

## AMINOKWASOWE CIECZE JONOWE

### AMINO ACID IONIC LIQUIDS

**Justyna Samaszko-Fiertek\*, Kamila Sowińska,  
Barbara Dmochowska, Rafał Ślusarz, Janusz Madaj**

*Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii, Pracownia Chemii Cukrów,  
ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk  
\*e-mail: j.samaszko-fiertek@ug.edu.pl*


---

Abstract  
Wykaz stosowanych skrótów  
Wprowadzenie  
1. Ciecze jonowe  
    1.1. Właściwości  
    1.2. Budowa  
2. Aminokwasowe ciecze jonowe  
    2.1. Właściwości  
    2.2. Zastosowanie  
    2.3. Otrzymywanie  
    2.4. Anionowe aminokwasy  
    2.5. Kationowe aminokwasy  
Uwagi końcowe  
Podziękowania  
Piśmiennictwo cytowane

---

**Dr Justyna Samaszko-Fiertek** w roku 2004 ukończyła Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego w Gdańsku. Stopień doktora nauk chemicznych uzyskała w roku 2010. Jest adiunktem w Pracowni Chemii Cukrów na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Tematyka badawcza: badania mechanizmu oddziaływania wankomycyny ze ścianą komórkową bakterii Gram-dodatnich, opracowanie metod syntezy nowych pochodnych antybiotyków glikopeptydowych.




 <https://orcid.org/0000-0003-0629-9579>

**Kamila Sowińska** w roku 2019 ukończyła studia I stopnia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego w Gdańsku.


**Dr Barbara Dmochowska** w roku 1994 ukończyła Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego w Gdańsku. Jest adiunktem w Pracowni Chemii Cukrów na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Tematyka badawcza: tworzenie czwartorzędowych soli N-D-glikoamoniowych i alditoloamoniowych z udziałem amin o potencjalnych właściwościach biologicznych.



 <https://orcid.org/0000-0002-7760-8482>


**Dr Rafał Ślusarz** ukończył studia chemiczne na Uniwersytecie Gdańskim. Także na Wydziale Chemii UG, w 2004 roku uzyskał stopień doktora nauk chemicznych, po obronie rozprawy pt. „Symulowanie dynamiką molekularną blokowania i aktywacji receptorów sprzężonych z białkiem G”. Obecnie zajmuje się badaniem zmian konformacyjnych układów cukrowych i glikoproteinowych podczas swoistego oddziaływania z fragmentami konstrukcyjnymi komórek bakteryjnych oraz enzymami organizmów wyższych metodami modelowania molekularnego. Jego warsztat pracy obejmuje dynamikę molekularną, analizę statystyczną, optymalizację, dokowania oraz badanie oddziaływań międzycząsteczkowych



 <https://orcid.org/0000-0003-3335-9047>

**Dr hab. Janusz Madaj**, profesor Uniwersytetu Gdańskiego, ukończył studia chemiczne na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego w roku 1989. W tym samym roku podjął pracę w Zakładzie Chemii Cukrów UG. Stopień doktora nauk chemicznych uzyskał w roku 1995. W latach 1997-8 odbył staż naukowy w Case Western Reserved University w Cleveland, Ohio USA w grupie profesora Vincenta M. Monnier. W roku 2004 uzyskał stopień doktora habilitowanego nauk chemicznych po przedstawieniu rozprawy na temat: „Badania dróg tworzenia i przemian wybranych związków cukrowych”. Jego aktualne zainteresowania naukowe skupiają się na chemii organicznej ze szczególnym uwzględnieniem chemii węglowodanów. Ostatnio swoje prace koncentruje na badaniach mechanizmu oddziaływania wankomycyny ze ścianą komórkową bakterii Gram-dodatnich oraz wpływem na to oddziaływanie fragmentów cukrowych.



 <https://orcid.org/0000-0002-8775-8951>

---

**ABSTRACT**

Ionic liquids (IL) are defined as compounds consisting only of ions with a melting point below 100°C. [1,2,4]. The first obtained ionic liquid was ethylammonium nitrate synthesized in 1914 by Paul Walden as a result of the protonation of ethylamine with nitric acid [4].

New group of IL are amino acid ionic liquids. They are non-toxic and bio-renewable ionic liquids of natural origin. The amino acids contain at least two functional groups, an amino group and a carboxyl group, which makes them both cationic and anionic in the amino acid ionic liquid. Amino acid ionic liquids attract more and more attention in the field of catalysis, as solvents in chemical transformations and cellulose solvents due to low production costs and their biodegradable. Compounds based on imidazolium, phosphonium, ammonium and choline ionic liquids found a wide application in biological sciences, modern chemistry and materials science [10]. One of their biggest advantages is the ability to absorb CO<sub>2</sub> (especially their amino acid derivatives), which increases the chance of eliminating carbon dioxide from the environment. Amino acid ionic liquids have also found application in the field of catalysis.

