



POLITECHNIKA POZNAŃSKA



WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej

ROZPRAWA DOKTORSKA

**Synteza i właściwości amoniowych
cieczy jonowych wykazujących
aktywność biologiczną wobec roślin**

mgr inż. Damian Krystian Kaczmarek

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

Poznań 2021

*Ogromne podziękowania składam mojemu Promotorowi,
Panu Prof. dr. hab. inż. Juliuszowi Pernakowi,
za pomoc, godziny rozmów nad problemami badawczymi,
zaangażowanie, zaufanie i wiarę w moje umiejętności.*

*Składam serdeczne słowa podziękowania za owocną
współpracę naukową:*

*Pracownikom Politechniki Poznańskiej:
Panu dr. hab. inż. Łukaszowi Chrzanowskiemu, prof. PP
i Pani dr. inż. Annie Parus*

*Pracownikom Instytutu Ochrony Roślin – Państwowego
Instytutu Badawczego w Poznaniu:
Panu prof. dr. hab. Tadeuszowi Praczykowi,
Pani dr. hab. Katarzynie Marcinkowskiej
i Panu dr. inż. Tomaszowi Klejdyszowi*

*Pracownikom Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu:
Panu dr. hab. Tomaszowi Kleiberowi, prof. UPP
i Panu Liu Wenping*

*oraz Pracownikom Uniwersytetu Ekonomicznego
w Poznaniu:
Pani prof. dr. hab. inż. Danieli Gwiazdowskiej
i Panu dr. inż. Krzysztofowi Juśowi*

*Specjalne podziękowania dla wszystkich członków zespołu
badawczego Pana Profesora Juliusza Pernaka, którzy
razem ze mną złapali tramwaj zwany pasją do nauki
w szczególności dla:*

*Pani dr. hab. inż. Katarzyny Materny, prof. PP,
Pana dr. inż. Marka Łożyńskiego,
i Pana dr. hab. inż. Michała Niemczaka
oraz Koleżanek i Kolegów:
dr. inż. Tomasza Rzemienieckiego,
mgr inż. Darii Szymaniak,
mgr inż. Marty Wojcieszak,
i mgr. inż. Witolda Stachowiaka*

Dla

Anny i Romana – moich Rodziców,

Zuzanny – mojej drugiej połówki,

oraz wszystkich przyjaciół,

na których mogłem liczyć o każdej porze dnia i nocy.

„Trzeba mieć wytrwałość i wiarę w siebie. Trzeba wierzyć, że człowiek jest do czegoś zdolny i osiągnąć to za wszelką cenę”

Maria Skłodowska-Curie

SPIS TREŚCI

Wykaz publikacji monotematycznych	- 8 -
Wkład autorski	- 9 -
Zgłoszenia patentowe związane z publikacjami D-1 ÷ D-5	- 11 -
Alfabetyczny spis skrótów	- 13 -
I Wprowadzenie	- 15 -
II Dotychczasowy stan wiedzy dotyczący tematu rozprawy doktorskiej	- 16 -
1. Ciecze jonowe	- 16 -
1.1. Historia.....	- 16 -
1.2. Zalety i wady.....	- 21 -
1.3. Wpływ na środowisko naturalne	- 23 -
2. Regulatory wzrostu roślin	- 27 -
2.1. Definicja, charakterystyka i klasyfikacja.....	- 27 -
2.2. Kwas indolilo-3-masłowy	- 31 -
2.3. Wpływ regulatorów wzrostu na środowisko naturalne	- 35 -
3. Adiuwanty pestycydowe	- 37 -
III Cel i zakres pracy	- 43 -
IV Omówienie najważniejszych osiągnięć zawartych w cyklu publikacji	- 44 -
1. Synteza	- 44 -
2. Właściwości fizykochemiczne	- 56 -
2.1. Właściwości termiczne	- 56 -
2.2. Aktywność powierzchniowa	- 58 -
2.3. Stabilność chemiczna roztworów wodnych protonowych soli amoniowych oraz mieszanin dwuskładnikowych zawierających IBA	- 62 -
2.4. Badania uzupełniające (lepkość, gęstość, współczynnik refrakcji, rozpuszczalność)	- 63 -
3. Aktywność biologiczna otrzymanych związków	- 69 -
V Najważniejsze osiągnięcia naukowe opisane w publikacjach D-1 ÷ D-5	- 83 -
Literatura	- 85 -
Publikacje składające się na rozprawę doktorską	- 94 -
Materiały uzupełniające załączone do publikacji	- 148 -
Oświadczenia współautorów	- 149 -
Wykaz pozostałego dorobku naukowego	- 177 -

1. Publikacje naukowe	- 177 -
2. Wykaz zgłoszeń patentowych oraz patentów.....	- 178 -
3. Wystąpienia w formie komunikatu.....	- 182 -
4. Wystąpienia w formie plakatu	- 185 -
5. Rozdziały w recenzowanych monografiach naukowych.....	- 192 -
6. Stypendia i staże	- 197 -
7. Projekty	- 198 -
8. Uzyskane nagrody i wyróżnienia	- 199 -
9. Działalność dodatkowa.....	- 200 -

WYKAZ PUBLIKACJI MONOTEMATYCZNYCH

- D-1.** *Transformation of indole-3-butyric acid into ionic liquids as a sustainable strategy leading to highly efficient plant growth stimulators*
D. K. Kaczmarek, T. Kleiber, L. Wenping, M. Niemczak, Ł. Chrzanowski, J. Pernak*
ACS Sustain. Chem. Eng., **2020**, 8, 1591–1598
IF = 7,632 M = 140
- D-2.** *Use of ammonium salts or binary mixtures derived from amino acids, glycine betaine, choline and indole-3-butyric acid as plant regulators*
D. K. Kaczmarek, A. Parus, M. Łożyński, J. Pernak*
RSC Adv., **2020**, 10, 43058–43065
IF = 3,119 M = 100
- D-3.** *Synthesis, properties and adjuvant activity of docusate-based ionic liquids in pesticide formulations*
D. K. Kaczmarek*, T. Rzemieniecki, K. Marcinkowska, J. Pernak
J. Ind. Eng. Chem., **2019**, 78, 440–447
IF = 5,278 M = 100
- D-4.** *Choline-based ionic liquids as adjuvants in pesticide formulation*
D. K. Kaczmarek*, T. Rzemieniecki, D. Gwiazdowska, T. Kleiber, T. Praczyk, J. Pernak
J. Mol. Liq., **2021**, 327, 114792
IF = 5,065 M = 100
- D-5.** *Glycine betaine-based ionic liquids and their influence on bacteria, fungi, insects and plants*
D. K. Kaczmarek*, D. Gwiazdowska, K. Juś, T. Klejdysz, M. Wojcieszak, K. Materna, J. Pernak
New J. Chem., **2021**, 45, 6344–6355
IF = 3,288 M = 70

* autor korespondencyjny

WKŁAD AUTORSKI

- D-1.** *Transformation of indole-3-butyric acid into ionic liquids as a sustainable strategy leading to highly efficient plant growth stimulators*

Wkład w powstanie pracy: opracowanie koncepcji badań, wykonanie części dotyczącej syntezy i oczyszczania opisanych w publikacji związków, analiza spektralna otrzymanych związków i określenie ich właściwości fizykochemicznych, przygotowanie roztworów do badań biologicznych, analiza i omówienie wszystkich wyników badań, współautor tekstu (wstęp, część eksperymentalna, analiza wyników oraz wnioski).

- D-2.** *Use of ammonium salts or binary mixtures derived from amino acids, glycine betaine, choline and indole-3-butyric acid as plant regulators*

Wkład w powstanie pracy: opracowanie koncepcji badań, wykonanie części dotyczącej syntezy i oczyszczania opisanych w publikacji związków, analiza spektralna otrzymanych związków i określenie ich właściwości fizykochemicznych, przygotowanie roztworów do badań biologicznych, współautor tekstu (wstęp, część eksperymentalna, analiza wyników oraz wnioski).

- D-3.** *Synthesis, properties and adjuvant activity of docusate-based ionic liquids in pesticide formulations*

Wkład w powstanie pracy: opracowanie koncepcji i hipotezy badawczej, opracowanie metody syntezy i oczyszczania opisanych w publikacji związków, przeprowadzenie syntez, analiza spektralna, wykonanie obliczeń molekularnych oraz potwierdzenie struktur otrzymanych związków, określenie właściwości fizykochemicznych wraz z analizą uzyskanych wyników, przygotowanie roztworów do badań biologicznych, współtwórca treści publikacji (odpowiedzialność za przygotowanie tekstu oraz jego redakcję i korektę językową), autor korespondencyjny.

D-4. *Choline-based ionic liquids as adjuvants in pesticide formulation*

Wkład w powstanie pracy: opracowanie koncepcji badań, wykonanie części dotyczącej syntezy i oczyszczania opisanych w publikacji związków, analiza spektralna otrzymanych związków i określenie ich właściwości fizykochemicznych, przygotowanie roztworów do badań biologicznych, współautor tekstu (wstęp, część eksperymentalna, analiza wyników oraz wnioski), autor korespondencyjny.

D-5. *Glycine betaine-based ionic liquids and their influence on bacteria, fungi, insects and plants*

Wkład w powstanie pracy: opracowanie koncepcji badań, wykonanie części dotyczącej syntezy i oczyszczania opisanych w publikacji związków, analiza spektralna otrzymanych związków i określenie ich właściwości fizykochemicznych, przygotowanie roztworów do badań biologicznych, współautor tekstu (wstęp, część eksperymentalna, analiza wyników oraz wnioski), autor korespondencyjny.

ZGŁOSZENIA PATENTOWE ZWIĄZANE Z PUBLIKACJAMI D-1 ÷ D-5

DP-1. *Indolilo-3-maślany alkilo(2-hydroksyetylo)dimetyloamoniowe, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako ukorzeniacle* (P.431315 – 30.09.2019) – dotyczy publikacji **D-1**

J. Pernak, T. Rzemieniecki, D. K. Kaczmarek

DP-2. *Ciecze jonowe z kationem amoniowym i anionem indlilo-3-maślowym, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako ukorzeniacz* (P.428873 – 11.02.2019) – dotyczy publikacji **D-1**

J. Pernak, D. K. Kaczmarek

DP-3. *Czwartorzędowe sole amoniowe z anionem 1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonianowym* (P.424461 – 01.02.2018) – dotyczy publikacji **D-3**

J. Pernak, T. Rzemieniecki, D. K. Kaczmarek, K. Marcinkowska, A. Nawrocki, K. Ciarka

DP-4. *Nowe ciecze jonowe z kationem (2-hydroksyetylo)dodecyloamoniowym, sposób otrzymywania i zastosowanie jako adiuwanty* (P.433625 – 23.04.2020) – dotyczy publikacji **D-4**

J. Pernak, D. K. Kaczmarek, T. Praczyk

DP-5. *Nowe ciecze jonowe z kationem dodecylo(karboksymetylo)dimetyloamoniowym, sposób otrzymywania i zastosowanie jako środki myjące* (P.434993 – 18.08.2020) – dotyczy publikacji **D-5**

J. Pernak, K. Materna, M. Wojcieszak, D. K. Kaczmarek

DP-6. *Nowe ciecze jonowe z kationem alkilo(karboksymetylo)dimetyloamoniowym oraz anionem bis(2-etyloheksylo)fosforanowym, sposób otrzymywania i zastosowanie jako środki odtłuszczające powierzchnie robocze* (P.435465 – 24.09.2020) – dotyczy publikacji **D-5**

J. Pernak, K. Materna, M. Wojcieszak, D. K. Kaczmarek

DP-7. *Nowe ciecze jonowe z kationem alkilo(karboksymetylo)dimetyloamoniowym oraz anionem 1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonianowym, sposób otrzymywania i zastosowanie jako środki odtłuszczające powierzchnie robocze* (P.435466 – 24.09.2020) – dotyczy publikacji **D-5**

J. Pernak, K. Materna, M. Wojcieszak, D. K. Kaczmarek

Synteza i właściwości amoniowych cieczy jonowych wykazujących aktywność biologiczną wobec roślin

Lp.	Rodzaj aktywności naukowej	Ilość
1.	Publikacje w czasopismach naukowych z wyznaczonym IF z bazy JCR	10
2.	Pozostałe publikacje w czasopismach naukowych z bazy JCR i rozdziały w recenzowanych monografiach naukowych	28
3.	Polskie patenty	16
4.	Zgłoszenia patentowe w oczekiwaniu na decyzję	16
5.	Komunikaty ustne na konferencjach międzynarodowych	2
6.	Komunikaty ustne na konferencjach krajowych	26
7.	Postery na konferencjach międzynarodowych	18
8.	Postery na konferencjach krajowych	71
9.	Nagrodzone wystąpienia konferencyjne	2
10.	Kierowanie projektami badawczymi	1
11.	Uczestnictwo w projektach badawczych (wykonawca/stypendysta)	9

Lp.	Wskaźnik bibliometryczny	Wartość
1.	Sumaryczny współczynnik IF	45,771
2.	Średni współczynnik IF	4,577
3.	Liczba cytowań	81 (Scopus) 78 (WoS)
4.	Indeks Hirscha	6 (Scopus) 6 (WoS)

ALFABETYCZNY SPIS SKRÓTÓW

Anion dokuzynianowy – anion 1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonianowy

BIO-ILs – z ang. *Bio-ionic liquids*, bio-ciecze jonowe

BL – brasinolid

BMs – z ang. *binary mixtures*, mieszaniny dwuskładnikowe; forma pojedyncza BM

CA – z ang. *contact angle*, kąt zwilżania

CA_{CMC} – kąt zwilżania w punkcie CMC

CCC - chlorek chloromekwatu

CC – anion chloromekwatu

CMC – krytyczne stężenie micelizacji

[C₁₂-Chol][Cl] – chlorek dodecylo(2-hydroksyetylo)dimetyloamoniowy

2,4-D – kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy

DHEPA – anion bis(2-etyloheksylo)fosforowy

DMSO – z ang. *dimethyl sulfoxide*, dimetylosulfotlenek

DNA – z ang. *deoxyribonucleic acid*, kwas deoksyrybonukleinowy

Dokuzynian sodu – 1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonian sodu

DSC – skaningowa kalorymetria różnicowa

GA₃ – kwas giberelinowy

H-DHEPA – kwas bis(2-etyloheksylo)fosforowy

HILs – z ang. *herbicidal ionic liquids*, herbicydowe ciecze jonowe

IAA – kwas indolilo-3-octowy

IBA – kwas indolilo-3-masłowy

[IBA] – anion indolilo-3-maślanowy

ILs – z ang. *ionic liquids*, ciecze jonowe; forma pojedyncza IL

IPA – kwas indolilo-3-propionowy

IR – promieniowanie podczerwone

ISM-Na – jodosulfuron metylowo-sodowy

KYN – kwas kynureninowy

MCPA – kwas 4-chloro-2-metylofenoksyoctowy

MCPP – kwas 2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionowy

NMR – magnetyczny rezonans jądrowy

PASs – z ang. *protic ammonium salts*, protonowe sole amoniowe; forma pojedyncza PAS

Synteza i właściwości amoniowych cieczy jonowych wykazujących aktywność biologiczną wobec roślin

PGRs – z ang. *plant growth regulators*, regulatory wzrostu roślin; forma pojedyncza PGR

QASs – z ang. *quaternary ammonium salts*, czwartorzędowe sole amoniowe; forma pojedyncza QAS

RI – z ang. *refractive index*, współczynnik refrakcji

RWC – z ang. *relative water content*, względna zawartość wody

T_c – temperatura krystalizacji

TG – analiza termograwimetryczna

T_g – temperatura zeszklenia

T_m – temperatura topnienia

T_{0,05} – temperatury rozkładu 5% związku

UV – promieniowanie ultrafioletowe

γ – napięcie powierzchniowe

γ_{CMC} – napięcie powierzchniowe w punkcie CMC

I WPROWADZENIE

Wzrost świadomości społeczeństwa oraz łatwy dostęp do informacji przyczyniły się do bardziej odpowiedzialnego stosowania związków chemicznych w wielu dziedzinach przemysłu oraz życia codziennego. W następstwie, powstała potrzeba odkrycia substancji chemicznych pochodzenia naturalnego, które w niezmienionej lub zmodyfikowanej formie przyczynią się do zastąpienia szeroko stosowanych związków ropopochodnych. Jednak nie wszystkie związki pochodzenia petrochemicznego można zamienić na preparaty całkowicie złożone ze związków chemicznych pozyskiwanych ze źródeł naturalnych. Zatem konieczne jest także poszukiwanie związków syntetycznych o jak najmniejszym negatywnym wpływie na środowisko naturalne oraz zdrowie człowieka.

W ten trend doskonale wpisują się bio-ciecze jonowe oraz bio-inspirowane ciecze jonowe, które otrzymuje się poprzez wykorzystanie źródeł kationów oraz anionów pochodzenia naturalnego. Wśród tych grup związków można doszukać się wielu soli, które zawierają jeden jon pochodzenia naturalnego – substancję aktywną lub przeciwjon warunkujący zmiany właściwości fizykochemicznych. Tymczasem bardziej pożądanym rozwiązaniem jest połączenie kationu oraz anionu pochodzenia naturalnego i uzyskanie całkowicie biozgodnej substancji. Niezbędnym elementem prac nad tego typu cieczami jonowymi jest także dobranie odpowiednich metod syntezy oraz określenie wpływu otrzymanych produktów na środowisko naturalne. Pozwala to na uzyskanie związków o wysokiej czystości, a co ważniejsze, przyczynia się do ograniczenia zanieczyszczenia środowiska poprzez redukcję uciążliwych rozpuszczalników. Dodatkowymi korzystnymi czynnikami mogą być także: zmniejszenie nakładu energii wykorzystywanej podczas reakcji na proces grzania oraz mieszania, a także redukcja powstających odpadów.

Perspektywę wykorzystania wyżej wspomnianych cieczy jonowych dostrzeżono także w agrochemii do produkcji środków ochrony roślin oraz adiuwantów. Już na początku XXI wieku zaobserwowano pozytywny wpływ przekształcenia substancji aktywnych w formy jonowe. Do syntezy nowych herbicydów zaczęto wykorzystywać między innymi kationy na bazie choliny i betainy, które ze względu na występowanie w środowisku naturalnym przyczyniały się do zmniejszenia negatywnego wpływu na ekosystem. Obecnie zaczęto także używać mniej stabilnych substancji aktywnych lub łączyć ze sobą popularne związki chemiczne o pożądanym właściwościach fizykochemicznych, które poprzez przeprowadzenie w formy jonowe zyskują „nowe życie” i zastosowanie.

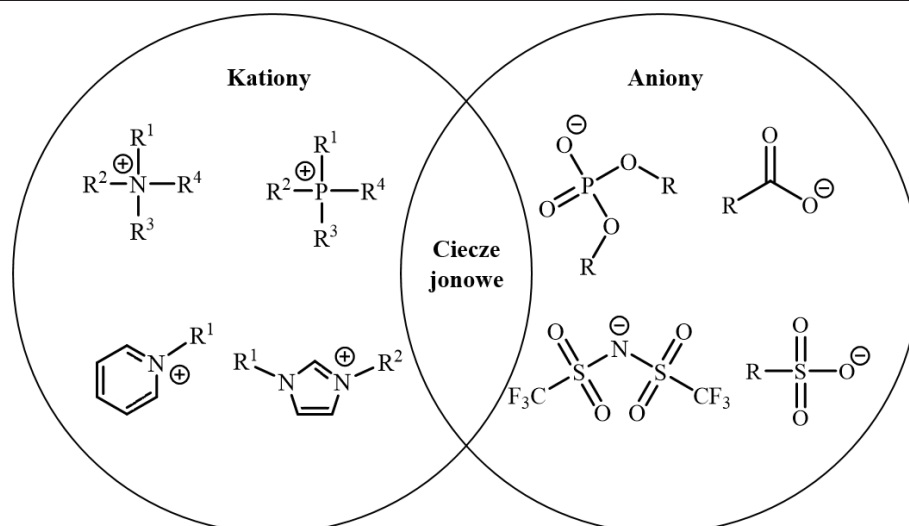
II DOTYCHCZASOWY STAN WIEDZY DOTYCZĄCY TEMATU ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

1. Ciecze jonowe

1.1. Historia

Ciecze jonowe od przełomu XX i XXI wieku należą do grupy związków chemicznych budzących nieustanne zainteresowanie w środowisku naukowym oraz w przemyśle. Świadczy o tym ilość wyszukiwanych słów kluczowych w najbardziej popularnych wyszukiwarkach internetowych, jak i naukowych. Angielska nazwa cieczy jonowych – *ionic liquids* (ILs) – pojawia się ponad 3,5 miliona razy w wyszukiwarce Google. Natomiast w bazie Scopus na dzień dzisiejszy można znaleźć blisko 72 tysiące prac naukowych związanych z ILs. Ponadto, analizując informacje dotyczące potencjału aplikacyjnego, doszukać się można ponad 80 tysięcy zgłoszeń patentowych oraz patentów, które zawierają dane dotyczące syntezy, jak i zastosowania cieczy jonowych. Poszukując początku historii ILs należy zaznaczyć jeden z kluczowych momentów, którym było pierwsze użycie określenia *ionic liquids* w 1936 roku.^[1] Choć zauważyć można, że ILs, zgodnie z obecnie obowiązującą definicją, były opisywane już na przełomie XIX i XX wieku. Jednak wówczas nie występowała jednolita nazwa i zamiennie używano nie obowiązujących obecnie nazw stopione jony (ang. *ionic melts*)^[2], stopione sole (ang. *fused salts, molten salt*)^[3] lub płyny jonowe (ang. *ionic fluids*)^[4]. Aktualnie, związki chemiczne o budowie jonowej oraz temperaturze topnienia poniżej temperatury wrzenia wody są określane jako ciecze jonowe lub niskotemperaturowe ciecze jonowe, które można projektować pod względem właściwości fizycznych, chemicznych oraz aktywności biologicznej.

Uwzględniając możliwość projektowania właściwości oraz aktywności cieczy jonowych, w 2007 roku stworzono użyteczny podział ILs na trzy generacje. I generacja ILs to związki, w których struktury kationu i anionu decydują o określonych właściwościach fizycznych. Do II generacji ILs zalicza się związki, które zostały zaprojektowane celem uzyskania produktu o odpowiednich właściwościach fizycznych oraz chemicznych. Ostatnią grupę ILs stanowią ciecze jonowe III generacji do której należą sole posiadające zaprojektowaną aktywność biologiczną oraz wybrane właściwości fizykochemiczne.^[5,6] Przykłady kationów oraz anionów stosowanych w ILs przedstawiono na Rysunku 1.



Rysunek 1. Przykładowe kationy i aniony cieczy jonowych.

Analiza historii cieczy jonowych pokazuje, że wskazanie pionierów badań nad ILs jest niezwykle skomplikowane. Pierwsze doniesienia o ILs z 1877 roku są kwestią sporną i przez wielu nie są uznawane jako początek historii tych związków. Związane jest to z faktem, że C. Friedel i J. Crafts w wyniku prowadzonych badań nad alkilowaniem benzenu przy użyciu katalizatora, chlorku glinu, otrzymali produkt uboczny w postaci IL, którego nie zidentyfikowali. Skutkuje to skreśleniem C. Friedela i J. Craftsa z listy pretendentów ubiegających się o miano wynalazców ILs.^[7] Pierwszymi autorami, którzy w 1888 roku dokonali potwierdzenia struktury IL, byli S. Gabriel i J. Weiner. W wyniku przeprowadzonych syntez otrzymali azotan(V) etanoloamoniowy o temperaturze topnienia 52°C.^[8] Niestety, temperatura topnienia przekraczająca 25°C jest dla kolejnej grupy naukowców kluczowym pretekstem do nieuznania ich jako pierwszych syntetyków ILs. Za prawdziwego pioniera cieczy jonowych uważa się natomiast P. Waldena. Związane jest to z tym, że w 1914 roku opisał on i scharakteryzował pierwszą IL, która była ciekła w temperaturze otoczenia, co było kluczowym kryterium charakteryzującym ciecze jonowe.^[9] Aczkolwiek, nikt nie dostrzegł potencjału aplikacyjnego tych związków aż do połowy XX wieku. Dopiero po 1960 roku, J. Yoke oraz L. A. King wraz ze swoimi zespołami zwrócili uwagę na ich możliwości zastosowania, a co więcej zaznaczyli, że posiadają one znacznie lepsze właściwości od stopionych soli (temperatura topnienia przekraczająca 100°C).^[10,11] Zatem można ich uznać za twórców ILs, którzy wskazali ich ogromny potencjał użytkowy w konkretnych dziedzinach nauki oraz przyczynili się do ich szybkiego rozwoju w kolejnych latach.

Pierwszym zastosowaniem, które przyczyniło się do postrzegania ILs jako potencjalnych zamienników komercyjnie stosowanych związków chemicznych, było

Synteza i właściwości amoniowych cieczy jonowych wykazujących aktywność biologiczną wobec roślin
opisanie ich zastosowania jako elektrolitów oraz próby wdrożenia w branży militarnej.^[12] Wyraźny potencjał ILs jako substancji zdolnych do jonowego przewodzenia prądu elektrycznego do dnia dzisiejszego jest głównym nurtem, w którym są one rozwijane. Wykorzystując łatwość projektowania właściwości fizykochemicznych ILs, w szczególności możliwości poprawy stabilności termicznej, przewodnictwa jonowego i stabilności elektrochemicznej (szerokie okno elektrochemiczne), wiele związków z tej grupy wykorzystuje się do projektowania komponentów zaspokajających rosnące zainteresowanie i wymagania stawiane urządzeniom elektrochemicznym.^[13-16]

Kolejne wielkie odkrycie to wykorzystanie ILs jako rozpuszczalników w syntezie nowych związków chemicznych. Zaobserwowane korzystne efekty rozpuszczania substratów w ILs, ich wysokiej stabilności termicznej oraz praktycznie niemierzalnej prężności par przyczyniło się w głównej mierze do zastosowania ich jako rozpuszczalników. Ponadto, większość z nich jest związkami trudno palnymi, co zmniejsza zagrożenie pożarem lub wybuchem. Dodatkową zaletą było odnotowanie, że poprzez odpowiednią modyfikację struktury mogą pełnić także funkcję katalizatorów. Takie połączenie jest niezwykle istotne zwłaszcza obecnie, kiedy podejmowane są starania aby zredukować stosowanie związków chemicznych zagrażających środowisku naturalnemu.^[17-19] Zasygnalizowano także, że ILs użyte w reakcjach mogą być ponownie wykorzystane po usunięciu zanieczyszczeń z produktów.^[20] Interesującym zastosowaniem ILs jako rozpuszczalników jest wykorzystanie ich do prowadzenia reakcji w mikroreaktorach.^[21]

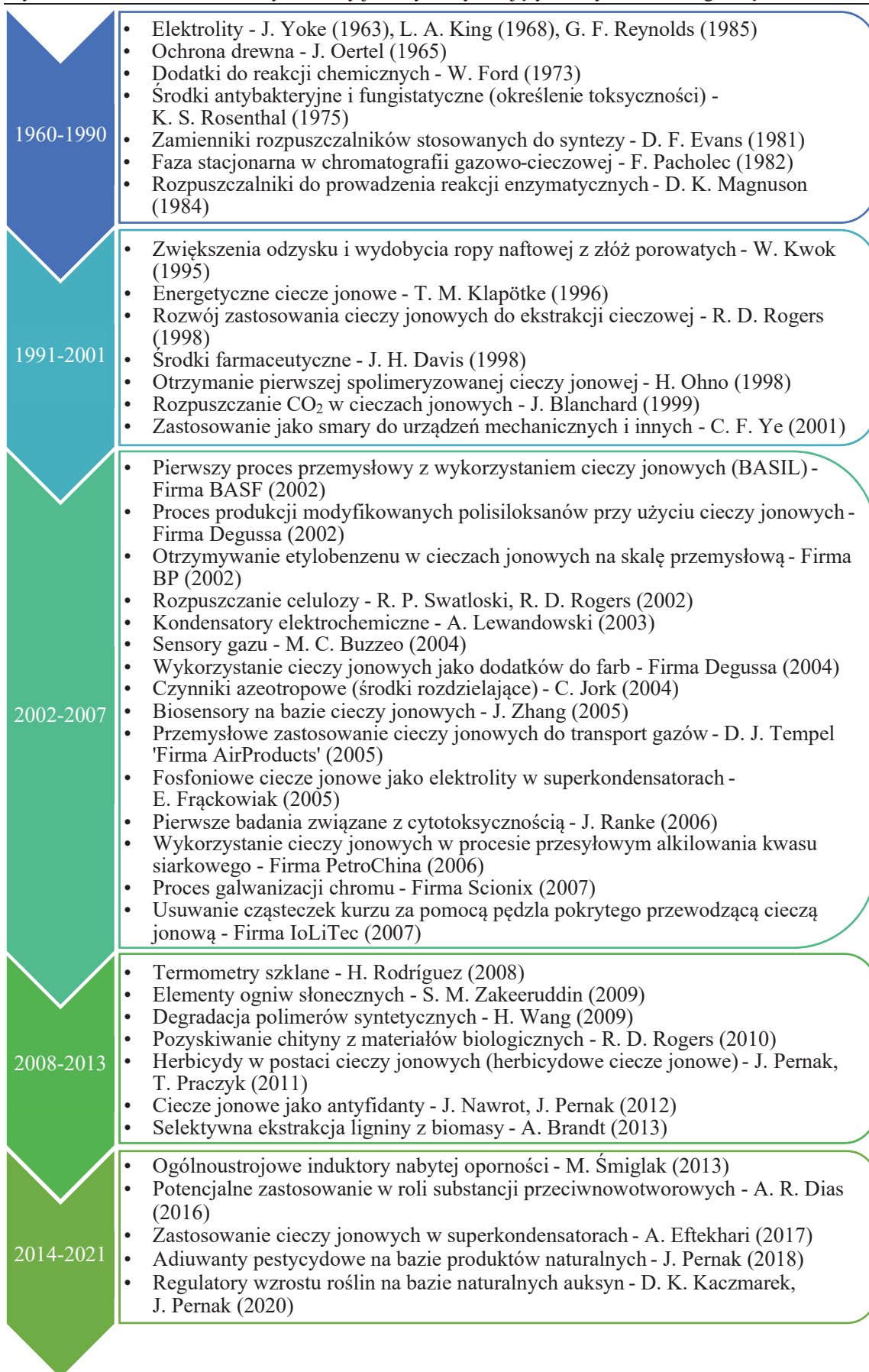
W historii cieczy jonowych C. F. Poole (rok 1982) zapisał się jako pierwszy naukowiec, który wykorzystał ILs w chromatografii gazowej.^[22] Odkrycie to zapoczątkowało serię dalszych badań nad wykorzystaniem ILs w chemii analitycznej. Obecnie, oprócz podstawowych technik analitycznych, można odszukać informacje na temat ILs, które znalazły zastosowanie w wysokosprawnej chromatografii cieczowej, elektrochromatografii kapilarnej, spektrometrii mas czy w biosensorach.^[23,24] Rozważając ten aspekt aplikacyjny, należy także podkreślić, że badania związane z użyciem ILs w analizie chemicznej przyczyniły się do zaprojektowania innowacyjnych sensorów gazu.^[25]

Właściwości fizykochemiczne i potencjał aplikacyjny wielu ILs zaowocował intensywnymi badaniami dotyczącymi tej grupy związków pod koniec XX wieku i trwa do dziś. Przełom II i III tysiąclecia w przypadku ILs skutkowało zastosowaniem ich jako ekstrahentów^[26], rozpuszczalników (np. w reakcjach polimeryzacji)^[27], czy nawet jako smarów^[28] lub dodatków do farb^[29]. To także dynamiczne badania nad wpływem ILs na organizmy żywe.^[30,31] W 1975 roku K.S. Rosenthal zwrócił po raz pierwszy uwagę na

Synteza i właściwości amoniowych cieczy jonowych wykazujących aktywność biologiczną wobec roślin wpływ ILs na bakterie oraz grzyby, jednak była to praca oparta na określeniu negatywnego wpływu na te organizmy przy braku informacji o ich potencjalnym zastosowaniu. Dopiero w 1998 roku opisano prawdopodobne użycie ILs w farmacji jako związków wykazujących aktywność biologiczną. Obecnie są one proponowane jako zamienniki bakteriocydów^[32], fungicydów^[32], herbicydów (herbicydowe cieczy jonowe, HILs)^[33], antyfidantów^[34] oraz regulatorów wzrostu roślin^[35], które wykazują znacznie wyższą skuteczność od preparatów komercyjnych. Warto odnotować, że niektóre sole aktywne biologicznie zostały już wprowadzone na rynek. Najbardziej popularną IL stosowaną w farmacji jest salicylan choline, który występuje w pastylkach Cholinex.^[36] Jest to IL, która w wyniku reakcji soli sodowej kwasu salicylowego oraz chlorku choline pozwoliła na upłynnienie obu substratów i stworzenie substancji aktywnej w lepiej przyswajalnej formie.^[37] W przypadku soli amoniowych stosowanych w agrochemii należy podkreślić produkcję formacji zawierającej 2,4-dichlorofenoksyoctan choline przez firmę Corteva Agriscience.^[38] Lata 1991–2001 to także odkrycie możliwości aplikacji ILs jako związków zwiększających odzysk ropy naftowej podczas wydobywania, substancji zdolnych do rozpuszczania CO₂ oraz wykorzystanie ich jako związków wybuchowych.^[6,39]

Pierwszym przykładem procesu przemysłowego wykorzystującego ILs jest proces BASIL, który został wprowadzony w zakładzie BASF w 2002 roku. Proces BASIL polega na wykorzystaniu 1-metyloimidazolu do wychwytywania protonów w syntezie alkoksyfenylofosfin. Reakcja ta prowadzi do powstania produktu ubocznego w postaci IL, chlorku 1-metyloimidazoliowego, który wydziela się jako druga ciekła faza podczas reakcji.^[40] Publikacja wyników uzyskiwanych w procesie BASIL spotęgowała zainteresowanie ILs i intensywne poszukiwanie nowych zastosowań dla tej grupy związków. Opisano między innymi wykorzystanie ILs do wyłapywania i transportu gazów^[41], pozyskiwania związków chemicznych z materiału biologicznego^[42], budowy ogniw słonecznych^[43] oraz superkondensatorów^[44], a także użyto ich jako dodatków do różnych produktów w celu poprawienia ich jakości lub skuteczności^[45]. Oprócz BASF, do najważniejszych firm zainteresowanych wykorzystaniem ILs należy zaliczyć Degussa, BP, AirProducts, PetroChina, Scionix oraz IoLiTech.

Liczba możliwych kombinacji kation-anion została oszacowana na poziomie 10¹⁸^[5] i wskazuje, że jeszcze wiele ILs może zostać odkrytych, a także znaleźć odpowiednie zastosowanie. Na Rysunku 2 zestawiono istotne osiągnięcia zastosowania ILs w latach 1963-2021.



Rysunek 2. Zestawienie istotnych zastosowań cieczy jonowych w latach 1963-2021.

1.2. Zalety i wady

Analizując właściwości fizykochemiczne ILs oraz ich wpływ na organizmy żywe, można odnotować zarówno wiele ich pozytywnych, jak i negatywnych aspektów. Zważywszy na znaczną ilość możliwych kombinacji kation-anion, która warunkuje właściwości oraz aktywność ILs, nie sposób jest określić jednakowych zalet i wad dla wszystkich związków z tej grupy. Najczęściej opisywane korzystne i niekorzystne cechy ILs przedstawiono na Rysunku 3.



- | | |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> ✓ możliwość projektowania właściwości fizykochemicznych i biologicznych ✓ możliwość syntezy w temperaturze pokojowej z wysoką wydajnością ✓ upływnianie substancji aktywnej ✓ niska lotność ✓ wysoka stabilność chemiczna i termiczna ✓ rozpuszczalność związków organicznych oraz polimerów naturalnych ✓ szerokie okno elektrochemiczne ✓ dobra aktywność powierzchniowa ✓ wielofunkcyjne działanie – redukcja stosowania jednocześnie wielu związków | <ul style="list-style-type: none"> ✗ skomplikowany proces oczyszczania (brak możliwości destylacji) ✗ wysoka lepkość w temperaturze pokojowej ✗ brak uniwersalnej metody usuwania ze środowiska ✗ higroskopijność (w niektórych przypadkach) |
|---|--|

Rysunek 3. Najważniejsze wady i zalety cieczy jonowych.

Główne zalety przypisywane wszystkim ILs to możliwość projektowania struktury oraz prowadzenia reakcji w temperaturze pokojowej z wysoką wydajnością, a także

Synteza i właściwości amoniowych cieczy jonowych wykazujących aktywność biologiczną wobec roślin upłynnianie struktury (np. zamiana formy leku na lepiej przyswajalną postać) oraz niska lotność. Dodatkowo wymieniane są takie pozytywne aspekty jak wysoka stabilność chemiczna i termiczna, rozpuszczalność związków organicznych lub polimerów naturalnych, szerokie okno elektrochemiczne, dobra aktywność powierzchniowa oraz redukcja konieczności stosowania wielu związków jednocześnie.^[31,46-51] Wszystkie te elementy są wykorzystywane do projektowania nowych ILs.

Rozważając przedstawione na Rysunku 3 wady należy zauważyć, że ich negatywny efekt jest związany z budową ILs oraz zależy od zastosowania, do którego będą one przeznaczone. Zgłębiając informację o oczyszczaniu związków jonowych oraz usuwaniu rozpuszczalników (w tym wody) z ILs, koniecznym jest uwzględnienie podejścia przemysłowego oraz naukowego. W przypadku wielu zastosowań przeprowadzana analiza kosztów i korzyści wynikających z eliminacji zanieczyszczeń oraz wody w skali przemysłowej może przekładać się na ich ostateczne wykorzystanie. Dodatkowy nakład włożony w oczyszczenie może w rezultacie nie przełożyć się na uzyskanie lepszych efektów końcowych. Natomiast z naukowego punktu widzenia nieodzownym jest, aby dążyć do uzyskania „ultra-czystych” cieczy jonowych. Wiąże się to z tym, że nawet niewielkie ilości zanieczyszczenia w znacznym stopniu wpływały na badane właściwości fizykochemiczne oraz aktywności biologiczne.^[31,52,53] W efekcie zastosowania złego procesu oczyszczania lub niezabezpieczenia związku przed pochłanianiem wilgoci z powietrza w skali laboratoryjnej może dojść do nieprawidłowego pomiaru badanego parametru. W konsekwencji zostają opublikowane rozbieżne informacje, które mogą wprowadzić w błąd i doprowadzić do złego postrzegania całej grupy związków. Dlatego dobór odpowiednich metod oczyszczania oraz usuwania pozostałości rozpuszczalników jest tak kluczowym elementem, który stwarza wiele problemów. Do najczęściej stosowanych metod oczyszczania zaliczyć można krystalizację, wykorzystanie technik membranowych, ekstrakcję, odparowanie rozpuszczalników, czy adsorpcję lub wytrącanie zanieczyszczeń.^[46] Jednak często aby uzyskać ciecz jonową o wysokiej czystości należy zastosować kombinację kilku metod lub powtórzyć jedną z nich kilkakrotnie.^[52,53] Przyczyną tego jest odbieranie etapu oczyszczania jako niezwykle skomplikowanego i kosztownego. Ponadto, konieczność usunięcia wody oraz zapobieganie jej pochłanianiu z otoczenia sprawia, że ILs są oceniane jako związki higroskopijne, które wymagają specjalnego suszenia oraz przechowywania. Zawartość wody, oprócz błędnej interpretacji o postaci związku w temperaturze otoczenia, przyczynia się również do nieprawidłowego określania właściwości fizykochemicznych. Dlatego ważnym jest

Synteza i właściwości amoniowych cieczy jonowych wykazujących aktywność biologiczną wobec roślin aby z otrzymanych ILs usunąć wodę oraz określić jej zawartość po procesie oczyszczania w celu zapobiegania podawania błędnych pomiarów. Dodatkowo, należy podkreślić, że mimo zdolności ILs do pochłaniania wody z powietrza są one słabszymi związkami higroskopijnymi niż ich analogi zawierające anion halogenowy.^[54]

Wysoka lepkość cieczy jonowych w temperaturze pokojowej jest ich wadą. Dane literaturowe wskazują, że wartości lepkości dla ILs są w zakresie od 10 do ponad 1000 mPa·s i są to wielkości przekraczające lepkości powszechnie stosowanych rozpuszczalników. Wada ta jest najbardziej zauważalna w przypadku zastosowania ILs jako rozpuszczalników, elektrolitów, a także może przyczyniać się do utrudnienia rozdzielania chromatograficznego i wykrywania związków. Jednak wykorzystując projektowalność struktur ILs oraz informację o wpływie długości łańcuch alkilowego oraz budowy jonów na lepkość można na wczesnym etapie zredukować tę wadę.^[55-58] Odpowiednio zaprojektowana IL może charakteryzować się pożądanymi właściwościami aplikacyjnymi oraz niską lepkością.

1.3. Wpływ na środowisko naturalne

Wprowadzone w 1991 roku określenia „zielona chemia” (ang. *green chemistry*) przyczyniło się do dostrzeżenia problemu zanieczyszczenia środowiska przez związki chemiczne. Jednak dopiero opisanie przez J. Warnera i P. Anastasa w 1998 roku dwunastu zasad zielonej chemii rozpoczęło nową erę eliminacji lub ograniczania stosowania wielu związków chemicznych we wszystkich dziedzinach chemii. Dodatkowo, celem tych zasad jest skoncentrowanie badań naukowych oraz rozwiązań technologicznych na bezpieczniejszych i bardziej przyjaznych dla środowiska procesach otrzymywania nowych związków chemicznych oraz ich wykorzystaniu. Przełożyło się to na wzmożone zainteresowanie substancjami pochodzenia naturalnego, a także przeprowadzaniem badań dotyczących wpływu nowo otrzymywanych produktów oraz ich procesów na środowisko naturalne. Główne badania w tym zakresie to toksyczność wobec bakterii, grzybów, alg, roślin oraz zwierząt, a także akumulacja w glebie, wodzie, roślinach oraz określanie biodegradowalności.^[59-62] Rozważając powyższe zasady zielonej chemii w odniesieniu do ILs zaobserwowano, że spełniają one przynajmniej trzy z nich^[5,63]:

- Zasadę 5 – Bezpieczniejsze rozpuszczalniki i środki pomocnicze (ILs to bezpieczne rozpuszczalniki oraz wydajniejsze zamienniki substancji biologicznie aktywnych lub adiuwantów).

- Zasadę 6 – Projektowanie z myślą o efektywności energetycznej (reakcja otrzymywania prowadzona w warunkach otoczenia).
- Zasadę 9 – Reakcje katalityczne (ILs stosowane jako katalizatory reakcji przy jednoczesnym wykorzystaniu ich jako rozpuszczalniki).

Obecnie ILs są projektowane w celu uzyskania przyjaznych dla środowiska cieczy jonowych (ang. *environmentally friendly ionic liquids* lub *eco-friendly ionic liquids*)^[64,65], bio-cieczy jonowych (ang. *bio-ionic liquids*, BIO-ILs)^[66] lub bio-pochodnych cieczy jonowych (ang. *bio-based ionic liquids*)^[67]. W trakcie ich projektowania brane są pod uwagę następujące czynniki: wpływ otrzymanego produktu głównego na środowisko naturalne, opracowanie bezpiecznej metody syntezy oraz założenie poprawy pożądanych właściwości oraz aktywności.

