

O cieczach jonowych „w pigułce” (historia, właściwości i rozwój)

Juliusz PERNAK*, Tomasz RZEMIENIECKI, Katarzyna MATERNA – Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Poznań

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2016, 70, 9, 471–480

Wstęp

Jednym z głównych kierunków światowych badań jest poszukiwanie związków chemicznych o specjalnych właściwościach. Takimi związkami są ciecze jonowe. Ich zastosowanie otwiera nowe możliwości przed współczesną technologią chemiczną. Ciecze jonowe doskonale wpisują się w założenia zielonej chemii (ang. *green chemistry*) [1]. W odróżnieniu od dotychczasowego podejścia, zielona chemia wymaga projektowania, rozwijania i wprowadzania nowych procesów oraz chemikaliów, umożliwiających redukcję lub eliminację używania i wytwarzania substancji niebezpiecznych [1]. Sposób realizacji tych zadań opisuje dwanaście zasad zielonej chemii, sformułowanych w 1998 r. przez Anastasa i Warnera [2]. Ciecze jonowe spełniają przynajmniej trzy z tych zasad, tj. zasadę 5 (jako bezpieczniejsze rozpuszczalniki), 6 (pozwalają na efektywne wykorzystanie energii) i 9 (są stosowane w reakcjach katalitycznych).

Prekursorami cieczy jonowych są czwartorzędowe halogenki amoniowe, znane od lat 90. XIX w., szeroko badane i stosowane w XX w. Historię syntezy i zastosowania soli organicznych zawierających czwartorzędowy atom azotu przedstawia Tablica 1.

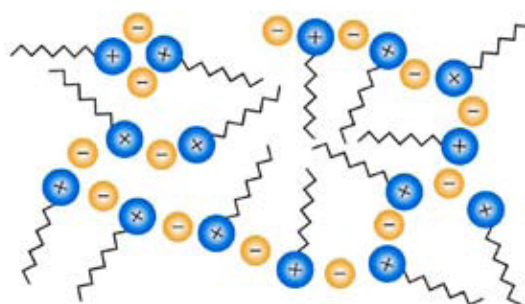
Tablica 1

Historia odkrycia i zastosowania czwartorzędowych soli amoniowych

Rok	Zastosowanie praktyczne	Twórcy
1890	Synteza	Menschutkin
1916	Właściwości bakteriobójcze	Jacobs
	Właściwości powierzchniowe	
1935	Dezynfekcja	Domągk
lata 60. XX w.	Zmiękczacze tkanin	
1960	Katalizatory reakcji przeniesienia międzyfazowego	Jarousse-Mąkosza
lata 70. XX w.	Antyelektrostatyki	
1977	Ochrona drewna	Butcher et al.
lata 80. XX w.	Modyfikatory asfaltów	
lata 90. XX w.	Modyfikatory gliny	
1996	Ciecze jonowe	Seddon, Rogers

Ciecze jonowe (ang. *ionic liquids*, ILs) są definiowane jako związki chemiczne o budowie jonowej, które charakteryzują się temperaturą topnienia poniżej 100°C [3, 4]. Właściwość ta wynika najczęściej ze znacznej różnicy rozmiarów pomiędzy kationem organicznym o rozbudowanej, asymetrycznej strukturze i niewielkim anionem organicznym lub nieorganicznym. Utrudnia to tworzenie

jednorodnej sieci krystalicznej, i tym samym znacznie obniża temperaturę krzepnięcia związku [5, 6]. Na Rysunku 1 przedstawiono ogólny model nieregularnego układu jonów w strukturze IL.

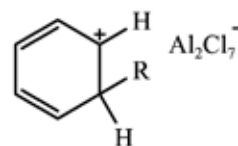


Rys. 1. Uproszczony model IL

Od początku XXI w. w Chemical Abstracts ciecze jonowe są określane przez dwa słowa kluczowe: *room-temperature ionic liquids* (RTILs) i *ionic liquids* (ILs), które dotyczą odpowiednio soli ciekłych i stałych w temperaturze pokojowej. Obecnie nie używa się dla cieczy jonowych słów kluczowych, takich jak: *molten salt*, *liquid organic salt* czy *fused salt*. Ogólnie przyjętymi skrótami są ILs i RTILs. W literaturze polskiej dominuje skrót ILs, choć pojawia się również CJ. W celu ujednoczenia, oraz uwzględniając dominującą rolę języka angielskiego w literaturze chemicznej, proponujemy używanie skrótu ILs, zaznaczając to przy pierwszym cytowaniu (ILs z ang. *ionic liquids*).

Historia cieczy jonowych

W poszukiwaniu początków badań nad cieczami jonowymi należy cofnąć się do połowy XIX w., kiedy po raz pierwszy zaobserwowano niskotopliwą sól organiczną. Był to produkt uboczny powstający w reakcji alkilowania benzenu metodą Friedla-Craftsa, z użyciem chlorku glinu jako katalizatora. „Czerwony olej” (ang. *red oil*), jak określono nieznaną wówczas substancję, pozostał niezidentyfikowany przez ponad 100 lat. Dopiero po upowszechnieniu metody magnetycznego rezonansu jądrowego zidentyfikowano jego strukturę (Rys. 2) [7].