Keywords: ionic liquids, choline ionic liquids, amino acid ionic liquids

Słowa kluczowe: ciecze jonowe, cholinowe ciecze jonowe, aminokwasowe ciecze jonowe

---

---

**WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW**

AA	– aminokwas (ang. <i>amino acid</i> )
AAIL	– aminokwasowe ciecze jonowe (ang. <i>amino acid ionic liquids</i> )
ChoAA-IL	– cholinowe ciecze jonowe (ang. <i>choline amino acid ionic liquids</i> )
IL	– ciecze jonowe (ang. <i>ionic liquids</i> )
TFA	– kwas trifluorooctowy (ang. <i>trifluoroacetic acid</i> )
TfOH	– kwas trifluorometanosulfonowy (ang. <i>trifluoromethanesulfonic acid</i> )

## WPROWADZENIE

Ciecze jonowe (IL) wzbudzają od wielu lat duże zainteresowanie wśród naukowców, ze względu na potencjał jaki za sobą niosą. Szczególnie ważną cechą powinna być ich biodegradowalność oraz nietoksyczność. Pochodne IL oparte na aminokwasach są pochodzenia naturalnego, co sprawia, że synteza ich powinna odznaczać się niskim kosztem. Ciecze jonowe stanowią alternatywę dla powszechnie używanych rozpuszczalników. Okazuje się, że znalazły zastosowanie jako substancje pomocnicze do wprowadzania słabo rozpuszczalnych leków - zwiększając tym samym ich przyswajalność oraz wchłanianie.

### 1. CIECZE JONOWE

#### 1.1. WŁAŚCIWOŚCI

Ciecze jonowe definiuje się jako związki o temperaturze topnienia poniżej 100°C składające się wyłącznie z jonów. Inne określenia stosowane w literaturze opisujące ten rodzaj związków to stop jonowy, stopiona sól, ciekły elektrolit, szkło jonowe, ciekła sól oraz rozpuszczalnik przyszłości [1].

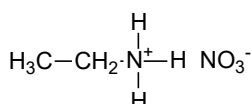
Opisywane związki są polarne, niepalne, nielotne (wykazują niską prężność par w temperaturze 25°C), stabilne w kontakcie z wodą oraz na powietrzu, nierozpuszczalne (hydrofobowe ciecze jonowe) lub rozpuszczalne w wodzie (hydrofilowe ciecze jonowe) [1-3]. Ich temperatura wrzenia osiąga wartości powyżej 350°C, dzięki czemu charakteryzują się wysoką stabilnością termiczną [2]. Ciekłe sole przewodzą prąd oraz posiadają dużą pojemność cieplną. Wykazują się gęstością powyżej 1 g/cm<sup>3</sup> [3]. Wykorzystywane są jako rozpuszczalniki dla katalizatorów, głównie kompleksów metali przejściowych, związków nieorganicznych, związków organicznych (alkoholi, acetonu, chloroformu, octanu etylu) oraz enzymów [2-4].

Ciekłe elektrolity są dobrym zamiennikiem formaliny, ponieważ utrwalają tkanki miękkie. Stosowane są jako konserwanty w papiernictwie. Wykazują aktywność wobec grzybów i bakterii [3].

Większość cieczy jonowych, ze względu na swoje właściwości (niepalność, nielotność), nazywanych jest zielonymi substancjami chemicznymi. Istnieją jednak takie, które są łatwopalne oraz toksyczne. Uwalnianie ich do środowiska powoduje zanieczyszczenie gleby oraz wody [1].

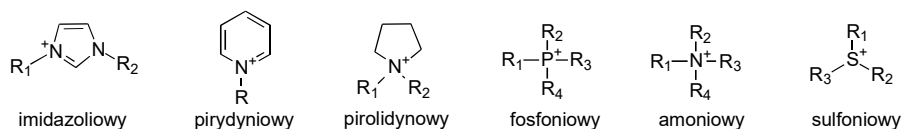
## 1.2. BUDOWA I PODZIAŁ

Pierwszą otrzymaną cieczą jonową był azotan etyloamoniowy zsyntetyzowany w 1914 roku przez Paula Waldena w wyniku reakcji protonowania etyloaminy kwasem azotowym. Temperatura topnienia powstałego produktu wynosiła 12°C [3].