W procesie otrzymywania oraz oczyszczania ILs przede wszystkim uwzględnia się wpływ rozpuszczalników oraz możliwość ich odzysku lub ponownego wykorzystania. Zgodnie z danymi literaturowymi, pro-ekologicznymi rozpuszczalnikami w syntezie ILs są woda lub alkohol etylowy ze względu na ich niską szkodliwość. Bardziej toksyczne rozpuszczalniki rozważa się jedynie, gdy istnieje perspektywa użycia ich w obiegu zamkniętym. Zagrożeniem dla całego ekosystemu podczas procesu otrzymywania ILs mogą być także produkty uboczne oraz nieprzereagowane lub zdegradowane substraty. Produkty uboczne to głównie sole nieorganiczne (bromek lub chlorek potasu/sodu), które w dużej mierze są nieszkodliwe i nie rozważa się ich w kontekście niepożądanego wpływu na środowisko naturalne. Nieprzereagowane substraty oraz produkty rozkładu stwarzają zwiększone niebezpieczeństwo z jakim muszą się mierzyć syntetycy zajmujący badaniami nad ILs. W celu redukcji tych zagrożeń podejmowane są między innymi działania skupiające się na znalezieniu sposobu ponownego wykorzystania nieprzereagowanych substratów, identyfikacji produktów degradacji oraz sposób ich zagospodarowania lub utylizacji. Powyższe informacje wskazują na potrzebę tworzenia nowych, wydajnych metod otrzymywania i ich dokładnego opisanie. Zjawisko to przyczynia się do redukcji negatywnego wpływu syntezowanych ILs na środowisko.^[61,68-71]

Obecnie określanie toksyczności wobec mikroorganizmów, roślin i zwierząt jest podstawowym elementem badań związanych z definiowaniem bezpieczeństwa ILs. Najwięcej doniesień literaturowych na temat badań toksykologicznych można znaleźć w odniesieniu do bakterii, grzybów oraz alg. Jest to związane z bardzo dużą dostępnością tego materiału do badań, a co więcej pozwala to na oznaczenie szkodliwości ILs wobec środowiska wodnego oraz flory gleb. Ponadto to właśnie mikroorganizmy występujące

Synteza i właściwości amoniowych ciecze jonowych wykazujących aktywność biologiczną wobec roślin w tych ekosystemach są pierwszą linią obrony przyrody w zahamowaniu rozprzestrzeniania i akumulacji ILs.^[72,73]

Badania toksyczności wobec mikroorganizmów wskazały, że odpowiednio zaprojektowane ILs mogą być bezpieczne dla drobnoustrojów oraz że można przewidzieć ich aktywność biologiczną wobec konkretnych grup mikrobów. Korelacja danych biologicznych z informacjami o strukturach badanych ILs wskazały jednoznacznie, że głównym czynnikiem warunkującym toksyczność mikrobiologiczną jest długość łańcucha alkilowego w kationie, rzadziej w anionie. Wzrost toksyczności wraz z wydłużaniem łańcucha alkilowego (wzrost hydrofobowości związku) można wyjaśnić wyższym powinowactwem hydrofobowych ILs do błony komórkowej. Wprowadzenie soli zawierających długi podstawnik alkilowy do zewnętrznych błon komórkowych najprawdopodobniej przyczynia się do zakłócenia integralności błon fosfolipidowych i ostatecznie prowadzi do lizy komórek.^[74] W przeciwieństwie do syntetycznych ILs z długim łańcuchem alkilowym, ciecze jonowe z kationami naturalnymi są nietoksyczne w stosunku do większości typów mikroorganizmów, co teoretycznie związane jest z występowaniem tych substancji w środowisku i obecnością organizmów zdolnych do ich rozkładu.^[75] Dodatkowo odnotowano, że wymiana halogenku na odpowiedni anion organiczny redukuje toksyczność wobec mikroorganizmów, co zostało powiązane z brakiem negatywnego wpływu niektórych anionów organicznych na metabolizm mikrobów.^[76] Wszystkie te dane wskazują, że odpowiednie założenia projektowe mogą całkowicie wyeliminować szkodliwą toksyczność wobec bakterii, grzybów czy alg.^[72,73]

Kolejne lata rozwoju przyniosły także zainteresowanie nad oddziaływaniem ILs na rośliny i ich ewentualną akumulacją. Według zebranych dotychczas danych, wpływ na toksyczność wobec roślin ma rodzaj kationu oraz anionów. Ponadto w wielu badaniach wskazuje się także na korelację pomiędzy toksycznością badanych ILs oraz czasem ekspozycji roślin.^[77-79]

Ostatnio duże znaczenie zaczynają odgrywać także badania związane z toksycznością ILs wobec zwierząt oraz ludzi. Związane jest to głównie z coraz większym zainteresowaniem dotyczącym stosowania ILs jako składników leków, czy wykorzystaniem ich w innych dziedzinach medycyny. Badania związane z ich szkodliwością na organizmy zwierzęce dotyczą w głównej mierze badań na enzymach. Odsetek danych wskazuje, podobnie jak w opisanych powyżej badaniach dotyczących mikroorganizmów, że niepożądane działanie ILs na komórki ssaków i ptaków związane jest z długością łańcucha alkilowego, a także występowaniem fluoru w strukturze kationu lub

Synteza i właściwości amoniowych cieczy jonowych wykazujących aktywność biologiczną wobec roślin anionu. Ponadto ostatnie badania wskazują, że hydrofobowość i zdolność tworzenia wiązania wodorowego ILs mogą być główną siłą napędową toksyczności wobec organizmów wyższego rzędu.^[61,80]

Oddziaływanie ILs na środowisko naturalne jest także określane jako ich potencjał do ulegania procesom degradacji w środowisku wodnym, jak i w glebie. Rozważając biodegradację cieczy jonowych pod kątem struktury badanych związków dostrzec można, że ich rozkładowi przez mikroorganizmy sprzyja między innymi obecność niepodstawionych łańcuchów alkilowych oraz grup hydrolizowalnych. Jest to związane z lepszą dyfuzją tych związków przez błonę komórkową oraz ograniczeniem procesu uszkodzenia jej struktury. Warto również odnotować, że wykorzystanie do syntezy ILs produktów pochodzenia naturalnego (np. choliny, betainy czy aminokwasów) przyczynia się do łatwiejszego bio-rozkładu. Jednak nawet niewielkie zmiany w strukturze tych produktów mogą utrudnić ten proces. Czynniki strukturalnymi ILs wpływającymi negatywnie na biodegradację są obecność halogenków, rozgałęzionych łańcuchów alkilowych, trzeciorzędowych atomów azotu, a także występowanie alifatycznych eterów.^[55,81] Dodatkowo, spadek podstawowych składników odżywczych (tj. azotu oraz fosforu) w miejscu prowadzenia rozkładu związków poprzez mikroorganizmy skutkuje obniżeniem biodegradacji.^[82] Uzupełniając dane związane z rozkładem ILs przez mikroorganizmy, należy podkreślić istotny wpływ występowania odpowiedniej mikroflory. W przypadku herbicydowych cieczy jonowych (ang. *herbicidal ionic liquids*, HILs) zauważono zależność, że efektywność mineralizacji badanych HILs przez wyizolowaną mikroflorę można opisać w następującej kolejności: mikroflora ze składowiska odpadów > mikroflora ze strumienia spływów rolniczych > mikroflora z gleby rolniczej > mikroflora z gleby ogrodowej > mikroflora z osadów rzecznych.^[74] Skutkuje to zrozumieniem ewentualnych zagrożeń stosowania tych związków w różnych środowiskach.

Uwzględniając powyższe informacje o elementach strukturalnych przyczyniających się do negatywnego wpływu ILs na środowisko naturalne oraz o ich zdolności do łatwego projektowania można zauważyć, że poprzez dobór kationu i anionu lub wyniku modyfikacji jonów możliwe jest wyeliminowanie toksyczności oraz ograniczonej biodegradowalności.^[47,83,84] Bazując na słowach Marii Skłodowskiej-Curie „Człowiek nigdy nie ogląda się na to, co zrobione, ale na to patrzy, co ma przed sobą do zrobienia.”, można wskazać, że poszukiwanie nowych, bezpiecznych i użytecznych ILs to cel dla dalszych badań w tym obszarze.

2. Regulatory wzrostu roślin

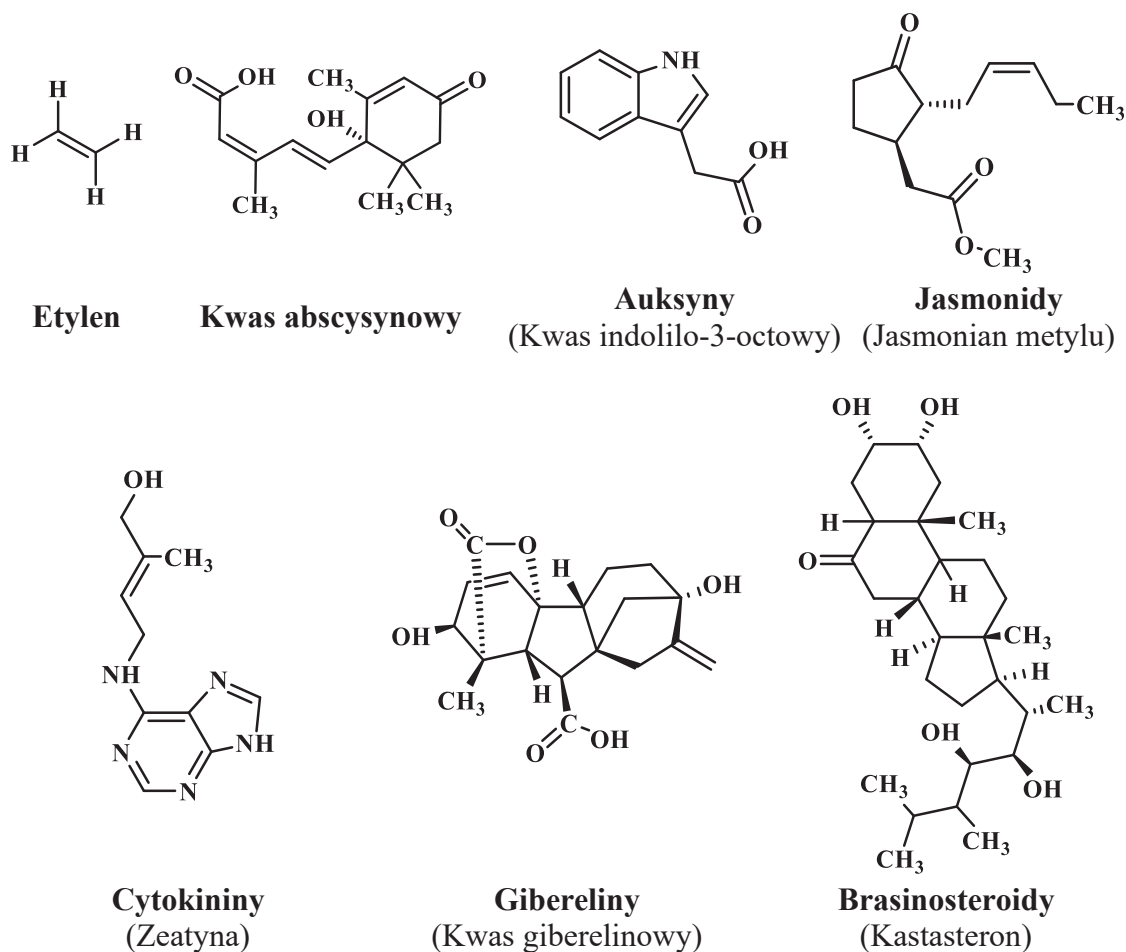
2.1. Definicja, charakterystyka i klasyfikacja

Regulatory wzrostu roślin (ang. *plant growth regulators*, PGRs), nazywane również hormonami roślinnymi (ang. *plant hormones*) lub fitohormonami (ang. *phytohormones*), są grupą związków chemicznych, które regulują procesy komórkowe oraz reakcje roślin na zmieniające się warunki środowiskowe. PGRs przyczyniają się między innymi do wpływu na wzrost i rozmnażanie roślin, a także przekazują informację o czynnikach zagrażającym roślinom. Dawki fitohormonów niezbędne do ich funkcjonowania są bardzo niewielkie, a ich nadmiar może prowadzić do nieodpowiedniego rozwijania się lub obumarcia tkanek roślinnych. Ponadto, ilość hormonów oraz ich synergistyczne lub antagonistyczne działanie jest indywidualne dla każdego rodzaju roślin.^[85-87]

Podstawowym podziałem fitohormonów jest rozróżnienie ich na naturalne i syntetyczne. Naturalne hormony są związkami chemicznymi produkowanymi przez rośliny w wyniku biosyntezy w młodych częściach rośliny, co jest związane z ich rozwojem. PGRs produkowane są także w starszych częściach rośliny (liściach, pędach i korzeniach), ponieważ są także odpowiedzialne za przenoszenie informacji. Pierwsze doniesienia literaturowe o hormonach roślinnych zostały opisane przez C. Darwina w 1880, który zaobserwował przenoszenie wiadomości o warunkach stresowych poprzez hormony roślinne. Obecnie jest to znaczna grupa związków chemicznych o zróżnicowanej strukturze oraz różnych mechanizmach działania. Najlepiej poznane grupy hormonów roślinnych stanowią cytokininy (zeatyna, kinetyna itd.), auksyny [kwas indolilo-3-octowy (IAA), kwas indolilo-3-masłowy (IBA) itd.], gibereliny [np. kwas giberelinowy (GA₃)], kwas abscysynowy, kwas salicyłowy, etylen, brasinosteroidy [np. brasinolid (BL)] i jasmonidy (np. kwas jasmonowy).^[85-88] Na Rysunku 4 przedstawiono podział naturalnych auksyn wraz przykładowymi strukturami.

Wspomniane powyżej zróżnicowane działanie naturalnych PGRs jest związane z wpływem poszczególnych grup związków na różne procesy życiowe. Gibereliny, kwas salicyłowy, etylen oraz brasinosteroidy są w głównej mierze odpowiedzialne za zwalczanie procesu starzenia się oraz za kwitnienie, natomiast cytokininy, kwas abscysynowy i jasmonowy występują w roślinie podczas obecności warunków stresowych lub w trakcie owocowania. Z kolei auksyny to główne hormony odpowiedzialne za tworzenie korzeni oraz rozwój tkanek naczyniowych. Jednak należy zwrócić uwagę, że dane

Synteza i właściwości amoniowych cieczy jonowych wykazujących aktywność biologiczną wobec roślin fitohormony w zależności od rodzaju rośliny mogą również przyczyniać się do innego wpływu na procesy życiowe komórek.^[88-91]



Rysunek 4. Podział naturalnych hormonów wzrostu wraz z przykładami.

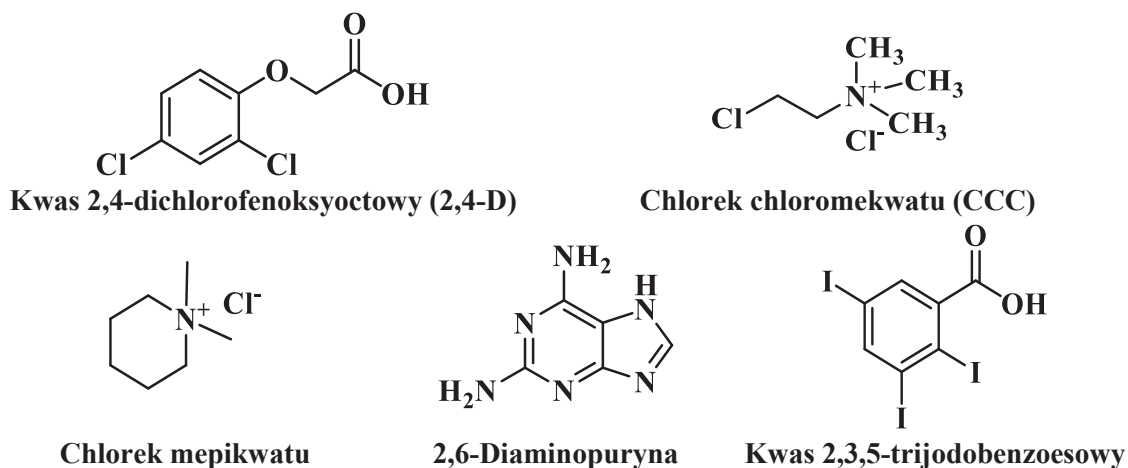
Naturalne hormony roślinne mogą również zostać dostarczone z zewnątrz w celu poprawy funkcjonowania roślin, a w konsekwencji zwiększyć plonowanie lub przyczynić się do wzmożonego kwitnienia. Na rynku można znaleźć preparaty przedłużające trwałość kwiatów ciętych zawierające między innymi kwas salicylowy oraz gibereliny. Naturalne auksyny zostały wykorzystane do przygotowania preparatów ukorzeniających, przyspieszających kiełkowanie lub wzmacniających rośliny w warunkach stresowych. Produkcja przemysłowa naturalnych hormonów roślinnych odbywa się przez biosyntezę w bakteriach, grzybach oraz algach. Jednak ich największymi ograniczeniami są niska stabilność oraz wysokie koszty otrzymywania, co przyczynia się do poszukiwania nowych procesów ich produkcji.^[87,92]

Obecnie, badania związane z naturalnymi PGRs w dalszym ciągu skupiają się na rozwijaniu metod pomiarowych pozwalających określić ich skuteczność oraz określeniu wpływu na różne gatunki roślin.^[93,94] Oprócz tego typu podstawowych badań istnieją

Synteza i właściwości amoniowych cieczy jonowych wykazujących aktywność biologiczną wobec roślin także doniesienia literaturowe, w których poszukiwane są nowe organizmy, które są zdolne do produkowania fitohormonów. W 2020 roku zestawiono informacje o wytwarzaniu PGRs przez grzyby oraz o możliwym pozyskiwaniu z nich fitohormonów i wykorzystaniu w rolnictwie.^[95] Najistotniejszym kierunkiem badań w ostatnich latach jest zbadanie wpływu regulatorów wzrostu roślin na uodpornianie się roślin na stosowane pestycydy oraz eliminacji ich z roślin uprawnych. W przypadku toksyczności pestycydów, PGRs wywołują tolerancję przede wszystkim poprzez enzymatyczne i nie-enzymatyczne przeciwutlenianie. Przewiduje się, że PGRs przyczynią się w przyszłości do ochrony roślin i zmniejszenia pozostałości pestycydów w uprawach spożywczych.^[96]

W 1944 roku, C. L. Hamner i H. B. Tukey wprowadzili do literatury pierwszy syntetyczny regulator wzrostu roślin. Odkrycie to było związane z poszukiwaniem nowych pestycydów, które selektywnie zwalczałyby chwasty na polach uprawnych. Jako nowy syntetyczny hormon roślinny opisano kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy (2,4-D), którego działanie jest zbliżone do naturalnych auksyn. Innymi stosowanymi pochodnymi fenoksykwasów są kwas 4-chloro-2-metylofenoksyoctowy (MCPA) oraz 2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionowy (MCP). W literaturze naukowej można także znaleźć przykłady dotyczące syntetycznych analogów cytokinin oraz jasmonów, jednak nie są one powszechnie stosowane. Syntetyczne auksyny są w tej chwili jednym z głównych źródeł selektywnych herbicydów używanych w rolnictwie na całym świecie. Zaletą tych związków chemicznych jest ich większa stabilność oraz niższe koszty produkcji niż produktów pochodzenia naturalnego. Mimo pozytywnych aspektów należy zwrócić uwagę, że są to związki chemiczne o znacznym wpływie na organizmy żywe. Co więcej, przez ich nadmierne wykorzystywanie lub dawkowanie niezgodne z zaleceniami producenta wiele roślin uodporniło się na ich działanie.^[97,98] Obecne badania dotyczące syntetycznych PGRs skupione są na poszukiwaniu mechanizmu związanego z odpornością chwastów na polach uprawnych oraz poznaniu nowych związków chemicznych o aktywności chwastobójczej. Jednak w miarę odkrywania interakcji między cząsteczkami syntetycznego herbicydu a reakcją roślin, nowe spostrzeżenia mogą doprowadzić do powstania inhibitorów, które ominą mechanizmy oporności lub umożliwiają hamowanie innych składowych wpływających na inhibicję rozwoju roślin niepożądanych.^[99-101] Rozwiązaniem, które można wprowadzić od razu, jest wykorzystanie znanych już substancji chemicznych i połączenie ich w nową formułę przełamującą odporność roślin.^[102]

Wśród PGRs należy również wymienić inhibitory wzrostu roślin. Są to związki chemiczne, które blokują biosyntezę hormonów, ale również namnażanie się komórek, czego rezultatem jest zahamowanie wzrostu i rozwoju roślin. Podobnie jak w przypadku wzrostu, wśród inhibitorów można wyróżnić te pochodzenia naturalnego oraz syntetyczne. Naturalnie występujące w roślinie inhibitory przyczyniają się do ochrony roślin przed czynnikami zewnętrznymi. W przypadku niekorzystnych warunków pogodowych mogą one kontrolować przyrost rośliny na wysokość w celu zapobieżenia jej uszkodzeniu. Niektóre rośliny używają swoich inhibitorów również w celach obronnych. W takiej sytuacji roślina narażona na atak rośliny inwazyjnej wydziela do gleby odpowiednie substancje chemiczne, które blokują wzrost rośliny konkurencyjnej. Te same związki chemiczne dostarczane z zewnątrz, oprócz wyżej wspomnianego zastosowania, mogą także przyczyniać się do kontrolowania przez ludzi wielkości plonów lub walorów estetycznych danych roślin. Wśród hormonów hamujących wzrost najbardziej popularne to kwas cynamonowy, niektóre flawonoidy, a także kwas abscysynowy oraz etylen. Warto również zwrócić uwagę na fakt, że kwas abscysynowy oraz etylen jednocześnie są hormonami wzrostu, co świadczy o ich dwoistej naturze. Z drugiej strony, produkowanych jest wiele syntetycznych środków kontrolujących wzrost, do których zaliczyć można między innymi chlorek chloromekwatu (CCC), chlorek mepikwatu, 2,6-diaminopurynę oraz kwas 2,3,5-trijodobenzoowy.^[87,103] Produkty syntetyczne stosowane w rolnictwie do kontrolowania wzrostu roślin przedstawiono na Rysunku 5.



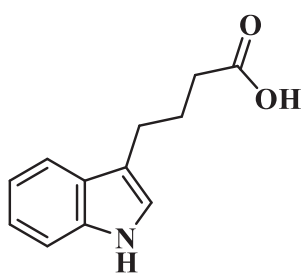
Rysunek 5. Syntetyczne związki chemiczne regulujące rozwój roślin.

Ostatnie 10 lat przyczyniło się do poszukiwania nowych form znanych już fitohormonów. W 2011 roku opisano zastosowanie syntetycznych auksyn w formie cieczy jonowych o aktywności herbicydowej, co przyczyniło się do zwiększenia ich

Synteza i właściwości amoniowych cieczy jonowych wykazujących aktywność biologiczną wobec roślin skuteczności. Natomiast przekształceniem naturalnych substancji aktywnych biologicznie wobec roślin zainteresowano się dopiero w 2020 roku, w ramach badań których naturalne auksyny oraz kwas giberelinowy zostały przekształcone w nowe sole z kationami organicznymi. Prezentuje to zmieniający się trend związany z wykorzystaniem związków pochodzenia naturalnego w różnych dziedzinach przemysłu.^[104-106]

2.2. Kwas indolilo-3-masłowy

Kwas indolilo-3-masłowy, inaczej nazywany również indolilo-3-butyrowym (ang. *indole-3-butyric acid*, IBA), jest jedną z naturalnych auksyn, która została odkryta na początku XX wieku. Pod względem strukturalnym jest to pochodna indolu, która w pozycji 3 posiada podstawnik karboksybutylowy. Czysty IBA jest bezzapachową białą substancją krystaliczną o masie cząsteczkowej równej 203,24 g·mol⁻¹ (wzór strukturalny przedstawiono na Rysunku 6). W zależności od procesu produkcji można również spotkać się z informacjami o produkcie będącym lekko żółtym ciałem stałym o charakterystycznym zapachu. IBA jest także związkiem chemicznym o stabilności termicznej do 200°C oraz temperaturze topnienia około 124°C. Co więcej, w postaci czystej oraz jako roztwór jest substancją niestabilną na działanie światła. Promienie słoneczne powodują rozkład oksydacyjny IBA w wyniku którego najprawdopodobniej powstaje kwas 5-(2-formamidofenyl)-5-oksopentanowy.^[107-110] W środowisku kwaśnym oraz alkalicznym IBA wykazuje się dużą stabilnością. Ponadto, dobrze rozpuszcza się w benzenie, acetonie, etanolu, eterze dietylowym, natomiast słabo w wodzie.^[111-113]

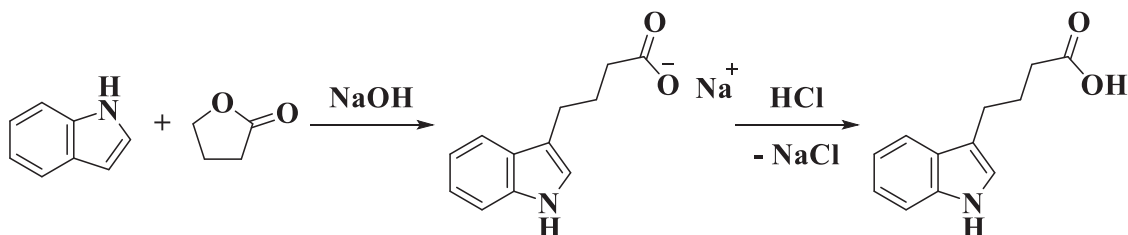


Wzór sumaryczny: C ₁₂ H ₁₃ NO ₂
Masa molowa: 203,24 g mol ⁻¹
Postać: krystaliczne ciało stałe
Zapach: brak
Stabilność termiczna: 200°C
Stabilność chemiczna: rozkład pod wpływem światła
Temperatura topnienia: 124°C

Rysunek 6. Wzór strukturalny kwasu indolilo-3-masłowego.

Do przełomu XX oraz XXI wieku IBA był uznawany za syntetyczną auksynę, która była otrzymywana na skalę przemysłową w wyniku reakcji indolu z γ -butyrolaktonem w obecności wodorotlenku sodu. Zgodnie z opisaną metodyką, reakcja ta była prowadzona w 245°C w tetralinie przez 20 h. W wyniku reakcji pierścień laktonowy zostaje rozerwany i reaguje z indolem przyłączając się w pozycji 3. W wyniku reakcji otrzymuje się odpowiednią sól sodową IBA. W celu oczyszczenia produktu reakcji do roztworu

Synteza i właściwości amoniowych cieczy jonowych wykazujących aktywność biologiczną wobec roślin poreakcyjnego dodawano wody. Nieprzereagowane substraty oraz inne produkty uboczne pozostają w warstwie organicznej, natomiast produkt główny jest ekstrahowany do warstwy wodnej. Następnie warstwa wodna jest zakwaszana kwasem solnym w wyniku czego sól IBA jest przekształcana do kwasu. IBA, który słabo rozpuszcza się w wodzie, wytrąca się z roztworu w trakcie reakcji. Ostatecznie otrzymany produkt odsącza się i suszy. Na Rysunku 7 przedstawiono reakcję otrzymywania IBA wyżej opisaną metodą.^[114-116]



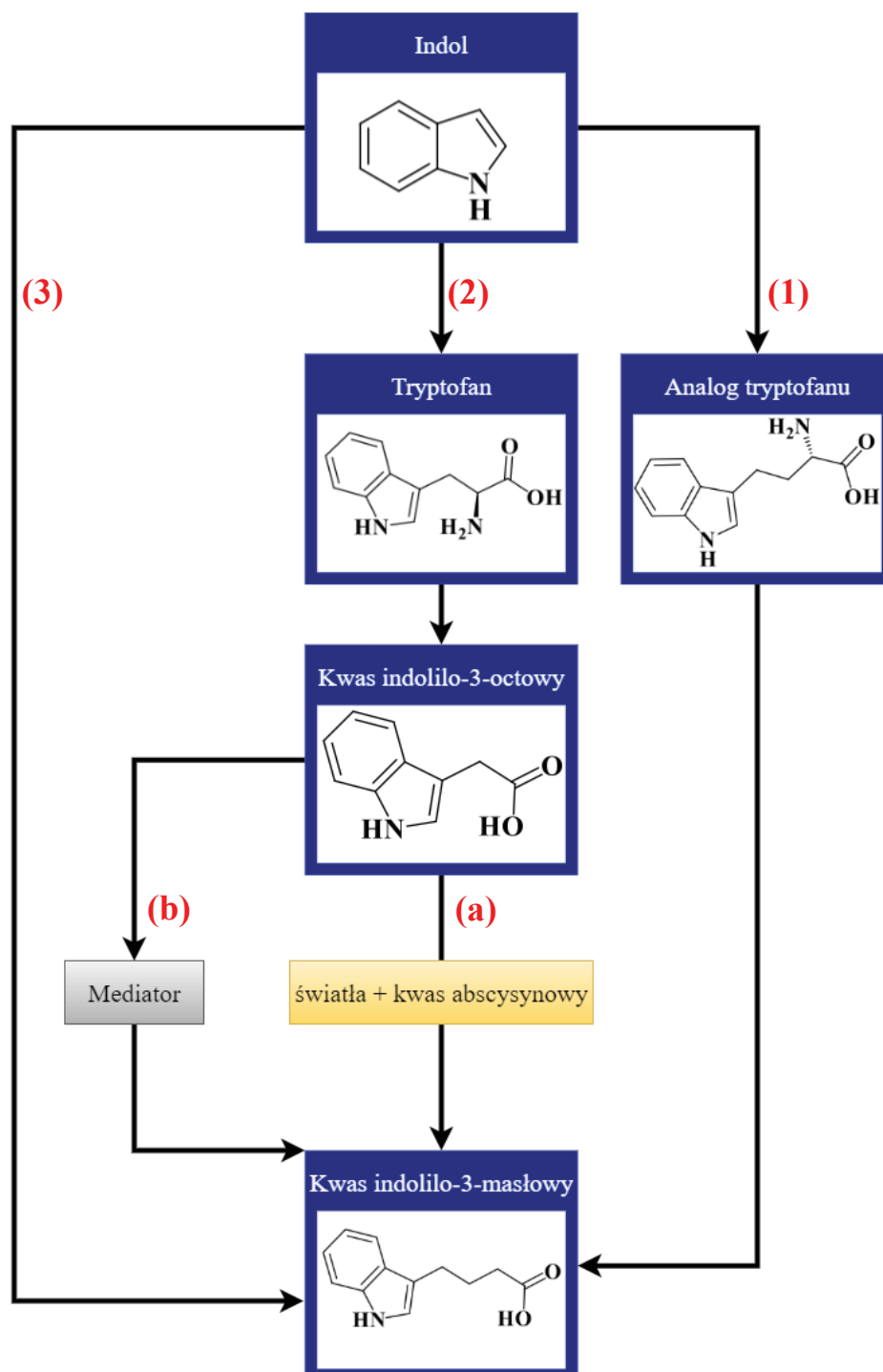
Rysunek 7. Synteza kwasu indolilo-3-masłowego w wyniku reakcji chemicznej.

Istotnym było także odkrycie K. L. J. Blommaerta z 1954 roku, że niewielkie ilości IBA znajdują się w ziemniakach, co potwierdzono wykorzystując metody chromatograficzne.^[112] Jednak dopiero kolejne badania potwierdziły te informacje oraz pozwoliły na zakwalifikowanie IBA jako naturalnej auksyny.^[117] Aczkolwiek dopiero obserwacja, że IBA występuje nie tylko w roślinach, ale także w mikroorganizmach czy algach, spowodowała że zaczęto interesować się możliwością otrzymywania IBA na skalę przemysłową przy wykorzystaniu bakterii występujących w glebie. Od tamtego momentu analizowane i opisywane są szlaki biosyntezy.^[118] Obecnie, zgodnie z danymi literaturowymi, wyróżnić można trzy podstawowe drogi biosyntezy tego procesu:

1. Analogiczną do biosyntezy IAA – analog tryptofanu zostaje poddany aminotransferazie, a następnie monooksygenazie.^[119]
2. Wykorzystując IAA jako substratu do reakcji, w wyniku której zostaje wydłużony łańcuch w podstawniku karboksylowym^[120]:
 - a) przy zastosowaniu światła oraz kwasu abscysynowego,
 - b) bez dostępu światła poprzez odpowiedni mediator.
3. Bez wykorzystania tryptofanu jako prekursora.^[121]

Dotychczasowe badania potwierdzają, że biosynteza IBA zachodzi między innymi w takich roślinach jak cyprys (*Cupressus*), groch zwyczajny (*Pisum sativum*), kukurydza zwyczajna (*Zea mays*), marchew zwyczajna (*Daucus carota*), tytoń szlachetny (*Nicotiana tabacum*), czy ziemniak (*Solanum tuberosum* L.).^[119,122,123] Wśród mikroorganizmów warto natomiast wymienić bakterie z rodzaju *Azospirillum*, *Azotobacter*, *Agrobacterium*

Synteza i właściwości amoniowych cieczy jonowych wykazujących aktywność biologiczną wobec roślin oraz *Bradyrhizodium*.^[118] Uproszczony schemat wszystkich procesów biosyntezy został przedstawiony na Rysunku 8.



Rysunek 8. Rozpoznane ścieżki biosyntezy IBA.

Obecnym wyzwaniem jest wyjaśnienie i zrozumienie mechanizmu działania IBA na regulowanie wzrostu i rozwoju roślin. Dotychczas przedstawiono dwa główne założenia, w których podstawową różnicą jest bezpośrednie lub pośrednie wpływanie IBA na procesy życiowe rośliny. W przypadku hipotezy, w której IBA nie bierze bezpośredniego udziału w aktywacji genów odpowiadających za rozrost komórek oraz

Synteza i właściwości amoniowych cieczy jonowych wykazujących aktywność biologiczną wobec roślin
długość ich życia, uważa się, że aby aktywować ten proces niezbędna jest konwersja IBA do IAA. Fakt ten został wytłumaczony brakiem możliwości tworzenia kompleksów IBA z ko-receptorami, które przyczyniają się do zainicjowania ekspresji genów. Powodem występowania IBA w roślinach jest fakt, że jest on stabilniejszą formą niż IAA i pozwala na długotrwałe magazynowanie w roślinie.^[119,125-126] Druga teoria przedstawia zgoła odmienny pogląd na temat funkcji IBA w procesie namnażania komórek. Po pierwsze, zaobserwowano, że wprowadzenie do rośliny dodatkowych ilości IAA lub IBA w tym samym stężeniu oraz przechowywanie rośliny w tych samych warunkach powoduje zupełnie inny efekt. W przypadku roślin, które zostały potraktowane roztworem wodnym IBA, zauważono wzmożony proces ukorzenia, natomiast roztwór IAA nie spowodował żadnych zmian w stosunku do prób kontrolnych. Ponadto, odnotowano, że warunki stresowe przyczyniają się do zwiększenia produkcji tego fitohormonu, a w przypadku nie występowania warunków niekorzystnych to poziom IBA wpływa na szybkość ukorzenia.^[119,127,128]

Podstawowym zastosowaniem kwasu indolilo-3-masłowego jest aplikacja jako ukorzeniacz. Dodatkowo pozwala on na reagowanie rośliny na warunki stresowe, takie jak susza, zbyt duże nasłonecznienie lub jego brak, w wyniku czego rośliny stają się odporniejsze na niekorzystne warunki klimatyczne. Najważniejszym faktem związanym z aplikacją IBA jest jednak konieczność stosowania substancji bezpośrednio do korzeni lub wieczorem ze względu na rozkład jego pod wpływem intensywnego światła słonecznego.^[129-131]

W eksperymentach prowadzonych z materiałem biologicznym odnotowano, że aktywność biologiczna IBA jest zależna od gatunku.^[132] Szczególnie warto zwrócić uwagę, że różne odmiany guarany, czy niektóre gatunki winorośli, azalii oraz eukaliptusa nie są wrażliwe na IBA, a co więcej traktowanie wymienionych roślin zalecanymi stężeniami nie przyczynia się do stymulacji wzrostu ich systemu korzeniowego.^[133] W konsekwencji rozpoczęto badania związane ze stworzeniem odpowiedniej formułki. Aby osiągnąć zamierzone rezultaty, przygotowano mieszaniny zbiornikowe IBA z bakteriami (*Bacillus Subtilis*, *Agrobacterium rhizogenes*), ponadto uzyskano również preparaty składające się z IBA oraz ekstraktu z wodorostów lub wody kokosowej. W eksperymentach, w których oprócz stosowania substancji aktywnej dodano również bakterie zaobserwowano nieznaczny wzrost ukorzenia. Dużo lepsze rezultaty odnotowano w przypadku dodania wody kokosowej lub ekstraktu z wodorostu. Wskazało

Synteza i właściwości amoniowych cieczy jonowych wykazujących aktywność biologiczną wobec roślin to na możliwość zwiększenia szybkości ukorzeniania poprzez przygotowanie odpowiedniej formułacji.^[134,135] Obecnie, oprócz badań aplikacyjnych związanych z IBA, zaobserwować można, że są także prowadzone badania dotyczące usuwania tego związku oraz jego soli ze środowiska.^[136] Ponadto odnotowano także wykorzystanie ich do syntezy soli amoniowych wykorzystywanych do rozpuszczania DNA.^[137] Wszystkie powyższe informacje uzasadniają dalsze badania z użyciem IBA.

2.3. Wpływ regulatorów wzrostu na środowisko naturalne

Syntetyczne i naturalne fitohormony wpływają na wszystkie elementy ekosystemu zarówno pozytywnie, jak i negatywnie, w zależności od zastosowanego stężenia/dawki, co wpisuje się doskonale w powszechnie stosowaną maksymę niemieckiego lekarza i przyrodnika Paracelsusa: „Wszystko jest trucizną i nic nie jest trucizną. Tylko dawka czyni, że dana substancja nie jest trucizną” (łac. *Omnia sunt venena, nihil est sine veneno. Sola dosis facit venenum*).^[138]

Podczas stosowania PGRs zaobserwowano, że po osiągnięciu maksymalnej stymulacji wzrostu przy danym stężeniu jego dalsze zwiększanie powoduje zakłócenie prawidłowego rozwoju i, w ostateczności, śmierć roślin.^[139,140] Ten negatywny efekt wywołany przez znacznie większe stężenia został zamieniony w pozytywny aspekt, ponieważ hormony rośliny zostały zastosowane jako herbicydy. Do tego celu głównie używa się syntetycznych regulatorów ze względu na cenę i ilość substancji aktywnej koniecznej do zwalczania chwastów.^[97,141] W przypadku oddziaływania fitohormonów na rośliny dawka stymulująca oraz hamująca rozwój jest ściśle związana z czasem ekspozycji oraz gatunkiem. Bazując na przykładzie naturalnej auksyny jaką jest IBA, zaobserwować można, że stymulujące działanie tego hormonu występuje dla stężenia od 5 ppm (ciągłe podawanie substancji aktywnej) do 4000 ppm (krótkotrwałego wystawienia rośliny na działanie substancji aktywnej). Natomiast zahamowanie wzrostu roślin podczas zastosowania IBA następuje nawet na poziomie 100 ppm przy długotrwałym wystawieniu rośliny na jego działanie.^[142] Syntetyczne PGRs stosowane są w zupełnie innych dawkach. Przedstawicielem tej grupy związków jest 2,4-D, który stymuluje wzrost słonecznika lub fasoli przy długotrwałym oddziaływaniu z rośliną przy stężeniu nie wyższym niż 200 ppm. Natomiast w celu skutecznego zwalczania roślin należy zastosować według zaleceń producentów dawkę niemniejszą niż 4000 ppm. Badania pokazują także, że już niższe dawki syntetycznych auksyn są w stanie zaburzyć rozwój niektórych roślin.^[97,143,144] Ponadto wiadomo, że półprodukty oraz metabolity PGRs

Synteza i właściwości amoniowych cieczy jonowych wykazujących aktywność biologiczną wobec roślin mogą mieć właściwości mutagenne i rakotwórcze lub być toksyczne w porównaniu do oczyszczonych substancji biologicznie aktywnych. W środowisku naturalnym można znaleźć metabolity 2,4-D, takie jak 4-chloro-*o*-krezol, *o*-krezol, a także aldehydy i fenole.^[145] Do metabolitów naturalnej auksyny (IAA) zaliczyć można między innymi kwas salicylowy, katechol, izatynę, kwas antranilowy lub kinureninę.^[146,147] Przytoczone powyżej informacje wskazują zatem, że produkty degradacji syntetycznych auksyn są znacznie bardziej toksyczne i to one stanowią główną przyczynę szkodliwego wpływu na rośliny uprawne oraz inne organizmy.

Naturalne oraz syntetyczne PGRs zostały również przebadane pod kątem wpływu stężenia na toksyczność wobec mikroorganizmów, zwierząt i ludzi. Podczas tych analiz wyznaczono także poziomy dawek, które przyczyniały się do różnych zaburzeń pracy komórek badanych organizmów. Ponadto toksyczność ta nie była jedynie uzależniona od stężenia podawanych hormonów roślinnych, ale także od rodzaju organizmu wystawionego na jego ekspozycję. Badania *in vivo* przeprowadzone na szczurach potwierdziły toksyczność auksyn wobec płuc, śledziony, wątroby i nerek.^[148,149] Na przykładzie auksyn stwierdzono, że wywołują one silne zaburzenia błony komórkowej. 2,4-D zmienia skład lipidów błon drożdży i zaburza ich przepuszczalność oraz transport substancji rozpuszczonych i składników odżywczych. Ponadto, komórki (neutrofile i leukocyty) traktowane IAA utraciły integralność błony. Jednak oczywistym jest, że mechanizm toksyczności PGRs zarówno dla mikroorganizmów, roślin, jak i zwierząt jest bardzo złożony i obejmuje szereg zmian biochemicznych wywoływanych przez te związki na poziomie komórki i błony.^[150-152] Dlatego istotnym jest aby rozsądnie stosować wszelkiego rodzaju regulatory wzrostu roślin, które wpływają na wszystkie organizmy żywe oraz mogą zanieczyszczać różne ekosystemy.

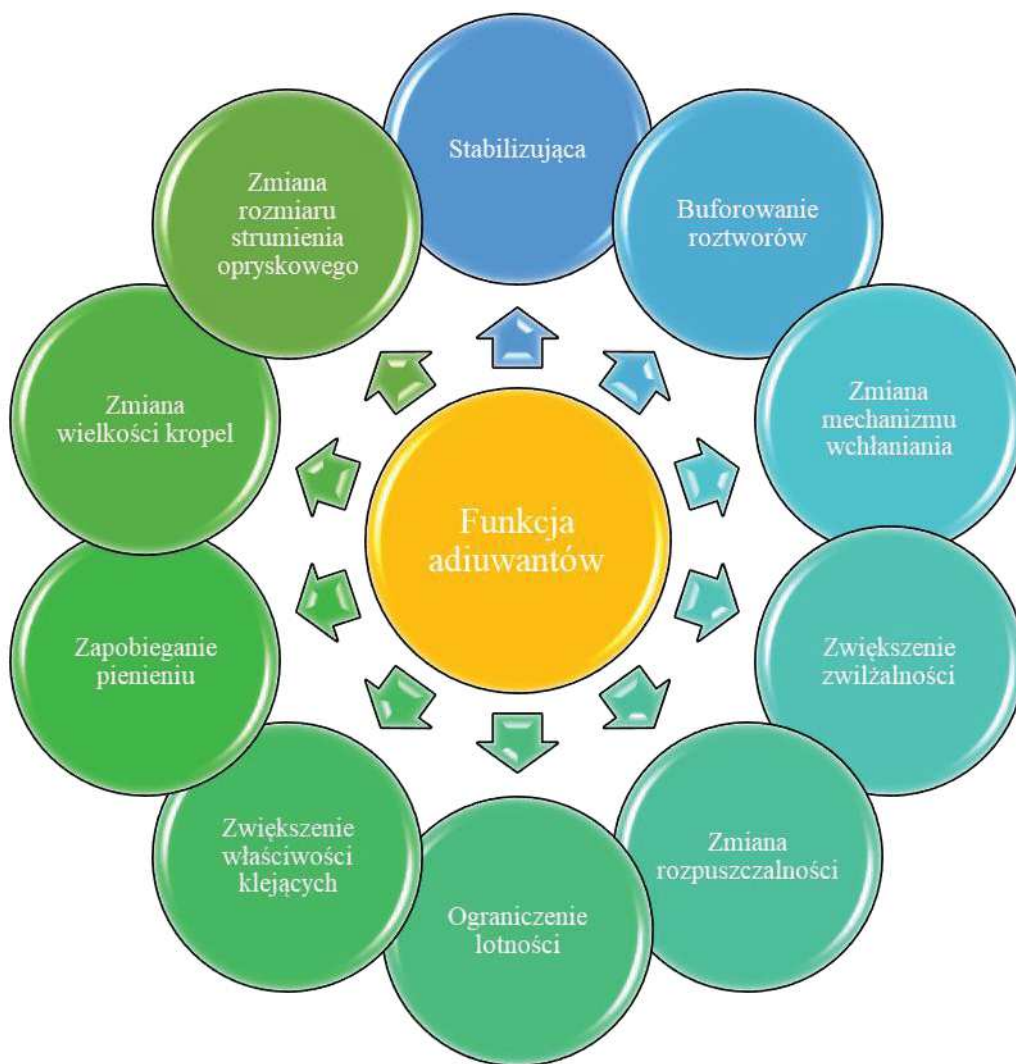
Poszukiwanie nowych, bezpiecznych i skutecznie działających PGRs jest zatem konieczne. Jednak należy także podjąć prace nad uświadamianiem użytkowników tych substancji aktywnych odnośnie przestrzegania zasad użytkowania oraz stosowania ich wyłącznie w niezbędnych sytuacjach. W innym przypadku wszystkie te związki oraz ich metabolity będą zanieczyszczać wszystkie ekosystemy oraz wpływać na organizmy żywe. Z tego powodu w przyszłości rośliny nie będą poprawnie reagować na dostarczane PGRs, a związki te będą ulegać akumulacji w spożywanym pokarmie.

