

Herbicydowe ciecze jonowe z anionem 2-(2,4-dichlorofenoksy)propionianowym

Michał NIEMCZAK*, Ilona KĘDZIA, Zuzanna BARTOSZEWSKA – Zakład Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Poznań; Katarzyna MARCINKOWSKA – Instytut Ochrony Roślin – Państwowy Instytut Badawczy w Poznaniu

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2016, 70, 9, 555–563

Wstęp

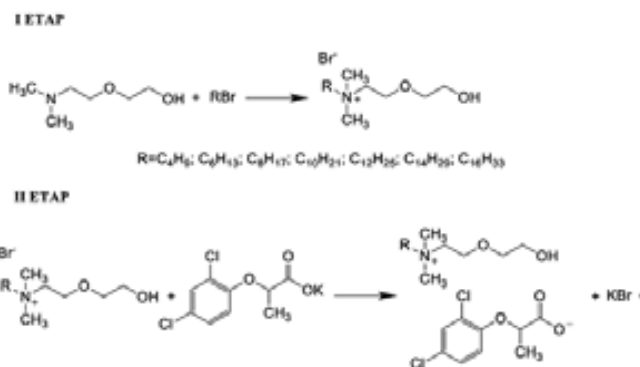
W ciągu ostatnich dwóch dekad nieustannie wzrasta zainteresowanie ciekawą grupą związków, jakimi są ciecze jonowe (ang. *ionic liquids*) [1]. Jednymi z najważniejszych właściwości cieczy jonowych jest niepalność i nielotność, przez co są uważane za związki w niewielkim stopniu zanieczyszczające środowisko naturalne [2, 3]. Nową możliwością wykorzystania cieczy jonowych jest wprowadzenie w ich strukturę anionu o działaniu chwastobójczym. W rezultacie otrzymuje się herbicydowe ciecze jonowe (ang. *herbicidal ionic liquids*, HILs) [4]. Dzięki aktywności w stosunku do niepożądanego chwastu, mogą przyczynić się do poprawy zarówno ilości jak i jakości plonów. HILs, ze względu na swoje unikalne właściwości fizykochemiczne, pozwalają na znaczne obniżenie efektywnej dawki herbicydu, ponadto umożliwiają kontrolowanie jego toksyczności i mobilności w glebie [4–13]. Anionami chwastobójczymi, które wykorzystywane są najczęściej podczas syntezy herbicydowych cieczy jonowych są grupy pochodzące od fenoksykwasów, jak np. kwas (4-chloro-2-metylofenoksy)octowy (MCPA) [4–7], (2,4-dichlorofenoksy)octowy (2,4-D) [8, 9], 2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionowy (MCPBP) [10, 11] oraz 4-(4-chloro-2-metylofenoksy)butanowy (MCPB) [12]. Stosuje się także pochodne kwasu benzoowego, np. dikambę [14], nikotynowego, np. clopyralid [15], sulfonilomoczniki, np. metsulfuron metylu (MSM) [16], czy też jeden z najpopularniejszych herbicydów o działaniu nieselektywnym – glifosat [17]. W ostatnich latach opisano również II generację herbicydowych cieczy jonowych, gdzie anion herbicydowy z powodzeniem połączono z kationem wykazującym aktywność biologiczną jako inhibitor wzrostu roślin [18] lub fungicyd [19].

Omówienie wyników

Herbicydowe ciecze jonowe otrzymano w wyniku syntezy dwuetapowej. W pierwszym etapie 2-(2-dimetyloaminoetoksy)etanol poddano reakcji czwartorzędowania odpowiednimi bromkami alkilowymi, w wyniku czego otrzymano szereg bromków alkilo[2-(2-hydroksyetylo)dimetyloamoniowych].

W następnym etapie poddano je reakcji wymiany anionu bromkowego na anion herbicydowy – 2-(2,4-dichlorofenoksy)propionianowy (2,4-DP). Produktem ubocznym reakcji metatezy prowadzonej w metanolu był bromek potasu, który oddzielono. W celu usunięcia pozostałości produktu ubocznego, uzyskane związki dodatkowo oczyszczono przy użyciu bezwodnego acetonu, a następnie osuszono w próżni. Otrzymane ciecze jonowe wraz z wydajnością, czystością oraz podstawowymi właściwościami fizykochemicznymi zestawiono w Tabelicy I.

Wydajność reakcji dwuetapowej we wszystkich przypadkach była bardzo wysoka, mieściła się w przedziale od 86 do 94%. Wszystkie otrzymane sole organiczne były ciekłe w warunkach otoczenia, dzięki czemu sklasyfikowano je jako niskotemperaturowe ciecze jonowe (ang. *room temperature ionic liquids*). Czystość syntezowanych soli określono za pomocą miareczkowania dwufazowego opisanego w normie PN-EN ISO 2871–2:2010.