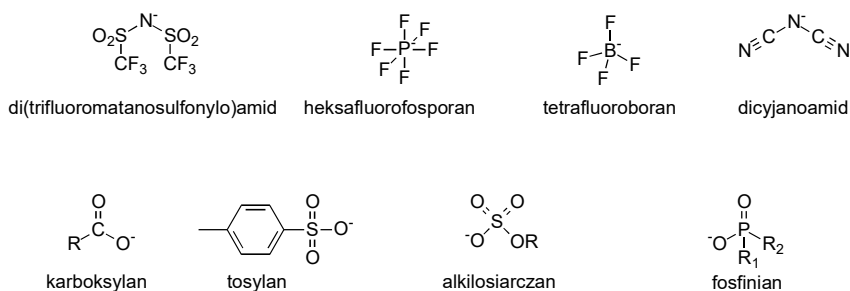


Rysunek 1. Struktura azotanu etyloamoniowego [3]  
Figure 1. The structure of ethylammonium nitrate [3]

Ciecze jonowe to sole składające się z organicznego kationu, który ze względu na swoją budowę jest duży i niesymetryczny oraz nieorganicznego lub organicznego anionu [3]. Możliwość licznych kombinacji kationów [5] i anionów [6] sprawia, że są one określane jako „projektowalne chemikalia”. Odpowiednia kombinacja dostępnych anionów i kationów może doprowadzić do sformułowania ponad 1012 rodzajów cieczy jonowych [1].



Rysunek 2. Popularne kationy cieczy jonowych [5]  
Figure 2. Popular cations of ionic liquids [5]



Rysunek 3. Popularne organiczne i nieorganiczne aniony cieczy jonowych [6]  
Figure 3. Popular organic and inorganic anions of ionic liquids [6]

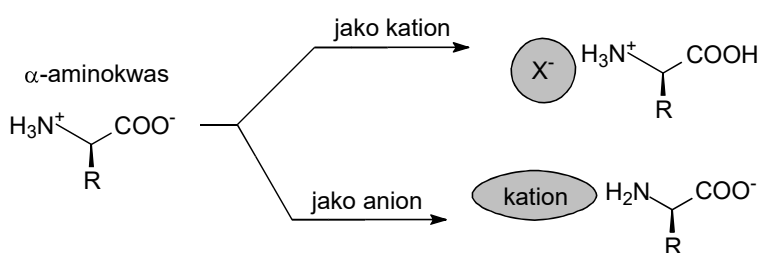
Ciecze jonowe można podzielić na cztery główne grupy:

- protonowe ciecze jonowe,
- ciecze jonowe w temperaturze pokojowej,
- ciecze jonowe o specjalnych zastosowaniach,
- ciecze jonowe wykorzystywane do syntezy selektywnych, ciekłych membran i sensorów.

## 2. AMINOKWASOWE CIECZE JONOWE

### 2.1. WŁAŚCIWOŚCI

Aminokwasowe ciecze jonowe to nowa grupa nietoksycznych i biodegradowalnych ciekłych jonowych. Aminokwasy zawierają co najmniej dwie grupy funkcyjne, grupę aminową i grupę karboksylową, co sprawia, że mogą być zarówno kationem jak i anionem w aminokwasowej cieczy jonowej (Rys. 4). Właściwości ich zależą od grup funkcyjnych w łańcuchach bocznych użytych aminokwasów.



Rysunek 4. Kationowa i anionowa forma aminokwasu [7]

Figure 4. Cationic and anionic form of the amino acid [7]

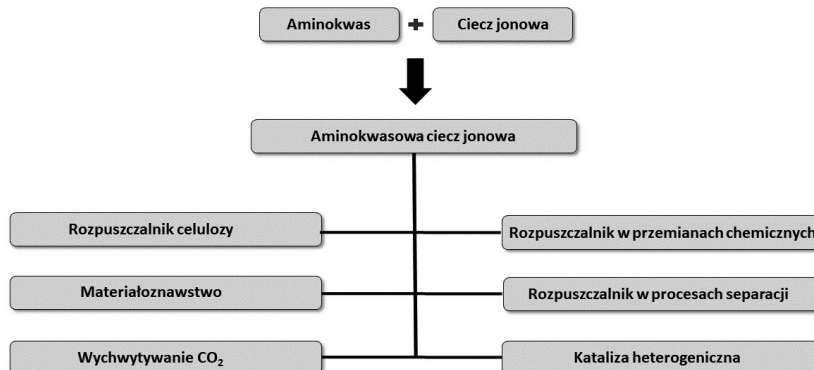
Opisywane związki występują w stanie ciekłym w temperaturze pokojowej. Ich temperatura zeszklenia maleje wraz ze wzrostem długości łańcucha bocznego [1]. Temperatura topnienia, zeszklenia oraz lepkość wzrastają wtedy, gdy aminokwas zawiera pierścień aromatyczny lub grupę wiążącą proton [8]. Charakteryzują się wyższą stabilnością termiczną w porównaniu z powszechnie wykorzystywanymi cieczami jonowymi, dzięki międzycząsteczkowej sile przyciągania *van der Waalsa* i międzycząsteczkowym wiązaniom wodorowym. Wysoka stabilność termiczna pozwala na ich zastosowanie w reakcjach wysokotemperaturowych. Im krótszy łańcuch boczny aminokwasu tym większa stabilność termiczna aminokwasowej cieczy jonowej. W wyniku podwyższenia temperatury wykazują spadek gęstości, lepkości, współczynnika ogniotrwałości

oraz wzrost przewodności. Wykorzystywane są jako nietlote rozpuszczalniki w wielu reakcjach chemicznych zastępując tradycyjne rozpuszczalniki lotne [1].

## 2.2. ZASTOSOWANIE

Aminokwasowe ciecze jonowe przyciągają coraz większą uwagę w dziedzinie katalizy, jako rozpuszczalniki w przemianach chemicznych oraz rozpuszczalniki celulozy ze względu na niskie koszty produkcji oraz swoje biodegradowalne i nietoksyczne właściwości. Związki oparte na imidazoliowych, fosfoniowych, amonowych i cholinowych cieczach jonowych znalazły szerokie zastosowanie w naukach biologicznych, nowoczesnej chemii oraz materiałoznawstwie [1].

Związki powstające w wyniku syntezy aminokwasów z cieczami jonowymi stanowią rozpuszczalniki dla celulozy, kwasów nukleinowych, węglowodanów, dzięki międzycząsteczkowej sile przyciągania *van der Waalsa* oraz bardzo silnym międzycząsteczkowym wiązaniom wodorowym. Umożliwia to łatwe oddziaływanie z celulozą i innymi biologicznymi makrocząsteczkami i powoduje ich rozpuszczenie. Innym zastosowaniem jest wychwytywanie dwutlenku węgla, w celu ograniczenia emisji CO<sub>2</sub> do atmosfery [1].



Rysunek 5. Zastosowania aminokwasowych cieczy jonowych [1]

Figure 5. Applications of amino acid ionic liquids [1]

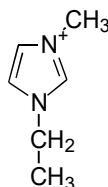
## 2.3. OTRZYMYWANIE

Synteza aminokwasowych cieczy jonowych została opisana przez dwóch chemików: Kenta Fukumoto i Hiroyuki Ohno. Polegała ona na połączeniu 20



naturalnych aminokwasów z kationem 1-etylo-3-metyloimidazoliowym [1] (Rys. 6).

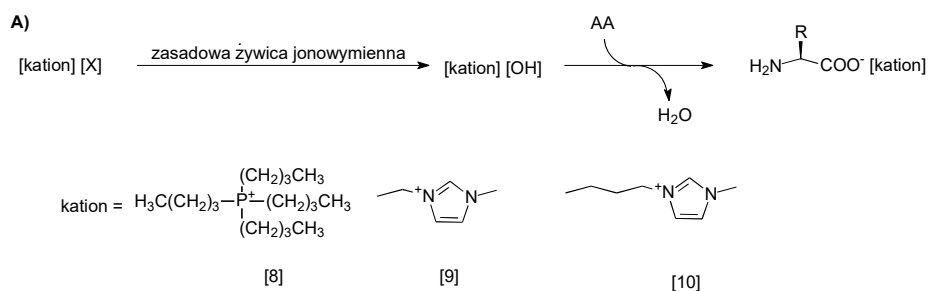
Powstałe aminokwasowe cieczy jonowe oparte na kationie 1-etylo-3-metyloimidazoliowym mogły rozpuszczać natywne aminokwasy i były rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych. Prowadzone nad tym typem związków badania wykazały, że właściwości takie jak przewodnictwo jonowe, mieszalność w rozpuszczalnikach organicznych oraz temperatura zeszklenia zależały od charakteru łańcuchów bocznych aminokwasów. Badane związki wykazały zmniejszoną lepkość oraz zachowały swoją chiralność po ich ogrzaniu do 150°C [1].



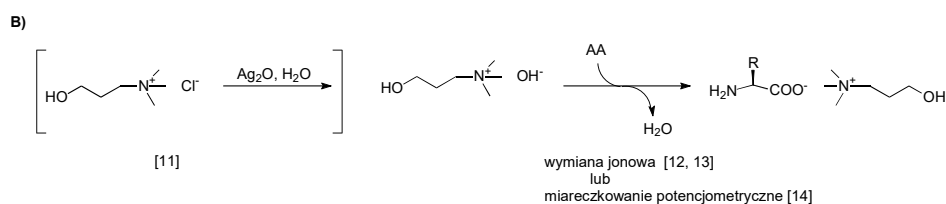
Rysunek 6. Struktura kationu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego [1]  
Figure 6. Structure of 1-ethyl-3-methylimidazolium cation [1]

#### 2.4. ANIONOWE AMINOKWASY

W 2005 roku udało się otrzymać po raz pierwszy anionowe aminokwasy. Dokonał tego Ohno wraz z współpracownikami [8]. Na rysunku 7 A przedstawiona została zaproponowana przez nich metoda otrzymywania AAiL. W pierwszym etapie miała miejsce zamiana cieczy jonowej w odpowiedni wodorotlenek, poprzez wymianę jonową, a następnie neutralizacja z wykorzystaniem aminokwasu w stosunku równomolowym [9].



X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, itd.

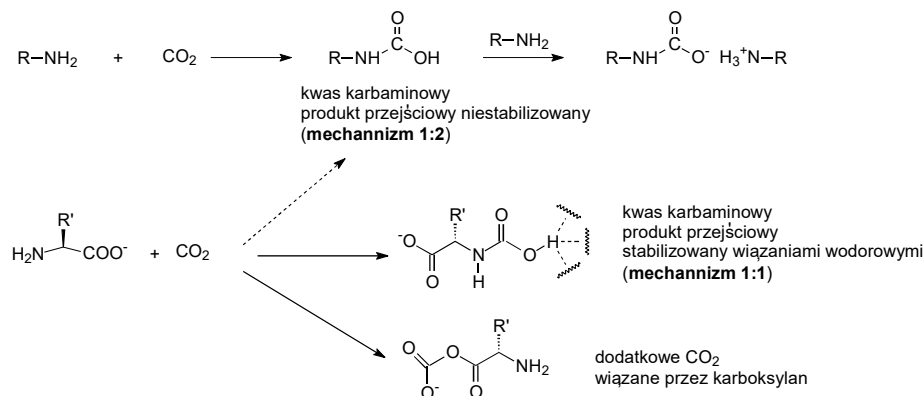


Rysunek 7. Przykład anionów występujących w cieczach jonowych pochodnych aminokwasowych [15]

Figure 7. An example of anions found in ionic amino acid derivative liquids [15]

Kolejna zaproponowana metoda (Rys. 7 B) otrzymywania pochodnych aminokwasowych cieczy jonowych była zaprezentowana w 2012 roku przez Liu i współpracowników [13]. Skupili oni swoją uwagę na uzyskaniu cholinowo-aminokwasowych cieczy jonowych (ChoAA-IL). ChoAA składa się zasadniczo z czwartorzędowej amoniowej kationocholiny i anionu aminokwasowego ( $\text{NH}_2\text{CH}(\text{R})\text{-COO}^-$ ) [13,16]. Związki tego typu mogą być otrzymane w wyniku wymiany jonowej [12] lub przy wykorzystaniu miareczkowania potencjometrycznego [14]. Otrzymane pochodne wykazują się różnorodnymi właściwościami. Znalazły zastosowanie jako katalizatory w reakcji Knoevenagela, a także badano ich zdolność do rozpuszczania biopolimerów takich, jak lignina czy celuloza w temperaturze  $90^\circ\text{C}$  w stężeniach poniżej  $140\text{ mg/g IL}$ . Pochodne [Cho][Gly] oraz [Cho][Pro] rozpuszczają ligninę i mogą być wykorzystywane jako smary pochodzenia biologicznego, chroniąc stal przed korozją [11,17,18].

W ostatnich latach prowadzone były prace nad zdolnością aminokwasowych cieczy jonowych do wiązania antropogenicznego dwutlenku węgla. W przemyśle technologicznym wykorzystywane są wodne roztwory amin [19], które posiadają zdolność absorpcji  $\text{CO}_2$  w sposób odwracalny. Przebadano również nieodnawialne ciecze jonowe z funkcjonalizowaną grupą aminową, dla których zdolność absorpcji  $\text{CO}_2$  wyniosła około  $0.5\text{ mol/mol}$ , zgodnie z zaproponowanym mechanizmem Rys. 8 z preferencyjną absorpcją 1:2. W zastosowaniu AAIL dostrzega się możliwość poprawy zdolności wiązania  $\text{CO}_2$ . Brennecke wraz z współpracownikami otrzymali w swoich badaniach równomolową absorpcję  $\text{CO}_2$  dla pochodnych proliniano-, metionino-fosfoniowych cieczy jonowych. Wiązanie dwutlenku węgla przebiega zgodnie z mechanizmem 1 : 1, który jest energetycznie faworyzowany [20]. Zgodnie z zaproponowanym mechanizmem powstaje kwas karbaminowy. Najlepsze wyniki uzyskane zostały dla pochodnej prolinowej, co mogło być spowodowane wystąpieniem międzycząsteczkowych wiązań wodorowych stabilizujących powstający kwas.



Rysunek 8. Proponowany mechanizm wiązania dwutlenku węgla [15]

Figure 8. Proposed carbon dioxide binding mechanism [15]

Grupa badawcza Riisagera w swojej pracy otrzymała cieczy jonowe, które zbudowane były z kationu tetraalkiloamoniowego oraz anionu aminokwasowego, posiadającego dodatkową grupę aminową w łańcuchu bocznym. Stwierdzono, że pochodna [N66614[Lys] posiadała zdolność związania CO<sub>2</sub> w temperaturze pokojowej 2,1 mol CO<sub>2</sub> na 1 mol cieczy jonowej [21].

## 2.5. KATIONOWE AMINOKWASY

Reakcja protonowania z wykorzystaniem silnych kwasów stanowi najprostszy sposób przekształcania aminokwasów w pochodne kationowe. W jej wyniku otrzymanych zostało wiele pochodnych cieczy jonowych (Rys. 9 A). Grupa badawcza Zhang przekształciła 20 aminokwasów w IL w reakcji z kwasami m.in. HNO<sub>3</sub>, TFA, HCl, TfOH, HClO<sub>4</sub>. [22, 23] Przy wykorzystaniu techniki potencjometrycznego miareczkowania ustalono, że wartości pKa dla otrzymanych pochodnych mieszczą się w przedziale 1,98-2,42, co sprawia, że związki te można określić mianem umiarkowanie mocnych kwasów. W celu zmniejszenia zdolności wiązania protonu wykorzystane zostały również estry metylowe AA, dzięki czemu otrzymane AA-IL wykazywały się niższymi temperaturami topnienia.

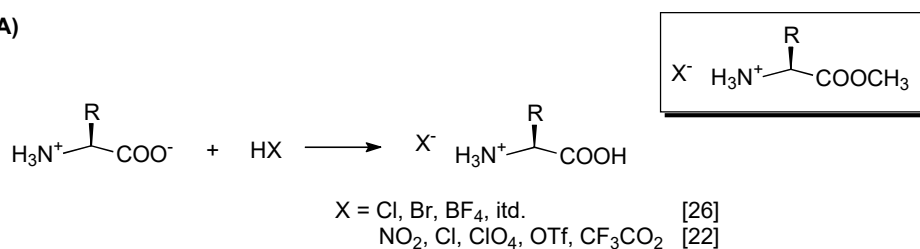
Dzięki swoim właściwościom znalazły zastosowanie jako rozpuszczalniki czy kwasowe katalizatory. Przykładowo mogą być wykorzystane jako katalizatory w reakcji estryfikacji kwasu walerianowego z etanolem. Metoda ta pozwala na otrzymywanie biopaliw nowej generacji wykazujących się wyższą gęstością niż dotąd stosowany etanol czy lakton  $\gamma$ -walerianowy [24]. Jednym z najskuteczniejszych katalizatorów okazał się [Pro]HSO<sub>4</sub>.

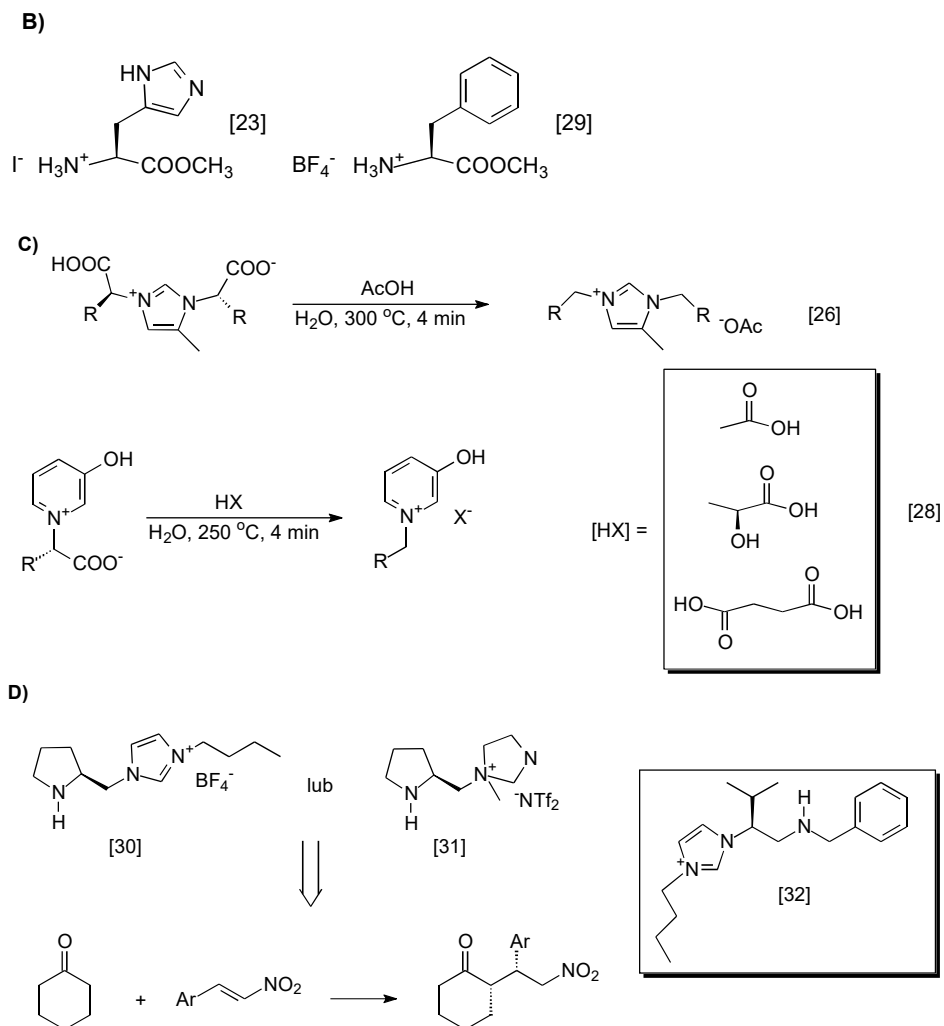
Dużą uwagę poświęca się syntezie protonowych AAIL. Składa się ona z kilku etapów, przede wszystkim obejmujących reakcję alkiłowania grupy aminowej aminokwasu z wykorzystaniem halogenku metylu i etylu w piecu mikrofalowym. Rashan i współpracownicy otrzymane związki wykorzystali w reakcji cykloaddycji dwutlenku węgla do tlenku styrenu pod ciśnieniem atmosferycznym. (Rys. 9 B) [25]. Przykładowo w reakcji estru metylowego histydyny z jodkiem metylu zaobserwowano uzyskano IL z 95% wydajnością przy 99% selektywności. W reakcji pośredniej powstawał karbaminian z łańcuchem bocznym imidazolu.

Ciekawy aspekt wykorzystania aminokwasowych cieczy jonowej stanowi ich zastosowanie w syntezie jako rozpuszczalników chiralnych. Przykładem wykorzystania pochodnych AAIL jest zastosowanie tego typu związków jako donorów do tworzenia związków *N*-heterocyklicznych (Rys. 9 C) [26]. W reakcji Debusa-Radziszewskiego wykorzystane zostały związki imidazoliowe, pochodne aminokwasowe, formaldehyd, metyloglioksal lub glioksal. W wyniku przeprowadzonej syntezy otrzymane pochodne przekształca się w IL w reakcji z mocnymi kwasami [27]. Możliwe jest również przeprowadzenie dekarboksylacji w obecności kwasu octowego w reaktorze przepływowym z utworzeniem *N*-podstawionej soli IL imidazolowej. W tego typu syntezach wykorzystywane są z powodzeniem kationy pirydyniowe powstałe w wyniku hydrotermalnej dekarboksylacji jonu obojnego 3-hydroksypirydyniowego powstałego w reakcji furfuralu z wybranym aminokwasem [28].

Archetypowym organokatalizatorem jest *L*-prolina, używana jako chiralny anion lub kation związany ze standardowym IL, która szeroko wykorzystywana jest m.in. w asymetrycznych reakcjach aldolowych [27]. Wykorzystanie kationu butyloimidazolowo-prolinowego wykazuje dużą selektywność *syn:anty* (99:1) w reakcji asymetrycznej addycji Michaela cykloheksanonu do *trans*-binitrostyrenu (Rys. 9 D).

A)





Rysunek 9. Przykład kationów występujących w cieczach jonowych pochodnych aminokwasowych [15]

Figure 9. An example of cations found in liquid ionic amino acid derivatives [16]

## UWAGI KOŃCOWE

Ciecze jonowe znajdują szerokie zastosowanie zarówno jako katalizatory czy rozpuszczalniki w syntezie chemicznej. Niewątpliwie jedną z większych ich zalet jest zdolność absorpcji CO<sub>2</sub> (szczególnie ich aminokwasowych pochodnych), co zwiększa szansę eliminacji dwutlenku węgla ze środowiska. Aminokwasowe ciecze jonowe znalazły również zastosowanie w dziedzinie katalizy. Pochodne imidazolowe, fosfoniowe czy cholinowe AAIL wykorzystywane są w inżynierii materiałowej.

**PODZIĘKOWANIA**

Praca częściowo finansowana z DS 531-8456-D 501-19.