3. Adiuwanty pestycydowe

Adiuwanty stosowane w rolnictwie (adiuwantów pestycydów) to duża grupa związków chemicznych, która jest definiowana jako każda substancja dodawana do zbiornika, nie będąca pestycydem, poprawiająca działanie substancji biologicznie aktywnej poprzez wpływ na właściwości fizykochemiczne roztworu opryskującego.^[153] Analizując rys historyczny dodatków do środków ochrony roślin odnotować można, że adiuwanty były używane z regulatorami wzrostu roślin już w początkach stosowania PGRs w uprawach. Choć początkowo nie znano dokładnego mechanizmu działania adiuwantów, wiadano, że są one niezbędnym elementem, aby uzyskać zadowalające efekty. Pierwszymi świadomie zastosowanymi środkami wspomagającymi działanie substancji stosowanych w rolnictwie były proste preparaty pochodzenia naturalnego (np. kazeinian wapnia, oleje roślinne czy kleje kostne pochodzenia zwierzęcego).^[154,155] Prymitywny charakter tych domieszek był skorelowany z dwoma aspektami. Pierwszym z nich była ograniczona wiedza oraz możliwości izolowania czystych składników z preparatów pochodzenia naturalnego; tylko takie uważano za odpowiednie do stosowania w rolnictwie. Z drugiej strony, dostęp do substancji biologicznie aktywnych był ograniczony, co przyczyniało się do niewielu możliwości uzyskiwania optymalnych mieszanin opryskujących. Rezultatem był niewielki dostęp do skutecznych formułacji zawierających wiele pestycydów, które dopiero po wielu latach zostały wdrożone w rolnictwie na skale przemysłową.^[156]

Rozwój w dziedzinie zarówno pestycydów, jak i środków powierzchniowo czynnych przyczynił się do zrozumienia mechanizmów działania oraz oddziaływania substancji aktywnych i adiuwantów z roślinami oraz środowiskiem naturalnym. Okres rozwoju przyczynił się do zmiany postrzegania dodatków do roztworów użytkowych nie tylko jako związków poprawiających aktywność powierzchniową, ale również jako preparatów wpływających na inne parametry. W konsekwencji, klasyfikacja adiuwantów została podzielona na substancje lub mieszaniny poprawiające właściwości fizykochemiczne roztworów opryskujących albo zwiększające działanie biologiczne.^[156] Przez agronomów znacznie częściej używany jest podział uwzględniający klasyfikację funkcjonalną, która oparta jest na celu w jakim adiuwanty są dodawane do preparatu pestycydowego. Wśród najważniejszych zastosowań należy wymienić stabilizację lub buforowanie roztworów wodnych, zmianę mechanizmu wchłaniania, zwiększanie efektywnego zwilżania materiału biologicznego, zmianę rozpuszczalności lub możliwości dyspergujących,

Synteza i właściwości amoniowych cieczy jonowych wykazujących aktywność biologiczną wobec roślin ograniczenie lotności, zwiększenie właściwości klejących, zapobieganie pienieniu itp.^[157] Dodatki do pestycydów mogą także przyczyniać się do zmiany parametrów podczas opryskiwania – wielkości kropeł czy rozmiaru strumienia opryskowego. Modyfikacja tych parametrów stała się kluczowa, przykładowo w kontekście znoszenia niektórych formacji przez wiatr.^[158,159] Funkcje adiuwantów w roztworach opryskowych przedstawiono na Rysunku 9.



Rysunek 9. Funkcje adiuwantów pełnione w mieszaninie zbiornikowej.

Współcześnie znanych jest ponad sto tysięcy adiuwantów, które były, są i będą stosowane w rolnictwie. Jednak coraz większe zrozumienie szkodliwości działania niektórych z używanych substancji przyczyniło się w XXI wieku do postrzegania wielu z nich jako szkodliwych dla środowiska naturalnego bądź ludzi.^[160] Dlatego rozpoczęto poszukiwania nowych rozwiązań w tej dziedzinie. Pierwszym nowatorskim odkryciem

Synteza i właściwości amoniowych cieczy jonowych wykazujących aktywność biologiczną wobec roślin było połączenie adiuwantów z substancją aktywną w jedną strukturę. Najprostszym rozwiązaniem, bez ingerencji w struktury substancji aktywnych biologicznie, było przeprowadzenie ich w postać cieczy jonowych, w których pestycyd w postaci kationu lub anionu był uzupełniony przeciwjonem wykazującym aktywność powierzchniową. Obecnie przeciwjony nie tylko są związkami amfifilowymi, ale mogą także posiadać inne właściwości powodujące zwiększenie skuteczności (m.in. zwiększenie rozpuszczalności w wodzie).^[30] Jednak nie każda kombinacja kation-anion przynosi pożądany rezultat. Efektem braku poprawy skuteczności części HILs był problem z zastosowaniem obu jonów w stężeniu przy którym zachowywały swoją aktywność. Przykładowo niektóre kationy aktywne powierzchniowo muszą zostać zastosowane w znacznie wyższych stężeniach niż zalecana dawka anionu herbicydowego. W rezultacie, stosując HILs w stężeniach substancji aktywnej okazuje się, że nie uzyskują one pożądanej aktywności. Poprawa skuteczności związków biologicznie aktywnych poprzez zamianę w ILs jest niemożliwa także w przypadku gdy substancje aktywne nie posiadają odpowiednich grup funkcyjnych. Na przełomie 2018/2019 opublikowano dwie prace, w których zaproponowano nowe rozwiązanie, w ramach którego jako dodatki do herbicydów zastosowano cieczy jonowe w roli adiuwantów.^[D-3,161] Zaobserwowano, że w przypadku herbicydów stosowanych w bardzo niewielkich dawkach dodatek adiuwantów w postaci cieczy jonowych przyczynia się do redukcji świeżej masy badanych chwastów. Dodatkowo, przy dobrze zaprojektowanej cieczy jonowej uzyskiwano rezultaty znacznie lepsze niż dla konwencjonalnych adiuwantów pestycydowych.

Surfaktanty stanowią zdecydowanie największą grupę adiuwantów stosowanych jako dodatki do roztworów opryskowych. Wśród nich, według danych statystycznych oraz literaturowych, najczęściej wykorzystuje się niejonowe i anionowe środki powierzchniowo czynne. Kationowe i amfoteryczne surfaktanty były dotychczas wykorzystywane sporadycznie w agrochemii ze względu na doniesienia o ich toksyczności i słabej biodegradacji. Niedawne ujawnienie wielu zalet zarówno surfaktantów kationowych jak i amfoterycznych (m.in. niska toksyczność środowiskowa esterquatów oraz pochodnych betainy czy choliny) przyczyniło się do zmiany postrzegania tych związków jako szkodliwych dla środowiska oraz znacznie częstszego zastosowania w rolnictwie.^[162,163] Rezultatem tego jest szeroka gama modyfikatorów działania pestycydów dostępnych na rynku oraz powstające nowsze propozycje preparatów. W Tabeli 1 zestawiono surfaktanty stosowane w agrochemii z uwzględnieniem natury grupy hydrofilowej.^[156,164,165]

Tabela 1. Surfaktanty stosowane jako adiuwanty pestycydowe.

Rodzaj surfaktantu	Nazwa	Struktura
Anionowe	Sole kwasów tłuszczowych	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}^- \text{Na}^+$
	Alkilobenzenosulfoniany	$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}(\text{O})-\text{O}^- \text{Na}^+$
Kationowe	Chlorki alkylotrimetyloamoniowe	$\text{Cl}^- \text{R} \text{H}_3\text{C}-\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$
	Chlorki dialkilodimetyloamoniowe	$\text{Cl}^- \text{R} \text{H}_3\text{C}-\overset{+}{\text{N}}(\text{R})(\text{CH}_3)$
Amfoteryczne	Kokamidopropylobetaina	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}^-$
	Alkilodimetylo-3-amonio-1-propanosulfonian	$\text{R}-\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}(\text{O})-\text{O}^-$
	Polioksyetylenowane alkohole	$\text{R}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$
Niejonowe	Alkilopoliglukozydy	$\text{R}-\text{O}-\left[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5 \right]_n-\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5$
	Polidimetylosiloksany	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\left[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O} \right]_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$

R – łańcuch zawierający od 8 do 22 atomów węgla

Poprzez odpowiednie projektowanie środków powierzchniowo czynnych i umiejętne dobranie udziału elementów strukturalnych odpowiadających za hydrofobowość oraz hydrofilowość układu, można w znacznym stopniu wpływać na właściwości fizyczne stosowanych mieszanek zbiornikowych. Wśród efektów wywoływanych przez surfaktanty wyróżnić można między innymi zmianę rozprzestrzeniania oraz odbijania kropli od powierzchni liści, a także zredukowanie parowania pestycydów. W konsekwencji kropla pozostanie na powierzchni rośliny i zostanie po niej dokładnie rozprowadzona, co przyczyni się do poprawy wchłaniania substancji aktywnej przez ściany komórkowe liści i korzeni.^[166,167]

Wartym podkreślenia jest, że nieumiejętne stosowanie środków powierzchniowo czynnych podczas przygotowywania formacji użytkowej może także wywołać negatywny wpływ na zdolność zwilżania i rozprowadzania mieszaniny zbiornikowej na powierzchni roślin. W następstwie zostaną wytworzone krople o zbyt dużym rozmiarze, co spowoduje ich słabą przyczepność na powierzchni liści. Dodatkowo, można zaobserwować wymywanie substancji aktywnych wraz z deszczem z powierzchni roślin oraz z gleby do wód powierzchniowych. Efekt odwrotny można odnotować, gdy źle przygotowana formacja spowoduje wytwarzanie zbyt małych rozmiarów kropeł, co przełoży się na ich znoszenie. W konsekwencji, małe krople są przenoszone przez wiatr na sąsiadujące uprawy, co przyczynia się do ich zniszczenia. Takie preparaty w rezultacie są niezwłocznie wycofywane z obiegu w celu ograniczenia zniszczeń oraz niekontrolowanego rozprzestrzeniania substancji aktywnej w środowisku.^[162,163]

Dodatkowo, współczesne formacje stosowane komercyjnie w wielu przypadkach zawierają niestety substancje aktywne w wyższych dawkach niż te przy których wykazują 100% skuteczność. Skutkiem tego jest obserwowanie znacznego zanieczyszczenia środowiska pestycydami i ich akumulacji w glebie, roślinach oraz organizmach żywych. Aby zapobiec dalszemu gromadzeniu się tych substancji w środowisku podjęto międzynarodowe zobowiązania do zmniejszenia stosowania środków ochrony roślin. Przyczynia się to do konieczności poszukiwania nowych mieszanin zbiornikowych, które poprzez dodanie odpowiednich adiuwantów pozwolą na zachowanie aktywności biologicznej preparatu na tym samym poziomie przy obniżeniu dawki poszczególnych składników aktywnych. W innym przypadku rezultatem będzie pogorszenie jakości plonów oraz spadek plonowania poprzez gorszy wzrost roślin i występowanie niepożądanych organizmów na polach uprawnych.^[168]

W celu poprawy wydajności pestycydów poprzez adiuwanty w początkowej fazie skupiono się na poprawie aktywności biologicznej bez analizy ryzyka potencjalnego zagrożenia dla środowiska naturalnego. Obecnie wiadomo, że były to wieloletnie zaniebdania w restrykcjach dotyczących adiuwantów w wielu krajach na całym świecie.^[169,170] Niestety, znaczna część stosowanych adiuwantów wcale nie jest inertna dla środowiska naturalnego. Co więcej wykazano, że niektóre z nich także wykazują dodatkową aktywność biologiczną (inną niż substancja aktywna w stosowanym preparacie) lub są toksyczne wobec zwalczanej grupy organizmów. Słabą stroną jest także to, że niektóre dopuszczone do użytku adiuwanty są niebezpieczne również dla ludzi. Dodatkowo wykazano, że dodatki do pestycydów na równi z substancjami aktywnymi mogą przedostawać się do komórek roślinnych oraz wód gruntowych. Niektóre z nich mogą

Synteza i właściwości amoniowych cieczy jonowych wykazujących aktywność biologiczną wobec roślin także przyczyniać się do zwiększenia migracji pestycydów w środowisku. Konsekwencją tego jest olbrzymi problem związany z zanieczyszczeniem wód pitnych oraz znaczną konsumpcją pożywienia zanieczyszczonego substancjami nieobojętymi dla organizmów żywych.^[171]

Negatywny wpływ na człowieka oraz inne ssaki, gady, płazy i ryby jest elementem, który musi być niezwłocznie wyeliminowany i nadzorowany.^[170] Jak zauważono wyżej, część stosowanych adiuwantów odznacza się aktywnością biologiczną pomimo założenia o ich neutralności. Najczęstszym efektem ubocznym jest ich aktywność wobec zupełnie innej grupy organizmów niż substancja aktywna.^[171] Przykładem tego jest zastosowanie surfaktantów zawierających długi podstawnik alkilowy, które nie są toksyczne wobec roślin, jednak wykazują aktywność biologiczną wobec bakterii i grzybów. O ile efekt ten jest pożądanym do zwalczania mikroorganizmów chorobotwórczych, jest on niekorzystny wobec flory glebowej. W rezultacie toksyczności wobec mikroorganizmów występujących w glebie otrzymuje się produkty o zmniejszonej biodegradowalności, co przyczynia się do zwiększenia akumulacji ich w środowisku.^[172] Ponadto, znaczący wzrost aktywności biologicznej przez dodatek adiuwantów w przypadku pestycydów może spowodować obniżenie selektywności, a w konsekwencji zwiększenie toksyczności w stosunku do organizmów pożytecznych. Zjawisko to ma szczególne znaczenie w przypadku formułacji, które są słabo poznane i nie określono jeszcze ich wpływu na fizjologię owadów i roślin.^[173,174] Brak regulacji prawnych w przypadku adiuwantów przyczynił się również do niepoprawnej kwalifikacji niektórych związków. Obecnie okazuje się, że wiele dodatków do mieszanin zbiornikowych jest toksycznych/wykazuje aktywność biologiczną w stosunku do tego samego gatunku co substancja aktywna.^[171] Zjawisko to powoduje, że wiele mikroorganizmów, owadów oraz roślin uodparnia się na ich działanie.^[175] Jeżeli ten proceder nie zostanie wyeliminowany, w przyszłości może przyczynić się do poważnego zagrożenia, ponieważ żadne związki chemiczne nie będą skuteczne w zwalczaniu niepożądanych organizmów na polach uprawnych czy w spichlerzach.

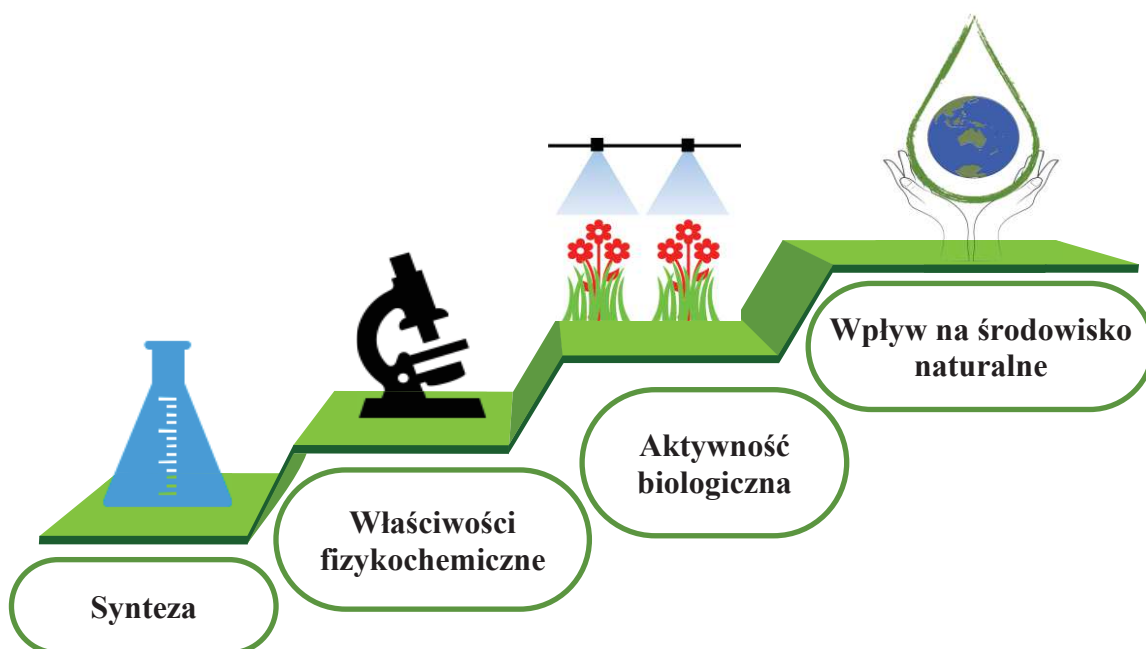
Zważywszy na powyższe informacje dotyczące toksyczności i negatywnych skutków wielu powszechnie stosowanych adiuwantów, dostrzega się ogromny potencjał w ponownym zainteresowaniu olejami roślinnymi jako dodatkami do pestycydów oraz nowym podejściem związanym z wykorzystaniem cieczy jonowych na bazie substancji pochodzenia naturalnego.^[161,176,177] Badania jednoznacznie wskazują, że te dwie propozycje pozwalają na uzyskanie wysokiej skuteczności przy jednoczesnym zachowaniu ograniczonego wpływu na organizmy żywe i środowisko naturalne.

III CEL I ZAKRES PRACY

Celem rozprawy doktorskiej było opracowanie efektywnych metod otrzymywania nowych cieczy jonowych wykazujących aktywność biologiczną wobec roślin w sposób bezpośredni lub pośredni oraz wyznaczenie zależności pomiędzy ich strukturą, właściwościami fizykochemicznymi oraz aktywnością biologiczną.

Zakres przeprowadzonych prac badawczych:

1. Projektowanie struktur cieczy jonowych poprzez dobór kationów oraz anionów wpływających na zmianę aktywności biologicznej oraz będących substancjami bezpiecznymi dla środowiska naturalnego.
2. Opracowanie wydajnych metod otrzymywania oraz potwierdzenie struktur otrzymanych produktów przy wykorzystaniu spektroskopii UV, FT-IR i NMR oraz analizy elementarnej CHN.
3. Wyznaczenie dla otrzymanych cieczy jonowych właściwości fizykochemicznych takich jak: rozpuszczalność, aktywność powierzchniowa, lepkość, gęstość, współczynnik refrakcji, przemiany fazowe, stabilność termiczna oraz stabilność chemiczna.
4. Określenie bezpośredniego oraz pośredniego wpływu na aktywność biologiczną syntezowanych cieczy jonowych oraz wyznaczenie korelacji między właściwościami fizykochemicznymi a strukturą.
5. Analiza wpływu otrzymanych cieczy jonowych i mieszanin dwuskładnikowych na środowisko naturalne poprzez określenie toksyczności wobec mikroorganizmów oraz roślin, a także wyznaczenie biodegradowalności i aktywności detergentnej.



IV OMÓWIENIE NAJWAŻNIEJSZYCH OSIĄGNIĘĆ ZAWARTYCH W CYKLU PUBLIKACJI

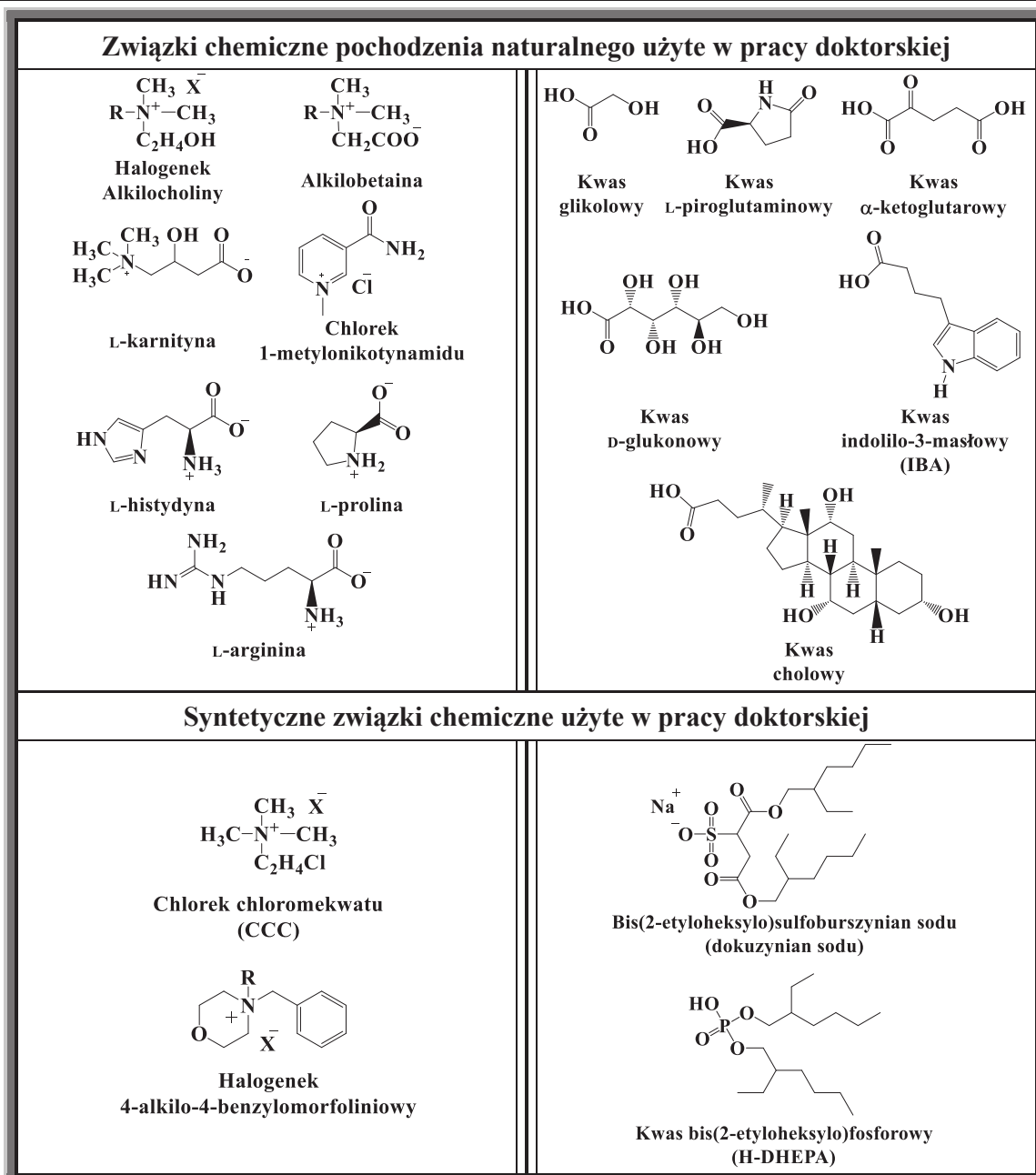
1. Synteza

Opracowanie wydajnej metody syntezy umożliwiającej otrzymanie założonych produktów w prosty sposób oraz przy niewielkim oddziaływaniu na środowisko jest istotnym elementem tworzenia nowych związków chemicznych. W odniesieniu do cieczy jonowych należy rozpocząć prace badawcze od fazy projektowania. Etap ten związany jest z analizą dotychczasowego stanu wiedzy na temat źródeł kationów oraz anionów zawierających różne grupy funkcyjne z uwzględnieniem ich wpływu na właściwości fizykochemiczne oraz aktywność biologiczną. W ostatnich latach dołączono dodatkowo takie czynniki jak ich potencjalny wpływ na środowisko oraz toksyczność wobec człowieka.^[178] W przedstawionym cyklu publikacji **D-1÷D-5** (wraz z materiałami uzupełniającymi **MU-1÷MU-5**), składającym się na niniejszą rozprawę doktorską, oraz w zgłoszeniach patentowych **DP-1÷DP-7** zaprezentowano opracowane metody syntezy z pominięciem procesu projektowania oraz doboru parametrów syntezy.

Podczas projektowania ILs w pierwszej fazie skupiono się na znalezieniu źródeł jonów będących związkami chemicznymi pochodzenia naturalnego lub ich pochodnymi. Uzasadnieniem tego wyboru było wytypowanie związków biozgodnych, które nie będą negatywnie wpływać na rozmaite ekosystemy. Jednocześnie, aby zrealizować niektóre założenia projektowe (uzyskanie pożądanych właściwości fizykochemicznych oraz aktywności biologicznej), wybrano aniony lub kationy syntetyczne, których toksyczność wobec środowiska naturalnego oraz organizmów żywych jest ustalona i określona jako niska. Był to warunek konieczny, ponieważ syntezowane związki mają być potencjalnymi zamiennikami substancji stosowanymi w rolnictwie. Ponadto wybrane do syntezy związki miały spełniać jedną z podstawowych funkcji:

1. Być substancją biologiczną regulującą wzrost roślin.
2. Modyfikować właściwości fizykochemiczne roztworów wodnych w celu poprawy działania pestycydu (adiuwant pestycydowy).

Na Rysunku 10 przedstawiono zastosowane w rozprawie doktorskiej związki chemiczne.



Rysunek 10. Substraty użyte w syntezach.

Wybrano następujące substraty pochodzenia naturalnego: cholinę i betainę wraz z ich alkilowymi pochodnymi, jak również L-karnitynę, chlorek 1-metylonikotynoamidu, aminokwasy (L-prolinę, L-histydynę oraz L-argininę) oraz kwasy indolilo-3-masłowy (IBA), glikolowy, D-glukonowy, α -ketoglutarowy, L-piroglutaminowy i cholowy. Natomiast wykorzystanymi związkami syntetycznymi były: bis(2-etyloheksylo)sulfobursztynian sodu (dokuzynian sodu),^[179] kwas bis(2-etyloheksylo)fosforowy (H-DHEPA)^[180] oraz chlorki 4-benzyl-4-alkilomorfoliniowy i 4-benzyl-4-(2-hydroksyetylo)morfoliniowy^[181], które opisywane są jako substancje o niskiej toksyczności. Jedynym źródłem kationu o potencjalnie szkodliwym wpływie na środowisko

Synteza i właściwości amoniowych cieczy jonowych wykazujących aktywność biologiczną wobec roślin naturalne oraz organizmy żywe był chlorek chloromekwatu (chlorek 2-chloroetylo-trimetyloamoniowy, CCC).^[182] Substratami wykazującymi bezpośrednią aktywność biologiczną wobec roślin były dwa regulatory wzrostu roślin – CCC oraz IBA. Użycie naturalnej auksyny (IBA) do uzyskania nowych regulatorów wzrostu roślin (ang. *plant growth regulators*, PGRs) było po raz pierwszy opisane w publikacji **D-1**. Wszystkie substraty, poza halogenkami alkilocholiny, alkilobetainy oraz pochodnych morfoliny, zostały użyte bez wcześniejszego oczyszczania.

Niektóre z wytypowanych kationów będące czwartorzędowymi halogenkami amoniowymi nie są dostępne komercyjnie, dlatego koniecznym było ich syntezowanie zgodnie z procedurami opisanymi w literaturze. Zastosowanie opracowanych metod syntezy czwartorzędowych halogenków alkilocholiny nie przyczyniło się do uzyskania produktów z zadowalającą wydajnością, a co więcej opisane sposoby otrzymywania wymagały długiego czasu prowadzenia reakcji w wysokich temperaturach.^[183-185] Dodatkowo, autorzy wybranych metod syntezy zaproponowali do oczyszczania produktów rozpuszczalniki szkodliwe dla człowieka i środowiska.^[186] W celu wyeliminowania groźnych rozpuszczalników oraz skrócenia czasu reakcji, podjęto próbę opracowania nowej metody syntezy czwartorzędowych halogenków alkilocholiny opisanych w publikacji **D-1**.

W pierwszej fazie sprawdzono dlaczego czas niezbędny do przeprowadzenia reakcji czwartorzędowania według mechanizmu S_N2 w acetonitrylu^[187] w większości przypadków jest dłuższy niż 12 h. Wykonany test rozpuszczalności substratów wskazał, że dimetyloetanolamina słabo rozpuszcza się w acetonitrylu. Ponadto, w opisywanych metodach, zastosowana temperatura reakcji wynosiła około 80°C, aby wyeliminować wytrącanie aminy.^[188] Analiza rozpuszczalności substratów, przedstawiona w Tabeli 2, wskazała, że dimetyloetanolamina oraz 1-bromoalkany rozpuszczają się bardzo dobrze w metanolu, a ulegają rozpuszczeniu lub nie rozpuszczają się w wodzie.

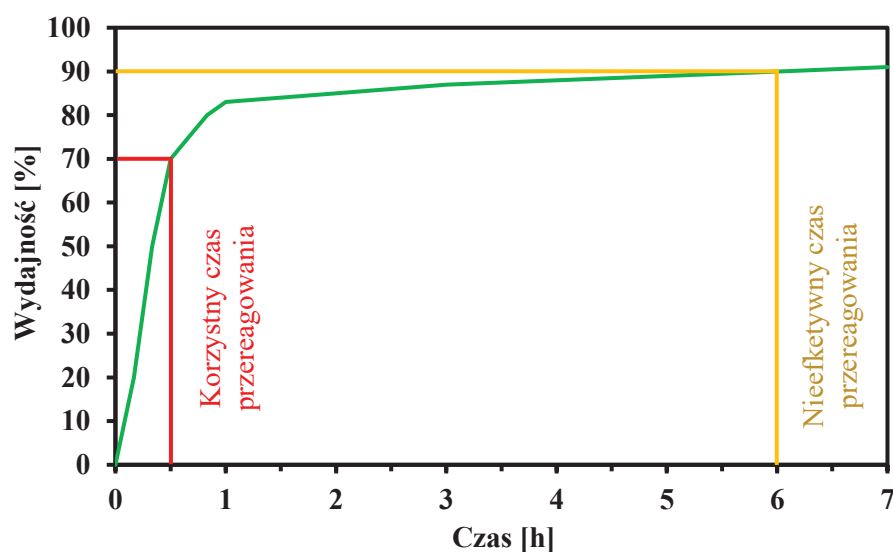
Tabela 2. Rozpuszczalność dimetyloetanolaminy oraz 1-bromoalkanów.

Związek chemiczny	Rozpuszczalność		
	Woda	Metanol	Acetonitryl
Dimetyloetanolamina	+	+	±
1-Bromoalkany	–	+	+

„+” – dobrze rozpuszczalne, „±” – słabo rozpuszczalne,
 „–” – nierozpuszczalne

Synteza i właściwości amoniowych cieczy jonowych wykazujących aktywność biologiczną wobec roślin

Wykorzystując bardzo dobrą rozpuszczalność w metanolu oraz informacje o promowaniu reakcji S_N2 w acetonitrylu, wybrano do dalszych badań mieszaninę rozpuszczalników acetonitryl:metanol w stosunku objętościowym 10:1. Użycie reaktora EasyMax™ (Mettler Toledo) pozwoliło ustalić, że synteza bromków alkilocholiny może być prowadzona w łagodniejszych warunkach (temperatura 60°C) oraz w czasie około 0,5 h z wydajnością na poziomie 70–80%. Zwiększenie wydajności reakcji do 90% wymagało znacznego wydłużenia czasu prowadzenia reakcji (6-8 h). Na Rysunku 11 przedstawiono zmianę stopnia przereagowania syntezowanego czwartorzędowego bromku alkilocholiny w zależności od czasu reakcji. Stwierdzić zatem można, że opracowana metoda syntezy jest wydajna i korzystna ekonomicznie.



Rysunek 11. Postęp reakcji czwartorzędowania dimetyloetanolaminy z użyciem 1-bromodekanu w temperaturze 60°C.

Sposób oczyszczania czwartorzędowych bromków alkilocholiny został także zmodyfikowany w stosunku do wcześniej opisanych metod.^[183-185,188] Korekta ta bazowała na zmianie rozpuszczalnika. W publikacji **D-1** wykorzystano octan etylu, który powodował wytrącenie produktu głównego i odmywanie nieprzereagowanych substratów. Atutem octanu etylu w porównaniu do rozpuszczalników stosowanych w publikacjach naukowych jest fakt, że rozpuszczalnik ten jest zakwalifikowany jako bezpieczny.^[186] Opisana metoda syntezy i oczyszczania w publikacji **D-1** pozwala otrzymać produkt z wydajnością 70–80% w temperaturze 60°C w czasie 0,5 h. W Tabeli 3 zestawiono różnice między metodami otrzymywania czwartorzędowych halogenków alkilocholiny.

Syntezy czwartorzędowych soli amoniowych (ang. *quaternary ammonium salts*, QASs) z kationem morfoliniowym (**D-3**)^[181] oraz alkilobetainy (**D-5**)^[189] opisane

Synteza i właściwości amoniowych cieczy jonowych wykazujących aktywność biologiczną wobec roślin w literaturze zostały zaimplementowane bez modyfikacji. Otrzymano produkty z wydajnościami przekraczającymi 90%.

Tabela 3. Różnice w metodach otrzymywania czwartorzędowych halogenków alkilocholiny.

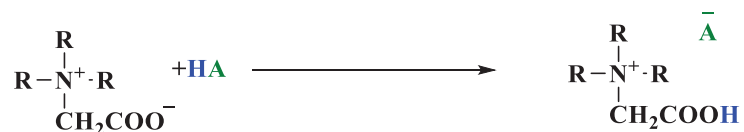
Nr	Rozpuszczalnik (dodatki)	Temperatura [°C]	Czas [h]	Wydajność [%]	Metoda oczyszczania	Literatura
1	Acetonitryl	60–80	24	85–95	Oczyszczanie przez przemywanie <u>eterem dietylowym</u>	[183]
2	Acetonitryl (jodek sodu)	60–80	24–168	–	Usuwanie zanieczyszczeń poprzez wytrącanie w <u>dichlorometanie</u>	[184]
3	Acetonitryl	60	12	95–96	Wytrącanie produktu głównego z mieszaniny poreakcyjnej przez dodanie <u>eteru dietylowego</u>	[185]
4	Acetonitryl	80	2,75	94	Oczyszczanie przez wielokrotne przemywanie <u>acetonem</u>	[188]
5	Acetonitryl:metanol (10:1 v:v)	60	0,5	70	Oczyszczanie przez wielokrotne przemywanie <u>octanem etylu</u>	D-1

W kolejnym etapie procesu syntezy w wyniku odpowiednio dobranych reakcji z otrzymanych oraz dostępnych handlowo produktów pośrednich otrzymano założone produkty składające się z dwóch komponentów/jonów. Ponieważ opisywane ILs są nowymi związkami chemicznymi, musiały zostać opracowane metody ich otrzymywania. Autorzy publikacji **D-1÷D-5** wskazują, że jedynie cztery produkty były wcześniej przedstawione w literaturze naukowej lub patentach. Trzy spośród czterech doniesień to patenty z lat 1962–1982 dotyczyły związków na bazie choliny lub glicynobetainy, w których podano informacje o ich zastosowaniu. Natomiast w publikacji naukowej z 2013 roku opisano IL na bazie choliny oraz IBA jako potencjalny rozpuszczalnik DNA.^[137]

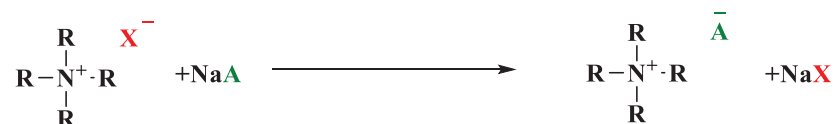
W przypadku syntezy aprotonowych czwartorzędowych amoniowych soli oraz cieczy jonowych (**D-1, D-3÷D-5**) bazowano na dotychczasowej wiedzy dotyczącej metod syntezy (Rysunek 12).^[46] Jednak przed opisaniem najefektywniejszej metody otrzymywania, prowadzono badania nad ustaleniem wpływu rozpuszczalników na przebieg reakcji. W przypadku kilku metod syntezy [sole z kationem alkilocholiny (**D-4**)

Synteza i właściwości amoniowych cieczy jonowych wykazujących aktywność biologiczną wobec roślin i alkilobetainy (**D-5**), przeprowadzono dodatkową dyskusję związaną z analizą ekonomiczną i środowiskową.

Metoda I: Protonowanie grupy karboksylowej

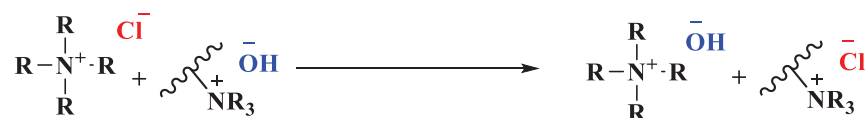


Metoda II: Reakcja wymiany

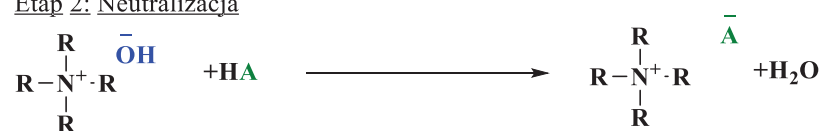


Metoda III: Reakcja dwuetapowa

Etap 1: Synteza wodorotlenków



Etap 2: Neutralizacja



Rysunek 12. Metody syntezy QASs oraz ILs w publikacjach **D-1**÷**D-5**.

Istotnym elementem pozwalającym na uzyskanie czystych ILs była wnikliwa analiza sposobu oczyszczania. W publikacjach **D-1**, **D-3**÷**D-5** zaproponowano najprostszą i najtańszą metodę polegającą na ługowaniu zanieczyszczeń acetonem lub mieszaniną aceton:metanol. Metoda ta okazała się wystarczająca, aby w skali laboratoryjnej uzyskać produkty wysokiej czystości. Warty podkreślenia jest, że w skali syntezy przemysłowej istnieje możliwość pominięcia oczyszczania, gdy ILs miałyby znaleźć zastosowanie w rolnictwie; brak konieczności usuwania soli nieorganicznych – produktu ubocznego reakcji. Efektem tego zabiegu byłoby ograniczenie stosowania rozpuszczalników i konieczności rozbudowywania instalacji.

Największym osiągnięciem w syntezie związków składających się na rozprawę doktorską było opracowanie metody otrzymywania protonowych soli amoniowych (ang. *protic ammonium salts*, PASs) oraz mieszanin dwuskładnikowych (ang. *binary mixtures*, BMs). Choć znane jest użycie aminokwasów oraz betain jako źródeł kationów w syntezie cieczy jonowych, w publikacji **D-2** po raz pierwszy połączono je z naturalną auksyną w celu uzyskania produktów całkowicie naturalnego pochodzenia. W tym przypadku

Synteza i właściwości amoniowych cieczy jonowych wykazujących aktywność biologiczną wobec roślin
dobrze znane i opisywane sposoby syntezy nie przyniosły zadowalających rezultatów.^[189]

Główną przyczyną był problem z rozpuszczaniem obu substratów w jednym rozpuszczalniku. Zastosowane aminokwasy ulegały jedynie rozpuszczeniu w wodzie, natomiast użyty w syntezie IBA nie rozpuszczał się w niej, a jedynie dobrze rozpuszczał się w alkoholach. Ustalono opisaną w publikacji **D-2** metodę syntezy z wykorzystaniem mieszaniny rozpuszczalników woda:etanol w stosunku objętościowym 10:1. Zmiana stosunku rozpuszczalników powodowała wytrącenie jednego z substratów, co skutkowało obniżeniem wydajności nawet o 30–50%. Ponadto podczas prowadzenia syntezy należało prowadzić reakcję bez dostępu światła i w temperaturze nieprzekraczającej 40°C, aby uniknąć rozkładu substratów. Obniżona temperatura reakcji doprowadziła do konieczności prowadzenia reakcji przez 24 h w celu osiągnięcia stanu równowagowego. Aby uniknąć ewentualnego rozkładu produktów, rozpuszczalniki zastosowane w reakcji usunięto poprzez ich stopniowe odparowywanie bez dostępu światła, a następnie dosuszenie produktu głównego w suszarce próżniowej w temperaturze 60°C przez 24 h. W efekcie, w publikacji **D-2** opracowano i opisano wydajną metodę syntezy, która pozwala na otrzymanie produktów ze 100% wydajnością.

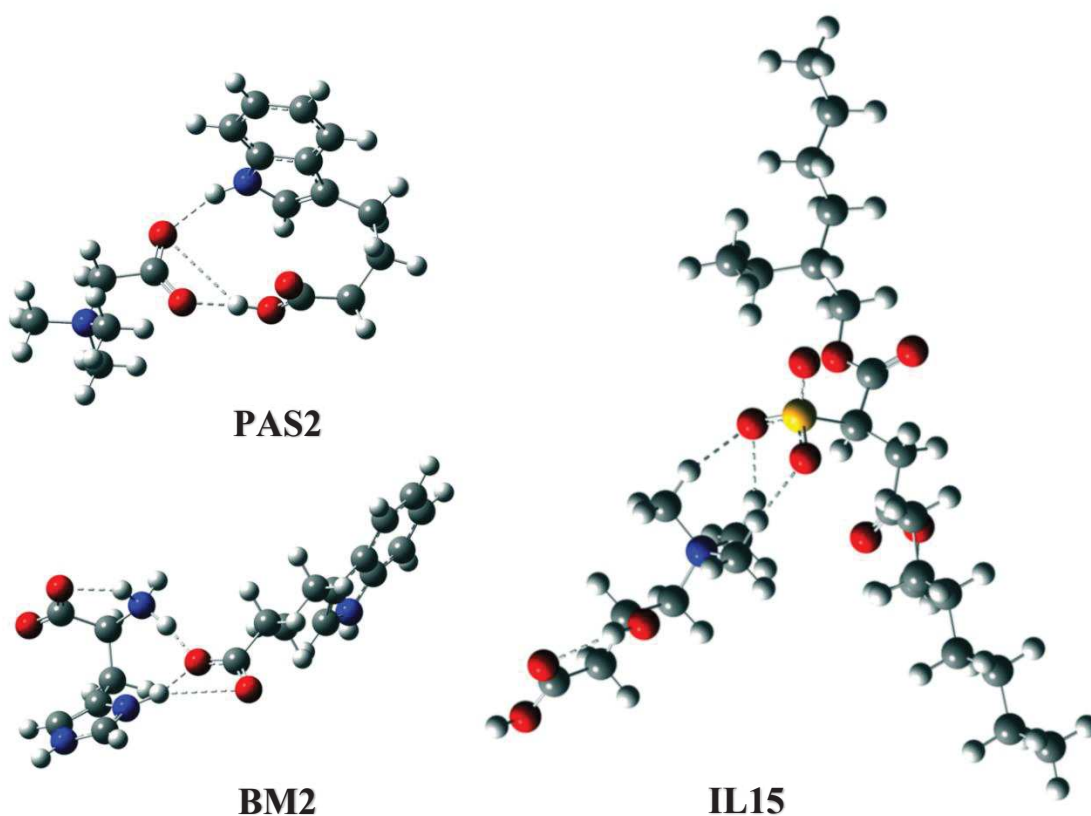
Struktury zsyntezowanych związków potwierdzono metodami spektroskopowymi, ¹H i ¹³C NMR, IR oraz UV. Wszystkie widma załączono w materiałach uzupełniających do publikacji **MU-1÷MU-5**. Dodatkowo wykonano analizę elementarną oraz obliczenia molekularne. W przypadku soli aprotycznych analiza spektroskopowa była standardową procedurą, a wykonane obliczenia molekularne wykazały powstanie dodatkowych wiązań wodorowych stabilizujących powstały układ jonów.

Kompleksy składające się z aminokwasów oraz pochodnych betain wymagały wszechstronnej analizy, ponieważ użyte aminokwasy i glicynobetaina są zdolne do tworzenia form kationowych tylko w ściśle określonych warunkach. W publikacji dotyczącej aminokwasów oraz glicynobetainy (**D-2**) została przeprowadzona szczegółowa analiza spektroskopowa wraz z obliczeniami molekularnymi, które pozwoliły zaobserwować, że nie wszystkie połączenia aminokwas – IBA prowadzą do powstania układów jonowych.