Rys. 1. Reakcje otrzymywania herbicydowych cieczy jonowych

Tabelica I

Otrzymane sole						
Sól	R	Wydajność %	Czystość %	Gęstość ^a g·cm ⁻³	Lepkość ^a Pa·s	Współczynnik refrakcji ^a
1	C ₄ H ₉	94	98	1,217	6,729	1,516
2	C ₆ H ₁₃	89	98	1,164	3,272	1,506
3	C ₈ H ₁₇	92	99	1,147	2,604	1,501
4	C ₁₀ H ₂₁	93	98	1,138	2,167	1,504
5	C ₁₂ H ₂₅	91	99	1,119	9,268	1,511
6	C ₁₄ H ₂₉	88	98	1,098	2,606	1,501
7	C ₁₆ H ₃₃	86	99	1,089	1,818	1,499

^a w temp. 20°C

Struktury produktów potwierdzono poprzez analizę protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego. W widmie ¹H NMR zaobserwowano charakterystyczny sygnał rezonansowy pochodzący od protonów dwóch grup metylowych znajdujących się zarówno przy czwartorzędowym atomie azotu przy wartości ok. 3,1 ppm, jak i dwóch grup metylenowych, które pojawiły się jako multiplety odpowiednio przy wartościach ok. 3,4 i 3,6 ppm. Natomiast sygnały od protonów pierścienia aromatycznego w anionie wystąpiły jako dwa dublety przy ok. 6,9 ppm (*J* = 8,9 Hz) i 7,4 ppm (*J* = 2,6 Hz) oraz dublet dubletów przy ok. 7,2 ppm (*J*_{1,2} = 8,8 Hz, *J*_{1,3} = 2,6 Hz).

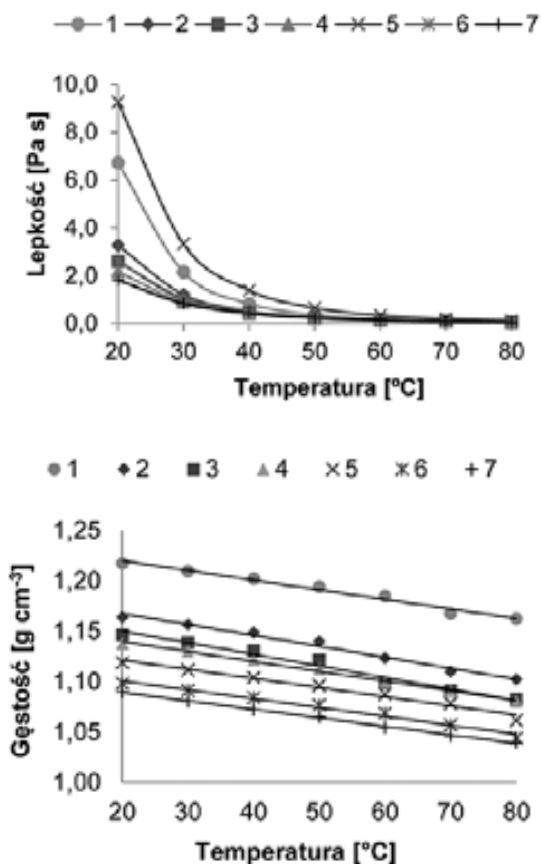
Wartości lepkości dla zsyntetyzowanych soli wystąpiły w przedziale od 1,82 Pa·s (dla soli 7 zawierającej najdłuższy – heksadecylowy podstawnik alkilowy) do 9,27 Pa·s (dla soli 5 z podstawnikiem dodecylowym). Wg literatury [20, 21], lepkość cieczy jonowych najczęściej wzrasta wraz ze wzrostem niepolarnych fragmentów (np. łańcucha węglowego) w kationie. Jednak zależności tej nie zaobserwowano dla otrzymanych cieczy jonowych, gdzie analizowana wielkość fizyczna malała w szeregu:

9,27 (5) > 6,73 (1) > 3,27 (2) > 2,61 (6) > 2,60 (3) > 2,17 (4) > 1,82 (7)

Podobne wyniki uzyskano dla innych szeregów homologicznych herbicydowych cieczy jonowych zawierających w anionie fenoksykwas (MCPA, MCPB). W przypadku tych związków również nie

*Autor do korespondencji:
Dr inż. Michał NIEMCZAK, e-mail: michal.niemczak@put.poznan.pl

znaleziono zależności pomiędzy długością podstawnika alkilowego czy alkoksymetylowego a zmierzonymi wartościami lepkości [5, 12]. To specyficzne zachowanie herbicydowych cieczy jonowych może być związane z odmienną zdolnością koordynującą anionów fenoksykarboksylanowych, w porównaniu do konwencjonalnych, strukturalnie prostszych anionów budujących ciecze jonowe.