Rys. 2. Chloroglinian, σ -kompleks w reakcji Friedla-Craftsa

Na przełomie XIX i XX w. pojawiły się doniesienia o niskotopliwych solach. Otrzymany w 1888 r. przez Gabriela i Weinera azotan(V) etanoloamoniowy topił się w temp. 52°C [8]. W 1914 r. został opisany azotan(V) etyloamoniowy o temp. topnienia rów-

*Autor do korespondencji:
Prof. dr hab. inż. Juliusz PERNAK, e-mail: juliusz.pernak@put.poznan.pl

nej 12°C [9], uważany za pierwszą opisaną niskotemperaturową ciecz jonową. W związku z tym za „ojca” ILs uznawany jest Walden. Z tym stwierdzeniem polemizuje Everts [10], przywołując słowa Boeck o tym, że prace Waldena co prawda dotyczyły przewodnictwa azotanu(V) etyloamoniowego, ale autor nie rozpoznał jego potencjalnego zastosowania. Ponadto Boeck wskazywał, iż sześć lat wcześniej Schall, uczeń Ostwalda (laureata nagrody Nobla, 1909), opublikował pracę o solach organicznych o niskiej temperaturze topnienia, dziś zaliczanych do ILs [11]. Odkrycia te nie zainteresowały środowisk naukowych. Należy przypuszczać, że istotnym powodem była słaba rozpuszczalność tych soli w wodzie, którą uznawano w tamtych latach za uniwersalny rozpuszczalnik.

Ciekłymi solami organicznymi zainteresowano się w latach 50. XX w. W 1963 r. Yoke opisał reakcję chlorku miedzi(II) z chlorowodorkiem trietyloamoniowym, w wyniku której powstał ciekły produkt [12]. Na rozwój badań dotyczących ILs, szczególnie wpływ miał cykl badań wykonanych w latach 60. oraz 70. XX w. w U.S. Air Force Academy przez Kinga i jego współpr. – Wilkesa oraz Carlina. Celem tych prac było znalezienie elektrolitu dla baterii termicznych. Wykorzystując patenty z 1948 r. [13], opracowano ogniwo z cieczą jonową powstałą w reakcji chlorku glinu z bromkiem 1-etylopirydyniowym w roli elektrolitu [14]. Z kolei zespół badawczy Kocha zastosował chloroglinian 1-etylopirydyniowy w roli rozpuszczalnika w reakcji katalizacyjnej [15]. Skuteczniejszy okazał się chloroglinian 1-butylopirydyniowy topiący się w temp. 40°C [16]. Jeszcze lepsze efekty uzyskano dla kationu 1,3-dialkiloimidazoliowego. Po zmieszaniu chlorku 1-etylo-3-metyloimidazoliowego z chlorkiem glinu powstała RTIL [17]. W 1986 r. zespół badawczy pod kierownictwem Wilkesa użył ją jako rozpuszczalnik reakcji Friedla-Craftsa, udowadniając jednocześnie jej działanie katalizacyjne [18]. Zaobserwowano, że chloroglinianypirydyniowe, czy imidazoliowe, ulegają rozkładowi w obecności wody z wydzieleniem gazowego chlorowodoru, a nawet są wrażliwe na obecną w powietrzu wilgoć [7]. W konsekwencji, używanie ich narażało na problemy technologiczne związane z zapewnieniem warunków bezwodnych. Zastąpienie anionu chloroglinianowego innym anionem zaowocowało otrzymaniem ILs wykazujących pełną stabilność w kontakcie z roztworem wodnym. Syntezowano niewrażliwe na wodę 1-etylo-3-metyloimidazoliowe ILs z anionami nieorganicznymi: BF_4^- , NO_3^- , SO_4^{2-} oraz organicznymi: CH_3COO^- [19].

Wzrost zainteresowania tematyką ILs w ostatnich dwóch dekadach podyktowany został kilkoma czynnikami. Ciecze jonowe szybko zaczęły być uznawane za „zieloną” alternatywę dla lotnych, łatwopalnych i często toksycznych popularnych rozpuszczalników organicznych. ILs zostały uznane za rozpuszczalniki i katalizatory przyjaźniejsze dla środowiska naturalnego, a jednocześnie zaczęto doceniać ich unikalną zaletę, jaką jest projektowalność. ILs można bowiem zaprojektować, czyli tak dobrać odpowiedni kation i anion, aby otrzymać związek o oczekiwanych właściwościach. W ten sposób możliwe jest syntezywanie ILs pod kątem określonego zastosowania [20]. W literaturze pojawiło się określenie tego typu związków jako TSILs (ang. *task-specific ionic liquids*); nazwa ta została zaakceptowana przez środowiska akademickie po publikacji Davisa w 2004 r. [21]. Liczbę możliwych kombinacji kationu i anionu oszacowano na poziomie 10^{18} [22]. Tak wielka różnorodność skutkuje możliwością zaprojektowania takiej struktury, która zapewni optymalne właściwości dla ściśle określonych potrzeb. Bezpośrednio przekłada się to na potencjalne zastosowanie ILs w różnych procesach technologicznych [3, 23]. W 2002 r. firma BASF, jako jedna z pierwszych, wdrożyła technologię z udziałem ILs (BASIL™ – Biphasic Acid Scavenging Utilizing Ionic Liquids™) [24].

