

**CIECZE JONOWE ORAZ POTENCJALNE OBSZARY  
ICH ZASTOSOWAŃ W PRZEMYŚLE CHEMICZNYM**

**IONIC LIQUIDS AND POTENTIAL AREAS OF THEIR  
APPLICATIONS IN CHEMICAL INDUSTRY**

**Paweł Borowiecki\*, Maria Bretner, Jan Pleniewicz**

*Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, Instytut Biotechnologii  
ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa*

*\*e-mail: pawel\_borowiecki@onet.eu lub pborowiecki@ch.pw.edu.pl*

---

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów

Uwagi końcowe

Podziękowania

---



**Mgr inż. Paweł Borowiecki** w roku 2010 ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. Uczestnik stażu zagranicznego w zespole Profesora Michela Therisod w Laboratoire de Chimie Bioorganique et Bioinorganique-LCBB Universite PARIS-SUD 11. Od 2010 r. pracownik Zakładu Technologii i Biotechnologii Środków Lecznicych w Instytucie Biotechnologii. Specjalność – synteza związków heterocyklicznych o właściwościach biologicznych (w tym optycznie czynnych cieczy jonowych), kataliza enzymatyczna z zastosowaniem lipaz. Zainteresowania naukowe: biała biotechnologia

(biotransformacje związków organicznych), chemia medyczna oraz biotechnologia farmaceutyczna.



**Prof. dr hab. Maria Bretner** w roku 1974 ukończyła studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Stopień doktora nauk biologicznych uzyskała w 1997 r., a doktora habilitowanego w 2006 r. w Instytucie Biochemii i Biofizyki PAN. W latach 1997–1999 odbywała staż po doktoracie w Pracowni Projektowania i Syntezy Leków na University of Maryland (Baltimore County, USA). Od 2007 roku pracuje na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. Obecnie kierownik Zakładu Technologii i Biotechnologii Środków Lecznicych, PW. Specjalność – synteza i badania biologicznie aktywnych

związków heterocyklicznych, kataliza enzymatyczna.



**Prof. dr hab. Jan Plenkiewicz** w roku 1962 ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. Stopień doktora chemii uzyskał w 1969 r., a habilitacje w 1979 r. Uczestnik staży podoktoranckich na Wydziale Chemicznym Uniwersytetu Queen's (Kingston, Kanada) oraz Uniwersytetu Alberta (Edmonton, Kanada). Od 2006 profesor zwyczajny na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. Specjalność – synteza biologicznie aktywnych związków heterocyklicznych (w tym optycznie czynnych cieczy jonowych), kataliza enzymatyczna z zastosowaniem lipaz.

## ABSTRACT

Ionic liquids (ILs) compose a group of chemical compounds of ionic nature consisting of organic cation and inorganic or organic anion, whose melting point does not exceed 100°C (373,15 K). These compounds play a very important role in scientific investigations as well as in industrial organic synthesis, both in high-tonnage productions as well as low-tonnage technologies of high added-value chemicals and materials. Ionic liquids are mostly used as alternative media and/or catalysts for desired chemical reactions. Multifunctionality and popularity of ionic liquids applications mainly stems from their beneficial physicochemical properties, such as: (i) very low vapor pressure, (ii) negligible viscosity, (iii) high overall- and thermal-stability, (iv) incombustibility and non-explosiveness, (v) high heat capacity, (vi) good solubility of most organic compounds (including polymers) as well as organometallic and inorganic compounds (including gases), (vii) low compressibility, and (viii) high electrochemical conductivity. Moreover, ionic liquids (x) exist in liquid state in a very wide range of temperature, (xi) exhibit a wide range of electrochemical stability as well as (xii) improve properties of enzymes and other biocatalysts, positively impacting on their activity, stability, enantioselectivity and/or stereoselectivity. It is worth noting that ionic liquids increasingly constitute a target products of defined commercial characteristics, such in the case of: electrochemicals, chemo-therapeutics, environmental anti-degradation agents, effective and safe agrochemicals etc. In this review, with 238 refs., development trends and potential applications of ionic liquids is presented.

Keywords: ionic liquids (ILs), properties of ILs, applications of ILs, prospects of ILs  
Słowa kluczowe: ciecze jonowe (ILs), właściwości ILs, zastosowania ILs, perspektywy ILs

---

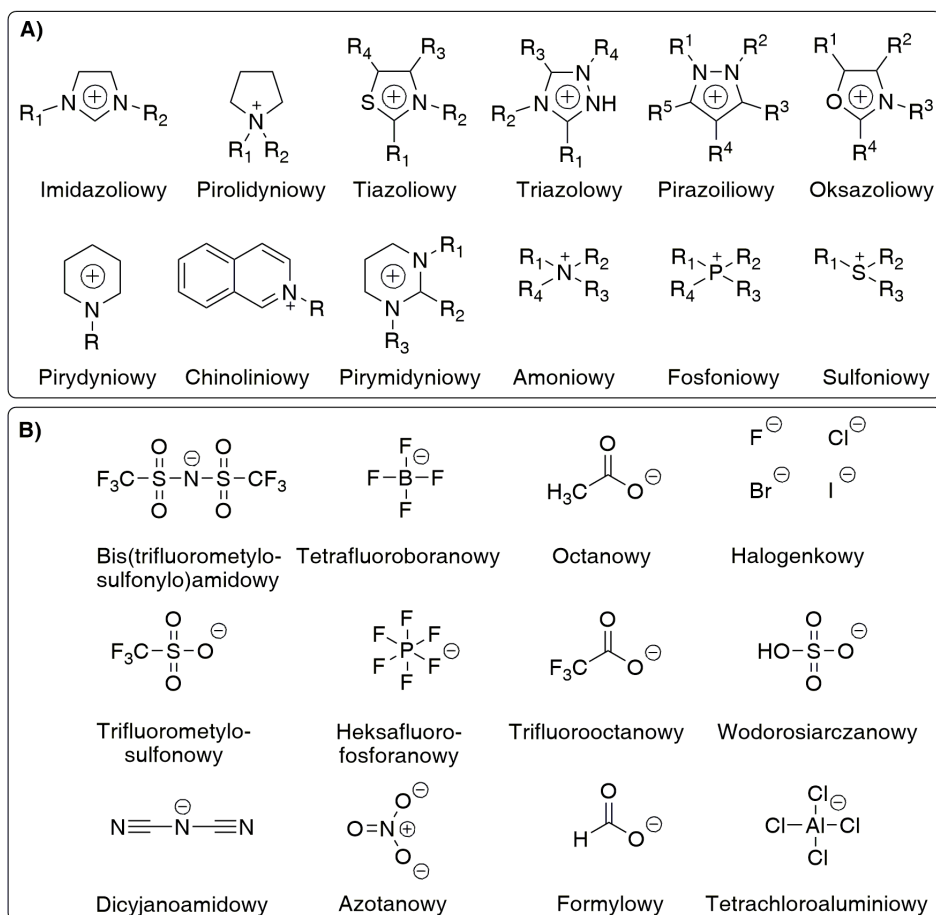
---

## WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

|                |   |
|----------------|---|
| BASIL          | – ang. <i>biphasic acid scavenging utilising ionic liquids</i>  |
| C              | – pojemność cieplna   |
| CILs           | – chiralne ciecze jonowe (ang. <i>chiral ionic liquids</i> )  |
| 2,4-D          | – kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy  |
| Dicamba        | – kwas 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesowy   |
| EILs           | – energetyczne ciecze jonowe (ang. <i>energetic ionic liquids</i> )                                   |
| FILs           | – fungicydowe ciecze jonowe (ang. <i>fungicidal ionic liquids</i> )                                   |
| HILs           | – herbicydowe ciecze jonowe (ang. <i>herbicidal ionic liquids</i> )                                   |
| ILs            | – ciecze jonowe (ang. <i>ionic liquids</i> )  |
| MCPA           | – kwas 4-chloro-2-metylofenoksyoctowy   |
| Mecoprop, MCPP | – kwas 2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionowy   |
| MOFs           | – struktury metaloorganiczne (ang. <i>metal-organic frameworks</i> )                                  |
| MRSA           | – gronkowiec złocisty oporny na metycylinę (ang. <i>methicillin-resistant Staphylococcus aureus</i> ) |
| PCV            | – polichlorek winylu (ang. <i>polivinyl chloride</i> )  |
| POMs           | – polioksymetalany (ang. <i>polyoxometalates</i> )  |
| RTILs          | – niskotemperaturowe ciecze jonowe (ang. <i>room temperature ionic liquids</i> )                      |
| $T_g$          | – temperatura zeszklenia  |
| $T_m$          | – temperatura topnienia   |
| $T_w$          | – temperatura wrzenia   |
| $\mu$          | – lepkość   |
| $\sigma$       | – przewodność elektryczna   |

Dotychczas opublikowano kilkadziesiąt artykułów przeglądowych na temat cieczy jonowych (ILs), ale ze względu na bardzo szybki postęp badań w tej dziedzinie materiał w nich zawarty dotyczy zazwyczaj jedynie wybranych fragmentów tematu. Niniejszy artykuł wypełnia tę lukę ujmując całościowo w skondensowany sposób aktualną wiedzę na temat zastosowań cieczy jonowych. Wśród naukowców o fundamentalnych zasługach w zakresie badań nad cieczami jonowymi należy wymienić Profesorów Rogera Sheldon'a, Kennetha R. Seddon'a, Toma Welton'a, a wśród nieco młodszego pokolenia Profesora Joao A.P. Coutinho. W Polsce wielkie zasługi w tym zakresie mają dwa zespoły badawcze: zespół Profesor Urszuli Domańskiej z Politechniki Warszawskiej oraz zespół Profesora Juliusza Pernaka z Politechniki Poznańskiej.