Rys. 2. Zależność lepkości i gęstości od temperatury dla otrzymanych cieczy jonowych

Ponadto, analogicznie jak w przypadku innych cieczy jonowych, lepkość związków 1–7 zmniejszała się nieliniowo ze wzrostem temperatury (Rys. 2). Największy spadek wartości nastąpił przy wzroście temperatury z 20 do 40°C – w efekcie lepkość cieczy jonowych mieściła się w przedziale od 0,43 do 1,39 Pa·s. Dalszy wzrost temperatury z 40 do 80°C spowodował niewielki spadek analizowanego parametru, który ostatecznie dla wszystkich soli wyniósł ok. 0,1 Pa·s.

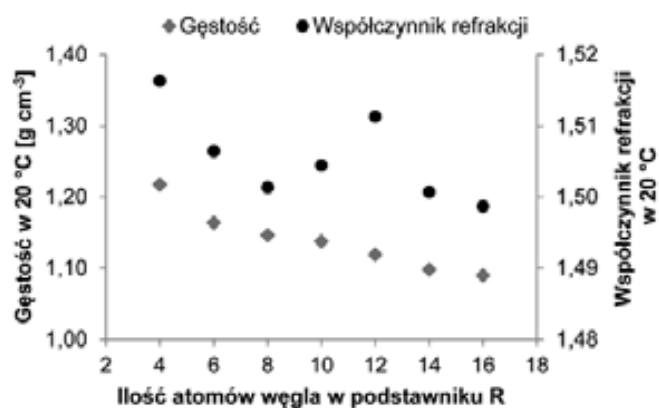
W temp. 20°C otrzymane ciecze jonowe charakteryzowały się gęstością większą od wody, a uzyskane wartości mieściły się w przedziale od 1,089 g·cm⁻³ dla 7 do 1,217 g·cm⁻³ dla 1 (Tab. 1). Zaobserwowano, że w przypadku wszystkich badanych cieczy jonowych gęstość liniowo malała wraz ze wzrostem temperatury (Rys. 2). Przebieg prostych opisujących zależność pomiędzy gęstością i temperaturą dla 1–7 charakteryzuje równanie $y = a \cdot x + b$, gdzie współczynnik a wyniósł ok. -0,0008, natomiast b wahał się od 1,106 do 1,239 g·cm⁻³ ($R^2 > 0,97$). Ostatecznie, w temp. 80°C gęstość otrzymanych produktów była niższa średnio o ok. 0,06 g·cm⁻³ i mieściła się przedziale od 1,04 g·cm⁻³ dla 7 do 1,16 g·cm⁻³ dla 1. Okazało się również, że wzrost długości łańcucha alkilowego od C₄ (1) do C₁₆ (7) powodował spadek gęstości w całym analizowanym zakresie temperatur, co jest zgodne z wynikami uzyskanymi dla innych herbicydowych cieczy jonowych [5, 12]. Zaobserwowana zależność (Rys. 3) jest spowodowana wzrostem objętości swobodnej cząsteczki cieczy jonowej w miarę wydłużania podstawnika węglowego.

W Tabelcy 1 zestawiono wyniki pomiarów współczynnika refrakcji dla syntezowanych soli w temp. 20°C. Zmierzone wartości mieściły

się w przedziale od 1,499 dla soli zawierającej grupę heksadecylową (7) do 1,516 dla soli z podstawnikiem butylowym (1). Zaobserwowano, że wzrost temperatury próbki wpływa na zmniejszenie wartości współczynnika załamania światła. Ponadto, podobnie jak w przypadku pomiarów gęstości, spadek ten charakteryzuje się zależnością liniową. W przypadku prostych opisujących zależność pomiędzy współczynnikiem refrakcji i temperaturą dla 1–7, współczynnik a wyniósł ok. -0,0003, natomiast b wahał się w przedziale od 1,506 do 1,521 ($R^2 > 0,98$). W najwyższej temperaturze pomiaru (80°C), współczynnik załamania światła malał w szeregu:

1,498 (1) > 1,492 (5) > 1,488 (2) > 1,486 (4) > 1,484 (3) > 1,482 (6) > 1,477 (7)

Pomimo analizy zebranych danych, nie znaleziono jednoznacznej korelacji pomiędzy długością podstawnika alkilowego w 1–7 a uzyskanymi wartościami współczynnika refrakcji w analizowanym zakresie temperatur (Rys. 3).



Rys. 3. Zależność gęstości i współczynnika refrakcji od ilości atomów węgla w łańcuchu alkilowym (R) dla syntezowanych cieczy jonowych

Dla 1–7 oznaczono rozpuszczalność w wodzie oraz w popularnych rozpuszczalnikach organicznych, takich jak: metanol, izopropanol, aceton, acetonitryl, DMSO, octan etylu, chloroform, heksan oraz toluen [22]. Rozpuszczalniki uszeregowano w kolejności malejącej polarności wg skali Snydera (Tab. 2).