Właściwości cieczy jonowych

Z budową jonową ILs wiąże się szereg unikatowych właściwości, które w połączeniu z występowaniem w ciekłym stanie skupienia w szerokim zakresie temperatur, decyduje o ich użyteczności techno-

logicznej. Do zalet zalicza się praktycznie niemierzalną prężność par w warunkach umiarkowanych [25]. Wpływa to korzystnie na bezpieczeństwo stosowania ich jako rozpuszczalników, a jednocześnie eliminuje emisję par do środowiska naturalnego. Brak lotności, w połączeniu z umiarkowaniem niską palnością cieczy jonowych, znacznie zmniejsza zagrożenie pożarem lub wybuchem, w porównaniu do tradycyjnych rozpuszczalników organicznych. Większość ILs wykazuje wysoką stabilność termiczną. W zdecydowanej większości są to ciecze niepalne [26]. Należy jednak zachować ostrożność, ponieważ produkty ich rozkładu mogą ulegać zapalaniu [27]. Wykorzystane to zostało przy projektowaniu energetycznych cieczy jonowych [28].

ILs przewodzą prąd elektryczny; znalazły zastosowanie jako elektrolity. Wartości przewodnictwa w większości przypadków mieszczą się w zakresie od 0,1 do prawie 20 mS. Wysokie przewodnictwo wykazują ciecze z kationem imidazoliowym i anionami słabo koordynującymi, np. anionem tetrafluoroboranowym [29]. Jednocześnie ILs są stabilne elektrochemicznie w szerokim zakresie, przeciętnie 4,5–5 V [30], co umożliwia ich zastosowanie w roli elektrolitów oraz modyfikatorów procesów elektrochemicznych. Ostatnio zainteresowano się amoniowymi ILs, zawierającymi w podstawniku alkilowym chlor [31].

W 2002 r. opublikowano przełomowe doniesienie dotyczące rozpuszczenia celulozy w ILs bez użycia substancji pomocniczych [32]. Próby przypisania odkrycia rozpuszczalności celulozy w ILs pracom sprzed 2002 r. są nieuzasadnione, co dokładnie zostało wyjaśnione przez McCrary’ego i Rogersa [33]. Otworzyło to nowe możliwości w przetwórstwie biomasy i przyczyniło się do intensywnych badań nad rozpuszczalnością biopolimerów w ILs [34]. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że celuloza rozpuszcza się w imidazoliowych i amoniowych ILs, zawierających głównie aniony octanowe oraz krótkie podstawniki alkilowe przy czwartorzędowym atomie azotu. Wprowadzenie w strukturę kationu podstawnika alkilowego o większej ilości atomów węgla skutkuje zauważalnym zmniejszeniem rozpuszczalności celulozy, do jej całkowitego braku, przy jednoczesnym pojawieniu się aktywności bakterioobójczej i grzybobójczej ILs. Podstawnikiem granicznym, przy którym IL traci możliwość rozpuszczania celulozy, a zaczyna działać biologicznie, jest oktyl [35].

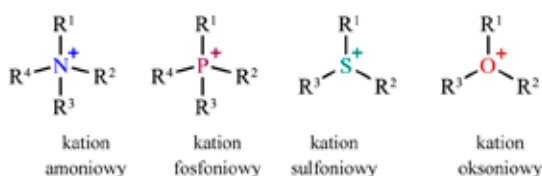
ILs ze względu na budowę jonową są trudno lotne (niemierzalna prężność par) w temperaturze pokojowej. Często zadawane jest pytanie, dlaczego niektóre ILs mają charakterystyczny zapach. O nieprzyjemnym zapachu produktu decyduje zanieczyszczenie, którym zwykle jest wyjściowy substrat. Np. w przypadku amoniowych ILs substratem jest amina, dla której próg wykrywalności zapachu jest na bardzo niskim poziomie. Zawartość aminy jest na poziomie ppm, usunięcie jej jest możliwe, lecz z powodów czasowych i ekonomicznych często jest lekceważone lub świadomie pomijane.

ILs zaskakują właściwościami użytkowymi. Przykładowo można w nich utrwać tkanki miękkie [36], używać jako deterentów pokarmowych [37] czy przyspieszaczy wulkanizacji [38], co staje się motywem dalszych intensywnych poszukiwań. Jeszcze nigdy w historii chemii nie mieliśmy tak olbrzymiego obiektu badań z dostępnymi źródłami substratów (kationów jak i anionów). Dla wielu związków jonowych posiadamy szczegółową wiedzę na temat ich dostępności, ceny, właściwości fizykochemicznych, biologicznych, aż do toksyczności i ekotoksyczności. Źródłem jonów jest również biomasa. Syntezowane z niej ILs określa się jako *bioionic liquids* [39]. Włączyliśmy się w nurt tych badań otrzymując ILs z anionem pochodzenia naturalnego [40, 41] oraz herbicydowe ciecze jonowe z odnawialnych źródeł [42, 43].

Podział cieczy jonowych

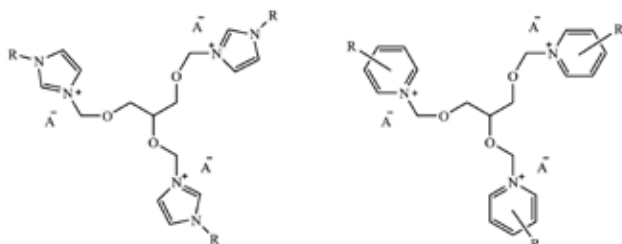
Dokonanie podziału dotychczas opisanych cieczy jonowych jest problemem trudnym, bowiem nie istnieje jedno kryterium, według którego można by dokonać ich klasyfikacji. Częściowym rozwiązaniem okazuje się podział ze względu na różnice we właściwościach fizycznych kationu i anionu, bądź związane z możliwością zastosowania.

