanie biologiczne

DABCO, a także pochodne tej bicyklicznej diaminy katalizują wiele syntez,^[116-118] również DABCO-ILs są rozpoznane jako katalizatory reakcji chemicznych.^[119-123]

Ciecze jonowe zawierające 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan mogą być wykorzystane do funkcjonalizowania adsorbentów.^[124] Kompleks wytworzony z połączenia DABCO i ditlenku siarki – DABSO – jest stabilny w postaci stałej i znajduje zastosowanie w syntezie organicznej jako zamiennik gazowego i toksycznego SO₂.^[125] Pochodne DABCO także znalazły wykorzystanie w tworzeniu anionowymiennych membran mających kluczowe znaczenie dla rozwoju ogniw paliwowych.^[126]

Intersująca, bicykliczna struktura 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu zachęca do prowadzenia obliczeń kwantowo-chemicznych. Wiele widm teoretycznych dla pochodnych DABCO zostało skorelowanych z badaniami eksperymentalnymi. Główne techniki mające wykorzystanie to spektroskopia Ramana, IR czy NMR.^[127,128]

Szerokie spektrum działania związków posiadających w swej strukturze DABCO zachęca do badań i poszukiwań innych, nowych zastosowań.

3. CEL PRACY

Celem niniejszej pracy było zaprojektowanie oraz otrzymanie nowych cieczy jonowych, zawierających bicykliczne kationy amoniowe, będące alkilowymi pochodnymi 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu (DABCO), wykazujących aktywność biologiczną i właściwości elektrochemiczne.

Plan pracy obejmował:

1. Zaprojektowanie cieczy jonowych, mających wykazywać właściwości biologiczne lub elektrochemiczne.
2. Syntezę mono- i dialkilowych czwartorzędowych pochodnych 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu jako prekursorów cieczy jonowych.
3. Syntezę cieczy jonowych zawierających w strukturze mono- lub dialkilową pochodną 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu jako kation oraz anion lub aniony pochodzące od kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego [MCPA] i pelargonowego [Pel], acesulfamu K [Ace] oraz bis(trifluorometylosulfonylo)imidku litu [NTF].
4. Zbadanie właściwości fizykochemicznych otrzymanych związków tj.: rozpuszczalność, miareczkowanie ekstrakcyjne, analiza spektroskopowa (1D/2D NMR, IR, MS) oraz analiza elementarna (CHN), temperatura topnienia, przemiany fazowe i stabilność termiczna oraz aktywność powierzchniowa.
5. Zbadanie aktywności biologicznej: herbicydowej, deterentnej lub przeciwdrobnoustrojowej, dla wybranych szeregów homologicznych otrzymanych cieczy jonowych z anionem (anionami) [MCPA], [Pel] i [Ace] oraz właściwości elektrochemicznych ILs z anionem [NTF].
6. Wyznaczenie zależności pomiędzy strukturą związku, a wykazywanymi właściwościami.

4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

4.1. Metodologia prowadzenia syntez

Wykaz odczynników/materiałów oraz opis oczyszczania substratów stosowanych podczas realizacji niniejszej pracy doktorskiej znajduje się w aneksie.

4.1.1. Synteza bromków 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu

W kolbie kulistej jednoszyjnej (pojemność 250 cm³) wyposażonej w mieszadło magnetyczne umieszczono 0,10 mola 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu oraz 200 cm³ octanu etylu. Zawartość kolby mieszano z wykorzystaniem mieszadła magnetycznego, aż do rozpuszczenia aminy. Następnie dodawano porcjami, w odstępach czasowych, 0,05 mola bromku alkilowego rozpuszczonego wcześniej w 20 cm³ octanu etylu, całość energicznie mieszając. Po dodaniu bromku alkilowego, reakcję prowadzono w temperaturze otoczenia przez 24 godziny. Powstały osad odsączono na lejku ze spiekami szklanymi i przemywano dwukrotnie 100 cm³ octanu etylu. Produkt suszono pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 50°C przez 24 godziny.

4.1.2. Synteza dibromków 1,4-dialkilo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu

W kolbie kulistej jednoszyjnej (pojemność 250 cm³) z dipolem magnetycznym umieszczono 0,01 mola 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu oraz 100 cm³ acetonitrylu. Zawartość kolby mieszano, aż do rozpuszczenia aminy. Następnie dodano 0,04 mola bromku alkilowego, całość energicznie mieszając. Kolbę wyposażono w chodnicę zwrotną i cały układ ogrzewano w temperaturze 70°C przez 5 dni. Otrzymany dibromek 1,4-dialkilo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu wyizolowano z mieszaniny poreakcyjnej stosując oczyszczanie zależne od struktury otrzymanego związku tj. ilości atomów węgla w podstawieniach alkilowych (taka sama ilość węgla w podstawieniu 1 i 4):

- a) **C₄ – C₈**: po zakończeniu reakcji rozpuszczalnik odparowano, a mieszaninę zalano 100 cm³ dichlorometanu, który umożliwił rozpuszczenie nadmiaru bromku alkilowego oraz monoalkilowej pochodnej DABCO. Osad odsączono próżniowo na lejku ze spiekami szklanymi i przemyto czterokrotnie dichlorometanem. Produkt suszono pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 50°C przez 24 godziny,
- b) **C₁₀**: po zakończeniu reakcji kolbę schłodzono do temperatury 10°C, a osad odsączono próżniowo na lejku ze spiekami szklanymi i przemyto czterokrotnie schłodzonym acetonitrylem (odmycie nadmiaru bromku alkilowego oraz monoalkilowej pochodnej

DABCO). Produkt suszono pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 60°C przez 24 godziny,

- c) **C₁₂ -C₁₈**: po zakończeniu reakcji wytrącony osad odsączono próżniowo na lejku ze spiekem szklanym i przemyto czterokrotnie gorącym acetonitrylem (odmycie nadmiaru bromku alkilowego oraz monoalkilowej pochodnej DABCO) oraz dwukrotnie octanem etylu (pełne odmycie bromku alkilowego). Produkt suszono pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 80°C przez 24 godziny.

4.1.3. Synteza 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu

W kolbie kulistej jednoszyjnej (pojemność 100 cm³) umieszczono 0,02 mola bromku 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu i rozpuszczono w 20 cm³ bezwodnego metanolu stosując mieszanie z wykorzystaniem mieszadła magnetycznego. Następnie dodano 0,02 mola wodorotlenku potasu rozpuszczonego uprzednio w 20 cm³ bezwodnego metanolu. Reakcję prowadzono w temperaturze otoczenia przez 30 minut. Mieszaninę przesączono grawitacyjnie do kolby kulistej jednoszyjnej (pojemność 100 cm³) w celu oddzielania wytrąconego bromku potasu. Filtrat zawierający wodorotlenek 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu zubożniono stechiometryczną ilością (0,02 mola) kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego rozpuszczonego wcześniej w 30 cm³ bezwodnego metanolu. Reakcję prowadzono w temperaturze otoczenia przez 1 godzinę cały czas mieszając układ. Rozpuszczalnik odparowano za pomocą wyparki próżniowej. Następnie do otrzymanego związku dodano 50 cm³ gorącego bezwodnego acetonu lub mieszaniny bezwodnego acetonu z bezwodnym metanolem w stosunku 2:1 (v/v) i odsączono grawitacyjnie osad soli nieorganicznej. Rozpuszczalniki odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem stosując wyparkę próżniową. Produkt suszono w suszarce próżniowej, w temperaturze 70°C przez 24 godziny.

4.1.4. Synteza pelargonianu 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu

W kolbie kulistej jednoszyjnej (pojemność 250 cm³) umieszczono 0,05 mola bromku 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu i rozpuszczono w 50 cm³ bezwodnego metanolu stosując mieszanie z wykorzystaniem mieszadła magnetycznego. Następnie dodano 0,05 mola wodorotlenku potasu rozpuszczonego uprzednio w 50 cm³ bezwodnego metanolu. Reakcję prowadzono w temperaturze otoczenia przez 60 minut. Mieszaninę przesączono grawitacyjnie do kolby kulistej jednoszyjnej (pojemność 250 cm³) w celu oddzielania wytrąconego bromku potasu. Filtrat zawierający wodorotlenek 1-alkilo-1-

azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu zobojętniono stechiometryczną ilością (0,05 mola) kwasu pelargonowego rozpuszczonego wcześniej w 50 cm³ bezwodnego metanolu. Neutralizację kontrolowano z zastosowaniem papierków wskaźnikowych. Reakcję prowadzono w temperaturze otoczenia przez 1 godzinę cały czas mieszając układ. Rozpuszczalnik odparowano za pomocą wyparki próżniowej. Następnie do otrzymanego związku dodano 100 cm³ gorącej mieszaniny bezwodnego acetonu z bezwodnym metanolem w stosunku od 3:1 do 3:2 (v/v) i odsączono grawitacyjnie osad soli nieorganicznej. Rozpuszczalniki odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem stosując wyparkę próżniową. Produkt suszono w suszarce próżniowej, w temperaturze 60°C przez 24 godziny.

4.1.5. Synteza acesulfamu 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu

W kolbie kulistej jednoszyjnej (pojemność 100 cm³) wyposażonej w mieszadło magnetyczne umieszczono 0,02 mola bromku 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu i rozpuszczono w 30 cm³ bezwodnego metanolu. Do roztworu bromku dodano 0,02 mola acesulfamu K rozpuszczonego uprzednio w 50 cm³ bezwodnego metanolu. Mieszaninę reakcyjną energicznie mieszano przez 48 godzin w temperaturze otoczenia. Po procesie reakcyjnym, mieszaninę schłodzono do 10°C i odsączono grawitacyjnie wytrącając sól nieorganiczną. Następnie odparowano rozpuszczalnik na wyparce rotacyjnej. Do kolby dodano 60 cm³ acetonu bezwodnego lub mieszaniny bezwodnego acetonu z bezwodnym metanolem w stosunku od 5:1 do 3:1 (v/v). Mieszaninę schłodzono i odsączono grawitacyjnie zanieczyszczenia. Rozpuszczalniki odparowano na wyparce próżniowej. Produkt suszono w suszarce pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze: 50°C przez 48 godzin.

4.1.6. Synteza bis(trifluorometylosulfonyl)imidku 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu

Długość podstawnika alkilowego w czwartorzędowych bromkach 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu wpływała na rozpuszczalność związków, dlatego też zastosowano dwie różne metodologie otrzymywania ILs w zależności od ilości atomów węgla w podstawieniu alkilowym kationu. Dla podstawników alkilowych o ilości atomów węgla 12, 14, 16, 18 przedstawiono metodykę w punkcie 4.1.6.1, a dla 20 w punkcie 4.1.6.2.

4.1.6.1. Długość podstawienia alkilowego w strukturze kationu: C₁₂-C₁₈

W kolbie kulistej jednoszyjnej (pojemność 100 cm³) wyposażonej w mieszadło magnetyczne umieszczono 0,02 mola bromku 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu

i rozpuszczono w 30 cm³ wody. Do roztworu bromku dodano 0,022 mola bis(trifluorometylosulfonylo)imidku litu rozpuszczonego uprzednio w 20 cm³ wody. Zaobserwowano powstanie osadu. Mieszaninę reakcyjną energicznie mieszano przez 1 godzinę w temperaturze otoczenia. Następnie mieszaninę ekstrahowano z wykorzystaniem 50 cm³ dichlorometanu (osad uległ rozpuszczeniu po dodaniu rozpuszczalnika organicznego). Fazę organiczną (dolną) przemywano wodą w rozdzielaczu stożkowym, aż jony bromkowe nie były wykrywalne w fazie wodnej po dodaniu 0,1 M roztworu wodnego AgNO₃. Fazę organiczną osuszono z wykorzystaniem bezwodnego siarczanu(VI) sodu, a następnie roztwór zdekantowano i rozpuszczalnik odparowano z wykorzystaniem wyparki próżniowej. Produkt suszono w suszarce pod obniżonym ciśnieniem w temperaturach: 45°C (dla C₁₂), 55°C (dla C₁₄), 65°C (dla C₁₆ i C₁₈) przez 48 godzin.

4.1.6.2. Długość podstawienia alkilowego w strukturze kationu: C₂₀

W kolbie kulistej jednoszyjnej (pojemność 100 cm³) wyposażonej w mieszadło magnetyczne umieszczono 0,02 mola bromku 1-ikozylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu i rozpuszczono w 20 cm³ metanolu. Do roztworu bromku dodano 0,022 mola bis(trifluorometylosulfonylo)imidku litu rozpuszczonego uprzednio w 20 cm³ metanolu. Zaobserwowano powstanie osadu (małe ilości rozpuszczalnika). Mieszaninę reakcyjną energicznie mieszano przez 1 godzinę w temperaturze otoczenia. Następnie mieszaninę schłodzono do około 10°C. Osad odsączono próżniowo i przemywano słodzonym metanolem, a następnie wodą aż jony bromkowe nie były wykrywalne w przesączu po dodaniu 0,1 M roztworu wodnego AgNO₃. Produkt suszono w suszarce pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 65°C przez 48 godzin.

4.1.7. Synteza di(4-chloro-2-metylofenoksyoctanu) 1,4-dialkilo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu

W kolbie kulistej jednoszyjnej (pojemność 250 cm³) wyposażonej w mieszadło magnetyczne umieszczono 0,005 mola dibromku 1,4-dialkilo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu i rozpuszczono w 80 cm³ metanolu. Następnie dodano 0,01 mola wodorotlenku potasu rozpuszczonego uprzednio w 25 cm³ metanolu. Reakcję prowadzono przez 60 minut w temperaturze otoczenia przy ciągłym mieszaniu. Otrzymany diwodorotlenek organiczny zobojętniono porcjami przy użyciu 0,01 mola kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego rozpuszczonego wcześniej w 30 cm³ metanolu. Odczyn mieszaniny podczas neutralizacji kontrolowano z wykorzystaniem papierków wskaźnikowych. Reakcję prowadzono w temperaturze otoczenia przez 60 minut. Kolejno

rozpuszczalnik odparowano na wyparce próżniowej. Produkt z zanieczyszczeniami, pozostały po odparowaniu rozpuszczalnika zalano 100 cm³ bezwodnego acetonu lub mieszaniną bezwodnego acetonu z bezwodnym metanolem w stosunku od 50:1 do 4:1 (v/v), a następnie całość podgrzano do temperatury 50°C. Wytrącony osad soli nieorganicznych oddzielono przy pomocy sączenia grawitacyjnego. Następnie odparowano rozpuszczalniki, a uzyskany produkt suszono pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 65°C przez 48 godzin.

4.2. Charakterystyka analiz fizykochemicznych i elektrochemicznych

4.2.1. Rozpuszczalność

Badania rozpuszczalności otrzymanych prekursorów i ILs wykonano z wykorzystaniem procedury opisanej w Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry.^[129] Testy przeprowadzono w minimum 10 różnych rozpuszczalnikach. Kryterium, które pozwoliło na wybór rozpuszczalników to malejąca polarność na podstawie indeksu Snydera.^[130] Do badań zastosowano co najmniej następujące rozpuszczalniki: woda (9,0), metanol (6,6), DMSO (6,5), acetonitryl (6,2), aceton (5,4), chloroform (4,4), propan-2-ol (4,3), octan etylu (4,3), toluen (2,3) i heksan (0,0).

Do każdej z 10 szklanych fiolek o objętości 20 cm³ odważono 0,1 g testowanego związku. Następnie dodawano po 1 cm³ odpowiedniego rozpuszczalnika. Aby określić rozpuszczalność badanego związku, zastosowano oznaczenia:

- całkowita rozpuszczalność (+) – związek całkowicie rozpuszczał się w 1 cm³ rozpuszczalnika,
- ograniczona rozpuszczalność (±) – związek rozpuszczał się w 2 lub 3 cm³ rozpuszczalnika,
- brak rozpuszczalności (-) – związek nie rozpuszczał się w 3 cm³ rozpuszczalnika.

Próbki były termostatowane przy użyciu łaźni wodnej w temperaturze 25°C.

4.2.2. Miareczkowanie ekstrakcyjne

Procentową zawartość amoniowej cieczy jonowej / czwartorzędowej soli amoniowej z kationem bicyklicznym oznaczono metodą miareczkowania ekstrakcyjnego w układzie dwufazowym: zasadowy roztwór wodny (pH ≥ 13) - chloroform. Jako titrant wykorzystano 0,01 mol/dm³ wodny roztwór tetrafenyloboranu sodu, a jako indykator błękit bromofenolowy, w postaci kwasowej, będący 0,2% roztworem metanolem.

Błękit bromofenolowy jako wskaźnik jest rozpuszczalny w wodzie i nierozpuszczalny w chloroformie, tworzy z kationem amoniowym niebieski kompleks i zostaje ekstrahowany do fazy chloroformowej. Podczas miareczkowania następuje wymiana jonowa, pomiędzy titrantem - tetrafenyloboranem sodu, a stworzonym wcześniej kompleksem zawierającym anion błękitu bromofenolowego i kation amoniowy, tworząc parę jonową w skład której wchodzi tetrafenyloboran amoniowy. Wypierany anion błękitu bromofenolowego z kationem sodu przechodzą do warstwy wodnej barwiąc ją na fioletowo. Koniec miareczkowania zachodzi gdy następuje całkowite odbarwienie fazy chloroformowej i pozostaje fioletowe zabarwienie zasadowej fazy wodnej.^[131]

Celem wykonania oznaczenia do kolby stożkowej, ze szklanym korkiem, o objętości 100 cm³ odważono ok. 0,1 ± 0,0001 g badanej próbki i dodano 15 cm³ chloroformu, 10 cm³ wodnego roztworu NaOH (1 mol/dm³) oraz 6 kropli błękitu bromofenolowego (0,2% r-r w MeOH). Dwufazowy układ miareczkowano wodnym roztworem tetrafenyloboranu sodu (0,01 mol/dm³). Po stopniowym dodaniu titranta, kolbę zamykano i energicznie wytrząsano. Miareczkowanie prowadzono do całkowitego odbarwienia fazy dolnej (chloroformowej) i zabarwienia fazy górnej (wodnej) na fioletowy kolor. Oznaczenie wykonano trzykrotnie, za końcowy wynik przyjęto średnią arytmetyczną z uzyskanych wartości.

Czystość jako procentową zawartość amoniowej cieczy jonowej/czwartorzędowej soli amoniowej z kationem bicyklicznym *X* w badanej próbce obliczono za pomocą wzoru:

$$X = \frac{C_{TFB} \cdot V_{TFB} \cdot M_{mol}}{1000 \cdot m_{pr}} \cdot 100 [\%]$$

w którym:

C_{TFB} – stężenie roztworu titranta [mol·dm⁻³],

V_{TFB} – objętość roztworu titranta wykorzystana na miareczkowanie [cm³],

M_{mol} – masa molowa analizowanego związku [g·mol⁻¹],

m_{pr} – masa odważonej próbki analizowanego związku [g].

4.2.3. Oznaczenie zawartości wody

Zawartość wody oznaczono metodą wolumetrycznego miareczkowania Karla-Fischera z odczynnikami Aquastar®.

4.2.4. Analiza spektroskopowa NMR, IR, MS oraz analiza elementarna CHN

Widma jednowymiarowe NMR rejestrowano na spektrometrach: Mercury 300 (Varian Inc.) pracującym przy 300 MHz (^1H NMR), 75 MHz (^{13}C NMR) oraz VNMR-S 400 MHz (Varian Inc.) zbierającym widma przy 400 MHz (^1H NMR), 100 MHz (^{13}C NMR) i 280 MHz (^{19}F NMR).

Widma dwuwymiarowe NMR (m.in. HSQC) wykonano na spektrometrze Avance 600 MHz (Bruker) przy częstotliwości 600 MHz (^1H NMR) oraz 150 MHz (^{13}C NMR).

Wszystkie spektrometry wykorzystywały tetrametylosilan (TMS) jako standard wewnętrzny. Do pomiarów wykorzystano deuterowane rozpuszczalniki organiczne. Analizy NMR zostały wykonane w Środowiskowym Laboratorium Unikalnej Aparatury Chemicznej pracującym przy Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

Widma FT-IR rejestrowano za pomocą półautomatycznego systemu EasyMax 102 połączonego ze spektrometrem ReactIR 15 z detektorem MCT oraz sondą AgX 9,5 mm z końcówką diamentową (system Mettler Toledo). Dane zebrano od 650 do 3000 cm^{-1} z wysoką rozdzielczością.

Spektroskopię masową wysokiej rozdzielczości (ang. *high-resolution mass spectrometry*, HRMS) przeprowadzono przy użyciu spektrometru masowego ESI-Q-TOF (Impact HD, Bruker) w trybie jonów dodatnich (rejestracja kationów) i ujemnych (rejestracja anionów). Pomiary MS wykonano w Wielkopolskim Centrum Zaawansowanych Technologii w Poznaniu.

Analizę elementarną (CHN) wykonano w celu procentowego oznaczenia zawartości wskazanych pierwiastków w próbce. Do pomiarów wykorzystano aparat Vario EL III (Elementar Analysensysteme GmbH). Analizy zostały wykonane w Środowiskowym Laboratorium Unikalnej Aparatury Chemicznej pracującym przy Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

4.2.5. Temperatura topnienia

Temperatury topnienia związków wyznaczono przy użyciu Melting Point System MP90 (METTLER TOLEDO) stosując ocenę wizualną. Zastosowany aparat umożliwił na jednoczesny pomiar punktu topnienia substancji znajdujących się w 6 kapilarach w zakresie temperatur: RT - 400°C. Szybkość ogrzewania próbek wynosiła 5°C·min⁻¹.

4.2.6. Przemiany fazowe i stabilność termiczna DSC/TG

Analizę termogravimetryczną (ang. *thermogravimetric analysis*, TGA) przeprowadzono z wykorzystaniem aparatu Mettler Toledo TGA/DSC1. Pomiary prowadzono przy szybkości ogrzewania $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ od temperatury pokojowej do 500°C w dynamicznej atmosferze azotu ($20\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$). Próbkę zawierającą około 5 mg umieszczano w otwartym, aluminiowym naczyniu.

Różnicową kalorymetrię skaningową (ang. *differential scanning calorimetry*, DSC) określono przy użyciu urządzenia Mettler Toledo DSC1 w atmosferze dynamicznej gazu inercyjnego – azotu ($20\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$). Próbkę około 5 mg odważono w aluminiowym naczyniu i mierzono od -100 do 160°C z szybkością ogrzewania $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ i z szybkością chłodzenia $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Do analizy kinetyki krystalizacji pomiary wykonano przy szybkościach nagrzewania 10 , 15 i $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

4.2.7. Aktywność powierzchniowa i kąt zwilżania

Badania aktywności powierzchniowej przeprowadzono w Zakładzie Technologii chemicznej Politechniki Poznańskiej. Pomiary napięcia powierzchniowego i kąta zwilżania wykonano w 25°C przy użyciu systemu analizy kształtu kropli DSA 100 (KRUSS GmbH, Niemcy; z dokładnością $0,01\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$). Temperaturę kontrolowano za pomocą łaźni termostatycznej Fisherbrand FBH604 (Fisher, Niemcy; z dokładnością $0,1^{\circ}\text{C}$). Napięcie powierzchniowe γ_{CMC} [$\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$] zbadano metodą wiszącej kropli. Pomiary kąta zwilżania CA [$^{\circ}$] wykonano na podstawie kształtu kropli naniesionej na parafinę (metoda siedzącej kropli). Metodyka obliczeniowa opierała się na dopasowaniu równania Younga-Laplace'a do zdigitalizowanego kształtu kropli. Geometrię kropli oceniano optycznie za pomocą kamery CCD. Wartości krytycznego stężenia micelizacji (CMC) i napięcie powierzchniowe w CMC (γ_{CMC}) zostały określone w oparciu o przecięcie dwóch linii prostych wyznaczonych w obszarach niskiego i wysokiego stężenia na krzywych napięcia powierzchniowego przy użyciu metody analizy regresji liniowej.

Obliczono także efektywność adsorpcji oznaczaną poprzez parametr pC_{20} , który jest definiowany jako ujemny logarytm ze stężenia środka powierzchniowo czynnego wymaganego do zmniejszenia napięcia powierzchniowego wody o $20\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

Badane cieczki jonowe rozpuszczono w wodzie lub w mieszaninie wody i metanolu (stężenie metanolu wynosiło 5%).

4.2.8. Pomiary elektrochemiczne

Badania elektrochemiczne przeprowadzono w Instytucie Chemii i Elektrochemii Technicznej Politechniki Poznańskiej. Dla cieczy jonowych z anionem bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowym określono przewodnictwo jonowe κ . Badania prowadzono w układzie dwuelektrodowym z kolektorami prądowymi ze stali nierdzewnej (odległość między kolektorami: 5 mm, średnica powierzchni roboczej: 9,8 mm). Technika wykorzystaną do pomiarów była elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS) wykonana przy częstotliwości od 500 kHz do 1 Hz z wykorzystaniem potencjostatu/galwanostatu VMP3 (BioLogic, France). Pomiary rejestrowano w temperaturze od 25 do 50°C, co 5°C. Przewodnictwo jonowe κ obliczono za pomocą wzoru:

$$\kappa = \frac{l}{R \cdot A} [mS \cdot cm^{-1}]$$

w którym:

l – odległość między kolektorami prądowymi [cm],

A – geometryczna powierzchnia kontaktu z kolektorem prądu [cm²],

R – rezystancja [Ω].

Uzyskane wyniki przewodnictwa jonowego pozwoliły na wytypowanie jednego związku do dalszych pomiarów, jakim był test wydajności w kondensatorze elektrochemicznym. Wybrana ciecz jonowa była dodawana w odpowiedniej ilości do elektrolitu, aby otrzymać roztwór o stężeniu 10, 20, 30, 40, 50%. Rozpuszczalnikiem organicznym był bezwodny acetonitryl. Przewodnictwo jonowe elektrolitów oznaczono zgodnie z metodologią opisaną powyżej. Do badań elektrochemicznych kondensatory zostały zamontowane w ogniwach typu Swagelok® przy użyciu dwóch elektrod i szklanego materiału włóknistego jako separatora. Elektrody składały się w 85% z handlowego węgla aktywnego Kuraray YP 80F (Japonia) o powierzchni właściwej 2364 m²·g⁻¹ jako materiału aktywnego, 10% politetrafluoroetyleny (Sigma-Aldrich) jako spoiwa i 5% czerni acetylenowej (Timcal) jako dodatku poprawiającego przewodnictwo. Masa elektrod wahała się w zakresie 10-12 mg, natomiast powierzchnia geometryczna jednej elektrody wynosiła 1,13 cm². Roztwory 50, 60, 70, 80 i 90%. ILs w acetonitrylu służyły jako elektrolity. Wszystkie ogniwa zostały zmontowane w atmosferze argonu w komorze rękawicowej (Jacomex, Francja) ze stałą zawartością wody i tlenu (< 5 ppm). Pomiary pojemności

przeprowadzono metodami: woltamperometria cykliczna ($1-100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$), galwanostatyczne ładowanie/wyładowanie ($0,1-10 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$) oraz elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna ($100 \text{ kHz} - 1 \text{ MHz}$) przy użyciu wielokanałowego potencjostatu/galwanostatu VMP3 (BioLogic, Francja).

4.3. Charakterystyka badań aktywności biologicznej

Badania aktywności herbicydowej i deterentnej wykonano we współpracy z Instytutem Ochrony Roślin – Państwowym Instytutem Badawczym w Poznaniu. Aktywność przeciwdrobnoustrojową oceniono współpracując z Katedrą Przyrodniczych Podstaw Jakości na Wydziale Towaroznawstwa Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu.

4.3.1. Aktywność herbicydowa

Badania aktywności herbicydowej wykonano dla związków posiadających w strukturze anion lub aniony pochodzące od kwasu herbicydowego – MCPA i kwasu pelargonowego. Aktywność chwastobójczą zbadano w optymalnych warunkach szklarniowych: w temperaturze $20 \pm 2^\circ\text{C}$ i wilgotności 60%. Rośliny były oświetlane przez 16 godzin na dobę. Do badań wykorzystano pospolicie występujące chwasty w uprawach rolnych takie jak: chaber bławatek (*Centaurea cyanus* L.), rzepak ozimy (*Brassica napus* L.) i komosa biała (*Chenopodium album* L.). Nasiona roślin testowych umieszczono w doniczkach ($0,5 \text{ dm}^3$) wypełnionych lekko kwaśnym podłożem do uprawy roślin (pH 6,0) na głębokość 1 cm. Po wyrośnięciu liścieni dokonano przerywki, pozostawiając po 5 roślin w doniczce i podlewano w razie konieczności. Każdy eksperyment przeprowadzono w układzie losowym z czterema powtórzeniami na badanie. Testowane cieczki jonowe rozpuszczano w mieszaninie: woda:etanol lub woda:propan-2-ol (dipochodne DABCO) w stosunku 1:1 (v/v). Wszystkie testowane ILs zastosowano w tej samej dawce co herbicyd referencyjny (preparat handlowy).

Badania z MCPA:

- zastosowana dawka w herbicydzie komercyjnym i testowanych ILs: 400 g/ha ,
- zalecana dawka do stosowania w rolnictwie: $900 \text{ g} \cdot \text{ha}^{-1}$,
- zastosowany środek porównawczy: Chwastox Extra 300 SL ($300 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$; zalecane: $3 \text{ dm}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$) - rozpuszczony w wodzie do testów.

Badania z kwasem pelargonowym:

- zastosowana dawka w herbicydzie komercyjnym i testowanych ILs: 5440 g·ha⁻¹ (1/2) i 8160 g·ha⁻¹ (3/4),
- zalecana dawka do stosowania w rolnictwie: 10880 g·ha⁻¹,
- zastosowany środek porównawczy: Beloukha 680 EC (680 g·dm⁻³; zalecane: 16 dm³·ha⁻¹) - rozpuszczony w wodzie do testów.

Aplikacje związków wykonano w fazie 4 lub 6 liści z wykorzystaniem komory opryskowej (Aporo, Polska) wyposażonej w dyszę płaskostrumieniową 110/02 VP (TeeJet Technologies, USA), która dostarczała oprysk z wydajnością 200 dm³·ha⁻¹ przy ciśnieniu roboczym, które wyniosło 0,2 MPa. Po upływie dwóch tygodni rośliny ścięto nad ziemią i zważono ($\pm 0,01$ g). Wyniki przedstawiono jako średni procent redukcji świeżej masy w porównaniu z roślinami opryskanymi tylko zastosowanymi rozpuszczalnikami (K-kontrola).

Obliczono błąd standardowy *Se* zgodnie ze wzorem:

$$Se = \frac{s}{n^{0,5}}$$

w którym:

s – odchylenie standardowe próby,

n – oznaczona liczba powtórzeń.

4.3.2. Aktywność deterentna

Dla wybranych cieczy jonowych zbadano aktywność biologiczną względem określonych gatunków owadów będących szkodnikami magazynowymi. Do testów zastosowano zarówno postacie larwalne jak i dorosłe owadów. Osobniki hodowano w ciepłarkach (w temperaturze $26 \pm 1^\circ\text{C}$ i wilgotności $60 \pm 5\%$) na ziarnach lub innych produktach przerobu zbóż.

Badania deterentne prowadzono stosując dwa testy: wyboru i bez wyboru zgodnie z opracowaną wcześniej metodologią.^[132] W teście wyboru jeden krążek pszeniczny (średnica 1 cm x 1 mm grubości) nasączono bezwodnym metanolem celem przygotowania kontroli, a drugi krążek umieszczono w 1% metanолоwym roztworze testowanej cieczy jonowej. W teście bez wyboru obydwie krążki nasączono 1% metanолоwym roztworem testowanej cieczy jonowej lub obydwie krążki stanowiły kontrolę. Po odparowaniu metanolu

(30 minut schnięcia na powietrzu), krążki zważono i przeniesiono do inkubatorów, gdzie dodano owady danego gatunku o określonym stadium rozwoju (ustalono gatunki i ilość owadów na podstawie tempa i możliwości pobierania pokarmu). Dorosłe osobniki nie były dzielone ze względu na płeć. Po upływie 5 dni żerowania owadów krążki ponownie zważono. Testy powtarzano pięciokrotnie. Różnica mas krążków przed i po żerowaniu pozwoliła na obliczenie współczynników: R – względny, A – absolutny i T – całkowity. Zastosowano poniższe wzory:

$$\text{Test wyboru:} \quad R = \frac{K - E}{K + E} \cdot 100$$

$$\text{Test bez wyboru:} \quad A = \frac{KK - EE}{KK + EE} \cdot 100$$

w którym:

E – ubytek masy z krążków ze związkami (test z wyborem),

K – ubytek masy z krążków kontrolnych (test z wyborem),

EE – ubytek masy z krążków ze związkami (test bez wyboru),

KK – ubytek masy z krążków kontrolnych (test bez wyboru).

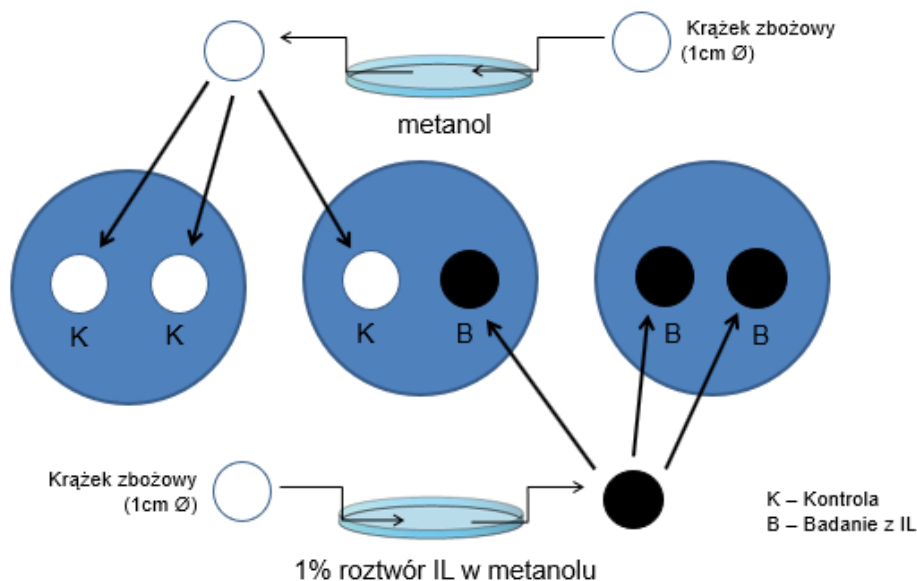
Miarą działania deterentnego badanych związków jest całkowity współczynnik odstraszenia T , obliczony na podstawie wzoru:

$$T = A + R$$

Przedział w jakim znalazła się wartość całkowitego współczynnika T (w zakresie -200 do +200) świadczył o aktywności biologicznej testowanego związku:

- T : 151-200 – bardzo dobry deterent,
- T : 101-150 – dobry deterent,
- T : 51-100 – średnie właściwości deterentne,
- $T < 50$ – słabe właściwości deterentne
- $T < 0$ – właściwości atraktantne.

Właściwości deterentne testowanych związków porównano z badaniami przeprowadzonymi z wykorzystaniem stosowanego w praktyce związku deterentnego jakim była azadirachtyna.^[96] Uproszczony schemat badań aktywność deterentnej otrzymanych ILs względem wybranych szkodników magazynowych przedstawiono na rysunku 22.



Rys. 22. Schemat doświadczenia na aktywność biologiczną ILs względem wybranych szkodników magazynowych

Obliczono błąd standardowy S_e (przedstawienie na wykresie) jak dla badań herbicydowych zgodnie z punktem 4.3.1.

4.3.3. Aktywność przeciwdrobnoustrojowa

4.3.3.1. Mikroorganizmy

Do badań aktywności przeciwdrobnoustrojowej wykorzystano mikroorganizmy przedstawione w tabeli 3. Bakterie oraz grzyby namnażano przez 24 godziny przed doświadczeniem na wybranym podłożu. Testowe prekursorzy i ciecze jonowe zostały rozpuszczone w wodzie w stężeniu $2000 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Tabela 3. Wykaz bakterii i grzybów zastosowanych w badaniach przeciwdrobnoustrojowych

	Mikroorganizm	Pożywka	Temperatura
GRZYBY	<i>Rhodotorula rubra</i> (kolekcja KPPJ)	Agar Sabouraud z chloramfenikolem	30°C
	<i>Candida albicans</i> ATCC 10231	Agar Sabouraud z chloramfenikolem	37°C
BAKTERIE GRAM-UJEMNE	<i>Escherichia coli</i> ATCC 8739	Agar odżywczy	37°C
	<i>Moraxella catarrhalis</i> ATCC 25238	Trypticase Soy Agar	30°C
	<i>Serratia marcescens</i> ATCC 8100	Trypticase Soy Agar	30°C
	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 9027	Agar odżywczy	37°C
	<i>Proteus vulgaris</i> ATCC 49132	Brain Heart Infusion agar	37°C

	Mikroorganizm	Pożywka	Temperatura
BAKTERIE GRAM-DODATNIE	<i>Enterococcus faecalis</i> ATCC 19433	Brain Heart Infusion agar	37°C
	<i>Staphylococcus epidermidis</i> ATCC 12228	Brain Heart Infusion agar	37°C
	<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 33862	Agar odżywczy	37°C
	<i>Micrococcus luteus</i> ATCC 4698	Trypticase Soy Agar	30°C
	<i>Bacillus subtilis</i> ATCC 11774	Agar odżywczy	37°C

4.3.3.2. Procedura wyznaczania wartości MIC, MBC i MFC z wykorzystaniem metody dwukrotnych rozcieńczeń na mikroplatkach

Przygotowano zawiesiny mikroorganizmów w soli fizjologicznej z 24-godzinnych hodowli o gęstości 0,5 w skali MacFarlanda, a kolejno zawiesiny te rozcieńczano w bulionie Sabouraud (grzyby) i w bulionie Mueller-Hinton (bakterie), aż do uzyskania gęstości o wartości 10^6 jtk·cm⁻³. Następnie przygotowano serie dwukrotnych rozcieńczeń badanych związków w zakresie stężeń od 1000 do 0,5 µg·cm⁻³ w bulionie Mueller-Hinton (Oxoid, Kanada) lub Sabouraud (Oxoid, Kanada) z wykorzystaniem płytek titracyjnych. Po czym wprowadzono do wszystkich studzienek 100 µl zawiesiny drobnoustrojów otrzymując gęstość inokulatu o wartości 5×10^5 jtk·cm⁻³. Pożywka z dodatkiem badanych związków stanowiła kontrolę negatywną, a pozytywną kontrolą była hodowla bakterii/grzybów bez dodania czynnika hamującego. Płytki inkubowano w zadanej temperaturze przez 24 godziny (tabela 3). Działanie testowanych związków oceniano mierząc absorbancję przy długości fali 600 nm (BioTek Epoch 2, USA). Wyniki zostały wyrażone jako średnia z trzech powtórzeń.

Jako wartość MIC (ang. *minimum inhibitory concentration*) przyjmowano stężenie testowanego związku, hamującego wzrost drobnoustrojów w co najmniej 90%. Wartości MBC (ang. *minimum bactericidal concentration*) i MFC (ang. *minimum fungicidal concentration*) określono wysiewając na płytce z danym podłożem 10 µl hodowli z dodatkiem testowanych związków ze studzienek bez stwierdzonego wzrostu w teście MIC. Najniższe stężenie badanych związków przy którym stwierdzono 100% zahamowania wzrostu mikroorganizmów, z wykorzystaniem pomiaru spektrofotometrycznego, określono jako MBC lub MFC.

W celach porównawczych wykonano także badania dla chlorku didecyldimetyloamoniowego [DDA][Cl], który jest znany jako czwartorzędowa sól amoniowa o wysokiej skuteczności działania przeciwko bakteriom i grzybom.

5. ANALIZA WYNIKÓW

Uproszczony schemat ideowy przeprowadzonych syntez w ramach badań do niniejszej rozprawy doktorskiej przedstawiono na rys. 23.

Wyjściowym substratem do syntez kationów, a w następstwie cieczy jonowych, była trzeciorzędowa diamina - 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan o nazwie zwyczajowej DABCO. Łącznie uzyskano 9 monoalkilowych i 8 dialkilowych pochodnych DABCO, stanowiących prekursorzy ILs. Następnie w wyniku jedno- lub dwuetapowej syntezy otrzymano 37 cieczy jonowych zawierających w strukturze alkilowe pochodne 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu jako kationy oraz aniony:

- [MCPA] – 4-chloro-2-metylofenoksyoctan,
- [Pel] – pelargonian,
- [Ace] – acesulfam,
- [NTF] – bis(trifluorometylosulfonylo)imidek.