Tabela 2

Rozpuszczalność otrzymanych cieczy jonowych w 25°C

Sól	Woda	Metanol	DMSO	Acetonitryl	Aceton	Izopropanol	Octan etylu	Chloroform	Toluen	Heksan
	9,0°	6,6	6,5	6,2	5,1	4,3	4,3	4,1	2,3	0,0
1	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-
2	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-
3	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-
4	+	+	+/-	+	+	+	+	+	+	-
5	+/-	+	+/-	+	+	+	+	+	+	-
6	-	+	+/-	+	+	+	+	+	+	-
7	-	+	+/-	+	+	+	+	+	+	-

^a polarność w skali Snydera; + dobrze rozpuszczalny (> 10,0% w/o); +/- ograniczona rozpuszczalność (3,3 ÷ 10,0% w/o); - nierozpuszczalny (< 3,3% w/o)

Wszystkie zsyntezowane cieczki jonowe rozpuszczały się dobrze w większości rozpuszczalników: acetonie, izopropanolu, acetonitrylu, metanolu, octanie etylu, chloroformie oraz toluenie. Natomiast rozpuszczalność w wodzie oraz w DMSO zależała od długości łańcucha alkilowego w kationie. Okazało się, że wzrost niepolarnego łańcucha alkilowego w kationie powodował wzrost hydrofobowości syntezowanych związków. W efekcie, cieczki jonowe z podstawnikami tetradecylowym (6) oraz heksadecylowym (7) były nierozpuszczalne, a sól z kationem dodecylowym (5) wykazała ograniczoną rozpuszczalność w wodzie. Podobnie związki zachowywały w DMSO, gdzie dobrą rozpuszczalność zaobserwowano jedynie dla 1 (z podstawnikiem butylowym), 2 (z podstawnikiem heksylowym) oraz 3 (z podstawnikiem oktylowym). Ponadto zauważono, że zaden z otrzymanych związków nie rozpuszczał się w niepolarnym heksanie, co jest zgodne z doniesieniami opisującymi inne herbicydowe cieczki jonowe [12, 16, 17].

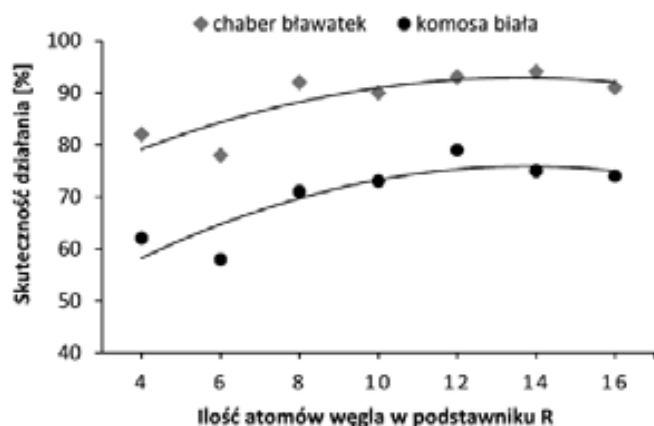
W badaniach szklarniowych na chwastach komosy białej (*Chenopodium album* L.) oraz chabra bławatka (*Centaurea cyanus* L.) określono aktywność chwastobójczą syntezowanych związków. Wraz z preparatem komercyjnym zostały one zaaplikowane w obniżonej dawce, wynoszącej 400 g substancji aktywnej na hektar (dawka rekomendowana w przypadku testowanych chwastów wynosi 600 g s.a./ha). Badane herbicydowe cieczki jonowe zachowały aktywność biologiczną pochodzącą od anionu (Tab. 3). Wyższą redukcję świeżej masy uzyskano dla chabra bławatka. Wyniki na poziomie 78–94% świadczą o wysokiej skuteczności działania soli, jednakże uzyskane wartości były najczęściej nieznacznie niższe od komercyjnego herbicydu zawierającego 2,4-D w postaci soli dimetyloamoniowej. 6 wykazała najwyższą aktywność wobec roślin chabra bławatka, natomiast wobec roślin komosy białej najefektywniejsza okazała się 5. Ponadto, 3–7 wykazały wyższe wyniki aktywności chwastobójczej w stosunku do komosy białej niż preparat odniesienia.