Występowanie ILs w stanie ciekłym w relatywnie niskich temperaturach wynika z obecności w ich cząsteczkach struktur utrudniających krystalizację. Wyróżnić wśród nich można wiązania wodorowe pomiędzy kationem i anionem [44÷46] oraz znaczny rozmiar i silną asymetrię kationu organicznego [47÷49]. Opisane są ILs zawierające kation, w którym ładunek dodatni jest zlokalizowany na atomie azotu, fosforu, siarki lub tlenu. Na tej podstawie dokonano podziału na amoniowe, fosfoniowe, sulfoniowe i oksoniowe ciecze jonowe. Dotychczas najlepiej opisane są amoniowe, zaś najmniej znane pozostają oksoniowe, z których znaczna część jest metastabilna [50]. Istotę ogólnego podziału ze względu na rodzaj atomu obdarzonego ładunkiem dodatnim przedstawiono na Rysunku 3.



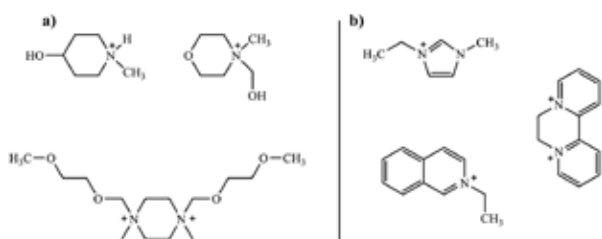
Rys. 3. Podział kationów

Kation może zawierać jeden lub kilka obdarzonych ładunkiem dodatnim atomów [51]. Przykładem wielordzeniowych amoniowych cieczi jonowych są trojczki (ang. *trigeminal tricationic ionic liquids*), kationy, w których występują trzy obdarzone ładunkiem dodatnim atomy azotu. ILs o takiej strukturze (Rys. 4) można otrzymać m.in. na drodze chlorometylowania gliceryny, a następnie reakcji czwartorzędowania i wymiany [52].



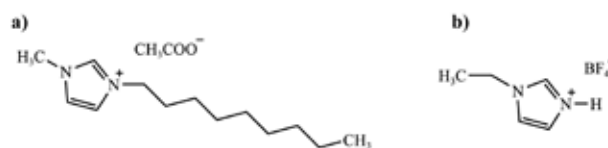
Rys. 4. Struktury imidazoliowych i pirydyniowych trojczków

O klasyfikacji kationu decydują również subtelniejsze różnice w strukturze. Obdarzony ładunkiem dodatnim atom może posiadać odrębne, niepołączone wzajemnie podstawniki alkilowe, co warunkuje znaczną różnorodność konformacji takiego kationu i bezpośrednio wpływa na jego właściwości fizykochemiczne [53]. Kationy takie określa się mianem alifatycznych. Przeciwnieństwem ich są kationy heterocykliczne, w których obdarzony ładunkiem atom stanowi jeden z elementów ugrupowania cyklicznego lub policyklicznego o pierścieniach skondensowanych. Wśród heterocyklicznych kationów amoniowych można wyróżnić dwa podtypy struktur w zależności od hybrydyzacji obdarzonego ładunkiem atomu azotu. Na podstawie tego kryterium, kationy heterocykliczne można podzielić na kationy zawierające heteroatom o hybrydyzacji sp^2 (kationy heterocykliczne aromatyczne), bądź o hybrydyzacji sp^3 (kationy heterocykliczne niearomatyczne). Przykładowe struktury zestawiono na Rysunku 5.



Rys. 5. Kationy heterocykliczne niearomatyczne (a) i aromatyczne (b)

Niezależnie od rodzaju pierwiastka, na którego atomie umiejscowiony jest ładunek dodatni w strukturze kationu, wyróżnia się następujące kryterium podziału. Jeśli atom obdarzony ładunkiem dodatnim jest związany chemicznie z co najmniej jednym atomem wodoru, sole zawierające kation o takiej strukturze określa się mianem protonowych cieczi jonowych (ang. *protic ionic liquids*, PILs) [54]. Obecność atomu wodoru przy atomie centralnym kationu prowadzi do utworzenia sieci silnych supramolekularnych wiązań wodorowych, których obecność jest cechą charakterystyczną dla PILs [55]. Jeśli natomiast obdarzony ładunkiem dodatnim atom nie jest połączony z żadnym atomem wodoru, czyli ma maksymalną rzędowość, to taką ciecz jonową określa się mianem aprotonowej (ang. *aprotic ionic liquid*, AIL) [56]. Przykładowe aprotonowe i protonowe ILs przedstawiono na Rysunku 6.



Rys. 6. Przykładowa struktura AIL (a) i PIL (b)

ILs są silnie zróżnicowane pod względem właściwości fizykochemicznych czy biologicznych, z których wynika jeszcze szerszy wachlarz potencjalnych zastosowań. Uwzględniając projektowalność ILs, w 2007 r. stworzono ogólne, a zarazem użyteczne kryterium. Podzielono istniejące ILs na trzy generacje (Rys. 7) w zależności od tego, jaki typ właściwości zapewniają struktury kationu i anionu [57]. Kolejność generacji jest zgodna z historią „ewolucji” i badań nad ILs.