Ciecze jonowe należą do grupy związków chemicznych o budowie jonowej, składających się z organicznego kationu oraz nieorganicznego lub organicznego anionu, których temperatura topnienia nie przekracza 100°C (373,15 K) [1]. Wśród cieczy jonowych dodatkowo wyróżnia się takie, które topią się w temperaturach niższych niż pokojowa (do 25°C) – tzw. „niskotemperaturowe ciecze jonowe” (RTILs). Niska temperatura topnienia osiągnięta jest przez odpowiedni dobór kationów i anionów wchodzących w ich skład, tak by uzyskać w strukturze cząsteczki wysoki stopień asymetrii, gwarantujący stosunkowo niską energię sieciową oraz małą gęstość elektronową, co w efekcie powoduje zaburzenie charakterystycznej dla soli wysoce krystalicznej natury. Kationy organiczne stosowane w syntezie tych związków są zazwyczaj duże i niesymetryczne. Wśród najczęściej stosowanych spotyka się kation imidazoliowy, piroliowy, pirolidyniowy, tiazoliowy, triazoliowy, pirazoliowy, oksazoliowy, pirydyniowy, tetraalkiloamonniowy, tetraalkilofosfoniowy, trialkilosulfoniowy, chinoliniowy, izocholiniowy, morfoliniowy lub pirymidyniowy (Rys. 1). Przeciwnymi w układach tego typu mogą być stosunkowo niewielkie aniony organiczne lub nieorganiczne, takie jak:  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ ,  $\text{N}(\text{FSO}_2)_2^-$ ,  $\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3^-$ ,  $\text{MeSO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{N}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{ZnCl}_3^-$ ,  $\text{CuCl}_2^-$ ,  $\text{AlCl}_4^-$ ,  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ ,  $\text{FeCl}_4^-$ ,  $\text{Fe}_2\text{Cl}_7^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{SnCl}_3^-$ ,  $\text{TiCl}_6^{2-}$ , nieco większe mieszane aniony organiczno-nieorganiczne, w tym:  $\text{AlkylBF}_3^-$  lub  $(\text{Alkyl})_3\text{PF}_3^-$  jak również duże organiczne, wśród których najczęściej wykorzystywanymi są aniony: karboksylowe,  $\alpha$ -hydroxycarbonylowe, arylosulfonowe, alaninowe, izoleucynianowe czy asparaginianowe [2]. Ze względu na istnienie szerokiej gamy jonów użytecznych w syntezie, możliwości otrzymywania bardzo zróżnicowanych struktur spełniających kryteria stawiane cieczom jonowym są praktycznie nieograniczone (możliwa liczba kombinacji kation–anion wynosi co najmniej  $10^{18}$ ). Z kolei duże bogactwo motywów strukturalnych jakie można znaleźć w budowie już opisanych cieczy jonowych powoduje, że ilość nowych aplikacji z ich udziałem jest daleka od szybkiego wyczerpania [3–5].



Rysunek 1. Przykłady typowych kationów (A) oraz anionów (B) występujących w cieczach jonowych  
Figure 1. Examples of typical cations (A) and anions (B) present in ILs

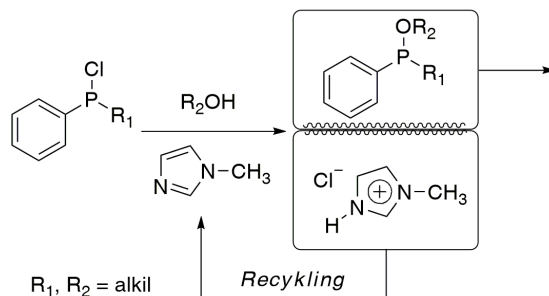
Ciecze jonowe są obecnie bardzo chętnie stosowane jako rozpuszczalniki zarówno w klasycznej syntezie chemicznej i katalizie [6–20] jak również w reakcjach z użyciem enzymów oraz mikroorganizmów [21–26]. Niesłabnące zainteresowanie cieczami jonowymi wynika głównie z faktu posiadania przez te związki unikalnych właściwości fizykochemicznych [27–34]. Wśród wielu cech odróżniających ciecze jonowe od innych powszechnie stosowanych w syntezie organicznej rozpuszczalników, należy wymienić: (i) bardzo niską prężność par ( $T_w > 300^\circ\text{C}$ ), (ii) wysoką lepkość ( $\mu = 40\text{--}300 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ), (iii) dużą stabilność w czasie oraz odporność termiczną ( $230\text{--}300^\circ\text{C}$ ), (iv) niepalność oraz niewybuchowość, (v) wysoką pojemność cieplną ( $C = 300\text{--}400 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), (vi) dobrą rozpuszczalność większości związków organicznych (w tym polimerów), metaloorganicznych jak i nieorganicznych (w tym gazów), (vii) niską ściśliwość oraz (viii) wysoką przewodność elektryczną ( $\sigma = 1\text{--}10 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Ponadto, ciecze jonowe (ix) występują w dość szerokim zakre-

sie temperaturowym w stanie ciekłym ( $T_m/T_g = 0-100^\circ\text{C}$ ), (xi) wykazują szeroki zakres stabilności elektrochemicznej oraz (xii) w przeciwieństwie do tradycyjnych polarnych rozpuszczalników organicznych nie dezaktywują białek enzymatycznych oraz żywych komórek mikroorganizmów, a wręcz przeciwnie, dodatkowo zwiększają ich aktywność oraz stabilność termiczną, pozytywnie wpływając przy tym na enancjoselektywność i/lub stereoselektywność katalizowanych przez nie reakcji [35–44].

Dzięki wyżej wymienionym właściwościom ciecze jonowe uznawane są powszechnie za bardzo bezpieczne oraz przyjazne środowisku media (tzw. *green solvents*), nie tylko ze względu na fakt, iż nie uchodzą do atmosfery (co sprawia, że z powodzeniem mogą zastępować lotne rozpuszczalniki organiczne), ale również ze względu na możliwość ich łatwego odzysku i powtórnego użycia (recyklingu) [45–47]. Ponadto, ciecze jonowe mogą służyć do solubilizacji i skutecznej separacji gazów, w tym  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  oraz  $\text{CH}_4$  [48–54], a także rozdzielania złożonych wieloskładnikowych mieszanin związków organicznych o bardzo zbliżonej do siebie budowie i polarności, w tym związków naturalnych lub barwników organicznych [55–67]. Zastosowanie cieczy jonowych pozwala również na prowadzenie procesów wymagających wysokich temperatur lub ciśnień, a także biotransformacji związków polarnych, które w tradycyjnych układach reakcyjnych nie byłyby możliwe. Olbrzymią zaletą cieczy jonowych jest również możliwość manipulowania ich właściwościami fizycznymi i chemicznymi w taki sposób, aby móc skutecznie kontrolować ich lepkość, gęstość, temperaturę topnienia, polarność, kwasowość, trwałość wobec kontaktu z różnego rodzaju czynnikami zewnętrznymi (temperatura, wilgoć, tlen z atmosfery etc.), rozpuszczalność w nich użytych związków czy np. zdolność wzajemnego mieszania się z wodą lub rozpuszczalnikami organicznymi [68–74]. Właściwościami tymi można sterować w dość prosty i przewidywalny sposób poprzez modyfikacje strukturalne cząsteczki cieczy jonowej, w tym zmianę długości łańcuchów bocznych w kationach oraz doborowi odpowiedniego anionu. Co ciekawe, wybór kationu lub anionu może mieć niebagatelny wpływ nie tylko na wyżej wymienione parametry fizykochemiczne, ale nawet na skuteczne ograniczenie reakcji ubocznych towarzyszących procesom zachodzącym przy ich współdziałaniu [75]. Fakt podatności cieczy jonowych na tzw. „projektowalność” dodatkowo podkreśla ich uniwersalny charakter, czyniąc z nich związki zwane w żargonie naukowym „*designer solvents*” lub „*task-specific ionic liquids*” (TSIL) [76].

Długa lista zsyntetyzowanych w ostatnim 20-leciu cieczy jonowych stworzyła możliwości nowych zastosowań, wykraczających daleko poza pierwotne koncepcje wykorzystywania ich głównie jako niezanieczyszczających środowisko tzw. „zielonych rozpuszczalników”. W procesach przemysłowych ciecze jonowe wykorzystuje się głównie w charakterze medium reakcyjnego, m.in. do alkilowania/acylowania węglowodorów aromatycznych metodą Friedla-Craftsa, cykloaddycji Dielsa-Aldera, hydrosililacji, hydroformylowania, sprzęgania Sonogashira, metatezy olefin, deme-

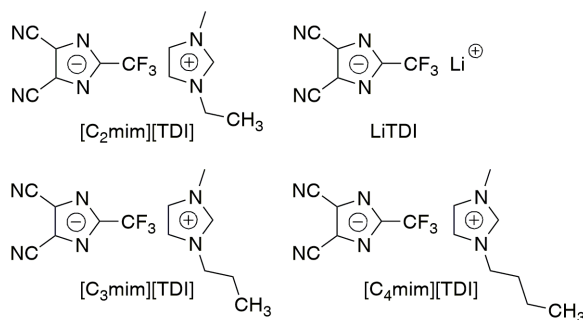
tylacji pochodnych fenoli, izomeryzacji 3,4-epoksybut-1-enu do 2,5-dihydrofuranu czy chlorowania alkoholi [77]. Wprowadzenie do istniejących technologii cieczy jonowych pozwoliło nie tylko usprawnić produkcje oraz podnieść konkurencyjność danego procesu, ale także przyczyniło się do wyeliminowania wielu toksycznych dla środowiska reagentów, wliczając w to fosgen, katalizatory rutenowe czy kwas siarkowy. Najbardziej spektakularnym przykładem technologii z użyciem cieczy jonowych jest tzw. proces *BASIL*<sup>TM</sup> (ang. *Biphasic Acid Scavenging Utilising Ionic Liquids*) [78–80] (Rys. 2) opatentowany przez międzynarodowy koncern BASF w 2002 roku i stosowany z powodzeniem do dziś przy produkcji alkoksyfenylofosfin – cennych prekursorów fotoinicjatorów wykorzystywanych m.in. w powłokach samo-utwardzających się pod wpływem promieniowania UV.



Rysunek 2. Proces *BASIL*<sup>TM</sup> [78–80]  
Figure 2. The *BASIL*<sup>TM</sup> process [78–80]

Zastąpienie w tym przypadku tradycyjnego akceptora chlorowodoru (trietyloaminy) 1-metyloimidazolem nie tylko pozwoliło na zwiększenie produktywności całego procesu z  $8 \text{ kg} \times \text{m}^{-3} \times \text{h}^{-1}$  do  $690 \text{ ton} \times \text{m}^{-3} \times \text{h}^{-1}$  oraz poprawienie jego wydajności z 50% do 98%, ale także umożliwiło przeprowadzenie recyklingu materiału wsadowego za pomocą prostego wydzielenia go bezpośrednio z mieszaniny porakcyjnej w postaci powstającej *in situ* cieczy jonowej (chlorku 1-*H*-3-metyloimidazoliowego) oraz następczej jej dekompozycji w warunkach zasadowych. Z kolei największym pod względem produktywności (dochodzącym do 248 ton masy produktu na dzień) znanym do tej pory procesem przemysłowym, w którym ciecz jonowa odgrywa kluczową rolę jest proces alkilowania izobutyleny (*Ionikylation*<sup>TM</sup>) [81, 82]. Zastosowanie w tym przypadku cieczy jonowej o właściwościach silnego kwasu Lewisa (opartej o strukturę anionu  $\text{AlCl}_4^-$ ) pozwoliło firmie PetroChina zwiększyć wydajność produkcji o 40% oraz całkowicie wyeliminować użycie kwasu siarkowego, którego ilość w przypadku tej technologii sięgała wcześniej 65 000 ton rocznie. Ciecze jonowe wzbudzają ciągle duże zainteresowanie, znajdując coraz to nowe zastosowania przemysłowe w elektrochemii [83–94] (elektroliza, elektrolity, kondensatory elektrochemiczne, przewodzące polimery, baterie litowe oraz ogniwa paliwowe) (Rys. 3), przy produkcji specyficznych materiałów o bardzo wysokim zaawansowaniu

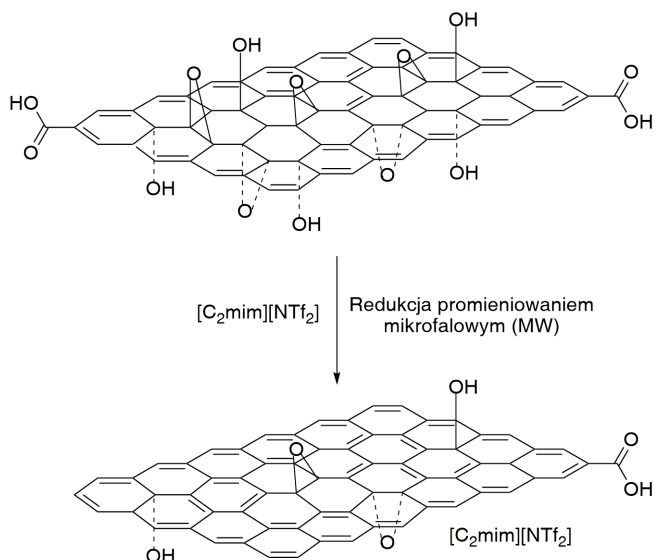




Rysunek 3. Przykłady wysoce przewodzących elektrolitów ( $3 \text{ mS cm}^{-1}$  w  $20^\circ\text{C}$ ) opartych o sól LiTDI oraz ciecze jonowe:  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{TDI}]$ ,  $[\text{C}_3\text{mim}][\text{TDI}]$  i  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{TDI}]$  [85]

Figure 3. Examples of high conductive ( $3 \text{ mS cm}^{-1}$  at  $20^\circ\text{C}$ ) electrolytes based on structures of LiTDI salt and ILs:  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{TDI}]$ ,  $[\text{C}_3\text{mim}][\text{TDI}]$  i  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{TDI}]$  [85]

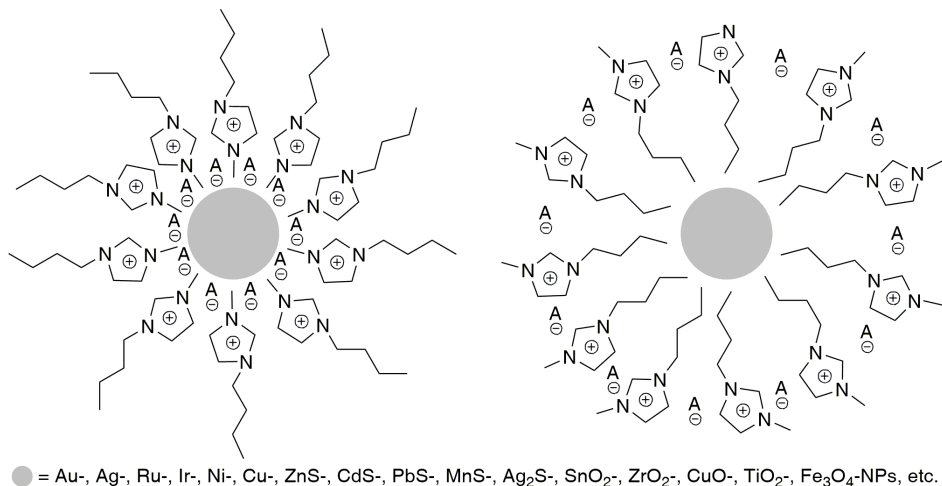
technologicznym [w tym m.in. grafenu oraz kowalencyjnych materiałów porowatych typu Metal-Organic Frameworks (MOFs) czy Polyoxometalates (POMs)] [95–99] (Rys. 4),



Rysunek 4. Schematyczne przedstawienie redukcji grafenu za pomocą cieczy jonowej oraz promieniowania mikrofalowego [95]

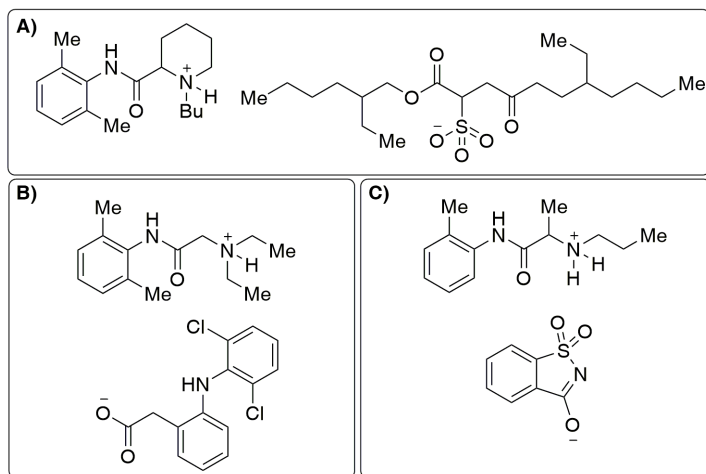
Figure 4. Schematic representation of IL-assisted microwave reduction of graphene oxide [95]

syntezie nanocząstek [100–105] (Rys. 5), bioaktywnych oraz funkcjonalnych związków dla farmacji (w tym nośników leków) [106–114] (rys. 6), w ekologicznej regeneracji i biorafinacji (przetwarzaniu) surowców celulozowych [115–127], produkcji biopaliw [128, 129],



Rysunek 5. Potencjalny sposób stabilizacji nanocząstek (NC) w cieczach jonowych dla naładowanej/polarnej powierzchni NC (po lewej) oraz dla obojętnej, niepolarniej powierzchni NC (po prawej) [101]

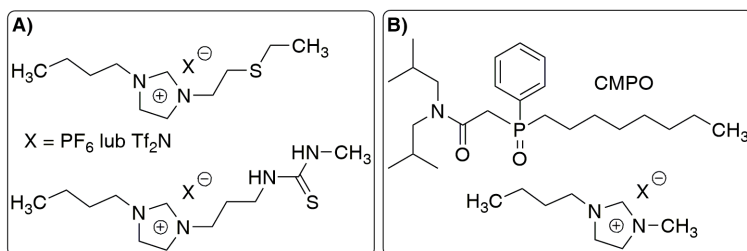
Figure 5. Potential nanoparticles (NP) stabilisation in ILs for surface charged/polar NPs (left) and for surface neutral, non-polar NPs (right) [101]



Rysunek 6. Przykłady farmaceutycznych cieczy jonowych (PILs); (A) Dokuzynian bupiwakainy, (B) Diklofenak lidokainy, (C) Sacharynian prilokainy [106]

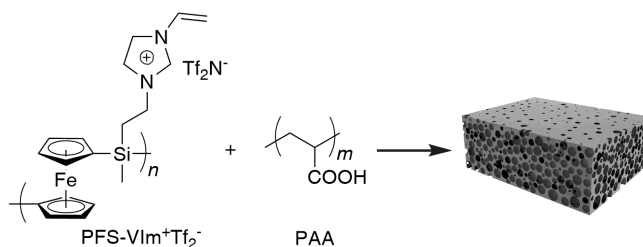
Figure 6. Examples of pharmaceutical ionic liquids (PILs); (A) Bupivacaine docusate, (B) Lidocaine dichlorofenac, (C) Prilocaine saccharinate [106]

produkcji dodatków do farb [130, 131], wysokowydajnych smarów oraz płynów do kompresorów [132–138], ekstrahentów kationów metali ciężkich ( $\text{Hg}^{2+}$  oraz  $\text{Cd}^{2+}$ ) [139] oraz metali ziem rzadkich ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  oraz  $\text{Y}^{3+}$ ) [140] (Rys. 7),



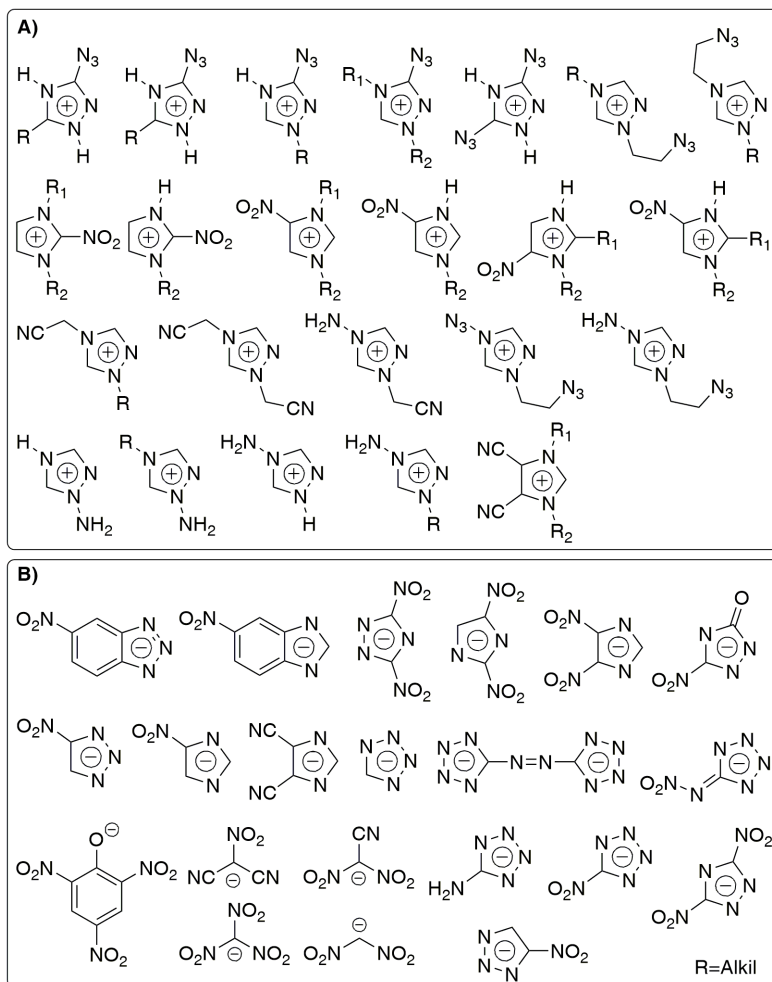
Rysunek 7. Przykłady cieczy jonowych jako ekstrahentów: (A)  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  [139] oraz (B)  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  [140]  
 Figure 7. Examples of ILs as extractants of: (A)  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  [139] and (B)  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  [140]

tw. „łamaczy azeotropów” [141, 142], a także modyfikacji różnego rodzaju specjalistycznych ciekłych membran [143, 144] (Rys. 8). Inne bardzo istotne zastosowanie cieczy jonowych dotyczy technologii energetycznych [145, 146], wśród których jednym z najnowszych obszarów nauki, potencjalnie użytecznych z punktu widzenia przemysłu są prace nad syntezą oraz poprawą właściwości wybuchowych tzw. energetycznych cieczy jonowych (EILs) [147] (Rys. 9). Wszystko na to wskazuje, że hipergoliczne ciecze jonowe z wysoce energetycznymi ugrupowaniami  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{N}_3$  oraz  $-\text{CN}$  będą stanowić w przyszłości skuteczną alternatywę dla współczesnych