Tablica 3

Redukcja świeżej masy chabra bławatka i komosy białej

Objekt	Redukcja świeżej masy, %	
	chaber bławatek	komosa biała
1	82	62
2	78	58
3	92	71
4	90	73
5	93	79
6	94	75
7	91	74
DMA 2,4-D ^a	94	65

^a preparat odniesienia – sól dimetyloamoniowa kwasu 2,4-D



Rys. 4. Zależność skuteczności działania od ilości atomów węgla w łańcuchu alkilowym (R) dla otrzymanych cieczy jonowych

Na Rysunku 4 przedstawiono zależność skuteczności działania testowanych soli od liczby atomów węgla w łańcuchu alkilowym (R). Wynika z niego, iż aktywność chwastobójcza wzrasta wraz z długością podstawnika alkilowego w badanych związkach. Wyraźny wzrost skuteczności działania zaobserwowano dla 3 – z podstawnikiem oktylowym i dłuższym (4–7). Maksimum redukcji świeżej masy chwastów przypada dla związków zawierających łańcuchy o długości 12–14 atomów węgla. Dalsze wydłużanie podstawnika powoduje niewielki spadek aktywności herbicydowej badanych soli.

Podsumowanie i wnioski

Opracowano i przedstawiono wydajną metodę otrzymywania nowych cieczy jonowych o właściwościach chwastobójczych, zawierających kation alkilo[2-(2-hydroksyetyloksy)etylo]dimetyloamoniowy oraz anion 2-(2,4-dichlorofenoksy)propionianowy. Na podstawie widm magnetycznego rezonansu jądrowego, zidentyfikowano charakterystyczne sygnały pochodzące od kationu jak i anionu, co potwierdza strukturę otrzymanych związków. Wszystkie zsyntezowane związki charakteryzowały się ciekłym stanem skupienia w warunkach otoczenia. Zaobserwowano wpływ podstawnika alkilowego na podstawowe parametry fizykochemiczne otrzymanych soli organicznych. Wraz ze wzrostem liczby atomów węgla w łańcuchu następował spadek rozpuszczalności zsyntezowanych cieczy jonowych w wodzie oraz DMSO. Ponadto, zaobserwowano również, że wydłużenie podstawnika alkilowego w kationie otrzymanych cieczy jonowych o 12 atomów węgla powoduje spadek gęstości o ok. 0,12 g·cm⁻³. Dla zsyntezowanych cieczy jonowych wartości lepkości, gęstości oraz współczynnika refrakcji malały wraz ze wzrostem temperatury, w dodatku, w przypadku dwóch ostatnich parametrów, zmiany te miały charakter liniowy. Na podstawie analizy wyników aktywności chwastobójczej stwierdzono, że aktywność biologiczna pochodząca od anionu 2,4-DP została zachowana. Zaobserwowano zależność skuteczności działania od ilości atomów węgla w łańcuchu alkilowym dla badanych soli. Aktywność herbicydowa wyraźnie wzrosła dla cieczy jonowych zawierających podstawnik oktylowy lub dłuższy. Najwyższe wartości redukcji świeżej masy dla komosy białej zaobserwowano dla cieczy jonowej zawierającej grupę dodecylową, natomiast w przypadku chabra bławatka najwyższe wartości tego parametru osiągnięto stosując sól z podstawnikiem tetradecylowym.

Część eksperymentalna

Materiały

2-(dimetyloaminoetoksy)etanol (98%, Sigma-Aldrich), 1-bromobutan (99%, Sigma-Aldrich), 1-bromoheksan (99%, Sigma-Aldrich), 1-bromooktan (99%, Sigma-Aldrich), 1-bromodekan (98%, Sigma-Aldrich), 1-bromododekan (97%, Sigma-Aldrich), 1-bromotetradekan (97%, Sigma-Aldrich), 1-bromoheksadekan (97%, Sigma-Aldrich), kwas 2-(2,4-dichlorofenoksy)propionowy (98%, Alfa Aesar), wodorotlenek potasu (85%, POCH).

Synteza

Otrzymywanie bromków alkilo[2-(2-hydroksyetyloksy)etylo]dimetyloamoniowych:

0,02 mola 2-(2-dimetyloaminoetoksy)etanolu rozpuszczono w 50 cm³ acetonitrylu, następnie wkroplono 0,02 mola odpowiedniego bromku alkilowego. Układ mieszano w temp. 50°C pod chłodnicą zwrotną przez 24 godziny, po czym rozpuszczalnik odparowano, a surowy produkt dokładnie osuszone.

Otrzymywanie herbicydowych cieczy jonowych:

0,01 mola bromku alkilo[2-(2-hydroksyetyloksy)etylo]dimetyloamoniowego rozpuszczono w 20 cm³ metanolu i przy ciągłym

mieszaniu dodano 0,01 mola 2-(2,4-dichlorofenoksy)propionianu potasu, otrzymanego uprzednio w reakcji kwasu zobojętniania kwasu 2,4-DP za pomocą wodorotlenku potasu w wodzie. Reakcję wymiany anionu prowadzono przez 3 godziny pod chłodnicą zwrotną w temp. 45°C. Następnie mieszaninę poreakcyjną ochłodzono, odsączono wytrąconą sól nieorganiczną (bromek potasu), a rozpuszczalnik odparowano za pomocą wyparki próżniowej rotacyjnej. Otrzymany produkt rozpuszczono w acetonie, po czym wytrącono osad w postaci nieprzereagowanych substratów oraz pozostałości produktu ubocznego odsączono, a rozpuszczalnik odparowano. Końcowy produkt suszono pod obniżonym ciśnieniem w temp. 50°C przez 24 godziny.