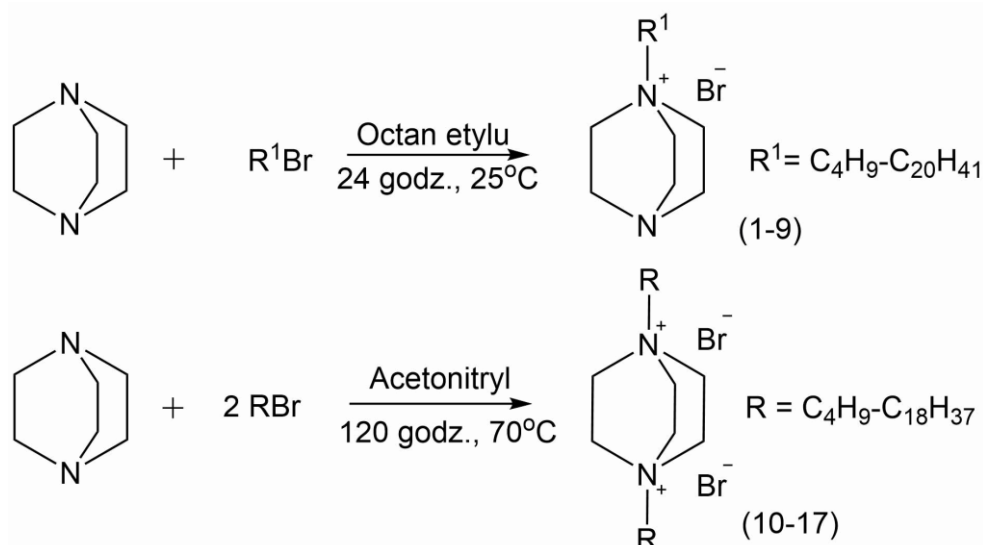
Na schemacie zawarto również numery patentów lub zgłoszeń patentowych, których zastrzeżenia dotyczą struktury, metodologii syntezy lub właściwości wybranych związków.

5.1. Prekursory cieczy jonowych: mono- i dialkilowe pochodne

1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu

5.1.1. Synteza i analiza produktów

Synteza bromków 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu i dibromków 1,4-dialkilo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu przebiegała według schematu przedstawionego na rysunku 24. Metodologię otrzymywania omawianych związków przedstawiono w pkt. 4.1.1 i 4.1.2.

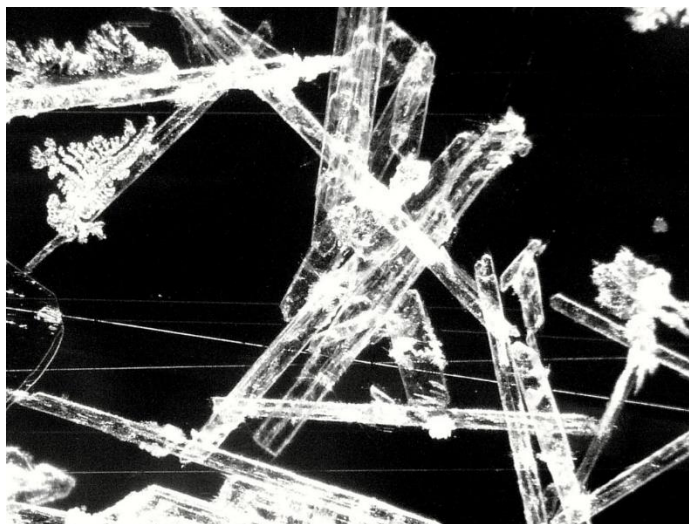


Rys. 24. Schemat otrzymywania mono- i dialkilowych pochodnych DABCO

Prekursory cieczy jonowych otrzymano w wyniku reakcji czwartorzędowania atomu azotu zgodnie z mechanizmem substytucji nukleofilowej S_N2.

Synteza bromków 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu przebiegała przez 24 godziny w temperaturze otoczenia, w octanie etylu z dwukrotnym nadmiarem stechiometrycznym 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu w stosunku do bromku alkilowego, z uwagi na konieczność czwartorzędowania tylko jednego atomu azotu w strukturze bicyklicznej aminy. Zastosowany octan etylu mimo tego, że nie jest promotorem reakcji S_N2 był dobrym rozpuszczalnikiem reakcyjnym, z uwagi na wytrącanie się produktu i tym samym utrudnienie podstawienia dwóch atomów azotu w strukturze 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu. W celu oczyszczenia produktu, czwartorzędowe bromki przemywano octanem etylu, w którym rozpuszczały się substraty. Synteza monoalkilowych pochodnych 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu (**1-9**) przebiegała z wysokimi wydajnościami (≥85%), za wyjątkiem bromku z podstawieniem n-oktylowym (**3**), który charakteryzował

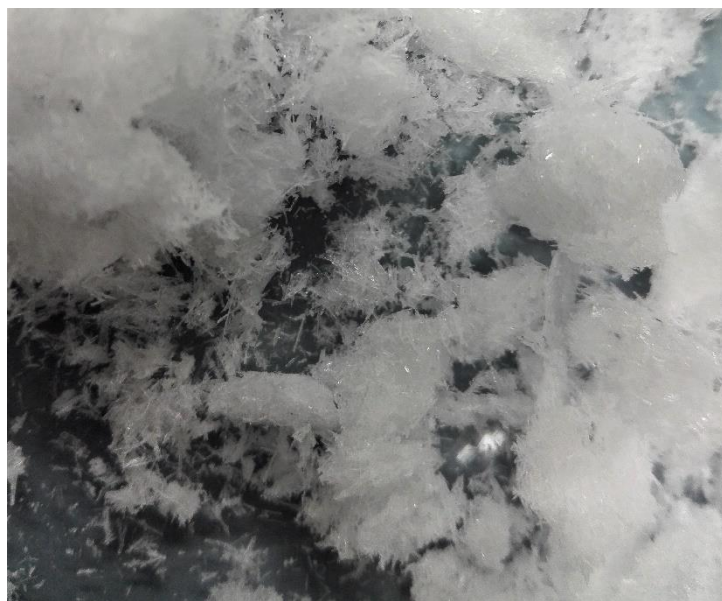
się wysoką higroskopijnością i poprzez to trudnością w wyizolowaniu. Wszystkie uzyskane monoalkilowe pochodne DABCO miały postać białych, krystalicznych ciał stałych. Na rysunku 25 przedstawiono postać bromku 1-dodecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu (**5**) w 10-krotnym powiększeniu. W całym szeregu homologicznym monoalkilowych prekursorów, bromek o łańcuchu zawierającym 18 atomów węgla (**8**) wykazywał najwyższą temperaturę topnienia.



Rys. 25. Zdjęcie kryształów bromku 1-dodecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu (**5**) w 10-krotnym powiększeniu

Symetryczne czwartorzędowanie obydwóch atomów azotu w strukturze DABCO celem uzyskania dibromków 1,4-dialkilo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu zachodziło w rozpuszczalniku polarnym, aprotycznym jakim był acetonitryl, będącym korzystnym środowiskiem reakcji S_N2 . Proces reakcyjny prowadzono w temperaturze 70°C przez 5 dni, w stosunku molowym aminy do bromku alkilowego 1:4. Był to najbardziej optymalny układ dobrany na podstawie testów, umożliwiający otrzymanie dibromków z wysoką wydajnością. Prowadząc reakcje w temperaturze otoczenia oraz w innych rozpuszczalnikach tj. metanol (w 50°C) czy toluen (w 110°C), otrzymano produkty trudne do wyizolowania z mieszaniny poreakcyjnej oraz o niskiej wydajności z przewagą monopodstawienia w strukturze DABCO. Wykonano także testową reakcję, w której czwartorzędowano monoalkilowy bromek bicyklicznej aminy z wykorzystaniem halogenku alkilowego w podwyższonej temperaturze, w rozpuszczalniku pozwalającym na rozpuszczenie substratów. W tym przypadku również nie udało się uzyskać dialkilowej pochodnej DABCO z zadowalającą wydajnością.

Produkty reakcji oczyszczano w zależności od ilości atomów węgla w podstawieniu alkilowym. Dibromki z symetrycznie podstawionymi łańcuchami alkilowymi od 4-8 węgli rozpuszczały się w acetonitrylu, dlatego odparowano medium reakcyjne, a osad oczyszczano dichlorometanem, w którym to rozpuszcza się bromek alkilowy oraz monoalkilowa pochodna DABCO. Dibromki z 10 - 18 atomów węgla w łańcuchach alkilowych wypadały z mieszaniny reakcyjnej i oczyszczano je z wykorzystaniem acetonitrylu, w którym rozpuszcza się monoalkilowy bromek bicyklicznej aminy oraz bromek alkilowy, a następnie octanem etylu, aby oddzielić całość zastosowanego nadmiaru bromku alkilowego. Stosowanie długiego czasu reakcji pozwoliło na uzyskanie wydajności $\geq 72\%$. Najniższą wydajność uzyskano dla związków **(11)** i **(12)**, które cechowały się wysoką higroskopijnością, co powodowało trudności w ilościowym oczyszczeniu produktów. Dialkilowe pochodne DABCO **(10-17)**, podobnie jak monopodstawione bicykliczne aminy **(1-9)**, miały postać białych ciał stałych. Przykładowy dibromek 1,4-dibutylo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu **(10)** przedstawiono na rysunku 26. Z wykorzystaniem aparatu do pomiaru temperatury topnienia substancji MP90 (Mettler Toledo) wykonano badania i zauważono tylko temperatury dekompozycji związków, które wynosiły $>200^{\circ}\text{C}$.



Rys. 26. Zdjęcie dibromku 1,4-dibutylo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu **(10)**

Przeprowadzone syntezy udowodniły, że w zależności od użytego rozpuszczalnika można uzyskać selektywne podstawienie jednego lub dwóch atomów azotu w strukturze bicyklicznej aminy DABCO, które są wyjściowo identyczne i wysoce reaktywne jako nukleofile.

Czystość otrzymanych prekursorów potwierdzono z wykorzystaniem miareczkowania ekstrakcyjnego, którego metodykę opisano w punkcie 4.2.2. Monoalkilowe prekursory wykazywały czystość >99%, a dialkilowe pochodne DABCO >97%. Dla bromków (1) i (2) nie można było przeprowadzić oznaczenia miareczkowego z uwagi na krótkie podstawniki alkilowe związków. Zastosowane miareczkowanie kompleksometryczne jest metodą oznaczania procentowego prekursora ILs w próbce dla związków posiadających długołańcuchowe podstawienie alkilowe w kationie. Dialkilowe prekursory można było oznaczyć z powodu występowania dwóch łańcuchów węglowych. Czystość związków (1) i (2) potwierdzono wykonując analizę elementarną CHN.

Wydajności syntez mono- i dialkilowych prekursorów ILs, temperatury topnienia, rozkładu i czystość związków przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Mono- i dialkilowe czwartorzędowe pochodne 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu - prekursory ILs z anionem bromkowym

Nr	Podstawienie aminy DABCO	Podstawnik alkilowy	Wydajność syntezy [%]	Temperatura topnienia [°C]	Czystość [%]
1	monoalkilowe	C ₄ H ₉	97	114 – 116	–
2	monoalkilowe	C ₆ H ₁₃	91	108 – 110	–
3	monoalkilowe	C ₈ H ₁₇	80	84 – 86	99,2
4	monoalkilowe	C ₁₀ H ₂₁	96	106 – 108	99,2
5	monoalkilowe	C ₁₂ H ₂₅	99	63 – 66	99,5
6	monoalkilowe	C ₁₄ H ₂₉	99	79 – 80	99,5
7	monoalkilowe	C ₁₆ H ₃₃	99	100 – 102	99,3
8	monoalkilowe	C ₁₈ H ₃₇	99	207 – 209	99,4
9	monoalkilowe	C ₂₀ H ₄₁	85	103 – 104	99,2
10	dialkilowe	C ₄ H ₉	89	228 – 230 dec. ^a	97,1
11	dialkilowe	C ₆ H ₁₃	75	249 – 251 dec.	98,1
12	dialkilowe	C ₈ H ₁₇	72	289 – 291 dec.	97,9
13	dialkilowe	C ₁₀ H ₂₁	88	293 – 295 dec.	97,3
14	dialkilowe	C ₁₂ H ₂₅	78	288 – 290 dec.	97,8
15	dialkilowe	C ₁₄ H ₂₉	82	264 – 268 dec.	99,5
16	dialkilowe	C ₁₆ H ₃₃	86	253 – 256 dec.	98,1
17	dialkilowe	C ₁₈ H ₃₇	78	256 – 258 dec.	97,3

^a rozkład termiczny związku zaobserwowany na aparacie MP90

Otrzymane struktury szeregów homologicznych alkilowych bromków i dibromków potwierdzono z wykorzystaniem spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego oraz analizy elementarnej CHN zgodnie z pkt. 4.2.4. Szczegółową analizę widm NMR i CHN dla określonych związków zawarto w aneksie.

Dokładnej analizie poddano widma magnetycznego rezonansu jądrowego dla bromku 1-tetradecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu (**6**) oraz dla dibromku 1,4-ditetradecylo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu (**15**) w deuterowanym DMSO. Widma przedstawiły sygnały rezonansowe pochodzące od protonów oraz atomów węgla występujących w „klatkowej” strukturze kationu mono- i dialkilowych prekursorów. W widmie ^1H NMR bromku monoalkilowego, oprócz typowych sygnałów powstałych od łańcucha alkilowego, możemy zauważyć sygnały od atomów wodoru znajdujących się w części bicyklicznej. Na rysunku 27, przedstawiającym widmo protonowe, kolorem zielonym zaznaczono sygnały pochodzące od protonów w grupach CH_2 przy trzeciorzędowym atomie azotu (σ [ppm] = 3,02–3,06 (t, 6H)), kolorem niebieskim CH_2 przy czwartorzędowym atomie azotu (σ [ppm] = 3,35–3,39 (t, 6H)). Pomiędzy tymi wartościami występuje sygnał pochodzący od protonów w pierwszej grupie CH_2 podstawienia alkilowego połączonego z czwartorzędowym atomem azotu (σ [ppm] = 3,24–3,28 (m, 2H)), co oznaczono kolorem pomarańczowym. W przypadku widma ^{13}C NMR bromku monoalkilowego, przedstawionego na rysunku 28, sygnały od atomów węgla przy trzeciorzędowym atomie azotu występują na widmie jako pierwsze przy wartości σ [ppm] = 44,6 (kolor zielony, 3C), następnie przy czwartorzędowym atomie azotu w strukturze bicyklicznej o przesunięciu σ [ppm] = 51,3 (kolor niebieski, 3C) Na końcu występuje sygnał od pierwszego atomu węgla w łańcuchu alkilowym w otoczeniu czwartorzędowego atomu azotu: σ [ppm] = 63,0 (kolor pomarańczowy, 1C).

Przesunięcia rezonansowe otrzymane w badaniach NMR dla dialkilowych dibromków DABCO porównano z monoalkilowymi pochodnymi, co przedstawiono na rysunku 29. W przypadku soli dialkilowych obserwujemy sygnał od wszystkich atomów wodoru w strukturze bicyklicznej przy jednej wartości (σ [ppm] = 3,99 (s, 12H)), związane jest to z symetrią struktury kationu. Protony z pierwszych grup metylenowych w łańcuchach węglowych występują przy wyższych przesunięciach, niż w przypadku monoalkilowych pochodnych (σ [ppm] = 3,58–3,62 (m, 4H)). Podobną zależność możemy zaobserwować dla rezonansu węglowego – dla dialkilowych pochodnych DABCO obserwujemy przesunięcie od wszystkich atomów węgla w strukturze bicyklicznej w jednym miejscu

(σ [ppm] = 50,2 (6C)). Sygnał od pierwszych atomów węgla w łańcuchach przy czwartorzędowych atomach azotu występują przy wartości σ [ppm] = 63,2 (2C), co jest nieznacznie przesunięte w kierunku wyższych wielkości w stosunku do monoalkilowej pochodnej.

Przeprowadzona analiza widm NMR potwierdziła selektywną alkilację bicyklicznej cząsteczki DABCO.

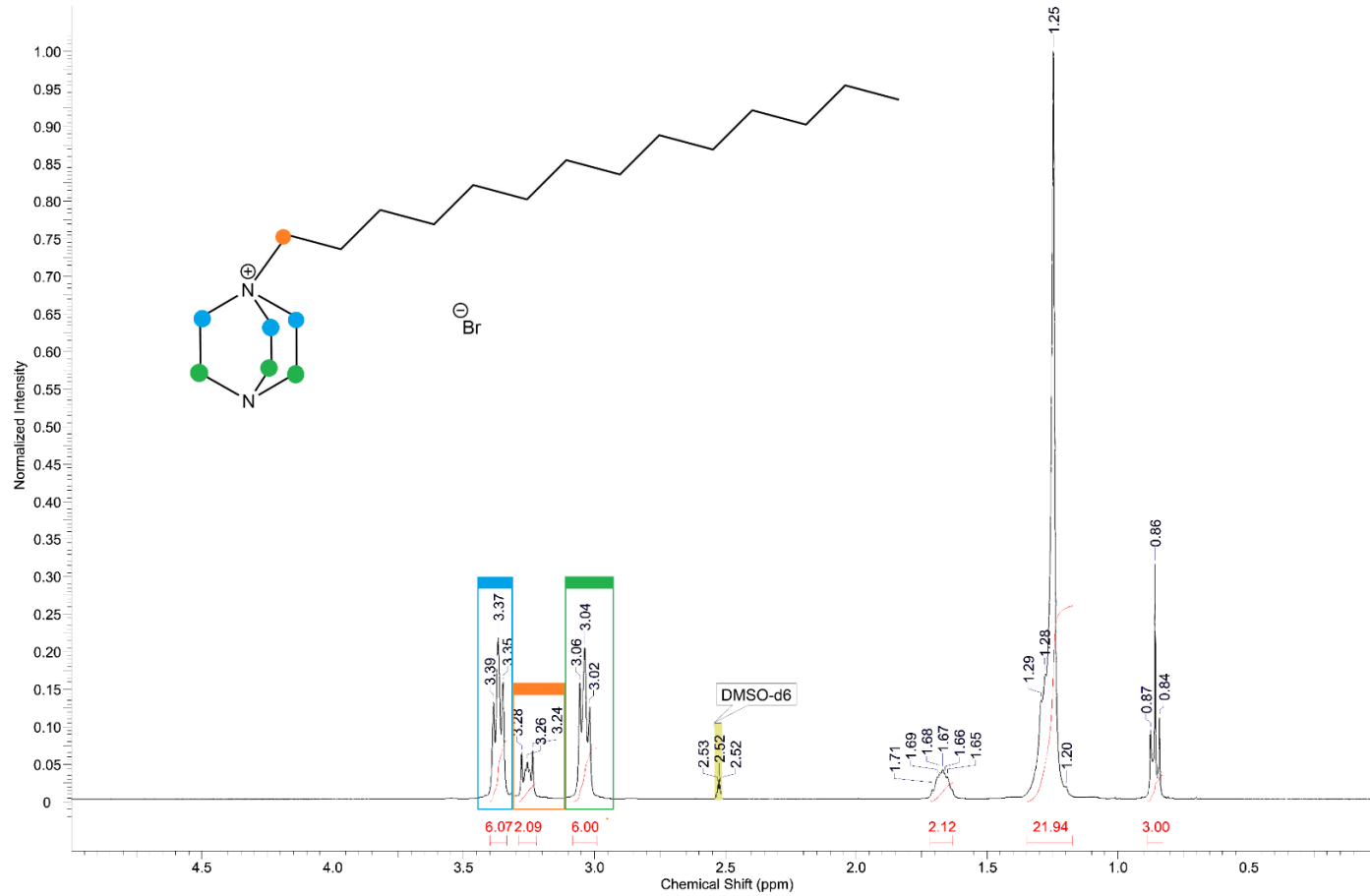
Czystość związków, dla których niemożliwe było wykonanie miareczkowania ekstrakcyjnego, potwierdzono z wykorzystaniem analizy elementarnej zgodnie z punktem 4.2.4. Zmierzony procentowy udział pierwiastków CHN w danym związku był zgodny z obliczeniami teoretycznymi w zakresie do $\pm 0,4\%$.

Dla prekursorów ILs wykonano również pomiary FT-IR zgodnie z pkt. 4.2.4. Nałożono na wykres uzyskane absorbancje dla DABCO, monopochodnej (**5**) i dipochodnej 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu (**14**), co przedstawiono na rysunku 30. Oprócz typowych drgań dla grup funkcyjnych, opisanych w aneksie w tabeli A7, możemy zaobserwować istotne różnice pomiędzy uzyskanymi widmami dla omawianych związków.

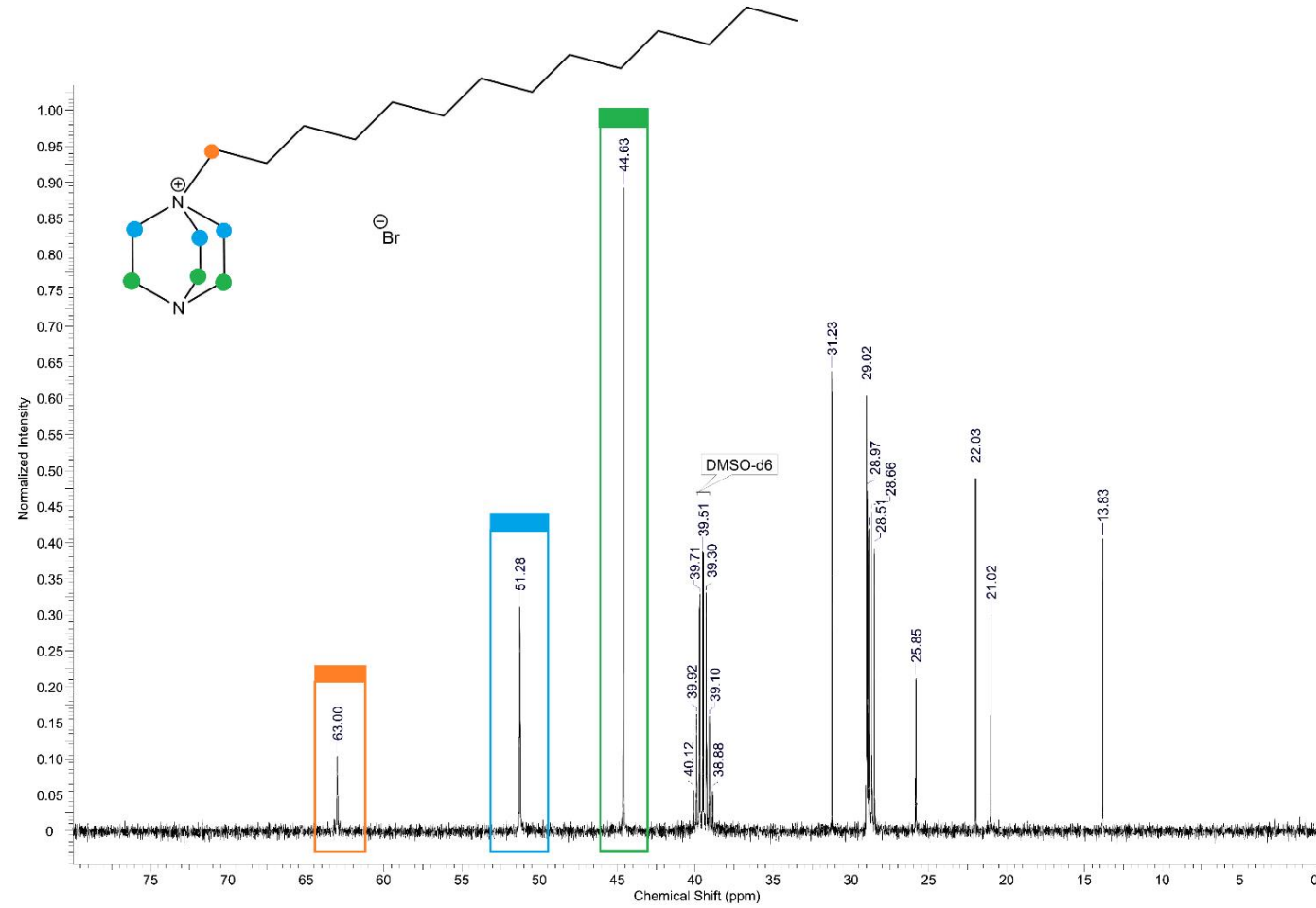
Dialkilowe dikationy wykazują drgania rozciągające C–N⁺–R w obszarze około 1155 cm⁻¹. Natomiast drgania rozciągające pochodzące od czwartorzędowej grupy amoniowej w strukturze pochodnej z podstawieniem monoalkilowym występują przy niższej wartości wynoszącej około 1090 cm⁻¹.

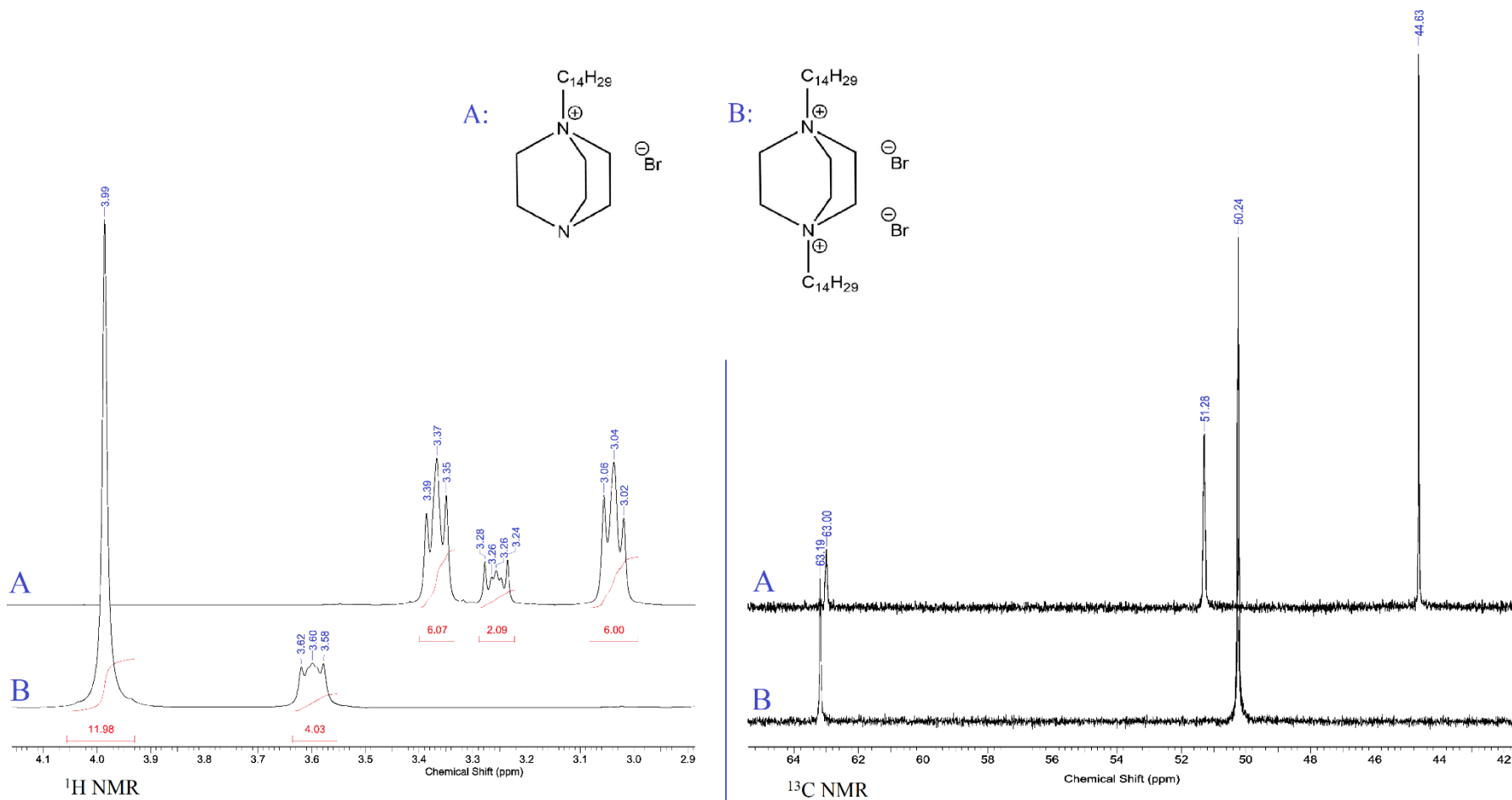
Sygnał około 993 cm⁻¹ pochodzi od aminowych drgań rozciągających C–N obecnych tylko przy trzeciorzędowym atomie azotu, występującym w DABCO i monoalkilowych pochodnych. Drgania przy wskazanej wartości nie są obserwowane dla dialkilowej pochodnej DABCO z uwagi na brak występowania atomu azotu z wolną parą elektronową.

Interpretacja widm IR jest zgodna z obliczonymi wartościami widm IR w programie Gaussian 09.

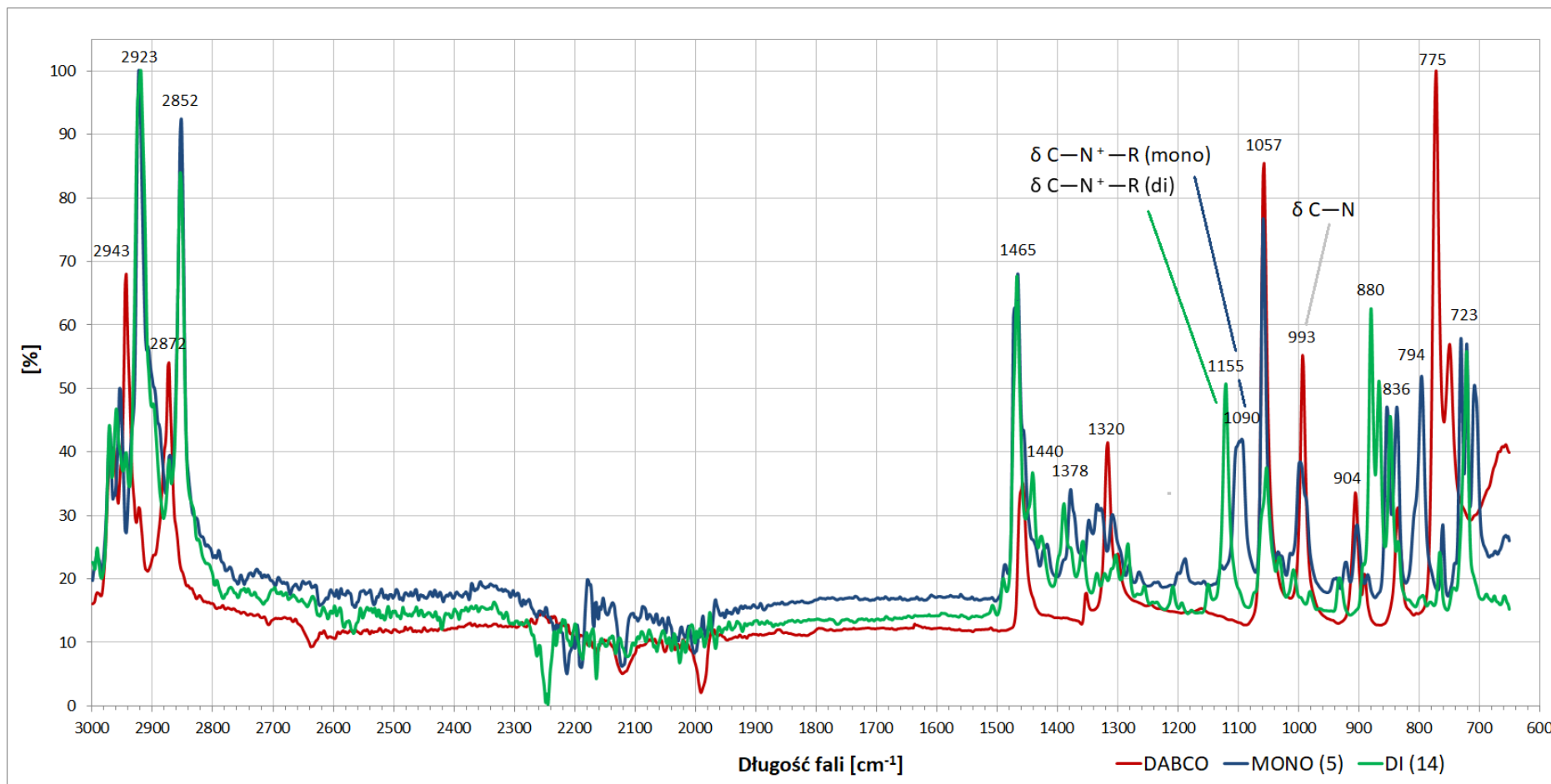


Rys. 27. Widmo ^1H NMR bromku 1-tetradecyl-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu (**6**)

Rys. 28. Widmo ^{13}C NMR bromku 1-tetradecyl-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu (**6**)



Rys. 29. Porównanie sygnałów ¹H i ¹³C NMR bromku 1-terradecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu (**6**) i dibromku 1,4-ditradecylo-1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu (**15**)



Rys. 30 Porównanie widm FT-IR dla DABCO, bromku 1-dodecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu (**5**) i dibromku 1,4-didodecylo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu (**14**)

Pomiary rozpuszczalności syntezowanych bromków wykonano zgodnie z pkt. 4.2.1, a uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 5.

Bicykliczna amina DABCO, jako substrat wyjściowy w syntezach, rozpuszczała się we wszystkich zastosowanych rozpuszczalnikach. Natomiast alkilowe bromki cechowały się niejednorodną rozpuszczalnością. Monoalkilowe pochodne rozpuszczały się w rozpuszczalnikach polarnych, za wyjątkiem bromku z podstawieniem ikozyłowym (**9**), który nie rozpuszczał się w wodzie, co spowodowane jest obecnością długiego hydrofobowego łańcucha alkilowego w kationie. W acetonie występowała zróżnicowana rozpuszczalność, natomiast ważną cechą jest rozpuszczalność związków w protycznym propan-2-olu i jej brak w nieprotycznym octanie etylu, mimo tego samego indeksu Snydera, co umożliwiło syntezę monopreursorów.

Tabela 5. Rozpuszczalność alkilowych pochodnych 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu^a

Związek	Woda ^b	Metanol	DMSO	Acetonitryl	Aceton	Chloroform	Propan-2-ol	Octan etylu	Dichlorometan	Toluen	Heksan
Indeks Snydera ^[130]	9,0	6,6	6,5	6,2	5,4	4,4	4,3	4,3	3,4	2,3	0,0
DABCO	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	±
1	+	+	+	+	-	+	+	-	+	-	-
2	+	+	+	+	+	+	+	-	+	-	-
3	+	+	+	+	+	+	+	-	+	±	-
4	+	+	+	+	+	+	+	-	+	±	-
5	+	+	+	+	±	+	+	-	+	±	-
6	+	+	+	+	±	+	+	-	+	±	-
7	+	+	+	+	±	+	+	-	+	+	-
8	±	+	±	+	±	+	+	-	+	+	-
9	-	+	+	+	+	+	+	-	+	-	-
10	+	+	+	+	+	±	+	-	-	-	-
11	+	+	+	+	+	-	+	-	-	-	-
12	±	+	+	+	+	-	+	-	-	-	-
13	-	+	+	±	+	-	+	-	-	-	-
14	-	+	±	-	±	-	+	-	-	-	-
15	-	+	±	-	+	+	+	-	-	-	-
16	-	+	-	-	-	±	+	-	-	-	-
17	-	+	-	-	-	±	-	-	-	-	-

^a całkowita rozpuszczalność (+), ograniczona rozpuszczalność (±), brak rozpuszczalności (-),

^b szare zaznaczenie - rozpuszczalniki protyczne

Dialkilowe dibromki wykazywały mniejszą rozpuszczalność w zastosowanych rozpuszczalnikach. Całkowita rozpuszczalność całego szeregu homologicznego tej grupy związków następowała tylko w metanolu. Im dłuższe łańcuchy alkilowe związków, tym większe ograniczenie rozpuszczalności. Jedynie w chloroformie widoczny jest mniejszy wpływ długości łańcucha węglowego w strukturze kationu na rozpuszczanie. Dibromki całkowicie nie rozpuszczały się w octanie etylu, dichlorometanie, toluenie i heksanie. Zauważyć można zasadniczą różnicę w rozpuszczalności mono- i dialkilowych prekursorów w dichlorometanie, co umożliwiło skuteczne oczyszczenie związków.

Dla prekursorów **(1-8)** i **(10-17)** zbadano przemiany fazowe oraz stabilność termiczną zgodnie z opisem w pkt.4.2.6, a wyniki przedstawiono w tabeli 6.

Syntezywane prekursory wykazują stabilność termiczną do wysokich temperatur. Wydłużanie łańcucha alkilowego w strukturze kationu nie ma wpływu na rozkład termiczny związku, następuje on przy zbliżonych wartościach w szeregach homologicznych. Podobną tendencję można zaobserwować dla chlorków pirydyniowych.^[133] Rozkład 50% związku następował dla dialkilowych pochodnych przy niższych wartościach temperatury niż dla monoalkilowych pochodnych DABCO.

Tabela 6. Właściwości termiczne alkilowych pochodnych DABCO

Nr	T _c ^a [°C]	T _m ^b [°C]	T _{0,05} ^c [°C]	T _{0,5} ^d [°C]
1	-	133,2	262,8	315,4
2	80,2	124,9	259,6	313,7
3	62,4	98,0	256,5	316,3
4	109,3	123,8	261,8	320,0
5	134,9	147,2	255,9	321,6
6	42,0	94,0	261,8	325,2
7	73,6	103,5	253,9	326,6
8	96,7	108,8	258,6	328,2
10	5,7	2,7	222,9	286,8
11	-	-	213,7	292,0
12	24,6 60,5	35,2 60,1	222,9	300,3
13	62,5	69,0	213,9	266,9
14	71,7	81,7	214,0	267,3
15	78,4	91,6	221,2	278,0
16	80,5	97,5	220,3	290,8
17	87,2	101,9	228,7	294,8

^a temperatura krystalizacji, ^b temperatura topnienia, ^c temperatura, w której nastąpił ubytek masy o 5%, ^d temperatura, w której nastąpił ubytek masy o 50%

Z wykorzystaniem skaningowej kalorymetrii różnicowej określono przemiany fazowe prekursorów. Otrzymane wyniki wykazały, że nie ma prostej zależności między temperaturami topnienia bromków, a długością łańcucha węglowego w strukturze monoalkilowego kationu. Występuje początkowy spadek temperatur topnienia od podstawników butylowych do oktylowych, a dalszy wzrost temperatury topnienia nie powoduje żadnej znaczącej korelacji. Podobna tendencja jest opisana dla soli imidazoliowych^[133,134-137].

Dialkilowe prekursory ulegają stopieniu przy wyższej temperaturze wraz ze wzrostem ilości atomów węgla w łańcuchach alkilowych. Takie wartości temperatur nie były odnotowane przy wizualnej ocenie punktu topnienia z wykorzystaniem aparatu MP90 – wychwycono tylko dekompozycje związków.

Dodatkowo bromek (**1**) i dibromek (**11**) nie wykazywały przemian fazowych, a dibromek (**12**) cechował się dwiema temperaturami krystalizacji i topnienia, co może świadczyć o polimorfizmie związku.

5.1.2. Aktywność biologiczna

Dla monoalkilowych prekursorów zbadano aktywność biologiczną. W tabeli 7 przedstawiono wyniki oceny aktywności przeciwdrobnoustrojowej bromków (**1-8**). Z uzyskanych danych pomiarowych można stwierdzić, że w zbadanym szeregu homologicznym prekursorów, aktywność biologiczna zależała od struktury cząsteczki. Bromki zawierające mniejszą liczbę atomów węgla w podstawieniu alkilowym: C₄-C₈ (**1-3**) nie wykazywały aktywności biologicznej w stosunku do mikroorganizmów wskaźnikowych w badanym zakresie stężeń.

Najsilniejsze oddziaływanie wykazywały bromki zawierające 14, 16 i 18 atomów węgla w podstawieniu alkilowym bicyklicznego kationu (**6-8**), przy czym w większości przypadków obserwowano słabsze działanie bromku z podstawieniem C₁₈ (**8**) w porównaniu do C₁₆ (**7**).

Zestawiając oddziaływanie bromków 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu na mikroorganizmy, można stwierdzić, że największą wrażliwość na badane związki wykazywały bakterie Gram-dodatnie oraz grzyby. W stosunku do tych mikroorganizmów wartość MIC kształtowała się na poziomie < 0,5 do 8 µg·cm⁻³ dla bromku 1-heksadecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu (**7**). Spośród bakterii Gram-ujemnych ogólnie największą wrażliwość obserwowano dla bakterii *Moraxella catarrhalis* i *Escherichia coli*.