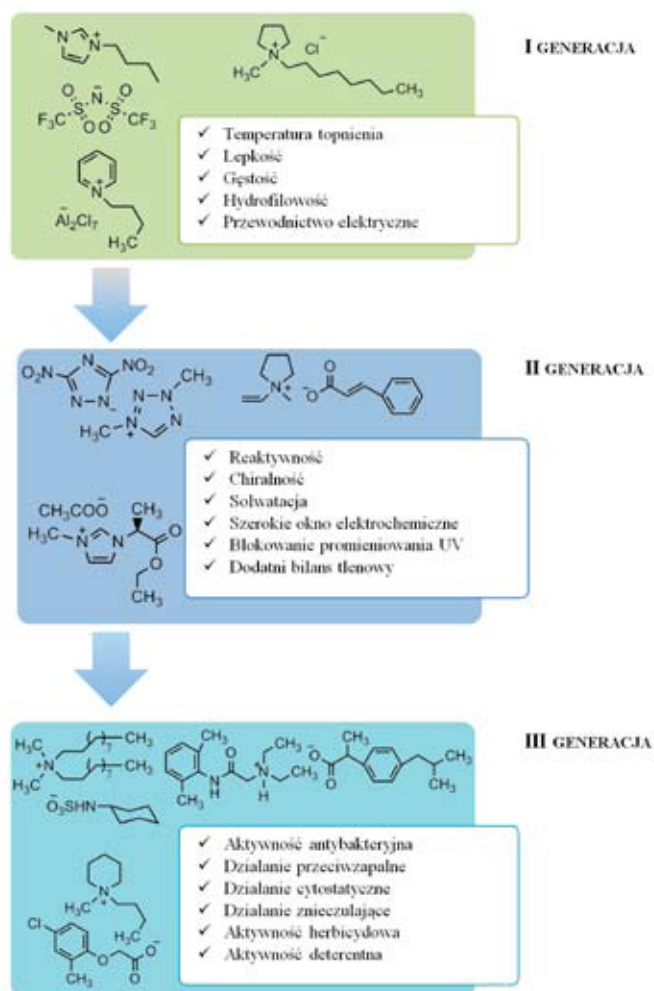
Do I generacji zalicza się ILs, w których struktury kationu i anionu dobierano celem otrzymania produktu o określonych właściwościach fizycznych. Szczególne znaczenie ma wpływ struktur kationu lub anionu na przewodnictwo elektryczne, co przekłada się na konkretne ich zastosowanie w roli elektrolitów [58]. Jony ILs I generacji dobierano również celem otrzymania określonych wartości temperatury topnienia, gęstości, lepkości, stabilności termicznej, hydrofilowości lub współczynnika refrakcji [57].

O użyteczności cieczi jonowych II generacji stanowią zarówno odpowiednie parametry fizyczne, jak i ich właściwości chemiczne. Do tych ostatnich zalicza się odpowiednia reaktywność, chiralność [59] oraz zdolność do solwatowania oraz ekstrakowania różnorodnych substancji chemicznych [22]. W tej grupie są ciecze jonowe TSILs, energetyczne ILs [28] oraz katalizatory reakcji chemicznych [18, 60].

Dynamicznie powiększający się stan wiedzy o ILs, zaowocował na początku XXI w. powstaniem III generacji cieczi jonowych. Należą do niej związki posiadające określoną aktywność biologiczną obok wybranych właściwości fizykochemicznych. Jednymi z pierwszych ILs III generacji są sole o silnym działaniu bakterioobójczym [61]. Jony stosowanych farmaceutyków są źródłem zarówno kationów, jak i anionów ILs III generacji, działających m.in. przeciwbólowo czy przeciwzapalnie [57, 62]. Do tej generacji zaliczane są również środki ochrony roślin, w tym m.in. protonowe pochodne triazoli wykazujące aktywność grzybobójczą [63] oraz herbicydowe ciecze jonowe (ang. *herbicidal ionic liquids*, HILs), m.in. pochodne fenoksykwasów wykazujące selektywną aktywność chwastobójczą wobec roślin dwuliściennych [64].

Aktywność biologiczną mogą wykazywać zarówno kationy, jak i aniony; możliwa jest więc synteza wielofunkcyjnych ILs III generacji [65]. Dotychczas opisane są HILs z anionami następujących herbicydów: 2,4-D [66, 67], MCPA [64, 68], MCPP [69], MCPB [70], dikamba [71, 72], fomesafen [73], glifosat [74], kłopyralid [75], metsulfuron metylu [76] oraz bentazon [77].

W literaturze pojawiają się określenia charakteryzujące oryginalne cechy ILs, takie jak: energetyczne [28], słodkie [78], chiralne [57, 79], herbicydowe [64], czy barwne [80]. Spektrum zastosowań ILs jest tak duże, że należy się spodziewać pojawiania się nowych określeń.



Rys. 7. Generacje cieczy jonowych

Podsumowanie

Ciecze jonowe nie są już sensacją naukową, lecz obiektem intensywnych badań naukowych, zarówno środowisk akademickich, instytutów badawczych, jak i jednostek przemysłowych. Najczęściej syntezowane ILs są nowymi związkami, nieposiadającymi CAS RN (ang. *The Chemical Abstracts Service Registry Number*). Jako źródło kationów, czy anionów, często wykorzystuje się znane i szeroko stosowane związki chemiczne. Tym sposobem okres „życia” wielu użytecznych związków organicznych, często trudnych do zastąpienia, aczkolwiek niebezpiecznych dla środowiska, zostaje przedłużony, przy jednoczesnej eliminacji niepożądanych właściwości.