2-(2,4-dichlorofenoksy)propionian butylo[2-(2-hydroksyetyloksy)etylo]dimetyloamoniowy (I):

¹H NMR (CD₃OD) δ [ppm] = 0,87 (t, J = 6,95 Hz, 3H), 1,29 (s, 2H), 1,62 (d, J = 6,76 Hz, 3H), 1,65 (m, 2H), 3,22 (s, 6H), 3,37 (m, 2H), 3,60 (m, 4H), 3,70 (m, 2H), 3,89 (s, 2H), 4,43 (q, J = 6,6 Hz, 1H), 6,7 (d, J = 8,91 Hz, 1H), 7,13 (dd, J_{1,2} = 8,8 Hz, J_{1,3} = 2,6 Hz, 1H), 7,38 (d, J = 2,6 Hz, 1H); ¹³C NMR (CD₃OD) δ [ppm] = 178,8; 154,7; 130,7; 128,5; 126,1; 124,6; 116,3; 77,8; 73,7; 66,8; 65,6; 64,5; 61,9; 52,0; 33,0; 30,6; 27,6; 23,7; 23,6; 19,5; 14,7.

Analiza elementarna CHN dla C₁₉H₃₁Cl₂NO₅ (M_{mol} = 424,36 g mol⁻¹): wartości obliczone (%): C = 53,78; H = 7,36; N = 3,30; wartości zmierzone: C = 53,45; H = 7,11; N = 3,00.

2-(2,4-dichlorofenoksy)propionian heksadecylo[2-(2-hydroksyetyloksy)etylo]dimetyloamoniowy (7):

¹H NMR (CD₃OD) δ [ppm] = 0,89 (t, J = 6,92 Hz, 3H), 1,31 (s, 26H), 1,60 (d, J = 6,86 Hz, 3H), 1,76 (m, 2H), 3,14 (s, 6H), 3,35 (m, 2H), 3,58 (m, 4H), 3,68 (m, 2H), 3,89 (s, 2H), 4,46 (q, J = 6,86 Hz, 1H), 6,89 (d, J = 8,97 Hz, 1H), 7,16 (dd, J_{1,2} = 8,86 Hz, J_{1,3} = 2,57 Hz, 1H), 7,36 (d, J = 2,58 Hz, 1H); ¹³C NMR (CD₃OD) δ [ppm] = 178,9; 154,7; 130,6; 128,7; 126,1; 124,6; 116,4; 77,9; 73,8; 66,6; 65,8; 64,4; 61,7; 52,1; 33,0; 30,6; 27,3; 23,9; 23,6; 19,6; 14,5.

Analiza elementarna CHN dla C₃₁H₅₅Cl₂NO₅ (M_{mol} = 592,68 g mol⁻¹): wartości obliczone (%): C = 62,82; H = 9,35; N = 2,36; wartości zmierzone: C = 62,52; H = 9,18; N = 2,01.

Analiza produktów:

Gęstość. Pomiar gęstości syntezowanych cieczy jonowych wykonano metodą oscylacyjną, wykorzystując gęstościomierz automatyczny DDM2911 (Rudolph Research Analytical) z możliwością regulacji temperatury za pomocą modułu Peltiera (0–80°C). Dokładność stabilizacji temperatury wynosi 0,02°C, natomiast dokładność pomiaru według specyfikacji urządzenia była na poziomie 0,00002 g cm⁻³. Każdy pomiar wykonano trzykrotnie, a ostateczny wynik był średnią arytmetyczną z uzyskanych wartości.

Lepkość. Lepkość dynamiczną otrzymanych cieczy jonowych zmierzono za pomocą wiskozymetru rotacyjnego Rheotec RC30-CPS o układzie geometrycznym stożek-płytki (C50-2, dla którego zakres mierzonych lepkości mieści się w przedziale od 0,005 do 5000 Pa·s), z możliwością regulacji temperatury za pomocą modułu Peltiera (0–120°C). Do pomiaru wykorzystano próbki cieczy jonowych o objętości około 1,5 cm³, których lepkość mierzono w zakresie temperatur od 20 do 80°C. Błąd pomiarowy określono jako mniejszy niż 10⁻⁴ Pa·s.

Współczynnik załamania światła. Pomiar współczynnika załamania światła syntezowanych związków wykonano, używając refraktometru automatycznego J357 (Rudolph Research Analytical)

z elektroniczną regulacją temperatury od 15 do 100°C. Dokładność stabilizacji temperatury wynosiła 0,02°C, natomiast dokładność pomiaru współczynnika załamania światła wynosiła 0,00005. Pomiar dla analizowanych związków określono w zakresie temperatur od 20 do 80°C. Każdy pomiar wykonano trzykrotnie, a ostateczny wynik był średnią arytmetyczną z uzyskanych wartości.