Tabela 7. Wartości MIC, MBC i MFC [$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$] dla bromków 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu

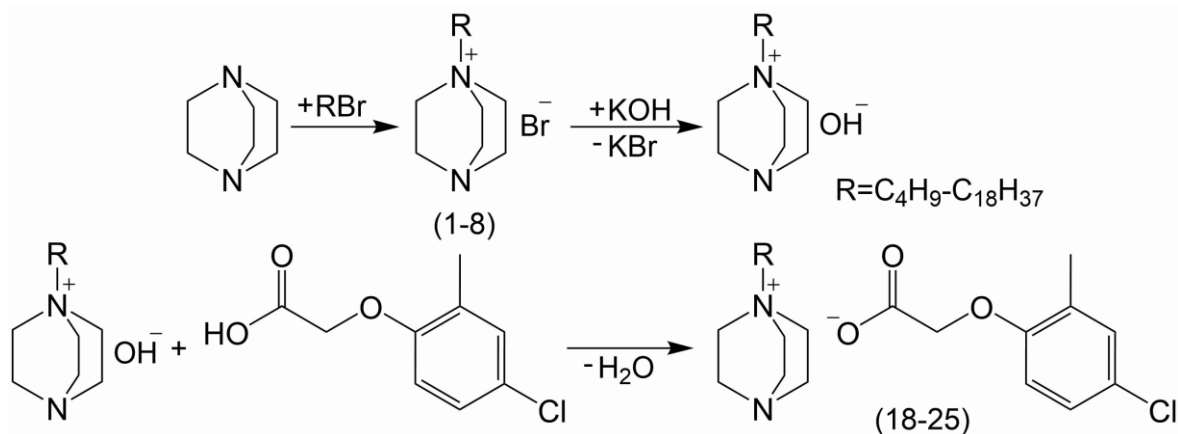
	Mikroorganizm	MIC/MBC/MFC	1	2	3	4	5	6	7	8	[DDA][Cl]	[Ba][Cl]
Bakterie Gram-dodatnie	<i>Staphylococcus aureus</i>	MIC	> 1000	> 1000	1000	125	8	1	0,5	1	< 0,5	< 0,5
		MBC	> 1000	> 1000	1000	125	16	2	1	2	0,5	1
	<i>Staphylococcus epidermidis</i>	MIC	1000	> 1000	500	31	4	< 0,5	< 0,5	1	< 0,5	< 0,5
		MBC	> 1000	> 1000	500	31	8	< 0,5	< 0,5	1	< 0,5	< 0,5
	<i>Bacillus subtilis</i>	MIC	> 1000	> 1000	> 1000	125	31	4	2	2	0,5	0,5
		MBC	> 1000	> 1000	> 1000	250	62,5	4	2	4	1	1
	<i>Enterococcus faecalis</i>	MIC	> 1000	> 1000	1000	125	31	2	1	2	< 0,5	0,5
		MBC	> 1000	> 1000	> 1000	500	62,5	4	2	2	< 0,5	1
<i>Micrococcus luteus</i>	MIC	250	1000	500	31	2	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	
	MBC	250	1000	500	31	2	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	
Bakterie Gram-ujemne	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	MIC	> 1000	> 1000	> 1000	1000	500	125	125	250	8	16
		MBC	> 1000	> 1000	> 1000	1000	500	125	250	500	8	31
	<i>Serratia marcescens</i>	MIC	> 1000	> 1000	> 1000	> 1000	1000	250	125	250	4	4
		MBC	> 1000	> 1000	> 1000	> 1000	1000	500	250	250	8	8
	<i>Proteus vulgaris</i>	MIC	> 1000	> 1000	> 1000	1000	250	62,5	16	8	4	8
		MBC	> 1000	> 1000	> 1000	1000	250	62,5	16	8	4	16
	<i>Moraxella catarrhalis</i>	MIC	> 1000	> 1000	1000	62,5	4	< 0,5	0,5/1	1	< 0,5	0,5
		MBC	> 1000	> 1000	> 1000	62,5	4	< 0,5	1	2	< 0,5	1
<i>Escherichia coli</i>	MIC	> 1000	> 1000	1000	1000	250	31	16	31	1	4	
	MBC	> 1000	> 1000	1000	1000	500	31	16	31	1	8	
Grzyby	<i>Rhodotorula rubra</i>	MIC	> 1000	> 1000	> 1000	500	250	31	4	2	1	4
		MFC	> 1000	> 1000	> 1000	500	500	31	8	2	2	8
	<i>Candida albicans</i>	MIC	> 1000	> 1000	> 1000	> 1000	500	31	4	2	2	4
		MFC	> 1000	> 1000	> 1000	> 1000	500	62,5	8	2	2	4

Aktywność najsilniej działających prekursorów wobec bakterii Gram-dodatnich oraz grzybów była zbliżona do związków wykorzystanych w celach porównawczych – chlorku didecyldimetyloamoniowego [DDA][Cl] oraz chlorku benzalkoniowego [Ba][Cl], które cechują się wysoką aktywnością przeciwdrobnoustrojową.

5.2. Monoalkilowe pochodne 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu z anionem [MCPA]

5.2.1. Synteza i analiza produktów

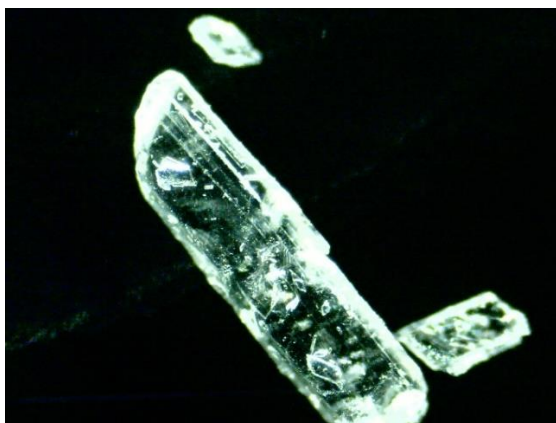
Ciecze jonowe z kationem 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu i anionem 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowym otrzymano w wyniku trzyetapowej syntezy co przedstawiono na rysunku 29 i opisano w procedurze w pkt. 4.1.1 i 4.1.3



Rys. 31. Schemat otrzymywania 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu

Otrzymane wcześniej prekursorzy, którymi były bromki 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu (**1-8**) poddano reakcji wymiany jonowej. Aniony bromkowe zostały wymienione na aniony wodorotlenowe z wykorzystaniem wodorotlenku potasu w stosunku molowym 1:1. Jako środowisko reakcji zastosowano bezwodny metanol. Reakcje prowadzono w temperaturze otoczenia przez 30 min. Mieszaninę przesączono grawitacyjnie w celu oddzielenia wytrąconego bromku potasu. Następnie w reakcji neutralizacji uzyskane wodorotlenki organiczne zostały zobojętnione w bezwodnym metanolu za pomocą kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego (MCPA), poddanego wcześniej rekrytalizacji. Strukturę oczyszczonego kwasu MCPA w 10-krotnym powiększeniu przedstawiono na rysunku 32. Otrzymane ciecze jonowe (**18-25**) oczyszczono przez rozpuszczenie w gorącym acetonie lub mieszaninie aceton-metanol w stosunku 2:1 (v/v). Po odparowaniu rozpuszczalników produkty suszono pod próżnią w $70^\circ C$ przez

24 godziny i przechowywano nad P_2O_5 . Po wysuszeniu zawierały one mniej niż 400 ppm wody, co zmierzono metodą Karla Fischera opisaną w pkt. 4.2.3. Wszystkie produkty otrzymano z wysokimi wydajnościami. Syntezowane związki miały postać wosku w temperaturze pokojowej i można je zakwalifikować do cieczy jonowych dotychczas nieopisanych w literaturze.



Rys. 32. Kryształ kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego (MCPA) po rekrystalizacji w 10-krotnym powiększeniu

Czystość długołańcuchowych cieczy jonowych określono z wykorzystaniem miareczkowania ekstrakcyjnego i wynosiła ona $> 96\%$.

Wydajność reakcji, czystość, właściwości termiczne nowych ILs zestawiono w tabeli 8.

Tabela 8. Monoalkilowe pochodne 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu z anionem [MCPA]

IL	Podstawnik alkilowy	Wydajność syntezy [%]	Czystość [%]	T_g^a [°C]	$T_{0,05}^b$ [°C]	$T_{0,5}^c$ [°C]
18	C_4H_9	99	-	5,5	215,4	270,8
19	C_6H_{13}	85	-	6,2	224,3	281,8
20	C_8H_{17}	98	97,1	-3,9	229,0	288,7
21	$C_{10}H_{21}$	86	97,0	-1,9	244,8	308,5
22	$C_{12}H_{25}$	92	96,7	-15,2	270,8	326,3
23	$C_{14}H_{29}$	98	97,8	-30,5	254,8	307,2
24	$C_{16}H_{33}$	90	98,6	-6,4	274,7	334,2
25	$C_{18}H_{37}$	99	98,7	-7,4	280,9	345,8

^a temperatura zeszklenia, ^b temperatura, w której nastąpił ubytek masy o 5%, ^c temperatura, w której nastąpił ubytek masy o 50%

Szereg homologiczny 4-chloro-2-metylofenoksyoctanów 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu charakteryzuje się wysoką stabilnością termiczną. Wydłużanie łańcucha alkilowego w strukturze kationu powoduje wzrost temperatury rozkładu związku za wyjątkiem IL z tetradecylowym podstawnikiem alkilowym (**23**). Wymiana jonowa anionu bromkowego na anion 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowy spowodowała amorfizację układu. Otrzymane ILs (**18-25**) wykazywały temperaturę zeszklenia w zakresie od -30,5 do 5,5°C odpowiednio dla (**23**) i (**18**). Wskazane parametry potwierdzają prawidłowe zakwalifikowanie związków do grupy cieczy jonowych.

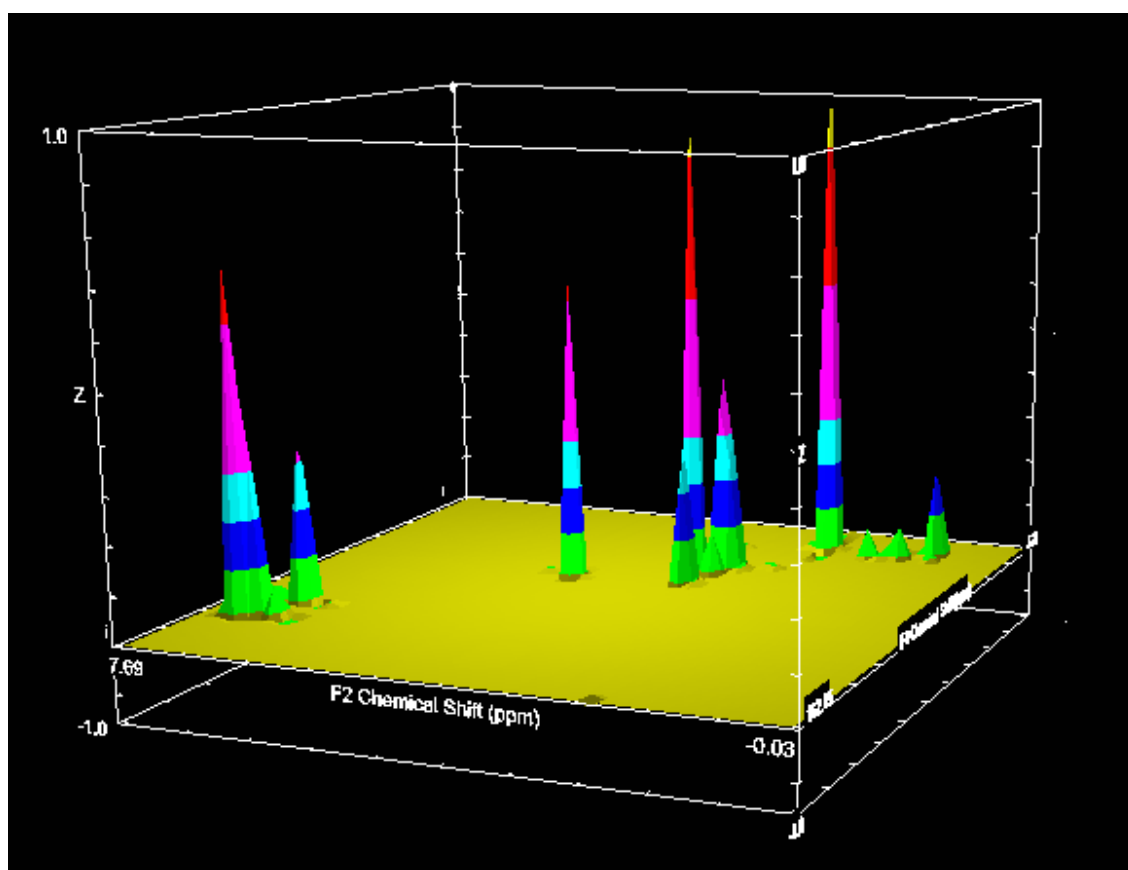
Nowe ILs (**18-25**) scharakteryzowano za pomocą spektroskopii ^1H i ^{13}C NMR wykonując widma jedno- i dwuwymiarowe. Opis uzyskanych widm oraz analiza elementarna są zawarte w aneksie.

Przesunięcia chemiczne protonów występujące przy wartościach σ [ppm] = 3,1–3,3 (m, 8H) i 3,3–3,4 (t, 6H) potwierdzają obecność jednego czwartorzędowego atomu azotu w strukturze heterocyklicznej kationu w cieczach jonowych. Struktura anionu wpływała na wartości przesunięć chemicznych pochodzących od atomów wodoru w jonie dodatnim. Główną różnicę pomiędzy bromkiem (**6**), a cieczą jonową o tej samej długości podstawnika alkilowego (**23**) zanotowano dla grupy metylenowej w strukturze bicyklicznej $\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3$, gdyż bromek charakteryzował się około 0,1 ppm wyższą wartością sygnału w porównaniu do cieczy jonowej na widmie ^1H NMR, co przedstawiono w tabeli 9. W przypadku prekursora zauważono również, że grupy metylenowe $\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3$ i $\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ występują na widmie oddzielnie. W cieczach jonowych sygnały protonów ze wskazanych grup częściowo się pokrywają. Uzyskane zmiany w widmach NMR mogą potwierdzić wydajną wymianę anionów. Natomiast struktura jonów ujemnych ma marginalny wpływ na wartości przesunięcia chemicznego w widmach ^{13}C NMR między bromkami i ILs.

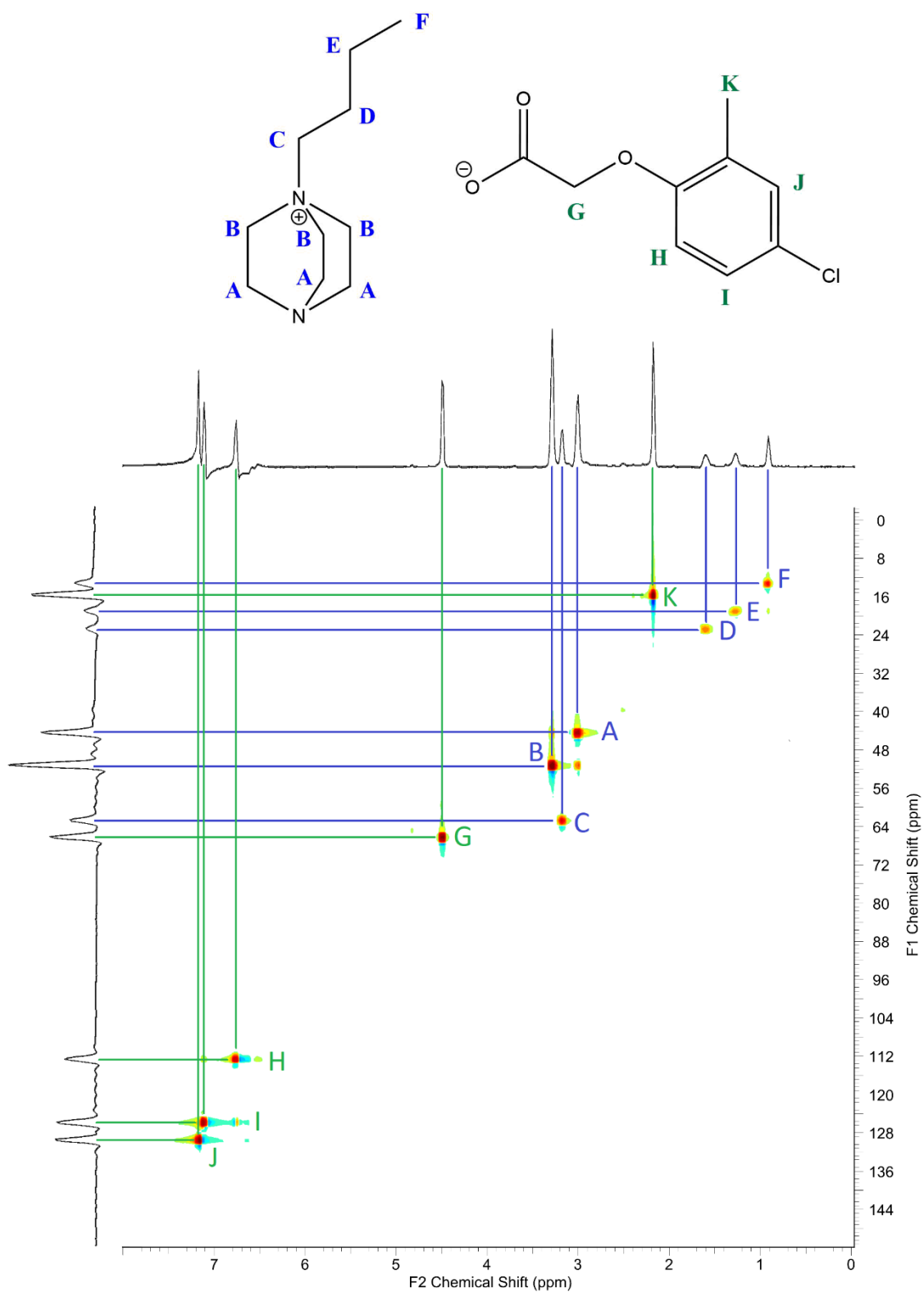
Tabela 9. Charakterystyczne przesunięcia na widmie ^1H NMR dla prekursora (**6**) i cieczy jonowej (**23**)

Związek ($\text{R}=\text{C}_{14}\text{H}_{29}$)	Kation – sygnały od protonów			
	$\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	$\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3$	$\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	$\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3$
Prekursor (6)	1,76-1,83 (m)	3,20 (t)	3,26-3,32 (m)	3,43 (t)
IL (23)	1,70-1,75 (m)	3,14-3,25 (m)		3,34 (t)

Dla cieczy jonowej z anionem MCPA i podstawieniem butylovym w kationie (**18**) wykonano eksperyment techniką dwuwymiarowa i otrzymano widma korelacyjne 2D NMR. Celem pełnej identyfikacji związku przedstawiono widmo HSQC (ang. *Heteronuclear single quantum correlation*), korelujące sygnały protonów z sygnałami atomów węgla w odległości jednego wiązania. Wskazane widmo heterokorelacyjne posiada oś pierwotną przesunięcia chemicznego (F2, [ppm]), a także oś wtórą przesunięcia chemicznego (F1, [ppm]), na które zostały nałożone widma jednowymiarowe umożliwiając uzyskanie sygnałów korelacyjnych (crosspeak'ów). Artefakty są związane z zakłóceniem jednorodności pola magnetycznego. Uzyskana korelacja pozwala na całościowe przyporządkowanie sygnałów rezonansowych w widmach ^1H i ^{13}C NMR i świadczy o poprawności przeprowadzenia syntezy. Postać graficzną 2D NMR przedstawiono na rysunku 33, a widmo HSQC z dopasowaniem w strukturze IL na rysunku 34.

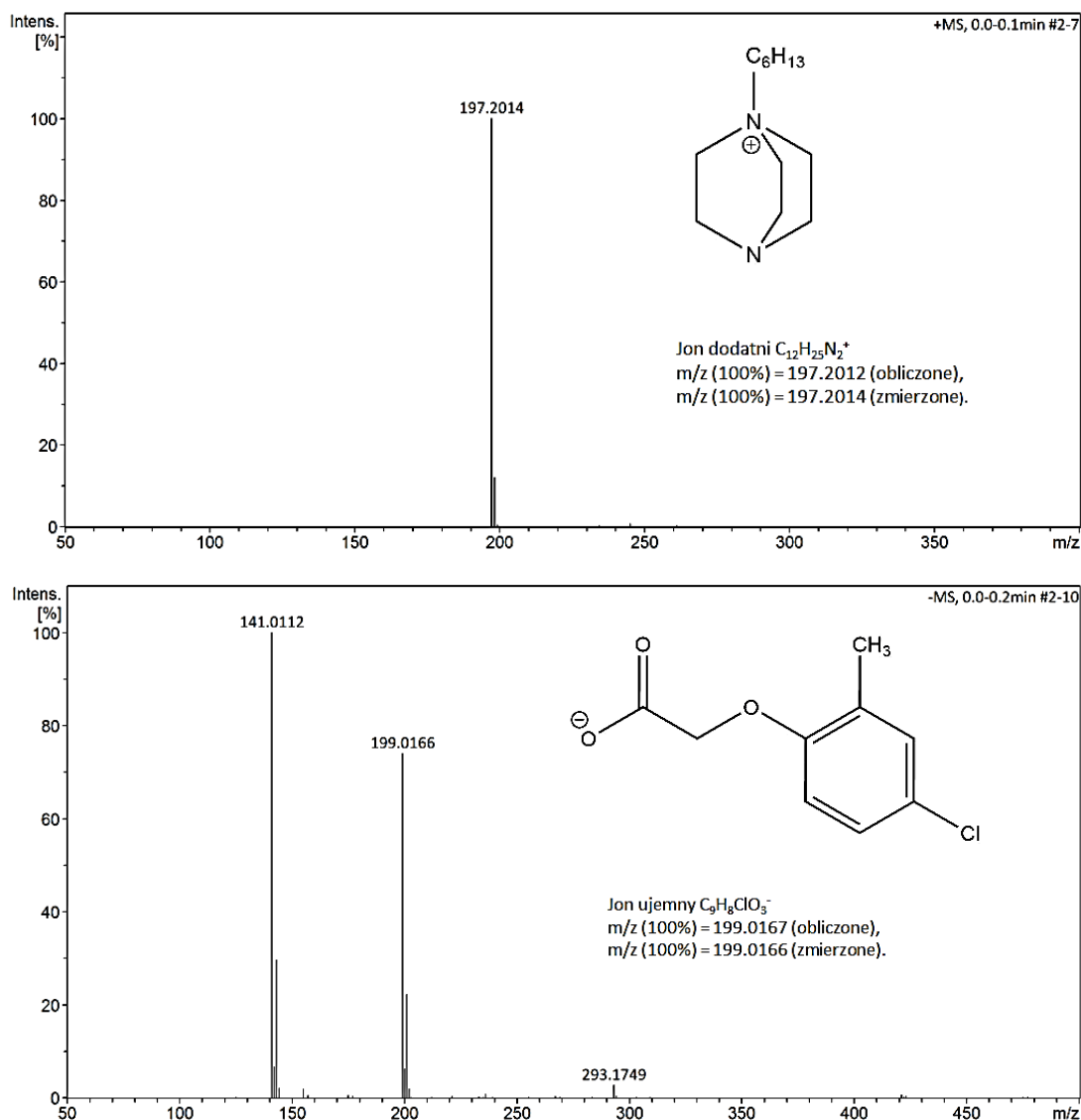


Rys. 33. Postać graficzna 2D NMR: Korelacja $^{13}\text{C} - ^1\text{H}$ (HSQC) dla IL (**18**)



Rys. 34. 2D NMR: Korelacja ^{13}C – ^1H (HSQC) dla 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu 1-butylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu (**18**)

Dla 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu 1-heksylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu (**19**) i 1-heksadecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu (**24**) wykonano spektrometrie mas, gdzie możemy zauważyć jony molekularne w trybie jonów dodatnich i ujemnych. Widma masowe (ESI-MS) także potwierdziły strukturę otrzymanych cieczy jonowych. Opisy HRMS znajdują się w aneksie. Widma dla (**19**) przedstawiono na rysunku 35.



Rys. 35. Widma MS +/- 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu 1-heksylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu (**19**)

Wykonana analiza widm MS w trybie jonów dodatnich i ujemnych potwierdza strukturę związku i jego układ jonowy.

Zbadano rozpuszczalność 4-chloro-2-metylofenoksyoctanów 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu w popularnie stosowanych rozpuszczalnikach, co przedstawiono w tabeli 10. Z badań wynika, że ciecze jonowe (**18-25**) są dobrze rozpuszczalne

w protonowych rozpuszczalnikach organicznych o wysokiej polarności, takich jak metanol. ILs charakteryzowały się mniejszą rozpuszczalnością w wodzie i propan-2-olu, niż czwartorzędowe bromki z tym samym podstawieniem alkilowym w strukturze kationu.

Istotnym stwierdzeniem jest to, że przekształcenie kwasu MCPA do postaci jonowej umożliwia rozpuszczalność związków w wodzie, podczas gdy sam kwas MCPA nie jest rozpuszczalny w tym rozpuszczalniku. Wymiana bromku na anion pochodzący od MCPA spowodowała brak rozpuszczalności ILs w acetonitrylu, chloroformie i toluenie. Wszystkie ciecze jonowe rozpuszczają się w DMSO oraz nie rozpuszczają się w heksanie. Natomiast rozpuszczalność w acetonie oraz octanie etylu była zróżnicowana.

Tabela 10. Rozpuszczalność 4-chloro-2-metylofenoksyoctanów 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu ^a

IL	Woda ^b	Metanol	DMSO	Acetonitryl	Aceton	Chloroform	Propan-2-ol	Octan etylu	Toluen	Heksan
Indeks Snydera ^[130]	9,0	6,6	6,5	6,2	5,4	4,4	4,3	4,3	2,3	0,0
MCPA	-	+	+	+	+	+	+	+	+	-
18	+	+	+	-	±	-	±	-	-	-
19	+	+	+	-	+	-	±	±	-	-
20	+	+	+	-	+	-	+	±	-	-
21	+	+	+	-	+	-	+	+	-	-
22	+	+	+	-	+	-	+	+	-	-
23	±	+	+	-	+	-	±	+	-	-
24	±	+	+	-	+	-	±	±	-	-
25	±	+	±	-	+	-	±	-	-	-

^a całkowita rozpuszczalność (+), ograniczona rozpuszczalność (±), brak rozpuszczalności (-),

^b szare zaznaczenie - rozpuszczalniki protyczne

W celu pełnej charakterystyki związków sprawdzono aktywność powierzchniową dla długołańcuchowych cieczy jonowych z pochodną DABCO w kationie. Dane przedstawiono w tabeli 11.

Tabela 11. Aktywność powierzchniowa ILs z anionem [MCPA] (20-25)

IL	CMC [mmol·dm ⁻³]	γ_{CMC} [mN·m ⁻¹]	pC ₂₀
20	39,8	38,9	1,90
21	10,0	37,6	2,60
22	2,51	35,6	3,30
23	0,631	35,6	4,00
24	0,158	35,7	4,35
25	0,079	35,7	4,45

Napięcie powierzchniowe γ jest podstawowym parametrem określającym zjawiska na styku faz ciecz-powietrze. Charakteryzując napięcie powierzchniowe w funkcji stężenia cząsteczek amfifilowych, można wyznaczyć inne parametry jak krytyczne stężenie micelizacji (CMC) czy wartość napięcia powierzchniowego przy CMC (γ_{CMC}) i wydajność adsorpcji (pC₂₀).

Napięcie powierzchniowe γ_{CMC} roztworów wodnych badanych cieczy jonowych było niższe niż wartość dla wody (72,8 mN m⁻¹). Określone γ_{CMC} dla szeregu pochodnych DABCO występuje na podobnym poziomie wartości. Natomiast wielkości CMC malały wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego. Dla IL (25) z podstawieniem oktadecylowym w kationie parametr ten wynosił $7,94 \times 10^{-5}$ mol dm⁻³. Tak niskimi wartościami CMC charakteryzują się związki powierzchniowo czynne o bardzo dobrej aktywności powierzchniowej, a w szczególności surfaktanty niejonowe^[138]. Ważnym parametrem aktywności powierzchniowej jest pC₂₀, im wyższa jego wartość, tym ILs skuteczniej są adsorbowane na granicy faz i bardziej wydajnie zmniejszają napięcie powierzchniowe. Najwyższą wartości pC₂₀ odnotowano dla IL (25) wynoszącą 4,5.

5.2.2. Aktywność biologiczna

Aktywność chwastobójczą nowych cieczy jonowych z anionem herbicydowym [MCPA] zbadano wobec dwóch gatunków roślin, występujących popularnie w uprawach rolnych: chabra bławatka (*Centaurea cyanus* L.) i rzepaku ozimego (*Brassica napus* L.) zgodnie z metodyką opisaną w pkt. 4.3.1.

Skuteczność działania ILs, w przypadku zwalczania rzepaku ozimego, była zależna od długości podstawienia alkilowego w strukturze bicyklicznego kationu, co przedstawiono w tabeli 12 i na rysunku 36. ILs (18-21) o podstawieniu od butylowego do decylowego wykazywały niższą skuteczność działania (73-77%), w porównaniu z ILs (22-25)

o podstawieniu od dodecyłowego do oktadecylowego (84-89%). Należy podkreślić, że wszystkie badane ciecze jonowe były od 14 do 30% skuteczniejsze w zwalczaniu rzepaku ozimego, niż komercyjny herbicyd referencyjny, a największą skuteczność odnotowano dla IL (25) z najdłuższym podstawieniem alkilowym.

Długość postawienia alkilowego w kationie ILs nie miała znaczącego wpływu na redukcję chabra bławatka, co przedstawiono w tabeli 12 i na rysunku 37. Badane ILs zadziałały bardzo skutecznie, podobnie jak preparat referencyjny (84-95% redukcji), chociaż także w tym przypadku zauważalna jest tendencja do lepszego działania 4-chloro-2-metylofenoksyoctanów 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu o długości łańcucha od 12 do 18 atomów węgla. Zastosowany gatunek rośliny testowej cechuje się wysoką wrażliwością na działanie MCPA, co potwierdza także duża skuteczność działania badanych związków.

Powyższe wyniki potwierdzają wcześniej zaobserwowaną zależność między długością podstawnika i skutecznością chwastobójczą^[139,140], jednak do tej pory nie odnotowano stałego wzrostu aktywności herbicydowej powyżej 16 atomów węgla w strukturze podstawnika w jonie dodatnim. Tak nieoczekiwany efekt może wynikać z odmiennej budowy kationów w badanych ILs, w porównaniu z typowymi kationami amoniowymi.

Warto zwrócić uwagę, że preparat komercyjny posiadał taką samą substancję czynną, co badane ciecze jonowe. Zastosowana dawka herbicydu referencyjnego i testowanych ILs, była niższa niż zalecana dawka do stosowania w rolnictwie.

Tabela 12. Skuteczność działania ILs (18-25) i preparatu komercyjnego w redukcji chabra bławatka i rzepaku ozimego

IL	Redukcja świeżej masy ($\bar{X} \pm Se$) [%]	
	Chaber bławatek	Rzepak ozimy
18	90,6 ± 2,4	72,8 ± 4,6
19	89,6 ± 0,6	75,6 ± 6,9
20	84,3 ± 2,3	78,6 ± 5,3
21	90,7 ± 4,7	76,6 ± 6,2
22	92,4 ± 3,0	88,6 ± 3,5
23	92,2 ± 3,0	84,3 ± 3,1
24	94,0 ± 0,8	88,3 ± 3,1
25	94,8 ± 0,2	89,0 ± 1,0
R ^a	90,0 ± 1,3	58,0 ± 9,3

^aR – związek referencyjny: Chwastox Extra 300 SL



K (18) (19) (20) (21) (22) (23) (24) (25) R

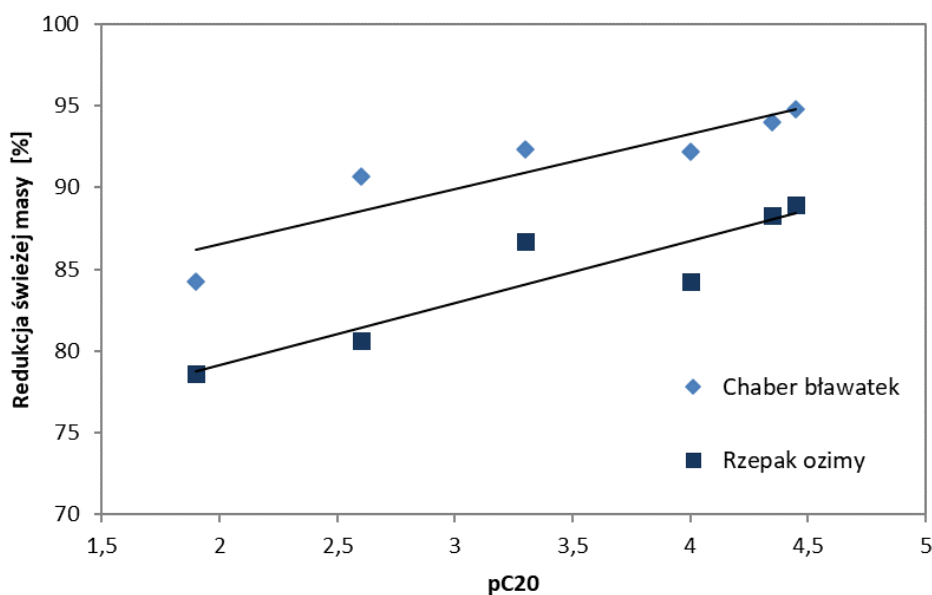
Rys. 36. Działanie ILs (18-25) w zwalczaniu rzepaku ozimego



K (18) (19) (20) (21) (22) (23) (24) (25) R

Rys. 37. Działanie ILs (18-25) w zwalczaniu chabra bławatka

Badana seria homologów jest nowym przykładem herbicydowych cieczy jonowych (HILs) o wysokim potencjale aplikacyjnym. Redukcję świeżej masy testowanych roślin w funkcji pC_{20} dla ILs (20-25) przedstawiono na rysunku 38. Uzyskano zależność pomiędzy działaniem chwastobójczym, a aktywnością powierzchniową. Wraz ze wzrostem wartości pC_{20} zwiększała się skuteczność działania chwastobójczego, wyraźnie jest to widoczne w przypadku chabra bławatka. Zaobserwowano, iż efektywność, z jaką badane cieczy jonowe adsorbują się na granicy faz ciecz-powietrze jest powiązana z efektywnością herbicydową.



Rys. 38. Zależność między redukcją świeżej masy roślin, a pC₂₀ dla HILs (20 -25)

Dla cieczy jonowych (18 -25) zbadano aktywność przeciwdrobnoustrojową zgodnie z pkt. 4.3.3, co przedstawiono w tabeli A9 znajdującej się w aneksie. W tabeli 13 wskazano wyniki w μM dla związków wykazujących działanie przeciwbakteryjne i przeciwgrzybicze.

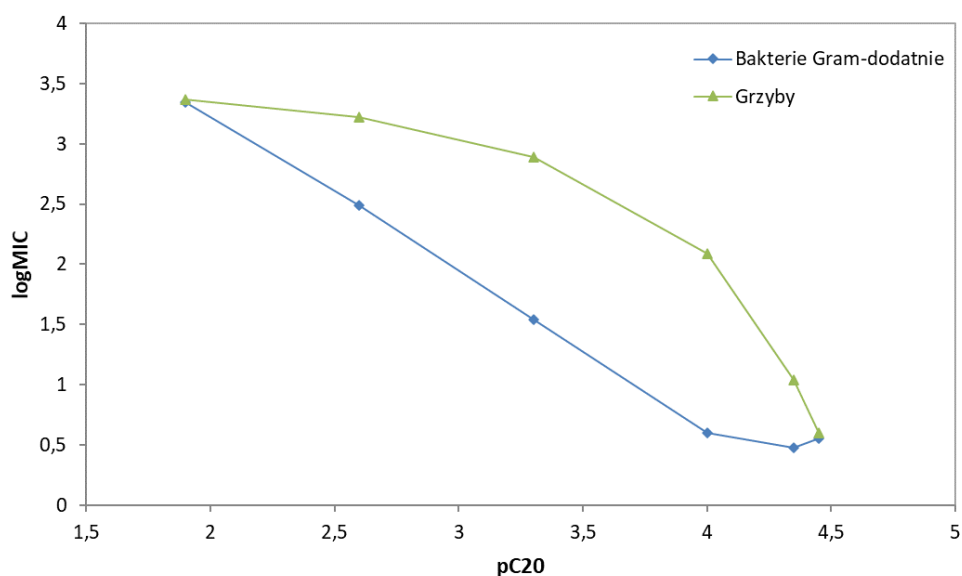
Pierwsze związki z szeregu homologicznego HILs, zawierające od 4 do 8 atomów węgla w podstawniku alkilowym, nie wykazywały aktywności przeciwdrobnoustrojowej. HILs posiadały podobne właściwości, co ich prekursorzy. Ciecz jonowa z szesnastoma atomami węgla w łańcuchu (24), podobnie jak bromek czwartorzędowy (7), wykazywała najlepszą skuteczność działania. Największą wrażliwość na testowane związki wykazywały bakterie Gram-dodatnie i grzyby. Wśród bakterii Gram-ujemnych największą wrażliwość przejawiały bakterie *Moraxella catarrhalis*.

Przeprowadzone badania udowodniły, że wymiana anionu bromkowego na herbicydowy nie obniżyła aktywności przeciwdrobnoustrojowej związków.

W niniejszej pracy interpretację wyników aktywności przeciwdrobnoustrojowej poszerzono o korelację ich z parametrami adsorpcji (pC₂₀) w roztworach wodnych. Na rysunku 39 przedstawiono zależność pomiędzy sprawnością obniżania napięcia powierzchniowego pC₂₀, a logarytmem minimalnego stężenia hamującego wzrost szczepów bakterii i grzybów (logMIC) cieczy jonowych z podstawnikiem od C₁₀-C₁₈ (20-25).

Tabela 13. Wartości MIC, MBC i MFC [μM] dla 4-chloro-2-metylofenoksyoktanów 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu

	Mikroorganizm	MIC/MBC/ MFC	21	22	23	24	25	[DDA][Cl]
Bakterie Gram-dodatnie	<i>Staphylococcus aureus</i>	MIC	138	33	2	2	4	<1
		MBC	138	130	4	2	4	1
	<i>Staphylococcus epidermidis</i>	MIC	138	8	<1	<1	2	<1
		MBC	138	8	<1	<1	2	<1
	<i>Bacillus subtilis</i>	MIC	138	64	8	4	4	1
		MBC	138	130	16	4	4	3
<i>Enterococcus faecalis</i>	MIC	1104	64	8	7	7	<1	
	MBC	1104	130	16	7	7	<1	
<i>Micrococcus luteus</i>	MIC	18	4	<1	<1	<1	<1	
	MBC	35	8	<1	<1	<1	<1	
Bakterie Gram-ujemne	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	MIC	2207	1039	246	465	1769	22
		MBC	>2207	1039	246	465	1769	22
	<i>Serratia marcescens</i>	MIC	>2207	2079	982	465	442	11
		MBC	>2207	2079	982	931	885	22
	<i>Proteus vulgaris</i>	MIC	>2207	520	123	30	28	11
		MBC	>2207	520	123	30	28	11
<i>Moraxella catarrhalis</i>	MIC	138	8	<1	<1	4	<1	
	MBC	138	8	<1	<1	7	<1	
<i>Escherichia coli</i>	MIC	2207	1039	61	30	111	3	
	MBC	>2207	1039	123	30	111	3	
Grzyby	<i>Rhodotorula rubra</i>	MIC	1104	520	123	7	4	3
		MFC	2207	1039	246	15	4	6
	<i>Candida albicans</i>	MIC	2207	1039	123	15	4	6
		MFC	2207	1039	123	15	4	6



Rys. 39. Zależność log MIC szczepów bakterii Gram-dodatnich i grzybów od parametru pC20 (20-25)

Wraz ze wzrostem wartości parametru pC_{20} malało minimalne stężenie hamujące wzrost grzybów (logMIC). Wskazuje to jednoznacznie, że im wyższa sprawność obniżania napięcia powierzchniowego (pC_{20}), tym niższe stężenie potrzebne jest do zahamowania wzrostu grzybów (MIC). Zależność logMIC od pC_{20} w przypadku bakterii maleje dla większości badanych cieczy jonowych, jednak w przypadku homologu z najdłuższym łańcuchem węglowodorowym w kationie (**25**), wzrost aktywności przeciwdrobnoustrojowej zostaje zahamowany. Zjawisko to jest opisywane w literaturze jako efekt „cut-off” [141]. Fenomen ten ułatwia dobór związku do konkretnego zastosowania, gdyż tylko jeden związek w szeregu homologicznym wykazuje najwyższą aktywność przy najniższym stężeniu. Można stwierdzić, iż wraz z wydłużeniem łańcucha alkilowego w kationie i rosnącą hydrofobowością cieczy jonowych, rośnie aktywność przeciwdrobnoustrojowa. Ta zależność nie jest już spełniona dla długołańcuchowych homologów (**25**), gdzie dalszy wzrost właściwości biostatycznych zostaje zahamowany.

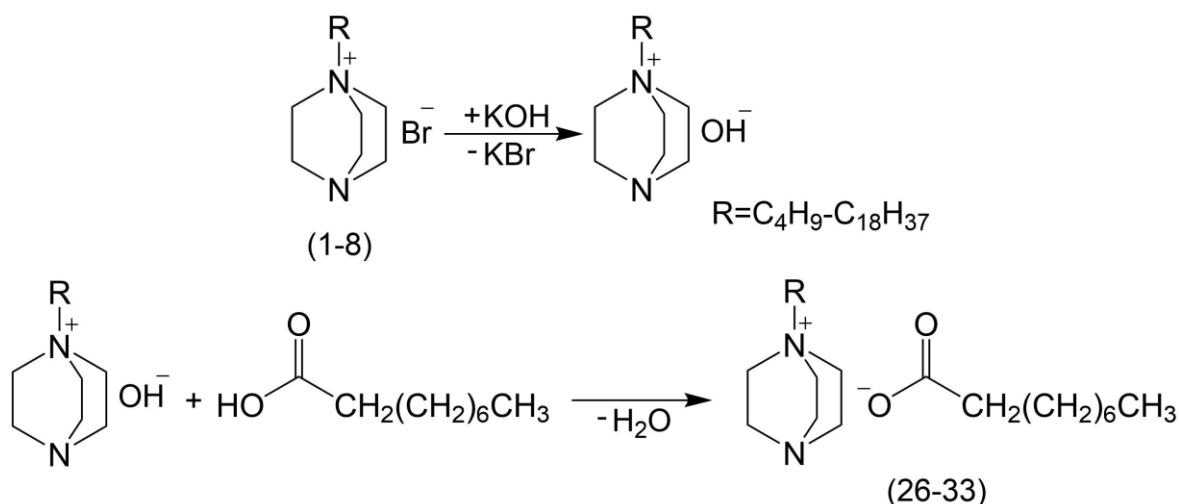
Podsumowując, uzyskano szereg homologiczny 4-chloro-2-metylofenoksyoctanów 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu, które wykazują działanie przeciwdrobnoustrojowe i chwastobójcze, co czyni je dwufunkcyjnymi amoniowymi ILs z kationem bicyklicznym. Wysoki poziom aktywności biologicznej związków zaobserwowano nawet w przypadku IL zawierającej 18 atomów węgla w podstawniku alkilowym, co jest cechą unikatową, gdyż wcześniej nie odnotowano zwiększonej aktywności po przekroczeniu 16 atomów węgla w łańcuchu węglowym w strukturze kationu.

5.3. Monoalkilowe pochodne 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu z anionem [Pel]

5.3.1. Synteza i analiza produktów

Ciecze jonowe z kationem 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu i anionem pochodzącym od kwasu pelargonowego otrzymano w wyniku trzyetapowej syntezy. Schemat dwóch ostatnich etapów przedstawiono na rysunku 40 i opisano w procedurze w pkt. 4.1.4

Pierwszym krokiem była reakcja czwartorzędowania bicyklicznej trzeciorzędowej diaminy pozwalająca otrzymać monoalkilowe bromiki (**1-8**) przedstawiona w punkcie 4.1.1. W drugim etapie, w reakcji wymiany, aniony bromkowe wymieniono na aniony wodorotlenowe.



Rys. 40. Schemat otrzymywania pelargonianu 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu

Reakcja prowadzona była w bezwodnym metanolu w temperaturze pokojowej przez 60 minut, a następnie odsączono wytrącony produkt uboczny, którym był KBr. W trzecim etapie zobojętniono otrzymane roztwory wodorotlenków organicznych stechiometryczną ilością metanolowego roztworu kwasu pelargonowego. Po odparowaniu rozpuszczalnika, uzyskane produkty rozpuszczono na gorąco w mieszaninie bezwodny aceton – bezwodny metanol w stosunku od 3:1 do 3:2 (v/v), a następnie odsączono pozostałości nieorganiczne. Kolejno odparowano mieszaniny rozpuszczalników, a związki suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 60°C przez 24 godziny. Otrzymano z wysokimi wydajnościami ($\geq 96\%$) 8 nowych pelargonianów mających postać wosku w temperaturze pokojowej, które zakwalifikowano do ILs. Związki zawierały w podstawieniu alkilowym w strukturze kationu parzyście od 4 do 18 atomów węgla. Metodą Karla Fischera określono zawartość wody, która była mniejsza niż 400 ppm. Oznaczono również zawartość procentową ILs w produktach stosując metodę miareczkowania ekstrakcyjnego w układzie dwufazowym, stosowaną dla długołańcuchowych związków. Ciecze jonowe charakteryzowały się wysoką czystością $\geq 97\%$. Wydajność syntez i czystość związków przedstawiono w tabeli 14. Uzyskane ILs wykazywały wysoką stabilność termiczną, która wzrastała wraz z wydłużaniem łańcucha węglowego w strukturze kationu.

Tabela 14. Monoalkilowe pochodne 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu z anionem [PEL]

IL	Podstawnik alkilowy	Wydajność syntezy [%]	Czystość [%]	T _{0,05} ^a [°C]	T _{0,5} ^b [°C]
26	C ₄ H ₉	96	-	191,4	240,2
27	C ₆ H ₁₃	97	-	198,5	254,5
28	C ₈ H ₁₇	98	97,2	199,9	262,9
29	C ₁₀ H ₁₂	98	99,1	204,6	281,7
30	C ₁₂ H ₂₅	96	97,4	214,8	296,6
31	C ₁₄ H ₂₉	97	96,9	236,0	303,9
32	C ₁₆ H ₃₃	98	99,0	242,6	327,1
33	C ₁₈ H ₃₇	99	97,4	252,2	338,1

^a temperatura, w której nastąpił ubytek masy o 5%, ^b temperatura, w której nastąpił ubytek masy o 50%

Struktury ILs potwierdzono za pomocą spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego ¹H i ¹³C NMR, gdzie możemy zaobserwować sygnały pochodzące od kationu i anionu. Wykonano również analizę elementarną CHN, co pozwoliło potwierdzić czystość ILs. Przeprowadzono także spektroskopie masową (ESI-Q-TOF) w trybie jonizacji dodatniej i ujemnej. Opis NMR i ESI-MS otrzymanych ILs i zestawienie analizy elementarnej umieszczono w aneksie.

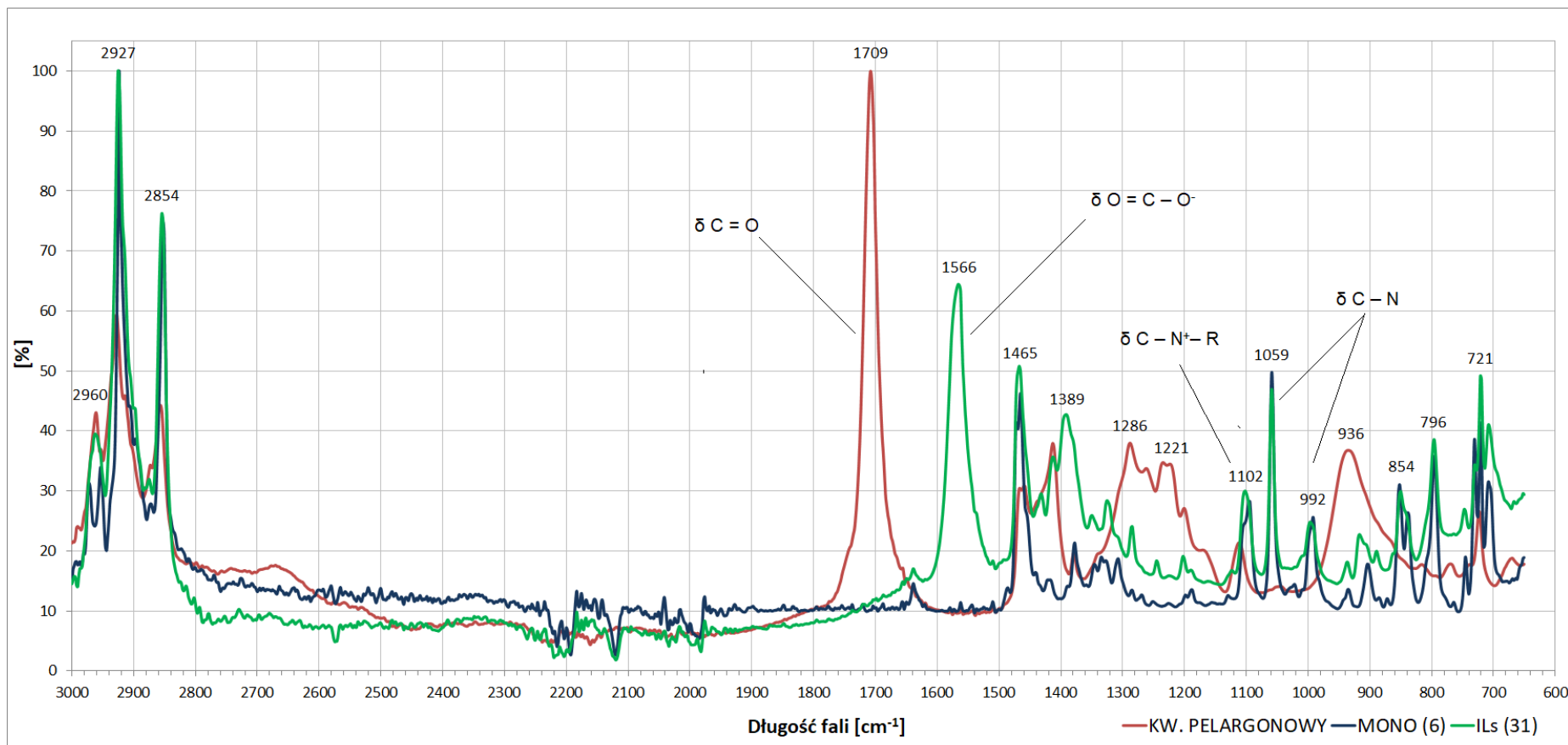
W widmie protonowym możemy zauważyć sygnały pochodzące od atomów wodoru znajdujących się w strukturze bicyklicznej, które można przypisać protonom w grupach CH₂ przy trzeciorzędowym atomie azotu występującym przy wartości σ [ppm] = 3,2 (t, 6H) oraz przy czwartorzędowym atomie azotu σ [ppm] = 3,4 (t, 6H). Pomiędzy nimi można zaobserwować sygnał pochodzący od protonów w pierwszej grupie CH₂ podstawienia alkilowego połączonego z czwartorzędowym atomem azotu przy wartości około σ [ppm] = 3,2-3,3 (t, 6H). Atom węgla pochodzący od anionu karboksylanowego w strukturze ILs jest widoczny przy przesunięciu w zakresie σ [ppm] = 181,7-182,5. Przesunięcia chemiczne atomów węgla w strukturze bicyklicznej kationów występowały odpowiednio przy trzeciorzędowych i czwartorzędowych atomach azotu przy wartościach σ [ppm] = 46,1-46,3 (3C) i σ [ppm] = 53,4-53,6 (3C). Atom węgla grupy metylenowej przyłączonej bezpośrednio do czwartorzędowego atomu azotu był obecny przy σ [ppm] = 65,7-65,9.

W celu potwierdzenia występowania odpowiednich grup funkcyjnych porównano absorbancję widm w podczerwieni dla kwasu pelargonowego, prekursora z tetradecylowym podstawieniem w strukturze kationu (**6**) oraz cieczy jonowej (**31**) o takiej samej długości

łańcucha alkilowego w kationie, co przedstawiono na rysunku 41. Oprócz standardowych drgań pochodzących od grup metylowych i metylenowych zauważono znaczące różnice w uzyskanych widmach. Drgania rozciągające pochodzące od C=O w strukturze kwasu pelargonowego, występują przy wartości około 1709 [cm⁻¹], podczas gdy drgania rozciągające anionu karboksylanowego występują przy niższych wartościach wynoszących około 1566 [cm⁻¹]. Drgania rozciągające w strukturze bicyklicznej kationu pochodzące od wiązań C – N⁺ – R występują na widmie przy wyższych wartościach, niż drgania w otoczeniu wiązań atomu azotu z wolna para elektronową. Pełne zestawienie drgań dla grup funkcyjnych omawianych struktur przedstawiono w aneksie w tabeli A8.

Widma masowe (ESI-MS) potwierdziły strukturę otrzymanych cieczy jonowych w trybie jonów dodatnich i ujemnych. Analiza elementarna również wykazała poprawność i czystość związków. Zmierzony procentowy udział pierwiastków CHN w danym związku był zgodny z obliczeniami teoretycznymi w zakresie do ±0,4%.

Dla otrzymanych cieczy jonowych (**26-33**) oraz kwasu pelargonowego przeprowadzono badania rozpuszczalności. Wszystkie ILs były rozpuszczalne w medium reakcyjnym, którym był metanol. Część ILs była rozpuszczalna w wodzie, podczas gdy kwas pelargonowy nie rozpuszczał się w tym medium. ILs (**26**) i (**27**) z krótkim podstawieniem alkilowym były nierozpuszczalne w propan-2-olu, natomiast od podstawnika oktylowego były już częściowo rozpuszczalne w tym rozpuszczalniku. Otrzymane ILs są nierozpuszczalne w DMSO, acetonitrylu, octanie etylu, toluenie i heksanie. Wyniki testów rozpuszczalności przedstawiono w Tabeli 15.



Rys. 41. Porównanie widm FT-IR dla kwasu pelargonowego, bromku 1-tetradecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu (**6**) i pelargonianiu 1-tetradecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu (**31**)

Tabela 15. Rozpuszczalność pelargonianów 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu ^a

IL	Woda ^b	Metanol	DMSO	Acetonitryl	Aceton	Chloroform	Propan-2-ol	Octan etylu	Toluen	Heksan
Indeks Snydera ^[130]	9,0	6,6	6,5	6,2	5,4	4,4	4,3	4,3	2,3	0,0
Kwas palergonowy	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+
26	+	+	-	-	±	-	-	-	-	-
27	+	+	-	-	+	-	-	-	-	-
28	+	+	-	-	+	-	±	-	-	-
29	±	+	-	-	+	-	±	-	-	-
30	-	+	-	-	±	-	±	-	-	-
31	-	+	-	-	±	-	±	-	-	-
32	-	+	-	-	-	-	±	-	-	-
33	-	+	-	-	-	-	±	-	-	-

^a całkowita rozpuszczalność (+), ograniczona rozpuszczalność (±), brak rozpuszczalności (-),

^b szare zaznaczenie - rozpuszczalniki protyczne

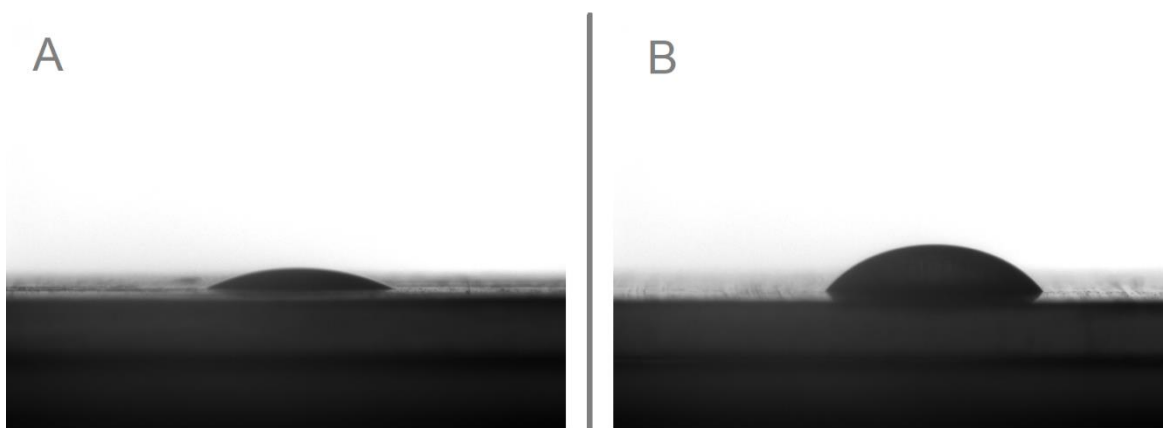
Wykonano badania aktywności powierzchniowej roztworów uzyskanych ILs zgodnie z procedurą przedstawioną w pkt. 4.2.7. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 16. Wartości napięcia powierzchniowego roztworów (γ_{CMC}) badanych cieczy jonowych były bardzo zbliżone, jedynie związek z najdłuższym podstawnikiem alkilowym (**33**) nie obniżał tak skutecznie napięcia powierzchniowego jak inne związki z szeregu homologicznego. Jednocześnie CMC tego związku było najniższe. Wartości CMC badanych ILs były funkcją liczby atomów węgla w łańcuch węglowym. Zanotowano spadek z 25,1 (**26**) do 0,089 $\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ (**33**).

Tabela 16. Aktywność powierzchniowa ILs z anionem [PEL] (**26-33**)

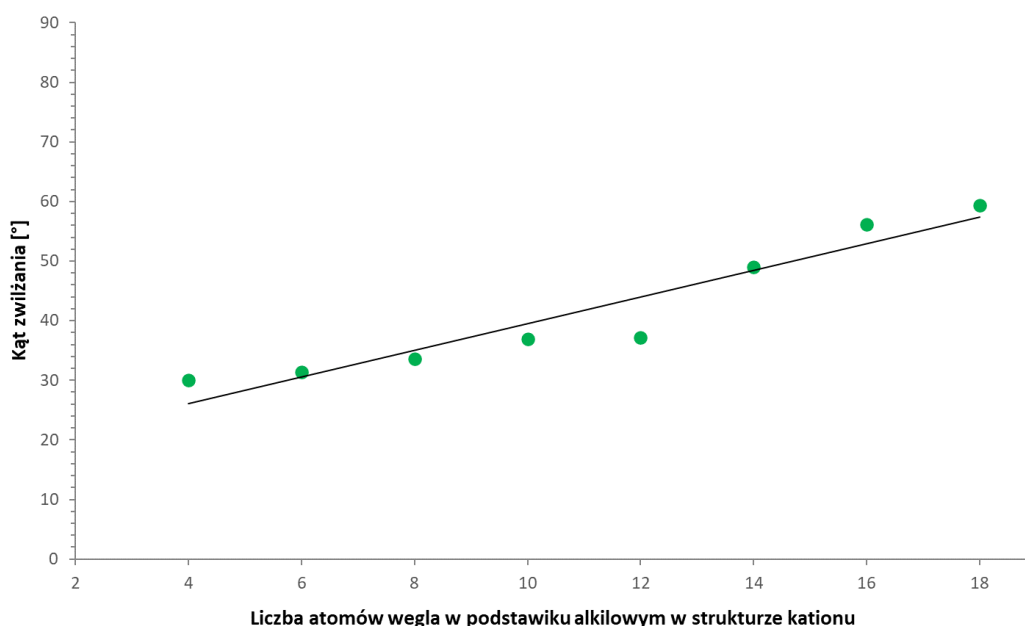
IL	CMC [$\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$]	γ_{CMC} [$\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$]	pC ₂₀	CA [°]
26	25,1	26,5	2,10	30,7
27	20,0	26,6	2,25	31,4
28	6,31	26,5	2,75	33,6
29	3,16	26,4	3,05	36,9
30	2,24	26,1	3,45	37,2
31	0,794	26,9	3,95	49,0
32	0,251	27,0	4,30	56,1
33	0,089	29,7	4,40	59,4

Wydajność absorpcji pC_{20} wzrastała wraz ze wzrostem liczby atomów węgla w podstawniku w strukturze kationu. Wyższe wartości pC_{20} pokazują, że ILs są bardziej efektywnie adsorbowane na granicy faz i skuteczniej obniżają napięcie powierzchniowe.

Zbadano kąty zwilżania (CA) badanych ILs (**26-33**). Uzyskane wartości wahały się od $30,7$ do $59,4^\circ$. Najlepsze właściwości zwilżające wykazywał związek z najkrótszym podstawieniem alkilowym (**26**), a najgorsze z najdłuższym łańcuchem węglowym (**33**), zdjęcia kropli przedstawiono na rysunku 42, a zależność CA od długości łańcucha alkilowego na rysunku 43. Uzyskane wartości kąta zwilżania zawierały się w zakresie $0-90^\circ$, co oznacza, że otrzymane ILs są związkami częściowo zwilżającymi powierzchnię parafiny.



Rys. 42. Zdjęcia kropli na powierzchni parafiny dla pelargonianów: 1-butylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu (A) oraz 1-oktadecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu (B)



Rys. 43. Zależność kąta zwilżania od długości łańcucha węglowego w strukturze kationu

Wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego w strukturze kationu cieczy jonowych, kąt zwilżania wzrastał, co przekładało się na zmniejszenie zwilżania powierzchni.

5.3.2. Aktywność biologiczna

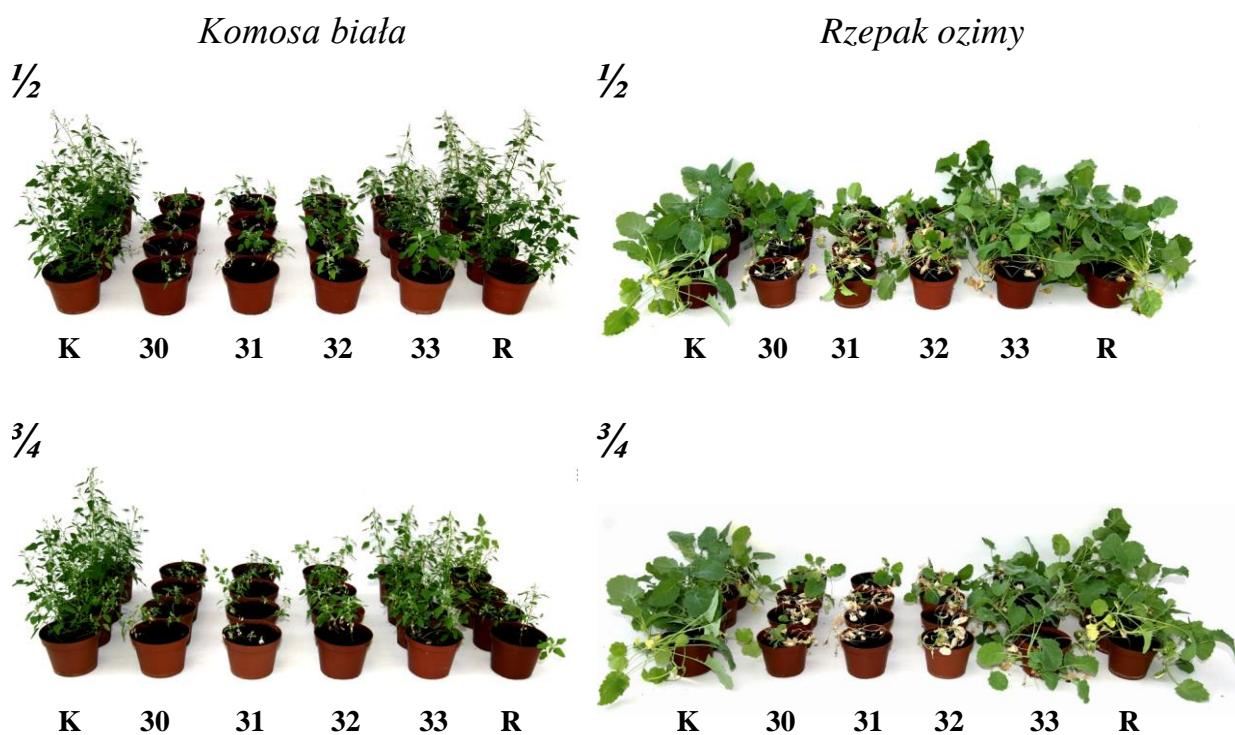
Na podstawie wcześniejszych badań DABCO HILs z anionem [MCPA] opisanych w pkt. 5.2.2, do określenia aktywności chwastobójczej nowych cieczy jonowych wybrano ILs (**30-33**) zawierające od 12 do 18 atomów węgla w łańcuchu alkilowym w strukturze kationu. Powodem wyboru wskazanych związków była także korzystna aktywność powierzchniowa danych homologów. Do badań wykorzystano pospolicie występujące chwasty w uprawach takie jak: rzepak ozimy (*Brassica napus* L.) i komosa biała (*Chenopodium album* L.). Skuteczność badanych ILs zależała zarówno od gatunku testowej rośliny, jak i zastosowanej dawki substancji czynnej. Na aktywność chwastobójczą wpływała również długość łańcucha alkilowego w strukturze kationu. Rośliny komosy białej były bardziej wrażliwe na kwas pelargonowy, niż rzepak ozimy. Preparat referencyjny zastosowany w dawce 8160 g kwasu pelargonowego na 1 ha (3/4 zalecanej dawki) spowodował 67% redukcję świeżej masy komosy białej w porównaniu z roślinami niepoddanymi zabiegowi, natomiast nie spowodował trwałych uszkodzeń na roślinach rzepaku. Porównując skuteczność działania ILs z kationem o podstawniku alkilowym od 12 do 16 atomów węgla oraz środkiem odniesienia, stwierdzono istotny wzrost aktywności kwasu pelargonowego stosowanego w postaci ILs. Najwyższą wydajnością charakteryzowały się ILs (**30**) i (**31**), które zawierały odpowiednio 12 i 14 atomów węgla w łańcuchu. IL (**30**) zastosowana w dawce 5440 g·ha⁻¹ wykazywała skuteczność 94% dla komosy białej i 76% dla rzepaku ozimego. Skuteczność cieczy jonowej (**31**) wyniosła odpowiednio 87 % i 83%. Preparat referencyjny zastosowany w tej samej dawce substancji czynnej nie spowodował zmniejszenia świeżej masy roślin w porównaniu z kontrolą, a nawet powodował wzrost roślin. Zwiększenie dawki w/w związków do 8160 g·ha⁻¹ spowodowało wzrost niszczenia roślin rzepaku o około 13-16%, a w przypadku komosy białej wzrost ten wyniósł około 5% (**31**). Szczegółowe dane dotyczące skuteczności badanych ILs przedstawiono w Tabeli 17 i na Rysunku 44.

Tabela 17. Skuteczność działania ILs (**30-33**) i preparatu komercyjnego w redukcji komosy białej i rzepaku ozimego

IL	Redukcja świeżej masy ($\bar{X} \pm Se$) [%]			
	Dawka = $\frac{1}{2}$ N ^a		Dawka = $\frac{3}{4}$ N	
	Komosza biała	Rzepak ozimy	Komosza biała	Rzepak ozimy
30	93,5 ± 0,9	76,3 ± 9,5	93,3 ± 1,1	91,64 ± 3,2
31	87,3 ± 3,5	82,8 ± 3,0	92,5 ± 1,6	95,93 ± 2,2
32	77,8 ± 4,6	66,9 ± 5,5	78,0 ± 3,0	90,59 ± 3,2
33	47,0 ± 2,9	20,7 ± 7,2	36,6 ± 3,1	44,16 ± 3,3
R ^b	-1,4 ± 4,0	-10,8 ± 7,1	67,4 ± 8,4	-2,76 ± 5,5

^a N - zalecana dawka = 10880 g kwasu pelargonowego na 1 ha

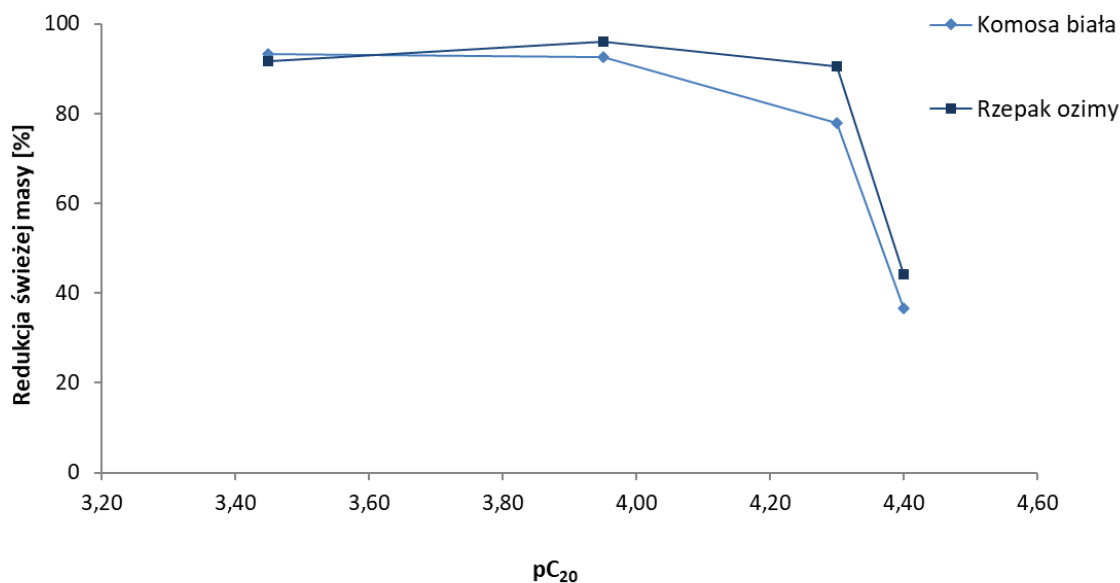
^b R - związek referencyjny: Beloukha 680 EC



Rys. 44. Aktywność chwastobójcza ILs (**30-33**) badana na komosie białej i rzepaku ozimym w dawce związków $\frac{1}{2}$ i $\frac{3}{4}$ (K – kontrola, R – związek referencyjny)

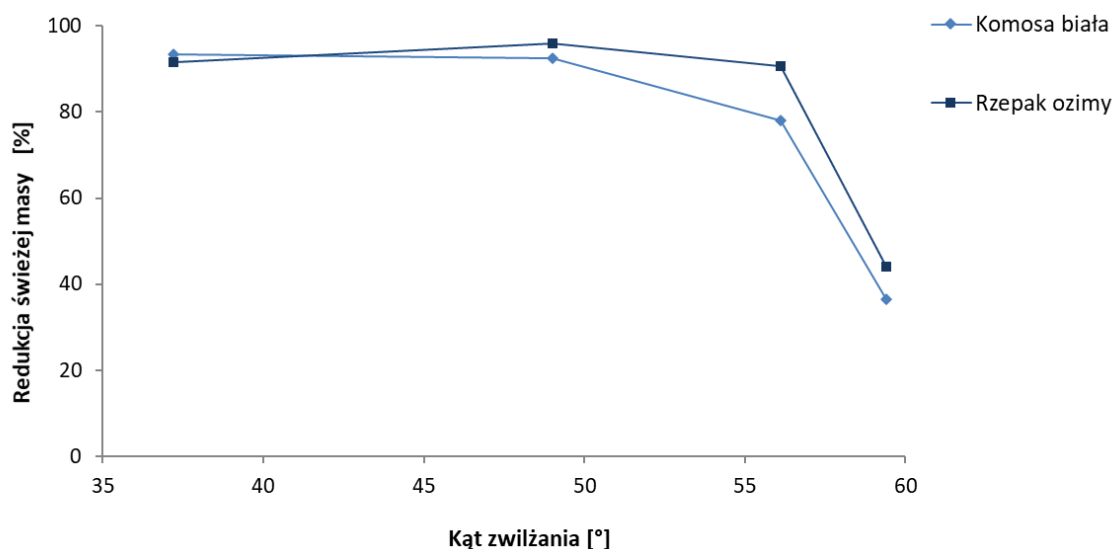
Działanie herbicydowe badanych cieczy jonowych zestawiono z aktywnością powierzchniową związków, co przedstawiono na rysunku 45 i 46. Wpływ chwastobójczy związków może być skorelowany z aktywnością powierzchniową wyrażoną przez parametr pC_{20} oraz kątem zwilżania.

Działanie chwastobójcze ILs malało wraz ze wzrostem wartości pC_{20} . Przy pC_{20} wynoszącym 4,40 następowała utrata aktywności herbicydowej związków.



Rys. 45. Zależność między redukcją świeżej masy roślin, a pC_{20} dla $\frac{3}{4}$ zalecanej dawki ILs (**30** -**33**)

Ciekawą obserwacją jest to, że w przypadku związków o liczbie atomów węgla większej niż 12 w łańcuchu alkilowym, zmniejszyła się skuteczność chwastobójcza, a jednocześnie ich zdolność do obniżania napięcia powierzchniowego rozpuszczalnika nie uległa znacznemu pogorszeniu. W przypadku IL (**33**) zmierzona wartość γ_{CMC} była nieco wyższa w porównaniu z innymi pelargonianami i wynosiła $29,7 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Odnotowano, że ta wartość znajduje odzwierciedlenie w utracie aktywności herbicydowej. Jednocześnie można zaobserwować że związek (**33**) wykazywał największą wartość kąta zwilżania. Im większa wartość CA, tym mniej powierzchni liścia jest zwilżone roztworem cieczy jonowej i poprzez to skuteczność chwastobójcza jest mniejsza, co przedstawiono na rysunku 46.



Rys. 46. Zależność między redukcją świeżej masy roślin, a CA dla $\frac{3}{4}$ dawki ILs (30 -33)

Dla syntezowanego szeregu nowych cieczy jonowych z anionem naturalnym (26-33) wykonano badania deterentne. Testy przeprowadzono na chrząszczach tj.: wołek zbożowy (*Sitophilus granarius* L.) i trójczyk ulec (*Tribolium confusum* Jaqcq.) oraz na larwach tj.: trójczyk ulec (*Tribolium confusum* Jaqcq.) i skórek zbożowy (*Trogoderma granarium* Ev.) zgodnie z metodologią opisaną w pkt. 4.3.2. Badania otrzymanych ILs na szkodnikach magazynowych dały zróżnicowane wyniki, co przedstawiono w tabelach 18 i 19.

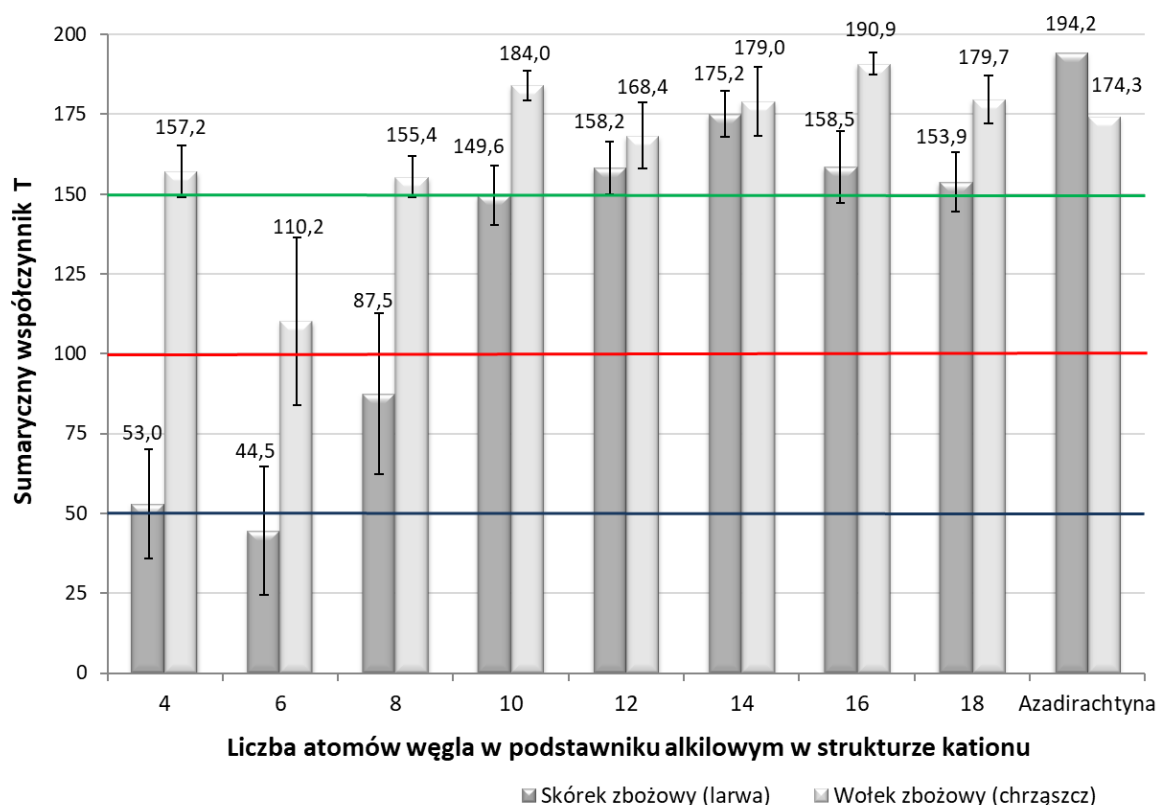
Tabela 18. Działanie deterentne ILs (26-33) wobec dorosłych owadów

IL	Chrząszcze							
	Wołek zbożowy				Trójczyk ulec			
	A	R	T	Deterent	A	R	T	Deterent
26	58,5	98,7	157,2	bardzo dobry	-18,8	-0,5	-19,3	atraktant
27	66,8	43,4	110,2	dobry	-0,7	12,5	11,8	słaby
28	56,8	98,6	155,4	bardzo dobry	-18,6	39,2	20,6	słaby
29	84,0	100,0	184,0	bardzo dobry	9,7	41,2	50,9	słaby
30	71,2	97,1	168,4	bardzo dobry	5,1	44,1	49,1	słaby
31	79,0	100,0	179,0	bardzo dobry	29,4	32,6	62,0	średni
32	90,9	100,0	190,9	bardzo dobry	-3,0	65,0	61,9	średni
33	79,7	100,0	179,7	bardzo dobry	37,4	61,0	98,4	średni
Azadirachtyna	74,3	100,0	174,3	bardzo dobry	85,0	100,0	185,0	bardzo dobry

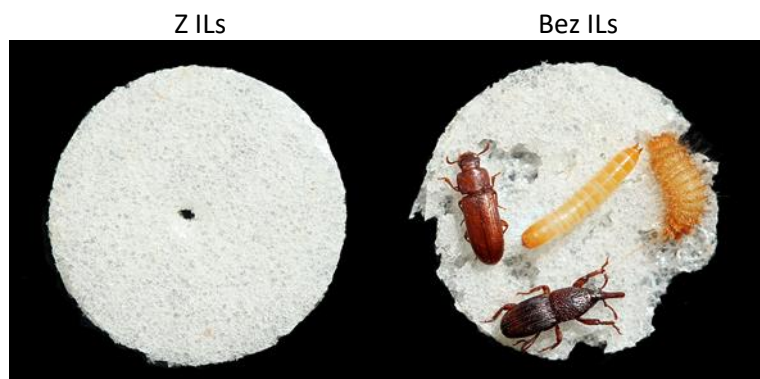
Tabela 19. Działanie deterentne ILs (**26-33**) wobec larw owadów

IL	Larwy							
	Skórek zbożowy				Trójszyk ulec			
	A	R	T	Deterent	A	R	T	Deterent
26	16,6	36,4	53,0	średni	-33,1	22,1	-11,0	atraktant
27	-0,1	44,6	44,5	słaby	-27,1	48,8	21,7	słaby
28	43,5	44,0	87,4	średni	-1,4	20,2	18,8	słaby
29	68,7	80,9	149,6	dobry	-25,7	68,2	42,5	słaby
30	73,2	85,0	158,2	bardzo dobry	-1,9	22,1	20,2	słaby
31	80,8	94,4	175,2	bardzo dobry	-15,5	64,0	48,5	słaby
32	77,0	81,5	158,5	bardzo dobry	-16,6	90,1	73,5	średni
33	71,8	82,1	153,9	bardzo dobry	14,6	95,9	110,4	dobry
Azadirachtyna	94,2	194,2	194,2	bardzo dobry	88,4	100,0	188,4	bardzo dobry

Poszczególne gatunki szkodników charakteryzowały się inną reakcją na obecność ILs (**26-33**) w ich pokarmie. Dla larw skórka zbożowego ILs (**26-28**) zawierające mniejszą liczbę atomów węgla w podstawieniu alkilowym, w strukturze kationu, nie wykazywały większej aktywności deterentnej. Niemal wszystkie otrzymane ILs charakteryzowały się słabą aktywnością wobec larw i chrząszczy z gatunku trójszyk ulec. IL (**26**) działała jako atraktant na wszystkie osobniki tego gatunku, natomiast (**33**) można określić jako dobry środek deterentny wobec larw. Zdecydowanie większą aktywnością w przypadku wszystkich testowanych gatunków owadów charakteryzowały się ILs o większej liczbie atomów węgla w kationie. Najbardziej wrażliwym na obecność ILs w pokarmie był wołek zbożowy. Bardzo dobrymi antyfidantami w przypadku tego gatunku okazało się aż 7 na 8 testowanych ILs (**26,28-33**). Na rysunku 47 przedstawiona została zależność pomiędzy długością łańcucha alkilowego, a aktywnością deterentną dla larwy skórka zbożowego i chrząszcza wołka zbożowego. Dla tych owadów uzyskane ILs okazały się najbardziej skuteczne. Aż cztery z nich (**29, 31-33**) wykazały lepszą aktywność niż azadirachtyna wobec dorosłego wołka zbożowego. Wygląd przykładowych opłatków z badanymi owadami przedstawiono na rysunku 48.



Rys. 47. Aktywność odstraszająca w zależności ilości atomów węgla w podstawniku alkilowym kationu w ILs na larwy skórka zbożowego i chrząszcze wołka zbożowego



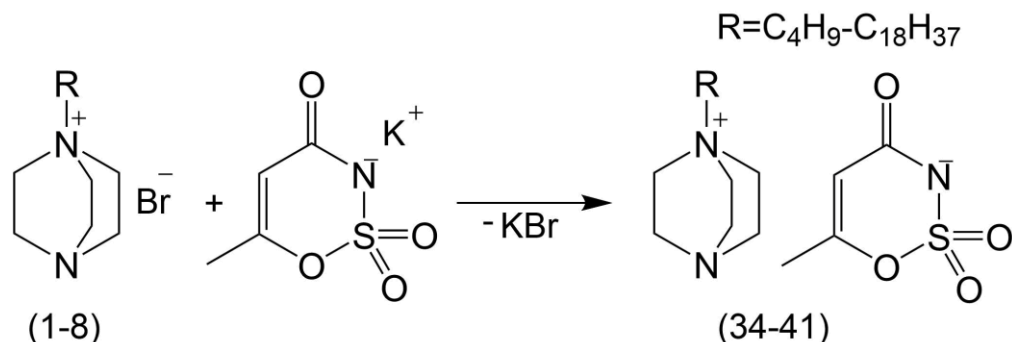
Rys. 48. Wygląd przykładowych opłatków pszennych po żerowaniu owadów oraz obiekty testów biologicznych: chrząszcz (po lewej u góry) oraz larwa (w środku) trojszyka ulca, larwa skórka zbożowego (po prawej) oraz chrząszcz wołka zbożowego (u dołu). Testy na poszczególnych owadach przeprowadzane były oddzielnie

Podsumowując uzyskane wyniki dotyczące aktywności biologicznej można wnioskować, że zsyntetyzowane nowe ILs są skuteczne jako herbicydy i środki odstraszające czyli są to dwufunkcyjne ILs z kationem bicyklicznym.

5.4. Monoalkilowe pochodne 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu z anionem [Ace]

5.4.1. Synteza i analiza produktów

Słodkie ciecze jonowe z kationem 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu i anionem pochodzącym od popularnie stosowanego słodzika – acesulfamu K otrzymano w wyniku dwuetapowej syntezy, ostatni etap przedstawiono na rysunku 49 i opisano w procedurze w pkt. 4.1.5.



Rys. 49. Schemat otrzymywania acesulfamu 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu

Aby uzyskać bicykliczne, słodkie ciecze jonowe w pierwszym etapie otrzymano monoalkilowe czwartorzędowe prekursorzy z bicyklicznej trzeciorzędowej diaminy DABCO (**1-8**) zgodnie z metodyką przedstawioną w punkcie 4.1.1. W drugim etapie przeprowadzono reakcję wymiany jonów bromkowych na aniony pochodzące od acesulfamu K, w stosunku stechiometrycznym. Reakcja zachodziła w bezwodnym metanolu przez 48 godzin, przy energicznym mieszaniu, w temperaturze otoczenia. Po zakończeniu reakcji mieszaninę schłodzono i odsączono sole nieorganiczne, odparowano rozpuszczalnik, a następnie prowadzono oczyszczanie w bezwodnym acetonie lub mieszaninie bezwodnego acetonu z bezwodnym metanolem. Po odparowaniu rozpuszczalników otrzymane związki suszono pod próżnią w temperaturze 50°C przez 48 godzin.

Uzyskane związki można zaklasyfikować do nowych cieczy jonowych, gdyż w 25°C miały postać cieczy o wysokiej lepkości (**34-37**), wosku (**38**) lub ciał stałych o temperaturze topnienia <100°C (**39-41**). Słodkie ILs otrzymano z wysokimi wydajnościami ($\geq 91\%$) i czystości (> 95%) oznaczonej metodą miareczkowania ekstrakcyjnego, co przedstawiono w tabeli 20.

Tabela 20. Monoalkilowe pochodne 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu z anionem [Ace]

IL	Podstawnik alkilowy	Wydajność syntezy [%]	Czystość [%]	Temperatura topnienia [°C]	Postać ILs (25°C)
34	C ₄ H ₉	91	-	-	ciecz o wysokiej lepkości
35	C ₆ H ₁₃	96	-	-	ciecz o wysokiej lepkości
36	C ₈ H ₁₇	94	-	-	ciecz o wysokiej lepkości
37	C ₁₀ H ₁₂	97	96,2	-	ciecz o wysokiej lepkości
38	C ₁₂ H ₂₅	96	95,4	-	wosk
39	C ₁₄ H ₂₉	93	96,9	39-41	ciało stałe
40	C ₁₆ H ₃₃	98	98,8	50-52	ciało stałe
41	C ₁₈ H ₃₇	96	97,7	63-65	ciało stałe

Wybrane struktury spośród szeregu homologicznego ILs potwierdzono z wykorzystaniem spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego oraz analizy elementarnej CHN zgodnie z pkt. 4.2.4. Szczegółową interpretację widm NMR i CHN dla określonych związków zawarto w aneksie.

Analizując widma NMR możemy zauważyć standardowe sygnały od protonów i atomów węgla w strukturze bicyklicznego kationu, co zostało opisane dla wcześniej uzyskanych cieczy jonowych z anionem [MCPA] i [Pel]. Dodatkowo odnotowano przesunięcia ¹H NMR od protonów w budowie anionu acesulfamu przy wartości σ [ppm] = 1,9 dla grupy metylowej oraz σ [ppm] = 5,3 dla protonu znajdującego się w strukturze heterocyklicznej. W widmie węglowym oprócz węgli z łańcucha węglowego i pierścienia bicyklicznego kationu zaobserwowano charakterystyczny sygnał od grupy karbonylowej anionu przy wartości σ [ppm] = 167,7-167,8.

Zmierzona analiza elementarna wykazała czystość uzyskanych związków, procentowy udział pierwiastków CHN w danej IL był zgodny z obliczeniami teoretycznymi w zakresie do $\pm 0,4\%$.

Dla acesulfamów 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu (**34-41**) wykonano testy rozpuszczalności, co przedstawiono w tabeli 21. Zaobserwowano, że wszystkie cieczy jonowe były rozpuszczalne w wodzie, metanolu, DMSO, acetonitrylu i acetonie. W chloroformie i propan-2-olu nie rozpuszczały się tylko związki z decylovym (**37**) i dodecylovym (**38**) podstawieniem alkilowym w strukturze kationu. W rozpuszczalnikach o niższym wskaźniku Snydera tj. octan etylu, toluen czy heksan żadna ciecz jonowa nie

ulegała rozpuszczeniu. Otrzymane cieczy jonowe cechowały się lepszą rozpuszczalnością w mediach organicznych, niż wyjściowy substrat – acesulfam K.

Tabela 21. Rozpuszczalność acesulfamów 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu ^a

IL	Woda ^b	Metanol	DMSO	Acetonitryl	Aceton	Chloroform	Propan-2-ol	Octan etylu	Toluen	Heksan
Indeks Snydera ^[130]	9,0	6,6	6,5	6,2	5,4	4,4	4,3	4,3	2,3	0,0
Acesulfam K	+	+	±	-	-	-	-	-	-	-
34	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-
35	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-
36	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-
37	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-
38	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-
39	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-
40	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-
41	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-

^a całkowita rozpuszczalność (+), ograniczona rozpuszczalność (±), brak rozpuszczalności (-),

^b szare zaznaczenie - rozpuszczalniki protyczne

5.4.2. Aktywność biologiczna

Dla uzyskanych cieczy jonowych (**34-41**) wykonano badania aktywności deterentnej, celem sprawdzenia wpływu bicyklicznego kationu o różnej długości podstawienia alkilowego oraz słodkiego anionu w strukturze ILs na funkcje odstrasżające. Testy przeprowadzono na chrząszczach tj.: wołek zbożowy (*Sitophilus granarius* L.), trojszyk ulec (*Tribolium confusum* Jaqcq.) i wołek ryżowy (*Sitophilus oryzae* L.) oraz na larwach tj.: skórek zbożowy (*Trogoderma granarium* Ev.).

W tabelach 22 i 23 przedstawiono właściwości deterentne testowanych cieczy jonowych. W celu porównania aktywności odstrasżającej ILs zamieszczono dane literaturowe naturalnego standardu jakim jest azadirachtyna.^[96] Danych wynikowych nie przedstawiono dla wołka ryżowego, gdyż nigdy nie były wykonywane badania na tym chrząszczu wobec azadirachtyny.

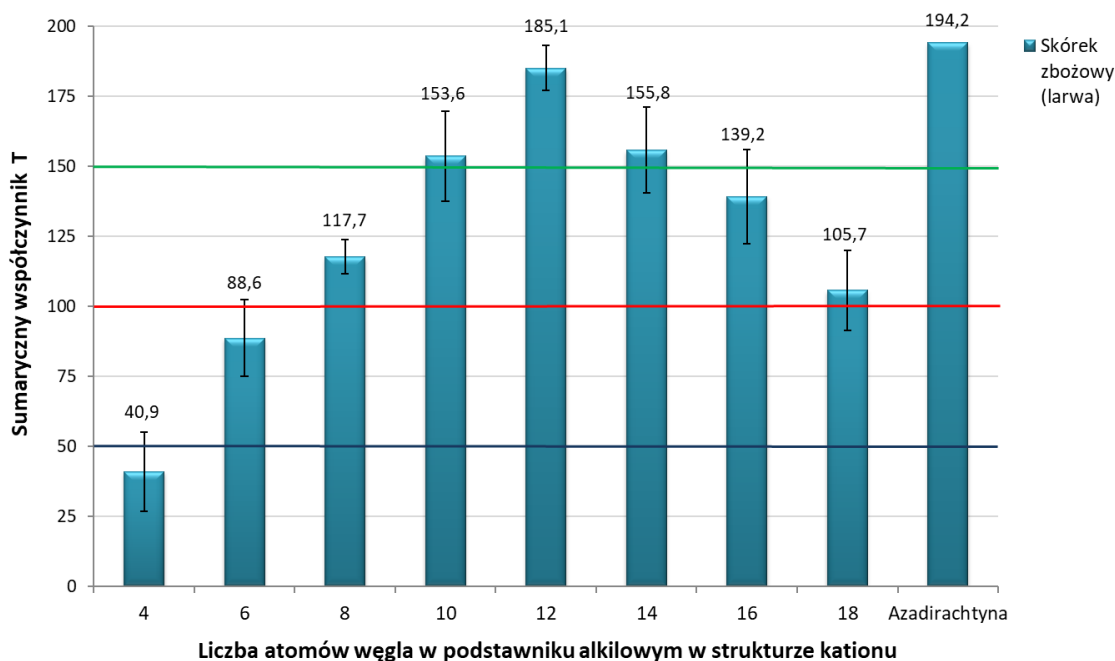
Tabela 22. Działanie deterentne ILs (**34-41**) wobec chrząszczy wołka ryżowego i zbożowego

IL	Chrzaszczce							
	Wołek ryżowy				Wołek zbożowy			
	A	R	T	Deterent	A	R	T	Deterent
34	45,3	57,3	102,6	dobry	17,2	23,4	40,6	słaby
35	37,6	39,3	76,8	średni	20,8	46,4	67,3	średni
36	86,6	22,3	108,9	dobry	55,3	85,0	140,3	dobry
37	100,0	70,0	170,0	bardzo dobry	68,8	78,8	147,6	dobry
38	75,9	85,2	161,1	bardzo dobry	85,0	84,4	169,4	bardzo dobry
39	82,5	92,0	174,5	bardzo dobry	70,5	89,4	159,9	bardzo dobry
40	78,5	88,3	166,8	bardzo dobry	80,5	100,0	180,5	bardzo dobry
41	76,7	41,8	118,4	dobry	50,2	93,0	143,2	dobry
Azadirachtyna	-	-	-	-	74,3	100,0	174,3	bardzo dobry

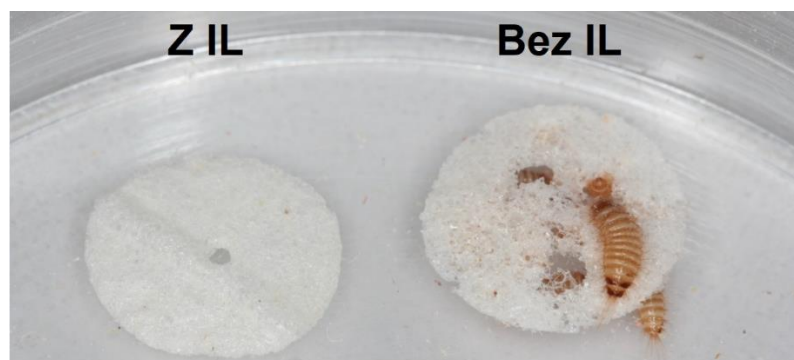
Tabela 23. Działanie deterentne ILs (**34-41**) wobec trojszyka ulca (imago) i skórka zbożowego (larwa)

IL	Owad							
	Trojszyk ulec imago				Skórek zbożowy larwa			
	A	R	T	Deterent	A	R	T	Deterent
34	2,0	36,0	38,0	słaby	-5,5	46,3	40,9	słaby
35	19,0	43,9	62,9	średni	15,7	72,9	88,6	średni
36	40,1	70,7	110,8	dobry	36,3	81,3	117,7	dobry
37	51,5	67,7	119,2	dobry	72,0	81,6	153,6	bardzo dobry
38	60,2	73,3	133,5	dobry	87,4	97,7	185,1	bardzo dobry
39	56,1	91,2	147,3	dobry	78,8	77,0	155,8	bardzo dobry
40	19,5	37,2	56,7	średni	62,2	76,9	139,2	dobry
41	7,8	35,4	43,2	słaby	54,1	51,5	105,7	dobry
Azadirachtyna	85,0	100,0	185,0	bardzo dobry	94,2	194,2	194,2	bardzo dobry

Ciecze jonowe zawierające w strukturze monoalkilowy kation DABCO i anion pochodzący od acesulfamu K wykazują zróżnicowane właściwości detergentne. Pośród badanych cieczy jonowych (**34-41**) żadna nie wykazywała działania atraktantu. Chrząższe wołka ryżowego wykazywały największą wrażliwość na działanie cieczy jonowych. Natomiast IL z tertradecylowym podstawieniem alkilowym w strukturze kationu (**39**) wykazała najwyższą wartość współczynnika sumarycznego T: 185 wobec larw skórka zbożowego. W tym przypadku jest również widoczny wpływ długości łańcucha alkilowego, wszystkie związki zawierające mniej lub więcej niż 14 atomów węgla w podstawieniu działają mniej odstraszaająco, co przedstawiono na rysunku 50. Żerowanie larw tego szkodnika magazynowego przedstawiono na rysunku 51.



Rys. 50. Aktywność odstraszająca w zależności od ilości atomów węgla w podstawniku alkilowym kationu w ILs (**34-41**) na larwy skórka zbożowego.



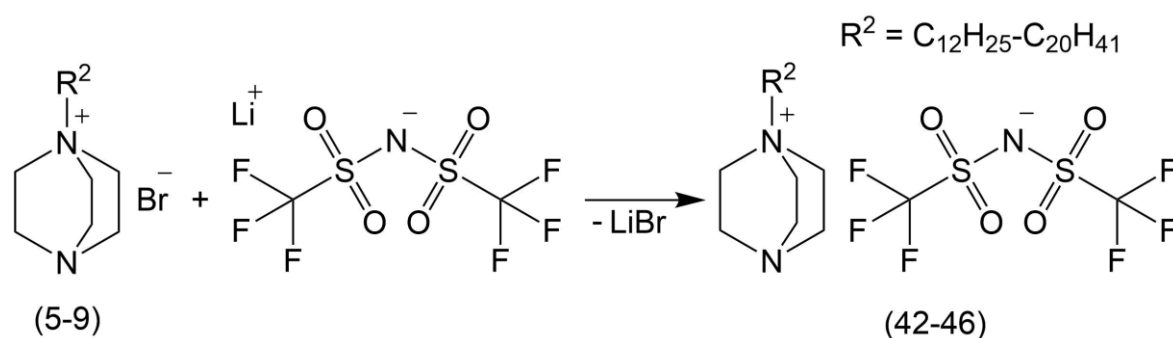
Rys. 51. Wygląd opłatków zbożowych w trakcie żerowania larw skórka zbożowego

Na chrząszcze wołka zbożowego bardzo dobre działanie odstrasżające wykazywały ILs (**38-41**) zawierające od 12 do 18 atomów węgla w łańcuchu, a IL z heksadecylowym podstawieniem (**40**) posiadała większą skuteczność odstrasżania od azadirachtyny. Najbardziej odpornym na działanie deterentne okazał się trojszyk ulec, dla którego uzyskano tylko dobrą aktywność deterentną. Podobną tendencję mogliśmy zauważyć dla cieczy jonowych z anionem pelargonowym, które również najslabiej odstraszały postać larwalną i imago (dorosłą) wymienionego szkodnika.

5.5. Monoalkilowe pochodne 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu z anionem [NTF]

5.5.1. Synteza i analiza produktów

Syntezę ILs składających się z kationów 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu i anionu bis(trifluorometylosulfonyl)imidkowego przeprowadzono w dwóch etapach. W pierwszym etapie, w reakcji czwartorzędowania, otrzymano długołańcuchowe prekursorzy będące monoalkilowymi pochodnymi DABCO (**5-9**) zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 4.1.1. W drugim etapie, w reakcji wymiany, uzyskano szereg bis(trifluorometylosulfonyl)imidków 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu (**42-46**) zgodnie ze schematem przedstawionym na rysunku 52 i metodyką w punkcie 4.1.6.



Rys. 52. Schemat otrzymywania bis(trifluorometylosulfonyl)imidku 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu

W etapie wymiany jonowej, czwartorzędowe bromki z podstawnikiem alkilowym od 12 do 18 atomów węgla rozpuszczono w wodzie i dodano sól litową bis(trifluorometylosulfonyl)imidku z 10% nadmiarem. Reakcję prowadzono przez 1 godzinę w temperaturze otoczenia. W celu oczyszczenia produktu mieszaninę ekstrahowano dichlorometanem, a następnie fazę organiczną przemywaną wodą, aż jony bromkowe nie były już wykrywalne po dodaniu roztworu $AgNO_3$. Fazę organiczną osuszone nad bezwodnym siarczanem(VI) sodu i odparowano rozpuszczalnik. Ze względu na brak

rozpuszczalności bromku 1-ikozylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu w wodzie, reakcję przeprowadzono w metanolu. Wytrącony produkt oddzielono od roztworu przez filtrację i przemywano schłodzonym metanolem i wodą, aż jony bromkowe nie były wykrywalne po dodaniu AgNO_3 . Wszystkie produkty suszono pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 45-65°C przez 48 godzin. Otrzymano długołańcuchowe ILs z wysoką wydajnością, powyżej 90%. IL (**46**) z ikozylowym podstawieniem uzyskano z wydajnością aż 93%, co jest unikatowe dla tak długołańcuchowych związków. Otrzymane ciecze jonowe były białymi, krystalicznymi ciałami stałymi o temperaturze topnienia poniżej 100°C, co potwierdziło ich klasyfikację jako ciecze jonowe.. Wydajność syntez, temperatury topnienia oraz przemiany fazowe związków zostały umieszczone w tabeli 24.

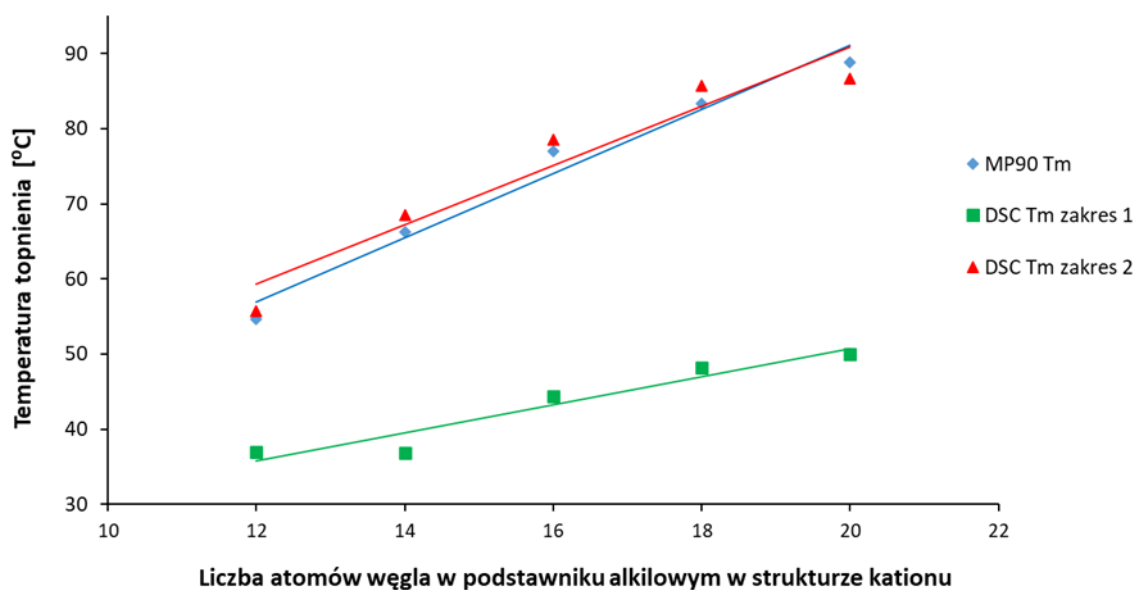
Tabela 24. Monoalkilowe pochodne 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu z anionem [NTF]

IL	Podstawnik alkilowy	Wydajność syntezy [%]	Temperatura topnienia ^a [°C]	DSC	
				T _c ^b [°C]	T _m ^b [°C]
42	C ₁₂ H ₂₅	91	53,8-55,5	39,6	37,0 55,8
43	C ₁₄ H ₂₉	92	66,0-66,4	35,7 54,8	36,9 68,5
44	C ₁₆ H ₃₃	96	76,5-77,6	41,1 63,3	44,4 78,6
45	C ₁₈ H ₃₇	92	82,7-84,1	45,4 73,9	48,2 85,7
46	C ₂₀ H ₄₁	93	88,0-89,7	48,3 78,1	50,0 86,7

^a ocena wizualna T_m na aparacie MP90, ^b temperatura krystalizacji w przebiegu chłodzenia, ^c temperatura topnienia w cyklu grzania

Zaobserwowano, że temperatura topnienia związków (**42-46**) wzrastała wraz z wydłużaniem łańcucha alkilowego, zawierającego parzystą liczbę atomów węgla od C₁₂ do C₂₀ w strukturze kationu, co przedstawiono na rysunku 51. Oprócz wizualnego określenia temperatury topnienia z wykorzystaniem aparatu MP90, przeprowadzono również badania DSC/TGA w celu opisu właściwości termicznych związków. Ciecze jonowe (**42-46**) posiadały złożone charakterystyki cieplne. Zaobserwowano dla wszystkich związków dwie temperatury topnienia i dwie temperatury krystalizacji z wyjątkiem IL (**42**) o najkrótszym łańcuchu alkilowym (C₁₂H₂₅), dla której otrzymano tylko jedną temperaturę krystalizacji. Zjawisko to wskazuje na polimorfizm syntezowanych ILs, charakterystyczny dla anionu [NTF]^[142,143]. Zakres wyższych temperatur topnienia jest zbliżony do wyników uzyskanych

na aparacie do pomiaru T_m . Pierwszy zakres temperatur topnienia jest niższy i pozostaje liniowy wraz ze wzrostem węgla w łańcuchu alkilowym, jak pokazano na rysunku 53. W niniejszych badaniach potwierdzono krystaliczność związków oraz brak temperatury zeszklenia, więc można w pełni stwierdzić, że nie są to ciecze jonowe w temperaturze pokojowej (RTILs).



Rys. 53. Wpływ liczby atomów węgla w podstawniku alkilowym na temperaturę topnienia ILs (42-46)

Badania TGA związków (42-46) opisano w tabeli 25. Wszystkie ILs wykazują wysoką stabilność termiczną. Temperatura, w której wystąpił ubytek masy 1% dla uzyskanych ILs, wynosiła około 340°C. Utrata masy 5% i 50% pojawiła się odpowiednio w 355 i 392°C. Różnice w długości łańcucha alkilowego w kationie nie miały istotnego wpływu na temperaturę rozkładu termicznego. Zwiększenie liczby atomów węgla w łańcuchu alkilowym od C₁₂ do C₂₀ powodowało zmianę stabilności termicznej poniżej 4°C dla każdego parametru T_{0,01}, T_{0,05} lub T_{0,5}.

Tabela 25. Stabilność termiczna bis(trifluorometylosulfonylo)imidków 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu (**42-46**)

IL	T _{0.01} ^a [°C]	T _{0.05} ^b [°C]	T _{0.5} ^c [°C]
42	339,4	354,2	391,3
43	339,1	355,3	390,8
44	340,4	354,9	392,3
45	338,1	353,4	392,4
46	337,1	356,4	394,3

^a temperatura, w której nastąpił ubytek masy o 1%, ^b temperatura, w której nastąpił ubytek masy o 5%, ^c temperatura, w której nastąpił ubytek masy o 50%

Wszystkie produkty zawierały mniej niż 400 ppm wody, co oznaczono metodą Karla Fischera. Strukturę długołańcuchowych ILs opartych na monoczwartorzędowych kationach DABCO i anionach [NTF] potwierdzono widmami ¹H, ¹³C i ¹⁹F NMR. Pomiary wykonano w deuterowanym DMSO. W celach porównawczych w aneksie także przedstawiono opis widma dla prekursora IL. Nie zaobserwowano istotnych różnic w przesunięciach sygnałów ¹H NMR prekursora z 14 atomami węgla w podstawniku w kationie (**6**) i cieczy jonowej (**43**) o tej samej długości łańcucha alkilowego.

W widmach protonowych ILs można było zaobserwować sygnały od grup CH₂ obecnych w strukturze bicyklicznego kationu: CH₂ przy trzeciorzędowym atomie azotu przy wartości σ [ppm] = 3,0 (t, 6H), a przy czwartorzędowym atomie azotu przy wartości około σ [ppm] = 3,2-3,3 (t, 6H). Natomiast w widmach węglowych oprócz charakterystycznych sygnałów pochodzących ze struktur alkilowych pochodnych DABCO kationów, mogliśmy również zaobserwować cztery sygnały od atomów węgla występujących w anionach, co jest zgodne z literaturą.^[144] Oprócz rutynowo stosowanych przesunięć chemicznych NMR, do potwierdzenia struktury ILs wykorzystano także jądro fosforu - ¹⁹F NMR. Sygnały na widmach ¹⁹F NMR mieściły się w zakresie. wartości σ [ppm] = (-78,8) - (-78,3). Opisy widm NMR są zawarte w aneksie.

W celu potwierdzenia reakcji wymiany anionów (drugi etap syntezy) oraz obecności odpowiednich grup funkcyjnych wykonano spektroskopię FT-IR. Porównano absorbancje widm w podczerwieni dla bis(trifluorometylosulfonylo)imidku litu ([Li][NTF]), bromku 1-tetradecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu (**6**) i bis(trifluorometylosulfonylo)imidku 1-tetradecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu (**43**), co zestawiono na rysunku 54. W przypadku IL i bromku odnotowano standardowe wibracje pochodzące od grup

CH₂ i CH₃. Dla IL i [Li][NTF] wystąpiły charakterystyczne drgania rozciągające pochodzące od wiązań C-F o wartościach ok. 1190 cm⁻¹ oraz wiązania O=S=O przy wartościach ok. 1130, 1325 i 1350 cm⁻¹. Dla wszystkich związków chemicznych wystąpił sygnał z wiązań C-N lub N-S-N o wartości około 1055 cm⁻¹. Wartości drgań były zgodne z danymi literaturowymi dla drgań charakterystycznych grup funkcyjnych w kationach^[145] i anionach^[146].

Wykonano analizę elementarną CHN cieczy jonowych, która potwierdziła ich czystość. Zestawienie wyników analizy elementarnej zostało przedstawione w aneksie.

Aby określić potencjał aplikacyjny otrzymanych związków, przeprowadzono test rozpuszczalności w 10 rozpuszczalnikach o różnym indeksie polarności Snydera. Wyniki testów rozpuszczalności przedstawiono w tabeli 26.

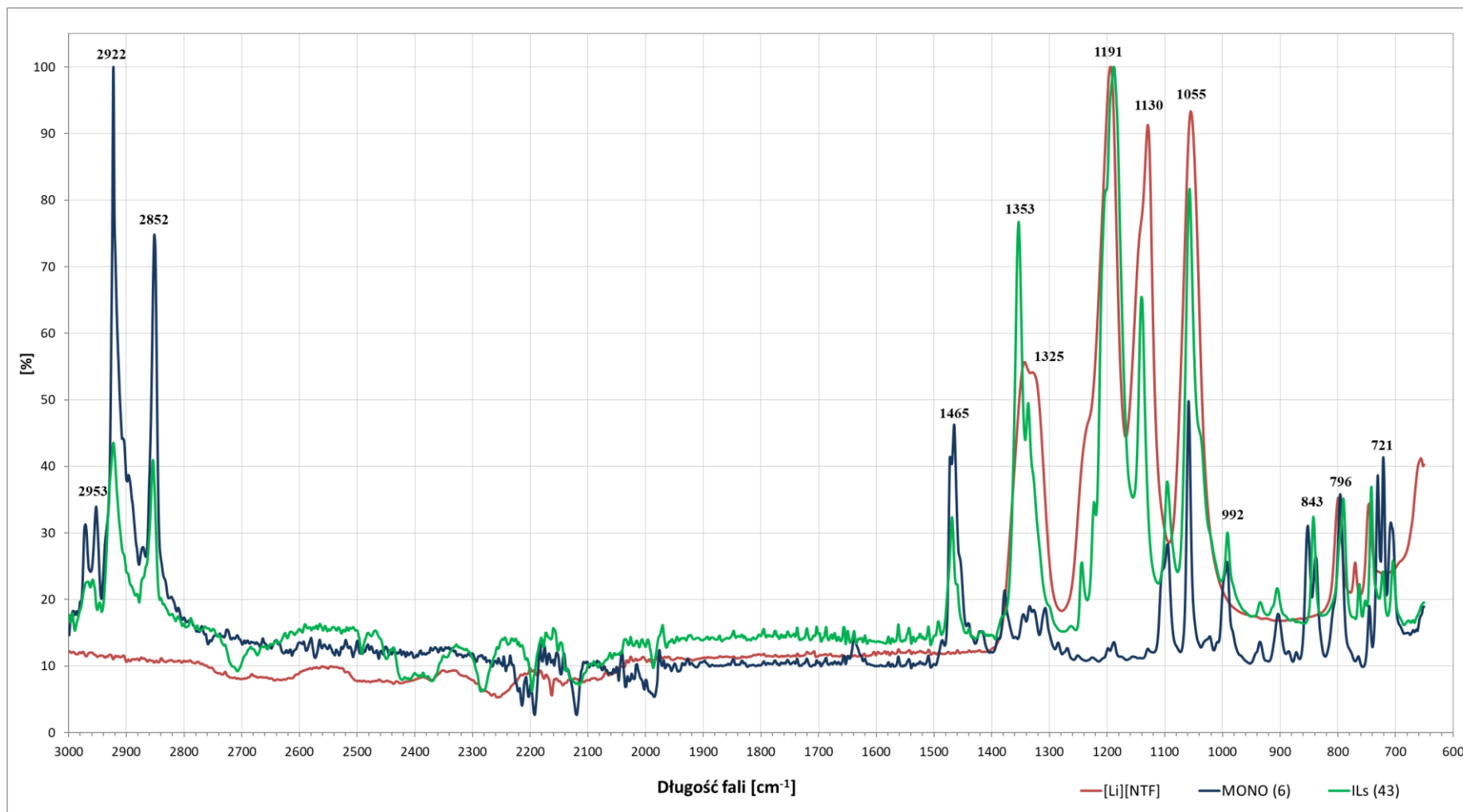
Tabela 26. Rozpuszczalność bis(trifluorometylosulfonylo)imidków 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu^a

IL	Woda ^b	Metanol	DMSO	Acetonitryl	Aceton	Chloroform	Propan-2-ol	Octan etylu	Toluen	Heksan
Indeks Snydera ^[130]	9,0	6,6	6,5	6,2	5,4	4,4	4,3	4,3	2,3	0,0
[Li][NTF]	+	+	+	+	+	-	+	+	-	-
42	-	+	+	+	+	+	+	+	+	±
43	-	+	+	+	+	+	+	+	+	-
44	-	+	+	+	+	+	+	+	+	-
45	-	+	+	+	+	+	+	+	+	-
46	-	+	+	+	+	+	+	+	+	-

^a całkowita rozpuszczalność (+), ograniczona rozpuszczalność (±), brak rozpuszczalności (-),

^b szare zaznaczenie - rozpuszczalniki protyczne

Substrat wyjściowy [Li][NTF] był całkowicie rozpuszczalny we wszystkich testowanych rozpuszczalnikach za wyjątkiem chloroformu, toluenu i heksanu. Otrzymane ILs (**42-46**), w porównaniu z bis(trifluorometylosulfonylo)imidkiem litu, nie rozpuszczały się w wodzie. Ponadto ILs były rozpuszczalne we wszystkich testowanych rozpuszczalnikach oprócz heksanu.



Rys. 54. Porównanie widm FT-IR dla bis(trifluorometylosulfonylo)imidku litu ([Li][NTF]), bromku 1-tetradecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu (**6**) i bis(trifluorometylosulfonylo)imidku 1-tetradecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu (**43**).

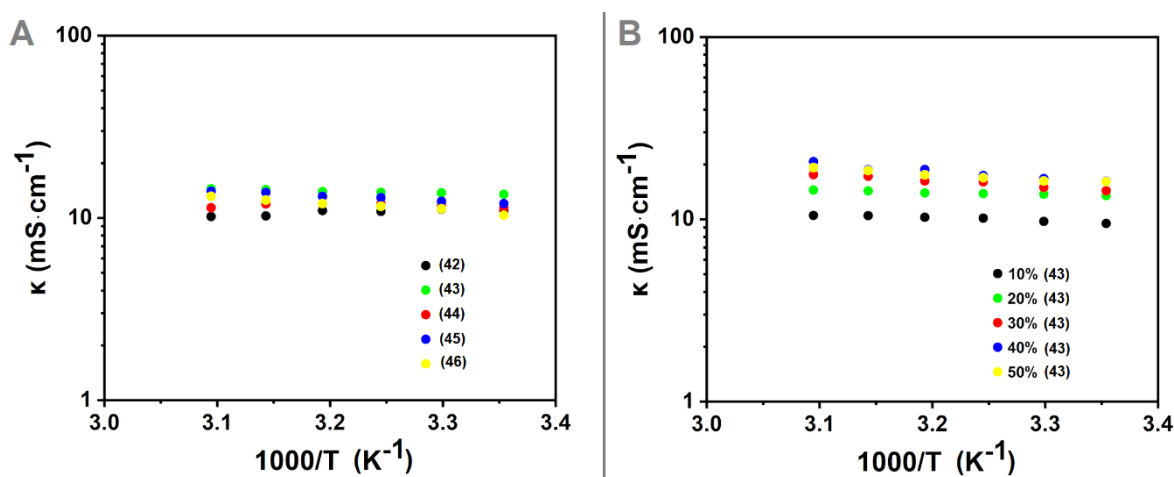
5.5.2. Aktywność elektrochemiczna

W celu określenia aktywności elektrochemicznej przeprowadzono badania zgodnie z procedurą opisaną w pkt. 4.2.8.

Przewodnictwo ILs (**42-46**) wahało się od $10 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ w 25°C do $18 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ w 50°C , co przedstawiono na rysunku 55 (A). Podobny zakres odnotowano w przypadku cieczy jonowych na bazie imidazolu z anionem bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowym^[147].

Na uzyskane wartości przewodnictwa miała wpływ długość podstawienia alkilowego w strukturze kationu. ILs o stosunkowo krótkich łańcuchach alkilowych wykazywały wzrastającą przewodność, zwłaszcza (**43**). Natomiast łańcuch ikozyłowy zmniejszał przewodnictwo jonowe ze względu na upośledzoną ruchliwość dużych jonów. Dla pośrednich długości grup alkilowych zauważono dość płaską zależność przewodnictwa od temperatury.

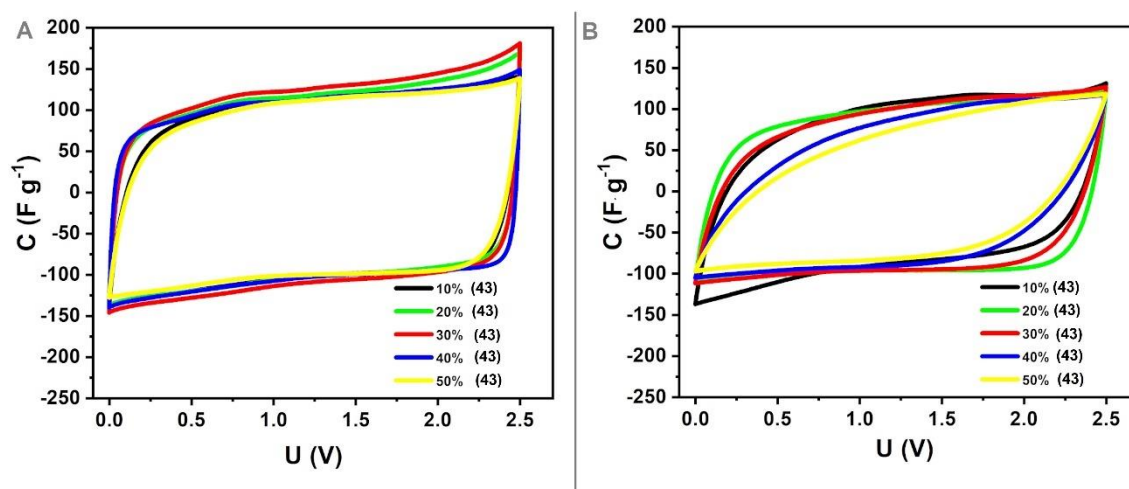
Dla związku (**43**), który wykazywał stabilne wartości przewodnictwa, wykonano badania sprawdzające zależność termiczną przewodności roztworów o różnych stężeniach w acetonitrylu. Przewodność elektrolitu wzrastała, aż do uzyskania 40% stężenia roztworu IL, co możemy zobaczyć na rysunku 55 (B). Wyższe stężenie roztworów IL nie powodowało dalszego wzrostu przewodności, a nawet można było zaobserwować nieznaczny spadek wartości.



Rys. 55. Przewodnictwo jonowe ILs (**42-46**) (A) i roztworów IL (**43**) (B) w zależności od odwrotnej temperatury

W literaturze opisano, że kondensatory z elektrolitami IL[NTF]/acetonitryl pracują bardzo stabilnie do napięcia 2,5 V, więc wartość ta została ustalona jako górna granica

cyklu.^[148] Wyniki pomiarów elektrochemicznych z dwuelektrodowych pomiarów ogniwa przedstawiono na rysunku 56. Przy umiarkowanej szybkości skanowania potencjału ($10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$), mikroporowate elektrody węglowe nasączone elektrolitami wykazywały prostokątne cykliczne woltamogramy bez znaczącej różnicy w zachowaniu (A), co by potwierdzało dobre właściwości pojemnościowe wszystkich testowanych kondensatorów elektrochemicznych. Jednak przy większej szybkości skanowania wynoszącej $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (B) zaobserwowano odchylenie od typowego kształtu prostokąta, prawdopodobnie ze względu na opór ruchu jonów wewnątrz porowatości węgla, który jest najbardziej widoczny przy wyższych stężeniach IL.



Rys. 56. Pomiary woltamperometrii cyklicznej w układzie dwuelektrodowym przy $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (A) i $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (B)

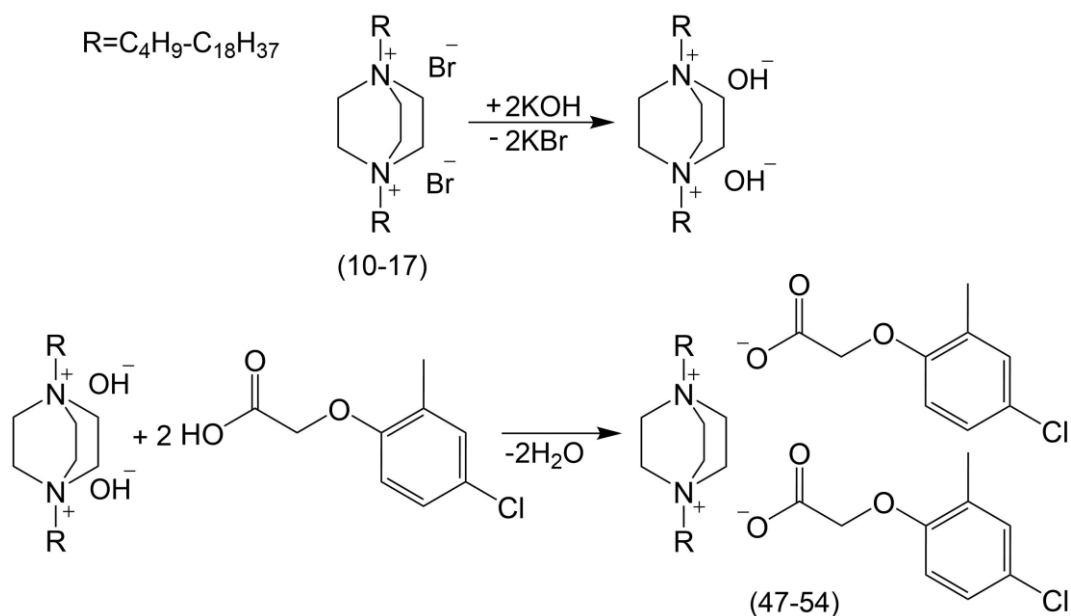
W toku badań oszacowano sprawność procesu ładowania/rozładowania przy $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$. Obliczona sprawność kulombowska wyniosła 97% dla kondensatora elektrochemicznego z 20% roztworem IL (43) jako elektrolit i 98% dla układu opartego na 50% stężeniu IL (43) w elektrolicie. Układ z 20% IL (43) w elektrolicie charakteryzował się bardzo dobrą stabilnością podczas cykli ładowania/rozładowania galwanostaticznego przy $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$. Po 5000 cykli utrata pojemności wyniosła tylko 27% początkowej pojemności rozładowania, co uczyniło ten kondensator elektrochemiczny praktycznym urządzeniem do magazynowania energii.