ILs, to związki wielofunkcyjne – kombinacja kation-anion pozwala na syntezowanie ILs, które skutecznie mogą zastąpić preparaty składające się z kilku związków. W przypadku zastosowania IL, środowisko naturalne zostaje obciążone tylko jednym związkiem chemicznym, w miejsce wcześniej wprowadzanych kilku związków – składników preparatu handlowego.

Pracując z ILs mamy zagwarantowany duży sukces, zarówno naukowy, jak i technologiczny. Pożądany wynik wymaga jednak cierpliwości i dobrze zorganizowanego warsztatu badawczego. Wskazana jest również współpraca pomiędzy zespołami badawczymi z różnych dziedzin, począwszy od chemii organicznej, przez elektrochemię, fizykochemię, analitykę i skończywszy na technologii.

Praca finansowana z działalności statutowej 03/32/DSPB/0608 realizowanej na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej.

Literatura

1. Burczyk B.: *Zielona chemia Zarys*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2014.
2. Anastas P. T., Warner J. C.: *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford University Press, Oxford, New York 1998.

3. Rogers R. D., Seddon K. R.: *ACS Symposium Series 818*, American Chemical Society. Materiały konferencyjne 2002.
4. Wasserscheid P., Welton T.: *Ionic Liquids in Synthesis*. Secod Ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
5. Huddleston J. G., Visser A. E., Reichert W. M., Willauer H. D., Broker G. A., Rogers R. D.: *Green Chem.* 2001, 3, 156–164.
6. Gorke J., Srienc F., Kazlauskas R.: *Biotechnol. Bioprocess Eng.* 2010, 15, 40–53.
7. Wilkes J. S.: *Green Chem.* 2002, 4, 73–80.
8. Gabriel S., Weiner J.: *Ueber einige Abkömmlinge des Propylamins*. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1888, 21, 2669–2679.
9. Walden P.: *Bull. Russian Acad. Sci.* 1914, 8, 405–422.
10. Everts S.: *Chem. Eng. News* 2013, 91, 28–29.
11. Schall C.: *Z. Elektrochem.* 1908, 14, 397–405.
12. Yoke J. T., Weiss J. F., Tollin G.: *Inorg. Chem.* 1963, 2, 1210–1216.
13. Hurley F. H.: patent nr 4446331, US 1948; Wier T. P. Jr., Hurley F. H.: patent 4446349 US 1948; Wier T. P. Jr.: patent 4446350, US 1948.
14. King L. A., Brown A. D., Frayer F. H.: *Proceedings OAR Research Applications Conference*. 1968, J-1–J-16.
15. Koch V. R., Miller L. L., Osteryoung R. A.: *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 5277–5284.
16. Gale R. J., Gilbert B., Osteryoung R. A.: *Inorg. Chem.* 1978, 17, 2728–2729.
17. Wilkes J. S., Levisky J. A., Wilson R. A., Hussey C. L.: *Inorg. Chem.* 1982, 21, 1263–1264.
18. Boon J. A., Levisky J. A., Pflug J. L., Wilkes J. S.: *J. Org. Chem.* 1986, 51, 480–483.
19. Wilkes J. S., Zaworotko M. J.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1992, 965–967.
20. Freemantle M.: *Chem. Eng. News* 1998, 76, 32–37.
21. Davis J. H. Jr.: *Chem. Lett.* 2004, 33, 1072–1077.
22. Holbrey J. D., Seddon K. R.: *Clean Prod. Proc.* 1999, 1, 223–236.
23. Chiappe C., Pieraccini D.: *J. Phys. Org. Chem.* 2005, 18, 275–297.
24. Plechkova N. V., Seddon K. R.: *Chem. Soc. Rev.* 2008, 37, 123–150.
25. Earle M. J., Esperança J. M. S. S., Gilela M. A., Canongia Lopes J. N., Rebelo L. P. N., Seddon K. R., Widegren J. A.: *Nature* 2006, 439, 831–834.
26. Ludwig R.: *Water: Angew. Chem., Int. Ed.* 2001, 40, 1808–1827.
27. Smiglak M., Reichert W. M., Holbrey J. D., Wilkes J. S., Sun L., Thrasher J. S., Kirichenko K., Singh S., Katritzky A. R., Rogers R. D.: *Chem. Commun.* 2006, 2554–2556.
28. Katritzky A. R., Singh S., Kirichenko K., Holbrey J. D., Smiglak M., Reichert W. M., Rogers R. D.: *Chem. Commun.* 2005, 868–870.
29. Noda A., Hayamizu K., Watanabe M.: *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 4603–4610.
30. Olivier-Bourbigou H., Magna L., Morvan D.: *Appl. Catal. A* 2010, 373, 1–56.
31. Gorska B., Timperman L., Anouti M., Pernak J., Béguin F.: *RSC Adv.* 2016, 6, 55144–55158.
32. Swatoski R. P., Spear S. K., Holbrey J. D., Rogers R. D.: *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 4974–4975.
33. McCrary, Parker D., R. D. Rogers: *Chem. Comm.* 2013, 49, 6011–6014.
34. Smiglak M., Metlen A., Rogers R. D.: *Acc. Chem. Res.* 2007, 40, 1182–1192.
35. Pernak J., Kordala R., Markiewicz B., Walkiewicz F., Popławski M., Fabiańska A., Jankowski S., Łożyński M.: *RSC Adv.* 2012, 2, 8429–8438.
36. Pernak A., Iwanik K., Majewski P., Grzymisławski M., Pernak J.: *Acta Histochem.* 2005, 107, 2, 149–156.
37. Pernak J., Nawrot J., Kot M., Markiewicz B., Niemczak M.: *RSC Adv.* 2013, 25019–25029.
38. Pernak J., Walkiewicz F., Maciejewska M., Zaborski M.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010, 49, 5012–5017.
39. Fukaya Y., Lizuka Y., Sekikawa K. Ohno H.: *Green Chem.* 2007, 9, 1155–1157.
40. Pernak J., Łęgosz B., Walkiewicz F., Klejdysz T., Borkowski A., Chrzanowski Ł.: *RSC Adv.* 2015, 5, 65471–65480.
41. Cybulski J., Wiśniewska A., Kulig-Adamiak A., Dąbrowski Z., Praczyk T., Michalczuk A., Walkiewicz F., Materna K., Pernak J.: *Tetrahedron Lett.* 2011, 52, 1325–1328.
42. Pernak J., Czerniak K., Biedziak A., Marcinkowska K., Praczyk T., Erfurt K., Chrobok A.: *RSC Adv.*, 2016, 6(58), 52781–52789.
43. Pernak J., Niemczak M., Chrzanowski Ł., Ławniczak Ł., Fochtmann P., Marcinkowska K., Praczyk T.: *Chem. Eur. J.* 2016, 22, 12012–12021.
44. Dupont J., Suarez P. A. Z., DeSouza R. F., Burrow R. A., Kintzinger J. P.: *Chem. Eur. J.* 2000, 6, 2377–2381.
45. Consorti C. S., Suarez P. A. Z., DeSouza R. F., Burrow R. A., Farrar D. H., Lough A. J., Loh W., da Silva L. H. M., Dupont J.: *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 4341–4349.
46. Hunt P. A., Ashworth C. R., Matthew R. P.: *Chem. Soc. Rev.* 2015, 44, 1257–1288.
47. Hayes R., Warr G. G., Atkin R.: *Chem. Rev.* 2015, 115, 6357–6426.

48. Raju S. G., Balasubramanian S.: J. Phys. Chem. B 2010, 114, 6455–6463.
49. Rocha M. A. A., Neves C. M. S. S., Freire M. G., Russina O., Triolo A., Coutinho J. A. P., Santos L. M. N. B. F.: J. Phys. Chem. B 2013, 117, 10889–10897.
50. Pernak J., Świerczyńska A., Kot M., Walkiewicz F., Maciejewski H.: Tetrahedron Lett. 2011, 52, 4342–4345.
51. D'Anna F., Noto R.: Eur. J. Org. Chem. 2014, 2014, 4201–4223.
52. Pernak J., Skrzypczak A., Lota G., Frąckowiak E.: Chem. Eur. J. 2007, 13, 3106–3112.
53. Kashyap H. K., Santos C. S., Murthy N. S., Hettige J. J., Kerr K., Ramati S., Gwon J., Gohdo M., Lall-Ramnarine S. I., Wishart J. F., Margulis C. J., Castner E. W.: J. Phys. Chem. B 2013, 117, 15328–15337.
54. Pernak J., Goc I., Fojutowski A.: Holzforschung 2005, 59, 473–475.
55. Greaves T. L., Drummond C. J.: Chem. Rev. 2008, 108, 206–237.
56. Macfarlane D. R., Forsyth M.: Adv. Mater. 2001, 13, 957–966.
57. Hough W. L., Smiglak M., Rodriguez H., Swatloski R. P., Spear S. K., Daly D. T., Pernak J., Grisel J. E., Carliss R. D., Soutullo M. D., Davis J. H. Jr., Rogers R. D.: New J. Chem. 2007, 31, 1429–1436.
58. Lewandowski A., Świdarska-Mocek A.: J. Power Sources, 2009, 194, 601–609.
59. Roszak R., Trzeciak A. M., Pernak J., Borucka N.: Appl. Catal. A: Gen. 2011, 409–410, 148–155.
60. Erfurt K., Wandzik I., Walczak K., Matuszek K., Chrobok A.: Green Chem. 2014, 16, 3508–3514.
61. Pernak J., Sobaszekiewicz K., Mirska I.: Green Chem. 2003, 5, 52–56.
62. Shamshina J. L., Kelley S. P., Gurau G., Rogers R. D.: Nature 2015, 528, 188–189.
63. Pernak J., Markiewicz B., Łęgosz B., Walkiewicz F., Gwiazdowski R., Praczyk T.: RSC Adv. 2015, 5, 9695–9702.
64. Pernak J., Syguda A., Janiszewska D., Materna K., Praczyk T.: Tetrahedron 2011, 67, 4838–4844.
65. Pernak J., Niemczak M., Zakrocka K., Praczyk T.: Tetrahedron 2013, 69, 8132–8136.
66. Praczyk T., Kardasz P., Jakubiak E., Syguda A., Materna K., Pernak J.: Weed Sci. 2012, 60, 189–192.
67. Pernak J., Syguda A., Materna K., Janus E., Kardasz P., Praczyk T.: Tetrahedron 2012, 68, 4267–4273.
68. Kordala-Markiewicz R., Rodak H., Markiewicz B., Walkiewicz F., Sznajdrowska A., Materna K., Marcinkowska K., Praczyk T., Pernak J.: Tetrahedron 2014, 70, 4784–4789.
69. Pernak J., Czerniak K., Niemczak M., Chrzanowski Ł., Ławniczak Ł., Fochtman P., Marcinkowska K., Praczyk T.: New J. Chem. 2015, 39, 5715–5724.
70. Pernak J., Niemczak M., Materna K., Żelechowski K., Marcinkowska K., Praczyk T.: RSC Adv. 2016, 6, 7330–7338.
71. Cojocar O. A., Shamshina J. L., Gurau G., Syguda A., Praczyk T., Pernak J., Rogers R. D.: Green Chem. 2013, 15, 2110–2120.
72. Ławniczak Ł., Syguda A., Borkowski A., Cyplik P., Marcinkowska K., Praczyk T., Chrzanowski Ł., Pernak J.: Sci. Total Environ. 2016, 563–564, 247–255.
73. Ding G., Liu Y., Wang B., Punyapitak D., Guo M., Duan Y., Li J., Cao Y.: New J. Chem. 2014, 38, 5590–5596.
74. Pernak J., Niemczak M., Giszter R., Shamshina J. L., Gurau G., Cojocar O. A., Praczyk T., Marcinkowska K., Rogers R. D.: Sustainable Chem. Eng. 2014, 2, 2845–2851.
75. Zhu J., Ding G., Liu Y., Wang B., Zhang W., Guo M., Geng Q., Cao Y.: Chem. Eng. J. 2015, 279, 472–477.
76. Pernak J., Niemczak M., Shamshina J. L., Gurau G., Głowacki G., Praczyk T., Marcinkowska K., Rogers R. D.: J. Agric. Food Chem. 2015, 63, 3357–3366.
77. Wang B., Ding G., Zhu J., Zhang W., Guo M., Geng Q., Gou D., Cao Y.: Tetrahedron 2015, 71, 7860–7864.
78. Pernak J., Wasieński K., Praczyk T., Nawrot J., Cieniecka-Rosłonkiewicz A., Walkiewicz F., Materna K.: Sci. China Chem. 2012, 55, 1532–1541.
79. Feder-Kubis J., Kubicki M., Pernak J.: Tetrahedron Asymmetry 2010, 21, 2700–2718.
80. Pernak J., Świerczyńska A., Walkiewicz F., Krystkowiak E., Maciejewski A.: J. Brazil. Chem. Soc. 2009, 47, 839–845.