Rysunek 8. Przykład „redox-czulej” porowatej membrany utworzonej z poli(ferrocenylosilanowej) poli(PFS-cieczy jonowej) oraz kwasu poliakrylowego (PAA) [144]

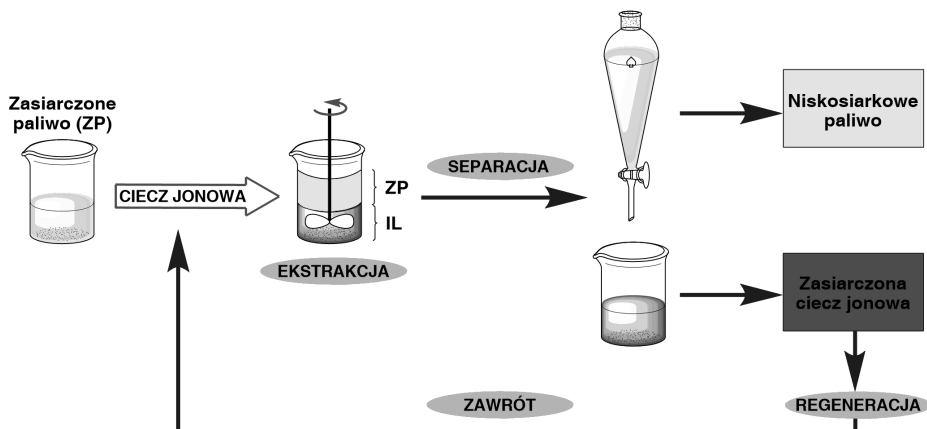
Figure 8. Example of redox-responsive porous membranes formed by poly(ferrocenylosilane) PFS-based poly(ionic liquid)s (PFS-VIm<sup>+</sup>Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup>) and poly(-acrylic acid) (PAA) [144]



Rysunek 9. Przykłady kationów (A) oraz anionów (B) występujących w energetycznych cieczach jonowych (EILs) [147]

Figure 9. Examples of cations (A) and anions (B) present in energetic ionic liquids (EILs) [147]

paliw kopalnych lub przynajmniej pełnić rolę wzbogacających dodatków. Równie perspektywną dla przemysłu petrochemicznego właściwość cieczy jonowych jako związków uszlachetniających paliwa w procesie ich odsiarczania (Rys. 10) bada wiele ośrodków naukowych na świecie [148–155].



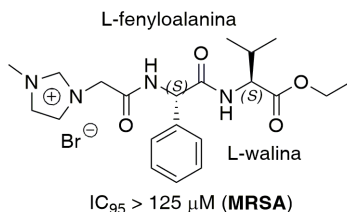
Rysunek 10. Schematyczne przedstawienie odsiarczania oleju napędowego za pomocą ekstrakcji ciecz-ciecz przy użyciu cieczy jonowych [148]

Figure 10. Schematic representation of Diesel desulfurization by liquid-liquid extraction employing ILs [148]

Ze względu na interesujące właściwości cieczy jonowych oraz potencjalne możliwości ich zastosowania również w przemyśle farmaceutycznym oraz biotechnologicznym [156, 157], istnieje rosnące zapotrzebowanie na otrzymywanie tych związków w postaci enancjomerycznie czystej. Poza tym, chiralne ciecze jonowe (CILs) stanowią ciekawą grupę związków mogącą dawać wyższy stopień indukcji asymetrycznej niż używane dotychczas klasyczne chiralne rozpuszczalniki lub związki solwatujące. I tak np., chiralne ciecze jonowe pełnią funkcję katalizatorów asymetrycznej indukcji lub dodatków wpływających na stereoselektywność reakcji [158–170], mogą być wykorzystywane jako chiralne rozpuszczalniki w stereoselektywnej polimeryzacji [171–173] lub enancjoselektywnej fotoizomeryzacji [174], jako chiralna faza dla chromatografii gazowej [175, 176] jak również jako reagenty różnicujące przesunięcia chemiczne na widmie NMR [177–183]. Optycznie czynne ciecze jonowe mają także zastosowanie przy produkcji chiralnych ciekłych (termotropowych) kryształów [184–188] oraz wysoce specjalistycznych chiralnych materiałów użytkowych [189–191] (Rys. 11).



W ostatnim dziesięcioleciu pojawiło się wiele publikacji poświęconych badaniom właściwości biologicznych cieczy jonowych, w tym również ich toksyczności [192–196]. Z początku większość tych prac dotyczyła biodegradowalności cieczy jonowych [197–199] oraz ich właściwości wobec różnych enzymów i hodowli komórkowych, w tym również komórek nowotworowych [200, 201]. Jednakże dopiero w ciągu kilku ostatnich lat studia nad otrzymywaniem biologicznie aktywnych cieczy jonowych, w tym substancji aktywnych farmaceutycznie zaczęły skupiać na sobie większą uwagę. Obecnie synteza tych związków przeżywa okres wielkiego rozkwitu, a nowe wyniki badań potwierdzają olbrzymie możliwości ich zastosowań w medycynie, farmacji oraz produkcji środków ochrony roślin. Główną tego przyczyną jest fakt, iż synteza np. leków w formie cieczy jonowych umożliwiłaby uniknięcie wielu problemów związanych z postacią stałą substancji farmaceutycznych. Do najbardziej kłopotliwych należą zagadnienia polimorfizmu, niskiej rozpuszczalności, niskiej biodostępności substancji krystalicznych oraz tendencji form amorficznych do spontanicznej krystalizacji. W tym świetle nowa generacja związków biologicznie czynnych opartych o struktury cieczy jonowych gwarantuje całkiem nowe perspektywy dla innowacyjnych systemów ich podawania oraz samych metod leczenia. Ponadto struktury cieczy jonowych zakładają możliwość łączenia dwóch funkcji w jednym preparacie, albowiem kation oraz anion mogą stanowić parę substancji o zupełnie odrębnych właściwościach biologicznych. Coraz większa ilość przeprowadzonych badań wykazuje, że ciecze jonowe są silnymi bakteriostatykami oraz doskonałymi preparatami przeciwwgrzybicznymi [202–214]. Już dzisiaj wszystko na to wskazuje, że mogą one w niedalekiej przyszłości stanowić skuteczną alternatywę dla obecnie stosowanych antybiotyków oraz fungicydów. Szczególnie istotnym odkryciem wydaje się otrzymanie imidazoliowych cieczy jonowych, pochodnych naturalnych *L*-aminokwasów, wykazujących dużą aktywność przeciwbakteryjną wobec tzw. „super-szczepu” gronkowca złocistego opornego na metycylinę (MRSA) [215] (Rys. 12).

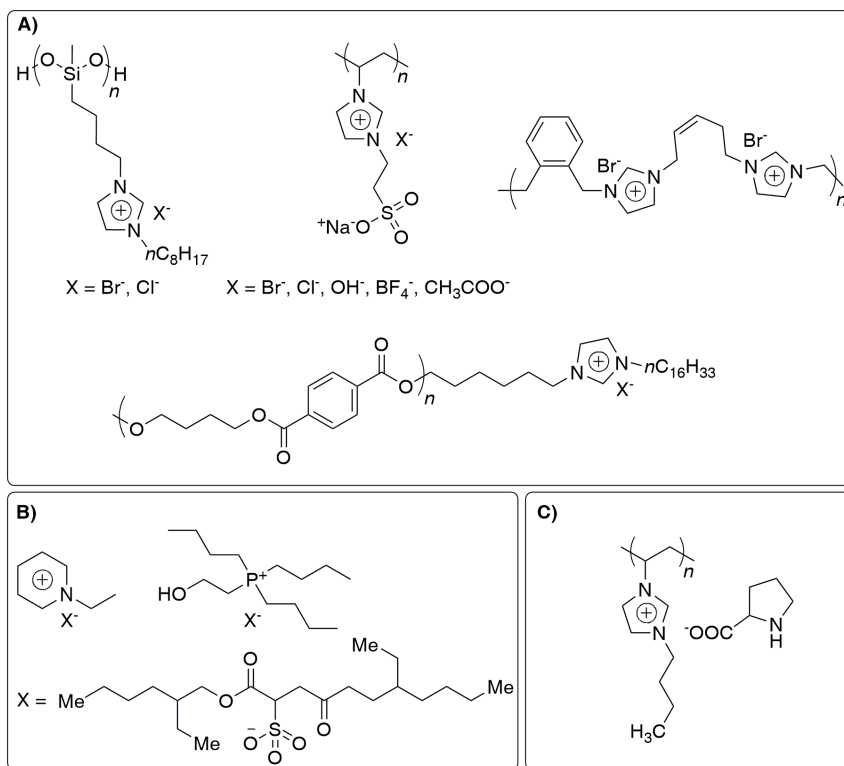


Rysunek 12. Struktura imidazoliowej cieczy jonowej, pochodnej *L*-aminokwasów, aktywnej wobec szczepu *Staphylococcus aureus* opornego na metycylinę (MRSA) [215]