5.6. Dialkylowe pochodne 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu z anionami [MCPA]

5.6.1. Synteza i analiza produktów

Ciecze jonowe zawierające 1,4-dialkilo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktan jako kation z dwoma dodatnio naładowanymi atomami azotu i dwa aniony pochodzące od kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego (MCPA) otrzymano w wyniku trzyetapowej syntezy. W pierwszym kroku uzyskano dialkylowe prekursorsy w reakcji podwójnego czwartorzędowania diaminy DABCO zgodnie z opisem w pkt. 4.1.2. W drugim etapie jony bromkowe wymieniono na jony wodorotlenowe mieszając w metanolu dibromek 1,4-dialkilo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu i wodorotlenek potasu w stosunku molowym 1:2. Reakcje prowadzono w temperaturze otoczenia przez 60 minut. W trzecim etapie otrzymany diwodorotlenek organiczny zobojętniono kwasem 4-chloro-2-metylofenoksyoctowym w stosunku molowym wodorotlenek do kwasu 1:2. Środowiskiem reakcji był metanol, a odczyn mieszaniny kontrolowano z zastosowaniem papierków wskaźnikowych. Reakcję prowadzono w temperaturze otoczenia przez 60 minut. Następnie, po odparowaniu rozpuszczalnika produkt oczyszczano bezwodnym acetonem lub mieszaniną bezwodnego acetonu z bezwodnym metanolem w stosunku od 50:1 do 4:1 (v/v). Wytrącony osad nieorganiczny odsączono i odparowano rozpuszczalniki. Produkty suszono w temperaturze 65°C przez 48 godzin pod próżnią.

Dwa ostatnie etapy syntezy przedstawiono na schemacie 57. Procedurę wykonanych czynności opisano w pkt. 4.1.7.



Rys. 57. Schemat otrzymywania di(4-chloro-2-metylofenoksyoctanu) 1,4-dialkilo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu

Wszystkie produkty (**47-54**) otrzymano z wysokimi wydajnościami ($\geq 96\%$). Uzyskane związki miały postać wosku w temperaturze pokojowej. Otrzymane di(4-chloro-2-metylofenoksyoctany) 1,4-dialkilo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu można zakwalifikować do cieczy jonowych dotychczas nieopisanych w literaturze.

Dla dialkilowych cieczy jonowych (**47-54**) nie wykonano miareczkowania ekstrakcyjnego z uwagi na całkowity brak rozpuszczalności całego szeregu w chloroformie. Dodanie innego rozpuszczalnika umożliwiającego rozpuszczalność układu powodowało uzyskiwanie niepowtarzalnych wyników. Czystość związków potwierdzono wykonując analizę elementarną CHN – wartości zmierzone odbiegały od wartości teoretycznych w zakresie maksymalnie $\pm 0,4\%$. Dane przedstawiono w aneksie.

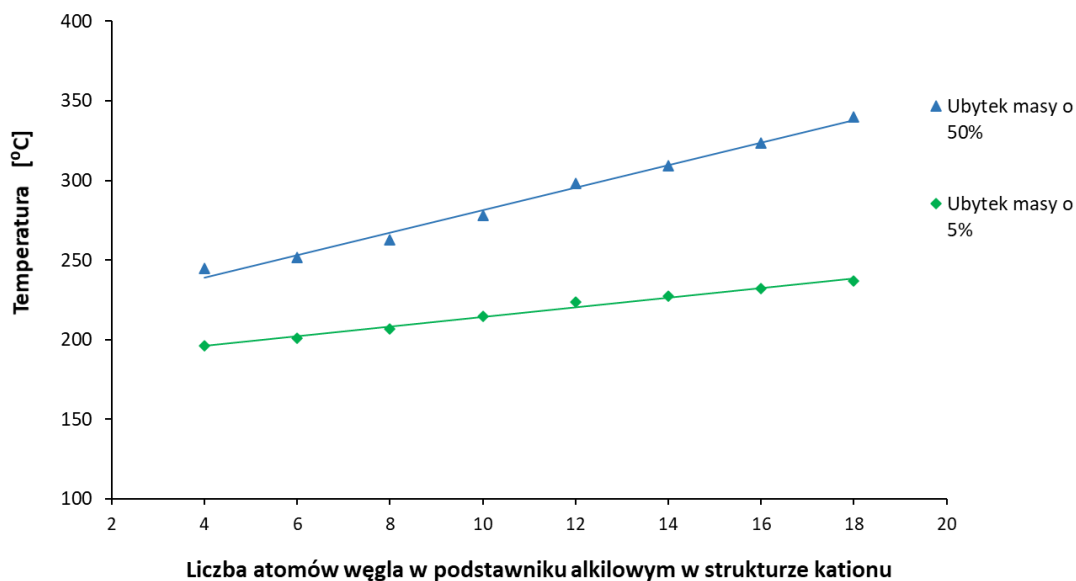
Wydajność reakcji, właściwości termiczne nowych ILs wskazano w tabeli 27.

Tabela 27. Dialkilowe pochodne 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu z anionami [MCPA]

IL	Podstawnik alkilowy	Wydajność syntezy [%]	T _g ^a [°C]	T _{0,05} ^b [°C]	T _{0,5} ^c [°C]
47	C ₄ H ₉	98	20,9	196,3	244,7
48	C ₆ H ₁₃	96	14,3	201,2	251,8
49	C ₈ H ₁₇	96	-5,7	206,5	262,9
50	C ₁₀ H ₂₁	99	-6,1	214,5	278,0
51	C ₁₂ H ₂₅	96	-1,1	223,7	298,2
52	C ₁₄ H ₂₉	98	-2,0	227,6	309,2
53	C ₁₆ H ₃₃	98	-6,8	232,0	323,6
54	C ₁₈ H ₃₇	96	10,6	236,8	339,8

^a temperatura zeszklenia, ^b temperatura, w której nastąpił ubytek masy o 5%, ^c temperatura, w której nastąpił ubytek masy o 50%

Synteżowane ciecze jonowe wykazywały temperaturę zeszklenia w zakresie od około 21°C do -7°C, bez regularnej tendencji. ILs (**47-54**) także charakteryzują się wysoką stabilnością termiczną, która wzrastała liniowo wraz z wydłużaniem łańcucha alkilowego w strukturze kationu co przedstawiono na rysunku 58. W przypadku pomiarów temperatury, w której następował ubytek masy o 5% wzrost długości łańcucha z 4 atomów węgla na 18 atomów powodował zwiększeni stabilności o około 40°C, a w zakresie 50% ubytku masy nawet o około 100°C.



Rys. 58. Wpływ liczby atomów węgla w podstawniku alkilowym na stabilność termiczną ILs (47-54)

Nowe ILs scharakteryzowano za pomocą spektroskopii ^1H i ^{13}C NMR. Opis uzyskanych widm zawarty jest w aneksie.

W przypadku dialkilowych ILs możemy zauważyć sygnał od wszystkich atomów wodoru w strukturze bicyklicznej kationu występujący w jednym obszarze (σ [ppm] = 3,9-4,0 (s, 12H)), są to zbliżone wartości do zakresu odnotowanego na widmach dialkilowych prekursorów w deuterowanym metanolu. Protony z pierwszych grup metylenowych w łańcuchach w otoczeniu czwartorzędowych atomów azotu występują przy przesunięciach σ [ppm] = 3,5–3,6 (m, 4H). Sygnały protonów pochodzące od anionów kwasu MCPA występują w tych samych obszarach co w przypadku monoalkilowych ILs z pojedynczym anionem MCPA.

W rezonansie węglowym wykonanym w deuterowanym metanolu możemy zauważyć sygnał od wszystkich atomów węgla ze struktury bicyklicznej kationu ILs przy wartościach σ [ppm] = 52,2-52,4 (6C). Natomiast sygnał od pierwszych atomów węgla w łańcuchach przy czwartorzędowych atomach azotu w ILs występuje w zakresie wartości σ [ppm] = 66,0-66,1 (2C), co jest zbliżoną wartością w stosunku do sygnałów pochodzących od tych samych atomów węgla w dialkilowych pochodnych DABCO prekursorach.

Dla otrzymanych cieczy jonowych wykonano testy rozpuszczalności w celu dobrania odpowiedniego medium do badań aplikacyjnych, co przedstawiono w tabeli 28. Ciecze jonowe (47-54) całkowicie lub w ograniczonym stopniu rozpuszczały się tylko

w rozpuszczalnikach protycznych tj. metanol i propana-2-ol oraz w acetonie. Związki z podstawieniem dibutylovym (**47**) oraz diheksylovym (**48**) rozpuszczały się w wodzie i acetonitrylu, pozostałe ILs z szeregu nie ulegały rozpuszczeniu w tych mediach. W DMSO nie rozpuszczała się tylko ciecz jonowa z dwoma oktadecylovym łańcuchami węglowymi (**54**). Związki (**47-54**) były całkowicie nierozpuszczalne w chloroformie, octanie etylu, toluenie i heksanie.

Tabela 28. Rozpuszczalność di(4-chloro-2-metylofenoksyoctanów) 1,4-dialkilo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu^a

IL	Woda ^b	Metanol	DMSO	Acetonitryl	Aceton	Chloroform	Propan-2-ol	Octan etylu	Toluen	Heksan
Indeks Snydera ^[130]	9,0	6,6	6,5	6,2	5,4	4,4	4,3	4,3	2,3	0,0
47	+	+	+	+	+	-	±	-	-	-
48	±	+	±	±	+	-	±	-	-	-
49	-	+	±	-	+	-	±	-	-	-
50	-	±	±	-	+	-	±	-	-	-
51	-	±	±	-	+	-	±	-	-	-
52	-	±	±	-	±	-	±	-	-	-
53	-	±	±	-	±	-	±	-	-	-
54	-	±	-	-	±	-	±	-	-	-

^a całkowita rozpuszczalność (+), ograniczona rozpuszczalność (±), brak rozpuszczalności (-),

^b szare zaznaczenie - rozpuszczalniki protyczne

5.6.2. Aktywność biologiczna

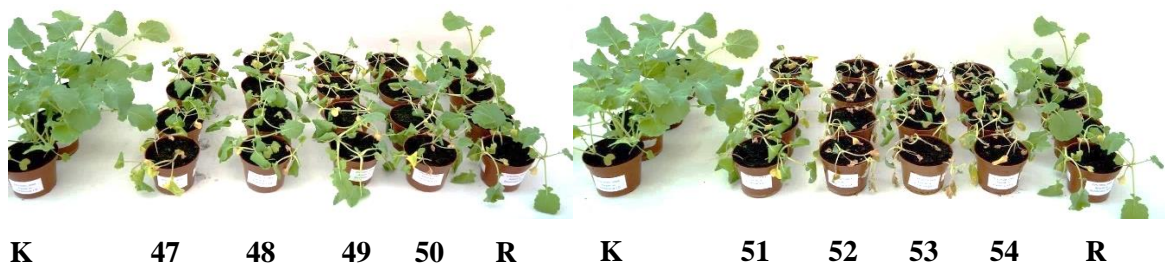
Dla nowych cieczy jonowych (**47-54**) z dwoma anionami herbicydowymi [MCPA] wykonano badania aktywności chwastobójczej zgodnie z procedurą opisaną w punkcie 4.3.1. Do testów wykorzystano pospolicie występujące chwasty w uprawach rolnych takie jak: chaber bławatek (*Centaurea cyanus* L.), rzepak ozimy (*Brassica napus* L.) i komosa biała (*Chenopodium album* L.). Skuteczność działania związków przedstawiono w tabeli 29.

Tabela 29. Skuteczność działania ILs (**47-54**) i preparatu komercyjnego w redukcji chabra bławatka, komosy białej rzepaku ozimego

IL	Redukcja świeżej masy ($\bar{X} \pm Se$) [%]		
	Chaber bławatek	Rzepak ozimy	Komosa biała
47	91,0 ± 1,7	88,8 ± 4,1	98,4 ± 0,3
48	89,9 ± 2,4	75,8 ± 2,7	98,7 ± 0,3
49	93,4 ± 0,1	75,2 ± 6,6	98,3 ± 0,2
50	93,8 ± 1,3	93,2 ± 2,4	97,4 ± 1,0
51	90,3 ± 1,4	85,0 ± 6,5	98,0 ± 0,5
52	92,7 ± 1,3	98,0 ± 0,1	98,9 ± 0,3
53	92,7 ± 0,7	97,1 ± 0,6	98,9 ± 0,1
54	93,4 ± 1,1	97,3 ± 0,3	98,3 ± 0,2
R ^a	89,4 ± 3,5	62,2 ± 19,4	94,8 ± 2,7

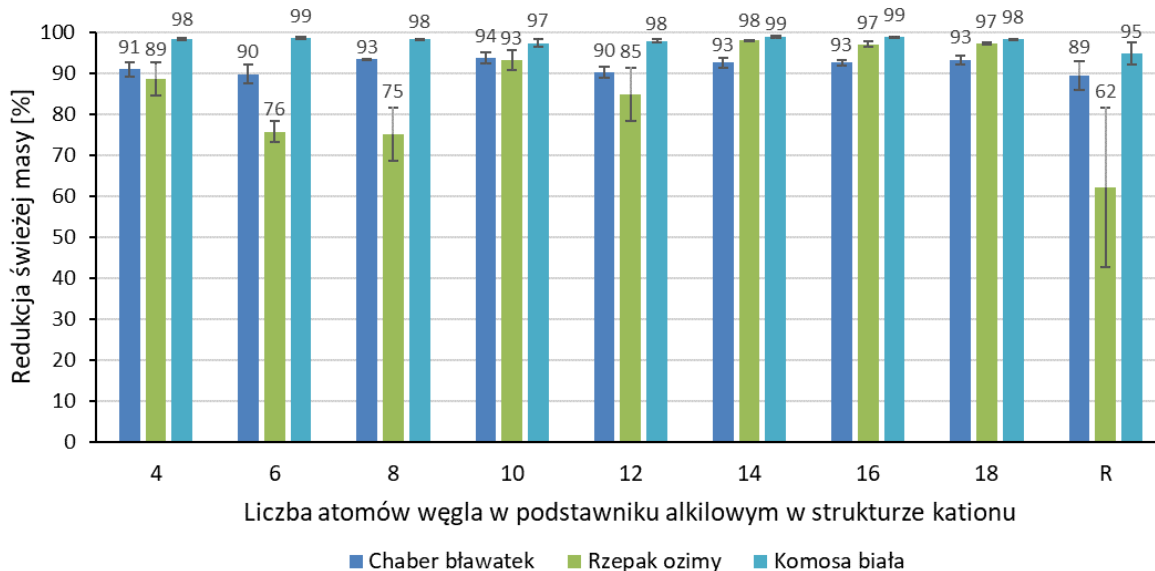
^aR – związek referencyjny: Chwastox Extra 300 SL

Zdjęcia działania środków na rośliny rzepaku ozimego przedstawiono na rysunku 59. Wizualizacji nie pokazano dla wszystkich roślin testowych z uwagi na podobną skuteczność działania związków, a poprzez to zbliżony poglądowy wygląd doniczek z roślinami.

Rys. 59. Wpływ działania ILs (**47-54**) na zwalczanie rzepaku ozimego

Badane ciecze jonowe (**47-54**) wykazywały bardzo dobrą skuteczność działania chwastobójczego przy zastosowaniu niższej dawki substancji czynnej [MCPA] o 500 g/ha w stosunku do dawki rekomendowanej w rolnictwie (900 g/ha). Wszystkie związki działały lepiej niż zastosowany herbicyd komercyjny. Na działanie chwastobójcze wobec chabra bławatka i komosy białej liczba atomów węgla w podstawniku alkilowym w strukturze kationu nie miała wpływu. Natomiast w przypadku rzepaku ozimego lepszą skuteczność wykazywały związki z długołańcuchowymi podstawieniami zawierającymi 14, 16 i 18 atomów węgla (**52-54**). Dla tych ILs uzyskano o nawet o około 35-36% lepszą skuteczność niż zastosowany Chwastox Extra 300 SL (R). Wpływ długości łańcucha alkilowego na redukcję świeżej przedstawiono na wykresie 60.

W przypadku działania związku referencyjnego na rzepak zaobserwowano duży błąd standardowy, który może być spowodowany niejednorodnym działaniem środka lub nierównym podaniem oprysku.



Rys. 60. Wpływ liczby atomów węgla na redukcję świeżej masy roślin dla ILs (47-54)

6. WNIOSKI

1. Prekursory cieczy jonowych otrzymano w wyniku reakcji czwartorzędowania atomu lub atomów azotu w strukturze trzeciorzędowej diaminy - 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu (o nazwie zwyczajowej DABCO) z wykorzystaniem bromków alkilowych zgodnie z mechanizmem substytucji nukleofilowej S_N2 . Dobór odpowiedniego rozpuszczalnika umożliwił selektywną alkilację bicyklicznej cząsteczki DABCO. Łącznie uzyskano 9 monoalkilowych i 8 dialkilowych pochodnych 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu z wydajnościami odpowiednio $\geq 85\%$ i $\geq 72\%$. Syntezowane bromki i dibromki zawierały parzyście od 4 do 20 atomów węgla w podstawniku/podstawnikach alkilowych. Długołańcuchowe monoalkilowe bromki wykazywały aktywność przeciwdrobnoustrojową.
2. W widmie 1H NMR bromku monoalkilowego możemy zauważyć sygnały od atomów wodoru znajdujących się w strukturze bicyklicznej w kolejności: protony w grupach CH_2 przy trzeciorzędowym atomie azotu i CH_2 przy czwartorzędowym atomie azotu. W przypadku widma ^{13}C NMR monoalkilowej pochodnej pierwsze sygnały również pochodzą od atomów węgla przy trzeciorzędowym atomie azotu, następnie przy czwartorzędowym atomie azotu. Dla soli dialkilowej obserwujemy sygnał od wszystkich atomów wodoru w strukturze bicyklicznej przy jednej wartości, co także można zaobserwować dla atomów węgla w „klatkowym” kationie, związane jest to z symetrią struktury kationu.
3. Strukturę uzyskanych związków potwierdzono stosując analizę spektroskopową (1D/2D NMR, IR, MS) oraz analizę elementarną (CHN). Prekursory i ILs scharakteryzowano wykonując pomiary fizykochemiczne tj. rozpuszczalność, miareczkowanie ekstrakcyjne, temperatura topnienia, przemiany fazowe i stabilność termiczna oraz aktywność powierzchniowa.
4. Otrzymano z wysokimi wydajnościami szereg homologiczny 4-chloro-2-metylofenoksyoctanów 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu w wyniku trzy-etapowej syntezy: czwartorzędowanie, wymiana jonowa i zobojętnianie. Ciecz jonowa z szesnastoma atomami węgla w łańcuchu wykazywała najlepszą skuteczność działania przeciwdrobnoustrojowego. Największą wrażliwość na ILs wykazywały bakterie Gram-dodatnie i grzyby. Skuteczność działania cieczy jonowych, w przypadku zwalczania rzepaku ozimego, była zależna od długości podstawnika alkilowego w strukturze bicyklicznego kationu. ILs o podstawieniu od dodecyłowego

do oktadecylowego wykazywały nawet 89% skuteczność w redukcji świeżej masy roślin. Wszystkie badane ciecze jonowe były od 14 do 30% skuteczniejsze w zwalczaniu rzepaku ozimego od komercyjnego herbicydu referencyjnego. Syntezowane nowe związki można zakwalifikować do cieczy jonowych, które wykazują działanie przeciwdrobnoustrojowe i chwastobójcze, co czyni je dwufunkcyjnymi amoniowymi ILs z kationem bicyklicznym.

5. Długołańcuchowe ILs charakteryzowały się bardzo dobrą aktywnością powierzchniową i wraz ze wzrostem wydajności obniżania napięcia powierzchniowego (pC_{20}) zwiększała się skuteczność działania chwastobójczego bicyklicznych monoalkilowych cieczy jonowych z anionem [MCPA]. Ponadto pierwszy raz odnotowano stały wzrost aktywności herbicydowej powyżej 16 atomów węgla w strukturze podstawnika w jonie dodatnim.
6. Przekształcenie kwasu MCPA do postaci jonowej umożliwia rozpuszczalność związków w wodzie, podczas gdy sam kwas MCPA nie jest rozpuszczalny w tym rozpuszczalniku.
7. Przeprowadzone badania przeciwdrobnoustrojowe udowodniły, że wymiana anionu bromkowego na herbicydowy w strukturze ILs z monolalkilowym bicyklicznym kationem, nie obniża aktywności biologicznej badanych związków.
8. Ciecze jonowe z kationem 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu i anionem pochodzącym od kwasu pelargonowego otrzymano w wyniku trzyetapowej syntezy z wysokimi wydajnościami ($\geq 96\%$). Działanie herbicydowe badanych cieczy jonowych zestawiono z aktywnością powierzchniową związków. Dla syntezowanych ILs kąt zwilżania wzrastał wraz z wydłużaniem łańcucha alkilowego, co zmniejszało zwilżalność powierzchni liścia roztworem cieczy jonowej i poprzez to skuteczność chwastobójcza ILs również malała.
9. Cztery związki z szeregu homologicznego monoalkilowych pelargonianów wykazały lepszą aktywność deterentną niż azadirachtyna, wobec dorosłego wołka zbożowego. Bardzo dobre działanie odstraszające również miały związki posiadające od 12 do 18 atomów węgla w podstawniku alkilowym, wobec larw skórka zbożowego. Najwyższą efektywnością chwastobójczą charakteryzowały się ILs, które zawierały 12 i 14 atomów węgla w łańcuchu, wobec komosy białej (94%) i rzepaku ozimego (96%), odpowiednio. Preparat referencyjny zastosowany w tej samej dawce substancji czynnej nie spowodował zmniejszenia świeżej masy roślin w porównaniu z wskazanymi cieczami jonowymi, a nawet powodował wzrost roślin. Otrzymane

- nowe ILs są skuteczne jako herbicydy i środki odstraszające czyli są to dwufunkcyjne ILs z kationem bicyklicznym.
10. Ciecze jonowe z kationem 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu i anionem pochodzącym od popularnie stosowanego słodzika – acesulfamu K otrzymano w wyniku dwuetapowej syntezy z wysokimi wydajnościami ($\geq 91\%$) i czystością ($> 95\%$). Wszystkie ILs były rozpuszczalne w wodzie, metanolu, DMSO, acetonitrylu i acetonie. Ciecze jonowe zawierające w strukturze monoalkilowy kation DABCO i anion pochodzący od acesulfamu K wykazywały zróżnicowane właściwości deterentne. Chrząszcze wołka ryżowego charakteryzowały się największą wrażliwością na działanie ILs. Ponadto IL z heksadecylowym podstawieniem posiadała większą skuteczność odstraszania owadów od azadirachtyny. Najbardziej odpornym na działanie deterentne okazał się trojszyk ulec, dla którego uzyskano tylko dobrą aktywność deterentną. Podobną tendencję mogliśmy zauważyć dla cieczy jonowych z anionem pelargonowym.
 11. Syntezowany szereg bis(trifluorometylosulfonylo)imidków 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu, zawierający parzystą liczbę atomów węgla od 12 do 20 w podstawniku alkilowym w strukturze kationu, wykazywał wysoką stabilność termiczną, a temperatura topnienia krystalicznych związków wynosiła poniżej 100°C i wzrastała liniowo wraz z wydłużaniem łańcucha alkilowego. Długołańcuchowe ILs otrzymano z wysoką wydajnością, powyżej 90%, a IL z ikozyłowym podstawieniem uzyskano nawet z wydajnością aż 93%, co jest unikatowe dla tak długołańcuchowych związków. Układ oparty na 20% stężeniu IL z teradecylowym podstawieniem w elektrolicie charakteryzował się bardzo dobrą stabilnością podczas cykli ładowania/rozładowania galwanostatycznego. Po 5000 cykli utrata pojemności wyniosła tylko 27% początkowej pojemności rozładowania, co uczyniło zastosowany kondensator elektrochemiczny praktycznym urządzeniem do magazynowania energii.
 12. Ciecze jonowe zawierające 1,4-dialkilo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktan jako kation z dwoma dodatnio naładowanymi atomami azotu i dwa aniony pochodzące od kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego (MCPA) otrzymano w wyniku trzyetapowej syntezy. Związki miały postać wosku i możemy je zakwalifikować do cieczy jonowych.
 13. Do testów herbicydowych dialkilowych pochodnych DABCO-ILs wykorzystano pospolicie występujące chwasty w uprawach rolnych takie jak: chaber bławatek (*Centaurea cyanus* L.), rzepak ozimy (*Brassica napus* L.) i komosa biała

(*Chenopodium album* L.). Wszystkie związki działały lepiej niż zastosowany herbicyd komercyjny, wobec wskazanych gatunków roślin. Badane ciecze jonowe wykazywały bardzo dobrą skuteczność działania chwastobójczego przy zastosowaniu niższej dawki substancji czynnej [MCPA] o 500 g/ha w stosunku do dawki rekomendowanej w rolnictwie (900 g/ha).

14. Otrzymano 37 cieczy jonowych, zawierających alkilowe pochodne 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu w strukturach kationów, o szerokim spektrum aplikacyjnym. ILS zawierające anion lub aniony [MCPA] i [PEL] wykazywały właściwości herbicydowe, anion [Ace] lub [Pel] charakteryzowały się działaniem deterentnym, a anion [NTF] nadawał aktywność elektrochemiczną.

7. LITERATURA

- [1] R.D. Rogers, K.R. Seddon, *Science*, **2003**, *302*, 792-793.
- [2] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [3] J. D. Holbrey and K. R. Seddon, *Clean Prod. Proc.*, **1999**, *1*, 223-236.
- [4] D.A. Walsh, S. Goodwin, *Encyclopedia of Interfacial Chemistry, Surface Science and Electrochemistry*, **2018**, 898-907.
- [5] J. P. Hallett, T. Welton, *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 3508-3576.
- [6] J. S. Wilkes, *Green Chem.*, **2002**, *4*, 73-80.
- [7] P. Walden, *Bull. Russian Acad. Sci.*, **1914**, *8*, 405-422.
- [8] J. T. Yoke, J. F. Weiss, G. Tollin, *Innorg. Chem.*, **1963**, *2*, 1210-1212.
- [9] F. H. Hurley, T. P. Wier, *J. Electrochem. Soc.*, **1951**, *98*, 203-206.
- [10] L. A King., A. D. Brown, F. H. Frayer, *Proceedings OAR Research Applications Conference*, **1968**, J-1–J-16.
- [11] J. S. Wilkes., M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 965–967.
- [12] N. V. Plechkova, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, *37*, 123-150.
- [13] T. L. Greaves , C. J. Drummond, *Chem. Rev.*, **2015**, *115*, *20*, 11379–11448.
- [14] J. L. Anderson, R. Ding, A. Ellern, D. W. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, *2*, 593–604.
- [15] A. S. Khan, Z. Man, A. Arvina, M. A. Bustam, A. Nasrullah, Z. Ullah, A. Sarwono, N. Muhammad, *J. Mol. Liq.*, **2017**, *227*, 98-105.
- [16] F. D'Anna, R. Noto, *Eur. J. Org. Chem.*, **2014**, 4201-4223.
- [17] R. A. Patil, M. Talebi, C. Xu, S. S. Bhawal, D. W. Armstrong, *Chem. Mater.*, **2016**, *28*, *12*, 4315–4323.
- [18] J. Pernak, I. Goc, I. Mirska, *Green Chem.*, **2004**, *6*, 323-329.
- [19] Z. Lei, B. Chen, Y-M. Koo, D. R. MacFarlane, *Chem. Rev.*, **2017**, *117*, *10*, 6633–6635.
- [20] B. Kirchner (ed.), *Ionic Liquids, Topics in Current Chemistry*, 1st ed., Springer, Berlin, **2010**.
- [21] J. Pernak, J. Szymanowski, M. Pujanek, S. Kucharski, J. Broniarz, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1979**, *56*, 830-833.
- [22] A. Skrzypczak, B. Brycki, I. Mirska, J. Pernak, *Eur. J. Med. Chem.*, **1997**, *32*, 661-668.
- [23] W. L. Hough, M. Smiglak, H. Rodriguez, R. P. Swatlowski, S. K. Spear, D. T. Daly, J. Pernak, J. E. Grisel, R. D. Carliss, M. D. Soutullo, J. H. Davis Jr, R. D. Rogers, *New J. Chem.*, **2007**, *31*, 1429-1436.
- [24] J. Pernak, A. Syguda, D. Janiszewska, K. Materna, T. Praczyk, *Tetrahedron*, **2011**, *67*, 4838-4844.
- [25] B. Łęgosz, A. Biedziak, T. Klejdysz, J. Pernak, *Chem. Eur. J.*, **2016**, *7(2)*, 217-224.

- [26] L.W. Hough-Troutman, M. Smiglak, S. Griffin, W.M. Reichert, I. Mirska, J. Jodynis-Liebert, T. Adamska, J. Nawrot, M. Stasiewicz, R.D. Rogers, J. Pernak, *New J. Chem.*, **2009**, 33, 26-33.
- [27] W. Stachowiak, T. Rzemieniecki, T. Klejdysz, J. Pernak, M. Niemczak, *New J. Chem.*, **2020**, 44, 7017-7028.
- [28] K. Padaszyński, M. Okuniewski, U. Domańska, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2013**, 52, 18482–18491.
- [29] K. Roy (ed.), *Methods in Pharmacology and Toxicology, Ecotoxicological QSARs*, 1st ed., Springer US, Imprint Humana Press, New York, **2020**.
- [30] E. L. Smith, A. P. Abbott, K. Ryder, *Chem. Rev.* **2014**, 114, 21, 11060–11082
- [31] R. Kohli, K. L. Mittal (ed.), *Developments in Surface Contamination and Cleaning, Removal of Surface Contaminants Using Ionic Liquids*, 6th ed., Elsevier, USA, **2013**.
- [32] U. Domańska, P. Okuniewska, A. Markowska, *Fluid Phase Equilib.*, **2016**, 424, 68–78.
- [33] S. Werner, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, **2010**, 1, 203-230.
- [34] H. Liu, Y. Liu, J. Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, 12, 1685 -1697.
- [35] B. Soares, H. Passos, C. S. R. Freire, J. A. P. Coutinho, A. J. D. Silvestre, M. G. Freire, *Green Chem.*, **2016**, 18, 4582-4604.
- [36] M. A. Henderson, J.S. McIndoe, *Chem. Commun.*, **2006**, 27, 2872-2874.
- [37] M. A. R. Martins, U. Domańska, B. Schröder, J. A. P. Coutinho, S. P. Pinho, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2016**, 4, 2, 548–556.
- [38] S. P. M. Ventura, F. A. e Silva, M. V. Quental, D. Mondal, M.G. Freire, J. A. P. Coutinho, *Chem. Rev.* **2017**, 117, 6984–7052.
- [39] K. Cubova, M. Semelova, M. Nemeč, V. Benes, *Minerals*, **2022**, 12, 11, 1-9.
- [40] J. N. Pendleton, B. F. Gilmore, *Int. J. Antimicrob. Agents*, **2015**, 46, 2, 131-139.
- [41] M. Musiał, E. Zorębski, K. Malarz, M. Kuczak, A. Mrozek-Wilczkiewicz, J. Jacquemin, M. Dzida, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2021**, 9, 7649–7657.
- [42] K. S. Egorova, E. G. Gordeev, V. P. Ananikov, *Chem. Rev.*, **2017**, 117, 7132–7189.
- [43] A. I. Siriwardana, A. A. J. Torriero ed., *Industrial Applications of Ionic Liquids, Electrochemistry in Ionic Liquids*, vol. 2: Applications, Springer International Publishing, Switzerland, **2015**.
- [44] S. Chakraborty, A.C. Newton, *Plant Pathol.*, **2011**, 60, 2–14.
- [45] C. Randall, et al., "Pest Management". *National Pesticide Applicator Certification Core Manual*, 2nd ed., National Association of State Departments of Agriculture Research Foundation, Washington, **2014**.
- [46] V. P. Kalyabina, E. N. Esimbekova, K. V. Kopylova, Va. A. Kratasyuk, *Toxicol. Rep.*, **2021**, 8, 1179-1192.

- [47] J. M. Bonmatin, C. Giorio, V. Girolami, D. Goulson, D. P. Kreutzweiser, C. Krupke, M. Liess, E. Long, M. Marzaro, E. A. D. Mitchell, D. A. Noome, N. Simon-Delso, A. Tapparo, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2015**, 22, 35–67.
- [48] M. Siegwart, B. Graillet, C.B. Lopez, S. Besse, M. Bardin, P.C. Nicot, M. LopezFerber, *Front. Plant Sci.*, **2015**, 6, 1–19.
- [49] T. Praczyk, G. Skrzypczak, *Herbicydy*, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Poznań, **2004**.
- [50] H. Klaaßen, J. Freitag, *Profesjonalny atlas chwastów*, BASF, Niemcy, **2018**.
- [51] <https://ciechagro.pl/pl/produkty/uslugi/substancje-aktywne> (23.04.2022).
- [52] M. Quareshy, J. Prusinska, J. Li, R. Napier, *J. Exp. Bot.*, **2017**, 69, 2, 265-275.
- [53] D. H. Garabrant, *Crit. Rev. Toxic.*, **2002**, 32, 4, 233-257.
- [54] K. Matysiak, K. Adamczewski, *Prog. Plant Prot.*, **2009**, 49, 1810-1816.
- [55] A. W. Woodward, B. Bartel, *Ann. Bot.*, **2005**, 95, 5, 707-735.
- [56] https://ciechagro.pl/files/etykiety/25.10/Chwastox_Extra_300_SL_etykieta_02092021.pdf (23.04.2022).
- [57] R. Kordala-Markiewicz, H. Rodak, B. Markiewicz, F. Walkiewicz, A. Sznajdrowska, K. Materna, K. Marcinkowska, T. Praczyk, J. Pernak, *Tetrahedron*, **2014**, 70, 4784-4789.
- [58] J. Pernak, A. Syguda, K. Materna, E. Janus, P. Kardasz, T. Praczyk, *Tetrahedron*, **2012**, 68, 4267-4273.
- [59] J. Pernak, K. Czerniak, M. Niemczak, Ł. Ławniczak, D. K. Kaczmarek, A. Borkowski, T. Praczyk, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2018**, 6, 2, 2741–2750.
- [60] M. Fukuda, Y. Tsujino, T. Fujimori, K. Wakabayashi, P. Böger, *Pest. Biochem. Physiol.* **2004**, 80, 143–150.
- [61] C. D. S. Tomlin, *The Pesticide Manual, A World Compendium*, 15th ed., British Crop Protection Council: Alton, Hampshire, **2009**.
- [62] G. Carmen, G. Hancu, *Adv. Pharm. Bull.*, **2014**, 4, 2, 511-514.
- [63] https://www.gov.pl/documents/912055/913531/Beloukha_680_EC_zast.prof.pdf (23.04.2022).
- [64] <https://www.belchim.pl/producten/beloukha-680-ec/> (23.04.2022).
- [65] M. Niemczak, T. Rzemieniecki, Ł. Sobiech, G. Skrzypczak, T. Praczyk, J. Pernak, *J. Mol. Liq.*, **2019**, 276, 431-440.
- [66] M. Niemczak, R. Giszter, K. Czerniak, K. Marcinkowska, F. Walkiewicz, *RSC Adv.*, **2015**, 5, 15487-15493.
- [67] A. Syguda, K. Marcinkowska, K. Materna, *RSC Adv.*, **2016**, 6, 63136-63142.
- [68] J. Pernak, K. Czerniak, M. Niemczak, Ł. Chrzanowski, Ł. Ławniczak, P. Fochtman, K. Marcinkowska, T. Praczyk, *New J. Chem.*, **2015**, 39, 5715—5724.

- [69] J. Pernak, M. Niemczak, K. Materna, K. Żelechowski, K. Marcinkowska, T. Praczyk, *RSC Adv.*, **2016**, *6*, 7330-7338.
- [70] O.A. Cojocar, J.L. Shamshina, G. Gurau, A. Syguda, T. Praczyk, J. Pernak, R.D. Rogers, *Green Chem.*, **2013**, *15*, 2110-2120.
- [71] Ł. Ławniczak, A. Syguda, A. Borkowski, P. Cyplik, K. Marcinkowska, T. Praczyk, Ł. Chrzanowski, J. Pernak, *Sci. Total Environ.*, **2016**, *563-564*, 247-255.
- [72] J. Pernak, R. Giszter, A. Biedziak, M. Niemczak, R. Olszewski, K. Marcinkowska, T. Praczyk, *J. Agric. Food Chem.*, **2017**, *65*, 2, 260-269.
- [73] J. Zhu, G. Ding, Y. Liu, B. Wang, W. Zhang, M. Guo, Q. Geng, Y. Cao, *Chem. Eng. J.*, **2015**, *279*, 472-477.
- [74] B. Wang, G. Ding, J. Zhu, W. Zhang, M. Guo, Q. Geng, D. Gou, Y. Cao, *Tetrahedron*, **2015**, *71*, 7860-7864.
- [75] G. Ding, Y. Liu, B. Wang, D. Punyapitak, M. Guo, Y. Duan, J. Li, Y. Cao, *New J. Chem.*, **2014**, *38*, 5590-5596.
- [76] J. Pernak, M. Niemczak, R. Giszter, J. L. Shamshina, G. Gurau, O. A. Cojocar, T. Praczyk, K. Marcinkowska, R.D. Rogers, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2014**, *2*, 2845-2851.
- [77] H. Choudhary, J. Pernak, J. Shamshina, M. Niemczak, R. Giszter, Ł. Chrzanowski, T. Praczyk, K. Marcinkowska, O. A. Cojocar, R. D. Rogers, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2017**, *5*, 6261-6273.
- [78] K. Marcinkowska, A. Łacka, *Biom. Lett.*, **2019**, *56*, 105-116.
- [79] W. Wang, J. Zhu, G. Tang, H. Huo, W. Zhang, Y. Liang, H. Dong, J. Yang, Y. Cao, *New J. Chem.*, **2019**, *43*, 827-833.
- [80] J. Pernak, M. Niemczak, J. L. Shamshina, G. Gurau, G. Głowacki, T. Praczyk, K. Marcinkowska, R.D. Rogers, *J. Agric. Food Chem.*, **2015**, *13*, 3357-3366.
- [81] M. Praczyk, K. Wielgusz, W. Stachowiak, M. Niemczak, J. Pernak, *Open Chem.*, **2020**, *18*, 1282-1293.
- [82] G. Tang, B. Wang, G. Ding, W. Zhang, Y. Liang, C. Fan, H. Dong, J. Yang, D. Kong, Y. Cao, *Sci. Total Environ.*, **2018**, *616-617*, 128-134.
- [83] Ł. Ławniczak, K. Materna, G. Framski, A. Szulc, A. Syguda, *Biodegradation*, **2015**, *26*, 327-340.
- [84] J. Pernak, B. Markiewicz, A. Zgoła-Grześkowiak, Ł. Chrzanowski, R. Gwiazdowski, K. Marcinkowska and T. Praczyk, *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 39751-39754.
- [85] J. Nawrot, J. Harmatha, *Phytochem. Rev.*, **2012**, *11*, 543-566.
- [86] O. Koul, *Crit. Rev. Plant Sci.*, **2008**, *27*, 1-24.
- [87] M. Isman, *Pestic. Outlook*, **2002**, *13*, 152-157.

- [88] C. B. Purrington, B. Thomas ed., *Encyclopedia of Applied Plant Sciences, SECONDARY PRODUCTS / Antifeedant Substances in Plants*, 1140-1145, Elsevier Ltd., USA, **2003**.
- [89] J. Pernak, J. Nawrot, M. Kot, B. Markiewicz, M. Niemczak, *RSC Adv.*, **2013**, 3, 25019-25029.
- [90] L. G. Copping, J. J. Menn, *Pest Manag. Sci.*, **2000**, 56, 651-676.
- [91] S. Kilani-Morakchi, H. Morakchi-Goudjil, K. Sifi, *Front. Agron.*, **2021**, 3, 676208.
- [92] M. Lin, S. Yang, J. Huang, L. Zhou, *Int. J. Mol. Sci.*, **2021**, 22, 13262.
- [93] G. E. Veitch, A. Boyer, S. V. Ley, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 9402-9429.
- [94] S.V. Ley et al., *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 10683-10704.
- [95] D.K. Kaczmarek, K. Czerniak, T. Klejdysz, *Chem. Pap.*, **2018**, 72, 2457-2466.
- [96] J. Pernak, K. Wasiński, T. Praczyk, J. Nawrot, A. Cieniecka-Rosłonkiewicz, F. Walkiewicz, K. Materna, *Sci. China: Chem.*, **2012**, 55, 1532–1541.
- [97] J. Pernak, B. Łęgosz, F. Walkiewicz, T. Klejdysz, A. Borkowski, Ł. Chrzanowski, *RSC Adv.*, **2015**, 5, 65471-65480.
- [98] J. Pernak, B. Łęgosz, T. Klejdysz, K. Marcinkowska, J. Rogowski, D. Kurasiak-Popowska, K. Stuper-Szablewska, *RSC Adv.*, **2018**, 8, 28676 – 28683.
- [99] B. Baghernejad, *Eur. J. Chem.*, **2010**, 1, 54-60.
- [100] S. Oae, B. Hovarth, C. Zalut and R. Harris, *J. Org. Chem.*, **1959**, 24, 1348–1349.
- [101] R. Engel, J. L. I. Rizzo, C. Rivera, M. Ramirez, M. L. Huang, B. Klaritchvrana, J. F. Engel, *Chem. Phys. Lipids*, **2009**, 158, 61–69.
- [102] K. Eller, E. Henkes, R. Rossbacher, H. Höke, *Amines, Aliphatic* w *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [103] J. L. Herman, Y. Wang, E.A. Lilly, T. E. Lallier, B. M. Peters, S. Hamdan, X. Xu, P. L. Fidel Jr. and M. C. Noverr, *Antimicrob. Agents Chemother.*, **2017**, 61, 1-12.
- [104] T. N. Pashirova, S. S. Lukashenko, S. V. Zakharov, A. D. Voloshina, E. P. Zhiltsova, V. V. Zobov, E. B. Souto, L. Ya. Zakharova, *Colloids Surf.*, **2015**, 127, 266–273.
- [105] T. N. Pashirova, E. P. Zhiltsova, R. R. Kashapov, S. S. Lukashenko, A. I. Litvinov, M. K. Kadirov, L. Ya. Zakharova, A. I. Konovalov, *Russ. Chem. Bull. International Edition*, **2010**, 59, 1745–1752.
- [106] T. Lohar, A. Kumbhar, A. Patil, S. Kamat, R. Salunkhe, *Res. Chem. Intermed.*, **2019**, 45, 1639–1651.
- [107] E. A. Burakova and V. N. Silnikov, *Nucleosides, Nucleotides Nucleic Acids*, **2004**, 23, 915–920.
- [108] E. Burakova, N. Kovalev, M. Zenkova, V. Vlassov and V. Silnikov, *Bioorg. Chem.*, **2014**, 57, 127–131.
- [109] R. S. Sreeperebuduru, Z. M. Abid, K. M. Claunch, H.-H.Chen, S. M. McGillivray, E. E. Simanek, *RSC Adv.*, **2016**, 6, 8806–8810.

- [110] E. A. Burakova, I. V. Saranina, N. V. Tikunova, Z. K. Nazarkina, P. P. Laktionov, L. A. Karpinskaya, V. B. Anikin, V. V. Zarubaev, V. N. Silnikov, *Bioorg. Med. Chem.*, **2016**, *24*, 6012–6020.
- [111] L. A. Yarinich, E. A. Burakova, B. A. Zakharov, El. V. Boldyreva, I. N. Babkina, N. V. Tikunova, V. N. Silnikov, *Eur. J. Med. Chem.*, **2015**, *95*, 563–573.
- [112] H. W. VanKoten, W. M. Dlakic, R. Engel, M. J. Cloninger, *Mol. Pharmaceutics*, **2016**, *13*, *11*, 3827–3834.
- [113] T. N. Pashirova, A. S. Sapunova, S. S. Lukashenko, E. A. Burilova, A. P. Lubina, Z. M. Shaihutdinova, T. P. Gerasimova, V. I. Kovalenko, A. D. Voloshina, E. B. Souto, L. Ya. Zakharova, *Int. J. Pharm.*, **2020**, *575*, 118953.
- [114] E. Gordon, J.L. Cohen, R. Engel, G. W. Abbott, *Mol. Pharmacol.*, **2006**, *69*, 718–726.
- [115] J. Mayr, S. Grijalvo, J. Bachl, R. Pons, R. Eritja and D. D. Diaz, *Int. J. Mol. Sci.*, **2017**, *18*, 1139–1151.
- [116] A. Ziyaei Halimehjani, V. Barati and M. Karimi, *Synth. Commun.*, **2019**, *49*, 724–734.
- [117] A. Matsumoto, M. Yamamoto, K. Maruoka, *ACS Catal.*, **2022**, *12*, *3*, 2045–2051.
- [118] D. K. Jangid, *Curr. Green Chem.*, **2020**, *7*, *2*, 146–162.
- [119] D.Z. Xu, Y. Liu, S. Shi and Y. Wang, *Green Chem.*, **2010**, *12*, 514–517.
- [120] N. Jamasbi, M. Irankhah-Khanghah, F. Shirini, H. Tajik, M. S. N. Langarudi, *New J. Chem.*, **2018**, *42*, 9016 – 9027.
- [121] A. Ying, Z. Li, J. Yang, S. Liu, S. Xu, H. Yan, Ch. Wu, *J. Org. Chem.*, **2014**, *79*, 6510–6516.
- [122] F. Shirini, M. S. N. Langarudi, N. Daneshvar, M. Mashhadinezhad, N. Nabinia, *J. Mol. Liq.*, **2017**, *243*, 302–312.
- [123] A. Ying, Y. Ni, S. Xu, S. Liu, J. Yang, R. Li, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**, *53*, 5678–5682.
- [124] H. Sahebi, E. Kono, A. Ezabadi, *New J. Chem.*, **2019**, *43*, 13554–13570.
- [125] H. Woolven, C. Gonzalez-Rodriguez, I. Marco, A. L. Thompson, M. C. Willis, *Org. Lett.*, **2011**, *13*, *18*, 4876–4878.
- [126] X. Wang, Y. Wang, B.T. Goldings, E. H. Yu, K. Scott, *Chem. Eng. Trans.*, **2016**, *51*, 121–126.
- [127] B. Fetouhi, B. Haddad, S. A. Brandán, A. Paolone, D. Villemin, M. Boumediene, M. Rahmouni, S. Bresson, *J. Mol. Struct.*, **2021**, *1233*, 130102.
- [128] B. Haddad, S. A. Brandán, B. Fetouhi, M. Boumediene, A. Paolone, D. Villemin, M. Rahmouni, S. Bresson, *J. Mol. Struct.*, **2022**, *1258*, 132682.
- [129] A.I. Vogel, B.S. Furniss, *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, 4th ed., Wiley, John & Sons, New York, **1984**.
- [130] L. R. Snyder, *J. Chromatogr. A*, **1974**, *92*, 223–230.
- [131] A. Piotrowska, A. Syguda, B. Wyrwas, Ł. Chrzanowski and H. J. Heipieper, *Chemosphere*, **2017**, *167*, 114–119.

- [132] J. Nawrot, E. Błoszyk, J. Harmatha, L. Nowotny, B. Drozd, *Acta Entomol. Bohemosolv.*, **1986**, 83, 327-335.
- [133] A. B. Pereiro, A. Rodriguez, M. Blesic, K. Shimizu, J. N. Canongia Lopes, L. P. N. Rebelo, *J. Chem. Eng. Data*, **2011**, 56, 4356–4363.
- [134] R. Sheldon, *Chem. Commun.*, **2001**, 2399–2407.
- [135] A. A. Fannin, D. A. Floreani, L. A. King, J. S. Landers, B. J. Piersma, D. J. Stech, R. L. Vaughn, J. S. Wilkes, J. L. Williams, *J. Phys. Chem.*, **1984**, 88, 2614–2621.
- [136] U. Domanska, E. Bogel-Łukasik, R. Bogel-Łukasik, *Chem. – Eur. J.*, **2003**, 9, 3033–3041.
- [137] A. E. Bradley, C. Hardacre, J. D. Holbrey, S. Johnston, S. E. J. McMath, M. Nieuwenhuyzen, *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 629–635.
- [138] M. J. Rosen, J. T. Kunjappu, *Surfactants and interfacial phenomena*. John Wiley & Sons, **2012**.
- [139] T. Praczyk, P. Kardasz, E. Jakubiak, A. Syguda, K. Materna, J. Pernak, *Weed Sci.*, **2012**, 60, 189–192.
- [140] M. Niemczak, A. Biedziak, K. Czerniak and K. Marcinkowska, *Tetrahedron*, **2017**, 73, 7315–7325.
- [141] J. Łuczak, C. Jungnickel, I. Łącka, S. Stolte, J. Hupka, *Green Chem.*, **2010**, 12, 4, 593-601.
- [142] J. Kotwiński, M. Marzantowicz, M. Leszczynska, A. Gągor, I. Abrahams, F. Krok, *Solid State Ion*, **2019**, 330, 9-16.
- [143] Y. U. Paulechka, G. J. Kabo, A. V. Blokhin, A. S. Shaplov, E. I. Lozinskaya, D. G. Golovanov, K. A. Lyssenko, A. A. Korlyukov, Ya. S. Vygodskii, *J. Phys. Chem. B*, **2009**, 113, 9538–9546.
- [144] R. Nanda, K. Damodaran, *Magn. Reson. Chem.*, **2018**, 56, 62-72.
- [145] R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemie, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7th ed. John Wiley & Sons, Inc., New York, **2005**.
- [146] L. M. Ramenskaya, E.P. Grishina, N.O. Kudryakova, *J. Mol. Liq.*, **2020**, 312, 113368.
- [147] H. Ohno, M. Yoshizawa, *Solid State Ionics*, **2002**, 154-155, 303-309.
- [148] H.J. Xie, B. Gelinas, D. Rochefort, *Electrochem. Commun.*, **2016**, 66, 42-45.

8. STRESZCZENIE

W niniejszej dysertacji doktorskiej zaprojektowano struktury i opisano metodologię otrzymywania nowych cieczy jonowych, zawierających mono- i dialkilowe pochodne 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu jako kationy i wybrane aniony, oraz ich możliwości aplikacyjne.

W części literaturowej pracy omówiono tematykę cieczy jonowych, scharakteryzowano środki ochrony roślin oraz opisano bicykliczną, trzeciorzędową diaminę o nazwie systematycznej 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan (zwyczajowej DABCO) i jej potencjał.

W części doświadczalnej opisano syntezę mono- i dialkilowych czwartorzędowych pochodnych 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu jako prekursorów cieczy jonowych, gdzie krytycznym parametrem był dobór odpowiedniego medium reakcyjnego. Następnie omówiono metody syntezy i oczyszczania cieczy jonowych, które były zależne od zaprojektowanego anionu w strukturze. Z wykorzystaniem uzyskanych prekursorów, zawierających parzyście od 4 do 20 atomów węgla w podstawnikach alkilowych, przeprowadzono reakcję wymiany lub reakcje wymiany i zobojętniania otrzymując szeregi cieczy jonowych. Związki zawierały w strukturze mono- lub dialkilową pochodną DABCO jako kation oraz anion lub aniony pochodzące od kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego i pelargonowego, acesulfamu K oraz bis(trifluorometylosulfonylo)imidku litu. Potwierdzono strukturę oraz czystość uzyskanych związków i zbadano właściwości fizykochemiczne wykonując m. in. rozpuszczalność, miareczkowanie ekstrakcyjne, analizę spektroskopową (1D/2D NMR, IR, MS) oraz analizę elementarną (CHN), temperaturę topnienia, przemiany fazowe i stabilność termiczną oraz aktywność powierzchniową.

W kolejnym etapie zbadano potencjał aplikacyjny otrzymanych cieczy jonowych. Dla związków z anionem/anionami pochodzącymi od kwasu herbicydowego tj. kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego i pelargonowego wykonano badania aktywności chwastobójczej wobec popularnie występujących chwastów w uprawach rolnych m.in. chabra bławatka (*Centaurea cyanus* L.), rzepaku ozimego (*Brassica napus* L.) oraz komosy białej (*Chenopodium album* L.) i porównano z herbicydem referencyjnym. Ciecze jonowe z anionem pelargonowym i acesulfamu poddano badaniom deterentnym, testy przeprowadzono na chrząszczach tj.: wołek zbożowy (*Sitophilus granarius* L.), trojszyk ulec (*Tribolium confusum* Jaqcq.) i wołek ryżowy (*Sitophilus oryzae* L.) oraz na larwach

tj.: skórek zbożowy (*Trogoderma granarium* Ev.) i trojszyk ulec (*Tribolium confusum* Jaqcq.). Dla związków z anionem bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowym sprawdzono własności elektrochemiczne. Dodatkowo dla monoalkilowych pochodnych DABCO z anionem bromkowym oraz 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowym wykonano testy działania przeciwdrobnoustrojowego.

Po przeprowadzeniu badań możliwości aplikacyjnych wyznaczono korelacje pomiędzy strukturą związku, a wykazywanymi właściwościami. Uzyskane wyniki wskazują, iż zaprojektowane i zsyntezowane ciecze jonowe charakteryzują się zaplanowaną aktywnością działania. Ponadto zrealizowane badania udowodniły dwufunkcyjność wielu otrzymanych związków w działaniu biologicznym.

Sumarycznie uzyskano 9 monoalkilowych i 8 dialkilowych pochodnych 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu, stanowiących prekursory ILs oraz 37 cieczy jonowych zawierających w strukturze alkilowe pochodne DABCO jako kationy. Nowe ILs z anionem lub anionami pochodzącymi od kwasów herbicydowych tj. kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego i pelargonowego wykazywały właściwości chwastobójcze, często skuteczniejsze niż komercyjny środek referencyjny. Dodatkowo związki z anionem 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowym posiadały aktywność przeciwdrobnoustrojową. Ciecze jonowe zawierające anion acesulfamu lub pelargonianu charakteryzowały się działaniem deterentnym i w wielu przypadkach wykazywały lepszą aktywność niż jeden z czołowych biopestycydów jakim jest azadirachtyna. Anion bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowy nadawał aktywność elektrochemiczną ILs, co może być wykorzystane w technologiach magazynowania energii.

9. ABSTRACT

This doctoral dissertation describes the structures and methodology of obtaining novel ionic liquids with cations based on the mono- and dialkyl derivatives of 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane and the selected anions, as well as their possible applications.

The literature part discusses the subject of ionic liquids, characterizes plant protection products and describes a bicyclic, tertiary diamine with the systematic name 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (common name DABCO) and its potential.

The experimental part describes the synthesis of mono- and dialkyl quaternary derivatives of 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane as precursors of ionic liquids, where the selection of an appropriate reaction medium was a critical parameter. Then, the methods of synthesis and purification of ionic liquids, that depended on the designed anion in the structure, were discussed. The exchange reaction or the exchange and neutralization reactions were performed using the precursors with an even number of carbon atoms from 4 to 20 in the alkyl substituents, to obtain a series of ionic liquids. The compounds contained a mono- or dialkyl derivative of DABCO as a cation and an anion or anions derived from 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid and pelargonic acid, acesulfame K or lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide in the structure. The structure and purity of the obtained compounds were confirmed and their physicochemical properties were examined by performing solubility, extractive titration, spectroscopic analysis (1D/2D NMR, IR, MS), elemental analysis (CHN), melting point, phase transitions and thermal stability and surface activity.

In the next stage, the application potential of the obtained ionic liquids was examined. The tests of herbicidal activity against commonly occurring weeds in crops were performed for compounds with anion/anions derived from herbicidal acid, i.e. 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid and pelargonic acid. Cornflower (*Centaurea cyanus* L.), oilseed rape (*Brassica napus* L.), and common lambsquarters (*Chenopodium album* L.) were used and compared for testing with the reference herbicide. Ionic liquids with pelargonium and acesulfame anions were subjected to deterrent activity. Tests were carried out on beetles, i.e. granary weevil (*Sitophilus granarius* L.), confused flour beetle (*Tribolium confusum* Jaqcq.), and rice weevil (*Sitophilus oryzae* L.) and on larvae i.e. khapra beetle (*Trogoderma granarium* Ev.) and confused flour beetle (*Tribolium confusum* Jaqcq.). The electrochemical properties were checked for the compounds with the bis(trifluoromethylsulfonyl)imide

anion. Additionally, antimicrobial tests were performed for monoalkyl derivatives of DABCO with bromide and 4-chloro-2-methylphenoxyacetate anion.

Finally, after completing the application research, the correlations between the structure of the compound and the demonstrated properties were determined. The obtained results show that the designed and synthesized ionic liquids are characterized by planned activity. Moreover, the conducted research proved the bifunctionality of many obtained compounds in biological activity.

In total, 9 mono- and 8 dialkyl derivatives of 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane, which are ionic liquids precursors, and 37 ionic liquids containing alkyl derivatives of DABCO as cation were obtained. New ILs with an anion or anions derived from the herbicidal acids: 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid and pelargonic acid showed herbicidal properties, that were often more effective than the commercial reference. Additionally, the compounds with the 4-chloro-2-methylphenoxyacetate anion had antimicrobial activity. Ionic liquids containing acesulfame or pelargonate anion showed deterrent activity and in many cases better activity at all than one of the leading biopesticides, which is azadirachtin. The bis(trifluoromethylsulfonyl)imide anion was responsible for electrochemical activity of ILs, which can be used in energy storage technologies.

ANEKS

Oczyszczanie substratów

Dwa główne substraty wykorzystywane w niniejszych badaniach tj. **DABCO** i **MCPA** zostały dodatkowo oczyszczone w przypadku pracy z surowcem o niższej czystości lub w trakcie odzysku substratu po reakcji, w której był on stosowany z dużym nadmiarem (głównie DABCO).

Oczyszczanie **MCPA** (kwas 4-chloro-2-metylofenoksyoctowy): w pierwszym etapie zanieczyszczony kwas organiczny rozpuszczono w gorącym ksylenie. Następnie odsączono na gorąco nierozpuszczone zanieczyszczenia i tak otrzymany roztwór pozostawiono do ochłodzenia oraz krystalizacji. Wytrącony kwas odfiltrowano i suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 60°C przez 24 godziny.

Oczyszczanie **DABCO** (1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan): początkowo zanieczyszczoną bicykliczną aminę rozpuszczono w gorącym heksanie, a nierozpuszczone zanieczyszczenia oddzielono w procesie filtracji. Tak uzyskany roztwór zatężono oraz pozostawiono do wystudzenia i wytrącenia się kryształów surowca. Następnie oczyszczony odczynnik odfiltrowano i suszono w eksykatorze próżniowym z zastosowaniem silikażelu ze wskaźnikiem przez 24 godziny (sublimacja DABCO w podwyższonej temperaturze).

Spis odczynników

Tabela A1. Wykaz odczynników / materiałów stosowanych podczas realizacji pracy doktorskiej

Lp.	Nazwa odczynnika / materiału	Czystość	Producent	Numer CAS
1.	0,1 M Azotan(V) srebra	n/d	ZTCh*	n/d
2.	1,4-Diazabicyklo[2.2.2]oktan (DABCO)	≥99% / 98%	Sigma Aldrich / Alfa Aesar	280-57-9
3.	1-Bromobutan	99%	Sigma Aldrich	109-65-9
4.	1-Bromodekan	98%	Sigma Aldrich	112-29-8
5.	1-Bromododekan	97%	Sigma Aldrich	143-15-7
6.	1-Bromoheksadekan	97%	Sigma Aldrich	112-82-3
7.	1-Bromoheksan	98%	Sigma Aldrich	111-25-1
8.	1-Bromoikozan	≥97%	Sigma Aldrich	4276-49-7

Lp.	Nazwa odczynnika / materiału	Czystość	Producent	Numer CAS
9.	1-Bromooktadekan	≥97%	Sigma Aldrich	112-89-0
10.	1-Bromooktan	99%	Sigma Aldrich	111-83-1
11.	1-Bromotetradekan	97%	Sigma Aldrich	112-71-0
12.	Acesulfam K	≥99%	Sigma Aldrich	55589-62-3
13.	Aceton	99%	Avantor	67-64-1
14.	Acetonitryl	99,5%	Avantor	75-05-8
15.	Bis(trifluorometylosulfonylo)imidek litu	≥99%	Sigma Aldrich	90076-65-6
16.	Błękit bromofenolowy	100%	Avantor	115-39-9
17.	Chloroform	98%	Avantor	67-66-3
18.	Dichlorometan	99%	Avantor	75-09-2
19.	Dimetylosulfotlenek	99%	Avantor	67-68-5
20.	Etanol	96%	Avantor	64-17-5
21.	Heksan	99%	Avantor	110-54-3
22.	Kwas 4 chloro-2-metylofenoksyoctowy (MCPA)	techn. / 97%	CIECH Sarzyna S.A	94-74-6
23.	Kwas pelargonowy (kwas nonanowy)	96%	Sigma Aldrich	112-05-0
24.	Metanol	99,8%	Avantor	67-56-1
25.	Octan etylu	99,5%	Avantor	141-78-6
26.	Papierki wskaźnikowe pH Duotest	n/d	Macherey-Nagel	n/d
27.	Propan-2-ol	99%	Avantor	67-63-0
28.	Siarczan(VI) sodu	>99%	Sigma Aldrich	7757-82-6
29.	Silikażel ze wskaźnikiem	n/d	LLG Labware	n/d
30.	Tetrafenyloboran sodu	≥99,5%	Sigma Aldrich	143-66-8
31.	Toluen	99,5%	Avantor	108-88-3
32.	Woda demineralizowana	<0,1μS/cm	ZTCh*	n/d
33.	Wodorotlenek potasu	>85%	Avantor	1310-58-3
34.	Wodorotlenek sodu	99%	Avantor	1310-73-2

* Zakład Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej

Opis widm ^1H , ^{13}C , ^{19}F NMR, MS, IR i analiza elementarna CHN

Dla opisu NMR zastosowano następujące skróty: s = singlet, d = dublet, t = triplet, m = multiplet, dd = dublet dubletów.

Bromek 1-butylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu (1)

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{BrN}_2$ ($M_{\text{mol}} = 249,20 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): wartości obliczone (%): C = 48,20; H = 8,49; N = 11,24; wartości zmierzone (%): C = 48,30; H = 8,21; N = 10,90.

Bromek 1-heksylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu (2)

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{BrN}_2$ ($M_{\text{mol}} = 277,25 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): wartości obliczone (%): C = 51,99; H = 9,09; N = 10,10; wartości zmierzone (%): C = 52,30; H = 9,21; N = 9,90.

Bromek 1-tetradecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu (6)

^1H NMR (300 MHz, Metanol- d_4) δ ppm = 0,89 (t, 3H, CH_3 , $J = 6,9$ Hz); 1,28-1,38 (m, 22H, $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$); 1,76-1,83 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$); 3,20 (t, 6H, $\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3$, $J = 7,4$ Hz); 3,26-3,32 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$); 3,43 (t, 6H, $\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3$, $J = 7,4$ Hz).

^{13}C NMR (75 MHz, Metanol- d_4) δ ppm = 14,5; 22,9; 23,8; 27,6[2C]; 30,3; 30,5; 30,6; 30,7; 30,8[3C]; 33,1; 46,2[3C]; 53,5[3C]; 65,8.

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ ppm = 0,86 (t, 3H, CH_3 , $J = 6,9$ Hz); 1,20-1,29 (m, 22H, $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$); 1,61-1,71 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$); 3,04 (t, 6H, $\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$, $J = 7,4$ Hz); 3,24-3,28 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$); 3,37 (t, 6H, $\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$, $J = 7,4$ Hz).

^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ ppm = 13,8; 21,0; 22,0; 25,9; 28,5; 28,7; 28,8; 28,9; 29,0[4C]; 31,2; 44,6[3C]; 51,3[3C]; 63,0.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{BrN}_2$ ($M_{\text{mol}} = 389,47 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): wartości obliczone (%): C = 61,68; H = 10,61; N = 7,19; wartości zmierzone (%): C = 61,60; H = 10,69; N = 7,02.

Dibromek 1,4-dibutylo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu (10)

^1H NMR (400 MHz, Metanol- d_4) δ ppm = 1,05 (t, 6H, 2x CH_3 , $J = 6,8$ Hz); 1,42-1,49 (m, 4H, 2x CH_2CH_3); 1,82-1,90 (m, 4H, 2x $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 3,66-3,70 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}^+\text{CH}_2$); 4,12 (s, 12H, $\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}^+$).

^{13}C NMR (100 MHz, Metanol- d_4) δ ppm = 14,0[2C]; 20,5[2C]; 25,2[2C]; 52,4 [6C]; 66,0[2C].

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{Br}_2\text{N}_2$ ($M_{\text{mol}} = 386,22 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): wartości obliczone (%): C = 43,54; H = 7,83; N = 7,25; wartości zmierzone (%): C = 43,14; H = 8,20; N = 7,23.

Dibromek 1,4-didecylo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu (13)

^1H NMR (400 MHz, Metanol- d_4) δ ppm = 0,90 (t, 6H, 2x CH_3 , $J = 7,0$ Hz); 1,30-1,42 (m, 28H, 2x $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$); 1,85-1,88 (m, 4H, 2x $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$); 3,64-3,68 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}^+\text{CH}_2$); 4,11 (s, 12H, $\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}^+$).

^{13}C NMR (100 MHz, Metanol- d_4) δ ppm = 14,5[2C]; 23,3[2C]; 23,8[2C]; 27,2[2C]; 30,2[2C]; 30,4[2C]; 30,6[4C]; 33,0[2C]; 52,4[6C]; 66,1[2C].

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{26}\text{H}_{54}\text{Br}_2\text{N}_2$ ($M_{\text{mol}} = 554,54 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): wartości obliczone (%): C = 56,31; H = 9,82; N = 5,05; wartości zmierzone (%): C = 56,56; H = 9,93; N = 4,89.

Dibromek 1,4-tetradecylo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu (15)

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ ppm = 0,86 (t, 6H, 2x CH_3 , $J = 6,7$ Hz); 1,25-1,30 (m, 44H, 2x $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$); 1,68-1,74 (m, 4H, 2x $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$); 3,58-3,62 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}^+\text{CH}_2$); 3,99 (s, 12H, $\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}^+$).

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6) δ ppm = 13,8[2C]; 21,3[2C]; 22,0[2C]; 25,5[2C]; 28,4[2C]; 28,6[2C]; 28,7[4C]; 28,9[6C]; 31,2[2C]; 50,2 [6C]; 63,2[2C].

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{34}\text{H}_{70}\text{Br}_2\text{N}_2$ ($M_{\text{mol}} = 666,76 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): wartości obliczone (%): C = 61,25; H = 10,58; N = 4,20; wartości zmierzone (%): C = 61,08, H = 10,41; N = 4,09.

Dibromek 1,4-diheksadecylo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu (16)

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, Metanol- d_4) δ ppm = 0,90 (t, 6H, 2x CH_3 , $J = 6,9$ Hz); 1,28-1,42 (m, 52H, 2x $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$); 1,82-1,85 (m, 4H, 2x $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$); 3,55-3,60 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}^+\text{CH}_2$); 4,00 (s, 12H, $\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}^+$).

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, Metanol- d_4) δ ppm = 14,5[2C]; 23,2[2C]; 23,8[2C]; 25,8[2C]; 27,2[2C]; 30,2[2C]; 30,5[4C]; 30,7[6C]; 30,9[6C]; 33,1[2C]; 52,4 [6C]; 66,3[2C].

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{38}\text{H}_{78}\text{Br}_2\text{N}_2$ ($M_{\text{mol}} = 722,86 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): wartości obliczone (%): C = 63,14; H = 10,88; N = 3,88; wartości zmierzone (%): C = 62,98, H = 10,49; N = 4,02.

4-Chloro-2-metylofenoksyoctan 1-butylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu (18)

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, Metanol- d_4) δ ppm = 1,00 (t, 3H, CH_3 , $J = 7,3$ Hz); 1,35-1,42 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1,66-1,77 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 2,25 (s, 3H, $\text{CC}(\text{CH}_3)=\text{CH}$); 3,14-3,24 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$); 3,35 (t, 6H, $\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3$, $J = 7,5$ Hz); 4,39 (s, 2H, $\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}$); 6,74 (d, 1H, $\text{C}=\text{CHCH}$, $J = 8,6$ Hz); 7,06 (dd, 1H, $\text{CHCH}=\text{C}(\text{Cl})$, $J_{1,2} = 2,7$ Hz, $J_{1,3} = 8,6$ Hz); 7,10 (d, 1H, $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHC}(\text{Cl})$, $J = 2,7$ Hz).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, Metanol- d_4) δ ppm = 14,0; 16,5; 20,8; 24,8; 46,1[3C]; 53,5[3C]; 65,5; 69,1; 113,7; 125,9; 127,2; 130,2; 131,2; 157,2; 176,2.

4-Chloro-2-metylofenoksyoctan 1-heksylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu (19)

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, Metanol- d_4) δ ppm = 0,92 (t, 3H, CH_3 , $J = 6,9$ Hz); 1,33-1,36 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$); 1,71-1,75 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$); 2,25 (s, 3H, $\text{CC}(\text{CH}_3)=\text{CH}$); 3,15-3,23 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$); 3,35 (t, 6H, $\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3$, $J = 7,5$ Hz); 4,40 (s, 2H, $\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}$); 6,74 (d, 1H, $\text{C}=\text{CHCH}$, $J = 8,7$ Hz); 7,06 (dd, 1H, $\text{CHCH}=\text{C}(\text{Cl})$, $J_{1,2} = 2,7$ Hz, $J_{1,3} = 8,7$ Hz), 7,10 (d, 1H, $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHC}(\text{Cl})$, $J = 2,7$ Hz).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, Metanol- d_4) δ ppm = 14,3; 16,6; 22,8; 23,5; 27,2; 32,4; 46,1[3C]; 53,4[3C]; 65,7; 69,0; 113,6; 125,9; 127,2; 130,2; 131,2; 157,2; 176,2.

HRMS (ESI-Q-TOF), (ES^+) dla $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}_2^+$ [m/z] = 197,2012 (obliczone), 197,2014 (zmierzone).

HRMS (ESI-Q-TOF), (ES^-) dla $\text{C}_9\text{H}_8\text{ClO}_3^-$ [m/z] = 199,0167 (obliczone), 199,0166 (zmierzone).

4-Chloro-2-metylofenoksyoctan 1-oktylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu (20)

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, Metanol- d_4) δ ppm = 0,90 (t, 3H, CH_3 , $J = 6,7$ Hz); 1,30-1,35 (m, 10H, $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$); 1,70-1,75 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$); 2,25 (s, 3H, $\text{CC}(\text{CH}_3)=\text{CH}$); 3,14-3,25

(m, 8H, $\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$); 3,35 (t, 6H, $\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3$, $J = 7,4$ Hz); 4,40 (s, 2H, $\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}$); 6,74 (d, 1H, $\text{C}=\text{CHCH}$, $J = 8,7$ Hz); 7,06 (dd, 1H, $\text{CHCH}=\text{C}(\text{Cl})$, $J_{1,2} = 2,7$ Hz, $J_{1,3} = 8,5$ Hz), 7,10 (d, 1H, $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHC}(\text{Cl})$, $J = 2,8$ Hz).

^{13}C NMR (75 MHz, Metanol- d_4) δ ppm = 14,5; 16,6; 22,8; 23,7; 27,5[2C]; 30,2; 32,8; 46,1[3C]; 53,4[3C]; 65,7; 69,0; 113,6; 125,9; 127,2; 130,1; 131,2; 157,2; 176,1.

4-Chloro-2-metylofenoksyoctan 1-decylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu (21)

^1H NMR (300 MHz, Metanol- d_4) δ ppm = 0,89 (t, 3H, CH_3 , $J = 6,8$ Hz); 1,22-1,36 (m, 14H, $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$); 1,70-1,75 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$); 2,25 (s, 3H, $\text{CC}(\text{CH}_3)=\text{CH}$); 3,14-3,25 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$); 3,35 (t, 6H, $\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3$, $J = 7,3$ Hz); 4,39 (s, 2H, $\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}$); 6,74 (d, 1H, $\text{C}=\text{CHCH}$, $J = 8,6$ Hz); 7,06 (dd, 1H, $\text{CHCH}=\text{C}(\text{Cl})$, $J_{1,2} = 2,8$ Hz, $J_{1,3} = 8,6$ Hz), 7,10 (d, 1H, $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHC}(\text{Cl})$, $J = 2,6$ Hz).

^{13}C NMR (75 MHz, Metanol- d_4) δ ppm = 14,5; 16,6; 22,9; 23,8; 27,5; 30,3; 30,4; 30,6[2C]; 33,1; 46,1[3C]; 53,5[3C]; 65,7; 69,0; 113,6; 125,9; 127,2; 130,2; 131,2; 157,2; 176,3.

4-Chloro-2-metylofenoksyoctan 1-dodecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu (22)

^1H NMR (300 MHz, Metanol- d_4) δ ppm = 0,89 (t, 3H, CH_3 , $J = 6,7$ Hz); 1,21-1,35 (m, 18H, $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$); 1,70-1,77 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$); 2,25 (s, 3H, $\text{CC}(\text{CH}_3)=\text{CH}$); 3,13-3,24 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$); 3,34 (t, 6H, $\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3$, $J = 7,2$ Hz); 4,39 (s, 2H, $\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}$); 6,74 (d, 1H, $\text{C}=\text{CHCH}$, $J = 8,8$ Hz); 7,06 (dd, 1H, $\text{CHCH}=\text{C}(\text{Cl})$, $J_{1,2} = 2,5$ Hz, $J_{1,3} = 8,5$ Hz), 7,10 (d, 1H, $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHC}(\text{Cl})$, $J = 2,5$ Hz).

^{13}C NMR (75 MHz, Metanol- d_4) δ ppm = 14,5; 16,6; 22,8; 23,8; 27,5; 27,6; 30,3; 30,5; 30,6; 30,7[2C]; 33,1; 46,1[3C]; 53,4[3C]; 65,7; 69,1; 113,6; 125,9; 127,2; 130,2; 131,2; 157,2; 176,2.

4-Chloro-2-metylofenoksyoctan 1-tetradecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu (23)

^1H NMR (300 MHz, Metanol- d_4) δ ppm = 0,89 (t, 3H, CH_3 , $J = 6,7$ Hz); 1,21-1,34 (m, 22H, $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$); 1,70-1,75 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$); 2,25 (s, 3H, $\text{CC}(\text{CH}_3)=\text{CH}$); 3,14-3,25 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$); 3,34 (t, 6H, $\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3$, $J = 7,5$ Hz); 4,39 (s, 2H, $\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}$); 6,73 (d, 1H, $\text{C}=\text{CHCH}$, $J = 8,5$ Hz), 7,06 (dd, 1H, $\text{CHCH}=\text{C}(\text{Cl})$, $J_{1,2} = 2,8$ Hz, $J_{1,3} = 8,7$ Hz), 7,09 (d, 1H, $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHC}(\text{Cl})$, $J = 2,7$ Hz).

^{13}C NMR (75 MHz, Metanol- d_4) δ ppm = 14,5; 16,6; 22,9; 23,8; 27,5; 27,6; 30,3; 30,5; 30,6; 30,7[2C]; 30,8[2C]; 33,1; 46,1[3C]; 53,4[3C]; 65,7; 69,1; 113,6; 125,9; 127,2; 130,2; 131,2; 157,2; 176,2.

4-Chloro-2-metylofenoksyoctan 1-heksadecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu (24)

^1H NMR (300 MHz, Metanol- d_4) δ ppm = 0,89 (t, 3H, CH_3 , $J = 6,7$ Hz); 1,21-1,34 (m, 26H, $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$); 1,70-1,75 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$); 2,25 (s, 3H, $\text{CC}(\text{CH}_3)=\text{CH}$); 3,13-3,25 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$); 3,35 (t, 6H, $\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3$, $J = 7,5$ Hz); 4,39 (s, 2H, $\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}$); 6,73 (d, 1H, $\text{C}=\text{CHCH}$, $J = 8,5$ Hz); 7,04 (dd, 1H, $\text{CHCH}=\text{C}(\text{Cl})$, $J_{1,2} = 2,8$ Hz, $J_{1,3} = 8,5$ Hz), 7,09 (d, 1H, $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHC}(\text{Cl})$, $J = 2,8$ Hz).

^{13}C NMR (75 MHz, Metanol- d_4) δ ppm = 14,6; 16,6; 22,9; 23,8; 27,5[2C]; 30,3; 30,5; 30,6; 30,7; 30,8[5C]; 33,1; 46,1[3C]; 53,4[3C]; 65,7; 69,0; 113,5; 125,9; 127,2; 130,1; 131,2; 157,2; 176,2.

HRMS (ESI-Q-TOF), (ES^+) dla $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{N}_2^+$ [m/z] = 337,3577 (obliczone), 337,3578 (zmierzone).

HRMS (ESI-Q-TOF), (ES⁻) dla C₉H₈ClO₃⁻ [m/z] = 199,0167 (obliczone), 199,0166 (zmierzone).

4-Chloro-2-metylofenoksyoctan 1-oktadecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu (25)

¹H NMR (300 MHz, Metanol-*d*₄) δ ppm = 0,89 (t, 3H, CH₃, *J* = 6,7 Hz); 1,21-1,34 (m, 30H, CH₂CH₂(CH₂)₁₅CH₃); 1,70-1,76 (m, 2H, CH₂CH₂(CH₂)₁₅CH₃); 2,25 (s, 3H, CC(CH₃)=CH); 3,14-3,25 (m, 8H, CH₂N⁺(CH₂CH₂)₃N); 3,34 (t, 6H, N⁺(CH₂CH₂)₃, *J* = 7,3 Hz); 4,39 (s, 2H, C(O)CH₂O); 6,73 (d, 1H, C=CHCH, *J* = 8,6 Hz); 7,05 (dd, 1H, CHCH=C(Cl), *J*_{1,2} = 2,7 Hz, *J*_{1,3} = 8,6 Hz), 7,09 (d, 1H, C(CH₃)=CHC(Cl), *J* = 2,7 Hz).

¹³C NMR (75 MHz, Metanol-*d*₄) δ ppm = 14,5; 16,6; 22,9; 23,8; 27,5; 27,6; 30,3; 30,5; 30,6[2C]; 30,7; 30,8[6C]; 33,1; 46,1[3C]; 53,5[3C]; 65,8; 69,1; 113,6; 125,9; 127,2; 130,2; 131,2; 157,2; 176,3.

Tabela A2. Analiza elementarna CHN dla 4-chloro-2-metylofenoksyoctanów 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu (18-25)

IL	Wzór chemiczny	Masa molowa [g·mol ⁻¹]	Wartości obliczone [%]			Wartości zmierzone [%]		
			C	H	N	C	H	N
18	C ₁₉ H ₂₉ ClN ₂ O ₃	368,90	61,86	7,92	7,59	61,49	7,56	7,20
19	C ₂₁ H ₃₃ ClN ₂ O ₃	396,95	63,54	8,38	7,06	63,89	8,76	7,38
20	C ₂₃ H ₃₇ ClN ₂ O ₃	425,00	65,00	8,77	6,59	65,41	8,39	6,99
21	C ₂₅ H ₄₁ ClN ₂ O ₃	453,06	66,28	9,12	6,18	66,61	8,89	6,49
22	C ₂₇ H ₄₅ ClN ₂ O ₃	481,11	67,40	9,43	5,82	67,00	9,83	6,01
23	C ₂₉ H ₄₉ ClN ₂ O ₃	509,16	68,41	9,70	5,50	67,99	10,01	5,89
24	C ₃₁ H ₅₃ ClN ₂ O ₃	537,22	69,31	9,94	5,21	69,00	10,36	4,95
25	C ₃₃ H ₅₇ ClN ₂ O ₃	565,27	70,12	10,16	4,96	70,52	10,56	4,56

Pelargonian 1-butylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu (26)

HRMS (ESI-Q-TOF), (ES⁺) dla C₁₀H₂₁N₂⁺ [m/z] = 169,1699 (obliczone), 169,1710 (zmierzone).

HRMS (ESI-Q-TOF), (ES⁻) dla C₉H₁₇O₂⁻ [m/z] = 157,1234 (obliczone), 157,1233 (zmierzone).

Pelargonian 1-heksylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu (27)

¹H NMR (400 MHz, Metanol-*d*₄) δ ppm = 0,88-0,95 (m, 6H, CH₃); 1,25-1,42 (m, 16H, CH₂ w łańcuchach alkilowych); 1,55-1,63 (m, 2H, C(O)CH₂CH₂(CH₂)₅CH₃); 1,75-1,81 (m, 2H, N⁺CH₂CH₂(CH₂)₃CH₃); 2,15 (t, 2H, C(O)CH₂CH₂(CH₂)₅CH₃, *J* = 7,7 Hz); 3,20 (t, 6H, N⁺(CH₂CH₂)₃N, *J* = 7,5); 3,24-3,29 (m, 2H, CH₂N⁺(CH₂CH₂)₃N); 3,41 (t, 6H, N⁺(CH₂CH₂)₃, *J* = 7,5 Hz).

¹³C NMR (100 MHz, Methanol-*d*₄) δ ppm = 14,4; 14,5; 22,8; 23,5; 23,8; 27,2; 27,8; 30,5; 30,7; 30,9; 32,4; 33,1; 39,2; 46,2 [3C]; 53,4 [3C]; 65,7; 182,5.

Pelargonian 1-oktylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu (28)

HRMS (ESI-Q-TOF), (ES⁺) dla C₁₄H₂₉N₂⁺ [m/z] = 225,2325 (obliczone), 225,2338 (zmierzone).

HRMS (ESI-Q-TOF), (ES⁻) dla C₉H₁₇O₂⁻ [m/z] = 157,1234 (obliczone), 157,1236 (zmierzone).

Pelargonian 1-decylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu (29)

¹H NMR (400 MHz, Metanol-*d*₄) δ ppm = 0,89 (t, 6H, CH₃, *J*=6,9); 1,25-1,43 (m, 24H, CH₂ w łańcuchach alkilowych); 1,55-1,63 (m, 2H, C(O)CH₂CH₂(CH₂)₅CH₃), 1,73-1,80 (m, 2H, N⁺CH₂CH₂(CH₂)₇CH₃); 2,17 (t, 2H, C(O)CH₂CH₂(CH₂)₅CH₃, *J*=7,6 Hz); 3,19 (t, 6H, N⁺(CH₂CH₂)₃N, *J*=7,5); 3,22-3,27 (m, 2H, CH₂N⁺(CH₂CH₂)₃N); 3,39 (t, 6H, N⁺(CH₂CH₂)₃, *J*=7,5 Hz).

¹³C NMR (100 MHz, Metanol-*d*₄) δ ppm = 14,6 [2C]; 22,9; 23,8; 27,5 [3C]; 30,3 [2C]; 30,5 [2C]; 30,6; 30,7; 30,8; 33,1 [2C]; 38,5; 46,1 [3C]; 53,4 [3C]; 65,7; 181,7.

Pelargonian 1-dodecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu (30)

¹H NMR (400 MHz, Metanol-*d*₄) δ ppm = 0,89 (t, 6H, CH₃, *J*=3,9 Hz); 1,29-1,39 (m, 28H, CH₂ w łańcuchach alkilowych 1,55-1,63 (m, 2H, C(O)CH₂CH₂(CH₂)₅CH₃), 1,73-1,80 (m, 2H, N⁺CH₂CH₂(CH₂)₉CH₃); 2,17 (t, 2H, C(O)CH₂CH₂(CH₂)₅CH₃, *J*=7,7 Hz); 3,19 (t, 6H, N⁺(CH₂CH₂)₃N, *J*=7,5); 3,22-3,26 (m, 2H, CH₂N⁺(CH₂CH₂)₃N); 3,38 (t, 6H, N⁺(CH₂CH₂)₃, *J*=7,5 Hz).

¹³C NMR (100 MHz, Metanol-*d*₄) δ ppm = 14,5 [2C]; 22,9; 23,8; 27,5; 27,6 [4C]; 30,3; 30,4; 30,5; 30,62 [2C]; 30,7; 30,8 [2C]; 33,1; 38,5; 46,2 [3C]; 53,5 [3C]; 65,8; 181,7.

HRMS (ESI-Q-TOF), (ES⁺) dla C₁₈H₃₇N₂⁺ [m/z] = 281,2951 (obliczone), 281,2965 (zmierzone).

HRMS (ESI-Q-TOF), (ES⁻) dla C₉H₁₇O₂⁻ [m/z] = 157,1234 (obliczone), 157,1235 (zmierzone).

Pelargonian 1-tetradecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu (31)

HRMS (ESI-Q-TOF), (ES⁺) dla C₂₀H₄₁N₂⁺ [m/z] = 309,3264 (obliczone), 309,3274 (zmierzone).

HRMS (ESI-Q-TOF), (ES⁻) dla C₉H₁₇O₂⁻ [m/z] = 157,1234 (obliczone), 157,1235 (zmierzone).

Pelargonian 1-heksadecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu (32)

¹H NMR (400 MHz, Metanol-*d*₄) δ ppm = 0,88-0,91 (m, 6H, CH₃); 1,23-1,39 (m, 36H, CH₂ w łańcuchach alkilowych); 1,55-1,63 (m, 2H, C(O)CH₂CH₂(CH₂)₅CH₃), 1,73-1,80 (m, 2H, N⁺CH₂CH₂(CH₂)₁₃CH₃); 2,15 (t, 2H, C(O)CH₂CH₂(CH₂)₅CH₃, *J*=7,6 Hz); 3,19 (t, 6H, N⁺(CH₂CH₂)₃N, *J*=7,5); 3,22-3,26 (m, 2H, CH₂N⁺(CH₂CH₂)₃N); 3,38 (t, 6H, N⁺(CH₂CH₂)₃, *J*=7,5 Hz).

¹³C NMR (100 MHz, Metanol-*d*₄) δ ppm = 14,6 [2C]; 22,9; 23,8; 27,6 [2C]; 27,8; 30,3; 30,5 [2C]; 30,6; 30,7; 30,9 [8C]; 33,1 [2C]; 39,1; 46,1 [3C]; 53,4 [3C]; 65,7; 182,4.

HRMS (ESI-Q-TOF), (ES⁺) dla C₂₂H₄₅N₂⁺ [m/z] = 337,3577 (obliczone), 337,3585 (zmierzone).

HRMS (ESI-Q-TOF), (ES⁻) dla C₉H₁₇O₂⁻ [m/z] = 157,1234 (obliczone), 157,1231 (zmierzone).

Pelargonian 1-oktadecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu (33)

¹H NMR (400 MHz, Methanol-*d*₄) δ ppm = 0,88-0,91 (m, 6H, CH₃); 1,25-1,39 (m, 40H, CH₂ w łańcuchach alkilowych); 1,55-1,61 (m, 2H, C(O)CH₂CH₂(CH₂)₅CH₃), 1,74-1,81 (m, 2H, N⁺CH₂CH₂(CH₂)₁₅CH₃); 2,15 (t, 2H, C(O)CH₂CH₂(CH₂)₅CH₃, *J*=7,6 Hz); 3,19 (t, 6H, N⁺(CH₂CH₂)₃N, *J*=7,5); 3,22-3,26 (m, 2H, CH₂N⁺(CH₂CH₂)₃N); 3,38 (t, 6H, N⁺(CH₂CH₂)₃, *J*=7,5 Hz).

¹³C NMR (100 MHz, Methanol-*d*₄) δ ppm = 14,6 [2C]; 23,0; 23,9; 27,7 [3C]; 27,9; 30,4; 30,6 [2C]; 30,7 [2C]; 30,8 [3C]; 30,9 [5C]; 31,0; 33,2 [2C]; 39,2; 46,3 [3C]; 53,6 [3C]; 65,9; 182,5.

Tabela A3. Analiza elementarna CHN dla pelargonianów 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu (26-33)

IL	Wzór chemiczny	Masa molowa [g·mol ⁻¹]	Wartości obliczone [%]			Wartości zmierzone [%]		
			C	H	N	C	H	N
26	C ₁₉ H ₃₈ N ₂ O ₂	326,52	69,89	11,73	8,58	69,56	11,54	8,33
27	C ₂₁ H ₄₂ N ₂ O ₂	354,57	71,14	11,94	7,90	71,02	12,15	7,76
28	C ₂₃ H ₄₆ N ₂ O ₂	382,62	72,20	12,12	7,32	72,14	11,98	7,05
29	C ₂₅ H ₅₀ N ₂ O ₂	410,68	73,12	12,27	6,82	73,33	12,01	7,11
30	C ₂₇ H ₅₄ N ₂ O ₂	438,73	73,92	12,41	6,39	73,80	12,10	6,56
31	C ₂₉ H ₅₈ N ₂ O ₂	466,78	74,62	12,52	6,00	74,98	12,37	6,04
32	C ₃₁ H ₆₂ N ₂ O ₂	494,83	75,24	12,63	5,66	75,10	12,42	5,45
33	C ₃₃ H ₆₆ N ₂ O ₂	522,89	75,80	12,72	5,36	75,99	12,44	5,23

Acesulfam 1-butylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu (34)

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ ppm = 0,93 (t, 3H, CH₃, *J* = 7,2 Hz); 1,27-1,33 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂CH₃); 1,62-1,66 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂CH₃); 1,91 (s, 3H, CH₃ Ace), 3,02 (t, 6H, N⁺(CH₂CH₂)₃, *J* = 7,5 Hz); 3,17-3,22 (m, 2H, CH₂N⁺(CH₂CH₂)₃N); 3,29 (t, 6H, N⁺(CH₂CH₂)₃, *J* = 7,5 Hz), 5,30 (s, 1H, H Ace).

¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ ppm = 13,5; 19,4; 23,0; 30,6, 44,6 [3C]; 51,4 [3C]; 63,0; 102,0; 159,7; 167,7.

Acesulfam 1-heksylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu (35)

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ ppm = 0,88 (t, 3H, CH₃, *J* = 7,2 Hz); 1,27-1,29 (m, 6H, CH₂CH₂(CH₂)₃CH₃); 1,62-1,66 (m, 2H, CH₂CH₂(CH₂)₃CH₃); 1,91 (s, 3H, CH₃ Ace), 3,02 (t, 6H, N⁺(CH₂CH₂)₃, *J* = 7,5 Hz); 3,16-3,21 (m, 2H, CH₂N⁺(CH₂CH₂)₃N); 3,28 (t, 6H, N⁺(CH₂CH₂)₃, *J* = 7,5 Hz), 5,30 (s, 1H, H Ace).

¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ ppm = 13,8; 19,4; 20,9, 21,8; 25,5; 30,6; 44,6 [3C]; 51,4 [3C]; 63,2; 102,0; 159,7; 167,8.

Acesulfam 1-dodecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu (38)

¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ ppm = 0,86 (t, 3H, CH₃, *J* = 7,2 Hz); 1,23-1,31 (m, 18H, CH₂CH₂(CH₂)₉CH₃); 1,63-1,67 (m, 2H, CH₂CH₂(CH₂)₉CH₃); 1,91 (s, 3H, CH₃ Ace), 3,02 (t, 6H,

$N^+(\underline{CH_2CH_2})_3$, $J = 7,5$ Hz); 3,19-3,24 (m, 2H, $\underline{CH_2}N^+(\underline{CH_2CH_2})_3N$); 3,32 (t, 6H, $N^+(\underline{CH_2CH_2})_3$, $J = 7,5$ Hz), 5,29 (s, 1H, H Ace).

^{13}C NMR (75MHz, DMSO- d_6) δ ppm = 13,9; 19,4; 21,0; 22,0; 25,4; 25,8; 28,5; 28,7; 28,8; 28,9; 29,0; 31,2; 44,7 [3C]; 51,4 [3C]; 63,1; 102,0; 159,6; 167,8.

Acesulfam 1-heksadecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu (40)

1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ ppm = 0,86 (t, 3H, $\underline{CH_3}$, $J = 6,7$ Hz); 1,18-1,31 (m, 26H, $\underline{CH_2CH_2}(\underline{CH_2})_{13}CH_3$); 1,61-1,67 (m, 2H, $\underline{CH_2CH_2}(\underline{CH_2})_{13}CH_3$); 1,91 (s, 3H, $\underline{CH_3}$ Ace), 3,02 (t, 6H, $N^+(\underline{CH_2CH_2})_3$, $J = 7,4$ Hz); 3,16-3,21 (m, 2H, $\underline{CH_2}N^+(\underline{CH_2CH_2})_3N$); 3,29 (t, 6H, $N^+(\underline{CH_2CH_2})_3$, $J = 7,5$ Hz), 5,29 (s, 1H, H Ace).

^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ ppm = 13,9; 19,4; 21,0; 22,1; 25,9; 28,6; 28,7 [2C]; 28,8; 28,9; 29,0 [2C]; 29,1; 31,3 [3C]; 44,7 [3C]; 51,4 [3C]; 63,2; 102,1; 159,6; 167,8.

Tabela A4. Analiza elementarna CHN dla acesulfamów 1-aliklo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu (34-41)

IL	Wzór chemiczny	Masa molowa [g·mol ⁻¹]	Wartości obliczone [%]			Wartości zmierzone [%]		
			C	H	N	C	H	N
34	C ₁₄ H ₂₅ N ₃ O ₄ S	331,43	50,73	7,60	12,68	50,35	7,31	12,27
35	C ₁₆ H ₂₉ N ₃ O ₄ S	359,48	53,46	8,13	11,69	53,14	7,78	11,31
36	C ₁₈ H ₃₃ N ₃ O ₄ S	387,54	55,79	8,58	10,84	55,98	8,19	10,52
37	C ₂₀ H ₃₇ N ₃ O ₄ S	415,59	57,80	8,97	10,11	57,54	8,61	9,82
38	C ₂₂ H ₄₁ N ₃ O ₄ S	443,64	59,56	9,32	9,47	59,16	9,19	9,52
39	C ₂₄ H ₄₅ N ₃ O ₄ S	471,70	61,11	9,62	8,91	61,46	9,28	8,54
40	C ₂₆ H ₄₉ N ₃ O ₄ S	499,75	62,49	9,88	8,41	62,14	9,56	8,01
41	C ₂₈ H ₅₃ N ₃ O ₄ S	527,80	63,72	10,12	7,96	63,47	9,86	7,62

Bis(trifluorometylosulfonylo)imidek 1-tetradecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu (43)

1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ ppm = 0,86 (t, 3H, $\underline{CH_3}$, $J = 6,9$ Hz); 1,25-1,30 (m, 22H, $\underline{CH_2CH_2}(\underline{CH_2})_{11}CH_3$); 1,61-1,69 (m, 2H, $\underline{CH_2CH_2}(\underline{CH_2})_{11}CH_3$); 3,02 (t, 6H, $N^+(\underline{CH_2CH_2})_3N$, $J = 7,4$ Hz); 3,13-3,18 (m, 2H, $\underline{CH_2}N^+(\underline{CH_2CH_2})_3N$); 3,25 (t, 6H, $N^+(\underline{CH_2CH_2})_3N$, $J = 7,4$ Hz).

^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ ppm = 13,9; 21,0; 22,1; 25,9; 28,5; 28,7; 28,8; 28,9; 29,0 [2C]; 29,1 [2C]; 31,3; 44,7 [3C]; 51,5 [3C]; 63,3; 113,1; 117,4; 121,6; 125,9.

^{19}F NMR (280 MHz, DMSO- d_6) δ ppm = -78,31.

Bis(trifluorometylosulfonylo)imidek 1-ikozylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu (46)

1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ ppm = 0,86 (t, 3H, $\underline{CH_3}$, $J = 6,6$ Hz); 1,19-1,29 (m, 34H, $\underline{CH_2CH_2}(\underline{CH_2})_{17}CH_3$); 1,60-1,68 (m, 2H, $\underline{CH_2CH_2}(\underline{CH_2})_{17}CH_3$); 3,01 (t, 6H, $N^+(\underline{CH_2CH_2})_3N$, $J = 7,3$ Hz); 3,13-3,17 (m, 2H, $\underline{CH_2}N^+(\underline{CH_2CH_2})_3N$); 3,24 (t, 6H, $N^+(\underline{CH_2CH_2})_3N$, $J = 7,3$ Hz).

^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ ppm = 13,8; 21,0; 22,1; 25,9; 28,5; 28,7; 28,8; 28,9; 29,0 [2C]; 29,1 [8C]; 31,3; 44,7 [3C]; 51,5 [3C]; 63,3; 114,7; 117,9; 121,1; 124,3.

^{19}F NMR (280 MHz, DMSO- d_6) δ ppm = -78,76.

Tabela A5. Analiza elementarna CHN dla bis(trifluorometylosulfonylimidków 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu (**42-46**)

IL	Wzór chemiczny	Masa molowa [g·mol ⁻¹]	Wartości obliczone [%]			Wartości zmierzone [%]		
			C	H	N	C	H	N
42	C ₂₀ H ₃₇ F ₆ N ₃ O ₄ S ₂	561,65	42,77	6,64	7,48	42,57	6,48	7,20
43	C ₂₂ H ₄₁ F ₆ N ₃ O ₄ S ₂	589,70	44,81	7,01	7,13	44,68	6,92	6,94
44	C ₂₄ H ₄₅ F ₆ N ₃ O ₄ S ₂	617,75	46,66	7,34	6,80	46,36	7,12	6,59
45	C ₂₆ H ₄₉ F ₆ N ₃ O ₄ S ₂	645,81	48,35	7,65	6,51	48,15	7,47	6,24
46	C ₂₈ H ₅₃ F ₆ N ₃ O ₄ S ₂	673,86	49,91	7,93	6,24	49,69	7,69	5,98

*Di(4-chloro-2-metylofenoksyoctan) 1,4-diheksylo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu (**48**)*

¹H NMR (300 MHz, Metanol-*d*₄) δ ppm = 0,92 (t, 6H, 2x CH₃, *J* = 6,8 Hz); 1,36 (m, 12H, 2x CH₂CH₂(CH₂)₃CH₃); 1,72-1,82 (m, 4H, 2x CH₂CH₂(CH₂)₃CH₃); 2,25 (s, 6H, 2x CC(CH₃)=CH); 3,48-3,53 (m, 4H, CH₂N⁺(CH₂CH₂)₃N⁺CH₂); 3,97 (s, 12H, N⁺(CH₂CH₂)₃N⁺); 4,42 (s, 4H, 2x C(O)CH₂O); 6,73 (d, 2H, 2x C=CHCH, *J* = 8,5 Hz); 7,07 (dd, 2H, 2x CHCH=C(Cl), *J*_{1,2} = 2,7 Hz, *J*_{1,3} = 8,5 Hz); 7,11 (d, 2H, 2x C(CH₃)=CHC(Cl), *J* = 2,4 Hz).

¹³C NMR (75 MHz, Metanol-*d*₄) δ ppm = 14,3 [2C]; 16,6 [2C]; 23,1 [2C]; 23,5 [2C]; 26,7 [2C]; 32,4 [2C]; 52,4 [6C]; 66,1 [2C]; 68,9 [2C]; 113,6 [2C]; 126,0 [2C]; 127,3 [2C]; 130,1 [2C]; 131,3 [2C]; 157,1 [2C]; 176,3 [2C].

*Di(4-chloro-2-metylofenoksyoctan) 1,4-diteradecylo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu (**52**)*

¹H NMR (300 MHz, Metanol-*d*₄) δ ppm = 0,89 (t, 6H, 2x CH₃, *J* = 6,8 Hz); 1,27-1,35 (m, 44H, 2x CH₂CH₂(CH₂)₁₁CH₃); 1,73-1,81 (m, 4H, 2x CH₂CH₂(CH₂)₁₁CH₃); 2,25 (s, 6H, 2x CC(CH₃)=CH); 3,46-3,52 (m, 4H, CH₂N⁺(CH₂CH₂)₃N⁺CH₂); 3,97 (s, 12H, N⁺(CH₂CH₂)₃N⁺); 4,41 (s, 4H, 2x C(O)CH₂O); 6,73 (d, 2H, 2x C=CHCH, *J* = 8,6 Hz); 7,06 (dd, 2H, 2x CHCH=C(Cl), *J*_{1,2} = 2,6 Hz, *J*_{1,3} = 8,5 Hz); 7,10 (d, 2H, 2x C(CH₃)=CHC(Cl), *J* = 2,3 Hz).

¹³C NMR (75 MHz, Metanol-*d*₄) δ ppm = 14,6 [2C]; 16,6 [2C]; 23,1 [2C]; 23,8 [2C]; 27,2 [2C]; 30,2 [2C]; 30,5 [2C]; 30,6 [2C]; 30,7 [2C]; 30,8 [8C]; 33,1 [2C]; 52,2 [6C]; 66,0 [2C]; 69,0 [2C]; 113,5 [2C]; 126,0 [2C]; 127,3 [2C]; 130,1 [2C]; 131,3 [2C]; 157,1 [2C]; 176,4 [2C].

*Di(4-chloro-2-metylofenoksyoctan) 1,4-dioktadecylo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu (**54**)*

¹H NMR (300 MHz, Metanol-*d*₄) δ ppm = 0,89 (t, 6H, 2x CH₃, *J* = 6,7 Hz); 1,27-1,36 (m, 60H, 2x CH₂CH₂(CH₂)₁₅CH₃); 1,68-1,79 (m, 4H, 2x CH₂CH₂(CH₂)₁₅CH₃); 2,25 (s, 6H, 2x CC(CH₃)=CH); 3,42-3,48 (m, 4H, CH₂N⁺(CH₂CH₂)₃N⁺CH₂); 3,93 (s, 12H, N⁺(CH₂CH₂)₃N⁺); 4,40 (s, 4H, 2x C(O)CH₂O); 6,72 (d, 2H, 2x C=CHCH, *J* = 8,5 Hz); 7,06 (dd, 2H, 2x CHCH=C(Cl), *J*_{1,2} = 2,4 Hz, *J*_{1,3} = 8,7 Hz); 7,08 (d, 2H, 2x C(CH₃)=CHC(Cl), *J* = 2,1 Hz).

¹³C NMR (75 MHz, Metanol-*d*₄) δ ppm = 14,6 [2C]; 16,7 [2C]; 23,1 [2C]; 23,8 [2C]; 27,2 [4C]; 30,3 [2C]; 30,6 [4C]; 30,7 [2C]; 30,8 [2C]; 30,9 [12C]; 33,2 [2C]; 52,2 [6C]; 66,0 [2C]; 69,0 [2C]; 113,5 [2C]; 126,0 [2C]; 127,3 [2C]; 130,1 [2C]; 131,2 [2C]; 157,1 [2C]; 176,4 [2C].

Tabela A6. Analiza elementarna CHN dla di(4-chloro-2-metylofenoksyooctanów) 1,4-dialkilo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu (**47-54**)

IL	Wzór chemiczny	Masa molowa [g·mol ⁻¹]	Wartości obliczone [%]			Wartości zmierzone [%]		
			C	H	N	C	H	N
47	C ₃₂ H ₄₆ Cl ₂ N ₂ O ₆	625,62	61,43	7,41	4,48	61,15	7,20	4,58
48	C ₃₆ H ₅₄ Cl ₂ N ₂ O ₆	681,73	63,43	7,98	4,11	63,60	7,69	4,02
49	C ₄₀ H ₆₂ Cl ₂ N ₂ O ₆	737,84	65,11	8,47	3,80	64,98	8,69	3,72
50	C ₄₄ H ₇₀ Cl ₂ N ₂ O ₆	793,95	66,56	8,89	3,53	66,28	8,99	3,42
51	C ₄₈ H ₇₈ Cl ₂ N ₂ O ₆	850,06	67,82	9,25	3,30	67,74	9,19	3,12
52	C ₅₂ H ₈₆ Cl ₂ N ₂ O ₆	906,17	68,92	9,57	3,09	69,00	9,69	3,02
53	C ₅₆ H ₉₄ Cl ₂ N ₂ O ₆	962,28	69,90	9,85	2,91	69,78	9,79	3,00
54	C ₆₀ H ₁₀₂ Cl ₂ N ₂ O ₆	1018,39	70,77	10,10	2,75	70,29	9,94	3,03

Tabela A7. Zestawienie danych IR: DABCO, bromek 1-dodecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2,2,2]oktanu (**5**) i dibromek 1,4-didodecylo-1,4-diazoniabicyklo[2,2,2]oktanu (**14**)

Liczba falowa [cm ⁻¹]	Rodzaj wiązania	Intensywność	Rodzaj drgań	Pochodzenie drgań	Związek
2970/2964 2943/2923 2872	C – H	Silne/Średnie	Rozciągające	Grupa metylenowa	DABCO
1465 1355	C – H	Średnie/Słabe	Zginające	Grupa metylenowa	DABCO
1320	C – N	Średnie	Rozciągające	Grupa aminowa	DABCO
1057	C – N	Silne	Rozciągające	Pierścień bicykliczny	DABCO
993	C – N	Silne	Rozciągające	Grupa aminowa	DABCO
904	C – N	Średnie	Rozciągające	Pierścień bicykliczny	DABCO
835	C – C	Średnie	Rozciągające	Pierścień bicykliczny	DABCO
775 732	C – N	Silne	Rozciągające	Pierścień bicykliczny	DABCO
2972	C – H	Średnie	Rozciągające	Grupa metylova	(5)
2955	C – H	Średnie	Rozciągające	Grupa metylova	(5)
2923	C – H	Silne	Rozciągające	Grupa metylenowa	(5)
2852	C – H	Silne	Rozciągające	Grupa metylenowa	(5)
1465	C – H	Średnie	Zginające	Grupa metylenowa	(5)
1455 1378	C – H	Średnie	Zginające	Grupa metylova	(5)
1350 – 1165	C – H	Słabe	Zginające skręcające i wachlarzowe	Grupy metylenowe	(5)
1189	C – N	Słabe	Rozciągające	Kation bicykliczny	(5)
1090	C – N ⁺ – R	Średnie	Rozciągające	Czwartorzędowa grupa amoniowa z podstawieniem mono	(5)
1057	C – N	Silne	Rozciągające	Kation bicykliczny	(5)
993	C – N	Średnie	Rozciągające	Grupa aminowa (bez podstawienia)	(5)

Liczba falowa [cm ⁻¹]	Rodzaj wiązania	Intensywność	Rodzaj drgań	Pochodzenie drgań	Związek
904	C – N	Średnie	Rozciągające	Kation bicykliczny	(5)
856 836	C – C	Średnie	Rozciągające	Kation bicykliczny	(5)
794	C – N	Średnie	Zginające	Grupa aminowa (bez podstawienia)	(5)
731 721	C – H	Średnie	Zginające wahadłowe	Grupy metylenowe	(5)
2971	C – H	Średnie	Rozciągające	Grupa metylova	(14)
2960	C – H	Średnie	Rozciągające	Grupa metylova	(14)
2919	C – H	Silne	Rozciągające	Grupa metylenowa	(14)
2852	C – H	Silne	Rozciągające	Grupa metylenowa	(14)
1465	C – H	Średnie	Zginające	Grupa metylenowa	(14)
1440 1389	C – H	Średnie	Zginające	Grupa metylova	(14)
1350 – 1165	C – H	Słabe	Zginające skręcające i wachlarzowe	Grupy metylenowe	(14)
1212	C – N	Słabe	Rozciągające	Kation bicykliczny	(14)
1155	2C – N ⁺ – R	Średnie	Rozciągające	Czwartorzędowe grupy amoniowe z podstawieniem di	(14)
1053	C – N	Średnie	Rozciągające	Kation bicykliczny	(14)
930	C – N	Słabe	Rozciągające	Kation bicykliczny	(14)
880 867	C – C	Średnie	Rozciągające	Kation bicykliczny	(14)
848	C – N	Średnie	Zginające	Grupa aminowa (bez podstawienia)	(14)
723	C – H	Średnie	Zginające wahadłowe	Grupy metylenowe	(14)

Tabela A8. Zestawienie danych IR dla kwasu pelargonowego, bromku 1-tetradecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu (**6**) i pelargonianiu 1-tetradecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu (**31**)

Liczba falowa [cm ⁻¹]	Rodzaj wiązania	Intensywność	Rodzaj drgań	Pochodzenie drgań	Związek
2990 – 2500	O – H	Silne (szerokie)	Rozciągające	Grupa hydroksylowa	PEL
2975 (6) 2960	C – H	Średnie	Rozciągające	Grupa metylowa	PEL, (6), (31)
2927	C – H	Silne	Rozciągające	Grupa metylenowa	PEL, (6), (31)
2874	C – H	Słabe	Rozciągające	Grupa metylowa	PEL, (6), (31)
2854	C – H	Silne	Rozciągające	Grupa metylenowa	PEL, (6), (31)
1709	C = O	Silne	Rozciągające	Grupa karbonylowa (dimer)	PEL
1566	O = C – O ⁻	Silne	Rozciągające	Anion karboksylanowy	(31)
1465	C – H	Średnie	Zginające	Grupa metylenowa	PEL, (6), (31)
1413	C – O – H	Średnie	Zginające	Grupa karboksylowa	PEL
1411	O = C – O ⁻	Słabe	Rozciągające	Anion karboksylanowy	(31)
1389	C – H	Średnie/Słabe	Zginające	Grupa metylenowa	(6), (31)
1350 – 1165	C – H	Słabe	Zginające skręcające i wachlarzowe	Grupy metylenowe	PEL, (6), (31)
1286 – 1219	C – O	Średnie	Rozciągające	Grupa karboksylowa	PEL, (6)
1113	C – O	Średnie	Rozciągające	Grupa karboksylowa	PEL
1102	C – N	Średnie	Rozciągające	Czwartorzędowa grupa amoniowa z podstawieniem mono	(6), (31)
1059	C – N	Średnie	Rozciągające	Kation bicykliczny	(6), (31)
992	C – N	Średnie	Rozciągające	Grupa aminowa (bez podstawienia)	(6), (31)
936	O – H	Średnie (szerokie)	Zginające	Grupa hydroksylowa	PEL
854 841	C – C	Średnie	Rozciągające	Kation bicykliczny	(6), (31)
796	C – N	Średnie	Zginające	Grupa aminowa (bez podstawienia)	(6), (31)
731 721	C – H	Średnie	Zginające wahadłowe	Grupy metylenowe	PEL, (6), (31)

Tabela A9. Wartości MIC, MBC i MFC [$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$] dla 4-chloro-2-metylofenoksyoctanów 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2,2,2]oktanu

	Mikroorganizm	MIC/MBC/MFC	18	19	20	21	22	23	24	25	[DDA][Cl]	[Ba][Cl]
Bakterie Gram-dodatnie	<i>Staphylococcus aureus</i>	MIC	> 1000	> 1000	500	62,5	16	1	1	2	< 0,5	< 0,5
		MBC	> 1000	> 1000	1000	62,5	62,5	2	1	2	0,5	1
	<i>Staphylococcus epidermidis</i>	MIC	> 1000	> 1000	1000	62,5	4	< 0,5	< 0,5	1	< 0,5	< 0,5
		MBC	> 1000	> 1000	1000	62,5	4	< 0,5	< 0,5	1	< 0,5	< 0,5
	<i>Bacillus subtilis</i>	MIC	> 1000	> 1000	> 1000	62,5	31	4	2	2	0,5	0,5
		MBC	> 1000	> 1000	> 1000	62,5	62,5	8	2	2	1	1
	<i>Enterococcus faecalis</i>	MIC	> 1000	> 1000	1000	500	31	4	4	4	< 0,5	0,5
		MBC	> 1000	> 1000	1000	500	62,5	8	4	4	< 0,5	1
<i>Micrococcus luteus</i>	MIC	> 1000	> 1000	1000	8	2	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	
	MBC	> 1000	> 1000	1000	16	4	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	
Bakterie Gram-ujemne	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	MIC	> 1000	> 1000	> 1000	1000	500	125	250	1000	8	16
		MBC	> 1000	> 1000	> 1000	> 1000	500	125	250	1000	8	31
	<i>Serratia marcescens</i>	MIC	> 1000	> 1000	> 1000	> 1000	1000	500	250	250	4	4
		MBC	> 1000	> 1000	> 1000	> 1000	1000	500	500	500	8	8
	<i>Proteus vulgaris</i>	MIC	> 1000	> 1000	> 1000	> 1000	250	62,5	16	16	4	8
		MBC	> 1000	> 1000	> 1000	> 1000	250	62,5	16	16	4	16
	<i>Moraxella catarrhalis</i>	MIC	> 1000	> 1000	1000	62,5	4	< 0,5	< 0,5	2	< 0,5	0,5
		MBC	> 1000	> 1000	> 1000	62,5	4	< 0,5	< 0,5	4	< 0,5	1
<i>Escherichia coli</i>	MIC	> 1000	> 1000	> 1000	1000	500	31	16	62,5	1	4	
	MBC	> 1000	> 1000	> 1000	> 1000	500	62,5	16	62,5	1	8	
Grzyby	<i>Rhodotorula rubra</i>	MIC	> 1000	> 1000	> 1000	500	250	62,5	4	2	1	4
		MFC	> 1000	> 1000	> 1000	1000	500	125	8	2	2	8
	<i>Candida albicans</i>	MIC	> 1000	> 1000	> 1000	1000	500	62,5	8	2	2	4
		MFC	> 1000	> 1000	> 1000	1000	500	62,5	8	2	2	4

DOROBK NAUKOWY

W tabeli B1 przedstawiono całościowy dorobek naukowy, a szczegółowe zestawienie prac związanych z niniejszą rozprawą doktorską wskazano pod częścią tabelaryczną.

Tabela B1. Dorobek naukowy

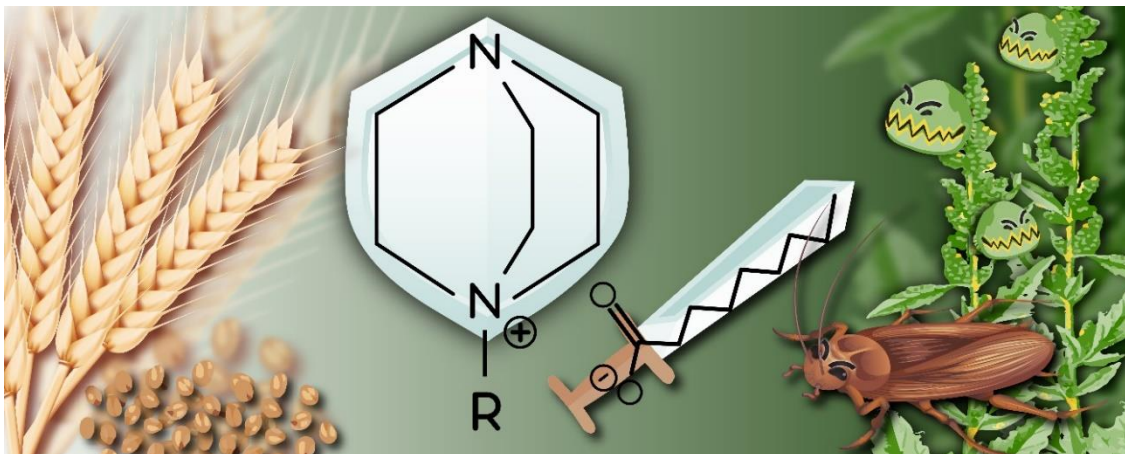
Lp.	Aktywność naukowa	Ilość
1.	Publikacje w czasopismach naukowych	5
2.	Uzyskane patenty krajowe	10
3.	Zgłoszenia patentowe krajowe (czekające na decyzję)	1
4.	Postery na konferencjach krajowych	27
5.	Postery na konferencjach międzynarodowych	6

Publikacje:

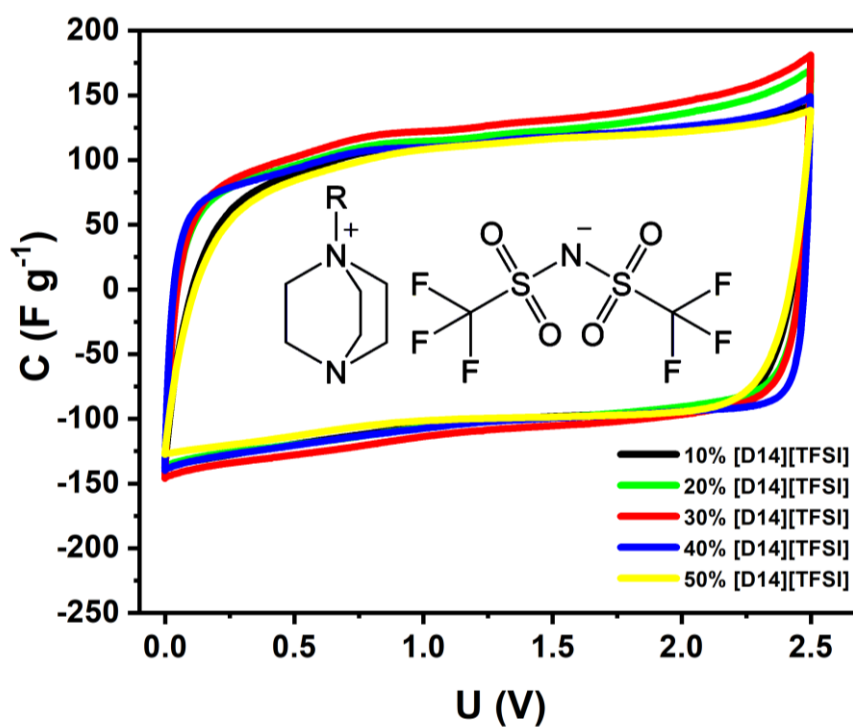
1. **A. Turguła**, K. Materna, D. Gwiazdowska, F. Walkiewicz, K. Marcinkowska, J. Pernak, Difunctional ammonium ionic liquids with bicyclic cations, *New J. Chem.*, **2019**, *43*, 4477-4488, <https://doi.org/10.1039/C8NJ06054A> (IF: 3.29),



2. **A. Turguła**, K. Stęśnik, K. Materna, T. Klejdysz, T. Praczyk, J. Pernak, Third generation ionic liquids with N-alkylated 1,4-diazabicyklo[2.2.2]octane cation and pelargonate anion, *RSC Adv.*, **2020**, *10*, 8653–8663, <https://doi.org/10.1039/D0RA00766H> (IF: 3.36),



3. **A. Turguła**, M. Graś, A. Gabryelczyk, G. Lota, J. Pernak, Long-Chain Ionic Liquids Based on Monoquaternary DABCO Cations and TFSI Anions: Towards Stable Electrolytes for Electrochemical Capacitors, *ChemPlusChem*, **2020**, *85*, 2679-2688, <https://doi.org/10.1002/cplu.202000680> (IF: 2.86).



Uzyskane patenty krajowe:

1. J. Pernak, T. Praczyk, K. Marcinkowska, D. Kaczmarek, K. Stęsik, **A. Turguła**, Herbicydowe ciecze jonowe z kationem bicyklicznym, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako herbicydy, **PL 235895** (02.11.2020 WUP 17/20),
2. G. Lota, M. Graś, A. Gabryelczyk J. Pernak, **A. Turguła**, Kondensator elektrochemiczny, **PL 238999** (25.10.2021 WUP 30/21),
3. **A. Turguła**, T. Klejdysz,, J. Pernak, J. Ratajczak, Słodkie ciecze jonowe z kationem bicyklicznym, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako deterenty pokarmowe, **PL 240030** (07.02.2022 WUP 06/22),
4. **A. Turguła**, T. Klejdysz,, J. Pernak, K. Stęsik, Nowe ciecze jonowe z kationem 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu oraz anionem pochodzenia naturalnego, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako antyfidanty, **PL 240029** (07.02.2022 WUP 06/22),
5. T. Praczyk, J. Pernak, K. Stęsik, **A. Turguła**, Zastosowanie cieczy jonowych z kationem bicyklicznym zawierającym podstawnik alkilowy i anionem kwasu pelargonowego, pochodzenia naturalnego jako nowe nieselektywne środki herbicydowe, **PL 240684** (23.05.2022 WUP 21/22).

Zgłoszenia patentowe krajowe:

1. **A. Turguła**, K. Marcinkowska, T. Praczyk, J. Pernak, Nowe ciecze jonowe składające się z kationu 1,4-dialkilo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu oraz anionów pochodzących od kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego, sposób ich otrzymywania oraz zastosowania jako herbicydy, **P.439333** (26.10.2021).

Postery na konferencjach krajowych:

1. **A. Turguła**, M. Stasiewicz, Ozonowanie herbicydowych cieczy jonowych z anionem 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowym, IX Sympozjum „Czwartorzędowe sole amoniowe i obszary ich zastosowania”, Poznań, 27–29.06.2016 r.,
2. D. Kaczmarek, K. Stęsik, **A. Turguła**, Herbicydowe ciecze jonowe z kationem bicyklicznym, 60. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Wrocław, 17–21.09.2017 r.,
3. K. Stęsik, T. Rzemieniecki, M. Niemczak, D. Kaczmarek, **A. Turguła**, Bicykliczne ciecze jonowe jako środki ochrony roślin, BioOrg 2017 - II Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów, Poznań, 02.12.2017 r.,

4. K. Stęsik, **A. Turguła**, Kation bicykliczny w strukturze nowych cieczy jonowych, IV Szczecińskie Sympozjum Młodych Chemików, „Postępy w technologii i inżynierii chemicznej 2019”, Szczecin, 14.05.2019 r.,
5. K. Stęsik, **A. Turguła**, Ciecze jonowe z anionem pochodzenia naturalnego, BioOrg 2019 - III Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów, Poznań, 07.12.2019 r.,
6. **A. Turguła**, J. Ratajczak, K. Stęsik, Czwartorzędowe sole z anionem deterentnym, BioOrg 2019 - III Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów, Poznań, 07.12.2019 r.

Postery na konferencjach międzynarodowych:

1. T. Rzemieniecki, D. Kaczmarek, A. Biedziak, D. Czuryszkiewicz, M. Niemczak K. Czerniak, K. Marcinkowska, **A. Turguła**, Herbicidal ionic liquids with bicyclic cation, EYEC - 7th European Young Engineers Conference, Warsaw, 23-25th April 2018.

Aktywność dodatkowa na rzecz promowania uczelni:

1. Członkostwo w komitecie organizacyjnym konferencji naukowej pt.: IX Sympozjum CZWARTORZĘDOWE SOLE AMONIOWE I OBSZARY ICH ZASTOSOWANIA nt.: „Ciecze jonowe – od syntezy przez właściwości do aplikacji” odbywającej się na terenie Politechniki Poznańskiej,
2. Organizacja i realizacja projektów badawczych „Chem TechChem” w Zakładzie Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej.

Udział w badaniach prowadzonych w ramach projektów:

1. Projekt NCBiR „Znane fenoksyoctany, nowa odsłona” (2013-2016, numer: PBS2/A1/9/2013),
2. Projekt „Ciecze jonowe z czwartorzędowym atomem azotu” (2016-2017, numer: 03/32/DSPB/0608),
3. Projekt „Wielofunkcyjne sole organiczne” (2017-2018, numer: 03/32/DSPB/0708; 03/32/DSPB/0808),
4. Projekt NCN, „Ciecze jonowe pochodzenia naturalnego jako auksyny” (2018-2021, numer: 2017/25/B/ST5/01622).