Prof. dr hab. inż. Juliusz PERNAK, absolwent Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Śląskiej. Od 1971 r. do dziś zatrudniony w Politechnice Poznańskiej na Wydziale Technologii Chemicznej na stanowisku prof. zw. Szczegóły na stronie www.juliusz.pernak.com.pl, e-mail: juliusz.pernak@put.poznan.pl, tel.: (61)6653682

Mgr inż. Tomasz RZEMIENIECKI ukończył studia o specjalności Technologia Organiczna na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej (2015). Obecnie jest słuchaczem I roku studiów doktoranckich na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej. Specjalność – technologia chemiczna organiczna. e-mail: tomasz.m.rzemieniecki@doctorate.put.poznan.pl, tel.: (61)6653541

Dr hab. inż. Katarzyna MATERNA uzyskała stopień doktora nauk chemicznych w zakresie technologii chemicznej na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej (2002). W 2016 r. – stopień doktora habilitowanego. Zatrudniona jest w Instytucie Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Poznańskiej. Zainteresowania naukowe: związki powierzchniowo czynne, aktywność powierzchniowa, procesy separacji. e-mail: katarzyna.materna@put.poznan.pl, tel.: (61)6653684

Aktualności z firm

News from the Companies

Dokończenie ze strony 470

ZMIANY PERSONALNE

Profesor Aleksander Nawrat zastępcą dyrektora NCBR

Prof. Aleksander Nawrat, nowy zastępcą dyrektora NCBR, jest ekspertem w dziedzinie badań i rozwoju dla nauki, przemysłu zbrojeniowego oraz agencji rządowych. Autor lub współautor kilkunastu zgłoszeń patentowych, wzorów przemysłowych, ponad 170 prac i publikacji naukowych oraz recenzent wielu renomowanych czasopism zagranicznych. Za swoją dotychczasową pracę uzyskał szereg odznaczeń państwowych, jest laureatem wielu nagród krajowych oraz międzynarodowych. W swojej dotychczasowej karierze, oprócz prowadzenia zajęć dydaktycznych na wyższych uczelniach

w Polsce i za granicą, zasiadał również w zarządach firm prywatnych oraz spółek Skarbu Państwa. Aktywnie uczestniczył w działalności biznesowej, zajmował się komercjalizacją badań naukowych oraz wspierał rozwój startupów. Koncentrował się głównie na projektowaniu nowych technologii dla sektora bezpieczeństwa i obronności państwa oraz sektora cywilnego. Był członkiem Rady Narodowego Centrum Badań i Rozwoju oraz członkiem Komisji ds. Programów Strategicznych. Wielokrotny kierownik projektów strategicznych realizowanych dla firm prywatnych oraz państwowych, finansowanych przez Unię Europejską. Obecnie przewodniczy jednemu z największych programów strategicznych Narodowego Centrum Badań i Rozwoju. (kk)

(<http://www.ncbir.pl/>, 27.08.2016)

Dokończenie na stronie 480