Figure 12. Structure of *L*-aminoacid-based imidazolium ionic liquid active against methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA) [215]

Ze względu na fakt, iż ciecze jonowe są związkami o budowie amfifilowej, posiadającymi najczęściej dodatni ładunek zdelokalizowany w obrębie pierścienia heterocyklicznego, wykazują one właściwości obniżające napięcie powierzchniowe jak

również oddziałują z ujemnie naładowanymi powierzchniami poprzez wzajemne przyciąganie się. Cecha ta z kolei predysponuje cieczy jonowe do adsorpcji do większości naturalnych powierzchni, w tym m. in. komórek mikroorganizmów oraz cząsteczek substancji zanieczyszczających środowisko, które to zazwyczaj obdarzone są ładunkiem ujemnym. Ponadto, właściwości powierzchniowo czynne powodują, że cieczy jonowe łatwo penetrują dwuwarstwy białkowo-lipidowe błon biologicznych, powodując zakłócenia w ich spójności strukturalnej i funkcjonalnej, w konsekwencji czego dochodzi do trwałych uszkodzeń oraz śmierci komórek patogennych mikroorganizmów. Działanie antyseptyczne i antyelektrostatyczne [216–218] oraz antybiofilmowe [219, 220] cieczy jonowych udokumentowane publikacjami w renomowanych czasopismach branżowych spowodowało, że związki te odgrywają fundamentalną rolę jako składniki środków dezynfekujących, odkażających oraz surfaktantów, wykorzystywanych m. in. jako przeciwbakteryjne plastyfikatory przy produkcji modyfikowanych materiałów polimerowych wykonanych z PCV klasy medycznej o zastosowaniu biologicznym [221, 222] (Rys. 13).



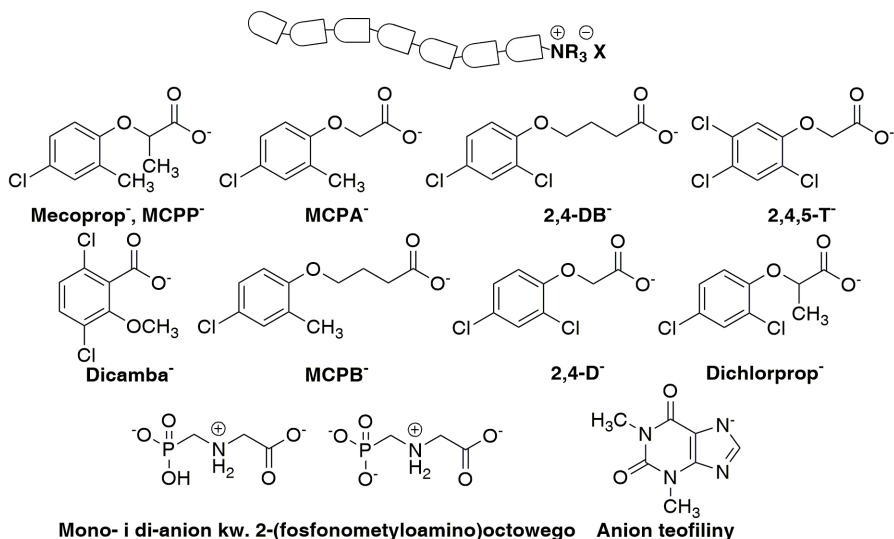
Rysunek 13. Przykłady zastosowań cieczy jonowych jako przeciwdrobnoustrojowych: (A) polimerów, (B) plastyfikatorów do produkcji PCV klasy medycznej oraz (C) polimerowych nośników genów [221, 222]

Figure 13. Examples of application of ILs as antimicrobial: (A) polymers, (B) plasticisers for medical grade PVCs and (C) polymers for gene delivery applications [221, 222]





stabilność w wodzie i ulegają w większości przypadków dość powolnej biodegradacji w wodzie. To z kolei przyczynia się, że cieczce jonowe mogą przez długi czas przebywać w środowisku wodnym (np. w ciekach wodnych, zbiornikach i wodach gruntowych), łatwo wnikając do roślin uprawnych tym samym chroniąc je skutecznie przed szkodnikami. Ważnymi przykładami są cieczce jonowe o aktywności herbicydowej (HILs) otrzymywane z kwasu: 2,4-dichlorofenoksyoctowego (2,4-D) [224, 225], 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesowego (Dicamba) [226], 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego (MCPA) [227–230], 2-(4-chloro-2-metylo-fenoksy)propionowego (Mecoprop, MCPP) [231, 232] oraz glifosatowego [2-(fosfonometyloamino) octowego] [233], a także cieczce jonowe o dużej aktywności fungicydalnej (FILS) otrzymywane na bazie teofiliny [234] (Rys. 15).



Rysunek 15. Przykłady anionów cieczy jonowych o właściwościach biocydowych  
Figure 15. Examples of anions of biocidal ionic liquids

Ponadto badania cieczy jonowych obejmowały w przeszłości również poszukiwania nowych insektycydów [235, 236] oraz środków konserwujących drewno [237, 238], o czym też warto pamiętać.

## UWAGI KOŃCOWE

Cieczce jonowe posiadają ugruntowaną pozycję w przemysłowej syntezie organicznej, zarówno w produkcjach wielkotonażowych jak również małotonażowych technologiach otrzymywania związków o wysokiej wartości dodanej. Najczęściej odgrywają w nich rolę alternatywnych mediów (jako tzw. „zielone rozpuszczalniki”) i/lub katalizatorów reakcji chemicznych. Wielofunkcyjność cieczy jonowych oraz

popularność ich stosowania wynika w głównej mierze z korzystnych właściwości fizykochemicznych, o których wspomniano w niniejszym przeglądzie. Warto również podkreślić, że ciecze jonowe coraz częściej stanowią produkty docelowe o określonych właściwościach użytkowych, w tym m.in. chemoterapeutycznych, przeciwdziałających degradacji środowiska, jako skuteczne i bezpieczne agrochemikalia etc. Wydaje się, iż główne kierunki obecnej fazy rozwoju tej grupy związków skoncentrowane są na poszukiwaniu, udoskonalaniu, wydajnej syntezie i badaniu możliwości ich zastosowań jako komponentów nowej generacji ogniw paliwowych lub składników elektrolitów baterii litowych, bez których przyszłość w nadchodzącej „rewolucji energetycznej” z pewnością nie będzie miała miejsca.

### PODZIĘKOWANIA

Praca finansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki jako projekt badawczy nr 2014/13/N/ST5/01589.

### PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] *Ionic Liquids in Synthesis*, P. Wasserscheid, T. Welton, (Red.), Wiley-VCH, Nowy Jork 2003.
- [2] N. Jain, A. Kumar, S. Chauhan, S.M.S. Chauhan, *Tetrahedron*, 2005, **61**, 1015.
- [3] *Ionic Liquids – New Aspects for the Future*, J.-I. Kadokawa, (Red.), InTech, Rijeka, Chorwacja 2013, doi: 10.5772/45605.
- [4] *Applications of Ionic Liquids in Science and Technology*, S. Handy (Red.), InTech; Rijeka, Chorwacja 2011, doi: 10.5772/1769.
- [5] *Ionic Liquids: Applications and Perspectives*, A. Kokorin (Red.), InTech, Rijeka, Chorwacja 2011, doi: 10.5772/1782.
- [6] R. Ratti, *Adv. Chem.*, 2014, **2014**, 1.
- [7] J.P. Hallett, T. Welton, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 3508.
- [8] H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, D. Morvan, *Appl. Catal. A: General*, 2010, **373**, 1.
- [9] M.A.P. Martins, C.P. Frizzo, D.N. Moreira, N. Zanatta, H.G. Bonaccorso, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 2015.
- [10] V.I. Pârvulescu, C. Hardacre, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 2615.
- [11] J. Wilkes, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2004, **214**, 11.
- [12] D.J. Adams, P.J. Dyson, S.J. Tavner, *Chemistry in Alternative Reaction Media*, Wiley-VCH, Nowy Jork 2003.
- [13] D. Zhao, M. Wu, Y. Kou, E. Min, *Catal. Today*, 2002, **74**, 157.
- [14] R. Sheldon, *Chem. Commun.*, 2001, 2399.
- [15] J. Dupont, R.F. de Souza, P.A.Z. Suarez, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 3667.
- [16] H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2002, **182**, 419.
- [17] C.M. Gordon, *Appl. Catal. A*, 2001, **222**, 101.
- [18] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 3772.
- [19] T. Welton, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 2071.
- [20] J.D. Holbrey, K.R. Seddon, *Clean Prod. Proc.*, 1999, **1**, 223.

- [21] *Ionic Liquids in Biotransformations and Organocatalysis*, P.D. de Maria (Red.), John Wiley & Sons, Hoboken 2012.
- [22] N. Galonde, K. Nott, A. Debuigne, M. Deleu, C. Jérôme, M. Paquot, J.-P. Wathelet, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2012, **87**, 451.
- [23] F.J. Hernández-Fernández, A.P. de los Ríos, L.J. Lozano-Blanco, C. Godínez, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2010, **85**, 1423.
- [24] R. Bogel-Lukasik, N.M.T. Lourenço, P. Vidinha, M.D.R.G. da Silva, C.A.M. Afonso, M.N. da Ponte, S. Barreiros, *Green Chem.*, 2008, **10**, 243.
- [25] P. Dominguez de Maria, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2008, **47**, 6960.
- [26] F. van Rantwijk, R.A. Sheldon, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 2757.
- [27] R. Taniki, N. Kenmochi, K. Matsumoto, R. Hagiwara, *J. Fluorine Chem.*, 2013, **149**, 112.
- [28] V. Govinda, P. Attri, P. Venkatesu, P. Venkateswarlu, *J. Phys. Chem. B*, 2013, **117**, 12535.
- [29] *Ionic Liquids: Theory, Properties, New Approaches*, A. Kokorin (Red.), InTech, Rijeka, Chorwacja 2011, doi: 10.5772/603.
- [30] *Ionic Liquids – Classes and Properties*, S. Handy (Red.), InTech, Rijeka, Chorwacja 2011, doi: 10.5772/853.
- [31] T.L. Greaves, C.J. Drummond, *Chem. Rev.*, 2007, **108**, 206.
- [32] F. Endres, S.Z. El Abedin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**, 2101.
- [33] J.G. Huddleston, A.E. Visser, W.M. Reichert, H.D. Willauer, G.A. Broker, R.D. Rogers, *Green Chem.*, 2001, **3**, 156.
- [34] R. Hagiwara, Y. Ito, *J. Fluorine Chem.*, 2000, **105**, 221.
- [35] R. Cabrera-Padilla, M. Lisboa, M. Pereira, R. Figueiredo, E. Franceschi, A. Fricks, Á. Lima, D. Silva, C.F. Soares, *Bioproc. Biosyst. Eng.*, 2015, **38**, 805.
- [36] T.E. Sintra, S.P.M. Ventura, J.A.P. Coutinho, *J. Mol. Cat. B: Enzym.*, 2014, **107**, 140.
- [37] N. Galonde, G. Richard, M. Deleu, K. Nott, C. Jérôme, M.-L. Fauconnier, *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.*, 2013, **17**, 556.
- [38] S.P.M. Ventura, L.D.F. Santos, J.A. Saraiva, J.A.P. Coutinho, *Green Chem.*, 2012, **14**, 1620.
- [39] H. Zhao, G.A. Baker, S. Holmes, *Org. Biomol. Chem.*, 2011, **9**, 1908.
- [40] C. Kohlmann, L. Greiner, W. Leitner, C. Wandrey, S. Lütz, *Chem. Eur. J.*, 2009, **15**, 11692.
- [41] X.M. Wu, J.Y. Xin, W. Sun, C.G. Xia, *Chem. Biodivers.*, 2007, **4**, 183.
- [42] S. Park, R.J. Kazlauskas, *Curr. Opin. Biotechnol.*, 2003, **14**, 432.
- [43] J.L. Kaar, A.M. Jesionowski, J.A. Berberich, R. Moulton, A.J. Russell, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 4125.
- [44] F. Pter, C. Paul, A. Ursoiu, *Applications of Ionic Liquids to Increase the Efficiency of Lipase Biocatalysis*, InTech, Rijeka, Chorwacja 2011, doi: 10.5772/15331.
- [45] A.F.M. Claudio, C.F.C. Marques, I. Boal-Palheiros, M.G. Freire, J.A.P. Coutinho, *Green Chem.* 2014, **16**, 259.
- [46] C.M.S.S. Neves, M.G. Freire, J.A.P. Coutinho, *RSC Adv.*, 2012, **2**, 10882.
- [47] *Green Industrial Applications of Ionic Liquids*, R.D. Rogers, K.R. Seddon, S. Volkov (Red.), Wiley-VCH, Nowy Jork 2002, XXIV.
- [48] L.M.C. Pereira, M.B. Oliveira, F. Llovel, L.F. Vega, J.A.P. Coutinho, *J. Supercrit. Fluid.*, 2014, **92**, 231.
- [49] Z. Lei, C. Dai, Chen, B. *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 1289.
- [50] Z.Z. Yang, L.N. He, *Beilstein J. Org. Chem.*, 2014, **10**, 1959.
- [51] P.J. Carvalho, J.A.P. Coutinho, *Energ. Environ. Sci.*, 2011, **4**, 4614.
- [52] J.L. Anthony, E.J. Magnin, J.F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B.*, 2002, **106**, 7315.
- [53] S.G. Kazarian, B.J. Briscoe, T. Welton, *Chem. Commun.*, 2000, 2047.
- [54] L.A. Blanchard, D. Hancu, E.J. Beckman, J.F. Brennecke, *Nature*, 1999, **399**, 28.

- [55] J.H. Santos, F.A. e Silva, S.P.M. Ventura, J.A.P. Coutinho, R.L. de Souza, C.M.F. Soares, Á.S. Lima, *Biotechnol. Prog.*, 2015, **31**, 70.
- [56] F.A. Vicente, L.P. Malpiedi, F.A. e Silva, Jr.A. Pessoa, J.A.P. Coutinho, S.P.M. Ventura, *Sep. Purif. Technol.*, 2014, **135**, 259.
- [57] M.R. Almeida, H. Passos, M.M. Pereira, Á.S. Lima, J.A.P. Coutinho, M.G. Freire, *Sep. Purif. Technol.*, 2014, **128**, 1.
- [58] H. Passos, M.G. Freire, J.A. Coutinho, *Green Chem.*, 2014, **16**, 4786.
- [59] A.P. De Los Rios, F.J.H. Fernandez, *Ionic Liquids in Separation Technology*, Wyd. 1, Elsevier, 2014.
- [60] J.F.B. Pereira, S.P.M. Ventura, F.A. e Silva, S. Shahriari, M.G. Freire, J.A.P. Coutinho, *Sep. Purif. Technol.*, 2013, **113**, 83.
- [61] A.F.M. Claudio, A.M. Ferreira, M.G. Freire, J.A.P. Coutinho, *Green Chem.*, 2013, **15**, 2002.
- [62] M. Tian, H. Yan, K.H. Row, *Anal. Lett.*, 2010, **43**, 110.
- [63] D. Han, K.H. Row, *Molecules*, 2010, **15**, 2405.
- [64] M.G. Freire, C.M.S.S. Neves, I.M. Marrucho, J.N. Canongia Lopes, L.P.N. Rebelo, J.A.P. Coutinho, *Green Chem.*, 2010, **12**, 1715.
- [65] J.F.B. Pereira, A.S. Lima, M.G. Freire, J.A.P. Coutinho, *Green Chem.*, 2010, **12**, 1661.
- [66] X. Han, D.W. Armstrong, *Acc. Chem. Res.*, 2007, **40**, 1079.
- [67] H. Zhao, S. Xia, P. Ma, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2005, **80**, 1089.
- [68] A. Bhattacharjee, P.J. Carvalho, J.A.P. Coutinho, *Fluid Phase Equilibr.*, 2014, **375**, 80.
- [69] K.A. Kurnia, T.E. Sintra, C.M.S.S. Neves, K. Shimizu, J.N. Canongia Lopes, F. Goncalves, S.P.M. Ventura, M.G. Freire, L.M.N.B.F. Santos, J.A.P. Coutinho, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 19952.
- [70] M.A.R. Martins, C.M.S.S. Neves, K.A. Kurnia, A. Luís, L.M.N.B.F. Santos, M.G. Freire, S.P. Pinho, J.A.P. Coutinho, *Fluid Phase Equilibr.*, 2014, **375**, 161.
- [71] C.M.S.S. Neves, A.R. Rodrigues, K.A. Kurnia, J.M.S.S. Esperança, M.G. Freire, J.A.P. Coutinho, *Fluid Phase Equilibr.*, 2013, **358**, 50.
- [72] J.A.P. Coutinho, P.J. Carvalho, N.M.C. Oliveira, *RSC Adv.*, 2012, **2**, 7322.
- [73] M.G. Freire, L.M.N.B.F. Santos, A.M. Fernandes, J.A.P. Coutinho, I.M. Marrucho, *Fluid Phase Equilibr.*, 2007, **261**, 449.
- [74] J.L. Anthony, E.J. Magnin, J.F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B.*, 2001, **105**, 10942.
- [75] C. Chiappe, S. Rajamani, *Eur. J. Org. Chem.*, 2011, **2011**, 5517.
- [76] R. Giernoth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2010, **49**, 2834.
- [77] N.V. Plechkova, K.R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 123.
- [78] M. Freemantle, *Chem. Eng. News*, 2003, **81**, 9.
- [79] K.R. Seddon, *Nat. Mater.*, 2003, **2**, 363.
- [80] R.D. Rogers, K.R. Seddon, *Science*, 2003, **302**, 792.
- [81] Z.C. Liu, R. Zhang, C.M. Xu, R.G. Xia, *Oil Gas J.*, 2006, **104**, 52.
- [82] Z. Liu, C. Xu, C. Huang, *Method for manufacturing alkylate oil with composite ionic liquid used as catalyst*, US Pat., 0133056 (2004).
- [83] A.P. Sandoval, M.F. Suárez-Herrera, J.M. Feliu Beilstein, *J. Org. Chem.*, 2015, **11**, 348.
- [84] M.J. Marczewski, B. Stanje, I. Hanzu, M. Wilkening, P. Johansson, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 12341.
- [85] L. Niedzicki, E. Karpierz, M. Zawadzki, M. Dranka, M. Kasprzyk, A. Zalewska, M. Marcinek, J. Zachara, U. Domańska, W. Wieczorek, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 11417.
- [86] M.V. Fedorov, A.A. Kornyshev, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 2978.
- [87] B. Gharib, A. Hirsch, *Eur. J. Org. Chem.*, 2014, **2014**, 4123.
- [88] N. Shirshova, P. Johansson, M.J. Marczewski, E. Kot, D. Ensling, A. Bismarck, J.H.G. Steinke, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 9612.

- [89] K. Fujita, K. Murata, M. Masuda, N. Nakamura, H. Ohno, *RSC Adv.*, 2012, **2**, 4018.
- [90] J. Scheers, P. Johansson, P. Szczeciński, W. Wiczorek, M. Armand, P. Jacobsson, *J. Power Sources*, 2010, **195**, 6081.
- [91] M. Armand, F. Endres, D.R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, *Nat. Mater.*, 2009, **8**, 621.
- [92] P. Hapiot, C. Lagrost, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 2238.
- [93] J.D. Holbrey, N.V. Plechkova, K.R. Seddon, *Green Chem.*, 2006, **8**, 411.
- [94] S.A. Forsyth, D.R. MacFarlane, *J. Mat. Chem.*, 2003, **13**, 2451.
- [95] M. Smiglak, J.M. Pringle, X. Lu, L. Han, S. Zhang, H. Gao, D.R. MacFarlane, R.D. Rogers, *Chem. Comm.*, 2014, **50**, 9228.
- [96] D. Freudenmann, S. Wolf, M. Wolff, C. Feldmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 11050.
- [97] Z. Ma, J. Yu, S. Dai, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 261.
- [98] J. Dupont, J.D. Scholten, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 1780.
- [99] E.R. Parnham, R.E. Morris, *Acc. Chem. Res.*, 2007, **40**, 1005.
- [100] C. Janiak, *Metal Nanoparticle Synthesis in Ionic Liquids*, Springer, Berlin Heidelberg 2013.
- [101] K. Richter, P.S. Campbell, T. Baecker, A. Schimitzek, D. Yaprak, A.-V. Mudring, *Phys. Status Solidi B*, 2013, **250**, 1152.
- [102] B. Rodríguez-Cabo, E. Rodil, H. Rodríguez, A. Soto, A. Arce *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 1424.
- [103] G.R. Patzke, Y. Zhou, R. Kontic, F. Conrad, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 826.
- [104] J. Dupont, J.D. Scholten, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 1780.
- [105] T.J.S. Schubert, *Nachr. Chem.*, 2005, **53**, 1222.
- [106] D.N. Moreira, N. Fresno, R. Pérez-Fernández, C.P. Frizzo, P. Goya, C. Marco, M.A.P. Martins, J. Elguero, *Tetrahedron*, 2015, **71**, 676.
- [107] H.D. Williams, Y. Sahbaz, L. Ford, T.H. Nguyen, P.J. Scammells, C.J. Porter, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 1688.
- [108] I.M. Marrucho, L.C. Branco, L.P. Rebelo, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, 2014, **5**, 527.
- [109] T. Siódmiak, P.M. Marszał, A. Proszowska, *Mini-Rev. Org. Chem.*, 2012, **9**, 203.
- [110] R. Ferraz, L.C. Branco, C. Prudencio, J.P. Noronha, Z. Petrovski, *ChemMedChem*, 2011, **6**, 975.
- [111] B.S. Sekhon, *Asian J. Phar. Biol. Res.*, 2011, **1**, 395.
- [112] *Ionic Liquid Applications: Pharmaceuticals, Therapeutics, and Biotechnology*, S. Malhotra (Red.), American Chemical Society, 2010.
- [113] W.L. Hough, M. Smiglak, H. Rodriguez, R.P. Swatloski, S.K. Spear, D.T. Daly, J. Pernak, J.E. Grisel, R.D. Carliss, M.D. Soutullo, J.H. Davis, R.D. Rogers, *New J. Chem.*, 2007, **31**, 1429.
- [114] C.R. Schmid, C.A. Beck, J.S. Cronin, M.A. Staszak, *Org. Process Res. Dev.*, 2004, **8**, 670.
- [115] *Rapid Dissolution of Cellulose in Ionic Liquid with Different Methods*, [w:] *Fundamental Aspects*, W. Lan, C.-F. Liu, F.-X. Yue, R.-C. Su (Red.), InTech, Rijeka, Chorwacja 2013, doi: 10.5772/52517.
- [116] R.C. Remsing, R.P. Swatloski, R.D. Rogers, G. Moyna, *Chem. Commun.*, 2006, **12**, 1271.
- [117] R.P. Swatloski, J.D. Holbrey, J.L. Weston, R.D. Rogers, *Chim. Oggi*, 2006, **24**, 31.
- [118] J.S. Moulthrop, R.P. Swatloski, G. Moyna, R.D. Rogers, *Chem. Commun.*, 2005, **12**, 1557.
- [119] M.B. Turner, S.K. Spear, J.D. Holbrey, D.T. Daly, R.D. Rogers, *Biomacromolecules*, 2005, **6**, 2497.
- [120] J.D. Holbrey, R.P. Swatloski, J. Chen, D. Daly, R.D. Rogers, *Polymer dissolution and blend formation in ionic liquids*, 2005, World Pat., WO 2005 098546.
- [121] M.B. Turner, S.K. Spear, J.D. Holbrey, R.D. Rogers, *Biomacromolecules*, 2004, **5**, 1379.
- [122] R.D. Rogers, *Green Chem.*, 2004, **6**, G17.
- [123] M. Maase, V. Stegmann, Solubility of cellulose in ionic liquids with addition of amino bases, 2006 World Pat., WO 2006 108861.
- [124] R.P. Swatloski, R.D. Rogers, J.D. Holbrey, *Dissolution and processing of cellulose using ionic liquids, cellulose solution, and regenerating cellulose*, 2003, World Pat., WO 2003 029329.

- [125] M.B. Turner, S.K. Spear, J.G. Huddleston, J.D. Holbrey R.D. Rogers, *Green Chem.*, 2003, **5**, 443.
- [126] R.P. Swatloski, S.K. Spear, J.D. Holbrey, R.D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 4974.
- [127] R.P. Swatloski, J.D. Holbrey, S.K. Spear, R.D. Rogers, *Proc.-Electrochem. Soc.*, 2002, **19**, 155.
- [128] J. Nowicki, M. Muszynski, *Curr. Org. Chem.*, 2014, **18**, 2797.
- [129] C.-Z. Liu, F. Wang, A.R. Stiles, C. Guo, *Appl. Energy*, 2012, **92**, 406.
- [130] B. Weyershausen, K. Lehmann, *Green Chem.*, 2005, **7**, 15.
- [131] A. Hoff, C. Jost, A. Prodi-Schwab, F.G. Schmidt, B. Weyershausen, *Degussa Science Newsletter*, 2004, **9**, 10.
- [132] J. Le Bideau, L. Viau, A. Vioux, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 907.
- [133] T. Torimoto, T. Tsuda, K. Okazaki, S. Kuwabata, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 1196.
- [134] Y. Yoshida, G. Saito, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 1675.
- [135] K.M. Wiggins, R.L. Kerr, Z. Chen, C.W. Bielawski, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 5709.
- [136] M.-D. Bermúdez, A.E. Jiménez, J. Sanes, F.J. Carrión, *Molecules*, 2009, **14**, 2888.
- [137] F. Zhou, Y. Liang, W. Liu, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 2590.
- [138] B. Mallick, B. Balke, C. Felser, A.V. Mudring, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 7635.
- [139] A.E. Visser, R.P. Swatloski, W.M. Reichert, R. Mayton, S. Sheff, A. Wierzbicki, J.H. Davis, R.D. Rogers, *Environ. Sci. Technol.*, 2002, **36**, 2523.
- [140] K. Nakashima, F. Kubota, T. Maruyama, M. Goto, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, **44**, 4368.
- [141] Y.A. Beste, M. Eggersmann, H. Schoenmakers, *Chem. Ing. Tech.*, 2005, **77**, 1800.
- [142] W. Arlt, M. Seiler, C. Jork, T. Schneider, *Ionic liquids as selective additives for the separation of close-boiling or azeotropic mixtures*, World Pat., WO 2002 074718 (2002).
- [143] A. Dahi, K. Fatyeyeva, D. Langevin, C. Chappay, S.P. Rogalsky, O.P. Tarasyuk, A. Benamor, S.J. Marais, *Membrane Sci.*, 2014, **458**, 164.
- [144] K. Zhang, X. Feng, X. Sui, M.A. Hempenius, G.J. Vancso, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2014, **53**, 13789.
- [145] P.S. Kulkarni, C.A.M. Afonso, *Green Chem.*, 2010, **12**, 1139.
- [146] J.F. Wishart, *Energy Environ. Sci.*, 2009, **2**, 956.
- [147] Q. Zhang, J.M. Shreeve, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 10527.
- [148] R. Martínez-Palou, R. Luque, *Energ. Environ. Sci.*, 2014, **7**, 2414.
- [149] S.A. Dharaskar *Res. J. Chem. Sci.*, 2012, **8**, 80.
- [150] U. Domańska, K. Walczak, M. Królikowski, *J. Chem. Thermodyn.*, 2014, **77**, 40.
- [151] U. Domańska, M. Wlazło, *Fuel*, 2014, **134**, 114.
- [152] M. Wlazło, D. Ramjugernath, P. Naidoo, U. Domańska, *J. Chem. Thermodyn.*, 2014, **72**, 31.
- [153] U. Domańska, E.V. Lukoshko, M. Królikowski, *J. Chem. Thermodyn.*, 2013, **61**, 126.
- [154] U. Domańska, K. Walczak, M. Zawadzki, *J. Chem. Thermodyn.*, 2014, **69**, 27.
- [155] M. Królikowski, K. Walczak, U. Domańska, *J. Chem. Thermodyn.*, 2013, **65**, 168.
- [156] *Chiral Separation Methods for Pharmaceutical and Biotechnological Products*, S. Ahuja (Red.), Wiley-VCH, Nowy Jork 2010.
- [157] C.D. Tran, I. Mejac, *J. Chromatogr. A*, 2008, **1204**, 204.
- [158] J.P. Hallett, T. Welton, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 3508.
- [159] J.W. Lee, J.Y. Shin, Y.S. Chun, H.B. Jang, C.E. Song, S. Lee, *Acc. Chem. Res.*, 2010, **43**, 985.
- [160] Z.-L. Shen, W.-J. Zhou, Y.-T. Liu, S.-J. Ji, T.-P. Loh, *Green Chem.*, 2008, **10**, 283.
- [161] W. Zhou, L.-W. Xu, H.-Y. Qiu, G.-Q. Lai, C.-G. Xia, J.-X. Jiang, *Helv. Chim. Acta*, 2008, **91**, 53.
- [162] B. Ni, Q. Zhang, A. D. Headley, *Tetrahedron Lett.*, 2008, **49**, 1249.
- [163] B. Ni, Q. Zhang, A. D. Headley, *Green Chem.*, 2007, **9**, 737.
- [164] P.S. Schulz, N. Müller, A. Bösmann, P. Wasserscheid, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 1293.
- [165] R. Gausepohl, P. Buskens, J. Kleinen, A. Bruckmann, C.W. Lehmann, J. Klankermayer, W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 3689.

- [166] S. Luo, X. Mi, L. Zhang, *Angew. Chem.*, 2006, **118**, 3165.
- [167] Z. Wang, Q. Wang, Y. Zhang, W. Bao, *Tetrahedron Lett.*, 2005, **46**, 4657.
- [168] C. Baudequin, D. Brégeon, J. Levillain, F. Guillen, J.-C. Plaquevent, A.-C. Gaumont, *Tetrahedron: Asymmetry*, 2005, **16**, 3921.
- [169] B. Pégot, G. Vo-Thanh, D. Gori, A. Loupy, *Tetrahedron Letters*, 2004, **45**, 6425.
- [170] H.-P. Zhu, F. Yang, J. Tang, *Green Chem.*, 2003, **5**, 38.
- [171] T. Biedroń, P. Kubisa, *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2005, **43**, 3454.
- [172] H.-Y. Ma, X.-H. Wan, X.-F. Chen, Zhou, Q. F. Chin. J. Polym. Sci., 2003, **21**, 265.
- [173] T. Biedroń, P. Kubisa, *Polym. Int.*, 2003, **52**, 1584.
- [174] J. Ding, V. Desikan, X. Han, T.L. Xiao, R. Ding, W.S. Jenks, D.W. Armstrong, *Org. Lett.*, 2005, **7**, 335.
- [175] M.D. Joshi, J.L. Anderson, *RSC Adv.*, 2012, **2**, 5470.
- [176] J. Ding, T. Welton, D.W. Armstrong, *Anal. Chem.*, 2004, **76**, 6819.
- [177] D.K. Bwambok, H.M. Marwani, V.E. Fernand, S.O. Fakayode, M. Lowry, I. Negulescu, R.M. Strongin, I.M. Warner, *Chirality*, 2008, **20**, 151.
- [178] S. Yu, S. Lindeman, C.D. Tran, *J. Org. Chem.*, 2008, **73**, 2576.
- [179] H. Clavier, L. Boulanger, N. Audic, L. Toupet, M. Mauduit, J.-C. Guillemin, *Chem. Commun.*, 2004, **10**, 1224.
- [180] Y. Ishida, D. Sasaki, H. Miyauchi, K. Saigo, *Tetrahedron Lett.*, 2004, **45**, 9455.
- [181] J. Levillain, G. Dubant, I. Abrunhosa, M. Gulea, A.-C. Gaumont, *Chem. Commun.*, 2003, **23**, 2914.
- [182] P. Wasserscheid, A. Bosmann, C. Bolm, *Chem. Commun.*, 2002, **3**, 200.
- [183] Y. Ishida, H. Miyauchi, K. Saigo, *Chem. Commun.*, 2002, **19**, 2240.
- [184] K.V. Axenov, S. Laschat, *Materials*, 2011, **4**, 206.
- [185] K. Binnemans, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 4148.
- [186] J. Baudoux, P. Judeinstein, D. Cahard, J.-C. Plaquevent, *Tetrahedron Lett.*, 2005, **46**, 1137.
- [187] M. Yoshio, T. Mukai, H. Ohno, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 994.
- [188] M. Tosoni, S. Laschat, A. Baro, *Helv. Chim. Acta*, 2004, **87**, 2742.
- [189] C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 8828.
- [190] S. Hernández-Ainsa, J. Barberá, M. Marcos, J.L. Serrano, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 4762.
- [191] T. Kato, N. Mizoshita, K. Kishimoto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 38.
- [192] J. Pernak, N. Borucka, F. Walkiewicz, B. Markiewicz, P. Fochtman, S. Stolte, S. Steudte, P. Stepnowski, *Green Chem.*, 2011, **13**, 2901.
- [193] Y. Yu, *J. Environ. Prot.*, 2011, **02**, 298.
- [194] D.J. Couling, R.J. Bernot, K.M. Docherty, J.K. Dixon, E.J. Maginn, *Green Chem.*, 2006, **8**, 82.
- [195] J. Pernak, I. Goc, I. Mirska, *Green Chem.*, 2004, **6**, 323.
- [196] J. Pernak, K. Sobaszekiewicz, I. Mirska, *Green Chem.*, 2003, **5**, 52.
- [197] M. Petkovic, J.L. Ferguson, H.Q.N. Gunaratne, R. Ferreira, M.C. Leitão, K.R. Seddon, L.P.N. Rebelo, C.S. Pereira, *Green Chem.*, 2010, **12**, 643.
- [198] D. Coleman, N. Gathergood, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 600.
- [199] A. Romero, A. Santos, J. Tojo, A. Rodriguez, *J. Hazard. Mater.*, 2008, **151**, 268.
- [200] A. Paternò, F. D'Anna, G. Musumarra, R. Noto, S. Scirè, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 23985.
- [201] J. Ranke, S. Stolte, R. Stormann, J. Arning, B. Jastorff, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 2183.
- [202] R.F.M. Elshaarawy, C. Janiak, *Tetrahedron*, 2014, **70**, 8023.
- [203] M. Messali, Z. Moussa, A.Y. Alzahrani, M.Y. El-Nagggar, A.S. El-Douhaibi, Z.M. Judeh, B. Hammouti, *Chemosphere*, 2013, **91**, 1627.
- [204] J. Feder-Kubis, K. Tomczuk, *Tetrahedron*, 2013, **69**, 4190.



- [205] N. Ferlin, M. Courty, A.N. Van Nhien, S. Gatar, M. Pour, B. Quilty, M. Ghavre, A. Haiß, K. Kümmerer, N. Gathergood, S. Bouquillon, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 26241.
- [206] B.F. Gilmore, G.P. Andrews, G. Borberly, M.J. Earle, M.A. Gilea, S.P. Gorman, A.F. Lowry, M. McLaughlin, K.R. Seddon, *New J. Chem.*, 2013, **37**, 873.
- [207] R.G. Gore, T.-K.-T. Truong, M. Pour, L. Myles, S.J. Connon, N. Gathergood, *Green Chem.*, 2013, **15**, 2727.
- [208] P. Borowiecki, M. Milner-Krawczyk, J. Plenkiewicz, *Beilstein J. Org. Chem.*, 2013, **9**, 516.
- [209] P. Borowiecki, M. Milner-Krawczyk, D. Brzezińska, M. Wielechowska, J. Plenkiewicz, *Eur. J. Org. Chem.*, 2013, **4**, 712.
- [210] R.T.W. Huang, K.C. Peng, H.N. Shih, G.H. Lin, T.F. Chang, S.J. Hsu, T.S.T. Hsu, I.J.B. Lin, *Soft Matter*, 2011, **7**, 8392.
- [211] E.E. Alberto, L.L. Rossato, S.H. Alves, D. Alves, A.L. Braga, *Org. Biomol. Chem.*, 2011, **9**, 1001.
- [211] B.F. Gilmore, *Antimicrobial Ionic Liquids*, [w:] *Ionic Liquids: Applications and Perspectives*, A. Kokorin (Red.), InTech, Rijeka, Chorwacja 2011, doi: 10.5772/13861.
- [213] J. Cybulski, A. Wiśniewska, A. Kulig-Adamiak, Z. Dąbrowski, T. Praczyk, A. Michalczyk, F. Walkiewicz, K. Materna, J. Pernak, *Tetrahedron Lett.*, 2011, **52**, 1325.
- [214] K.M. Docherty, J.C.F. Kulpa, *Green Chem.*, 2005, **7**, 185.
- [215] D. Coleman, M. Špulák, M.T. Garcia, N. Gathergood, *Green Chem.*, 2012, **14**, 1350.
- [216] H. Hajfarajollah, B. Mokhtarani, K.A. Noghabi, A. Sharifi, M. Mirzaei, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 42751.
- [217] J. Feder-Kubis, M. Kubicki, J. Pernak, *Tetrahedron: Asymm.*, 2010, **21**, 2709.
- [218] A. Cieniecka-Rosłonkiewicz, J. Pernak, J. Kubis-Feder, A. Ramani, A.J. Robertson, K.R. Seddon, *Green Chem.*, 2005, **7**, 855.
- [219] A. Busetti, D.E. Crawford, M.J. Earle, M.A. Gilea, B.F. Gilmore, S.P. Gorman, G. Laverty, A.F. Lowry, M. McLaughlin, K.R. Seddon, *Green Chem.*, 2010, **12**, 420.
- [220] L. Carson, P.K.W. Chau, M.J. Earle, M.A. Gilea, B.F. Gilmore, S.P. Gorman, M.T. McCann, K.R. Seddon, *Green Chem.*, 2009, **11**, 492.
- [221] S.Y. Choi, H. Rodríguez, H.Q.N. Gunaratne, A.V. Puga, D. Gilpin, S. McGrath, J.S. Vyle, M.M. Tunney, R.D. Rogers, T. McNally, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 8567.
- [222] S.N. Riduan, Y. Zhang, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 9055.
- [223] J. Pernak, A. Syguda, I. Mirska, A. Pernak, J. Nawrot, A. Pradzynska, S.T. Griffin, R.D. Rogers, *Chem. Eur. J.*, 2007, **13**, 6817.
- [224] J. Pernak, M. Niemczak, K. Materna, K. Marcinkowska, T. Praczyk, *Tetrahedron*, 2013, **69**, 4665.
- [225] J. Pernak, A. Syguda, K. Materna, E. Janus, P. Kardasz, T. Praczyk, *Tetrahedron*, 2012, **68**, 4267.
- [226] O.A. Cojocar, J.L. Shamshina, G. Gurau, A. Syguda, T. Praczyk, J. Pernak, R.D. Rogers, *Green Chem.*, 2013, **15**, 2110.
- [227] J.T. Polit, T. Praczyk, J. Pernak, Ł. Sobiech, E. Jakubiak, G. Skrzypczak, *Acta Physiol. Plant.*, 2014, **36**, 699.
- [228] R. Kordala-Markiewicz, H. Rodak, B. Markiewicz, F. Walkiewicz, A. Sznajdrowska, K. Materna, K. Marcinkowska, T. Praczyk, J. Pernak, *Tetrahedron*, 2014, **70**, 4784.
- [229] J. Pernak, M. Niemczak, K. Zakrocka, T. Praczyk, *Tetrahedron*, 2013, **69**, 8132.
- [230] J. Pernak, A. Syguda, D. Janiszewska, K. Materna, T. Praczyk, *Tetrahedron*, 2011, **67**, 4838.
- [231] J. Pernak, B. Markiewicz, A. Zgoła-Grześkowiak, Ł. Chrzanowski, R. Gwiazdowski, K. Marcinkowska, T. Praczyk, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 39751.
- [232] M. Niemczak, R. Giszter, K. Czerniak, K. Marcinkowska, F. Walkiewicz, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 15487.
- [233] J. Pernak, M. Niemczak, R. Giszter, J.L. Shamshina, G. Gurau, O.A. Cojocar, T. Praczyk, K. Marcinkowska, R.D. Rogers, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2014, **2**, 2845.
- [234] B. Markiewicz, A. Sznajdrowska, Ł. Chrzanowski, Ł. Ławniczak, A. Zgoła-Grześkowiak, K. Kubiak, J. Nawrot, J. Pernak, *New J. Chem.*, 2014, **38**, 3146.

- [235] J. Pernak, J. Nawrot, M. Kot, B. Markiewicz, M. Niemczak, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 25019.
- [236] W.L. Hough-Troutman, M. Smiglak, S. Griffin, W.M. Reichert, I. Mirska, J. Jodynis-Liebert, T. Adamska, J. Nawrot, M. Stasiewicz, R.D. Rogers, J. Pernak, *New J. Chem.*, 2009, **33**, 26.
- [237] S. Pařachia, C. Friedrich, C. Florea, C. Croitoru, *Express Polym. Lett.*, 2011, **5**, 197.
- [238] S. Han, J. Li, S. Zhu, R. Chen, Y. Wu, X. Zhang, Z. Yu, *BioResources*, 2009, **2**, 825.

Praca wpłynęła do Redakcji 26 marca 2015