**PIŚMIENNICTWO CYTOWANE**

- [1] C. Verma, E. Ebenso, *Clin. Med. Biochem.*, 2018, **4**(3), 1.
- [2] J. Pernak, *Przemysł chemiczny*, 2000, **79**(5), 150.
- [3] E. Sztank, *Rozprawa doktorska, Równowagi fazowe ciecz-ciecz w mieszaninach imidazoliowych cieczy jonowych z diolami*, 2014.
- [4] J. Pernak, *Przemysł Chemiczny*, 2003, **82**, 521.
- [5] M. Kambic, R. Kalb, T. Tasner, D. Lovrec, *Sci. World J.*, 2014, **2014**, 504762.
- [6] S.Y. Yang, F. Cicoira, R. Byrne, F. Benito-Lopez, D. Diamond, R.M. Owens, G.G. Malliaras, *Chem Commun (Camb)*. 2010, **46**(42), 7972.
- [7] M. Shahrom, C.D. Wilfred, *J. Appl. Sci.*, 2014, **14**, 1067.
- [8] H. Ohno, K. Fukumoto, *Acc. Chem. Res.*, 2007, **40**, 1122.
- [9] K. Fukumoto, M. Yoshizawa, H. Ohno, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 2398.
- [10] K. Fujimura, T. Ichikawa, M. Yoshio, T. Kato, H. Ohno, *Chem. Asian J.*, 2016, **11**, 520.
- [11] D.J. Tao., Z. Cheng, F.F. Chen, Z.M. Li, N. Hu, X.S. Chen, *J. Chem. Eng. Data*, 2013, **58**, 1542.
- [12] P. Moriel, E.J. Garcia-Suarez, M. Martinez, A.B. Garcia, M.A. Montes-Moran, V. Calvino-Casilda, M. Banares, *Tetrahedron Lett.*, 2010, **51**, 4877.
- [13] Q.-P. Liu, X.-D. Hou, N. Li, M.-H. Zong, *Green Chem.*, 2012, **14**, 304
- [14] S. De Santis, G. Masci, F. Casciotta, R. Caminiti, E. Scarpellini, M. Campetella, L. Gontrani, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 20687.
- [15] S. Kirchhecker, D. Esposito, *Curr. Opin. Green Sus. Chem.*, 2016, **2**, 28.
- [16] L. Gontrani, *Biophys. Rev.*, 2018, 10873.
- [17] L. Mu, Y. Shi, X. Guo, T. Ji, L. Chen, R. Yuan, L. Brisbin., H. Wang, J. Zhu, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 66067.
- [18] X. Hou, Q.P. Liu, T.J. Smith, N. Li, M.H. Zong, *PLoS One*, 2013, **8**(3), 1.
- [19] G.T. Rochelle, *Science*, 2009, **325**, 1652.
- [20] B.E. Gurkan, J.C. De La Fuente, E.M. Mindrup, L.E. Ficke, B.F. Goodrich, E.A. Price, W.F. Schneider, J.F. Brennecke, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 2116.
- [21] S. Saravanamurugan, A.J. Kunov-Kruse, R. Fehrmann, A. Riisager, *ChemSusChem*, 2014, **7**, 897.
- [22] L. Zhang, L. He, C.B. Hong, S. Qin, G.H. Tao, *Green Chem.*, 2015, **12**, 5154.
- [23] G. Tao, L. He, N. Sun, Y. Kou, *Chem. Commun. (Camb.)*, 2005, **28**, 3562.
- [24] L.L. Dong, L. He, G.H. Tao, C. Hu, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 4806.
- [25] K.R. Roshan, T. Jose, D. Kim, K.A. Cherian, D.W. Park, *Catal. Sci. Technol.*, 2014, **4**, 963.
- [26] S. Kirchhecker, M. Antonietti, D. Esposito, *Green Chem.*, 2014, **16**, 3705.
- [27] D. Esposito, S. Kirchhecker, M. Antonietti, *Chem. Eur. J.*, 2013, **19**, 15097.
- [28] S. Kirchhecker, S. Tröger-Müller, S. Bake, M. Antonietti, A. Taubert, D. Esposit, *Green Chem.*, 2015, **17**, 4151.
- [29] I. Fuchs, N. Fechler, M. Antonietti, Y. Mastai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55**, 408.
- [30] S. Luo, X. Mi, L. Zhang, S. Liu, HXu, J.P. Cheng, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 3093.
- [31] K. Nobuoka, S. Kitaoka, T. Kojima, Y. Kawano, K. Hirano, M. Tange, S. Obata, Y. Yamamoto, T. Harran, Y. Ishikawa, *Org. Chem. Int.*, 2014, **2014**, 1.

- 
- [32] L. González-Mendoza, J. Escorihuela, B. Altava, M.I. Burguete, S.V. Luis, *Org. Biomol. Chem.*, 2015, **19**, 5450.

Praca wpłynęła do Redakcji 28 lipca 2019 r.