Aktywność chwastobójcza – badania szklarniowe. Badania przeprowadzono w Instytucie Ochrony Roślin – Państwowym Instytucie Badawczym w Poznaniu. Skuteczność działania herbicydowych cieczy jonowych zbadano na przykładzie wybranych roślin testowych: komosy białej (*Chenopodium album* L.) oraz chabry białawka (*Centaurea cyanus* L.). Eksperyment został przeprowadzony wg metodyki opisaniej wcześniej w [5].

Badania finansowane w ramach działalności statutowej 03/32/DSMK/0612 przyznanych w ramach dotacji Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego

Literatura

- Rogers R.D., Seddon K.R.: *Science* 2003, **302**, 792–793.
- Wasserscheid P., Welton T.: *Ionic Liquids in Synthesis*. Wiley-VCH VerlagGmbH and KGaA, Weinheim, 2nd Edn, 2008.
- Plechko N.V., Seddon K.R.: *Chem. Soc. Rev.* 2008, **37**, 123–150.
- Pernak J., Syguda A., Janiszewska D., Materna K., Praczyk T.: *Tetrahedron* 2011, **67**, 4838–4844.
- Kordala-Markiewicz R., Rodak H., Markiewicz B., Walkiewicz F., Sznajdrowska A., Materna K., Marcinkowska K., Praczyk T., Pernak J.: *Tetrahedron* 2014, **70**, 4784–4789.
- Pernak J., Czerniak K., Biedziak A., Marcinkowska K., Praczyk T., Erfurt K., Chrobok A.: *RSC Adv.* 2016, **6**, 52781–52789.
- Pernak J., Niemczak M., Chrzanowski Ł., Ławniczak Ł., Fochtman P., Marcinkowska K., Praczyk T.: *Chem. Eur. J.* 2016, **22**, 12012–12021.
- Praczyk T., Kardasz P., Jakubiak E., Syguda A., Materna K., Pernak J.: *Weed Sci.* 2012, **60**, 189–192.
- Pernak J., Syguda A., Materna K., Janus E., Kardasz P., Praczyk T.: *Tetrahedron* 2012, **68**, 4267–4273.
- Pernak J., Czerniak K., Niemczak M., Chrzanowski Ł., Ławniczak Ł., Fochtman P., Marcinkowska K., Praczyk T.: *New J. Chem.* 2015, **39**, 5715–5724.
- Niemczak M., Giszter R., Czerniak K., Marcinkowska K., Walkiewicz F.: *RSC Adv.* 2015, **5**, 15487–15493.
- Pernak J., Niemczak M., Materna K., Żelechowski K., Marcinkowska K., Praczyk T.: *RSC Adv.* 2016, **6**, 7330–7338.
- Wang B., Ding G., Zhu J., Zhang W., Guo M., Geng Q., Gou D., Cao Y.: *Tetrahedron* 2015, **71**, 7860–7864.
- Cojocar O.A., Shamshina J.L., Gurau G., Syguda A., Praczyk T., Pernak J., Rogers R.D.: *Green chem.* 2013, **15**, 2110–2120.
- Zhu J., Ding G., Liu Y., Wang B., Zhang W., Guo M., Geng Q., Cao Y.: *Chem. Eng. J.* 2015, **279**, 472–477.
- Pernak J., Niemczak M., Shamshina J.L., Gurau G., Głowacki G., Praczyk T., Marcinkowska K., Rogers R.D.: *J. Agric. Food Chem.* 2015, **13**, 3357–3366.
- Pernak J., Niemczak M., Giszter R., Shamshina J.L., Gurau G., Cojocar O.A., Praczyk T., Marcinkowska K., Rogers R.D.: *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2014, **2**, 2845–2851.
- Pernak J., Niemczak M., Materna K., Marcinkowska K., Praczyk T.: *Tetrahedron* 2013, **69**, 4665–4669.
- Pernak J., Markiewicz B., Zgoła-Grzeškowiak A., Chrzanowski Ł., Gwiazdowski R., Marcinkowska K., Praczyk T.: *RSC Adv.* 2014, **4**, 39751–39754.
- Wu T.Y., Su S.G., Gung S.T., Lin M.W., Lin Y.C., Ou-Yang W.C., Sun I.W., Lai C.A.: *J. Iran. Chem. Soc.* 2011, **8**, 149–165.
- Tokuda H., Hayamizu K., Ishii K., Susan M.A.B.H., Watanabe M.: *J. Phys. Chem. B* 2005, **109**, 6103–6110.
- Vogel A.I., Furniss B.S.: *Preparatyka organiczna*. WNT Warszawa 2006.