Wykonane obliczenia molekularne przyczyniły się do określenia miejsca położenia protonu w strukturach zsyntezowanych produktów. Użyte chemiczne metody obliczeniowe uwzględniające wpływ środowiska wodnego doprowadziły do określenia geometrii asocjatów oraz obliczenia ich energii dla produktów składających się z L-argininy, L-histydyny, L-proliny lub glicynobetainy oraz IBA w stosunku molowym

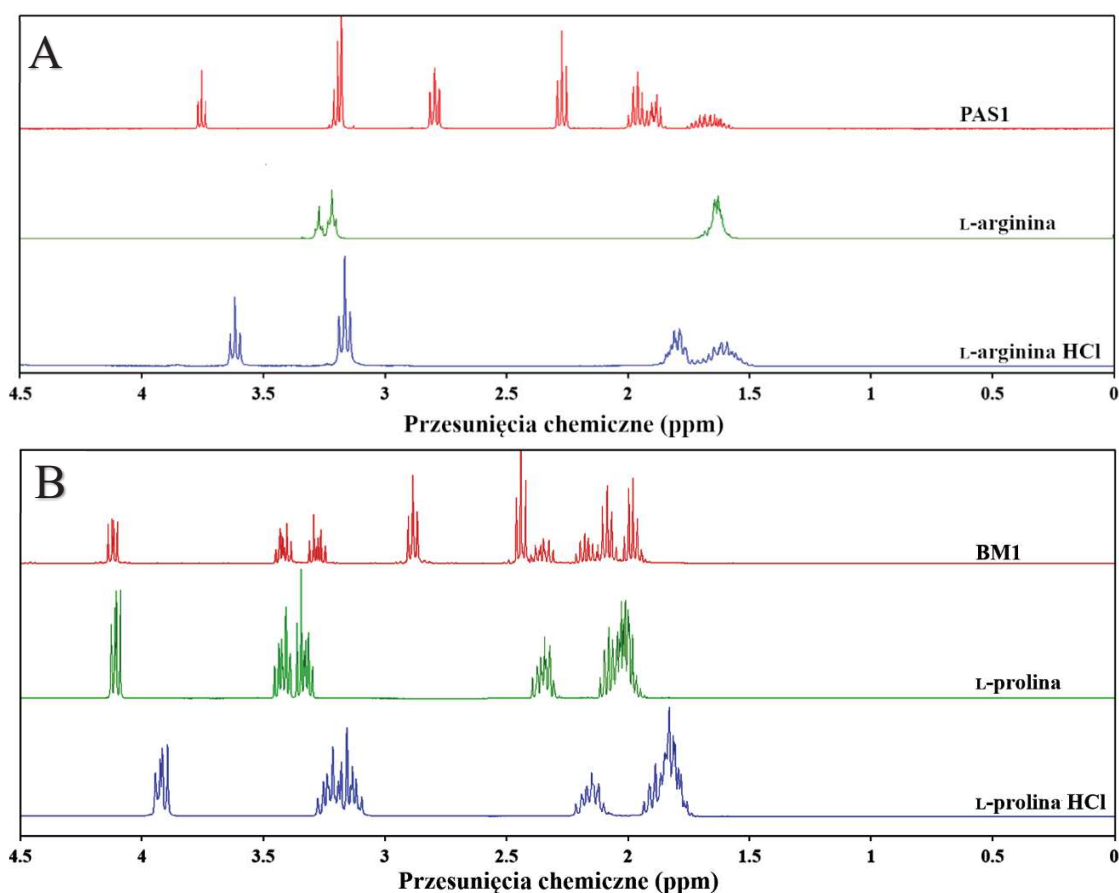
Synteza i właściwości amoniowych cieczy jonowych wykazujących aktywność biologiczną wobec roślin kwasu do aminokwasu 1:1 oraz 2:1. Niewątpliwie siłą napędową tworzenia zarówno PASs, oraz BMs były przyciągające siły elektrostatyczne oraz międzycząsteczkowe wiązania wodorowe. Ponadto, drugorzędowe elementy struktury aminokwasów decydowały o sile oddziaływań i zjawiskach łączenia się składników produktów w agregaty. Najbardziej prawdopodobną strukturą L-histydyny i IBA był układ, w którym zarówno ugrupowania amoniowe, jak i imidazoliowe przyczyniły się do tworzenia wiązań wodorowych z obydwoma karboksylowymi atomami tlenu, prowadząc do utworzenia układu PASs. Podobna sytuacja wystąpiła w przypadku układu L-argininy:IBA, w którym kation aminokwasowy z anionem indolilo-3-maślanowym ([IBA]) tworzył sól. Zoptymalizowana struktura produktu złożonego z glicynobetainy oraz IBA potwierdziła, że betainy zachowują swój jonowy charakter, co sprawia, że modyfikowanie betain do soli amoniowych jest niewykonalne, przynajmniej przy użyciu kwasów alifatycznych. Produkt składający się z L-proliny i IBA jest najprawdopodobniej BM. Choć w środowisku wodnym istnieje także możliwość tworzenia PASs. Obliczenia molekularne wstępnie potwierdziły, że produkty **PAS1** i **PAS2** są solami amoniowymi, podczas gdy **BM1** i **BM2** są mieszaninami dwuskładnikowymi.

Na Rysunku 13 przedstawiono otrzymane produkty, które zostały zoptymalizowane w programie Gaussian09.



Rysunek 13. Zoptymalizowane struktury związków PAS2, BM2 oraz IL15.

Ostateczne potwierdzenie otrzymanych struktur uzyskano przy pomocy analizy ^1H oraz ^{13}C NMR. Wykonane widma wskazały, że w przypadku glicynobetainy oraz L-proliny nie obserwowano przesunięć chemicznych w stosunku do substratów wyjściowych, natomiast w produktach na bazie L-histydyny oraz L-argininy takie przesunięcia były widoczne. Zmiany wartości sygnałów na widmie ^1H NMR pochodzących od alfa atomów wodoru zmieniały się od ok. 2,43 ppm dla formy kwasowej IBA do ok. 2,30 ppm dla postaci jonowej. Ponadto, wartości sygnałów od atomów wodoru w L-argininie lub L-histydynie dla produktów **PAS1** oraz **PAS2** były przesunięte w stosunku do aminokwasów o ok. 0,01–0,50 ppm. Podobne przesunięcia były obserwowane dla chlorowodorków odpowiednich aminokwasów. Charakterystyczne przesunięcia zaprezentowano w publikacji **D-2** oraz na Rysunkach 14 A i B. Potwierdziło to ostatecznie, że w reakcji L-histydyny lub L-argininy z IBA powstają PASs, a w reakcji L-proliny oraz glicynobetainy z tym samym kwasem otrzymywane są BMs.



Rysunek 14. Wpływ IBA i HCl na przesunięcia chemiczne L-argininy (A) oraz L-proliny (B) na widmach ^1H NMR.

ILs z kationem alkilobetainy opisane w publikacji **D-5** także wymagały przeprowadzenia skrupulatnej analizy spektralnej. Wzorując się na wcześniejszych doniesieniach dotyczących wartości pK_a , należało przypuszczać, że jedynie reakcje

Synteza i właściwości amoniowych cieczy jonowych wykazujących aktywność biologiczną wobec roślin z dokuzynianem sodu oraz H-DHEPA powinny prowadzić do uzyskania założonych produktów. Niemniej jednak analiza spektralna pozwoliła na zaobserwowanie znaczących przesunięć chemicznych na widmach ^1H i ^{13}C NMR w porównaniu do substratów, oraz występowanie odpowiednich sygnałów na widmach IR. Zarejestrowane zmian przesunięcia chemicznego sygnałów w otoczeniu grupy karboksylowej w kationie alkilobetainy (3,94–4,32 ppm) oraz sygnałów pochodzących od atomów wodoru lub węgla w otoczeniu ładunku ujemnego [4,09 ppm (anion glikolanowy), 4,57 ppm (anion D-glukonianowy), 2,61–2,63 ppm (anion α -ketoglutaryny), 4,25–4,27 ppm (anion L-pirolutaminianowy), 2,26 ppm (anion cholanowy), 4,05 ppm (anion dokuzynianowy), 3,82–3,87 ppm (anion DEHPA)] wskazało na układ, w którym proton zlokalizowany jest na grupie karboksylowej odpowiedniej alkilobetainy. Dodatkowo, analiza widm IR pozwoliła na dalszą weryfikację otrzymanych struktur. Zaobserwowano charakterystyczny wzrost intensywności pasma przy 2800–3000 cm^{-1} wraz z wydłużaniem podstawnika alkilowego. Istotniejszym była identyfikacja pasma przy 1602–1739 cm^{-1} , która wskazała na obecność formy kwasowej ($-\text{COOH}$) i formy jonowej ($-\text{COO}^-$). Ponadto, tak jak w przypadku mieszaniny kwasu pelargonowego i glicynobetainy, nie obserwowano rozdzielania się substratów na dwie niemieszające się fazy. W literaturze obserwowano także ciekawe zjawisko, mianowicie wydłużanie podstawnika alkilowego w pochodnej betainy przyczyniło się do stabilizacji układu w rezultacie czego otrzymano sól amoniową z anionem pelargonianowym.^[190] Zatem nie można jednoznacznie stwierdzić, że za transfer protonu odpowiada jedynie pK_a danego kwasu, jednak jest to składowa różnych czynników strukturalnych, które przyczyniają się do stabilizacji danego układu i utworzenia wiązania jonowego.

W publikacjach składających się na niniejszą rozprawę doktorską opisano 39 cieczy jonowych (oznaczonych symbolem **IL**), 5 czwartorzędowych soli amoniowych (oznaczonych symbolem **QAS**), 2 protonowe sole amoniowe (oznaczonych symbolem **PAS**) oraz 2 mieszaniny dwuskładnikowe (oznaczonych symbolem **BM**), które otrzymano z wydajnością powyżej 70%. Związki zawierające w swojej strukturze IBA lub anion [IBA], jako jedyne musiały być przechowywane w eksykatorze bez dostępu światła. Pozostałe produkty przechowywane były w eksykatorze nad sitami molekularnymi. W Tabeli 4 zestawiono syntezowane związki wraz z informacją o ich postaci oraz wydajnością.

Tabela 4. Zestawienie syntezowanych związków.

Lp.	Kation / Komponent I	Anion / Komponent II	Wydajność [%]	Postać w 25°C	Publikacja
IL1	Choliny	[IBA] ^b	99	Ciecz	D-1,D-2
IL2	Etylocholiny	[IBA]	98	Ciecz	D-1
IL3	Butylocholiny	[IBA]	99	Ciecz	D-1
IL4	Heksylocholiny	[IBA]	97	Ciecz	D-1
IL5	Oktylocholiny	[IBA]	96	Ciecz	D-1
IL6	Decylocholiny	[IBA]	97	Ciecz	D-1
IL7	Dodecylocholiny	[IBA]	98	Wosk	D-1
IL8	Tetradecylocholiny	[IBA]	99	Wosk	D-1
IL9	Oktadecylocholiny	[IBA]	93	Ciało stałe ^e	D-1
IL10	Glicynobetainy	Dokuzynianowy	98	Ciało stałe ^f	D-3,D-5
IL11	Butylobetainy	Dokuzynianowy	83	Wosk	D-5
IL12	Dodecylobetainy	Dokuzynianowy	92	Wosk	D-5
IL13	Choliny	Dokuzynianowy	99	Wosk	D-3
IL14	Dodecylocholiny	Dokuzynianowy	99	Ciało stałe ^g	D-4
IL15	L-Karnityny	Dokuzynianowy	97	Ciało stałe ^h	D-3
IL16	1-Metylonikotynonamidu	Dokuzynianowy	92	Wosk	D-3
IL17	4-Benzylo-4-metoylomorfoliniowy	Dokuzynianowy	95	Ciało stałe ⁱ	D-3
IL18	4-Benzylo-4-etylomorfoliniowy	Dokuzynianowy	93	Wosk	D-3
IL19	4-Benzylo-4-(2-hydroksyetylo)morfoliniowy	Dokuzynianowy	91	Ciało stałe ^j	D-3
IL20	CC ^a	Dokuzynianowy	90	Wosk	D-3
IL21	Dodecylocholiny	Glikolanowy	95	Wosk	D-4
IL22	Glicynobetainy	Glikolanowy	91	Wosk	D-5
IL23	Butylobetainy	Glikolanowy	90	Wosk	D-5
IL24	Dodecylocholiny	D-Glukonianowy	89	Wosk	D-4
IL25	Glicynobetainy	D-Glukonianowy	97	Wosk	D-5
IL26	Butylobetainy	D-Glukonianowy	91	Wosk	D-5
IL27	Dodecylobetainy	D-Glukonianowy	92	Ciało stałe ^k	D-5

Lp.	Kation / Komponent I	Anion / Komponent II	Wydajność [%]	Postać w 25°C	Publikacja
IL28	Dodecylocholin	α -Ketoglutarowy	97	Wosk	D-4
IL29	Glicynobetainy	α -Ketoglutarowy	93	Wosk	D-5
IL30	Butylobetainy	α -Ketoglutarowy	70	Wosk	D-5
IL31	Dodecylobetainy	α -Ketoglutarowy	82	Wosk	D-5
IL32	Dodecylocholin	L-Piroglutaminianowy	92	Wosk	D-4
IL33	Glicynobetainy	L-Piroglutaminianowy	95	Wosk	D-5
IL34	Butylobetainy	L-Piroglutaminianowy	90	Wosk	D-5
IL35	Dodecylocholin	cholanowy	82	Ciało stałe ^l	D-4
IL36	Dodecylocholin	DHEPA ^c	93	Ciecz	D-4
IL37	Glicynobetainy	DHEPA	94	Wosk	D-5
IL38	Butylobetainy	DHEPA	92	Wosk	D-5
IL39	Dodecylobetainy	DHEPA	98	Wosk	D-5
QAS1	Dodecylobetainy	Glikolanowy	98	Ciało stałe ^m	D-5
QAS2	Dodecylobetainy	L-Piroglutaminianowy	98	Ciało stałe ⁿ	D-5
QAS3	Glicynobetainy	Cholanowy	97	Ciało stałe ^o	D-5
QAS4	Butylobetainy	Cholanowy	89	Ciało stałe ^p	D-5
QAS5	Dodecylobetainy	Cholanowy	95	Ciało stałe ^r	D-5
PAS1	L-Argininy	[IBA]	100	Ciało stałe ^s	D-2
PAS2	L-Histidiny	[IBA]	100	Ciało stałe ^t	D-2
BM1	L-Prolina	IBA ^d	100	Ciało stałe ^w	D-2
BM2	Glicynobetaina	IBA	100	Wosk	D-2

^akation chloromekwatu; ^banion indolilo-3-maślanowy; ^canion bis(2-etyloheksylo)fosforanowy; ^dkw. indolilo-3-maślanowy; ^eT_m=94°C; ^fT_m=73°C; ^gT_m=54°C; ^hT_m=41°C; ⁱT_m=78°C; ^jT_m=76°C; ^kT_m=96°C; ^lT_m=82°C; ^mT_m=117°C; ⁿT_m=103°C; ^obrak T_m w badanym zakresie; ^pbrak T_m w badanym zakresie; ^rT_m=118°C; ^sT_m=181°C; ^tT_m=100°C; ^wT_m=112°C;

2. Właściwości fizykochemiczne

2.1. Właściwości termiczne

Dysponując zidentyfikowanymi i czystymi związkami, przeprowadzono badania związane z wyznaczeniem przemian fazowych techniką skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) oraz wykorzystując analizę termogravimetryczną (TG) określono stabilność termiczną. Bazując na wykonanych termogramach DSC dla produktów opisanych w publikacjach **D-1÷D-5**, wyznaczono ich temperatury topnienia, krystalizacji oraz zeszklenia. Natomiast analiza krzywych ubytku masy w zależności od temperatury pozwoliła wyznaczyć temperatury rozkładu 5% związku – $T_{0,05}$. Otrzymane dane zostały zestawione w Tabeli 5.

Tabela 5. Wyznaczone przemiany fazowe oraz stabilność termiczna dla otrzymanych związków.

Lp.	T _g [°C]	T _c [°C]	T _m [°C]	T _{0,05} [°C]	Lp.	T _g [°C]	T _c [°C]	T _m [°C]	T _{0,05} [°C]
IL1	-18	–	–	207	IL28	-58	–	–	197
IL2	-32	–	–	199	IL29	14	–	–	178
IL3	-28	–	–	206	IL30	-18	–	–	169
IL4	-33	–	–	200	IL31	-16	–	–	181
IL5	-27	–	–	197	IL32	-32	–	–	198
IL6	-30	–	–	200	IL33	3	–	–	218
IL7	-31	–	–	198	IL34	-12	–	–	183
IL8	-25	–	–	198	IL35	–	68 ^A	82 ^B	201 ^C
IL9	–	–	94 ^B	202	IL36	–	14 ^A	17 ^B	221
IL10	-61	36 ^B	73 ^B	265	IL37	–	–	–	196
IL11	-68	–	–	242	IL38	–	–	–	186
IL12	–	-23 ^B /57 ^B	-10 ^B /65 ^B	250	IL39	–	107 ^B	118 ^B	184
IL13	-71	9 ^B	10 ^B	210	QAS1	–	108 ^A	117 ^B	184
IL14	–	88 ^A	54 ^B	212	QAS2	–	108 ^A	103 ^B	197
IL15	-59	35 ^B	41 ^B	235	QAS3	–	–	–	250 ^D
IL16	-4	–	–	238	QAS4	39	–	–	211 ^E
IL17	-47	57 ^B	78 ^B	267	QAS5	40	107 ^B	118 ^B	210 ^F
IL18	-28	–	–	248	PAS1	–	–	181 ^B	351
IL19	–	52 ^A	76 ^B	260	PAS2	–	93 ^A	100 ^B	348
IL20	-58	–	–	234	BM1	13	–	112 ^B	290
IL21	-59	-35 ^A /-3 ^B	-24 ^A /17 ^B	201	BM2	2	–	–	218
IL22	-28	–	–	194	T _g – temperatura zeszklenia; T _c – temperatura krystalizacji; T _m – temperatura topnienia; T _{0,05} – temperatura rozkładu 5% związku; ^A podczas cyklu chłodzenia; ^B podczas cyklu grzania; ^C dwa stopnie rozkładu: 1 - 142–275°C (39%); 2 - 276–444°C (60%); ^D dwa stopnie rozkładu: 1- 187–299°C (20%); 2 - 300–470°C (70%); ^E dwa stopnie rozkładu: 1 - 155–292°C (25%); 2 - 292–468°C (69%); ^F dwa stopnie rozkładu: 1 - 141–295°C (36%); 2 - 296–462°C (62%)				
IL23	-40	–	–	182					
IL24	-20	–	–	173					
IL25	-8	–	–	204					
IL26	-14	–	–	201					
IL27	–	70 ^A	96 ^B	207					

Wyznaczone parametry skutkowały zaobserwowaniem zależności między strukturą a temperaturami przemian fazowych (temperatury zeszklenia, krystalizacji oraz topnienia). Występowanie między innymi grup funkcyjnych takich jak amidowa, aminowa, hydroksylowa, karboksylowa, a nawet pierścieni aromatycznych przełożyło się na utworzenie wiązań wodorowych oraz delokalizację ładunku w strukturze, co wpływało na przemiany fazowe. Warto zwrócić uwagę na produkty z anionem [IBA], ponieważ produkty na bazie betainy lub choliny zawierające grupę karboksylową lub hydroksylową zdolne są do tworzenia pojedynczych wiązań wodorowych odznaczały się występowaniem jedynie w stanie szklistym (**D-1**, **D-2**). Natomiast produkty składające się z aminokwasów były zdolne do tworzenia wielu wiązań wodorowych,^[191,192] co powodowało otrzymanie bardziej uporządkowanych struktur i występowanie tych związków w postaci ciał stałych o charakterystycznej temperaturze topnienia i/lub krystalizacji (**D-2**). Interesujący fenomen zaobserwowano w publikacjach **D-3÷D-5**, mianowicie grupa karboksylowa w strukturze kationu (produktu z pochodnymi glicynobetainy) oraz podstawnik hydroksylowy wpływały na aberrację przemian fazowych. Jest to w głównej mierze tłumaczone przez odmienny charakter tworzonych międzycząsteczkowych wiązań wodorowych.^[193]

W publikacjach **D-4** oraz **D-5** zauważono dodatkowy efekt „zimnej krystalizacji”. Inaczej niż w przypadku standardowych przemian fazowych, dla kilku ILs oraz QASs krystalizacja następowała podczas cyklu ogrzewania, po którym występowało natychmiastowe topnienie. Podobne zjawisko „zimnej krystalizacji”, po której następuje topnienie, opisywano wcześniej w badaniach hydrofilowych ILs z kationami choliny lub didocyldimetyloamoniowym oraz anionami pochodzącymi od fenoksykwasów. Efekt ten został wytłumaczony przechłodzeniem odpowiednich produktów oraz ich wysoką hydrofilowością.^[194] Ponadto, dla **IL12** oraz **IL21** zarejestrowano dwukrotnie oba przejścia fazowe (temperatury krystalizacji i topnienia) podczas tego samego cyklu ogrzewania, co jest rezultatem odbiegającym w znacznym stopniu od standardowych przemian fazowych. Obecnie przyczyna podwójnego wystąpienia krystalizacji i topnienia w tym samym cyklu ogrzewania wymaga dalszych badań.

Wykonane badania wykazały, że istnieje także korelacja między strukturą związków a temperaturą rozkładu. Obecność grupy 2-hydroksyetylowej (**D-1÷D-4**) oraz grupy karboksymetylowej (**D-2**, **D-3**, **D-5**) w kationie zwiększa odporność produktów na rozkład termiczny. Natomiast wydłużanie podstawnika alkilowego w kationie alkilobetainy oraz alkilocholiny nie przyczynia się do wzrostu stabilności tych układów (**D-1**

Synteza i właściwości amoniowych cieczy jonowych wykazujących aktywność biologiczną wobec roślin oraz **D-5**). Dodatkowo, stabilność termiczna otrzymanych produktów jest ściśle związana z temperaturą rozkładu substratów użytych do ich syntezy (**D-2**, **D-4** oraz **D-5**). Ponadto, obecność w strukturze ILs małego, naturalnego anionu prowadzi do uzyskania związków chemicznych o znacznie niższej stabilności termicznej w porównaniu do ich analogów zawierających aniony syntetyczne (**D-4**, **D-5**). Kationem przyczyniającym się do największego obniżenia stabilności termicznej jest 1-metylonikotynoamid, co wytłumaczyć można wysoką podatnością wiązania amidowego na degradację (**D-3**). Dodatkowym elementem było zaobserwowanie, że struktura anionu cholanowego powoduje występowanie dwustopniowego rozkładu otrzymanych soli. Biorąc pod uwagę stabilność termiczną kwasu cholowego oraz procentowy ubytek masy na każdym z etapów, można stwierdzić, że najpierw rozkładowi ulegał kation, a następnie anion cholanowy.

Jednoznacznie stwierdzić można, że przeprowadzenie związków aktywnych biologicznie lub wybranych źródeł anionów do postaci soli amoniowych zawierających kationy pochodzenia naturalnego lub będących BMs przyczynia się do zwiększenia stabilności termicznej drugiego komponentu lub przeciwjonu. Badanie przemian fazowych syntezowanych produktów pozwala zaobserwować, że przy odpowiednim zaprojektowaniu ILs można upłynnić wyjściowe substraty.

2.2. Aktywność powierzchniowa

W publikacjach **D-1** oraz **D-3÷D-5** określono aktywność powierzchniową roztworów wodnych badanych soli. Istota tych badań była związana z ich przeznaczeniem, a na etapie projektowania skupiono się na poprawie takich parametrów jak kąt zwilżania powierzchni hydrofobowej oraz napięcie powierzchniowe. Ponadto, założeniem badań było określenie wpływu struktur anionów oraz kationów na wyznaczone parametry. Przed przystąpieniem do badań aktywności powierzchniowej określono rozpuszczalność wszystkich badanych związków w wodzie. Wszystkie testowane związki zostały zakwalifikowane do dalszych analiz aktywności powierzchniowej (szczegółowy opis rozpuszczalność w podpunkcie 2.4).

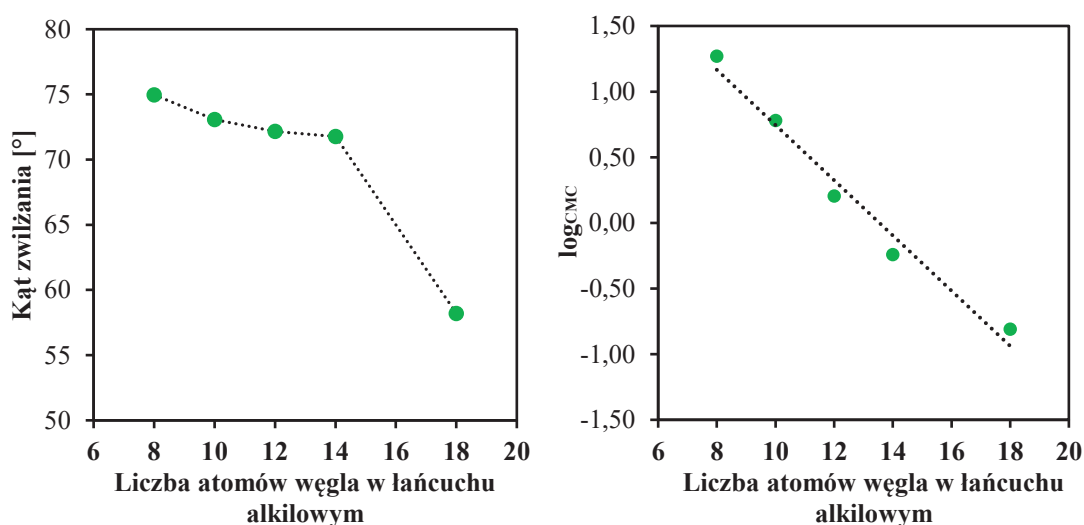
Badania przeprowadzone w ramach publikacji **D-1** oraz **D-3÷D-5** składały się z dwóch części. Pierwsza z nich polegała na wyznaczeniu krytycznego stężenia micelizacji (CMC), po czym wyznaczano napięcie powierzchniowe (γ_{CMC}) oraz kąt zwilżania (CA_{CMC}) przy danym stężeniu (tzw. punkt CMC). Część z otrzymanych związków, zgodnie z założeniem, nie posiadała CMC pomimo ich maksymalnego rozpuszczenia

Synteza i właściwości amoniowych cieczy jonowych wykazujących aktywność biologiczną wobec roślin w wodzie. Dlatego dla związków **IL22**, **IL23**, **IL25**, **IL26**, **IL29**, **IL30**, **IL33**, **IL34**, **QAS3** oraz **QAS4** wyznaczono wyżej wymienione parametry przy maksymalnym stężeniu, przy którym ulegały rozpuszczeniu w wodzie (kąąt zwilżania – CA, napięcie powierzchniowe – γ).

Do najważniejszych rezultatów opisanych w publikacjach składających się na rozprawę doktorską należy zaliczyć:

- ustalenie zależności między długością podstawnika a CMC, γ oraz CA,
- zbadanie wpływu podstawników zdolnych do tworzenia wiązania wodorowego na mierzone parametry aktywności powierzchniowej,
- odnotowanie synergistycznego działania dwóch jonów wykazujących aktywność powierzchniową.

Dla szeregu ILs z kationem alkilocholiny oraz anionem [IBA] zaobserwowano liniowy spadek wartości logarytmu krytycznego stężenia micelizacji (\log_{CMC}) w zależności od długości podstawnika (współczynnik korelacji $R^2=0,98$) oraz obniżenie CA_{CMC} wraz z wydłużaniem podstawnika alkilowego (**D-1**), co zaprezentowano na Rysunku 15. Są to zależności, które są dobrze poznane i opisane, dlatego w naszych badaniach pozwoliły na potwierdzenie wcześniej opisanych teorii.



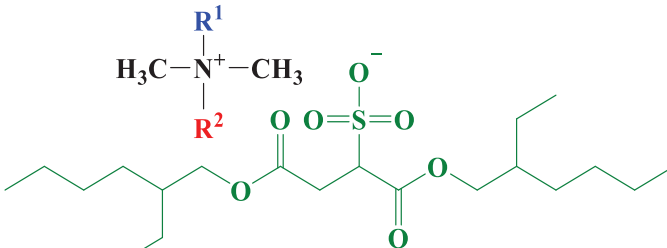
Rysunek 15. Wpływ długości podstawnika alkilowego na CA oraz \log_{CMC} , **IL5–9**.

Zaprojektowane badania aktywności powierzchniowej dla syntezowanych związków z kationem alkilobetainy (**D-5**) wykazały odmienny wpływ długości podstawnika na aktywność powierzchniową. Określenie wpływu długości podstawnika alkilowego dla soli z anionami nieamfifilowymi w połączeniu z glicynobetainą oraz butylobetainą powyżej CMC było niemożliwe. Jednak zaobserwowano, że pomimo braku CMC dla tych związków były one zdolne do obniżenia CA oraz γ przy bardzo dużych stężeniach.

Synteza i właściwości amoniowych cieczy jonowych wykazujących aktywność biologiczną wobec roślin. Natomiast dla soli z anionami amfifilowymi, czyli układów zdolnych do tworzenia miceli, spostrzeżono, że wydłużanie łańcucha alkilowego wpłynęło na wartość CMC, γ_{CMC} oraz CA_{CMC} . Efekt ten był związany z tworzeniem trwalszych miceli wraz z wydłużaniem łańcucha alkilowego.^[195] Fenomen stanowił brak zmiany wartości napięcia powierzchniowego w przypadku anionu dokuzynianowego. Zostało to wytłumaczone w publikacji **D-5** znakomitą aktywnością powierzchniową anionu, a wpływ struktury kationu przyczyniał się jedynie do obniżenia stężenia przy którym ta wartość występowała. Ponadto, w publikacji **D-3** oraz w literaturze^[196], także obserwuje się nieznaczny wpływ kationu na mierzony parametr dla ILs z anionem dokuzynianowym, co potwierdza założoną hipotezę.

Wpływ rodzaju podstawników w strukturach kationów oraz anionów na mierzone parametry był zaobserwowany w publikacjach **D-3÷D-5**. Wyznaczono między innymi zależność między wartością CMC, a podstawnikami w kationach alkilotrimetyloamoniowych (**D-3**), dla której wartość CMC malała zgodnie z przedstawioną kolejnością podstawników: karboksymetylowy (**IL10**) < hydroksyetylowy (**IL13**) \approx chloroetylowy (**IL20**) < 3-karboksy-2-hydroksypropyloowy (**IL15**), co przedstawiono w Tabeli 6.


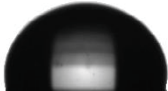


Tabela 6. Wpływ grup funkcyjnych na aktywności powierzchniowej badanych ILs.

Lp.					
	R ¹	R ²	CMC [mmol L ⁻¹]	γ_{CMC} [mN m ⁻¹]	CA _{CMC} [°]
IL10	-CH ₂ COOH	-CH ₃	1.26	27.31	35
IL13	-C ₂ H ₄ OH	-CH ₃	1.86	28.03	42
IL15	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ COOH	-CH ₃	3.16	25.72	35
IL20	-C ₂ H ₄ Cl	-CH ₃	1.84	25.37	34
IL12	-CH ₂ COOH	-C ₁₂ H ₂₅	0.33	25.58	36
IL14	-C ₂ H ₄ OH	-C ₁₂ H ₂₅	0.80	25.84	37

Dodatkowo, w publikacjach **D-4** oraz **D-5**, w których opisano związki z kationami dodecylocholinylu oraz dodecylobetainylu, został zaobserwowany trend, w którym związki zawierające grupę karboksylową w kationie posiadały lepsze właściwości powierzchniowe oraz niższe wartości CMC niż ILs z podstawnikiem hydroksylowym. Efekt ten wynikał z tworzenia silniejszych międzycząsteczkowych wiązań wodorowych dla

Synteza i właściwości amoniowych cieczy jonowych wykazujących aktywność biologiczną wobec roślin związków, w których występowała grupa karboksylowa. Skutkowało to poprawą orientacji i upakowania cząsteczek na granicy faz. Ponadto odnotowano, że jednoczesne występowanie w strukturze jonu grupy karboksylowej i hydroksylowej w bliskim otoczeniu przyczyniało się do zwiększenia CMC. Było to związane z zakłóceniem tworzenia się miceli oraz wyższą hydrofilowością takich kompleksów, co przekładało się na zmianę aktywności powierzchniowej.

W publikacjach **D-4** oraz **D-5** przedstawiono także synergistyczne działanie obu jonów aktywnych powierzchniowo, które powodowało znaczne obniżenie CMC oraz CA powierzchni hydrofobowych w stosunku do substratów. Przyczyną tego zjawiska jest wytworzenie wiązania jonowego między kationem i anionem, a także tworzenie sił przyciągających pomiędzy częściami hydrofobowymi obu jonów. W efekcie micelle zaczynają się formować przy znacznie niższym stężeniu. Fakt ten jest także wykorzystywany w produktach handlowych. Sole sodowe oraz chlorki odpowiednich surfaktantów są dodawane jednocześnie do preparatu komercyjnego, w którym *in situ* otrzymywane są nowe związki (sole lub cieczy jonowe). Dodatkowo, przedstawione w artykułach **D-4** oraz **D-5** wyniki wskazują, że nieodpowiedni dobór jonów może ograniczyć synergizm działania i przyczynić się do otrzymania soli o aktywności powierzchniowej identycznej do produktu wyjściowego. Na Rysunku 16 przedstawiono najbardziej pożądaną efekt, który osiągnięto w przypadku opisywanych soli, czyli zwiększenie zwilżalności parafiny.

Kąt zwilżania				
Liczba jonów aktywnych powierzchniowo	WODA	0	1	2
Lp.	–	IL22	QAS1	IL14

Rysunek 16. Zmiana kąta zwilżania parafiny w zależności od liczby jonów aktywnych powierzchniowo w strukturze otrzymanych związków.

Jedną z bardziej wyjątkowych struktur opisanych w publikacjach **D-4** oraz **D-5** był anion α -ketoglutaryny, który jako jedyny jon posiada w swojej strukturze dwie grupy karboksylowe zdolne do tworzenia dwóch wiązań jonowych.^[197] Ze względu na to możliwym było połączenie anionu α -ketoglutaryny z dwoma kationami i otrzymanie nowych dianionowych ILs. Badania aktywności powierzchniowej cieczy jonowych **IL28–31** wykazały, że istotnym było dobranie odpowiedniego przeciwjonu aby uzyskać związek o zaprojektowanych właściwościach fizykochemicznych. Analiza aktywności

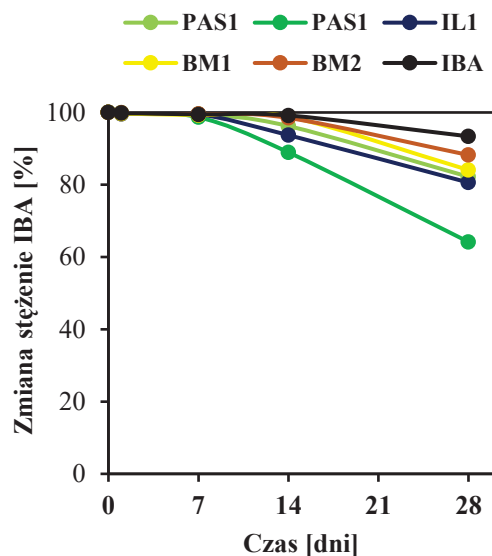
Synteza i właściwości amoniowych cieczy jonowych wykazujących aktywność biologiczną wobec roślin powierzchniowej otrzymanych ILs z kationami glicynobetainy lub butylobetainy wskazała, że kombinacja tych jonów z anionem α -ketoglutarynowym przyczynia się do uzyskania związku nieposiadającego CMC i będącego słabym surfaktantem. Natomiast użycie kationów dodecylocholiny lub dodecylobetainy do syntezy soli dianionowych prowadziło do otrzymania środków aktywnych powierzchniowo, które posiadały aktywność powierzchniową na poziomie soli zbudowanych z kationowego i anionowego surfaktantu. Efekt ten tłumaczyć należy, podobnie jak w przypadku soli bis-amoniowych, budową zarówno przeciwjonów jak i łącznika ładunków ujemnych, które determinują stopień agregacji i wielkość miceli.^[198,199] Ponadto, analiza danych literaturowych wskazuje, że sole dianionowe i dikationowe zyskują na znaczeniu zarówno w środowisku naukowym jak i przemysłowym ze względu na uzyskiwanie właściwości fizykochemicznych oraz aktywności biologicznej lepszych o kilka rzędów wielkości w porównaniu do ich monomerycznych analogów.

2.3. Stabilność chemiczna roztworów wodnych protonowych soli amoniowych oraz mieszanin dwuskładnikowych zawierających IBA

Dane literaturowe jednoznacznie wskazują, że IBA, jak inne naturalne auksyny, ulega degradacji tlenowej w zależności od wielu czynników, w tym między innymi od ekspozycji na ciepło i światło.^[200-203] Jednak nikt dotąd nie przebadał wpływu postaci IBA na szybkość rozkładu. W trakcie badań opisanych w publikacji **D-1** nie zaobserwowano rozkładu produktów ze względu na przechowywanie zarówno czystych produktów jak i roztworów wodnych bez długotrwałego dostępu światła widzialnego oraz w temperaturze 5–25°C i wówczas nie uznano za konieczne wykonanie eksperymentu związanego z rozkładem pod wpływem światła. Natomiast w toku prac dotyczących syntezy produktów zawartych w publikacji **D-2** zaobserwowano, że próbki poddane działaniu światła podczas powolnego procesu usuwania rozpuszczalnika przybierały kolor beżowy lub jasno żółty. Wskutek tych obserwacji przystąpiono do określenia stabilności roztworów wodnych badanych produktów w świetle o ściśle określonych parametrach (strumień świetlny: 1060 lm, barwa źródła światła: 4100 K, ogólny wskaźnik oddawania barw: $R_a \geq 80$).

Wykonane badania jednoznacznie wskazały, że zawartość IBA w formach kwasowych lub anionowych zmniejszyła się już po 7 dniach w przygotowanych roztworach wodnych wystawionych na światło widzialne. Natomiast wodne roztwory przechowywane bez dostępu światła były stabilne przez cały czas trwania doświadczenia, czyli okres

Synteza i właściwości amoniowych cieczy jonowych wykazujących aktywność biologiczną wobec roślin 28 dni. Ubytek IBA w roztworach wodnych wystawionych na działanie światła wynosił od 7 do 36% i został przedstawiony zarówno na Rysunku 17 oraz w publikacji D-2.



Rysunek 17. Rozkład roztworów wodnych IBA i ich pochodnych pod wpływem światła widzialnego.

Dodatkowo, odnotowano zmianę zabarwienia roztworów zawierających IBA lub anion [IBA] z bezbarwnego na ciemnożółty dla próbek wystawionych na działanie światła. Pozwoliło to na założenie, że najbardziej prawdopodobnym produktem rozkładu jest kwas 5-(2-formamidofenyl)-5-oksopentanowy, będący pochodną kwasu kynureniowego (KYN). Droga rozkładu do wcześniej wspomnianego kwasu jest związana z doniesionymi literaturowymi opisującymi rozkład IAA oraz kwasu indolilo-3-propionowego (IPA) do KYN lub jego pochodnych. [200-203]

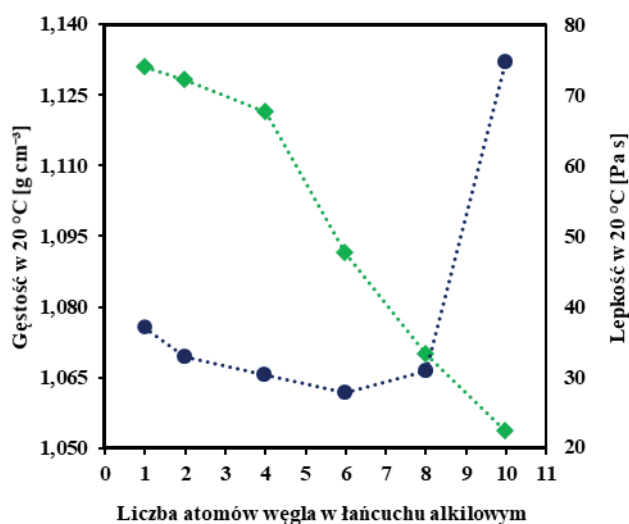
W publikacji D-2 opisano, że anionowa postać IBA jest mniej stabilna niż postać kwasowa. Zjawisko to może być związane z rozkładem elektronów w strukturze IBA na który wpływają kationy organiczne oraz ładunek ujemny. Analizując dane literaturowe lepiej poznanej struktury IAA można założyć, że forma anionowa jest jednym z etapów foto-degradacji naturalnych auksyn. Jednak jest to pierwsze doniesienie na temat IBA i jego rozkładu, które przyczynia się do większego zrozumienia braku stabilności zarówno formy kwasowej IBA, jak i jego pochodnych.

2.4. Badania uzupełniające (lepkość, gęstość, współczynnik refrakcji, rozpuszczalność)

Poniżej przedstawiono opisane informacje uzupełniające dotyczące właściwości fizykochemicznych syntezowanych związków. Ze względu na postać produktów, analiza

Synteza i właściwości amoniowych cieczy jonowych wykazujących aktywność biologiczną wobec roślin gęstości i lepkości była ograniczona i wyznaczona jedynie dla szeregu ILs z kationem alkilocholiny oraz anionem [IBA] (**D-1**), ponieważ związki te występowały w postaci cieczy. Natomiast współczynnik refrakcji został wyznaczony zarówno dla cieczy jak i dla produktów występujących w postaci wosku w temperaturze 20°C (**D-1**÷**D-5**). Wszystkie otrzymane związki zostały także przebadane pod kątem rozpuszczalności w 10 rozpuszczalnikach (woda, metanol, DMSO, acetonitryl, aceton, 2-propanol, octan etylu, toluen oraz heksan). Dodatkowo, określono wpływ wybranych ILs oraz QASs na rozpuszczalność jodosulfuronu metylowo-sodowego (ISM-Na) w roztworach wodnych.

W publikacji **D-1** opisano standardową zależność między wartością gęstości oraz lepkości od temperatury, jak również pomiędzy długością podstawnika alkilowego oraz tymi właściwościami. Korelację związaną z długością podstawnika alkilowego przedstawiono na Rysunku 18, natomiast pozostałe zależności zostały przedstawione w materiałach uzupełniających do publikacji **D-1** (**MU-1**).



Rysunek 18. Zależność gęstości oraz lepkości w temperaturze 25°C od długości podstawnika alkilowego dla **IL1–7** z kationem alkilocholiny oraz anionem [IBA].

W przypadku wyznaczonych wartości lepkości dla soli **IL1–7** zaobserwowano, że lepkość początkowo malała wraz z wydłużaniem podstawnika alkilowego, po czym od łańcucha alkilowego zawierającego 8 atomów węgla znacznie wzrosła. ILs o najkrótszym łańcuchu alkilowym w kationie charakteryzowały się wyższymi wartościami, co było spowodowane tworzeniem wiązań wodorowych. Natomiast, wydłużenie łańcucha alkilowego zmniejszało prawdopodobieństwo tworzenia się wiązań wodorowych i jednocześnie przyczyniło się do spadku tego parametru. Wzrost lepkości dla ILs

Synteza i właściwości amoniowych cieczy jonowych wykazujących aktywność biologiczną wobec roślin zawierających łańcuch oktylowy lub dłuższy był związany z wzrostem znaczenia sił van der Waalsa między sąsiednimi łańcuchami alkilowymi.

Gęstość badanych cieczy jonowych **IL1–7** w 20°C malała wraz z wydłużeniem łańcucha alkilowego i nie obserwowano, jak w przypadku lepkości, nagłego wzrostu. Efekt ten jest zgodny z doniesieniami literaturowymi, w których spadek gęstości ILs tłumaczony jest zajmowaniem większych objętości molowych przez związki wraz z wydłużeniem łańcucha alkilowego.^[194]

Współczynnik refrakcji (RI) został zbadany dla wszystkich związków, które były cieczami lub woskami w temperaturze 20°C. Zebrane dane przedstawiono w Tabeli 7. Współczynnik refrakcji (znany również jako współczynnik załamania światła) w prezentowanych publikacjach był wyznaczany jako parametr charakterystyczny, który jest wykorzystywany jako czynnik weryfikujący poprawność syntezy.^[204]

Tabela 7. Współczynnik refrakcji w temperaturze 20°C dla ILs.

Lp.	RI w 20°C	Lp.	RI w 20°C
IL1	1.5651	IL24	1.4846
IL2	1.5535	IL25	1.5114
IL3	1.5429	IL26	1.5089
IL4	1.5347	IL28	1.4784
IL5	1.5301	IL29	1.5021
IL6	1.5284	IL30	1.4766
IL7	1.5310	IL31	1.4848
IL8	1.5270	IL32	1.4884
IL11	1.4821	IL33	1.5014
IL12	1.4700	IL34	1.4852
IL13	1.4729	IL36	1.4464
IL16	1.4756	IL37	1.4523
IL18	1.4985	IL38	1.4468
IL20	1.4768	IL39	1.4465
IL21	1.4714		
IL22	1.4780		
IL23	1.4674		

Analiza otrzymanych rezultatów w publikacji **D-1** wskazała, że na wartości współczynnika refrakcji wpływa długość podstawnika alkilowego. Jest to zależność zbieżna z obserwowaną w przypadku gęstości i również tłumaczona poprzez zwiększenie

Synteza i właściwości amoniowych cieczy jonowych wykazujących aktywność biologiczną wobec roślin objętości molowej związku, a tym samym odległości między cząsteczkami.^[194] Ponadto odnotowano, że współczynnik refrakcji jest zależny od sił van der Waalsa, jak wspomniano w części dotyczącej lepkości, ponieważ wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego wzrasta siła oddziaływania między łańcuchami i tym samym obniża się współczynnik załamania światła.^[205]

RI, oprócz wyżej wspomnianych sił van der Waalsa, jest związany także z refrakcją molekularną, polaryzacją molekularną oraz wiązaniami wodorowymi. W publikacji **D-4** opisano, że wartości RI dla ILs z małymi anionami były zbliżone i znacznie wyższe niż dla ILs z dużymi anionami. Oczywiście podobnie jak w przypadku łańcucha alkilowego, wielkość anionu wpływała na zajmowaną przestrzeń i zmianę współczynnika refrakcji. Wyznaczony współczynnik refrakcji dla soli z kationem alkilobetainy wskazał, że istotnym było także wiązanie wodorowe, ponieważ cząsteczki posiadające w swojej strukturze więcej niż jedno ugrupowanie zdolne do tworzenia tego wiązania posiadały wyższe RI niż pozostałe struktury; przy zachowaniu niezmienności pozostałych elementów strukturalnych.

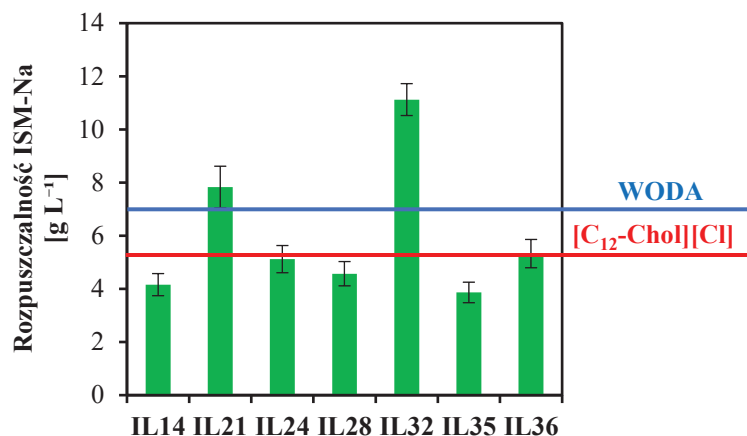
Niezbędnym elementem analizy wszystkich nowych związków chemicznych było określenie ich rozpuszczalności. Znajomość tych danych prowadzi do doboru odpowiedniego rozpuszczalnika do syntezy, procesu oczyszczania lub przygotowania preparatu do badań aktywności biologicznej. W toku prowadzonych prac badawczych określono rozpuszczalność otrzymanych produktów wykorzystując metodę opracowaną przez Vogela.^[206]

W publikacjach **D-1** oraz **D-5** zaobserwowano, że wydłużanie podstawnika przyczyniało się do wzrostu wielkości kationów i efektywnej gęstości ładunku, co skutkowało zmniejszeniem polaryzacji badanych produktów oraz zmniejszeniem rozpuszczalności w wodzie. Odwrotny efekt zaobserwowano w octanie etylu oraz chloroformie, słabo polarnych rozpuszczalnikach, dla których rozpuszczalność zwiększała się wraz ze wzrostem wielkości kationów. Natomiast w publikacji **D-3** przedstawiono wpływ grup funkcyjnych w kationie na rozpuszczalność i zaobserwowano, że występowanie grupy karboksylowej lub amidowej w kationach pochodzenia naturalnego przyczyniało się do znaczącego obniżenia rozpuszczalności w acetonitrylu i DMSO. W przypadku kationów 4-benzylmorfoliniowych odnotowano zwiększoną rozpuszczalność w aprotowych rozpuszczalnikach, takich jak aceton, acetonitryl i toluen, ponadto ich powinowactwo do chloroformu było mniejsze w porównaniu z innymi przedstawionymi ILs. Powodem dla takiego zachowania może być wyższa

Synteza i właściwości amoniowych cieczy jonowych wykazujących aktywność biologiczną wobec roślin hydrofobowość kationów morfoliniowych w porównaniu z pozostałymi kationami. Analiza rozpuszczalności opisana w publikacjach **D-4** i **D-5** wskazała na istotny wpływ anionu na rozpuszczalność w rozpuszczalnikach o różnej polarności. Aniony zawierające w swojej strukturze grupy hydroksylowe ($-OH$) przyczyniły się w dużej mierze do zwiększenia rozpuszczalności w rozpuszczalnikach polarnych protycznych, co było związane z tworzeniem wiązań wodorowych i generowaniem odpowiedniego momentu dipolowego.^[161,207] Podobnie jak w przypadku kationów, aniony zawierające długie i rozgałęzione podstawniki alkilowe powodowały natomiast wzrost rozpuszczalności w chloroformie.

Określenie dokładnej rozpuszczalności otrzymanych związków w wodzie było związane z przygotowaniem form aplikacyjnych. Badania te jednoznacznie pozwoliły na wykorzystanie wszystkich produktów do aplikacji w badaniach biologicznych. Ponadto, ich niska rozpuszczalność w wodzie jest bardzo korzystna z punktu widzenia ochrony środowiska, ponieważ wiąże się z mniejszym poziomem niepożądanego przenikania chemikaliów do wód gruntowych.

W publikacji **D-4** wykonano dodatkowy pomiar wpływu otrzymanych ILs na poprawę rozpuszczalności słabo rozpuszczalnego ISM-Na w wodzie. Wyniki przedstawione na Rysunku 19 wskazały, że tylko dodatek **IL21** i **IL32** poprawił rozpuszczalność ISM-Na w wodzie. W przypadku roztworów innych badanych ILs i substancji odniesienia (chlorku dodecylo(2-hydroksyetylo)dimetyloamoniowego, $[C_{12}\text{-Chol}][Cl]$) odnotowano odwrotny efekt. Analiza wyników wskazała, że pomimo występowania polarnych grup funkcyjnych w strukturze (grupy karboksylowe ($-COOH$), hydroksylowe ($-OH$) czy aminowe ($-NH_2$)) nie obserwowano zwiększenia rozpuszczalności ILs w roztworach wodnych. Dalsza analiza uzyskanych rezultatów pozwoliła jednak na zaobserwowanie, że rozpuszczalność ISM-Na z dodatkiem ILs jest związana z mechanizmem solubilizacji micelarnej, co skutkowało zmniejszeniem rozpuszczalności w wodzie przez **IL14**, **IL24**, **IL28**, **IL32**, **IL35**, **IL36** oraz $[C_{12}\text{-Chol}][Cl]$. Rezultaty wpływu ILs na rozpuszczalność ISM-Na w wodzie przedstawiono na Rysunku 19.



Rysunek 19. Wpływ dodatku cieczy jonowych na rozpuszczalność ISM-Na w wodzie (D-4).

Literatura przedmiotu jednoznacznie wskazuje, że adiuwanty dodawane do roztworów opryskowych mogą pełnić różne funkcje w mieszaninie opryskowej.^[208] Jedną z takich możliwości jest zwiększanie rozpuszczalności pestycydów, które charakteryzują się niską rozpuszczalnością w wodzie, co osiągnięto w przypadku **IL21** i **IL32**. W niektórych przypadkach jednak konieczne jest zredukowanie rozpuszczalności w celu ograniczenia migracji substancji aktywnej w środowisku oraz zmywania ich z powierzchni roślin wraz z opadami. Zaletą obu rodzajów otrzymanych ILs w stosunku do niektórych komercyjnych substancji jest ich dwójaka natura związana z wysoką aktywnością powierzchniową oraz wpływem na rozpuszczalność substancji aktywnych.

3. Aktywność biologiczna otrzymanych związków

W nawiązaniu do założeń projektowych, wszystkie syntezowane związki w publikacjach **D-1÷D-5** miały znaleźć zastosowanie w agrochemii jako substancje aktywne lub adiuwanty pestycydowe. W związku z tym istotnym było określenie ich bezpośredniego lub pośredniego wpływu na aktywność biologiczną [regulatory wzrostu roślin (**D-1** oraz **D-2**) lub dodatki do herbicydów (**D-3÷D-5**)]. W dodatku zbadano również efekt otrzymanych produktów na środowisko naturalne poprzez oznaczenie fitotoksyczności wobec roślin uprawnych (**D-4** oraz **D-5**), biodegradowalności (**D-1**), a także aktywności bakteriostatycznej i fungicydowej (**D-4** oraz **D-5**). W publikacji **D-5** zbadano uzupełniająco czy syntezowane sole mogą pełnić dodatkową funkcję deterentów pokarmowych. Analizy aktywności biologicznej zostały przeprowadzone we współpracy z zespołami badawczymi Politechniki Poznańskiej, Instytutu Ochrony Roślin – Państwowego Instytutu Badawczego w Poznaniu, Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu oraz Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu. Eksperymenty przeprowadzono zgodnie z obowiązującymi międzynarodowymi metodami opisywanymi w literaturze naukowej.

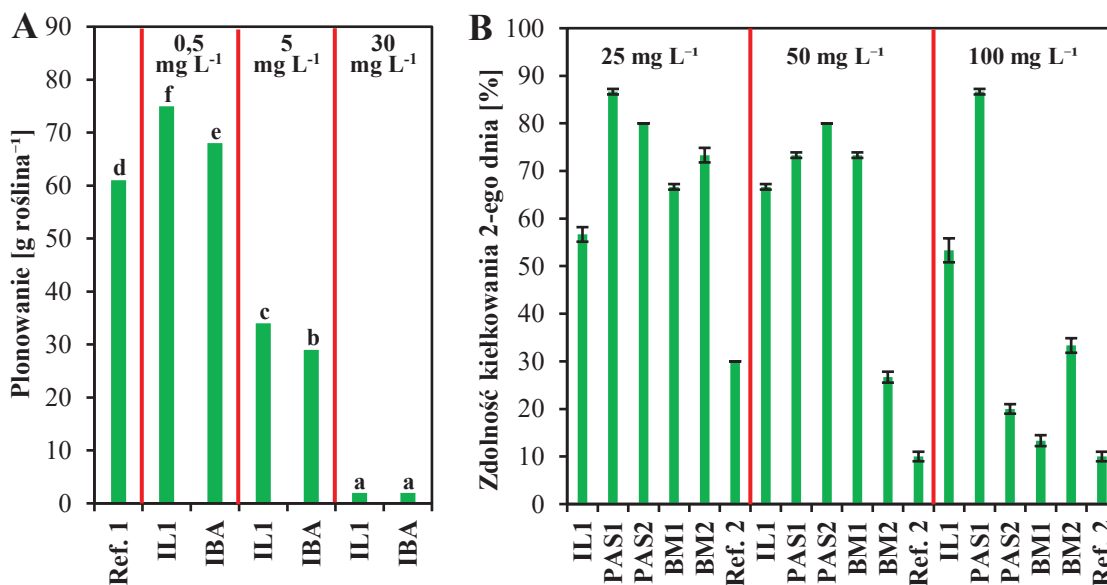
Wpływ bezpośredni otrzymanych związków na aktywność biologiczną – regulatory wzrostu roślin

W publikacjach **D-1** oraz **D-2** opisano związki na bazie IBA, który jest naturalnym PGR. W badaniach aktywności stymulującej wzrost roślin określono czy otrzymane produkty zachowały aktywność biologiczną oraz wyznaczono stężenia pobudzające rozwój roślin. Dodatkowo, analiza aktywności naturalnych auksyn wymagała uwzględnienia zależności stężenia substancji aktywnej od rodzaju i etapu rozwoju rośliny, a także czasu interakcji rośliny z mieszaniną zbiornikową. Zatem dla sałaty (*Lactuca sativa* L.) (**D-1**) oraz gorczycy białej (*Sinapis alba*) (**D-2**) w pierwszym etapie określono metodę podania oraz czas interakcji z roztworem użytkowym. We wszystkich analizach wykonano także doświadczenia z użyciem preparatów odniesienia, którymi były wodne roztwory IBA (**D-1**) lub komercyjnego środka regulującego wzrost – Rhizopon AA (**D-2**). Ponadto, w publikacji **D-1** opisano wyniki badań w których określono wpływ długości podstawnika alkilowego na rozwój roślin, zawartość makro- i mikroelementów oraz oceniono ich wpływ na fizjologię roślin.

Najważniejsze uzyskane osiągnięcia związane z otrzymanymi wynikami aktywności biologicznej to:

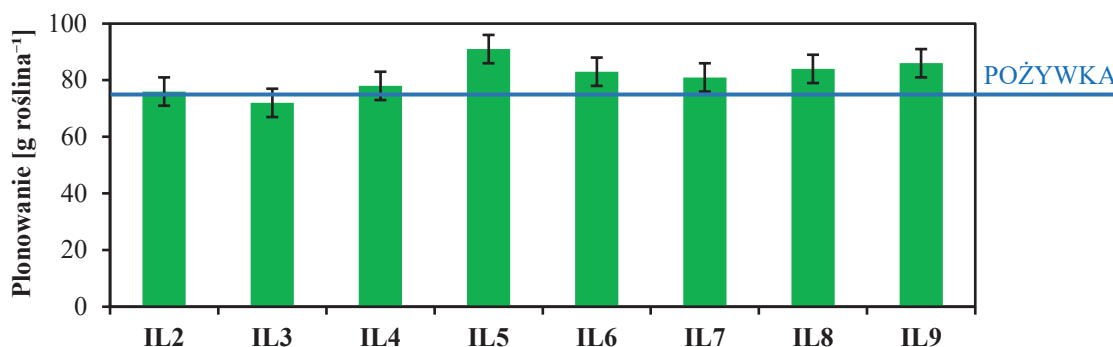
1. Określenie optymalnej dawki syntezowanych związków pozwalającej uzyskać lepsze rezultaty niż preparaty odniesienia i powodującej przyspieszony rozwój roślin z uwzględnieniem czasu kontaktu oraz rodzaju rośliny:
 - a. Stężenie $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ w przypadku uprawy hydroponicznej sałaty – **IL1–9 (D-1)**.
 - b. Stężenie 25 mg L^{-1} przy jednorazowym namaczaniu nasion gorczycy białej przez 12 h – **PAS1, PAS2** oraz **BM2 (D-2)**.
 - c. Stężenie 50 mg L^{-1} przy jednorazowym namaczaniu nasion gorczycy białej przez 12 h – **IL1** oraz **BM1 (D-2)**.

Na Rysunkach 20 A oraz B przedstawiono rezultaty badań biologicznych związanych z wpływem stężenia oraz formy podania otrzymanych produktów na stymulowanie rozwoju sałaty oraz gorczycy białej.



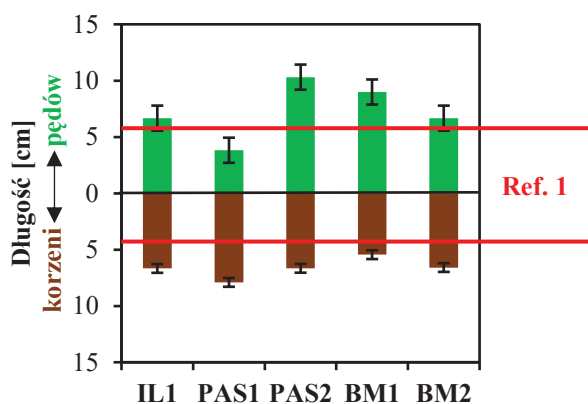
Rysunek 20. Wpływ stężenia IBA na plonowanie sałaty (A) oraz zdolność do kiełkowania drugiego dnia (B); Ref. 1 – eksperyment bez dodatku PGR, Ref. 2 – eksperyment z wykorzystaniem Rhizopon AA.

2. Ustalenie wpływu formy IBA na aktywność biologiczną:
 - a. Przeprowadzenie IBA w postaci ILs (**IL2–9**) przyczyniło się do poprawy wydajności plonowania sałaty w stosunku do formy kwasowej (**D-1**), co przedstawiono na Rysunku 21. Ciecze jonowe **IL5–9** zwiększyły plonowanie sałaty nawet o 20 g świeżej masy w odniesieniu do obiektu kontrolnego.



Rysunek 21. Wpływ IL2–9 o stężeniu 0,5 mg L⁻¹ na plonowanie sałaty.

- b. Syntezowane produkty w postaci soli amoniowych (**PAS1**, **PAS2** oraz **IL1**) lub mieszanin dwuskładnikowych (**BM1** oraz **BM2**) przyczyniły się do zwiększonego i szybszego kiełkowania oraz rozwoju systemu korzeniowego gorczycy białej w stosunku do preparatu komercyjnego niezależnie od zastosowanej dawki (**D-2**). Na Rysunku 22 przedstawiono wpływ PASs i BMs o stężeniu 25 mg L⁻¹ na długość systemu korzeniowego oraz pędów w porównaniu do preparatu komercyjnego. Otrzymane produkty lepiej stymulowały wzrost roślin o około 15% niż preparat odniesienia, za wyjątkiem **PAS1**.



Rysunek 22. Wpływ PASs i BMs, zawierających 25 mg L⁻¹ IBA na długość korzeni oraz pędów gorczycy białej.

Obserwacje dotyczące lepszej aktywności biologicznej formy jonowej IBA były związane z lepszą rozpuszczalnością w wodzie, co w konsekwencji przyczyniło się do lepszego transportu substancji aktywnej do korzeni. Ponadto, znaczenie może mieć także mechanizm wchłaniania naturalnych auksyn w formie kwasowej oraz jonowej. Zgodnie z danymi literaturowymi, transport formy kwasowej odbywa się na zasadzie dyfuzji prostej poprzez skórę i pozostałe warstwy korzenia do wnętrza rośliny lub poprzez łupinę i bielmo do zarodka nasiona. Natomiast transport formy jonowej musi odbyć się przy pomocy nośników, które są białkami bazującymi na aminokwasach.^[209,210] Zatem

Synteza i właściwości amoniowych cieczy jonowych wykazujących aktywność biologiczną wobec roślin przeprowadzenie IBA w formę jonową w połączeniu z aminokwasami lub choliną przyczynia się najprawdopodobniej do utworzenia odpowiedniego połączenia zdolnego do ułatwionego transportu przez błonę komórkową.

3. Ustalenie wpływu ILs z anionem [IBA] na fizjologię roślin (**D-1**):

- a. ILs z kationem alkilocholiny przyczyniły się do zwiększenia zawartości wody w pędach badanych roślin, co oznacza, że rośliny sałaty były hodowane w warunkach optymalnych oraz że podawane substancje aktywne nie wywoływały u roślin efektów niepożądanych, co sprzyjało wchłanianiu wody.
- b. Wartości absorpcji i pobierania makro- i mikroelementów przez rośliny były zgodne z danymi literaturowymi i świadczyły o prawidłowym rozwoju roślin sałaty traktowanych roztworami o stężeniu $0,5 \text{ mg L}^{-1}$. Dodatkowo, proporcje składników pokarmowych ulegały wielokierunkowym zmianom. Po zastosowaniu ILs z najdłuższymi podstawnikami alkilowymi w roślinach udział makroelementów N:P i N:K wzrósł, natomiast N:Mg zmniejszył się w porównaniu z kontrolą. Natomiast udział mikroelementów (Fe:Mn, Fe:Zn, Fe:Cu) w roślinach poddanych działaniu ILs był niższy w zestawieniu z eksperymentem kontrolnym.

Przedstawione w publikacjach **D-1** oraz **D-2** badania wskazują jednoznacznie, że zaprojektowane produkty przyczyniają się do lepszego przyswajania IBA przez rośliny oraz pozytywnie wpływają na ich rozwój. Najlepsze rezultaty uzyskano w przypadku plonowania sałaty traktowanej **IL1** oraz **IL5**. Wytłumaczeniem tego zjawiska w przypadku **IL1** było zastosowanie kationu choliny, który jest związkiem pochodzenia naturalnego i ulega lepszemu wchłanianiu przez błony komórkowe roślin. W przypadku **IL5** z kationem oktylocholiny jest to związane z dobrą rozpuszczalnością w wodzie oraz faktem, że jest to pierwszy związek z szeregu homologicznego posiadający aktywność powierzchniową i zdolność do zwilżania powierzchni hydrofobowych. Te dwa elementy złożyły się na szybką dyfuzję substancji aktywnej do systemu korzeniowego oraz zwiększenie powinowactwa do błon zewnętrznych korzeni, co przełożyło się na wysoką aktywność stymulującą rozwój sałaty. Natomiast w przypadku propagacji rozwoju gorczycy białej najlepsze rezultaty uzyskano dla **IL1** (kation choliny) oraz **PAS2** (kation L-histydyny). Zatem założyć można, że indolilo-3-maślan choliny (**IL1**) jest związkiem uniwersalnym do stosowania w stymulowaniu wzrostu roślin.

Przedłożone w niniejszej rozprawie doktorskiej artykuły są pierwszymi doniesieniami o zastosowaniu IBA w postaci PASs, ILs oraz BMs, zatem nie można porównać otrzymanych wyników z większą grupą związków jonowych oraz potwierdzić części

Synteza i właściwości amoniowych cieczy jonowych wykazujących aktywność biologiczną wobec roślin złożonych hipotez. Dopiero rozwój w tym zakresie przyczyni się, podobnie jak w przypadku herbicydowych i deterentnych cieczy jonowych, do poszukiwania odpowiednich zależności między strukturami a aktywnością biologiczną.

Wpływ pośredni otrzymanych związków na aktywność biologiczną – adiuwanty pestycydowe

Badania związane z określeniem wpływu dodatków do pestycydów zostały opisane w publikacjach **D-3÷D-5** i zaprojektowano je pod kątem wyznaczenia wielowymiarowego wpływu otrzymanych związków na zmianę aktywności herbicydowej zarówno czystych substancji, jak i przygotowanych formulacji. W rozważaniach skupiono się głównie na sulfonocznikach, które wykazują słabą aktywność biologiczną bez dodatku adiuwantów. W przypadku czystych substancji jest to spowodowane ograniczoną zwilżalnością powierzchni roślin przez roztwory opryskowe i krótszym czasem na dyfuzję substancji aktywnej do wnętrza komórek roślinnych. Natomiast połączenie sulfonoczników z kationami aktywnymi powierzchniowo w HILs zazwyczaj nie przynosiło pożądanych rezultatów. Zjawisko to związane było z stosowaniem HILs na bazie ISM-Na w bardzo rozcieńczonych roztworach, w wyniku czego syntezowane HILs nie poprawiały zwilżalności roślin przy tych stężeniach (poniżej wartości CMC). Oczywiście czyste sulfonoczniki bez adiuwantów mogą wykazywać bardzo wysoką skuteczność wobec chwastów bardzo wrażliwych, jednak wobec większości roślin niepożądanych ich właściwości fizyczne są niemal bezużyteczne bez zastosowania dodatków.^[211-214]

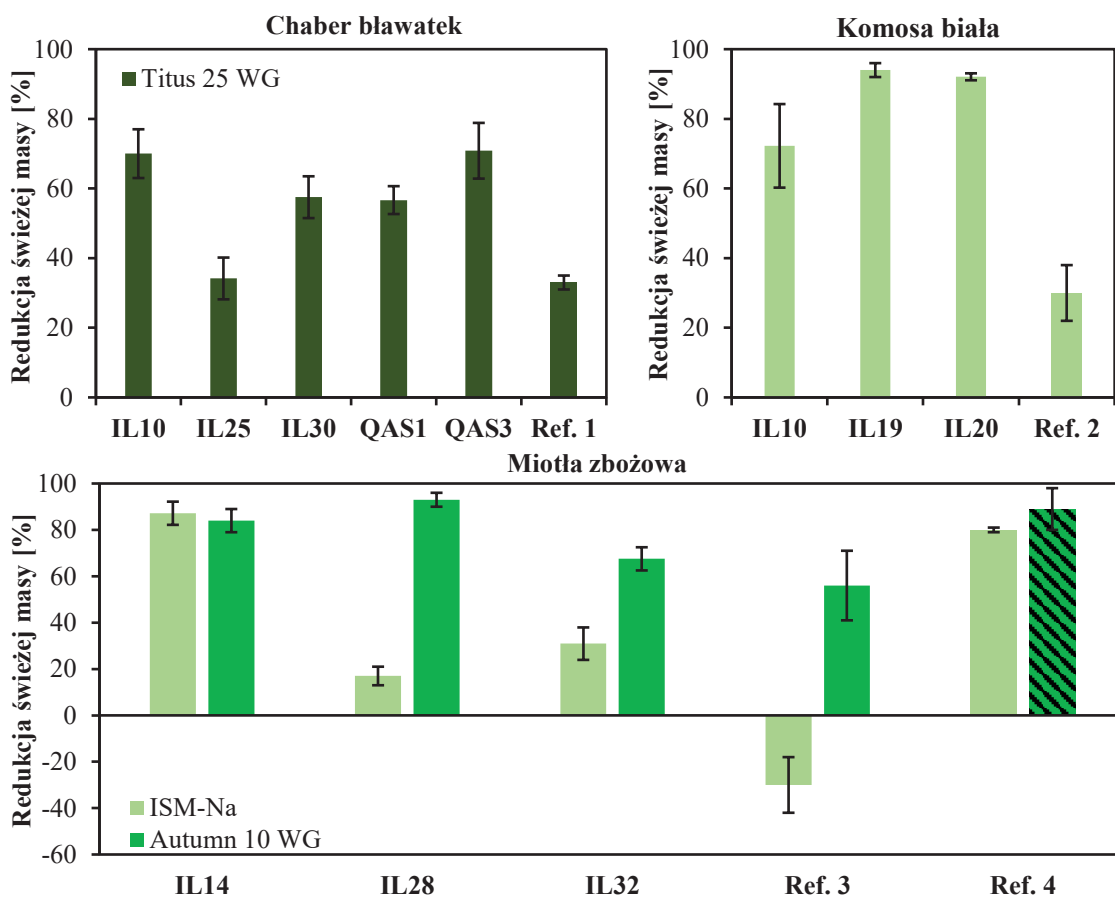
Przedstawione wyniki w artykułach **D-3÷D-5** jednoznacznie wskazały, że dodatek adiuwantów w postaci ILs poprawia skuteczność w zwalczaniu chwastów przez rimsulfuron oraz ISM-Na. Szczegółowe dane związane z aktywnością biologiczną zostały przedstawione w publikacjach **D-3÷D-5**. Do najważniejszych opisanych rezultatów należy zaliczyć następujące osiągnięcia:

1. Wyniki testów szklarniowych potwierdziły, że dodatek odpowiedniego adiuwantu jest konieczny do zapewnienia wysokiej aktywności biologicznej testowanych sulfonoczników oraz że nieprawidłowo przygotowane preparaty mogą wywołać efekt uboczny – wzrost chwastów.
2. Syntezowane związki nie zawierające jonów aktywnych powierzchniowo, w których brak łańcucha alkilowego zawierającego przynajmniej 8 atomów węgla (**IL22**, **IL23**, **IL25**, **IL26**, **IL29**, **IL30**, **IL33** oraz **IL34**), nie przyczyniły się do poprawy aktywności biologicznej substancji aktywnej. Natomiast adiuwanty ILs zawierające jeden jon amfifilowy (**IL21**, **IL24**, **IL27**, **IL28**, **IL31**,

IL32, IL36–38, QAS1–4) poprawiły aktywność biologiczną substancji aktywnej, ale były mniej skuteczne niż dodatki dostępne komercyjnie. Wyjątek stanowiły roztwory opryskowe zawierające ILs z anionem dokuzynianowym (**IL10, IL11, IL13, IL15–20**), które wykazywały zwiększoną aktywnością herbicydową. Obecność dwóch rozgałęzionych łańcuchów alkilowych oraz grupy sulfonowej w strukturze anionu dokuzynianowego przyczyniała się do znakomitej zwilżalności powierzchni hydrofobowej.

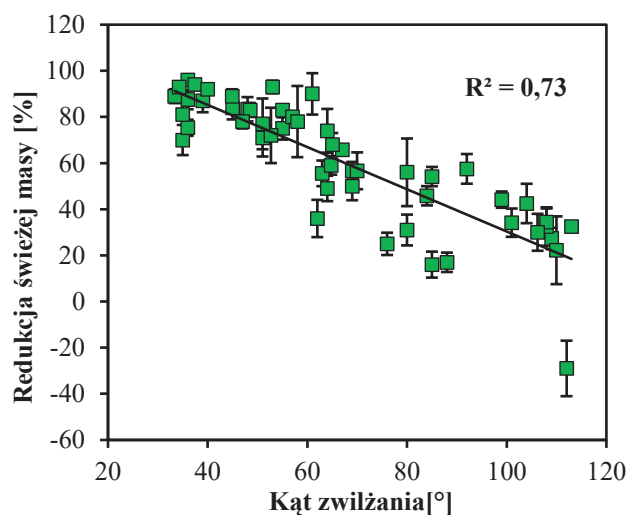
- Zastosowanie adiuwantów ILs złożonych z obu jonów amfifilowych (**IL12, IL14, IL35, IL36, IL39** oraz **QAS5**) zapewniło wysoką skuteczność zastosowanego herbicydu.

Na Rysunku 23 zestawiono wpływ wybranych ILs oraz QASs na poprawę aktywności biologicznej substancji aktywnej w roztworach opryskowych, które zostały omówione w punktach 1–3.



Rysunek 23. Wpływ wybranych QASs i ILs na aktywność herbicydową różnych gatunków chwastów występujących w Polsce; Ref. 1 – preparat komercyjny Titus 25 WG, Ref. 2 – ISM-Na, Ref. 3 – herbicyd bez dodatku adiuwantu, Ref. 4 – herbicyd wraz z adiuwantem komercyjnym (Biopower).

4. Dodanie adiuwantów o słabej aktywności powierzchniowej do dostępnych w handlu preparatów herbicydowych zawierających, oprócz substancji aktywnej, słabsze środki powierzchniowo czynne nie przyczynia się do poprawy ich skuteczności. Natomiast dodanie komercyjnie dostępnego syntetycznego adiuwantu, jak również ILs będących dobrymi surfaktantami powoduje znaczny wzrost skuteczności chwastobójczej komercyjnych herbicydów.
5. Korelacja aktywności biologicznej z aktywnością powierzchniową dla roztworów opryskowych przyczyniła się do odnotowania, że dodanie odpowiedniego adiuwantu do roztworów wodnych substancji aktywnej przyczynia się do spadku zarówno napięcia powierzchniowego, jak i kąta zwilżania w porównaniu z mieszanymi zbiornikowymi bez adiuwantu. Ponadto, zaobserwowano, że kąt zwilżania roztworu opryskowego i jego skuteczność chwastobójcza są skorelowane. Obserwowaną zależność można przybliżyć do funkcji liniowej z dużą dokładnością, $R^2 = 0,80-0,95$. Całkowita korelacja ze wszystkich przeprowadzonych badań aktywności herbicydowej w publikacjach **D-3÷D-5** wynosi $R^2 = 0,73$ i została przedstawiona na Rysunku 24. Pozwala to założyć, że będzie możliwe stworzenie modelu matematycznego zdolnego do przewidywania aktywności chwastobójczej wykorzystującej szybkie badanie zwilżalności mieszanin zbiornikowych.



Rysunek 24. Zależność między kątem zwilżania mieszanin zbiornikowych a jego aktywnością chwastobójczą.

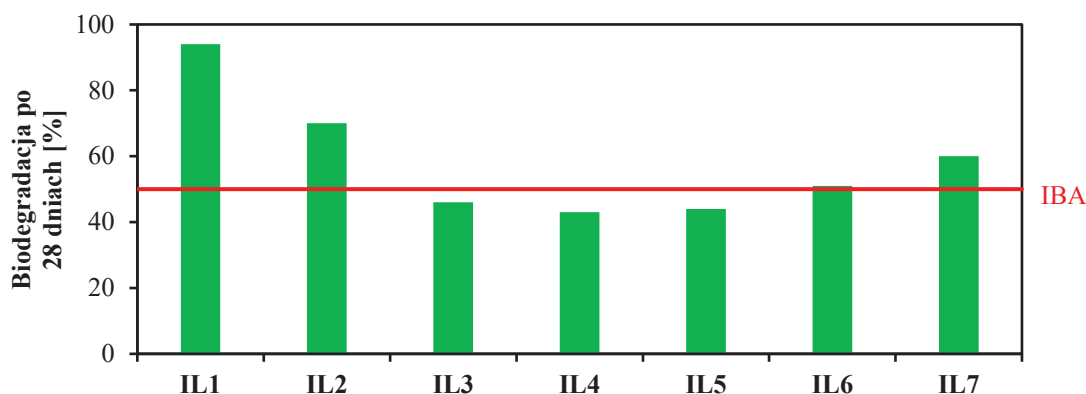
Najwyższe wartości aktywności biologicznej sulfonocjanów uzyskano w przypadku stosowania ILs złożonych z anionu dokuzynianowego (**IL10–20**), w których kation posiadał mniejszy wpływ na aktywność powierzchniową oraz biologiczną. Ponadto, prezentowane w niniejszej rozprawie doktorskiej związki są stosowane w najniższym stężeniu zalecanym przez producentów dodatków do herbicydów, co jest ich dodatkowym atutem względem komercyjnie stosowanych środków. Co więcej, syntezowane adiuwanty są na bazie związków pochodzenia naturalnego. Można stwierdzić także, że zastosowanie **IL35** oraz **QAS3–5**, składających się z anionu cholanowego i kationu pochodzenia naturalnego (kationy dodecylocholinylub alkilobetainyl), umożliwia uzyskanie zadowalającego działania chwastobójczego bez obciążania środowiska syntetycznymi środkami powierzchniowo czynnymi stosowanymi w większości adiuwantów dostępnych na rynku.

Wpływ otrzymanych produktów na środowisko naturalne

Biodegradacja

Badania biodegradacji nowych związków chemicznych jest niezwykle istotne ze względu na określenie ich ewentualnej akumulacji w środowisku. Wyjątkowo ważnym wydaje się ustalenie podatności na biodegradację w przypadku związków stosowanych w rolnictwie i ogrodnictwie ze względu na wprowadzanie tych substancji chemicznych bezpośrednio do środowiska naturalnego. W przypadku wielu ILs nie udało się zaprojektować odpowiedniego układu kation-anion umożliwiającego zwiększenie ich rozkładu przez organizmy żywe.^[30,215,216] W publikacji **D-1** przy założeniu wykorzystania obu jonów pochodzenia naturalnego spodziewano się uzyskać pozytywny rezultat.

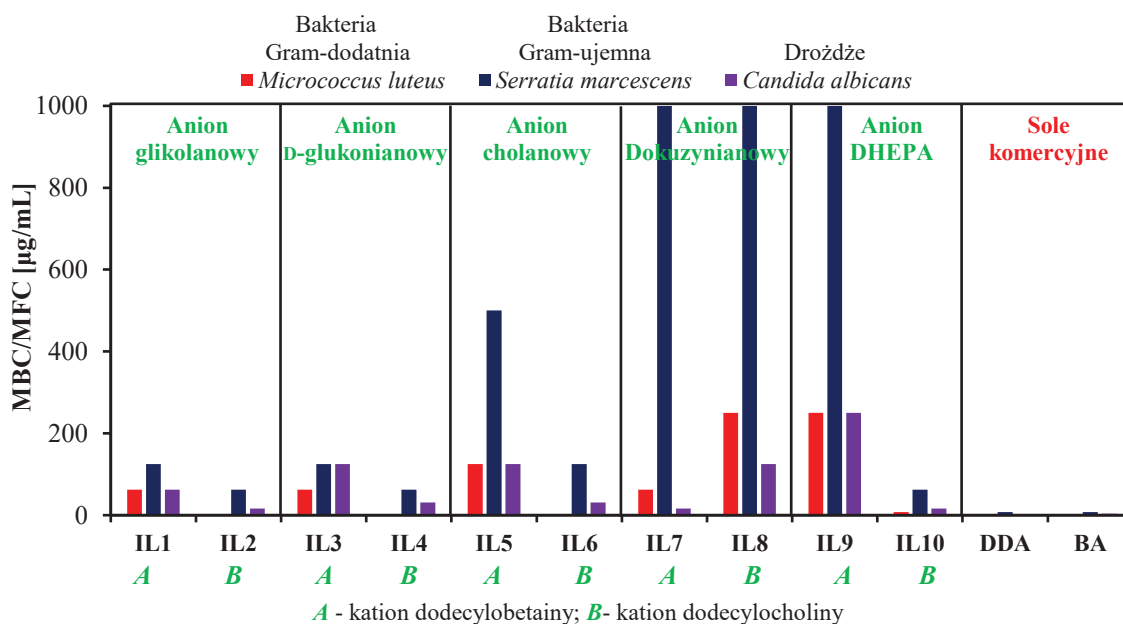
Wyniki przedstawione na Rysunku 25 wskazują, że **IL1–7** wykazały umiarkowaną lub wysoką podatność na rozkład mikrobiologiczny. Należy podkreślić, że wszystkie otrzymane ILs z anionem [IBA] wykazywały biodegradowalność przekraczającą 40%. Zatem w publikacji **D-1** słusznie stwierdzono, że związki te nie będą ulegały akumulacji w środowisku, a więc nie będą stanowić zagrożenia dla ekosystemu. Jest to pozytywny efekt. Porównując otrzymane dane z danymi literaturowymi stwierdzić można, że występowanie przynajmniej jednego jonu pochodzenia naturalnego w znaczącym stopniu poprawia biodegradację. Dlatego projektując nowe ILs powinno się w głównej mierze skupiać na tym, aby oba jony bazowały na surowcach pochodzenia naturalnego.



Rysunek 25. Wpływ otrzymanych ILs na biodegradację po upływie 28 dni w stosunku do IBA.

Toksyczność wobec mikroorganizmów

Określenie wpływu otrzymanych ILs na mikroorganizmy, opisanego w publikacjach **D-4** oraz **D-5**, był podyktowany zaobserwowaną zależnością między toksycznością wobec mikrobów a biodegradowalnością związków chemicznych.^[217,218] Efekt biodegradacji został określony w publikacji **D-1**, jednak w toku dalszych badań podjęto się zbadania ewentualnych efektów zalegania otrzymanych produktów w środowisku poprzez określenie toksyczności wobec bakterii oraz drożdży. Szczegółowe dane zostały przedstawione w materiałach uzupełniających publikacji **D-4** (MU-1, tabela S1) oraz **D-5** (MU-5, tabele S4-S6), natomiast istotne zmiany przedstawiono na rysunkach 5 (**D-4**) i 6 (**D-5**). Na Rysunku 26 zestawiono największe różnice między prezentowanymi wynikami.



Rysunek 26. Toksyczność ILs z kationami dodecylcholinowy oraz dodecylobetajny wobec mikroorganizmów.

Wykonane badania potwierdziły dotychczasową hipotezę, że toksyczność ILs zależy od długości podstawnika alkilowego oraz rodzaju kationu i anionu. W publikacji **D-5** zaobserwowano, że występowanie podstawnika metylowego oraz butylowego w kationach alkilobetainy nie powodowało występowania toksyczności wobec badanych mikroorganizmów. Natomiast związki z kationem dodecylobetainy działały podobnie do środków powierzchniowo czynnych, które powodują rozerwanie błony lipidowej i inaktywację białek błonowych mikroorganizmów, w rezultacie przyczyniając się do ich obumierania.^[219,220]

Dalsza analiza wyników opisanych w publikacjach **D-4** oraz **D-5** wskazuje, że struktura kationu oraz interakcja między jonami stanowią istotny element świadczący o toksyczności wobec bakterii i drożdży. Największym zaskoczeniem okazało się zwiększenie toksyczności ILs z kationem dodecylobetainy w stosunku do ILs z kationem dodecylocholinylu oraz anionem dokuzynianowym wobec bakterii Gram-dodatnich i drożdży, przy braku różnicy w aktywności wobec bakterii Gram-ujemnych. W przypadku pozostałych związków zaobserwowano natomiast odwrotną tendencję, ponieważ ILs z kationem dodecylobetainy były mniej toksyczne wobec badanych mikroorganizmów. Wskazuje to na odmienny wpływ grupy hydroksylowej oraz karboksylowej na interakcje z błonami zewnętrznymi badanych mikroorganizmów.

Porównując uzyskane wyniki aktywności biologicznej wobec mikroorganizmów z danymi dotyczącymi dla chlorków didecyloamoniowych i benzalkoniowych, stwierdzono, że otrzymane związki w toku badań nie pozostały bez wpływu na mikroorganizmy, jednak efekt ten był znikomy. W związku z tym można stwierdzić, że ze względu na ograniczoną toksyczność wobec drobnoustrojów, uzyskane ILs powinny być również słabo toksyczne lub nietoksyczne wobec bakterii i grzybów występujących w glebie. To z kolei prowadzi do założenia, że mikroorganizmy glebowe powinny degradować otrzymane związki w środowisku naturalnym.

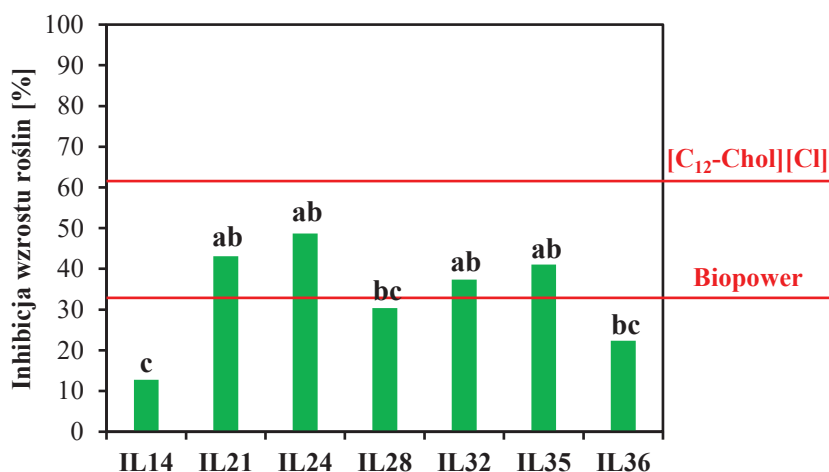
Fitotoksyczność

Badania fitotoksyczności przedstawiono w publikacjach **D-4** oraz **D-5** w celu określenia ewentualnych efektów ubocznych zastosowanych dodatków do herbicydów w stosunku do roślin użytkowych. W artykule **D-4** zaprezentowano zaawansowaną metodę analizy oddziaływania otrzymanych ILs na rozwój sałaty oraz wpływu na ewentualne zmiany w fizjologii roślin. Natomiast w manuskrypcie **D-5** wykorzystano komercyjny test Phytotoxkit, który pozwolił na określenie fitotoksyczności wobec gorczycy białej. Otrzymane rezultaty z obu testów wskazały na wpływ struktury jonów

Synteza i właściwości amoniowych cieczy jonowych wykazujących aktywność biologiczną wobec roślin na toksyczność wobec badanych roślin. Najważniejszymi obserwacjami opisanymi w publikacjach było określenie:

1. Wpływu syntezowanych związków na plonowanie oraz zmiany w fizjologii sałaty (**D-4**):

a. Zredukowanie fitotoksyczności w stosunku do adiuwantu komercyjnego oraz chlorku dodecylo(2-hydroksyetylo)dimetyloamoniowego dla ILs z anionem pochodzenia naturalnego (**IL28**) lub syntetycznego (**IL14**, **IL36**), co zostało przedstawione na Rysunku 27 – pozytywny efekt związany ze zwiększoną hydrofobowością otrzymanych związków, który skutkował ograniczeniem przenikania ich do komórek roślinnych i zahamowaniem negatywnego wpływu na ich rozwój.



Rysunek 27. Wpływ otrzymanych cieczy jonowych na hamowanie plonowania sałaty w stężeniu 0,1%.

b. Zmniejszenie względnej zawartości wody (RWC) w roślinach testowych traktowanych roztworem wodnym [C₁₂-Chol][Cl], co było związane z efektem wysolenia gleby i zaburzeniem regulacji wody w roślinie – najwyższe zahamowanie wzrostu roślin.

2. Wpływu syntezowanych soli na kiełkowanie, jak i wzrost oraz masę korzeni i pędów (**D-5**), uzyskane efekty zostały przedstawione na Rysunku 28:

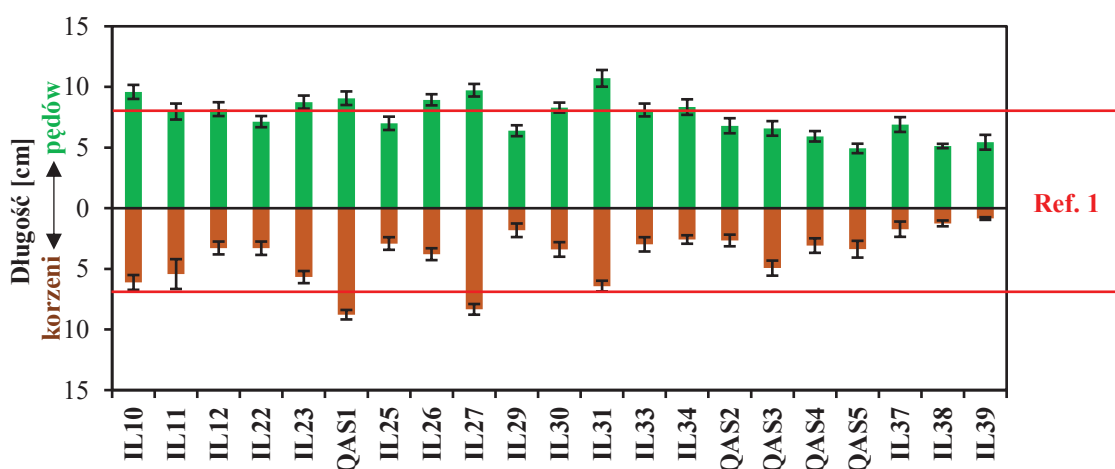
a. Uzyskane sole i handlowy adiuwant (Biopower) stymulowały kiełkowanie roślin w porównaniu z kontrolą, co przełożyło się na skrócenie czasu kiełkowania o 2 dni w stosunku do kontroli.

b. Długość podstawnika alkilowego przy czwartorzędowym atomie azotu w znaczącym stopniu przyczyniała się do zmian w rozwoju systemu korzeniowego oraz pędów:

- Wzrost masy oraz długości pędów, a także długości systemu korzeniowego następował wraz z wydłużeniem łańcuchów alkilowych w kationie – ze względu na wzrost hydrofobowości otrzymanych układów, który przekładał się na zmniejszenie ilości wchłanianych przez rośliny związków chemicznych (IL22, IL23, IL25–27, IL29–31 oraz QAS1).
- Zmniejszenie masy oraz długości korzeni i pędów wraz ze wzrostem długości podstawnika alkilowego w syntezowanych ILs (IL33, IL34, IL37–39 oraz QAS2–5).
- Zmniejszenie długość korzeni i pędów, przy jednoczesnym zwiększeniu masy pędów w stosunku do kontroli wraz z wydłużeniem łańcucha alkilowego – rośliny miały znacznie grubsze pędy i korzenie niż inne badane sole, co może wskazywać działanie podobne do CCC (IL10–12).

c. Wpływ struktury anionu na zmianę fitotoksyczności:

- Wśród anionów aktywnych powierzchniowo, ILs z anionem cholanowym i dokuzynianowym nie hamowały statystycznie wzrostu korzeni w porównaniu z ILs z anionem bis(2-etyloheksylo)fosforanowym (DHEPA), które były najbardziej fitotoksyczne.
- Aniony pochodzenia naturalnego (glikolanowy, D-glukonianowy, α -ketoglutaryny i L-pirolglutaminianowy) nie przyczyniły się do nieprawidłowego wzrostu pędów i korzeni w stosunku do kontroli. Brak toksyczności tych anionów w stosowanych stężeniach wobec roślin był związany z biokompatybilnością źródeł anionów i ich wykorzystaniem w cyklu życiowym rośliny.^[221-223]

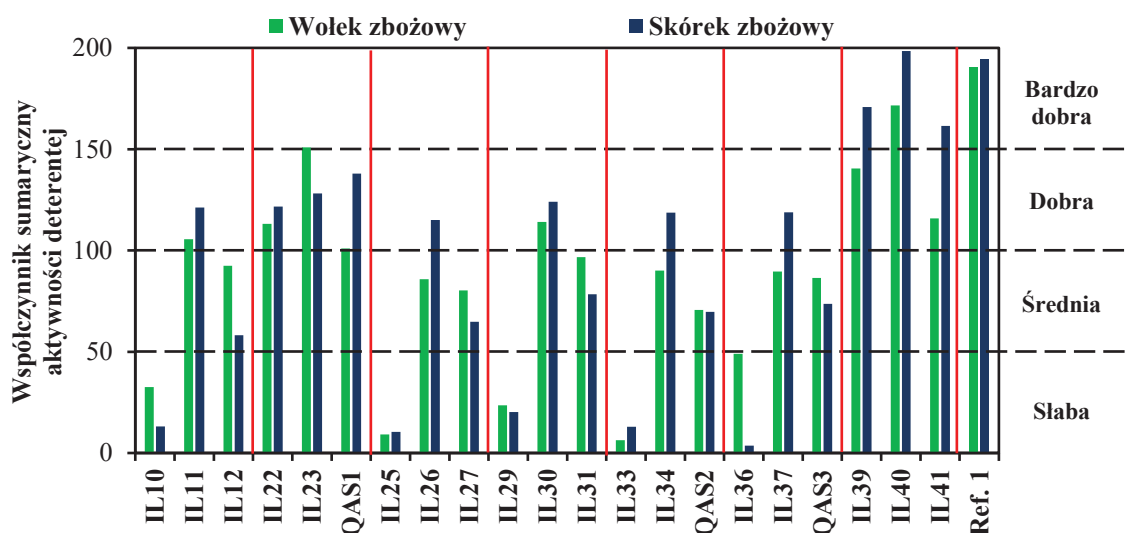


Rysunek 28. Wpływ ILs i QASs w stężeniu 0,1% na wzrost pędów oraz korzeni gorczycy białej, Ref. 1- roztwór zawierający komercyjny adiuwant (Biopower).

Przedstawione w publikacjach **D-4** oraz **D-5** badania wskazują, że zaprojektowane związki wpływają na rozwój roślin uprawnych. Zjawisko to pokazuje, że niezbędne jest odpowiednie projektowanie soli stosowanych w agrochemii w celu ograniczenia ich fitotoksyczności. Analiza wyników opisanych w publikacjach **D-4** oraz **D-5** wskazuje nowe możliwości wykorzystania dobrze poznanych związków chemicznych oraz łącznia kationowych i anionowych związków powierzchniowo czynnych w celu otrzymania związków o ograniczonej fitotoksyczności.

Deterenty pokarmowe

W publikacji **D-5** postanowiono rozszerzyć badania biologiczne o aktywność deterentną otrzymanych ILs. Działanie odstrasżające syntetyzowanych związków (**IL10–12**, **IL22**, **IL23**, **IL25–27**, **IL29–31**, **IL33**, **IL34**, **IL37–39** oraz **QAS1–5**) oznaczono standardową metodą opisaną w literaturze.^[34] Organizmami testowymi były występujące powszechnie w Polsce szkodniki żerujące na zbożach: chrząszcze wołka zbożowego (*Sitophilus granarius*) oraz larwy skórka zbożowego (*Trogoderma granarium*). W celach porównawczych w eksperymencie kontrolnym zastosowano azadirachtynę, która jest związkiem chemicznym pochodzenia naturalnego o bardzo dobrej aktywności deterentnej. Uzyskane rezultaty zostały przedstawione w publikacji **D-5** i zestawione na Rysunku 29.



Rysunek 29. Aktywność deterentna badanych związków wobec chrząszczy wołka zbożowego oraz larw skórka zbożowego w porównaniu z azadirachtyną (Ref. 1).

Celem tych badań było uzyskanie informacji, czy otrzymane adiuwanty mogą także pełnić funkcję antyfidantów. Pozwoliłoby to na ograniczenie stosowania wielu środków

Synteza i właściwości amoniowych cieczy jonowych wykazujących aktywność biologiczną wobec roślin chemicznych do ochrony pól uprawnych oraz spichlerzy. Dałoby to także możliwość na uzyskanie kompleksowej ochrony przy zastosowaniu dwóch badanych związków.

Zaprezentowane na Rysunku 29 wyniki powiązane ze strukturą związków. Do najważniejszych obserwacji zaliczyć można wpływ podstawnika alkilowego na żerowanie testowanych owadów. Zamiana w strukturze kationu podstawnika metyloвого na butylowy lub dodecyłowy przyczyniła się do wzrostu aktywności biologicznej wobec testowanych szkodników, co tłumaczono już wcześniej wzrostem hydrofobowości otrzymanych produktów. Ponadto odnotowano, że aktywność deterentna ILs z kationem zawierającym podstawnik dodecyłowy była tak sama lub gorsza niż dla podstawnika butylowego, co natomiast wyjaśniano zbyt dużą hydrofobowością danego związku i ograniczeniem aktywności deterentnej.^[224] Istotnym odkryciem było także, że jedynie ILs z anionem glikolanowym i DHEPA były aktywne na poziomie bardzo dobrym lub dobrym, co zostało powiązane z faktem, że są to opisane w literaturze środki chemiczne o potencjalnym efekcie odstrasżającym owady.^[225,226]

Zatem otrzymane związki mogą być stosowane jako adiuwanty do herbicydów i mogą dodatkowo wspomagać ochronę roślin przed szkodnikami. Należy jednak mieć na uwadze, że może to być ochrona niewystarczająca. Jedynie ILs z anionem DHEPA mogą służyć jako potencjalne substytuty środków antyfidatnych. Warto także odnotować, że w trakcie eksperymentu nie ginęły żadne owady, co może świadczyć o braku toksyczności badanych związków wobec tych organizmów.

V NAJWAŻNIEJSZE OSIĄGNIĘCIA NAUKOWE OPISANE**W PUBLIKACJACH D-1 ÷ D-5**

- Opracowanie wydajnej metody otrzymywania halogenków alkilocholiny w reakcji czwartorzędowania dietanoloaminy z 1-bromoalkanem w mieszaninie acetonitryl:metanol (10:1 v:v), temperaturze 60°C oraz w czasie około 0,5 h. Wszystkie reakcje zachodziły z wydajnością przekraczającą 70%. W porównaniu z metodami opisanymi w literaturze zaproponowana metoda pozwala ograniczyć czas reakcji nawet o 24 h oraz zastosować rozpuszczalniki o znacznie niższym oddziaływaniu na środowisko.
- Otrzymano 39 cieczy jonowych oraz 5 czwartorzędowych soli amoniowych przy użyciu opracowanych metod wykorzystujących reakcję protonowania grupy karboksylowej, reakcję wymiany lub reakcję dwuetapową z wykorzystaniem żywicy jonowymiennej. W publikacjach **D-1**, **D-3÷D-5** przedstawiono różnice między opracowanymi metodami oraz wskazano zalety i wady każdej z nich. Odpowiednio dobrane procedury otrzymywania umożliwiły uzyskanie czystych produktów z wydajnościami przekraczającymi 70%.
- Opracowano metodę syntezy 2 soli amoniowych oraz 2 mieszanin dwuskładnikowych zawierających aminokwasy z wydajnością wynoszącą niemal 100%. Reakcja ta była prowadzona w temperaturze 40°C w mieszaninie woda:etanol (10:1 v:v) przez 24 h bez dostępu światła (publikacja **D-2**).
- Wykonanie analiz ^1H i ^{13}C NMR potwierdziło struktury chemiczne otrzymanych związków. Na widmach protonowych otrzymanych ILs, QASs, PASs obserwowano między innymi charakterystyczne sygnały dla anionów: 4,09 ppm (anion glikolanowy), 4,57 ppm (anion D-glukonianowy), 2,61–2,63 ppm (anion α -ketoglutazarowy), 4,25–4,27 ppm (anion L-piroglutaminianowy), 2,26 ppm (anion cholanowy), 4,05 ppm (anion dokuzynianowy), 3,82–3,87 ppm (anion DEHPA) oraz 2,30 ppm (anion [IBA]). Uzupełnieniem analizy NMR było wykonanie widm IR oraz UV, a także realizacja obliczeń molekularnych. Badania te przyczyniły się do uzupełnienia informacji o strukturach otrzymanych produktów, oddziaływaniach między nimi oraz lokalizacji protonu w przypadku PASs i BMs.

- Wzbogacenie stanu wiedzy na temat możliwości projektowania cieczy jonowych – określenie wpływu elementów struktury kationu oraz anionu na wartości temperatury zeszklenia, topnienia i krystalizacji, a także stabilności termicznej, aktywności powierzchniowej, lepkości, gęstości, współczynnika refrakcji oraz rozpuszczalności. Najistotniejszymi zależnościami były: wpływ grup funkcyjnych oraz pierścieni aromatycznych na przemiany fazowe i stabilność termiczną; wpływ długości podstawnika alkilowego na gęstość, lepkość, współczynnik refrakcji, CMC, γ oraz CA; wpływ podstawników zdolnych do tworzenia wiązania wodorowego na mierzone parametry aktywności powierzchniowej; synergistyczne działanie dwóch jonów wykazujących aktywność powierzchniową.
- ILs, PASs oraz BMs zawierające cholinę, betainę, aminokwasy oraz IBA są niestabilne pod wpływem światła. Roztwory wodne pod wpływem światła ulegały rozkładowi po 28 dniach na poziomie 7–36%. Odnotowano także, że forma kwasowa IBA jest bardziej stabilna niż formy jonowe.
- Otrzymane ILs, PASs oraz BMs zawierające IBA były po raz pierwszy zastosowane jako nowe stymulatory wzrostu roślin. Zgodnie z założeniami projektowymi otrzymane produkty zachowały swoją aktywność biologiczną. Ponadto przekształcenie IBA w formę jonową wpłynęło na zwiększenie plonowania roślin w stosunku do eksperymentów referencyjnych. Najlepsze rezultaty w obu eksperymentach uzyskano dla ILs z kationem choliny.
- Testy szklarniowe wykonane dla soli projektowanych jako nowe adiuwanty pestycydowe potwierdziły, że dodatek odpowiedniego adiuwantu jest niezbędny dla zapewnienia wysokiej aktywności biologicznej testowanych sulfonamoczników. Odnotowano także, że istotny wpływ na poprawę aktywności biologicznej substancji aktywnej ma struktura zaproponowanych związków. Najistotniejsze było skorelowanie aktywności biologicznej z kątem zwilżania roztworów opryskowych. Spostrzeżono między tymi parametrami zależność liniową, która pozwala oceniać aktywność herbicydową poprzez wyznaczenie kąta zwilżania mieszanin zbiornikowych.
- Związki z kationami alkilocholiny oraz alkilobetainy mogą być nieszkodliwe dla mikroorganizmów, owadów i roślin. Analizowana biodegradowalność i toksyczność wobec bakterii i grzybów pokazuje, że otrzymane związki powinny co najmniej w średnim stopniu być usuwane przez mikroby w glebie. Przeprowadzone badania ich fitotoksyczności wskazały, że mogą być one inertne dla roślin.

LITERATURA

1. G. W. Driver, *Green Chem.*, **2015**, 17, 5154–5163.
2. J. Farquharson, E. Heymann, *Trans. Faraday Soc.*, **1935**, 31, 1004–1010.
3. L. F. Audrieth, M. T. Schmidt, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **1934**, 20, 221–225.
4. J. Braunstein, G. Mamantov, G. P. Smith. *Advances in Molten Salt Chemistry*, Springer Science & Business Media, **2013**.
5. J. Pernak, T. Rzemieniecki, K. Materna, *Chemik*, **2016**, 70, 471–480.
6. W. L. Hough, M. Smiglak, H. Rodríguez, R. P. Swatloski, 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.
7. V. Prakash Reddy, G. K. Surya Prakash, *Friedel-Crafts Reactions w Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, **2013**.
8. S. Gabriel, J. Weiner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1888**, 21, 2669–2679.
9. P. Walden, *Bull Acad Imper Sci (St Petersburg)*, **1914**, 8, 405–422.
10. J. T. Yoke, J. F. Weiss, G. Tollin, *Inorg. Chem.*, **1963**, 2, 1210–1216.
11. L. A. King, A. D. Brown, F. H. Frayer, *Proceedings OAR Research Applications Conference*, **1968**, J-1–J-16.
12. J. S. Wilkes, P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2008**.
13. K. Kopczyński, A. Gabryelczyk, M. Baraniak, B. Łęgosz, J. Pernak, E. Jankowska, W. Rzeszutek P. Kędzior, G. Lota, *J. Energy Storage*, **2019**, 26, 100996.
14. A. Lewandowski, A. Świdarska, *Solid State Ion.*, **2003**, 161, 243–249.
15. E. Frąckowiak, *J. Braz. Chem. Soc.*, **2006**, 17, 1074–1082.
16. K. Chatterjee, A. D. Pathak, A. Lakma, C. Shekhar Sharma, K. K. Sahu, A. K. Singh, *Sci. Rep.*, **2020**, 10, 9606.
17. M. J. Earle, K. R. Seddon, *Pure Appl. Chem.*, **2000**, 72, 1391–1398.
18. P. Kubisa, *Prog. Polym. Sci.*, **2004**, 29, 3–12.
19. A. M. Asim, M. Uroos, S. Naz, M. Sultan, G. Griffin, N. Muhammad, A. S. Khan, *J. Mol. Liq.*, **2019**, 287, 110943.
20. J. Dołżonek, D. Kowalska, J. Maculewicz, P. Stepnowski, *Regeneration, recovery, and removal of ionic liquids w Encyclopedia of Ionic Liquids*, Springer, **2020**.
21. R. Kukawka, A. Pawłowska-Zygarowicz, M. Dutkiewicz, H. Maciejewski, M. Smiglak, *RSC Adv.*, **2016**, 6, 61860–61868.
22. F. Pacholec, H. T. Butler, C. F. Poole, *Anal. Chem.*, **1982**, 54, 1938–1941.
23. T. D. Ho, C. Zhang, L. W. Hantao, J. L. Anderson, *Anal. Chem.*, **2014**, 86, 262–285.
24. M. J. Trujillo-Rodríguez, H. Nan, M. Varona, M. N. Emaus, I. D. Souza, J. L. Anderson, *Anal. Chem.* **2019**, 91, 505–531.
25. T. Wasilewski, *Ionic liquids in gas sensors and biosensors w Green Sustain. Process Chem. Environ. Eng. Sci.*, Elsevier, **2020**

26. X. Q. Sun, H. M. Luo, S. Dai, *Chem Rev*, **2012**, 112, 2100–2128.
27. J. S. Wilkes, *Green Chem.*, **2002**, 4, 73–80.
28. S. A. S. Amiril, E. A. Rahim, S. Syahrullail, *J. Clean. Prod.*, **2017**, 168, 1571–1589.
29. N. Nasirpour, M. Mohammadpourfard, S. Z. Heris, *Chem. Eng. Res. Des.*, **2020**, 160, 264–300.
30. W. Wilms, M. Woźniak-Karczewska, A. Syguda, M. Niemczak, Ł. Ławniczak, J. Pernak, R. D. Rogers, Ł. Chrzanowski, *J. Agric. Food Chem.*, **2020**, 68, 10456–10488.
31. K. S. Egorova, E. G. Gordeev, V. P. Ananikov, *Chem. Rev.*, **2017**, 117, 7132–7189.
32. K. S. Egorova, V. P. Ananikov, *ChemSusChem*, **2014**, 22, 336–360.
33. J. Pernak, D. K. Kaczmarek, T. Rzemieniecki, M. Niemczak, Ł. Chrzanowski, T. Praczyk, *J. Agric. Food Chem.*, **2020**, 68, 4588–4594.
34. D. K. Kaczmarek, K. Czerniak, T. Klejdysz, *Chem. Pap.*, **2018**, 72, 2457–2466.
35. T. Praczyk, K. Zakrocka, D. Wyrzykowska, M. Niemczak, J. Pernak, *Cent. Eur. J. Chem.*, **2013**, 11, 1816–1821.
36. <https://cutt.ly/0cIJrf0> (19.02.2021)
37. G. Levy, R. H. Gumtow, J. M. Rutowski, *Can. Med. Assoc. J.*, **1961**, 85, 414–419.
38. <https://cutt.ly/0cIJ7a> (19.02.2021)
39. T. Welton, *Biophys. Rev.*, **2018**, 10, 691–706.
40. R. D. Rogers, K. R. Seddon, *Science*, **2003**, 302, 792–793.
41. Z. Lei, C. Dai, B. Chen, *Chem. Rev.*, **2014**, 114, 1289–1326.
42. J. Zhang, J. Wu, J. Yu, X. Zhang, J. He, J. Zhang, *Mater. Chem. Front.*, **2017**, 1, 1273–1290.
43. Y. Zhao, T. Bostrom, *Curr. Org. Chem.*, **2015**, 19, 556–566.
44. L. Yu, G. Z. Chen, *Front. Chem.*, **2019**, 7, 272.
45. J. H. P. M. Santos, M. Martins, A. R. P. Silva, J. R. Cunha, C. O. Rangel-Yagui, S. P. M. Ventura, *J. Chem. Eng. Data*, **2020**, 65, 3794–3801.
46. S. K. Singh, A. W. Savoy, *J. Mol. Liq.*, **2020**, 297, 112038.
47. H. G. Joglekar, I. Rahman, B. D. Kulkarni, *Chem. Eng. Technol.*, **2007**, 30, 819–828.
48. M. Gericke, P. Fardim, T. Heinze, *Molecules*, **2012**, 17, 7458–7502.
49. R. Ferraz, D. Silva, A. R. Dias, V. Dias, M. M. Santos, L. Pinheiro, C. Prudêncio, J. P. Noronha, Ž. Petrovski, L.C. Branco, *Pharmaceutics*, **2020**, 12, 221.
50. H. Choudhary, K. Li, R. D. Rogers, *Active Pharmaceutical Ingredient Ionic Liquid: A New Platform for the Pharmaceutical Industry* w *Encyclopedia of Ionic Liquids*, Springer, **2019**.
51. Y. Chen, Y. Zhang, F. Ke, J. Zhou, H. Wang, D. Liang, *Polymer*, 2011, 52, 481–488.
52. J. Zhou, H. Sui, Z. Jia, Z. Yang, L. He, X. Li, *RSC Adv.*, **2018**, 8, 32832–32864.

53. A. J. S. McIntosh, J. Griffith, J. Gräsvik, *Chapter 2 - Methods of synthesis and purification of ionic liquids w Application, Purification, and Recovery of Ionic Liquids*, Elsevier, **2016**.
54. K. R. Seddon, A. Stark, M.-J. Torres, *Pure Appl. Chem.*, **2000**, 72, 2275–2287.
55. A. Adlie Shamsuri, D. Kuang Abdullah, *Makara, Sains*, **2010**, 14, 101–106.
56. N. Treder, T. Bączek, K. Wychodnik, J. Rogowska, L. Wolska, A. Plenis, *Molecules*, **2020**, 25, 286.
57. N. V. Plechkova, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 123–150.
58. L. G. Sanchez, J. R. Espel, F. Onink, G. W. Meindersma, A. B. de Haan, *J. Chem. Eng. Data*, **2009**, 54, 2803–2812.
59. O. V. Kharissova, B. I. Kharisov, C. M. O. González, Y. Peña Méndez, I. López, *R. Soc. Open Sci.*, **2019**, 6, 191378.
60. P. Marion, B. Bernela, A. Piccirilli, B. Estrine, N. Patouillard, J. Guilbotf, F. Jérôme, *Green Chem.*, **2017**, 19, 4973–4989.
61. R. F. M. Frade, C. A. M. Afonso, *Hum. Exp. Toxicol.*, **2010**, 29, 1038–1054.
62. Ł. Chrzanowski, Ł. Ławniczak, *Molecules*, **2020**; 25, 1186.
63. Suresh, J. S. Sandhu, *Green Chem. Lett. Rev.*, **2011**, 4, 289–310.
64. Z. Li, X. Liu, Y. Pei, J. Wang, M. He, *Green Chem.*, **2012**, 14, 2941–2950.
65. M. Messali, Z. Moussa, A. Y. Alzahrani, M. Y. El-Naggar, A. S. ElDouhaibi, Z. M. Judeh, B. Hammouti, *Chemosphere*, **2013**, 91, 1627.
66. P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, **2003**.
67. D. Mondal, M. Sharma, M. V. Quental, A. P. Tavares, K. Prasad, M. G. Freire, *Green Chem.*, **2016**, 18, 6071–6081.
68. S. P. F. Costa, A. M. O. Azevedo, P. C. A. G. Pinto, M. L. M. F. S. Saraiva, *ChemSusChem*, **2017**, 10, 2321–2347.
69. M. Petkovic, K. R. Seddon, L. P. N. Rebelo, C. Silva Pereira, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 1383–1403.
70. R. X. Ren, *ACS Symposium Series*, **2003**, 856, 70–81.
71. M. Messali, *Molecules*, **2015**, 20, 14936–14949.
72. A. G. Santos, B. D. Ribeiro, D. S. Alviano, M. A. Z. Coelho, *RSC Adv.*, **2014**, 4, 37157–37163.
73. M. Sivapragasam, M. Moniruzzaman, M. Goto, *Biotechnol. J.*, **2020**, 15, e1900073.
74. Ł. Ławniczak, K. Materna, G. Framski, A. Szulc, A. Syguda, *Biodegradation*, **2015**, 26, 32–340.
75. S. Stolte, S. Steudte, A. Igartua, P. Stepnowski, *Curr. Org. Chem.*, **2011**, 15, 1946–1973.
76. N. Ferlin, M. Courty, S. Gatard, M. Spulak, B. Quilty, I. Beadham, M. Ghavre, A. Haiß, K. Kümmerer, N. Gathergood, S. Bouquillon, *Tetrahedron*, **2013**, 69, 6150–6161.
77. B. Pawłowska, A. Telesiński, R. Biczak, *Chemosphere*, **2019**, 237, 124436.
78. F. Yu, Y. Zhou, K. Cao, W. Gao, B. Gao, L. Sun, S. Liu, L. Wang, Y. Ding, *Chemosphere*, **2018**, 196, 331–338.

79. R. Biczak, B. Pawłowska, A. Telesiński, J. Kapuśniak, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2017**, 24, 18444–18457.
80. M. Amde, J.-F. Liu, L. Pang, *Environ. Sci. Technol.*, **2015**, 49, 12611–12627.
81. A. Jordan, N. Gathergood, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, 8200–8237.
82. Ł. Ławniczak, M. Woźniak-Karczewska, A. P. Loibner, H. J. Heipieper, Ł. Chrzanowski, *Molecules*, **2020**, 25, 856.
83. T. J. S. Schubert, *ACS Symposium Series*, **2017**, 1250, 35–65.
84. K. E. Gutowski, *Phys. Sci. Rev.*, **2018**, 3, 5.
85. J. Ciura, J. Kruk, *J. Plant Physiol.*, **2018**, 229, 32–40.
86. M. D. Toungos, *Int. J. Innovat. Agric. Biol. Res.*, **2018**, 6, 1-8.
87. W. Rademacher, *J. Plant Growth Regul.*, **2015**, 34, 845–872.
88. P. J. Davies, *Plant Hormones and Their Role in Plant Growth and Development*, Martinus- Nijhoff Publishers, **1987**.
89. E. F. George, M. A. Hall, G. J. De Klerk, *Plant Propagation by Tissue Culture*, 3rd edition, Springer, **2008**.
90. L. Xu, C. Wu, R. Oelmüller, W. Zhang, *Front. Microbiol.*, **2018**, 9, 1646.
91. P.D. Petracek, F.P. Silverman, D.W. Greene, *HortScience*, **2003**, 38, 937–942.
92. K. Jiang, T. Asami, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **2018**, 82, 1265–1300.
93. T. Głąb, W. Szewczyk, K. Gondek, J. Knaga, M. Tomasik, K. Kowalik, *Sci. Hortic.*, **2020**, 267, 109314.
94. A. Zaid, F. Mohammad, Q. Fariduddin, *Physiol. Mol. Biol. Plants*, **2020**, 26, 25–39.
95. J. Wu, H. Kawagishi, *J. Antibiot.*, **2020**, 73, 657–665.
96. K. Bhardwaj, J. Abraham, S. Kaur, *Natural Product as Avermectins and Milbemycins for Agriculture Perspectives w Natural Bioactive Products in Sustainable Agriculture*, Springer, **2020**.
97. M. Halmann, *Adv. Agron.*, **1990**, 43, 47–105.
98. R. Busi, D. E. Goggin, I. M. Heap, M. J. Horak, M. Jugulam, R. A. Masters, R. M. Napier, D. S. Riar, N. M. Satchivi, J. Torra, P. Westra, T. R. Wright, *Pest Manag. Sci.*, **2018**, 74, 2265–2276.
99. A. Noor, K. Ziaf, M. Amjad, I. Ahmad, *Sci. Hortic.*, **2020**, 262, 109066.
100. O. E. Todd, M. R. A. Figueiredo, S. Morran, N. Soni, C. Preston, M. F. Kubeš, R. Napier, T. A. Gaines, *Plant Sci.*, **2020**, 300, 110631.
101. M. Rodrigues Alves de Figueiredo, *Aspects of weed resistance to auxinic herbicides*, Colorado State University, **2020**.
102. A. T. Torbiak, R. Blackshaw, R. N. Brandt, L. M. Hall, B. Hamman, C. M. Geddes, *Can. J. Plant Sci.*, **2020**, 101, 188–198.
103. V. I. Kefeli, C. S. Kadyrov, *Annu. Rev. Plant Physiol.*, **1971**, 22, 185–196.
104. J. Pernak, A. Syguda, D. Janiszewska, K. Materna, T. Praczyk, *Tetrahedron*, **2011**, 67, 4838–4844.
105. K. Bica, L. R. Cooke, P. Nugent, C. Rijksen, R. D. Rogers, *Green Chem.*, **2011**, 13, 2344–2346.
106. D. Szymaniak, J. Pernak, T. Rzemieniecki, D. K. Kaczmarek, R. Andrzejak, T. Kosiada, B. Janowska, *Monatsh. Chem.*, **2020**, 151, 1365–1373.

107. A. Jamal, G. Ayub, A. Rahman, A. Rashid, J. Ali, M. Shahab, *Pure Appl. Biol.*, **2016**, 5, 64–71.
108. M. Yokoyama, S. Yamaguchi, M. Ayano, H. Goda, T. Iida, K. Kusakari, K. Nakamura, S. Yoshida, T. Yanaki, *Plant Biotechnol.*, **2011**, 28, 447–453.
109. N. Unger, A. Ferraro, U. Holzgrabe, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **2020**, 177, 112839.
110. P. Delatorre, J. C. Silva-Filho, B. A. M. Rocha, T. Santi-Gadelha, R. B. da Nóbrega, C. A. A. Gadelha, K. S. do Nascimento, C. S. Nagano, A. H. Sampaio, B. S. Cavada, *Biochimie*, **2013**, 95, 1697–1703.
111. Y.-J. Chyan, B. Poeggeler, R. A. Omar, D. G. Chain, B. Frangione, J. Ghiso, M. A. Pappolla, *J. Biol. Chem.*, **1999**, 274, 21937–21942.
112. S. Mimori, K. Kawada, R. Saito, M. Takahashi, K. Mizoi, Y. Okuma, M. Hosokawa, T. Kanzaki, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **2019**, 517, 623–628.
113. *J. Chem. Soc., Abstr.*, **1881**, 40, 793–833.
114. R. W. Jackson, R. H. Manske, *J. Am. Chem. Soc.*, **1930**, 52, 5029–5035.
115. E. Epstein, S. Lavee, *Plant Cell Physiol.*, **1984**, 25, 697–703.
116. H. E. Fritz, *Synthesis of 3-indolealkanoic acid compounds*, US3051723A, **1961**.
117. B. Bartel, S. LeClere, M. Magidin, B. K. Zolman, *J. Plant Growth Regul.*, **2001**, 20, 198–216.
118. L. J. Martínez-Morales, L. Soto-Urzúa, B. E. Baca, J. A. Sánchez-Ahédo, *FEMS Microbiol. Lett.*, **2003**, 228, 167–173.
119. J. Ludwig-Müller, *Plant Growth Regul.*, **2000**, 32, 219–230.
120. S. Bunsangiam, V. Sakpuntoon, N. Srisuk, T. Ohashi, K. Fujiyama, S. Limtong, *Mycobiology*, **2019**; 47, 292–300.
121. A. D. Wright, M. B. Sampson, M. G. Neuffer, L. Michalczuk, J. P. Slovin, J. D. Cohen, *Science*, **1991**, 254, 998–1000.
122. D. A. Korasick, T. A. Enders, L. C. Strader, *J. Exp. Bot.*, **2013**, 64, 2541–2555.
123. A. M. Kumlay, *BioMed Res. Int.*, **2014**; 2014, 439259.
124. M. Sauer, S. Robert, J. Kleine-Vehn, *J. Exp. Bot.*, **2013**, 64, 2565–2577.
125. E. M. Frick, L. C. Strader, *J. Exp. Bot.*, **2018**, 69, 169–177.
126. S. Damodaran, L. C. Strader, *Front. Plant Sci.*, **2019**, 10, 851.
127. M. Lavy, M. Estelle, *Development*, **2016**, 143, 3226–3229.
128. M. Pourghorban, S. Khaghani, P. Azadi, A. Mirzakhani, M. Changizi, *Adv. Hortic. Sci.*, **2018**, 33, 105–111.
129. M. C. San José, L. Romero, L. V. Janeiro, *Silva Fennica*, **2012**, 46, 643–654.
130. H. Mansouri, R. Talebizadeh, *Phycol. Res.*, **2017**, 65, 212–216.
131. H. T. Hartmann, D. E. Kester, F. T. Davies, R. L. Geneve, *Hartmann & Kester's Plant Propagation: Principles and Practices*, Prentice Hall, **2010**.
132. E. P. Johnson, J. E. Preece, M. Aradhya and T. Gradziel, *Sci. Hortic.*, **2020**, 263, 109144.
133. K. G. D. Pinto, S. M. F. Albertino, B. N. Leite, D. O. P. Soares, F. M. de Castro, L. A. da Gama, D. Clivati, A. L. Atroch, *HortScience*, **2020**, 55, 1670–1675.

134. S. Abdel-Rahman, E. Abdul-Hafeez, A. M. Saleh, *Scientific Journal of Flowers and Ornamental Plants*, **2020**, 7, 109–129.
135. F. Maniriho, M. Aşkin, H. Serdar, *J. Hortic. Postharvest Res.*, **2021**, 4, 1–10.
136. L. X. Zhao, H. Xiao, M. H. Li, M. Xie, N. Li, R. S. Zhao, *J. Hazard. Mater.*, **2021**, 408, 124446.
137. C. Mukesh, D. Mondal, M. Sharma, K. Prasad, *Chem. Comm.*, **2013**, 49, 6849–6851.
138. S. Cremers, F. (Hal) Ebetino, R. Phipps, *Bone*, **2020**, 139, 115501.
139. T. Gianfagna, *Natural and Synthetic Growth Regulators and Their Use in Horticultural and Agronomic Crops w Plant Hormones*, Springer, **1995**.
140. Y. Chen, X. Wu, Y. Li, Y. Yang, D. Yang, S. Yin, L. Liu, C. Sun, *Food Anal. Methods*, **2018**, 11, 2788–2798.
141. L. J. S. Friesen, L. L. Van Eerd, C. Hall, *Herbicides, Plant Hormone Mimics—Auxins w Encyclopedia of Agrochemicals*, John Wiley & Sons, **2003**.
142. K. Grossmann, *Pest Manage. Sci.*, **2010**, 66, 113–120.
143. J. Torra, A. M. Rojano-Delgado, J. Rey-Caballero, A. Royo-Esnal, M. L. Salas, R. De Prado, *Front. Plant Sci.*, **2017**, 8, 1584.
144. M. Peterson, S. McMaster, D. Riechers, J. Skelton, P. Stahlman, *Weed Technol.*, **2016**, 30, 303–345.
145. E. Grabinska-Sota, E. Wisniowska, J. Kalka, *Crop Prot.*, **2003**, 22, 355–360.
146. P. K. Arora, A. Sharma, H. Bae, *J. Chem.*, **2015**, 2015, 129159.
147. M. Valko-Rokytovská, P. Očenáš, A. Salayová, Z. Kostecká, *J. Chromatogr. Sep. Tech.*, **2018**, 9, 1000404.
148. Z. Yilmaz, I. Celik, *NeuroToxicology*, **2009**, 30, 382–385.
149. I. Couée, A.-A. Serra, F. Ramel, G. Gouesbet, C. Sulmon, *Plant Cell Rep.*, **2013**, 32, 933–941.
150. K.-S. Wang, C.-Y. Lu, S.-H. Chang, *J. Hazard. Mater.*, **2011**, 190, 520–528.
151. I. Celik, Y. Tuluçe, *Environ. Toxicol.*, **2007**, 22, 613–619.
152. K. Hąc-Wydro, M. Flasiński, *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, **2015**, 130, 53–60.
153. J. Green, *Pestic. Outlook*, **2000**, 11, 196–199.
154. F. R. Hall, A. C. Chapple, R. A. Downer, L. M. Kirchner, J. R. M. Thacker, *Pest. Sci.*, **1993**, 38, 123–133.
155. P. N. P. Chow, C. A. Grant, A. M. Hinshalwood, E. Simundsson, *Adjuvants and Agrochemicals, Volume 2: Recent Development, Application, and Bibliography of Agro-Adjuvants*, CRC Press, **1989**.
156. A. Somervaille, G. Betts, B. Gordon, V. Green, M. Burgis, R. Henderson, *Adjuvants – Oils, surfactants and other additives for farm chemicals, revised 2012 edition*, Grains Research & Development Corp., **2012**.
157. D. K. Hazra, A. Purkait, *J. Pharmacogn. Phytochem.*, **2019**, 8, 686–693.
158. A. A. Melo, J. Usano-Aleman, J. Vanderlei Carús Guedes, M. Hunsche, *Crop Prot.*, **2015**, 78, 253–262.
159. B. Ryckaert, P. Spanoghe, B. Heremans, G. Haesaert, W. Steurbaut, *J. Agric. Food Chem.*, **2008**, 56, 8041–8044.

160. S. Das, K. J. Hageman, *Environ. Sci. Technol.*, **2020**, 54, 7302–7308.
161. K. Marcinkowska, T. Praczyk, B. Łęgosz, A. Biedziak, J. Pernak, *Weed Sci.*, **2018**, 66, 404–414.
162. M. Tu, J. M. Randall, *Adjuvants w Weed Control Methods Handbook*, The Nature Conservancy, **2001**.
163. <https://cutt.ly/ulr2n8h> (19.02.2021)
164. B. Laubie, E. Bonnafous, V. Desjardin, P. Germain, E. Fleury, *Sci. Total Environ.*, **2013**, 454, 199–205.
165. J. M. Green, G. B. Beestman, *Crop Prot.*, **2007**, 26, 320–327.
166. J. L. Hazen, *Weed Technol.*, **2000**, 14, 773–784.
167. D. Stock, G. Briggs, *Weed Technol.*, **2000**, 14, 798–806.
168. Z. Woźnica, *Post. Ochr. Roślin*, **2003**, 43, 473–479.
169. <https://cutt.ly/clr9haS> (19.02.2021)
170. R. Mesnage, M. N. Antoniou, *Front. Public Health*, **2018**, 5, 361.
171. Z. Pacanoski, *Herbicides and Adjuvants w Herbicides, Physiology of Action, and Safety*, IntechOpen, **2015**.
172. T. Katagi, *Surfactant Effects on Environmental Behavior of Pesticides w Reviews of Environmental Contamination and Toxicology. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, vol 194*, Springer, **2008**.
173. R. Idziak, Z. Woźnica, G. Skrzypczak, *Przemysł Chemiczny*, **2014**, 93, 945–947.
174. A. A. Melo, M. Hunsche, J. V. Guedes, L. Hahn, N. M. Feltrin, *Engenharia Agrícola*, **2019**, 39, 315–322.
175. C. A. Mullin, J. D. Fine, R. D. Reynolds, M. T. Frazier, *Front. Public Health*, **2016**, 4, 92.
176. J. Pernak, B. Łęgosz, T. Klejdysz, K. Marcinkowska, J. Rogowski, D. Kurasiak-Popowska, K. Stuper-Szablewska, *RSC Adv.*, **2018**, 8, 28676–28683.
177. A. Purkait, D. K. Hazra, *Int. J. Pest Manag.*, **2020**, 66, 341–350.
178. S. P. M. Ventura, A. M. M. Gonçalves, T. Sintra, J. L. Pereira, F. Gonçalves, J. A. P. Coutinho, *Ecotoxicology*, **2013**, 22, 1–12.
179. M. M. Fiume, B. Heldreth, W. F. Bergfeld, D. V. Belsito, R. A. Hill, C. D. Klaassen, D. C. Liebler, J. G. Marks Jr., R. C. Shank, T. J. Slaga, P. W. Snyder, F. A. Andersen, *Int. J. Toxicol.* **2016**, 35, 34S–46S.
180. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, RTECS, Registry Of Toxic Effects of Chemical Substances, **1997**.
181. J. Pernak, N. Borucka, F. Walkiewicz, B. Markiewicz, P. Fochtman, S. Stolte, S. Steudte, P. Stepnowski, *Green Chem.*, **2011**, 13, 2901–2910.
182. J. Pernak, M. Niemczak, K. Materna, K. Marcinkowska, T. Praczyk, *Tetrahedron*, **2013**, 69, 4665–4669.
183. F. Siopa, T. Figueiredo, R. F. M. Frade, I. Neto, A. Meirinhos, C. P. Reis, R. G. Sobral, C. A. M. Afonso, P. Rijo, *ChemistrySelect.*, **2016**, 1, 5909–5916.

184. T. E. Sintra, M. Nasirpour, F. Siopa, A. A. Rosatella, F. Goncalves, J. A. P. Coutinho, C. A. M. Afonso, S. P. M. Ventura, *Ecotoxicol. Environ. Safety*, **2017**, 143, 315–321.
185. D. O. Hartmann, K. Shimizu, F. Siopa, M. Cristina Leitão, C. M. Afonso, J. N. Canongia Lopes, C. Silva Pereira, *Green Chem.*, **2015**, 17, 4587–4598.
186. D. Prat, J. Hayler, A. Wells, *Green Chem.*, **2014**, 16, 4546–4551.
187. Y. Huang, D. D. M. Wayner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 2157–2158.
188. K. Czerniak, A. Biedziak, K. Krawczyk, J. Pernak, *Tetrahedron*, **2016**, 72, 7409–7476.
189. T. L. Greaves, C. J. Drummond, *Chem. Rev.*, **2008**, 108, 206–237.
190. J. Pernak, K. Czerniak, M. Niemczak, Ł. Ławniczak, D. K. Kaczmarek, A. Borkowski, T. Praczyk, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2018**, 6, 2741–2750.
191. R. G. M. van der Sman, *J. Phys. Chem. B*, **2013**, 117, 16303–16313.
192. R. P. Matthews, T. Welton, P. A. Hunt, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, 16, 3238–3253.
193. M. Niemczak, T. Rzemieniecki, Ł. Sobiech, G. Skrzypczak, T. Praczyk, J. Pernak, *J. Mol. Liq.*, **2019**, 276, 431–440.
194. M. Niemczak, A. Biedziak, K. Czerniak and K. Marcinkowska, *Tetrahedron*, **2017**, 72, 7315–7325.
195. G. Kume, M. Gallotti and G. Nunes, *J. Surfactants Deterg.*, **2008**, 11, 1–11.
196. L. Ling, L. Jiangang, S. Minchong, Z. Chunlei and D. Yuanhua, *Sci. Rep.*, **2015**, 5, 13033.
197. S. Velvizhi, K. B. Dakshayani, P. Subramanian, *Nutrition*, **2002**, 18, 747–750.
198. Y. Zhou, J. Qu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, 9, 3209–3222.
199. R. S. Kalhapure, K. G. Akamanchi, *J. Surfactant Deterg.*, **2015**, 18, 537–545.
200. N. Unger, A. Ferraro, U. Holzgrabe, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **2020**, 177, 112839.
201. P. Delatorre, J. C. Silva-Filho, B. A. M. Rocha, T. Santi- Gadelha, R. B. da N’obrega, C. A. A. Gadelha, K. S. do Nascimento, C. S. Nagano, A. H. Sampaio, B. S. Cavada, *Biochimie*, **2013**, 95, 1697–1703.
202. Y.-J. Chyan, B. Poeggeler, R. A. Omar, D. G. Chain, B. Frangione, J. Ghiso, M. A. Pappolla, *J. Biol. Chem.*, **1999**, 274, 21937–21942.
203. S. Mimori, K. Kawada, R. Saito, M. Takahashi, K. Mizoi, Y. Okuma, M. Hosokawa, T. Kanzaki, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **2019**, 517, 623–628.
204. Y. Kayama, T. Ichikawa and H. Ohno, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 14790–14792.
205. M. G. Montalbán, C. L. Bolívar, F. Guillermo Díaz Baños, G. Villora, *J. Chem. Eng. Data*, **2015**, 60, 1986–1996.
206. A. I. Vogel, B.S. Furniss, A. J. Hannaford, V. Rogers, P. W. G. Smith, A. R. Tatchell, *Vogel’s Textbook of Practical Organic Chemistry, 5th ed.*, Longman Scientific & Technical, Harlow, **1989**.

207. J. Pernak, M. Niemczak, Ł. Chrzanowski, Ł. Ławniczak, P. Fochtman, K. Marcinkowska, T. Praczyk, *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22, 12012–12021.
208. <https://www.uky.edu/Ag/Entomology/PSEP/3formulations.html> (19.02.2021)
209. C. T. da Costa, M. R. de Almeida, C. M. Ruedell, J. Schwambach, F. S. Maraschin, A. G. Fett-Neto, *Front. Plant Sci.*, **2013**, 4, 133.
210. M. Michniewicz P. B. Brewer J. Friml, *Polar auxin transport and asymmetric auxin distribution*. w *Arabidopsis book*, American Society of Plant Biologists, **2007**.
211. R. C. Kirkwood, *Pestic. Sci.*, **1993**, 38, 93–102.
212. R. A. Calore, M. C. Ferreira, N. E. L. Rodrigues, A. K. Otuka, *Int. Adv. Pestic. Appl.*, **2014**, 122, 425–430.
213. E. B. Castro, C. A. Carbonari, E. D. Velini, G. L. G. C. Gomes, D. Belapart, *Planta Daninha*, **2018**, 36, e018166251.
214. F. Zhu, C. Cao, L. Cao, F. Li, F. Du, Q. Huang, *Molecules*, **2019**, 24, 2094.
215. Ma. L. Ortiz-Hernández, E. Sánchez-Salinas, E. Dantán-González, M. L. Castrejón-Godínez, *Pesticide Biodegradation: Mechanisms, Genetics and Strategies to Enhance the Process*, IntechOpen, **2013**.
216. J. Wirsching, H. Pagel, F. Ditterich, M. Uksa, M. Werneburg, C. Zwiener, D. Berner, E. Kandeler, C. Poll, *Front Microbiol.*, **2020**, 11, 2107.
217. X.-D. Hou, Q.-P. Liu, T. J. Smith, N. Li, M.-H. Zong, *PLoS One*, **2013**, 8, e59145.
218. I. V. Kapitanov, A. Jordan, Y. Karpichev, M. Spulak, L. Perez, A. Kellett, K. Kümmerer, N. Gathergood, *Green Chem.*, **2019**, 21, 1777–1794.
219. E. Takai, A. Hirano, K. Shiraki, *J. Biochem.*, **2011**, 150, 165–171.
220. A. Parus, W. Wilms, V. Verkhovetska, G. Framski, M. Woźniak-Karczewska, A. Syguda, B. Strzemiecka, A. Borkowski, Ł. Ławniczak, Ł. Chrzanowski, *New J. Chem.*, **2020**, 44, 8869–8877.
221. I. Bargmann, M. C. Rillig, W. Buss, A. Kruse, M. Kuecke, *J. Agron. Crop Sci.*, **2013**, 199, 360–373.
222. H. Amano, H. Noda, *Fish. Sci.*, **1994**, 60, 449–454.
223. D. Jiménez-Arias, F. J. García-Machado, S. Morales-Sierra, J. C. Luis, E. Suarez, M. Hernández, F. Valdés, A. A. Borges, *Environ. Exp. Bot.*, **2019**, 158, 215–222.
224. M. Niemczak, D. K. Kaczmarek, T. Klejdysz, D. Gwiazdowska, K. Marchwińska, J. Pernak, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2019**, 7, 1072–1084.
225. M. A. Murcia Valderrama, R.-J. van Putten, G.-J. M. Gruter, *Eur. Polym. J.*, **2019**, 119, 445–468.
226. T. Yoshida, J. Yoshida, *J. Chromatogr. B*, **2012**, 880, 66–73.

**PUBLIKACJE SKŁADAJĄCE SIĘ NA
ROZPRAWĘ DOKTORSKĄ**

PUBLIKACJA D-1

Transformation of indole-3-butyric acid into ionic liquids as a sustainable strategy leading to highly efficient plant growth stimulators

D. K. Kaczmarek, T. Kleiber, L. Wenping, M. Niemczak, Ł. Chrzanowski, J. Pernak

ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8, 1591–1598

DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b06378

PUBLIKACJA D-2

Use of ammonium salts or binary mixtures derived from amino acids, glycine betaine, choline and indole-3-butyric acid as plant regulators

D. K. Kaczmarek, A. Parus, M. Łożyński, J. Pernak

RSC Advances 2020, 10, 43058–43065

DOI: 10.1039/D0RA09136G

PUBLIKACJA D-3

Synthesis, properties and adjuvant activity of docusate-based ionic liquids in pesticide formulations

D. K. Kaczmarek, T. Rzemieniecki, K. Marcinkowska, J. Pernak

Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2019, 78, 440–447

DOI: 10.1016/j.jiec.2019.05.023

PUBLIKACJA D-4

Choline-based ionic liquids as adjuvants in pesticide formulation

D. K. Kaczmarek, T. Rzemieniecki, D. Gwiazdowska, T. Kleiber, T. Praczyk, J. Pernak

Journal of Molecular Liquids, 2021, 327, 114792

DOI: 10.1016/j.molliq.2020.114792

PUBLIKACJA D-5

*Glycine betaine-based ionic liquids and their influence on
bacteria, fungi, insects and plants*

D. K. Kaczmarek, D. Gwiazdowska, K. Juś, T. Klejdysz, M. Wojcieszak,
K. Materna, J. Pernak

New Journal of Chemistry, 2021, 45, 6344-6355

DOI: 10.1039/D1NJ00498K

MATERIAŁY UZUPEŁNIAJĄCE ZAŁĄCZONE DO PUBLIKACJI

- MU-1.** *Transformation of indole-3-butyric acid into ionic liquids as a sustainable strategy leading to highly efficient plant growth stimulators – nośnik elektroniczny*
- MU-2.** *Use of ammonium salts or binary mixtures derived from amino acids, glycine betaine, choline and indole-3-butyric acid as plant regulators – nośnik elektroniczny*
- MU-3.** *Synthesis, properties and adjuvant activity of docusate-based ionic liquids in pesticide formulations – nośnik elektroniczny*
- MU-4.** *Choline-based ionic liquids as adjuvants in pesticide formulation – nośnik elektroniczny*
- MU-5.** *Glycine betaine-based ionic liquids and their influence on bacteria, fungi, insects and plants – nośnik elektroniczny*

OŚWIADCZENIA WSPÓŁAUTORÓW

Poznań, 9 listopada 2020 r.

mgr inż. Damian K. Kaczmarek
Wydział Technologii Chemicznej
Politechnika Poznańska
ul. Berdychowo 4
60-965 Poznań
Polska

Statement of contribution

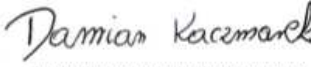
I declare that in the article "**Transformation of indole-3-butyric acid into ionic liquids as a sustainable strategy leading to highly efficient plant growth stimulators**" Damian K. Kaczmarek, Tomasz Kleiber, Liu Wenping, Michał Niemczak, Łukasz Chrzanowski, Juliusz Pernak; *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8, 1591–1598, my percentage share is estimated at 40%.

Contribution: development of the research concept, preparation of the description of synthesis and purification of the compounds, spectral analysis and determination of their physicochemical properties along with the analysis, preparation of solutions for biological tests, analysis and discussion of all test results, co-authorship of the introduction, experimental part, results and conclusions.

Oświadczenie

Oświadczam, że w artykule "**Transformation of indole-3-butyric acid into ionic liquids as a sustainable strategy leading to highly efficient plant growth stimulators**" Damian K. Kaczmarek, Tomasz Kleiber, Liu Wenping, Michał Niemczak, Łukasz Chrzanowski, Juliusz Pernak; *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8, 1591–1598, mój udział procentowy szacuję na 40%.

Wkład w powstanie pracy: opracowanie koncepcji badań, wykonanie części dotyczącej syntezy i oczyszczania opisanych w publikacji związków, analiza spektralna otrzymanych związków i określenie ich właściwości fizykochemicznych, przygotowanie roztworów do badań biologicznych, analiza i omówienie wszystkich wyników badań, współautor tekstu (wstęp, część eksperymentalna, analiza wyników oraz wnioski).



signature/podpis

Poznań, 23 lutego 2021 r.

dr hab. Tomasz Kleiber, prof. UPP
Wydział Rolnictwa, Ogrodnictwa i Bioinżynierii
Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu
ul. Zgorzelecka 4
60-198 Poznań
Polska

Statement of contribution

I declare that in the article "**Transformation of indole-3-butyric acid into ionic liquids as a sustainable strategy leading to highly efficient plant growth stimulators**" Damian K. Kaczmarek, Tomasz Kleiber, Liu Wenping, Michał Niemczak, Łukasz Chrzanowski, Juliusz Pernak; *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8, 1591–1598, my percentage share is estimated at 15%.

Contribution: conducting biological activity research related to plant growth regulators and participation in the preparation of results related to these studies.

Oświadczenie

Oświadczam, że w artykule "**Transformation of indole-3-butyric acid into ionic liquids as a sustainable strategy leading to highly efficient plant growth stimulators**" Damian K. Kaczmarek, Tomasz Kleiber, Liu Wenping, Michał Niemczak, Łukasz Chrzanowski, Juliusz Pernak; *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8, 1591–1598, mój udział procentowy szacuję na 15%.

Wkład w powstanie pracy: prowadzenie badań aktywności biologicznej związanej z regulatorami wzrostu roślin oraz udział w przygotowaniu wyników związanych z tymi badaniami.



signature/podpis

Poznań, 23 lutego 2021 r.

mgr inż. Liu Wenping
Wydział Rolnictwa, Ogrodnictwa i Bioinżynierii
Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu
ul. Zgorzelecka 4
60-198 Poznań
Polska

Statement of contribution

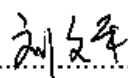
I declare that in the article "**Transformation of indole-3-butyric acid into ionic liquids as a sustainable strategy leading to highly efficient plant growth stimulators**" Damian K. Kaczmarek, Tomasz Kleiber, Liu Wenping, Michał Niemczak, Łukasz Chrzanowski, Juliusz Pernak; *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8, 1591–1598, my percentage share is estimated at 5%.

Contribution: assistance in biological activity research related to plant growth regulators.

Oświadczenie

Oświadczam, że w artykule "**Transformation of indole-3-butyric acid into ionic liquids as a sustainable strategy leading to highly efficient plant growth stimulators**" Damian K. Kaczmarek, Tomasz Kleiber, Liu Wenping, Michał Niemczak, Łukasz Chrzanowski, Juliusz Pernak; *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8, 1591–1598, mój udział procentowy szacuję na 5%.

Wkład w powstanie pracy: asystowanie przy badaniach aktywności biologicznej związanej z regulatorami wzrostu roślin.


.....
signature/podpis

Poznań, 9 listopada 2020 r.

dr hab. inż. Michał Niemczak
Wydział Technologii Chemicznej
Politechnika Poznańska
ul. Berdychowo 4
60-965 Poznań
Polska

Statement of contribution

I declare that in the article "**Transformation of indole-3-butyric acid into ionic liquids as a sustainable strategy leading to highly efficient plant growth stimulators**" Damian K. Kaczmarek, Tomasz Kleiber, Liu Wenping, Michał Niemczak, Łukasz Chrzanowski, Juliusz Pernak; *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8, 1591–1598, my percentage share is estimated at 10%.

Contribution: mentorship, scientific consulting, and proofreading.

Oświadczenie

Oświadczam, że w artykule "**Transformation of indole-3-butyric acid into ionic liquids as a sustainable strategy leading to highly efficient plant growth stimulators**" Damian K. Kaczmarek, Tomasz Kleiber, Liu Wenping, Michał Niemczak, Łukasz Chrzanowski, Juliusz Pernak; *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8, 1591–1598, mój udział procentowy szacuję na 10%.

Wkład w powstanie pracy: opieka naukowa, konsultacje naukowe i korekta tekstu.

.....
Niemczak Michał.....

signature/podpis

Poznań, 9 listopada 2020 r.

dr hab. inż. Łukasz Chrzanowski
Wydział Technologii Chemicznej
Politechnika Poznańska
ul. Berdychowo 4
60-965 Poznań
Polska

Statement of contribution

I declare that in the article "**Transformation of indole-3-butyric acid into ionic liquids as a sustainable strategy leading to highly efficient plant growth stimulators**" Damian K. Kaczmarek, Tomasz Kleiber, Liu Wenping, Michał Niemczak, Łukasz Chrzanowski, Juliusz Pernak; *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8, 1591–1598, my percentage share is estimated at 15%.

Contribution: co-development of the research hypothesis, development and interpretation of biodegradation tests, help in interpreting the collected data, co-writing the manuscript in English

Oświadczenie

Oświadczam, że w artykule "**Transformation of indole-3-butyric acid into ionic liquids as a sustainable strategy leading to highly efficient plant growth stimulators**" Damian K. Kaczmarek, Tomasz Kleiber, Liu Wenping, Michał Niemczak, Łukasz Chrzanowski, Juliusz Pernak; *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8, 1591–1598, mój udział procentowy szacuję na 15%.

Wkład w powstanie pracy polegał na: współpracowaniu hipotezy badawczej, opracowaniu badań biodegradacyjnych, pomocy w interpretacji zgromadzonych danych, pomocy w napisaniu manuskryptu w języku angielskim



signature/podpis

Poznań, 9 listopada 2020 r.

prof. dr hab. inż. Juliusz Pernak
Wydział Technologii Chemicznej
Politechnika Poznańska
ul. Berdychowo 4
60-965 Poznań
Polska

Statement of contribution

I declare that in the article "**Transformation of indole-3-butyric acid into ionic liquids as a sustainable strategy leading to highly efficient plant growth stimulators**" Damian K. Kaczmarek, Tomasz Kleiber, Liu Wenping, Michał Niemczak, Łukasz Chrzanowski, Juliusz Pernak; *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8, 1591–1598, my percentage share is estimated at 15%.

Contribution: organization and conduct of co-authors' meetings.

Oświadczenie

Oświadczam, że w artykule "**Transformation of indole-3-butyric acid into ionic liquids as a sustainable strategy leading to highly efficient plant growth stimulators**" Damian K. Kaczmarek, Tomasz Kleiber, Liu Wenping, Michał Niemczak, Łukasz Chrzanowski, Juliusz Pernak; *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8, 1591–1598, mój udział procentowy szacuję na 15%.

Wkład w powstanie pracy: organizowanie i prowadzenie spotkań współautorów dotyczące poziomu merytorycznego pracy.


.....
signature/podpis

Poznań, dnia 3 grudnia 2020r.

mgr inż. Damian K. Kaczmarek
Wydział Technologii Chemicznej
Politechnika Poznańska
ul. Berdychowo 4
60-965 Poznań
Polska

Statement of contribution

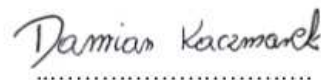
I declare that in the article "**Use of ammonium salts or binary mixtures derived from amino acids, glycine betaine, choline and indole-3-butyric acid as plant regulators**" Damian K. Kaczmarek, Anna Parus, Marek Łożyński, Juliusz Pernak; *RSC Advances*, 2020, 10, 43058–43065, my percentage share is estimated at 60%.

Contribution: development of research concepts, preparation of synthesis and purification of compounds, spectral analysis and determination of their physicochemical properties along with the analysis, preparation of solutions for biological tests, analysis and discussion of all test results, co-authorship of the introduction, experimental part, results and conclusions.

Oświadczenie

Oświadczam, że w artykule "**Use of ammonium salts or binary mixtures derived from amino acids, glycine betaine, choline and indole-3-butyric acid as plant regulators**" Damian K. Kaczmarek, Anna Parus, Marek Łożyński, Juliusz Pernak; *RSC Advances*, 2020, 10, 43058-43065, mój udział procentowy szacuję na 60%.

Wkład w powstanie pracy: opracowanie koncepcji badań, wykonanie części dotyczącej syntezy i oczyszczania opisanych w publikacji związków, analiza spektralna otrzymanych związków i określenie ich właściwości fizykochemicznych, przygotowanie roztworów do badań biologicznych, współautor tekstu (wstęp, część eksperymentalna, analiza wyników oraz wnioski).



signature/podpis

Poznań, dnia 3 grudnia 2020r.

dr inż. Anna Parus
Wydział Technologii Chemicznej
Politechnika Poznańska
ul. Berdychowo 4
60-965 Poznań
Polska

Statement of contribution

I declare that in the article "**Use of ammonium salts or binary mixtures derived from amino acids, glycine betaine, choline and indole-3-butyric acid as plant regulators**" Damian K. Kaczmarek, Anna Parus, Marek Łożyński, Juliusz Pernak; *RSC Advances*, 2020, 10, 43058–43065, my percentage share is estimated at 15%.

Contribution:

Performing tests concerning the assessment of the influence of ammonium salts and binary mixtures obtained from amino acids, betaine glycine, choline and indolo-3-butyric acid on the germination seeds dynamics and initial development of roots and seedlings of model plants together with interpretation and description of the results.

Oświadczenie

Oświadczam, że w artykule "**Use of ammonium salts or binary mixtures derived from amino acids, glycine betaine, choline and indole-3-butyric acid as plant regulators**" Damian K. Kaczmarek, Anna Parus, Marek Łożyński, Juliusz Pernak; *RSC Advances*, 2020, 10, 43058-43065, mój udział procentowy szacuję na 15%.

Wkład w powstanie pracy:

Wykonanie testów dotyczących oceny wpływu soli amoniowych oraz mieszanin dwuskładnikowych otrzymanych z aminokwasów, glicyny betainy, choliny i kwasu indolo-3-masłowego na dynamikę kiełkowanie i początkowy rozwój korzeni i siewek modelowej roślin wraz z interpretacją i opisem wyników.


signature/podpis

Poznań, dnia 7 grudnia 2020r.

dr Marek Łożyński
Wydział Technologii Chemicznej
Politechnika Poznańska
ul. Berdychowo 4
60-965 Poznań
Polska

Statement of contribution

I declare that in the article "**Use of ammonium salts or binary mixtures derived from amino acids, glycine betaine, choline and indole-3-butyric acid as plant regulators**" Damian K. Kaczmarek, Anna Parus, Marek Łożyński, Juliusz Pernak; *RSC Advances*, 2020, 10, 43058–43065, my percentage share is estimated at 10%.

Contribution: The optimization of ten structures of ion pairs and binary mixtures of amino acids with indole-3-butyric acid, characterization of their energy and stability, calculation of complexation energy, suggestion of functional groups involved in the formation of associates.

Oświadczenie

Oświadczam, że w artykule "**Use of ammonium salts or binary mixtures derived from amino acids, glycine betaine, choline and indole-3-butyric acid as plant regulators**" Damian K. Kaczmarek, Anna Parus, Marek Łożyński, Juliusz Pernak; *RSC Advances*, 2020, 10, 43058-43065, mój udział procentowy szacuję na 10%.

Wkład w powstanie pracy: zoptymalizowanie 10 struktur par jonowych i mieszanin aminokwasów z kwasem indolilo-3-masłowym, charakterystyka ich energii i trwałości, obliczenie energii kompleksowania, wskazanie grup funkcyjnych zaangażowanych w tworzenie asocjatów.


signature/podpis

Poznań, dnia 3 grudnia 2020r.

prof. dr hab. inż. Juliusz Pernak
Wydział Technologii Chemicznej
Politechnika Poznańska
ul. Berdychowo 4
60-965 Poznań
Polska

Statement of contribution

I declare that in the article "**Use of ammonium salts or binary mixtures derived from amino acids, glycine betaine, choline and indole-3-butyric acid as plant regulators**" Damian K. Kaczmarek, Anna Parus, Marek Łożyński, Juliusz Pernak; *RSC Advances*, 2020, 10, 43058–43065, my percentage share is estimated at 15%.

Contribution: mentorship, co-author of research concepts, research funding.

Oświadczenie

Oświadczam, że w artykule "**Use of ammonium salts or binary mixtures derived from amino acids, glycine betaine, choline and indole-3-butyric acid as plant regulators**" Damian K. Kaczmarek, Anna Parus, Marek Łożyński, Juliusz Pernak; *RSC Advances*, 2020, 10, 43058-43065, mój udział procentowy szacuję na 15%.

Wkład w powstanie pracy: wsparcie merytoryczne oraz współautor koncepcji, finansowanie badań.



signature/podpis

Poznań, 9 listopada 2020 r.

mgr inż. Damian K. Kaczmarek
Wydział Technologii Chemicznej
Politechnika Poznańska
ul. Berdychowo 4
60-965 Poznań
Polska

Statement of contribution

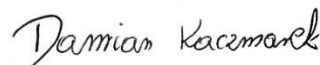
I declare that in the article "**Synthesis, properties and adjuvant activity of docusate-based ionic liquids in pesticide formulations**" Damian K. Kaczmarek, Tomasz Rzemieniecki, Katarzyna Marcinkowska, Juliusz Pernak; *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, 78, 440-447, my percentage share is estimated at 65%.

Contribution: development of a research concept and hypothesis, development of a synthesis and purification method, conducting the synthesis, spectral analysis, molecular modelling and confirming the structures of the obtained compounds, determination of physicochemical properties with analysis of the results, preparation of solutions for biological research, co-author of the contents of the publication (responsibility for the preparation of the text and its editing and linguistic correction), corresponding author.

Oświadczenie

Oświadczam, że w artykule "**Synthesis, properties and adjuvant activity of docusate-based ionic liquids in pesticide formulations**" Damian K. Kaczmarek, Tomasz Rzemieniecki, Katarzyna Marcinkowska, Juliusz Pernak; *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, 78, 440-447, mój udział procentowy szacuję na 65%.

Wkład w powstanie pracy: opracowanie koncepcji i hipotezy badawczej, opracowanie metody syntezy i oczyszczania opisanych w publikacji związków, przeprowadzenie syntez, analiza spektralna, wykonanie obliczeń molekularnych oraz potwierdzenie struktur otrzymanych związków, określenie właściwości fizykochemicznych wraz z analizą uzyskanych wyników, przygotowanie roztworów do badań biologicznych, współtwórca treści publikacji (odpowiedzialność za przygotowanie tekstu oraz jego redakcję i korektę językową), autor korespondencyjny.



signature/podpis

Poznań, 9 listopada 2020 r.

mgr inż. Tomasz Rzemieniecki
Wydział Technologii Chemicznej
Politechnika Poznańska
ul. Berdychowo 4
60-965 Poznań
Polska

Statement of contribution

I declare that in the article "**Synthesis, properties and adjuvant activity of docusate-based ionic liquids in pesticide formulations**" Damian K. Kaczmarek, Tomasz Rzemieniecki, Katarzyna Marcinkowska, Juliusz Pernak; *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, 78, 440-447, my percentage share is estimated at 10%.

Contribution: co-author of the description of the results, proofreading, linguistic corrections.

Oświadczenie

Oświadczam, że w artykule "**Synthesis, properties and adjuvant activity of docusate-based ionic liquids in pesticide formulations**" Damian K. Kaczmarek, Tomasz Rzemieniecki, Katarzyna Marcinkowska, Juliusz Pernak; *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, 78, 440-447, mój udział procentowy szacuję na 10%.

Wkład w powstanie pracy: współautor opisu uzyskanych wyników, korekta treści publikacji, poprawki językowe.



signature/podpis

Poznań, 9 listopada 2020 r.

dr hab. Katarzyna Marcinkowska
Zakład Herbolgii i Techniki Ochrony Roślin
Instytut Ochrony Roślin - Państwowy Instytut Badawczy
ul. Władysława Węgorka 20
60-318 Poznań
Polska

Statement of contribution

I declare that in the article "**Synthesis, properties and adjuvant activity of docusate-based ionic liquids in pesticide formulations**" Damian K. Kaczmarek, Tomasz Rzemieniecki, Katarzyna Marcinkowska, Juliusz Pernak; *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, 78, 440-447, my percentage share is estimated at 10%.

Contribution: conducting research and participating in describing the results of herbicidal activity.

Oświadczenie

Oświadczam, że w artykule "**Synthesis, properties and adjuvant activity of docusate-based ionic liquids in pesticide formulations**" Damian K. Kaczmarek, Tomasz Rzemieniecki, Katarzyna Marcinkowska, Juliusz Pernak; *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, 78, 440-447, mój udział procentowy szacuję na 10%.

Wkład w powstanie pracy: wykonanie badań herbicydowych oraz współudział w opracowaniu wyników związanych z tymi badaniami.



signature/podpis

Poznań, 9 listopada 2020 r.

prof. dr hab. inż. Juliusz Pernak
Wydział Technologii Chemicznej
Politechnika Poznańska
ul. Berdychowo 4
60-965 Poznań
Polska

Statement of contribution

I declare that in the article "**Synthesis, properties and adjuvant activity of docusate-based ionic liquids in pesticide formulations**" Damian K. Kaczmarek, Tomasz Rzemieniecki, Katarzyna Marcinkowska, Juliusz Pernak; *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, 78, 440-447, my percentage share is estimated at 15%.

Contribution: ensuring the scientific level of the work, organization and conduct of co-authors' meetings.

Oświadczenie

Oświadczam, że w artykule "**Synthesis, properties and adjuvant activity of docusate-based ionic liquids in pesticide formulations**" Damian K. Kaczmarek, Tomasz Rzemieniecki, Katarzyna Marcinkowska, Juliusz Pernak; *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, 78, 440-447, mój udział procentowy szacuję na 15%.

Wkład w powstanie pracy: dbanie o poziom naukowy, organizowanie i prowadzenie spotkań współautorów.


signature/podpis

Poznań, dnia 22 lutego 2021 r.

mgr inż. Damian K. Kaczmarek
Wydział Technologii Chemicznej
Politechnika Poznańska
ul. Berdychowo 4
60-965 Poznań
Polska

Statement of contribution

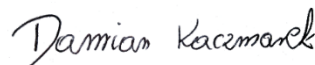
I declare that in the article "**Choline-based ionic liquids as adjuvants in pesticide formulation**" Damian K. Kaczmarek, Tomasz Rzemieniecki, Daniela Gwiazdowska, Tomasz Kleiber, Tadeusz Praczyk, Juliusz Pernak; *Journal of molecular liquids*, 2021, 327, 114792, my percentage share is estimated at 45%.

Contribution: development of research concepts, preparation of synthesis and purification of compounds, spectral analysis and determination of their physicochemical properties along with the analysis, preparation of solutions for biological tests, analysis and discussion of all test results, co-authorship of the introduction, experimental part, results and conclusions, corresponding author responsible for preparing responses to reviews.

Oświadczenie

Oświadczam, że w artykule "**Choline-based ionic liquids as adjuvants in pesticide formulation**" Damian K. Kaczmarek, Tomasz Rzemieniecki, Daniela Gwiazdowska, Tomasz Kleiber, Tadeusz Praczyk, Juliusz Pernak; *Journal of molecular liquids*, 2021, 327, 114792, mój udział procentowy szacuję na 45%.

Wkład w powstanie pracy: opracowanie koncepcji badań, wykonanie części dotyczącej syntezy i oczyszczania opisanych w publikacji związków, analiza spektralna otrzymanych związków i określenie ich właściwości fizykochemicznych, przygotowanie roztworów do badań biologicznych, współautor tekstu (wstęp, część eksperymentalna, analiza wyników oraz wnioski), autor korespondencyjny odpowiedzialny za przygotowanie odpowiedzi na recenzje.

.....
signature/podpis

Poznań, dnia 22 lutego 2021 r.

mgr inż. Tomasz Rzemieniecki
Wydział Technologii Chemicznej
Politechnika Poznańska
ul. Berdychowo 4
60-965 Poznań
Polska

Statement of contribution

I declare that in the article "**Choline-based ionic liquids as adjuvants in pesticide formulation**" Damian K. Kaczmarek, Tomasz Rzemieniecki, Daniela Gwiazdowska, Tomasz Kleiber, Tadeusz Praczyk, Juliusz Pernak; *Journal of molecular liquids*, 2021, 327, 114792, my percentage share is estimated at 10%.

Contribution: co-author of the description of the results, proofreading, linguistic corrections.

Oświadczenie

Oświadczam, że w artykule "**Choline-based ionic liquids as adjuvants in pesticide formulation**" Damian K. Kaczmarek, Tomasz Rzemieniecki, Daniela Gwiazdowska, Tomasz Kleiber, Tadeusz Praczyk, Juliusz Pernak; *Journal of molecular liquids*, 2021, 327, 114792, mój udział procentowy szacuję na 10%.

Wkład w powstanie pracy: współautor opisu uzyskanych wyników, korekta treści publikacji, poprawki językowe.



signature/podpis

Poznań, dnia 20 kwietnia 2021 roku

dr hab. inż. Daniela Gwiazdowska, prof. UEP
Instytut Nauk o Jakości
Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu
al. Niepodległości 10
61-875 Poznań
Polska

Statement of contribution

I declare that in the article "**Choline-based ionic liquids as adjuvants in pesticide formulation**" Damian K. Kaczmarek, Tomasz Rzemieniecki, Daniela Gwiazdowska, Tomasz Kleiber, Tadeusz Praczyk, Juliusz Pernak; *Journal of molecular liquids*, 2021, 327, 114792, my percentage share is estimated at 10%.

Contribution: designing, conducting research and participating in describing the results of bactericidal and fungicidal activity for selected microorganisms.

Oświadczenie

Oświadczam, że w artykule "**Choline-based ionic liquids as adjuvants in pesticide formulation**" Damian K. Kaczmarek, Tomasz Rzemieniecki, Daniela Gwiazdowska, Tomasz Kleiber, Tadeusz Praczyk, Juliusz Pernak; *Journal of molecular liquids*, 2021, 327, 114792, mój udział procentowy szacuję na 10%.

Wkład w powstanie pracy: zaprojektowanie i przeprowadzenie badań oraz współudział w opisanu otrzymanych wyników aktywności bakteriobójczej i grzybobójczej dla wybranych mikroorganizmów.


signature/podpis

Poznań, dnia 23 lutego 2021 r.

dr hab. Tomasz Kleiber, prof. UPP
Wydział Rolnictwa, Ogrodnictwa i Bioinżynierii
Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu
ul. Zgorzelecka 4
60-198 Poznań
Polska

Statement of contribution

I declare that in the article "**Choline-based ionic liquids as adjuvants in pesticide formulation**" Damian K. Kaczmarek, Tomasz Rzemieniecki, Daniela Gwiazdowska, Tomasz Kleiber, Tadeusz Praczyk, Juliusz Pernak; *Journal of molecular liquids*, 2021, 327, 114792, my percentage share is estimated at 10%.

Contribution: conducting research and participating in describing the results of phytotoxicity.

Oświadczenie

Oświadczam, że w artykule "**Choline-based ionic liquids as adjuvants in pesticide formulation**" Damian K. Kaczmarek, Tomasz Rzemieniecki, Daniela Gwiazdowska, Tomasz Kleiber, Tadeusz Praczyk, Juliusz Pernak; *Journal of molecular liquids*, 2021, 327, 114792, mój udział procentowy szacuję na 10%.

Wkład w powstanie pracy: przeprowadzenie badań fitotoksyczności oraz współudział w opisanu uzyskanych wyników.



signature/podpis

Poznań, dnia 23 lutego 2021 r.

prof. dr hab. Tadeusz Praczyk
Zakład Herbologii i Techniki Ochrony Roślin
Instytut Ochrony Roślin - Państwowy Instytut Badawczy
ul. Władysława Węgorka 20
60-318 Poznań
Polska

Statement of contribution

I declare that in the article "**Choline-based ionic liquids as adjuvants in pesticide formulation**" Damian K. Kaczmarek, Tomasz Rzemieniecki, Daniela Gwiazdowska, Tomasz Kleiber, Tadeusz Praczyk, Juliusz Pernak; *Journal of molecular liquids*, 2021, 327, 114792, my percentage share is estimated at 10%.

Contribution: conducting research and participating in describing the results of herbicidal activity.

Oświadczenie

Oświadczam, że w artykule "**Choline-based ionic liquids as adjuvants in pesticide formulation**" Damian K. Kaczmarek, Tomasz Rzemieniecki, Daniela Gwiazdowska, Tomasz Kleiber, Tadeusz Praczyk, Juliusz Pernak; *Journal of molecular liquids*, 2021, 327, 114792, mój udział procentowy szacuję na 10%.

Wkład w powstanie pracy: wykonanie badań herbicydowych oraz współudział w opracowaniu wyników związanych z tymi badaniami.


signature/podpis

Poznań, dnia 22 lutego 2021 r.

prof. dr hab. inż. Juliusz Pernak
Wydział Technologii Chemicznej
Politechnika Poznańska
ul. Berdychowo 4
60-965 Poznań
Polska

Statement of contribution

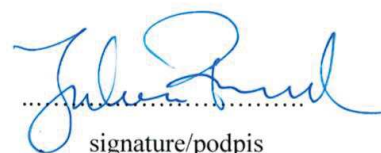
I declare that in the article "**Choline-based ionic liquids as adjuvants in pesticide formulation**" Damian K. Kaczmarek, Tomasz Rzemieniecki, Daniela Gwiazdowska, Tomasz Kleiber, Tadeusz Praczyk, Juliusz Pernak; *Journal of molecular liquids*, 2021, 327, 114792, my percentage share is estimated at 15%.

Contribution: ensuring the scientific level of the work, organization and conduct of co-authors' meetings.

Oświadczenie

Oświadczam, że w artykule "**Choline-based ionic liquids as adjuvants in pesticide formulation**" Damian K. Kaczmarek, Tomasz Rzemieniecki, Daniela Gwiazdowska, Tomasz Kleiber, Tadeusz Praczyk, Juliusz Pernak; *Journal of molecular liquids*, 2021, 327, 114792, mój udział procentowy szacuję na 15%.

Wkład w powstanie pracy: dbanie o poziom naukowy, organizowanie i prowadzenie spotkań współautorów.


signature/podpis

Poznań, dnia 20 kwietnia 2021 r.

mgr inż. Damian K. Kaczmarek
Wydział Technologii Chemicznej
Politechnika Poznańska
ul. Berdychowo 4
60-965 Poznań
Polska

Statement of contribution

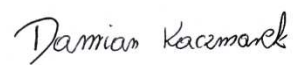
I declare that in the article "**Glycine betaine-based ionic liquids and their influence on bacteria, fungi, insects and plants**" Damian K. Kaczmarek, Daniela Gwiazdowska, Krzysztof Juś, Tomasz Klejdysz, Marta Wojcieszak, Katarzyna Materna, Juliusz Pernak; *New Journal of Chemistry*, 2021, 45, 6344–6355, my percentage share is estimated at 50%.

Contribution: development of research concepts, preparation of synthesis and purification of compounds, spectral analysis and determination of their physicochemical properties along with the analysis, preparation of solutions for biological tests, analysis and discussion of all test results, co-authorship of the introduction, experimental part, results and conclusions, corresponding author.

Oświadczenie

Oświadczam, że w artykule "**Glycine betaine-based ionic liquids and their influence on bacteria, fungi, insects and plants**" Damian K. Kaczmarek, Daniela Gwiazdowska, Krzysztof Juś, Tomasz Klejdysz, Marta Wojcieszak, Katarzyna Materna, Juliusz Pernak; *New Journal of Chemistry*, 2021, 45, 6344–6355, mój udział procentowy szacuję na 50%.

Wkład w powstanie pracy: opracowanie koncepcji badań, wykonanie części dotyczącej syntezy i oczyszczania opisanych w publikacji związków, analiza spektralna otrzymanych związków i określenie ich właściwości fizykochemicznych, przygotowanie roztworów do badań biologicznych, współautor tekstu (wstęp, część eksperymentalna, analiza wyników oraz wnioski), autor korespondencyjny.



.....
signature/podpis

Poznań, dnia 20 kwietnia 2021 roku

Dr hab. inż. Daniela Gwiazdowska, prof. UEP
Instytut Nauk o Jakości
Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu
al. Niepodległości 10,
61-875 Poznań
Polska

Statement of contribution

I declare that in the article "**Glycine betaine-based ionic liquids and their influence on bacteria, fungi, insects and plants**" Damian K. Kaczmarek, Daniela Gwiazdowska, Krzysztof Juś, Tomasz Klejdysz, Marta Wojcieszak, Katarzyna Materna, Juliusz Pernak; *New Journal of Chemistry*, 2021, 45, 6344–6355, my percentage share is estimated at 10%

Contribution: designing and conducting research (determination of MIC and MBC / MFC values) and participating in describing the results of antimicrobial activity for selected microorganisms.

Oświadczenie

Oświadczam, że w artykule "**Glycine betaine-based ionic liquids and their influence on bacteria, fungi, insects and plants**" Damian K. Kaczmarek, Daniela Gwiazdowska, Krzysztof Juś, Tomasz Klejdysz, Marta Wojcieszak, Katarzyna Materna, Juliusz Pernak; *New Journal of Chemistry*, 2021, 45, 6344–6355, mój udział procentowy szacuję na 10%

Wkład w powstanie pracy: Zaprojektowanie i przeprowadzenie badań (wyznaczenie wartości MIC oraz MBC/MFC) oraz współdziałanie w opisanu otrzymanych wyników aktywności przeciwdrobnoustrojowej dla wybranych mikroorganizmów.


signature/podpis

Poznań, dnia 20 kwietnia 2021 roku

dr inż. Krzysztof Juś
Instytut Nauk o jakości
Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu
al. Niepodległości 10,
61-875 Poznań
Polska

Statement of contribution

I declare that in the article "**Glycine betaine-based ionic liquids and their influence on bacteria, fungi, insects and plants**" Damian K. Kaczmarek, Daniela Gwiazdowska, Krzysztof Juś, Tomasz Klejdysz, Marta Wojcieszak, Katarzyna Materna, Juliusz Pernak; *New Journal of Chemistry*, 2021, 45, 6344–6355, my percentage share is estimated at 5%

Contribution: conducting research and participating in describing the results of bactericidal and fungicidal activity for selected microorganisms.

Oświadczenie

Oświadczam, że w artykule "**Glycine betaine-based ionic liquids and their influence on bacteria, fungi, insects and plants**" Damian K. Kaczmarek, Daniela Gwiazdowska, Krzysztof Juś, Tomasz Klejdysz, Marta Wojcieszak, Katarzyna Materna, Juliusz Pernak; *New Journal of Chemistry*, 2021, 45, 6344–6355, mój udział procentowy szacuję na 5%

Wkład w powstanie pracy: przeprowadzenie badań oraz współudział w opisanu otrzymanych wyników aktywności bakteriobójczej i grzybobójczej dla wybranych mikroorganizmów.

.....
signature/podpis

Poznań, dnia 20 kwietnia 2021 r.

dr inż. Tomasz Klejdysz
Centrum Badań Rejestracyjnych Agrochemikaliów
Instytut Ochrony Roślin - Państwowy Instytut Badawczy
ul. Władysława Węgorka 20
60-318 Poznań
Polska

Statement of contribution

I declare that in the article "**Glycine betaine-based ionic liquids and their influence on bacteria, fungi, insects and plants**" Damian K. Kaczmarek, Daniela Gwiazdowska, Krzysztof Juś, Tomasz Klejdysz, Marta Wojcieszak, Katarzyna Matema, Juliusz Pernak; *New Journal of Chemistry*, 2021, 45, 6344–6355, my percentage share is estimated at 10%.

Contribution: conducting research and participating in the description of results of deterrent activity for selected storage insects.

Oświadczenie

Oświadczam, że w artykule "**Glycine betaine-based ionic liquids and their influence on bacteria, fungi, insects and plants**" Damian K. Kaczmarek, Daniela Gwiazdowska, Krzysztof Juś, Tomasz Klejdysz, Marta Wojcieszak, Katarzyna Matema, Juliusz Pernak; *New Journal of Chemistry*, 2021, 45, 6344–6355, mój udział procentowy szacuję na 10%.

Wkład w powstanie pracy: przeprowadzenie badań oraz współudział w opisanu otrzymanych wyników aktywności deterrentnej dla wybranych szkodników magazynowych.



.....
signature/podpis

Poznań, dnia 20 kwietnia 2021 r.

mgr inż. Marta Wojcieszak
Wydział Technologii Chemicznej
Politechnika Poznańska
ul. Berdychowo 4
60-965 Poznań
Polska

Statement of contribution

I declare that in the article "**Glycine betaine-based ionic liquids and their influence on bacteria, fungi, insects and plants**" Damian K. Kaczmarek, Daniela Gwiazdowska, Krzysztof Juś, Tomasz Klejdysz, Marta Wojcieszak, Katarzyna Materna, Juliusz Pernak; *New Journal of Chemistry*, 2021, 45, 6344–6355, my percentage share is estimated at 5%.

Contribution: support for studies related to the determination of the surface activity of aqueous solutions.

Oświadczenie

Oświadczam, że w artykule "**Glycine betaine-based ionic liquids and their influence on bacteria, fungi, insects and plants**" Damian K. Kaczmarek, Daniela Gwiazdowska, Krzysztof Juś, Tomasz Klejdysz, Marta Wojcieszak, Katarzyna Materna, Juliusz Pernak; *New Journal of Chemistry*, 2021, 45, 6344–6355, mój udział procentowy szacuję na 5%.

Wkład w powstanie pracy: pomoc przy badaniach związanych z określeniem aktywności powierzchniowej roztworów wodnych.



signature/podpis

Poznań, dnia 20 kwietnia 2021r.

dr hab. inż. Katarzyna Materna, prof. PP
Wydział Technologii Chemicznej
Politechnika Poznańska
ul. Berdychowo 4
60-965 Poznań
Polska

Statement of contribution


I declare that in the article "**Glycine betaine-based ionic liquids and their influence on bacteria, fungi, insects and plants**" Damian K. Kaczmarek, Daniela Gwiazdowska, Krzysztof Juś, Tomasz Klejdysz, Marta Wojcieszak, Katarzyna Materna, Juliusz Pernak; *New Journal of Chemistry*, 2021, 45, 6344–6355, my percentage share is estimated at 10%.

Contribution: conducting research and professional support in describing the results of surface activity.

Oświadczenie

Oświadczam, że w artykule "**Glycine betaine-based ionic liquids and their influence on bacteria, fungi, insects and plants**" Damian K. Kaczmarek, Daniela Gwiazdowska, Krzysztof Juś, Tomasz Klejdysz, Marta Wojcieszak, Katarzyna Materna, Juliusz Pernak; *New Journal of Chemistry*, 2021, 45, 6344–6355, mój udział procentowy szacuję na 10%.

Wkład w powstanie pracy: prowadzenie badań i wsparcie merytoryczne w opisywaniu wyników aktywności powierzchniowej.


signature/podpis

Poznań, dnia 20 kwietnia 2021 r.

prof. dr hab. inż. Juliusz Pernak
Wydział Technologii Chemicznej
Politechnika Poznańska
ul. Berdychowo 4
60-965 Poznań
Polska

Statement of contribution

I declare that in the article "**Glycine betaine-based ionic liquids and their influence on bacteria, fungi, insects and plants**" Damian K. Kaczmarek, Daniela Gwiazdowska, Krzysztof Juś, Tomasz Klejdysz, Marta Wojcieszak, Katarzyna Materna, Juliusz Pernak; *New Journal of Chemistry*, 2021, 45, 6344–6355, my percentage share is estimated at 10%.

Contribution: organization and conduct of co-authors' meetings.

Oświadczenie

Oświadczam, że w artykule "**Glycine betaine-based ionic liquids and their influence on bacteria, fungi, insects and plants**" Damian K. Kaczmarek, Daniela Gwiazdowska, Krzysztof Juś, Tomasz Klejdysz, Marta Wojcieszak, Katarzyna Materna, Juliusz Pernak; *New Journal of Chemistry*, 2021, 45, 6344–6355, mój udział procentowy szacuję na 10%.

Wkład w powstanie pracy: organizowanie i prowadzenie spotkań współautorów.


.....
signature/podpis

WYKAZ POZOSTAŁEGO DOROBKU NAUKOWEGO

1. Publikacje naukowe

1. *Herbicydowe cieczy jonowe z kationami bisamoniowymi*
D. Kaczmarek, R. Giszter, K. Marcinkowska
Chemik, 2016, 70, 541–548
2. *Dicationic ionic liquids as new feeding deterrents*
D. K. Kaczmarek, K. Czerniak, T. Klejdysz
Chemical Papers, 2018, 72, 2457–2466.
3. *Bioherbicial ionic liquids*
J. Pernak, K. Czerniak, M. Niemczak, Ł. Ławniczak, D. K. Kaczmarek,
A. Borkowski, T. Praczyk
ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6, 2741–2750.
4. *Ionic liquids derived from vitamin C as multifunctional active ingredients for sustainable stored-product management*
M. Niemczak, D. K. Kaczmarek, T. Klejdysz, D. Gwiazdowska, K. Marchwińska,
J. Pernak
ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7, 1072–1084.
5. *Dicamba-Based Herbicides: Herbicidal Ionic Liquids versus Commercial Forms*
J. Pernak, D. K. Kaczmarek, T. Rzemieniecki, M. Niemczak, Ł. Chrzanowski,
T. Praczyk
Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2020, 68, 4588–4594
6. *Synthesis and characterization of bio-based quaternary ammonium salts with gibberellate or L-tryptophanate anion*
D. Szymaniak, J. Pernak, T. Rzemieniecki, D. K. Kaczmarek, R. Andrzejak,
T. Kosiada, B. Janowska
Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly, 2020, 151, 1365–1373

2. Wykaz zgłoszeń patentowych oraz patentów

Patenty

1. *Pary jonowe (4-chloro-2-X-fenoksy)octanu z L-proliną, L-histydyną i L-argininą metylu, sposób otrzymywania oraz zastosowanie* (PL237268 – 24.11.2020)
J. Pernak, D. K. Kaczmarek, M. Kot, K. Marcinkowska, J. Kaczmarek
2. *Nowe bisamoniowe ciecze jonowe z kationem alkilo-1,X-bis(bis(2-hydroksyetylo)octadec-9-enamoniowym), sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako deterenty pokarmowe* (PL236065 – 07.07.2020)
J. Pernak, T. Klejdysz, D. Kaczmarek
3. *Nowe herbicydowe ciecze jonowe z kationem bicyklicznym, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako herbicydy* (PL235895 – 12.06.2020)
J. Pernak, T. Praczyk, K. Marcinkowska, D. K. Kaczmarek, K. Stęsik, A. Turguła
4. *Fosfoniowe ciecze jonowe z kationem n-alkilotrifenylofosfoniowym oraz anionem (4-chloro-2-metylofenoksy)octanowym lub (2,4-dichlorofenoksy)-octanowym, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako herbicydy* (PL235893 – 12.06.2020)
J. Pernak, T. Praczyk, K. Marcinkowska, R. Szumski, D. K. Kaczmarek
5. *Nowe ciecze jonowe z kationem 1,1,4,7,7-pentametylo-1,4,7-trialkylodietylenotriamoniowym oraz anionem (4-chloro-2-metylofenoksy)-octanowym, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako herbicydy* (PL232557 – 06.03.2019)
J. Pernak, M. Akwarska, K. Marcinkowska, D. K. Kaczmarek, T. Praczyk
6. *Bisamoniowe ciecze jonowe z kationem alkano-1,X-bis(decylodimetyloamoniowym) oraz anionami piroglutaminianowymi, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako deterenty pokarmowe* (PL231959 – 18.12.2018)
J. Pernak, R. Giszter, T. Klejdysz, D. K. Kaczmarek
7. *Nowe słodkie bisamoniowe sole z kationem alkilo-1,X-bis(decylodimetyloamoniowym) i anionami sacharynianowymi sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako deterenty pokarmowe* (PL231631 – 23.11.2018)
J. Pernak, R. Giszter, T. Klejdysz, D. K. Kaczmarek

8. *Bisamoniowe sole z kationem alkilo-1,X-bis(decylodimetyloamoniowym) oraz anionem acesulfamianowym, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako deterenty pokarmowe* (PL231632 – 22.11.2018)
J. Pernak, R. Giszter, T. Klejdysz, D. K. Kaczmarek
9. *Bisamoniowe ciecze jonowe z kationem alkano-1,X-bis(decylodimetyloamoniowym) oraz anionem azotanowym(V), sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako deterenty pokarmowe* (PL231443 – 25.10.2018)
J. Pernak, R. Giszter, T. Klejdysz, D. K. Kaczmarek
10. *Ciecze jonowe z anionem glikolanowym oraz kationem alkano-1,X-bis(decylodimetyloamoniowym), sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako deterenty pokarmowe* (PL231442 – 25.10.2018)
J. Pernak, R. Giszter, T. Klejdysz, D. K. Kaczmarek
11. *Ciecze jonowe z kationem buteno-1,4-bis(tributyloamoniowym) oraz anionami herbicydowymi z grupy fenoksykwasy, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako herbicydy* (PL231440 – 25.10.2018)
T. Praczyk, J. Pernak, K. Marcinkowska, M. Akwarska, R. Giszter, D. K. Kaczmarek
12. *Dimleczan alkano-1,X-bis(decylodimetyloamoniowy), sposób otrzymywania oraz zastosowanie jako deterenty pokarmowe* (PL231441 – 25.10.2018)
J. Pernak, R. Giszter, T. Klejdysz, D. K. Kaczmarek
13. *Nowe bisamoniowe ciecze jonowe z kationem alkilo-1,X-bis(bis(2-hydroksyetylo)oktadec-9-enamoniowy) albo bis(etano)amino-2,2'-bis(bis(2-hydroksyetylo)oktadec-9-enamoniowy), albo buteno-1,4-bis(bis(2-hydroksyetylo)oktadec-9-enamoniowy), sposób ich otrzymywania i zastosowanie jako herbicydy* (PL231262 – 03.10.2018)
J. Pernak, R. Giszter, K. Marcinkowska, T. Praczyk, D. K. Kaczmarek
14. *Nowe bisamoniowe ciecze jonowe z kationem alkano-1,X-bis(decylodimetyloamoniowym) i anionem mrówczanowym, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako bakteriocydy* (PL230979 – 10.09.2018)
J. Pernak, R. Giszter, K. Krawczyk, D. K. Kaczmarek

15. *Nowe ciecze jonowe z kationem alkano-1,X-bis(decylodimetyloamoniowym) oraz anionem octanowym, sposób otrzymywania i zastosowanie jako środka bakteriobójczego* (PL230892 – 06.09.2018)

J. Pernak, R. Giszter, K. Krawczyk, D. K. Kaczmarek

16. *Nowe bisamoniowe ciecze jonowe di[2-(2,4-dichlorofenoksy)propioniany] alkano-1,X-bis(decylodimetyloamoniowe) oraz sposób ich otrzymywania i zastosowanie jako środki ochrony roślin* (PL228230 – 13.10.2017)

J. Pernak, R. Giszter, D. K. Kaczmarek

Zgłoszenia patentowe

1. *Nowe ciecze jonowe z kationem 1-(2-metoksy-2-oksoetylo)pirydyniowym, sposób ich otrzymywania i zastosowanie jako atraktanty* (P.434691 – 15.07.2020)

D. K. Kaczmarek, Z. Bartoszewska, M. Niemczak, J. Pernak, T. Klejdysz

2. *Sposób otrzymywania dibromku alkilo-1,ω-bis(tributylofosfoniowego) oraz sposób jego oczyszczania* (P. 434659 - 13.07.2020)

J. Pernak, D. K. Kaczmarek

3. *Sposób otrzymywania oraz oczyszczania dibromku alkilo-1,ω-bis(tributyloamoniowego) na drodze reakcji czwartorzędowania tributyloaminy 1,ω-dibromoalkanem w łagodnych warunkach procesu otrzymywania* (P. 433485 – 08.04.2020)

J. Pernak, D. K. Kaczmarek

4. *Heterocykliczne ciecze jonowe z anionem indolilo-3-masłowym, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako odżywki do kwiatów ciętych* (P.430067 – 29.05.2019)

J. Pernak, D. Czuryškiewicz, D. K. Kaczmarek

5. *Nowe sole organiczne z kationem sulfoniowym, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako atraktanty pokarmowe* (P.423855 – 12.12.2017)

J. Pernak, T. Klejdysz, D. Kaczmarek, J. Ratajczak, A. Turguła

6. *Nowe sole organiczne z kationem sulfoksoniowym, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako atraktanty pokarmowe* (P.423856 – 12.12.2017)
J. Pernak, T. Klejdysz, D. Kaczmarek, J. Ratajczak, A. Turguła

7. *Czwartorzędowe sole amoniowe o czynności herbicydowej* (P.423849 – 12.12.2017)
D. K. Kaczmarek, J. Pernak, K. Strużyna, K. Marcinkowska, T. Praczyk, M. Kot, A. Nawrocki, R. Olszewski, M. Niemczak

8. *Nowe adamantowe cieczy jonowe z kationem 1-(cis-3-chloroallilo)-3,5,7-triaza-1-azaadamantanowym, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako bakteriocydy* (P.419692 – 05.12.2016)
J. Pernak, K. Strużyna, M. Niemczak, D. K. Kaczmarek

9. *Cieczy jonowe z kationem bisamoniowym oraz anionem migdalanowym - sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako bakteriocydy* (P.417806 – 01.07.2016)
J. Pernak, R. Giszter, D. K. Kaczmarek, M. Akwarska

3. Wystąpienia w formie komunikatu

Autor prezentujący:

1. *Dikationowe ciecze jonowe z kationami bis-amoniowymi oraz bis-fosfoniowymi*
VI Szczecińskie Sympozjum Młodych Chemików, Online, 10–14.05.2021 r.
D. K. Kaczmarek
2. *Ciecze jonowe z anionem dokuzynianowym jako nowe adiuwanty rolnicze*
XII Interdyscyplinarnej Konferencji Naukowej TYGIEL 2020
„Interdyscyplinarność kluczem do rozwoju”, Online, 24–26.09.2020 r.
D. K. Kaczmarek, T. Rzemieniecki
3. *Synteza czwartorzędowych soli bis-amoniowych oraz bis-fosfoniowych*
Kopernikańskie E-Seminarium Doktorantów, Online, 07.09.2020 r.
D. K. Kaczmarek
4. *Dobór parametrów otrzymywania czwartorzędowych soli bis-amoniowych oraz bis-fosfoniowych*
V Szczecińskie Sympozjum Młodych Chemików, Online, 14–22.05.2020 r.
D. K. Kaczmarek
5. *Synteza i właściwości cieczy jonowych z kationem alkilo(2-hydroksyetylo)dimetyloamoniowym oraz anionem indolilo-3-butyłowym*
62. Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Warszawa, 02–06.09.2019 r.
D. K. Kaczmarek, J. Pernak
6. *Dicationic ionic liquids as new antifeedants*
10th Interdisciplinary Conference Nature–Human–Culture, Cracow, Poland, 13–16.06.2019 r.
D. K. Kaczmarek, T. Klejdysz
7. *Synteza i właściwości cieczy jonowych jako detergentów pokarmowych*
IV Szczecińskie Sympozjum Młodych Chemików, Szczecin, 14.05.2019 r.
D. K. Kaczmarek, T. Rzemieniecki, M. Niemczak, D. Czuryzkiewicz, M. Wojcieszak, T. Klejdysz
8. *Od syntezy do zastosowania bis-amoniowych herbicydowych cieczy jonowych*
X Poznańska Konferencja Naukowa „Chemia – Nauka i Przemysł”, Poznań, 30.11.2018 r.
D. K. Kaczmarek, T. Rzemieniecki, D. Czuryzkiewicz, M. Niemczak

9. *Synteza i właściwości bisamoniowych cieczy jonowych z anionem mrówczanowym*
II Ogólnopolskie sympozjum nauk przyrodniczo-rolniczych, Poznań, 07–08.04.2018 r.
D. K. Kaczmarek, D. Czurylski, A. Biedziak, T. Rzemieniecki
10. *Ciecze jonowe o aktywności powierzchniowo czynnej i potencjalnym zastosowaniu jako adiuwanty*
60. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Wrocław, 17–21.09.2017 r.
D. Kaczmarek, T. Rzemieniecki, A. Biedziak, K. Marcinkowska
11. *Aktywne biologicznie bisamoniowe ciecze jonowe z kationem hydrofilowym*
IV Ogólnopolska Konferencja Młodych Naukowców Nauk Przyrodniczych Wkraczając w świat nauki 2017, Wrocław, 07–08.09.2017 r.
D. Kaczmarek, A. Biedziak, K. Czerniak, T. Rzemieniecki, M. Niemczak
12. *Bis- i trisamoniowe ciecze jonowe z anionem herbicydowym*
II Ogólnopolska Konferencja Nowe Horyzonty w Naukach Przyrodniczych BIOT 2017, Poznań, 26.05.2017 r.
D. Kaczmarek, T. Rzemieniecki, M. Akwarska, A. Biedziak, K. Czerniak,
13. *Ciecze jonowe jako deterenty pokarmowe*
VI Wrocławska Konferencja Studentów Nauk Technicznych i Ścisłych PUZZEL 2017, Wrocław, 01–02.04.2017 r.
D. Kaczmarek, T. Rzemieniecki, T. Klejdysz

Współautor:

- XII Interdyscyplinarnej Konferencji Naukowej TYGIEL 2020 „Interdyscyplinarność kluczem do rozwoju”, Lublin, 24–26.09.2020 r.
1. *Synteza cieczy jonowych z kationem i anionem pochodzenia naturalnego*
Kopernikańskie E-Seminarium Doktoranckie, Toruń, 07.09.2020 r.
 1. *Synteza i analiza cieczy jonowych z kationem pochodzącym od alkaloidów kory chinowej*
8th European Young Engineers Conference, Warsaw, Poland, 08–10.04.2019 r.
 1. *Biologically active double salt ionic liquids with cations based on diglycolamine*

X Poznańska Konferencja Naukowa „Chemia – Nauka i Przemysł”, Poznań, 30.11.2018 r.

1. *Herbicydowe cieczy jonowe z kationem o zwiększonej hydrofilowości*

II Ogólnopolskie sympozjum nauk przyrodniczo-rolniczych, Poznań, 07–08.04.2018 r.

1. *Czwartorzędowe sole nikotynamidu z anionem pochodzenia naturalnego*
2. *Cieczy jonowe z kationem cyprokonazolu jako pestycydy wielofunkcyjne*
3. *Synteza i właściwości związków z kationem o działaniu grzybobójczym*

60. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Wrocław, 17–21.09.2017 r.

1. *Oczyszczanie czwartorzędowych halogenków amoniowych z kationem pochodzącym od chininy*

IV Ogólnopolska Konferencja Młodych Naukowców Nauk Przyrodniczych Wkraczając w świat nauki 2017, Wrocław, 07–08.09.2017 r.

1. *Piperdyniowe cieczy jonowe z anionem herbicydowym – właściwości fizykochemiczne i biologiczne*
2. *Otrzymywanie i oczyszczanie derywatów alkaloidów kory chinowca*
3. *Synteza oraz właściwości antyoksydacyjne cieczy jonowych otrzymanych ze związków pochodzenia naturalnego*

II Ogólnopolska Konferencja Nowe Horyzonty w Naukach Przyrodniczych BIOT 2017, Poznań, 26.05.2017 r.

1. *Aktywne biologicznie cieczy jonowe z kationem 4-hydroksy-1-metylopiperdyniowym*

V Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii, Łódź, 11–12.05.2017 r.

1. *Zastosowanie cieczy jonowych z kationem heterocyklicznym jako środków ochrony roślin*

VI Wrocławska Konferencja Studentów Nauk Technicznych i Ścisłych PUZZEL 2017, Wrocław, 01–02.04.2017 r.

1. *Synteza czwartorzędowych soli 1-alkilochininy*

III Ogólnopolskie Seminarium Naukowe „Zielone Idee 21. Wieku”, Poznań, 30.03.2017 r.

1. *Właściwości antyoksydacyjne amoniowych cieczy jonowych*

4. Wystąpienia w formie plakatu

Autor prezentujący:

1. *Synteza dibromków alkilo-1,ω- bis(dodecyloдимetyloamoniowych)*
I Pomorskie Studenckie Sympozjum Chemiczne, Gdańsk, 26–27.09.2020 r.
D. K. Kaczmarek, M. Niemczak, M. Wojcieszak
2. *Ciecze jonowe z anionem dokuzynianowym jako nowe adiuwanty rolnicze*
Kopernikańskie E-Seminarium Doktoranckie, Toruń. 07.09.2020 r.
D. K. Kaczmarek, T. Rzemieniecki, M. Wojcieszak, D. Szymaniak
3. *Słodkie bis-amoniowe ciecze jonowe*
III Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Bio-
materiałów BioOrg, Poznań, 07.12.2019 r.
D. K. Kaczmarek, T. Rzemieniecki, M. Wojcieszak
4. *Ciecze jonowe z kationem pochodzenia naturalnego oraz anionem IBA jako
ukorzeniacze*
62. Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Warszawa, 02–06.09.2019 r.
D. K. Kaczmarek, J. Pernak
5. *Synthesis and surface properties of herbicidal ionic liquids*
10th Interdisciplinary Conference Nature–Human–Culture, Cracow, Poland,
13–16.06.2019 r.
D. K. Kaczmarek, D. Czuryżkiewicz, T. Rzemieniecki, M. Niemczak
6. *Dobór parametrów syntezy bromków bis-amoniowych*
X Poznańska Konferencja Naukowa „Chemia – Nauka i Przemysł”, Poznań,
30.11.2018 r.
D. K. Kaczmarek, T. Rzemieniecki, D. Czuryżkiewicz, M. Niemczak
7. *Herbicydowe bisamoniowe ciecze jonowe*
III Szczecińskie Sympozjum Młodych Chemików, Szczecin, 8.05.2018 r.
D. K. Kaczmarek, D. Czuryżkiewicz, T. Rzemieniecki, M. Niemczak
8. *Quaternary ammonium salts as stored product insect antifeedants*
7th European Young Engineers Conference, Warszawa, Poland, 23–25.04.2018 r.
D. K. Kaczmarek, M. Niemczak, T. Rzemieniecki, D. Czuryżkiewicz,
K. Czerniak, A. Biedziak, A. Turguła, T. Klejdysz

9. *Dicationic triazolium ionic liquids - synthesis and application*

7th European Young Engineers Conference, Warszawa, Poland, 23–25.04.2018 r.

D. K. Kaczmarek, K. Czerniak, T. Rzemieniecki, A. Turguła, D. Czuryżkiewicz, A. Biedziak

10. *Surface properties of herbicidal ionic liquids*

7th European Young Engineers Conference, Warszawa, Poland, 23–25.04.2018 r.

D. K. Kaczmarek, K. Czerniak, T. Rzemieniecki, A. Turguła, D. Czuryżkiewicz, A. Biedziak

11. *Ionic liquids with bis-ammonium cation as new feeding deterrents*

2nd Advances in Green Chemistry Conference, Poznań, Poland, 16–19.04.2018 r.

D. K. Kaczmarek, T. Klejdysz

12. *Sole czwartorzędowe jako źródło nowych detergentów pokarmowych*

II Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów BioOrg, Poznań, 02.12.2017 r.

D. Kaczmarek, M. Niemczak, T. Rzemieniecki, A. Biedziak, A. Turguła, T. Klejdysz

13. *Deterenty pokarmowe z anionem sulfoniowym i sulfoksoniowym*

60. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Wrocław, 17–21.09.2017 r.

D. Kaczmarek, J. Ratajczak, A. Turguła, A. Biedziak, K. Czerniak, T. Rzemieniecki, T. Klejdysz

14. *Synteza i właściwości czwartorzędowych soli z kationem 1-(cis-3-chloroallilo)-3,5,7-triaza-1-azaadamantowym i anionem herbicydowym*

60. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Wrocław, 17–21.09.2017 r.

D. Kaczmarek, K. Strużyna, M. Akwarska, A. Biedziak, T. Rzemieniecki, K. Czerniak, K. Marcinkowska

15. *Herbicydowe cieczy jonowe z kationem bicyklicznym*

60. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Wrocław, 17–21.09.2017 r.

D. Kaczmarek, K. Stęśnik, A. Turguła

16. *Bisamoniowe ciecze jonowe z anionami azotanowymi oraz glikolanowymi*
IV Ogólnopolska Konferencja Młodych Naukowców Nauk Przyrodniczych Wkraczając w świat nauki 2017, Wrocław, 07–08.09.2017 r.
D. Kaczmarek, A. Biedziak, K. Czerniak, T. Rzemieniecki, M. Niemczak, T. Klejdysz
17. *III generacja cieczy jonowych o właściwościach grzybobójczych*
V Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii, Łódź, 11–12.05.2017 r.
D. Kaczmarek, T. Rzemieniecki, K. Czerniak, A. Biedziak
18. *Hydroksyalkilowe bisamoniowe ciecze jonowe z herbicydowymi anionami*
II Szczecińskie Sympozjum Młodych Chemików, Szczecin, 18.05.2017 r.
D. Kaczmarek, K. Czerniak, A. Biedziak, M. Niemczak
19. *Alkilo-1,X-bis(decylodimetyloamoniowe) herbicydowe ciecze jonowe*
VI Wrocławska Konferencja Studentów Nauk Technicznych i Ścisłych PUZZEL 2017, Wrocław, 01–02.04.2017 r.
D. Kaczmarek, T. Rzemieniecki, K. Czerniak, A. Turguła, A. Biedziak, K. Marcinkowska
20. *Deterenty pokarmowe z kationami bisamoniowymi i anionem acesulfamianowym*
III Ogólnopolskie Seminarium Naukowe „Zielone Idee 21. Wieku”, Poznań, 30.03.2017 r.
D. Kaczmarek, T. Klejdysz, K. Czerniak, A. Biedziak, T. Rzemieniecki

Współautor:

Kopernikańskie E-Seminarium Doktoranckie, Toruń, 07.09.2020 r.

1. *Zjawisko zmętnienia w roztworach związków powierzchniowo czynnych*

III Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów BioOrg, Poznań, 07.12.2019 r.

1. *Aktywność powierzchniowa wodnych roztworów soli piperdydnych*
2. *Słodkie ciecze jonowe z kationem mono-, bis- i trisamoniowym*
3. *Fosfoniowe herbicydowe ciecze jonowe*
4. *Chinina jako źródło nowych cieczy jonowych III generacji*

10th Interdisciplinary Conference Nature–Human–Culture, Cracow, Poland, 13–16.06.2019r.

1. *Quaternary bis-ammonium herbicides with natural and synthetic auxin anions*
2. *Bifunctional herbicidal ionic liquids*
3. *Synthesis and physicochemical properties of naturally derived ionic liquids based on quinine*

IV Szczecińskie Sympozjum Młodych Chemików pt. Postępy w technologii i inżynierii chemicznej 2019, Szczecin, 14.05.2019 r.

1. *Kwas sorbowy jako źródło anionu w syntezie czwartorzędowych soli amoniowych*
2. *Ciecze jonowe zbudowane z ramnolipidów jako nowe biosurfaktanty – synteza i właściwości*
3. *Czwartorzędowe sacharyniany z kationem diglikoloaminy i ich zastosowanie jako antyfidanty*
4. *Właściwości powierzchniowe surfaktantów niejonowych z ugrupowaniem oksyetylenowym*

8th European Young Engineers Conference, Warsaw, Poland, 08–10.04.2019 r.

1. *Ionic liquids with tryptophanate anion as active ingredients prolonging vase-life of cut flowers*
2. *Bis-ammonium herbicidal ionic liquids comprising cinnamate anion*
3. *Synthesis and properties of chiral ionic liquids derived from mandelic acid*

X Poznańska Konferencja Naukowa „Chemia – Nauka i Przemysł”, Poznań, 30.11.2018 r.

1. *Bisamoniowe ciecze jonowe z anionem pochodzenia naturalnego o aktywności chwastobójczej*
2. *Dialkilodimetyloamoniowe ciecze jonowe z anionem tryptofanianowym o aktywności utrwalającej kwiaty cięte*
3. *Ciecze jonowe z anionem MCPA jako efektywne herbicydy przeciwko chwastom dwuliściennym*
4. *Synteza i właściwości bis-amoniowych cieczy jonowych z anionem herbicydowym*
5. *Dwufunkcyjne ciecze jonowe III generacji*

III Szczecińskie Sympozjum Młodych Chemików, Szczecin, 08.05.2018 r.

1. *Herbicydowe ciecze jonowe z kationem amoniowym zawierającym podstawnik alkoksymetylowy i anionem 4-chloro-2-metylofenoksy-octanowym*
2. *Herbicydowe 2,4-dichlorofenoksyoctany z kationem 1-alkilo-4-hydroksy-1-metylopiperydyniowym*
3. *Czwartorzędowe sole amoniowe z kationem fungicydowym*

7th European Young Engineers Conference, Warszawa, Poland, 23–25.04.2018 r.

1. *Synthesis and purification of quinine-based quaternary ammonium halides*
2. *Herbicidal ionic liquids with bicyclic cation*
3. *Ionic liquids of natural origin with abietate anions*

58. Sesja Naukowa Instytutu Ochrony Roślin Państwowego Instytutu Badawczego, Poznań, 06–08.02.2018 r.

1. *Ciecze jonowe z anionem sacharynianowym i ich zastosowanie jako deterenty pokarmowe szkodników magazynowych*

II Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów BioOrg, Poznań, 02.12.2017 r.

1. *Ciecze jonowe zawierające grupę estrową w strukturze kationu*
2. *Sole czwartorzędowe z kationem 1-(cis-3-chloroallilo)-3,5,7-triaza1-azaadamantanowym – synteza i właściwości*
3. *Aktywne powierzchniowo ciecze jonowe zawierające syntetyczne auksyny*
4. *Synteza i właściwości cieczy jonowych z anionem (S)-migdalanowym i kationem heterocyklicznym*
5. *Deterenty pokarmowe z anionem sulfoniowym lub sulfoksoniowym*
6. *Ciecze jonowe pochodzenia naturalnego o działaniu antyfidantnym*
7. *L-Karnitynowe ciecze jonowe – synteza i właściwości*
8. *Aktywne biologicznie trisamoniowe ciecze jonowe*
9. *Bicykliczne ciecze jonowe jako środki ochrony roślin*
10. *Amfifilowe ciecze jonowe z anionem słodkim oraz ich zastosowanie jako antyfidanty*
11. *Synteza i właściwości pochodnych 4-hydroksypiperidyny o aktywności chwastobójczej*
12. *Synteza i właściwości herbicydowych cieczy jonowych na bazie witaminy PP*

60. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Wrocław, 17–21.09.2017 r.

1. *Dwufunkcyjne sole difenokonazolu*
2. *Morfoliniowe ciecze jonowe z anionem herbicydowym*
3. *Aktywność antyoksydacyjna naturalnych cieczy jonowych na bazie kwasu kojowego oraz kwasów fenolowych*
4. *Synteza i właściwości amoniowych cieczy jonowych zawierających kation wykazujący aktywność antyoksydacyjną*
5. *Witamina PP jako źródło kationu w syntezie herbicydowych cieczy jonowych*
6. *Dwufunkcyjne herbicydowe ciecze jonowe*
7. *(4-Chloro-2-metylofenoksy)octany alkilobetainy jako środki ochrony roślin*
8. *Słodkie ciecze jonowe zawierające kation oksyetylenowanego deanolu*
9. *Aktywność antybakteryjna chiralnych cieczy jonowych z kationem heterocyklicznym*
10. *Sole alkilowych pochodnych 2-[2-(dimetyloamino)etoksy]etanolu i ich zastosowanie jako środków chwastobójczych*

IV Ogólnopolska Konferencja Młodych Naukowców Nauk Przyrodniczych Wkraczając w świat nauki 2017, Wrocław, 7–8.09.2017 r.

1. *Synteza bis(amoniowych) cieczy jonowych z anionem pochodzenia naturalnego oraz ich zastosowanie jako przeciwutleniaczy*
2. *Aktywne powierzchniowo protonowe ciecze jonowe z kationem pochodzącym od 4-hydroksy-1-metylopiperydyny*
3. *Herbicydowe ciecze jonowe z kationem zawierającym ugrupowanie estrowe*

III International VIII Interdisciplinary Conference Nature – Human – Culture, Kraków, 23–25.06.2017 r.

1. *Ionic liquids as effective crop protection agents*
2. *Ionic liquids based on mecoprop-P*
3. *Sugar-based herbicidal ionic liquids derived from D-glucose*
4. *Physicochemical and antioxidant properties of gallate ionic liquids*

V Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii, Łódź, 11–12.05.2017 r.

1. *Synteza herbicydowych cieczy jonowych zawierających anion Mekoprop-P*
2. *Synteza i właściwości cieczy jonowych na bazie kwasu kojowego*

VI Wrocławska Konferencja Studentów Nauk Technicznych i Ścisłych PUZZEL
2017, Wrocław, 01–02.04.2017 r.

1. *Aktywność powierzchniowa wodnych roztworów herbicydowych cieczy jonowych*
2. *Poli(ciecze jonowe) – synteza oraz zastosowanie w procesie flokulacji*
3. *Sulfoniowe sole organiczne jako nowe środki ochrony roślin*
4. *Metody otrzymywania protonowych soli 2-(4-chlorofenylo)-3-cyklopropylo-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ilo)-2-butanolu*

II Szczecińskie Sympozjum Młodych Chemików, Szczecin, 18.05.2017 r.

1. *Herbicydowe ciecze jonowe zawierające grupę estrową lub amidową*
2. *Protonowe sole difenokonazolu jako nowe fungicydy*

III Ogólnopolskie Seminarium Naukowe „Zielone Idee 21. Wieku”, Poznań,
30.03.2017 r.

1. *Zastosowanie pochodnych 2-[2-(dimetyloamino)etoksy]etanolu jako środków ochrony roślin*
2. *Synteza oraz zastosowanie bis(amoniowych) cieczy jonowych z grupami estrowymi lub amidowymi*
3. *Herbicydowe ciecze jonowe z anionem 2-(2,4-dichlorofenoksy)propionianowym*
4. *Synteza i właściwości soli czwartorzędowych z kationem 1-(cis-3-chloroallilo)-3,5,7-triaza-1-azaadamantanowym oraz anionami pochodzącymi od popularnych konserwantów*
5. *Nowe herbicydowe ciecze jonowe zawierające kation triamoniowy*

5. Rozdziały w recenzowanych monografiach naukowych

1. D. K. Kaczmarek, Z. Bartoszewska, T. Rzemieniecki, M. Wojcieszak, D. Szymaniak, M. Niemczak, T. Klejdysz, *Synteza i właściwości pirydynowych cieczy jonowych z anionem pelargonianowym*, Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie. Na pograniczu chemii, biologii i fizyki – rozwój nauk, tom 2, Toruń, 2020, zaakceptowane do publikacji
2. T. Rzemieniecki, M. Wojcieszak, D. Szymaniak, D. K. Kaczmarek, M. Niemczak, *Synteza i podstawowe właściwości cieczy jonowych z kationem 1-alkilo-4-hydroksy-1-metylopiperydynowym i anionem herbicydowym*, Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie. Na pograniczu chemii, biologii i fizyki – rozwój nauk, tom 2, Toruń, 2020, zaakceptowane do publikacji
3. M. Wojcieszak, D. K. Kaczmarek, D. Szymaniak, T. Rzemieniecki, A. Syguda, K. Materna, *Asocjacja jonów w roztworach wodnych herbicydowych cieczy jonowych*, Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie. Na pograniczu chemii, biologii i fizyki – rozwój nauk, tom 2, Toruń, 2020, zaakceptowane do publikacji
4. D. Szymaniak, T. Rzemieniecki, M. Wojcieszak, D. K. Kaczmarek, M. Niemczak, *Synteza i właściwości cieczy jonowych z kationem 1-alkilo-4-tertbutylopyridynowym i anionem wodorosiarczanowym(VI)*, Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie. Na pograniczu chemii, biologii i fizyki – rozwój nauk, tom 2, Toruń, 2020, zaakceptowane do publikacji
5. D. K. Kaczmarek, D. Czuryżkiewicz, T. Rzemieniecki, M. Wojcieszak, M. Niemczak, Z. Bartoszewska, *Synteza czwartorzędowych soli pirydynowych*, Postępy w technologii i inżynierii chemicznej 2020, Zastosowania metod inżynierii chemicznej, Szczecin, 2020, ISBN 978-83-7663-312-1
6. T. Rzemieniecki, M. Wojcieszak, D. K. Kaczmarek, M. Niemczak, D. Czuryżkiewicz, *Protonowe ciecze jonowe zawierające aniony z podstawnikiem alkilowym*, Postępy w technologii i inżynierii chemicznej 2020, Zastosowania metod inżynierii chemicznej, Szczecin, 2020, ISBN 978-83-7663-312-1

7. M. Niemczak, M. Wojcieszak, D. Czuryżkiewicz, D. K. Kaczmarek, T. Rzemieniecki, *Ciecze jonowe z kationem benzetoniowym – synteza i charakterystyka*, Postępy w technologii i inżynierii chemicznej 2020, Zastosowania metod inżynierii chemicznej, Szczecin, 2020, ISBN 978-83-7663-312-1
8. A. Kraśkiewicz, M. Wojcieszak, K. Materna, D. Czuryżkiewicz, T. Rzemieniecki, D. K. Kaczmarek, M. Niemczak, *Aktywność powierzchniowa wodnych roztworów herbicydowych cieczy jonowych z anionem (2,4-dichlorofenoksy)octanowym*, Postępy w technologii i inżynierii chemicznej 2020, Zastosowania metod inżynierii chemicznej, Szczecin, 2020, ISBN 978-83-7663-312-1
9. D. Czuryżkiewicz, D. K. Kaczmarek, T. Rzemieniecki, M. Wojcieszak, M. Niemczak, *Aktywne powierzchniowo sole amoniowe i bisamoniowe z anionem trisulfonoglicerolowym*, Postępy w technologii i inżynierii chemicznej 2020, Zastosowania metod inżynierii chemicznej, Szczecin, 2020, ISBN 978-83-7663-312-1
10. D. K. Kaczmarek, Z. Bartoszevska, D. Czuryżkiewicz, T. Rzemieniecki, M. Wojcieszak, M. Niemczak, *Ciecze jonowe z kationem bis-amoniowym oraz anionem azotanowym(V)*, Postępy w Technologii i Inżynierii Chemicznej 2019, Zastosowania metod inżynierii chemicznej, Szczecin, 2019, ISBN 978-83-7663-296-4
11. T. Rzemieniecki, D. Czuryżkiewicz, M. Wojcieszak, D. K. Kaczmarek, M. Niemczak, *Słodkie ciecze jonowe zawierające alkilowe pochodne dimetylodiglikoloaminy*, Postępy w Technologii i Inżynierii Chemicznej 2019, Zastosowania metod inżynierii chemicznej, Szczecin, 2019, ISBN 978-83-7663-296-4

12. D. Czuryżkiewicz, D. K. Kaczmarek, T. Rzemieniecki, M. Wojcieszak, M. Niemczak, *Czwartorzędowe sole amoniowe z anionem sorbinanowym*, Postępy w Technologii i Inżynierii Chemicznej 2019, Zastosowania metod inżynierii chemicznej, Szczecin, 2019, ISBN 978-83-7663-296-4
13. M. Niemczak, T. Rzemieniecki, D. K. Kaczmarek, D. Czuryżkiewicz, M. Wojcieszak, *Ciecze jonowe zbudowane z ramnolipidów jako nowe biosurfaktanty – synteza i właściwości*, Postępy w Technologii i Inżynierii Chemicznej 2019, Zastosowania metod inżynierii chemicznej, Szczecin, 2019, ISBN 978-83-7663-296-4
14. M. Wojcieszak, K. Materna, D. K. Kaczmarek, T. Rzemieniecki, D. Czuryżkiewicz, M. Niemczak, *Właściwości powierzchniowe polioksyetylenowanych pochodnych 2-etyloheksanolu*, Postępy w Technologii i Inżynierii Chemicznej 2019, Zastosowania metod inżynierii chemicznej, Szczecin, 2019, ISBN 978-83-7663-296-4
15. D. K. Kaczmarek, T. Rzemieniecki, D. Czuryżkiewicz, M. Niemczak, *Ciecze jonowe z anionem (2,4-dichlorofenoksy)octowym*, Postępy w technologii i inżynierii chemicznej, Szczecin, 2018, ISBN 978-83-7663-266-7
16. M. Niemczak, T. Rzemieniecki, D. K. Kaczmarek, *Herbicydowe ciecze jonowe z kationem (alkoksymetylo)etylodimetyloamoniowym i anionem 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowym*, Postępy w technologii i inżynierii chemicznej 2018, Szczecin, 2018, ISBN 978-83-7663-266-7
17. T. Rzemieniecki, D. K. Kaczmarek, D. Czuryżkiewicz, M. Niemczak, *Herbicydowe ciecze jonowe z alkilowaną 4-hydroksy-1-metylopiperydyną i anionem 2,4-D*, Postępy w technologii i inżynierii chemicznej 2018, Szczecin, 2018, ISBN 978-83-7663-266-7
18. D. Czuryżkiewicz, D. K. Kaczmarek, T. Rzemieniecki, *Czwartorzędowe sole N-alkiloflutriafolu*, Postępy w technologii i inżynierii chemicznej 2018, Szczecin, 2018, ISBN 978-83-7663-266-7

19. D. K. Kaczmarek, D. Czuryżkiewicz, T. Rzemieniecki, *Ciecze jonowe z anionem mrówczanowym*, Rozwój nauk przyrodniczo-rolniczych, Poznań, 2018, ISBN 978-83-943832-2-0
20. D. Czuryżkiewicz, T. Rzemieniecki, D. K. Kaczmarek, *Cynamoniiany i glukoniiany N-alkilnikotynamidu*, Rozwój nauk przyrodniczo-rolniczych, Poznań, 2018, ISBN 978-83-943832-2-0
21. T. Rzemieniecki, D. Czuryżkiewicz, D. K. Kaczmarek, *Ciecze jonowe z kationem cyprokonazolu jako pestycydy wielofunkcyjne*, Rozwój nauk przyrodniczo-rolniczych, Poznań, 2018, ISBN 978-83-943832-2-0
22. D. Kaczmarek, T. Rzemieniecki, K. Czerniak, A. Turguła, A. Biedziak, K. Marcinkowska, *Alkilo-1,X-bis(decylodimetyloamoniowe) herbicydowe ciecze jonowe*, PUZZEL 2017 Postępy Nauk Technicznych i Ścisłych, red. Oskar Uchański, Wrocław, 2017, ISBN 978-83-937278-4-1
23. K. Czerniak, A. Biedziak, M. Niemczak, T. Rzemieniecki, D. Kaczmarek, *Poli(ciecze jonowe) – synteza oraz zastosowanie w procesie flokulacji*, PUZZEL 2017 Postępy Nauk Technicznych i Ścisłych, red. Oskar Uchański, Wrocław, 2017, ISBN 978-83-937278-4-1
24. T. Rzemieniecki, D. Kaczmarek, A. Turguła, K. Czerniak, A. Biedziak, *Metody otrzymywania protonowych soli 2-(4-chlorofenylo)-3-cyklopropylo-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ilo)-2-butanolu*, PUZZEL 2017 Postępy Nauk Technicznych i Ścisłych, red. Oskar Uchański, Wrocław, 2017, ISBN 978-83-937278-4-1
25. A. Biedziak, K. Czerniak, D. Kaczmarek, M. Niemczak, *Protonowe sole difenokonazolu jako nowe fungicydy*, Postępy w technologii i inżynierii chemicznej 2017, Szczecin, 2017, ISBN 978-83-7663-241-4

26. D. Kaczmarek, K. Czerniak, A. Biedziak, M. Niemczak, *Hydroksyalkilowe bisamoniowe ciecze jonowe z herbicydowymi anionami*, Postępy w technologii i inżynierii chemicznej 2017, Szczecin, 2017, ISBN 978-83-7663-241-4

27. K. Czerniak, A. Biedziak, D. Kaczmarek, M. Niemczak, *Herbicydowe ciecze jonowe zawierające grupę estrową lub amidową*, Postępy w technologii i inżynierii chemicznej 2017, Szczecin, 2017, ISBN 978-83-7663-241-4

6. Stypendia i staże

Stypendia

1. Opus 13 – *Ciecze jonowe pochodzenia naturalnego jako auksyny*, uzyskane w latach 2018–2021.
2. Stypendium z University of Technology Sydney na przyjazd i współpracę z Dystyngowanym Profesorem T.M. Indra, uzyskane w roku 2019.
3. NAWA PROM – wyjazd studyjny do University of Technology Sydney, uzyskane w roku 2018.

Stáže i wyjazdy studyjne

1. University of Technology Sydney, okres przebywania na stażu/wyjeździe studyjnym: 11.2018–12.2018 i 11.2019–12.2019.
2. Gartenbaubetrieb Weymans GbR, okres przebywania na stażu: 02.2019–03.2019.
3. Zakład Badania Środków Ochrony Roślin w Instytucie Ochrony Roślin – Państwowym Instytucie Badawczym, okres przebywania na stażu: 04.2015–05.2015.



NARODOWE CENTRUM NAUK

UTS
UNIVERSITY
OF TECHNOLOGY
SYDNEYNARODOWA AGENCJA
WYMIANY AKADEMICKIEJ

7. Projekty

Kierownik projektu:

1. Projekt badawczy NCN, Preludium 17 (2019/33/N/ST4/02292) – *Bis-amoniowe, bis-fosfoniowe oraz amoniowo-fosfoniowe cieczy jonowe trzeciej generacji*, okres realizacji: 2020–2022.



Wykonawca:

1. Projekt badawczy NCN, OPUS 13 (2017/25/B/ST5/01622) – *Cieczy jonowe pochodzenia naturalnego jako auksyny*, okres realizacji: 2018–2021
2. Projekt badawczy NCBiR, Program Badań Stosowanych (PBS2/A1/9/2013) – *Znane fenoksyoctany, nowa odsłona*, okres realizacji: 2015–2017.
3. Projekt badawczy 03/32/SBAD/0913 – *Synteza i właściwości cieczy jonowych wykazujących aktywność biologiczną jako deterenty pokarmowe* (dotacja celowa na prowadzenie badań naukowych, rok realizacji: 2019).
4. Projekt badawczy 03/32/SBAD/0912 – *Cieczy Jonowe III Generacji – synteza i charakterystyka* (dotacja celowa na prowadzenie badań naukowych, rok realizacji: 2019).
5. Projekt badawczy 3/32/SBAD/0908 – *Cieczy Jonowe Wielofunkcyjne sole organiczne* (dotacja celowa na prowadzenie badań naukowych, rok realizacji: 2019).
6. Projekt badawczy 3/32/DSPB/0808 – *Cieczy Jonowe Wielofunkcyjne sole organiczne* (dotacja celowa na prowadzenie badań naukowych, rok realizacji: 2018).
7. Projekt badawczy 03/32/DSMK/0812 – *Cieczy jonowe z anionem fenoksykarboksylanowym jako efektywne herbicydy przeciwko chwastom dwuliściennym* (dotacja celowa na prowadzenie badań naukowych, rok realizacji: 2018).
8. Projekt badawczy 0912/SBAD/2017 – *Synteza i charakterystyka nowych jonowych form znanych pestycydów* (dotacja celowa na prowadzenie badań naukowych, rok realizacji: 2018).
9. Projekt badawczy 3/32/DSPB/0708 – *Cieczy Jonowe Wielofunkcyjne sole organiczne* (dotacja celowa na prowadzenie badań naukowych, rok realizacji: 2017).

8. Uzyskane nagrody i wyróżnienia

1. II miejsce w konkursie na najlepszą prezentację wyników badań naukowych – Synteza i właściwości cieczy jonowych jako detergentów pokarmowych, IV Szczecińskie Sympozjum Młodych Chemików, Szczecin, 14.05.2019 r.
2. Nagroda za najlepszy referat – Aktywne biologicznie bisamoniowe ciecze jonowe z kationem hydrofilowym, IV Ogólnopolska Konferencja Młodych Naukowców Nauk Przyrodniczych Wkraczając w Świat Nauki 2017, Wrocław, 7–8.09.2017 r.
3. II miejsce w konkursie na najlepszą pracę magisterską w 2016 r. – Synteza i właściwości soli alkilo-1,X-bis(decylodimetyloamoniowych), organizator konkursu: Przedsiębiorstwo Produkcyjno-Consultingowe ADOB Sp. z o.o. Sp. k. oraz Politechnika Poznańska
4. Medal Rektora Politechniki Poznańskiej za wyróżniające się zaangażowanie w działalność na rzecz społeczności studentów Politechniki Poznańskiej, 2016 r.

9. Działalność dodatkowa

1. Koordynator Projektów Badawczych Chem TechChem dla studentów Politechniki Poznańskiej

2. Samorząd Doktorantów Politechniki Poznańskiej:
 - Wiceprzewodniczący Rady Doktorantów oraz Przewodniczący Wydziałowej Rady Doktorantów – 11.2020 r. - do dziś

 - Przewodniczący Samorządu Doktorantów oraz Przewodniczący Wydziałowego Samorządu Doktorantów – 11.2018 r. - 11.2020 r.

 - Wiceprzewodniczący Samorządu Doktorantów. – 09.2017 r. - 10.2018 r.