Dr inż. Michał NIEMCZAK – ukończył studia na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej (2010) oraz studia doktoranckie przy Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej (2015). Pracuje w Instytucie Chemii i Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej (obecnie na stanowisku asystenta naukowego). Specjalizuje się w syntezie oraz fizykochemii czwartorzędowych soli amoniowych i cieczy jonowych. W tej tematyce jest współautorem 18. artykułów naukowych w renomowanych czasopiśmie oraz przeszło 20. patentów krajowych jak i międzynarodowych.
e-mail: michal.niemczak@put.poznan.pl

Inż. Ilona KĘDZIA uzyskała tytuł inżyniera na Politechnice Poznańskiej, kierunek Technologii Ochrony Środowiska (2015). Obecnie studentka studiów II stopnia, kierunek Technologia Chemiczna, specjalność Technologia Organiczna. Zainteresowania naukowe: synteza chemiczna, ciecze jonowe.
e-mail: ilonakedzia@gmail.com

Inż. Zuzanna BARTOSZEWSKA absolwentka Politechniki Poznańskiej na kierunku Technologii Ochrony Środowiska (2015). Obecnie studentka studiów II stopnia, kierunek Technologia Chemiczna, specjalność Technologia organiczna. Zainteresowania naukowe: ciecze jonowe, synteza Organiczna.
e-mail: zu.bartoszewska@gmail.com

Dr Katarzyna MARCINKOWSKA ukończyła studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu (2009). W 2015 r. uzyskała stopień doktora nauk rolniczych. Rozprawę obroniła w Instytucie Ochrony Roślin – Państwowym Instytucie Badawczym w Poznaniu. Obecnie pracuje na stanowisku adiunkta w Zakładzie Badania Środków Ochrony Roślin w IOR-PIB. Specjalność – herbicydowe ciecze jonowe.
e-mail: k.marcinkowska@iorpib.poznan.pl

Z wielkim smutkiem zawiadamiamy, że 15 września 2016 r. zmarł dr Hubert BARTOSZ – BECHOWSKI



Przewodniczący Komisji Rewizyjnej Wrocławskiej Rady Federacji SNT NOT oraz Wiceprezes Oddziału Wrocławskiego SITPChem. Miał 60 lat.

Dr Hubert Bartosz-Bechowski był absolwentem Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Odbił też staże Naukowe na University of Arizona i Katholieke Universiteit Leuven. Pracował na Uniwersytecie Wrocławskim; był autorem/współautorem kilkudziesięciu prac naukowych, głównie z pogranicza chemii i biologii; był wielkim propagatorem chemii. Przewodniczącym Koła Nauczycielsko-Uniwersyteckiego SITPChem na Uniwersytecie Wrocławskim.

Dr Hubert Bartosz-Bechowski od wielu lat związał się ze Stowarzyszeniem Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, znajdując tutaj miejsce swojej aktywności. O swoich związkach ze Stowarzyszeniem tak mówił wywiadzie na naszych łamach (CHEMIK 2014, **68**, 9, 805–806): *Zawsze rzeczą niezwykle ważną wydawało mi się powiązanie przemysłu chemicznego z uczelniami. Niestety to powiązanie w Polsce jest słabe. Wina leży zarówno po stronie uczelni jak i zakładów chemicznych. Wydaje mi się, że decydującą rolę powinno odegrać Państwo – poprzez stwarzanie zachęt i ułatwień w systemie podatkowym. Wstępując do SITPChem miałem po trosze nadzieję na znalezienie więzi z przemysłem i być może ukierunkowania moich badań na przemysł.*

Od kilku lat próbuję szerzyć wiedzę chemiczną w ramach corocznych Wrocławskich Dni Nauki i Techniki, organizując prezentacje wrocławskiego Oddziału SITPChem i osobiście przedstawiając referaty z pogranicza chemii i biologii. Uważam, że jednym z najważniejszych celów SITPChem powinna być edukacja.

Dr Hubert Bartosz-Bechowski pracował w Stowarzyszeniu Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego od 2006 r. W kadencji 2010–2014 był członkiem Zarządu Oddziału Wrocławskiego SITPChem i jednocześnie Przewodniczącym Koła Nauczycielsko-Uniwersyteckiego SITPChem na Uniwersytecie Wrocławskim. Od 2014 r. był III wiceprezesem ZO SITPChem we Wrocławiu. Był aktywny także w strukturach Naczelnej Organizacji Technicznej; od 2013 r. jako Przewodniczący Komisji Rewizyjnej Wrocławskiej Rady Stowarzyszeń Naukowo-Technicznych NOT.

Uroczystość pogrzebowa odbyła się 20 września br. w kaplicy na Cmentarzu Osobowickim we Wrocławiu

Żegnamy Kolegę, Nauczyciela akademickiego, Przyjaciela

Koleżanki i Koledzy ze Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego