



**Politechnika
Śląska**

**WYDZIAŁ CHEMICZNY
KATEDRA TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
ORGANICZNEJ I PETROCHEMII**

mgr inż. Justyna Więclawik

Inżynieria Chemiczna

ROZPRAWA DOKTORSKA

**Badania nad syntezą i zastosowaniem
wysoce aktywnych oraz selektywnych
katalizatorów kwasowych**

**Design and development of highly active
and selective acidic catalysts**

Promotor pracy: prof. dr hab. inż. Anna Chrobok

GLIWICE 2024

*Pragnę złożyć serdecznie podziękowania
Promotorce mojej pracy **prof. dr hab. inż. Annie Chrobok**
za opiekę naukową i przekazaną wiedzę, bez której zakończenie tej pracy nie byłoby możliwe.
Dziękuję za wieloletnią współpracę w przyjaznej atmosferze oraz za ogromne zaufanie
i nieocenioną pomoc w przygotowaniu rozprawy doktorskiej.*

*Dziękuję również **dr inż. Alinie Brzęczek-Szafran**
za cenne wskazówki i inspirujące porady, pomoc merytoryczną
oraz poświęcony czas podczas realizacji badań i owocną współpracę naukową,
która umożliwiła mi realizację rozprawy doktorskiej.*

*Składam również podziękowania centrum badawczemu
QUILL Research Centre z Queen's University Belfast w Wielkiej Brytanii,
w szczególności **prof. dr hab. inż. Małgorzacie Swadźbie-Kwaśny** za współpracę
naukową, niezwykle cenne wsparcie merytoryczne oraz za umożliwienie odbycia stażów.*

*Chciałabym też serdecznie podziękować **dr inż. Natalii Barteczko**
za okazane wsparcie i współpracę naukową.*

*Serdecznie dziękuję wszystkim **Pracownikom Katedry Technologii Chemicznej
Organicznej i Petrochemii**, z którymi miałam przyjemność współpracować w trakcie studiów
doktoranckich, a w szczególności **dr inż. Agnieszce Siewniak**, **dr inż. Karolowi Erfurtowi**,
dr inż. Piotrowi Latosowi, **mgr inż. Annie Wolny**, **mgr inż. Bartłomiejowi Gaidzie** oraz
mgr inż. Magdalenie Gwóźdź za wiele ciekawych rozmów, ogromną życzliwość
i okazane wsparcie, a także za miłą atmosferę pracy.*

*Pragnę również wyrazić moją wdzięczność **Arturowi, Rodzicom oraz Siostrze**
za nieustanną wiarę w moje możliwości, wykazanie zrozumienia oraz wieloletnie wsparcie,
które umożliwiło mi osiągnąć ten etap.*

Spis treści

WYKAZ SKRÓTÓW I AKRONIMÓW	5
1. WSTĘP I CEL PRACY	7
2. CZĘŚĆ LITERATUROWA	10
2.1. Wprowadzenie do katalizy kwasowej	10
2.2. Ciecze jonowe (ILs) jako alternatywne media reakcyjne.....	11
2.2.1. Charakterystyka i właściwości ILs	11
2.2.2. Otrzymywanie cieczy jonowych	14
2.2.3. Zastosowania cieczy jonowych	15
2.2.4. Kwasowe ciecze jonowe.....	20
2.3. Protyczne ciecze jonowe (PILs)	24
2.3.1. Otrzymywanie protycznych cieczy jonowych.....	25
2.3.2. Protyczne ciecze jonowe oparte o kwas siarkowy(VI).....	27
2.4. Solwatacyjne ciecze jonowe (SILs).....	31
2.4.1. Solwatacyjne ciecze jonowe jako elektrolity.....	35
2.4.2. Solwatacyjne ciecze jonowe jako media reakcyjne i katalizatory.....	39
2.4.3. Inne zastosowania solwatacyjnych cieczy jonowych.....	46
3. OMÓWIENIE WYNIKÓW	50
3.1. Badania nad syntezą, właściwościami i zastosowaniem SILs.....	51
3.1.1. Synteza SILs	52
3.1.2. Charakterystyka strukturalna SILs	55
3.1.3. Wyznaczenie kwasowości otrzymanych SILs	66
3.1.4. Badania nad zastosowaniem SILs w reakcji Dielsa-Aldera	69
3.1.5. Badania nad zastosowaniem SILs w reakcji cykloaddycji [3+3].....	78
3.1.6. Badania nad elektrochemicznymi właściwościami Al-SILs	87
3.2. Synteza, właściwości i zastosowanie PILs	92
3.2.1. Synteza i wyznaczenie kwasowości otrzymanych PILs.....	94

3.2.2.	Badania nad zastosowaniem PILs w reakcji estryfikacji kwasu oleinowego.....	97
3.2.3.	Badania nad zastosowaniem PILs w reakcji estryfikacji kwasu kaprylowego.....	107
3.2.4.	Badania nad zastosowaniem PILs w reakcji estryfikacji kwasu cytrynowego.....	114
4.	PODSUMOWANIE I WNIOSKI	122
5.	CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA	125
5.1.	Metody i techniki analityczne.....	125
5.1.1.	Magnetyczny rezonans jądrowy (NMR)	125
5.1.2.	Oznaczenie liczb akceptorowych Gutmanna (AN)	125
5.1.3.	Spektroskopia w podczerwieni (IR)	126
5.1.4.	Analiza termogravimetryczna (TGA).....	126
5.1.5.	Oznaczanie zawartości wody metodą Karla Fischera	127
5.1.6.	Chromatografia gazowa (GC)	127
5.2.	Metodyka syntezy solwatacyjnych cieczy jonowych.....	130
5.3.	Metodyka syntezy wodorosiarczanowych cieczy jonowych.....	132
5.4.	Metodyka prowadzenia reakcji modelowych.....	133
5.4.1.	Procedura prowadzenia reakcji cykloaddycji [4+2]	133
5.4.2.	Procedura prowadzenia reakcji cykloaddycji [3+3]	134
5.4.3.	Ogólna procedura prowadzenia reakcji estryfikacji	135
	STOSOWANE ODCZYNNIKI	138
6.	LITERATURA	139
	WYKAZ DOROBKU NAUKOWEGO	174

WYKAZ SKRÓTÓW I AKRONIMÓW

AILs	aprotyczne ciecze jonowe, <i>ang. aprotic ionic liquids</i>
Al-SILs	solwatacyjne ciecze jonowe na bazie triflanu glinu(III)
AN	liczba akceptorowa Gutmanna, <i>ang. acceptor number</i>
API	1-(3-aminopropyl)imidazol
b.d.	brak danych
[BETI] ⁻	anion bis(pentafluoroetylosulfonyl)imidkowy
[BF ₄] ⁻	anion tetrafluoroboranowy
[bmim] ⁺	kation 1-butylo-3-metyloimidazoliowy
BuOH	1-butanol, <i>n</i> -butanol
CA	kwas cytrynowy
CPD	cyklopentadien
CV	woltamperometria cykliczna
DBU	1,8-diazabicyklo(5.4.0)undek-7-en
DES	rozpuszczalniki głęboko eutektyczne
DETA	dietylenotriamina
DMAPA	3-dimetyloamino-1-propyloamina
DMSO	dimetylosulfotlenek
<i>E-factor</i>	wskaźnik środowiskowy, <i>ang. Environmental factor</i>
[emim] ⁺	kation 1-etylo-3-metyloimidazoliowy
FA	kwas tłuszczowy
FAME	estry metylowe kwasów tłuszczowych
[FSA] ⁻	anion bis(fluorosulfonyl)imidkowy
G2	eter dimetylowy glikolu dietylenowego, <i>ang. diglyme</i>
G3	eter dimetylowy glikolu trietylenowego, <i>ang. triglyme</i>
G4	eter dimetylowy glikolu tetraetylenowego, <i>ang. tetraglyme</i>
Ga-SILs	solwatacyjne ciecze jonowe na bazie triflanu galu(III)
GC	chromatografia gazowa
[hmim] ⁺	kation 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy
HMTA	bis(heksametylo)triamina
ILs	ciecze jonowe, <i>ang. ionic liquids</i>
KA	kwas kaprylowy

KM	kaprylan metylu
MDE	maleinian dietylu
MeOH	metanol
mim	1-metyloimidazol
[mim] ⁺	kation 1-metyloimidazoliowy
MPC	fosforan(V) 2-metakrylooksyetylocholin
[NTf ₂] ⁻	anion bis(trifluorometylosulfonyl)imidkowy
LCC	ciekłe kompleksy koordynacyjne metali
OA	kwas oleinowy
[OAc] ⁻	anion octanowy
OM	oleinian metylu
[omim] ⁺	kation 1-oktylo-3-metyloimidazoliowy
[OTf] ⁻	anion trifluorometanosulfonowy, triflan
[PF ₆] ⁻	anion heksafluorofosforanowy
PILs	protyczne ciecze jonowe, <i>ang. protic ionic liquids</i>
pKa	ujemny logarytm dziesiąty ze stałej dysocjacji kwasu
PTSA	kwas <i>p</i> -toluenosulfonowy
rpm	obroty na minutę, <i>ang. revolutions per minute</i>
SBVI	winyloimidazol sulfobetainy
SILs	solwatacyjne ciecze jonowe, <i>ang. solvate ionic liquids</i>
TBAC	chlerek tetrabutylamoniowy
TBC	cytrynian tri- <i>n</i> -butylu
[TFA] ⁻	anion trifluorooctanowy
TEA	trietyloamina
TEPO	tlenek trietylofosfiny
5M LPDE	5 M roztwór nadchloranu litu w eterze dimetylowym
2,4-DMPH	2,4-dimetylofenol
χ	ułamek molowy
ΔpK_a	różnica wartości pKa
δ_{inf}	przesunięcie chemiczne nieskończonego rozcieńczenia TEPO

1. WSTĘP I CEL PRACY

Wytyczne zawarte w kompleksowych strategiach rozwoju takich jak Europejski Zielony Ład i Agenda 2030 ONZ zawierające Cele Zrównoważonego Rozwoju określają działania, których podejmowanie ma za zadanie przekształcić zarówno gospodarkę, jak i społeczeństwo w bardziej zrównoważonym kierunku. Oba programy wspierają model gospodarki o obiegu zamkniętym, który maksymalizuje ponowne wykorzystywanie zasobów oraz promuje minimalizację odpadów. Idea ta jest zawarta w Zielonym Ładzie pod hasłem „Zrównoważonej produkcji i konsumpcji”, a Cele Zrównoważonego Rozwoju definiują dwunastą zasadę jako „Odpowiedzialną konsumpcję i produkcję”. Poszukiwanie zrównoważonych metod produkcji chemikaliów zostało wyraźnie zintensyfikowane oraz podyktowane przez liczne regulacje i przepisy środowiskowe w zakresie realizacji procesów chemicznych. Modyfikacje skupiają się na zwiększeniu bezpieczeństwa i minimalizacji lub adekwatnej utylizacji odpadów. Wskaźnik środowiskowy *E-factor* (ang. *Environmental factor*) jednoznacznie określa, że wraz z przejściem z wielkotonażowej produkcji do produktów małotonażowych i farmaceutyków rośnie ilość powstających odpadów w przeliczeniu na ilość wytwarzanego produktu. Najczęściej wynika to z wieloetapowości ścieżek syntezy oraz stosowania klasycznych odczynników stechiometrycznych, takich jak utleniacze, kwasy czy zasady. Naukowcy oraz organy regulacyjne wspólnie upatrują rozwiązania globalnych problemów środowiskowych m.in. w zapobieganiu powstawania zanieczyszczeń u źródła, przez implementację zielonej i zrównoważonej chemii. Szczególne nadzieje pokładane są w katalizie i biokatalizie, alternatywnych rozpuszczalnikach, gospodarce o obiegu zamkniętym opartej na zasobach odnawialnych, neutralizacji emisji dwutlenku węgla oraz elektryfikacji opartej o odnawialne źródła energii [1–3].

Zarysowane inicjatywy rozwoju propagują innowacje i inwestycje w zielone technologie oraz poszukiwania zrównoważonych metod produkcji chemikaliów. Obecnie kataliza odgrywa istotną rolę w licznych procesach przemysłu chemicznego, ze szczególnym uwzględnieniem katalizatorów o charakterze kwasowym. Wiele kluczowych procesów przemysłowej syntezy organicznej, zwłaszcza z sektora *fine chemicals*, który dostarcza wyspecjalizowane związki chemiczne o wysokiej wartości dodanej i specyficznych właściwościach, mierzy się z trudnościami wynikającymi ze stosowania uciążliwych technologicznie katalizatorów w postaci tradycyjnych kwasów. Poszukiwania alternatywnych katalizatorów do zastosowań przemysłowych, które będą charakteryzować się wysoką aktywnością i selektywnością do pożądaných produktów oraz niezbędną stabilnością,

wykazując jednocześnie możliwie minimalny wpływ na środowisko, jak również spełniających oczekiwania ekonomiczne inwestorów, trwają już od dekad.

Do grupy związków, które mogą charakteryzować się wymaganymi właściwościami oraz posiadają wysoki potencjał aplikacyjny należą ciecze jonowe (ILs), a w szczególności kwasowe ciecze jonowe. Tego rodzaju substancje można modyfikować przez wprowadzenie do ich struktury różnych grup funkcyjnych, co stwarza szeroki wachlarz możliwości w zakresie projektowania struktur o korzystnych właściwościach chemicznych. Ponadto, poza pełnieniem funkcji katalizatorów, ciecze jonowe mogą być równocześnie wykorzystywane w formie nowoczesnych i funkcyjnych rozpuszczalników.

Głównym celem mojej rozprawy doktorskiej było opracowanie i zastosowanie nowych kwasowych cieczy jonowych pełniących rolę katalizatorów, które charakteryzowałyby się wysoką aktywnością i selektywnością w wybranych procesach chemicznych. Dodatkowo, preferowanymi cechami projektowanych układów katalitycznych była stabilność umożliwiająca odzysk katalizatora z mieszaniny poreakcyjnej i ponowne wielokrotne użycie systemu katalitycznego oraz dostępność w kontekście zastosowań przemysłowych.

W trakcie badań skoncentrowałam się na otrzymaniu i wykorzystaniu alternatywnych systemów w postaci cieczy jonowych o projektowalnych właściwościach katalitycznych odpowiadających dwóm podstawowym typom kwasów o charakterze Lewisa i Brønsteda. Potencjał aplikacyjny opracowanych nowych materiałów o właściwościach kwasów Lewisa, opartych na idei solwatacyjnych cieczy jonowych (SILs), stanowiących ciekłe związki kompleksowe glinu(III) i galu(III), zaprezentowałam w reakcjach cykloaddycji [4+2] i [3+3]. Natomiast w ramach implementacji protycznych cieczy jonowych (PILs) o charakterze kwasu Brønsteda, stworzonych na bazie kwasu siarkowego(VI), przedstawiłam ich wykorzystanie w reakcji estryfikacji, proponując trzy warianty otrzymywania estrów specjalistycznych, dedykowanych aplikacji przemysłowej. Podczas badań dotyczących katalitycznego zastosowania cieczy jonowych, szczególną uwagę zwróciłam na wytypowanie korzystnych warunków prowadzenia reakcji, umożliwiających efektywne otrzymanie produktów oraz zawrót katalizatora.

Proponowane w ramach rozprawy doktorskiej innowacyjne ciecze jonowe stanowią obiecującą alternatywę dla konwencjonalnie stosowanych katalizatorów. Ich zastosowanie może przyczynić się do implementacji bardziej zrównoważonych środowiskowo i wydajnych procesów, które jednocześnie wykażą się opłacalnością ekonomiczną.

Elementy badań, które przeprowadziłam w ramach realizacji celów niniejszej rozprawy doktorskiej przedstawiłam na poniższym diagramie (Schemat 1.1). Zamieszczona mapa działań obejmuje zakres pracy doktorskiej podzielony na dwa podstawowe segmenty:

- opracowanie i syntezę nowych kwasowych cieczy jonowych o charakterze kwasów Lewisa, wraz z ich charakterystyką spektroskopową oraz zastosowaniem jako katalizatory w reakcjach cykloaddycji,
- syntezę wodorosiarczanowych cieczy jonowych reprezentujących kwasy typu Brønsteda oraz ich wykorzystanie w reakcji estryfikacji w dwojaki roli, tj. katalizatorów i rozpuszczalników równocześnie.

W wyniku przeprowadzonych badań opracowałam efektywne metody syntezy związków z grupy *fine chemicals*, takich jak cykloaddukty, estry kwasów tłuszczowych oraz estry kwasu cytrynowego.



Schemat 1.1. Ideowy diagram zakresu pracy doktorskiej.

2. CZĘŚĆ LITERATUROWA

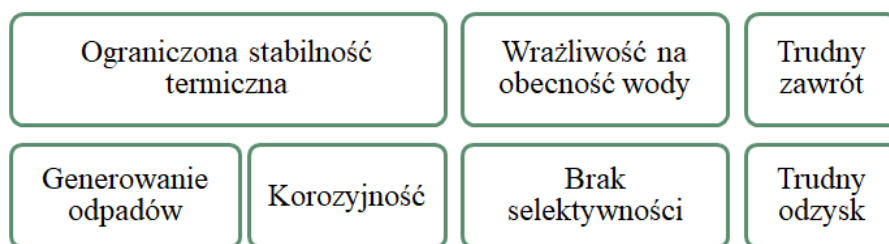
2.1. Wprowadzenie do katalizy kwasowej

Katalizatory kwasowe są wykorzystywane w procesach petrochemicznych, syntezie organicznej, produkcji tworzyw sztucznych, a także w produkcji farmaceutyków i innych materiałów chemicznych używanych do wytwarzania dóbr użytkowych.

W katalizie wykorzystywane są dwa podstawowe typy kwasów, kwasy Lewisa i kwasy Brønsteda. Kwasowa właściwość substancji określana jako Lewisa lub Brønsteda opiera się na teorii Brønsted-Lowry, którą przedstawili niezależnie w 1923 roku Johannes Nicolaus Brønsted i Thomas Martin Lowry. Zgodnie z tą teorią kwas Lewisa posiada zdolność do przyjęcia pary elektronowej, działając jako akceptor elektronów. Z kolei, kwas Brønsteda to substancja, która ma możliwość oddać proton (H^+). Mechanizm działania kwasów Brønsteda polega na protonowaniu substratów reakcji, co prowadzi do modyfikacji ich reaktywności, przez zwiększenie ich elektrofilowości i ułatwienie ataku nukleofila lub ułatwienie wytworzenia i stabilizacji karbokationów. Natomiast kwasy Lewisa aktywują substraty poprzez akceptację par elektronowych, co czyni je bardziej podatnymi na reakcję z innymi cząsteczkami, często w wyniku tworzenia kompleksów z reagentami, które to mogą prowadzić i ułatwiać powstawanie nowych związków chemicznych [4–6]. Do kwasów Lewisa można zaliczyć takie substancje jak chlorek glinu(III) ($AlCl_3$), trifluorek boru(III) (BF_3) oraz chlorek cynku(II) ($ZnCl_2$). Podczas gdy przykładowymi kwasami Brønsteda są kwas siarkowy(VI) (H_2SO_4), kwas chlorowodorowy (HCl), kwas *p*-toluenosulfonowy (PTSA), bądź kwas octowy (CH_3COOH).

Współczesne wymagania dotyczące modernizacji przemysłu chemicznego w kierunku bardziej przyjaznych dla środowiska rozwiązań oraz nieustające dążenia do zrównoważonego rozwoju sprawiły, że konwencjonalne kwasy nie spełniają większości założeń, jakimi powinny cechować się obecnie stosowane na skalę przemysłową katalizatory. Wśród barier i ograniczeń tradycyjnych kwasów wymienia się głównie korozyjność, toksyczność, zagrożenie skażeniem środowiska, utrudniony recykling oraz generowanie dużych ilości odpadów (Schemat 2.1.1.). W niektórych przypadkach mówimy również o braku selektywności lub braku stabilności termicznej czy hydrolitycznej. Tradycyjne kwasy najczęściej charakteryzują się właściwościami żrącymi, w wyniku czego mogą powodować korozję różnych materiałów konstrukcyjnych. Wymagane są wówczas szczególne warunki przechowywania i stosowania tych substancji, wymuszając używanie specjalnych materiałów odpornych na korozję, co znacząco zwiększa koszty inwestycyjne. Kwasy mogą powodować również poparzenia lub

podrażnienia, stwarzając zagrożenie dla zdrowia. Niektóre kwasy mogą mieć ograniczoną stabilność termiczną i mogą ulegać degradacji w wysokich temperaturach, jak również część z nich jest wrażliwa na obecność wody, a kontakt z nią może doprowadzić do gwałtownego rozpadu z uwolnieniem toksycznych i niebezpiecznych produktów. Taki rozpad może równocześnie prowadzić do dezaktywacji katalizatora. Obniżenie selektywności komplikuje procesy oczyszczania i zmniejsza wydajność reakcji, ponieważ katalizowanie różnych reakcji jednocześnie powoduje powstawanie produktów ubocznych. Te niepożądane produkty, mogą być trudne do usunięcia lub przetworzenia, stwarzając dodatkowe wyzwania związane z oczyszczaniem i recyklingiem odpadów chemicznych. Kataliza kwasowa z zastosowaniem tradycyjnych kwasów często generuje znaczne ilości odpadów kwasowych, które wymagają neutralizacji i bezpiecznego usunięcia. Procesy te są zazwyczaj kosztowne oraz mogą być szkodliwe dla środowiska, a same katalizatory są trudne do odzyskania, regeneracji i ponownego użycia w reakcji.



Schemat 2.1.1. Ograniczenia klasycznych kwasów.

Z tych względów jednym z największych wyzwań w katalizie kwasowej jest opracowanie katalizatorów, które będą łączyły aktywność i selektywność ze stabilnością. Natomiast zaznajomienie się z ograniczeniami tradycyjnych kwasów jest kluczowym aspektem efektywnego projektowania alternatywnych katalizatorów, których wykorzystanie będzie związane z minimalizowaniem negatywnego wpływu na środowisko i zdrowie ludzi. Aktualnie wiodącymi alternatywami dla konwencjonalnych kwasów stały się katalizatory heterogeniczne, biokatalizatory oraz substancje nowej generacji o kwasowym charakterze, takie jak ciecze jonowe.

2.2. Ciecze jonowe (ILs) jako alternatywne media reakcyjne

2.2.1. Charakterystyka i właściwości ILs

Ciecze jonowe (ILs) to wyjątkowo obszerna i intensywnie badana grupa związków chemicznych. Pierwsze doniesienia pochodzą z 1914 roku, kiedy to Paul Walden zaprezentował syntezę azotanu(V) etyloamoniowego $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$ polegającą na protonowaniu etyloaminy

stężonym kwasem azotowym(V) [7]. Poszukiwanie stopionych soli, które w temperaturze pokojowej są płynne poskutkowało pionierskim odkryciem soli występującej w temperaturze pokojowej w stanie ciekłym i o temperaturze topnienia wynoszącej 12°C. Był to również pierwszy przykład protycznej cieczy jonowej, która stała się w późniejszym czasie ważną podklasą cieczy jonowych opisaną przez Hiroyuki Ohno w 2000 roku [8]. Od tej pory, naukowcy z ogromnym zaangażowaniem zgłębiali możliwości jakie stwarza tak wyjątkowa grupa substancji jak ciecze jonowe.

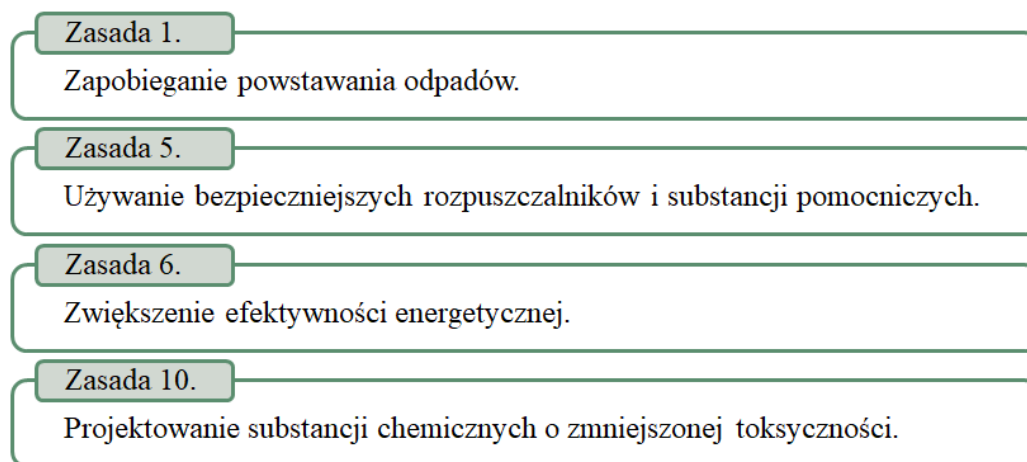
Unikatowe właściwości cieczy jonowych wynikają z kilku podstawowych aspektów, między innymi charakterystycznej budowy soli, które składają się z organicznego kationu i nieorganicznego bądź organicznego anionu, co przede wszystkim determinuje ciekły stan skupienia tych substancji poniżej temperatury 100°C. Z reguły wiele z nich jest płynna już w temperaturze pokojowej oraz wykazuje szeroki zakres temperatur, w których występuje w stanie ciekłym [9–11]. Relatywnie niskie temperatury krzepnięcia tych związków są ściśle powiązane z niejednorodną siecią krystaliczną ILs, tworzoną przez zróżnicowane pod względem wielkości aniony i kationy, których wieloatomowe indywidua często posiadają rozproszony ładunek oraz niesymetryczny kształt [12]. Wśród typowych przykładów wieloatomowych jonów budujących struktury ILs można wymienić kation imidazoliowy, pirydyniowy, pirolidyniowy, amoniowy oraz fosfoniowy, natomiast aniony mogą mieć postać nieorganiczną taką jak proste halogenki (F^- , Cl^- , I^- , Br^-), NO_3^- , SO_4^{2-} , aniony typu tetrafluoroboran $[BF_4]^-$, heksafluorofosforan $[PF_6]^-$, chlorometaliczne jak $[AlCl_4]^-$ albo bardziej złożone $[Al_3Cl_7]^-$, $[Al_3Cl_{10}]^-$, $[Fe_2Cl_7]^-$ lub postać organiczną jak trifluoroocetan $[TFA]^-$, bis(trifluorometylosulfonyl)imidek $[NTf_2]^-$ czy trifluorometanosulfonian $[OTf]^-$ [13].

Niska prężność par stanowi kluczową zaletę ILs i sprzyja wielu ich zastosowaniom, w których wymagana jest kontrola i stabilność procesu. Niewielka lotność ILs jest szczególnie wartościowa jako cecha rozpuszczalnika lub medium reakcyjnego. Dodatkowo przekłada się to na mniejsze straty substancji w procesach temperaturowych, a także zmniejsza ryzyko emisji substancji lotnych do środowiska podczas prowadzenia procesu lub realizacji separacji różnymi technikami [14–16]. Wymienione cechy w połączeniu ze stabilnością termiczną w szerokim zakresie temperaturowym, szerokim zakresem występowania w stanie ciekłym, niepalnością [17–19] i zdolnością rozpuszczania wielu substancji chemicznych [20,21] pozwoliły ILs stać się potencjalnymi zamiennikami klasycznych rozpuszczalników molekularnych [22–24]. Generalizując, ciecze jonowe określa się również jako substancje o wysokim przewodnictwie

jonowym i szerokim oknie elektrochemicznym [25–29], w związku z czym bardzo liczna grupa ILs została zbadana pod kątem zastosowań elektrochemicznych [30–35].

Większość wymienionych właściwości cieczy jonowych można modyfikować zmieniając odpowiednio kombinację lub budowę jonów, poprzez zmianę podstawników, rdzeni kationów bądź rodzaj wprowadzonych grup funkcyjnych [36–41]. W ten sposób można dopasowywać właściwości ILs do potencjalnych zastosowań, dzięki czemu zyskały one miano „projektowalnych” [42–44], natomiast część z nich stanowi również odrębną klasę, która określana jest jako „wielozadaniowe” lub „specjalistyczne” ciecze jonowe (*ang. task specific ionic liquids*), dzięki wprowadzeniu do struktury grup funkcyjnych powodujących rozszerzenie funkcjonalności przez nadanie dodatkowych cech lub intensyfikację wybranych właściwości [45–47].

Oprócz wymienionych cech fizykochemicznych, ciecze jonowe charakteryzują się również zdolnością do tworzenia układów dwufazowych oraz łatwością separacji i wydzielania z mieszaniny poreakcyjnej poprzez ekstrakcję lub dekantację [48–50]. Ponadto, zastosowanie ILs często uznawane jest za zgodne z zasadami zielonej chemii, promując zrównoważony rozwój i minimalizację negatywnego wpływu na środowisko. Dlatego też stosowanie cieczy jonowych wpisuje się w poniżej wymienione zasady (Schemat 2.2.1.1.) [51].



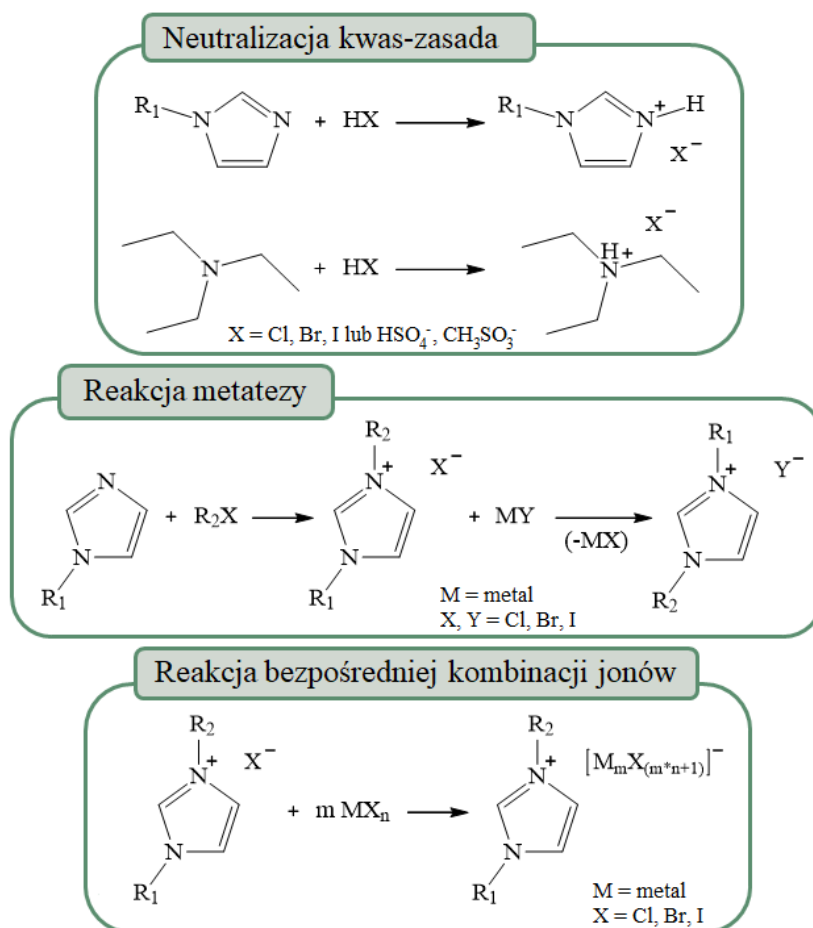
Schemat 2.2.1.1. Zasady Zielonej Chemii powiązane z wykorzystaniem ILs.

Stabilność i łatwość separacji pozwalają na minimalizację odpadów wynikających z prowadzenia dodatkowych operacji wydzielania i oczyszczania produktów, zgodnie z pierwszą zasadą mówiącą o zapobieganiu ich powstawania [52]. Kolejno, ciecze jonowe będąc mniej lotnymi i często mniej toksycznymi niż tradycyjne rozpuszczalniki organiczne, wpisują się w piątą zasadę stosowania bezpieczniejszych rozpuszczalników i substancji pomocniczych [53]. Ponadto, zwiększenie efektywności energetycznej procesów chemicznych,

o której mowa w szóstej zasadzie zielonej chemii można osiągnąć przez prowadzenie reakcji w łagodniejszych warunkach temperaturowych, co niejednokrotnie jest konsekwencją zastosowania ILs. Na koniec, zdolność do projektowania cieczy jonowych o niskiej toksyczności może przyczynić się do tworzenia bezpieczniejszych substancji chemicznych [54].

2.2.2. Otrzymywanie cieczy jonowych

Badania nad cieczami jonowymi prowadzą do coraz lepszego zrozumienia ich właściwości fizykochemicznych oraz do odkrywania nowych sposobów ich wykorzystania. Warto zauważyć, że definiowana elastyczność syntezy zapewniana przez łączenie różnych kationów z niemal dowolnym rodzajem anionów, umożliwia wspomniane w poprzednim podrozdziale „dostrojenie” wybranych właściwości ILs. Wśród sposobów otrzymywania wyodrębnia się kilka podstawowych metod syntezy, takich jak reakcje neutralizacji kwas-zasada, reakcje metatezy oraz bezpośredniej kombinacji jonów (Schemat 2.2.2.1.).



Schemat 2.2.2.1. Ogólne metody syntezy cieczy jonowych.

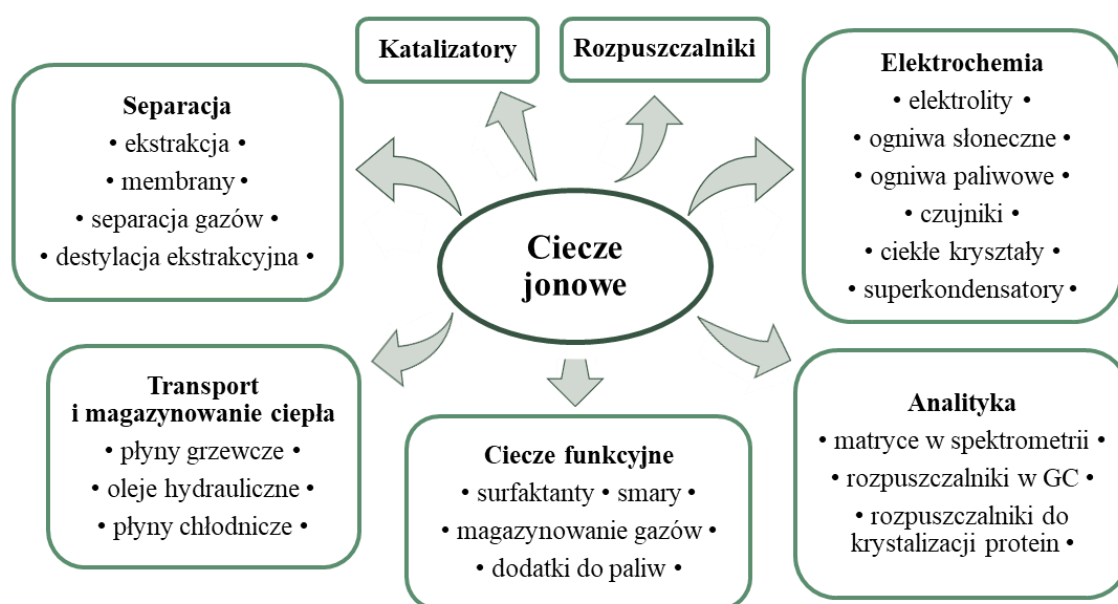
Metoda metatezy polega na wymianie kationów lub anionów pomiędzy substratami, w wyniku czego tworzą się produkty uboczne wymagające oddzielenia po syntezie. Metateza jest często stosowanym sposobem otrzymywania ILs, szczególnie w przypadku halogenków imidazoliowych, halogenków pirydyny lub halogenków alkiloamoniowych z amin i halogenoalkanów, skutkując powstaniem ubocznych soli halogenowych. Z kolei azotany monoalkiloamoniowe korzystnie jest wytwarzać przez zobojętnienie wodnych roztworów aminy kwasem azotowym(V) [9]. To metoda neutralizacji kwasowo-zasadowej, po której produkt w postaci cieczy jonowej poddaje się suszeniu z wody powstałej w reakcji zobojętnienia. Sulfoniany tetraalkiloamoniowe wytwarza się także przez zmieszanie kwasu sulfonowego z wodorotlenkiem tetraalkiloamoniowym [55]. Z kolei metoda bezpośredniej syntezy polega na połączeniu odpowiednich reagentów, co prowadzi do powstania cieczy jonowej. W ten sposób powstają chloroglinianowe ciecze jonowe zawierające złożony anion, np. w wyniku reakcji halogenku metalu z solą halogenkową, tj. chlorku glinu z chlorkiem imidazoliowym lub pirydyniowym [56–59].

Biorąc pod uwagę sposób prowadzenia syntezy, rozróżnia się również syntezę jednoetapową oraz dwuetapową. Wspomniane wcześniej metody zalicza się do jednoetapowych reakcji, ponieważ z odpowiednich substratów prowadzą bezpośrednio do powstania ILs. Natomiast metoda dwustopniowa polega na syntezie cieczy jonowej w przynajmniej dwóch etapach, które obejmują wcześniejszą syntezę prekursorów i następczą wymianę anionów. Przykładem może być utworzenie soli o odpowiednio podstawionym kationie, w reakcji czwartorzędowania [60–64] lub przez wytworzenie węglanu [65], natomiast następcza reakcja wymiany anionu może być przeprowadzona za pomocą kwasu Lewisa [66], kwasu Brønsteda [67], reakcji metatezy [68–70] bądź żywicy jonowymiennej [71,72].

2.2.3. Zastosowania cieczy jonowych

Ciecze jonowe znajdują szerokie zastosowanie w różnych dziedzinach nauki i technologii. Jedną z najważniejszych funkcji jest stosowanie ich jako „zielone” rozpuszczalniki, stanowiące alternatywę dla lotnych rozpuszczalników [24,73]. Ponadto, ciecze jonowe sprawdziły się w wielu rolach, z których kilka zostało krótko omówionych w tym podrozdziale. Wśród głównych kierunków zastosowań ILs można wyróżnić wykorzystanie ich jako alternatywnych rozpuszczalników, szczególnie do szeroko rozumianego zastąpienia tradycyjnych rozpuszczalników molekularnych. Pełnią one wówczas rolę środowiska reakcji, nośników katalizatorów i czynników separujących jak absorbenty lub ekstrahenty. Wykorzystanie ILs może mieć również charakter złożonej funkcjonalności, jak ma to miejsce

w przypadku pełnienia funkcji elektrolitu w zastosowaniach elektrochemicznych m.in. w bateriach [74–81], superkondensatorach [82–85], ogniwach paliwowych [86–90] oraz sensorach [91–93], a także w procesach elektrodpozycji metali i półprzewodników [94–101], gdzie łączy się właściwości rozpuszczalnika z aktywnością elektrochemiczną. Dodatkowo, kluczowe znaczenie ma zastosowanie cieczy jonowych jako katalizatorów [102–109], spektrum procesów chemicznych, w których z powodzeniem przebadano ILs jest bardzo liczne. Ponadto, w biotechnologii ciecze jonowe mogą wspomagać stabilizację biomolekuł [110–115], działać biobójczo [116–124] i służyć do rozpuszczania biomasy [125–129], a w przemyśle farmaceutycznym i kosmetycznym funkcjonują jako nośniki leków i składników aktywnych [130–136]. W inżynierii materiałowej ILs używane są do syntezy nanomateriałów [137–141] i tworzenia zaawansowanych materiałów kompozytowych o unikalnych właściwościach [142–146]. Natomiast dla przemysłu energetycznego badane są w celu wykorzystania jako płyny przenoszące energię [147] w systemach magazynowania energii cieplnej i systemach chłodniczych [148–153] oraz sprawdzane są pod kątem zdolności pochłaniania CO₂ [154–160]. Poza wymienionymi, wyróżnia się również zastosowanie ILs w szeroko pojętej formie dodatków, takich jak plastyfikatory [161,162], środki powierzchniowo-czynne [163,164], środki smarne [165–168] lub inhibitory korozji [169,170]. Wśród zastosowań cieczy jonowych znajduje się znacznie więcej specjalistycznych przykładów funkcjonalności (Schemat 2.2.3.1), co po części wynika z bardzo dużej i wciąż powiększającej się ilości substancji przynależących do tej grupy związków oraz opisywanej wcześniej możliwości dostosowywania konkretnych właściwości ILs do oczekiwanych rezultatów.

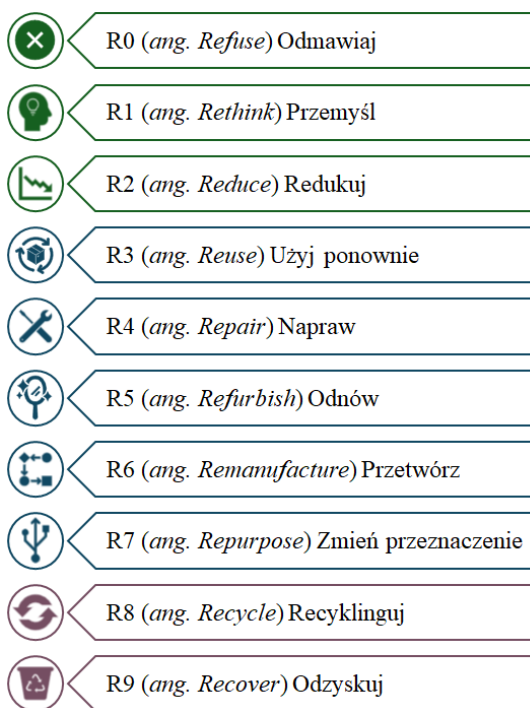


Schemat 2.2.3.1. Wybrane zastosowania cieczy jonowych.

Na przestrzeni minionych kilkudziesięciu lat, zainteresowanie pogłębianiem wiedzy na temat ILs i ich potencjalnych zastosowań nie maleje, a wielu przedstawicieli świata nauki niezmiennie wiąże z nimi nadzieję na rewolucyjne przełomy w różnych dziedzinach [171–174]. W miarę rozwoju nauki i technologii, pojawiają się coraz bardziej innowacyjne zastosowania cieczy jonowych, co sprawia, że są one atrakcyjniejsze również dla przemysłu. W ostatnim czasie dynamicznie rosnące znaczenie ILs można było również zaobserwować za sprawą coraz częstszego przenoszenia badań na skalę przemysłową oraz komercjalizacji licznych rozwiązań implementujących cieczy jonowe [175–177]. W efekcie, rola cieczy jonowych w przyszłości może być kluczowa dla rozwoju nowoczesnych technologii, które przyczynią się do poprawy jakości życia i ochrony środowiska. Wspomniane powyżej różnorodne zastosowania cieczy jonowych odzwierciedlają ich wszechstronność i potencjał do zrewolucjonizowania wielu gałęzi przemysłu poprzez poprawę efektywności, bezpieczeństwa i ekonomiczności procesów [178–182].

Jak opisano na początku podrozdziału, powszechnie przyjęło się określanie ILs jako substancji wpisujących się w wybrane zasady zielonej chemii. Wielokrotnie przedstawiano ILs jako zielone rozpuszczalniki, których użycie przyczynia się do zmniejszenia negatywnego wpływu na środowisko i poprawy bezpieczeństwa procesów chemicznych, promując jednocześnie zrównoważony rozwój i podążanie za przyjętymi przez ONZ w 2015 roku celami Agendy 2030 na rzecz zrównoważonego rozwoju [183,184]. Z drugiej strony w ostatnim czasie naukowcy coraz częściej dystansują się od ogólnego określenia ILs jako „zielonych” substancji [185,186]. Chociaż ILs cechuje bardzo niska lotność, w większości przypadków obecnie nie wystarcza to do miana zielonych substancji. Pomimo znikomego parowania i braku możliwości emisji do środowiska naturalnego, spore obawy budzi stosunkowo dobra rozpuszczalność szerokiej gamy ILs w wodzie i wynikający z niej względnie prosty sposób przenikania tych substancji do biosfery [53]. Coraz częściej zwraca się większą uwagę na prowadzenie całościowej oceny pod kątem zrównoważoności rozpatrywanych technologii, uwzględniając zarówno zasady zielonej chemii, jak i ocenę cyklu życia oraz szereg nowoczesnych ewaluacji opartych na "10R framework" (Schemat 2.2.3.2.) i modelu gospodarki obiegu zamkniętego [187,188]. Ma to na celu przedstawienie kompleksowego spojrzenia na rzeczywistą ekologiczność rozważanych rozwiązań. Przykładem może być praca z 2021 roku, w której Cuéllar-Franca wraz z zespołem opublikowali zaawansowaną analizę obciążenia środowiskowego praktycznego procesu wychwytywania CO₂ [189]. Wykazano, że konwencjonalny rozpuszczalnik absorpcyjny, w postaci roztworu monoetanoloaminy obciąża

bezpośrednio środowisko w większym stopniu niż octan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy [bmim][OAc], który pomimo wykazywania lepszych właściwości pochłaniania CO₂ generuje wyższe zapotrzebowanie energetyczne. W badaniach oceny cyklu życia, porównano zestawienie materiałów użytych i substancji emitowanych oraz kalkulacje energii zużytej w produkcji, użytkowaniu i ostatecznym usuwaniu IL, rozpoczynając od podstawowych surowców, z których wytworzono poszczególne związki chemiczne. Z kolei w pracy z 2022 roku, Jovell wraz z zespołem zaprezentowali analizę zrównoważonego środowiskowo procesu odzysku difluorometanu pochodzącego z czynników chłodniczych przy pomocy IL [emim][C₄F₉CO₂] [190]. Badania oparte o ocenę cyklu życia oraz wyznaczenie potencjału do tworzenia efektu cieplarnianego wykazały, że model gospodarki o obiegu zamkniętym wykorzystujący ciecz jonową do odzysku difluorometanu zmniejsza obciążenie środowiskowe w zakresie 86-99% w porównaniu z oceną konwencjonalnej produkcji tego gazu.



Schemat 2.2.3.2. Zaawansowany model oceny zrównoważoności materiałów i procesów "10R framework" [191].

Mimo obiecujących perspektyw, zastosowanie ILs na skalę przemysłową nie postępuje tak dynamicznie jak przewidywano jeszcze kilka lub kilkanaście lat temu, a wdrażanie innowacyjnych technologii wykorzystujących ILs napotyka na swojej drodze szereg ograniczeń (Schemat 2.2.3.3.) [192,193]. Wysokie koszty produkcji ILs stanowią jedną z głównych barier ich szerokiego zastosowania w procesach komercyjnych. Procesy syntezy cieczi jonowych mogą być wieloetapowe, skomplikowane i kosztowne, co utrudnia ich

ekonomiczne uzasadnienie w porównaniu z tradycyjnymi rozpuszczalnikami. Dodatkowo, standaryzacja produkcji i zapewnienie powtarzalnych parametrów fizykochemicznych są kluczowe, aby otrzymywać ciecze jonowe o wysokiej czystości oraz jakości. Na etapie badań laboratoryjnych należy również pochylić się nad stabilnością chemiczną rozwijanych ILs w różnych środowiskach, jak reagują przy kontakcie z wodą, powietrzem lub innymi substancjami chemicznymi, tak by nie ograniczać ich zastosowania w środowiskach przemysłowych. Niektóre z nich mogą wykazywać toksyczność dla organizmów żywych oraz trudności w biodegradacji, z tego względu szczególnie istotne jest wprowadzanie do wielkotonażowych zastosowań ILs przebadanych pod względem obciążenia środowiskowego, toksykologicznego i ekotoksykologicznego, jakie może generować implementacja rozważanego rozwiązania na skalę przemysłową. To z kolei łączy się z koniecznością przeskalowania technologii ze skali laboratoryjnej do przemysłowej. Natomiast poprawne przeskalowanie technologii, zapewniające rozważenie wszelkich aspektów technicznych związanych z optymalizacją procesów, kontrolą jakości i zarządzaniem odpadami, może zagwarantować pozytywną ocenę wykonalności inwestycji. Wymienione trudności wynikają również z braku odpowiednich regulacji prawnych oraz wytycznych dotyczących bezpiecznego wytwarzania, stosowania i utylizacji cieczy jonowych.



Schemat 2.2.3.3. Istotne aspekty komercjalizacji ILs.

Pomimo tylu wyzwań, ciecze jonowe wciąż mają potencjał do zrewolucjonizowania wielu procesów przemysłowych, szczególnie w kontekście zrównoważonego rozwoju. Jednakże ich pełne wdrożenie wymaga dogłębnych badań, optymalizacji procesów oraz rozwiązania powyższych problemów. Z tego powodu, istotnym elementem jest indywidualne podejście do badanego zagadnienia oraz rzetelna ocena korzyści środowiskowych wynikających z wykorzystania konkretnych cieczy jonowych [192,194].

2.2.4. Kwasowe ciecze jonowe

Ciecze jonowe o charakterze kwasowym mogą pełnić rolę zarówno kwasów Lewisa, Brønsteda lub jednocześnie pełnić obie te funkcje, pod tym względem klasyfikuje się je z uwagi na rodzaj grupy kwasowej w cząsteczce. Kiedy ciecz jonowa wykazuje charakter kwasu Lewisa, kwasowość jest wynikiem niedoboru elektronów, a w jej strukturze zawiera się wówczas metal z wolnym lub częściowo zapelnionym orbitalem atomowym, który ma zdolność przyjmowania elektronów. Z kolei ILs posiadające w strukturze centra kwasowe typu Brønsteda wykazują kwasowość z powodu ulegających jonizacji protonów, co wynika z obecności labilnego protonu w budowie kationu lub anionu oraz umożliwia im działanie jako donor protonu [195]. Podstawowe zestawienie cech odróżniających kwasowe ciecze jonowe Lewisa od Brønsteda przedstawiono w Tabeli 2.2.4.1.

Tabela 2.2.4.1. Zestawienie cech kwasowych ILs typu Lewisa i Brønsteda.

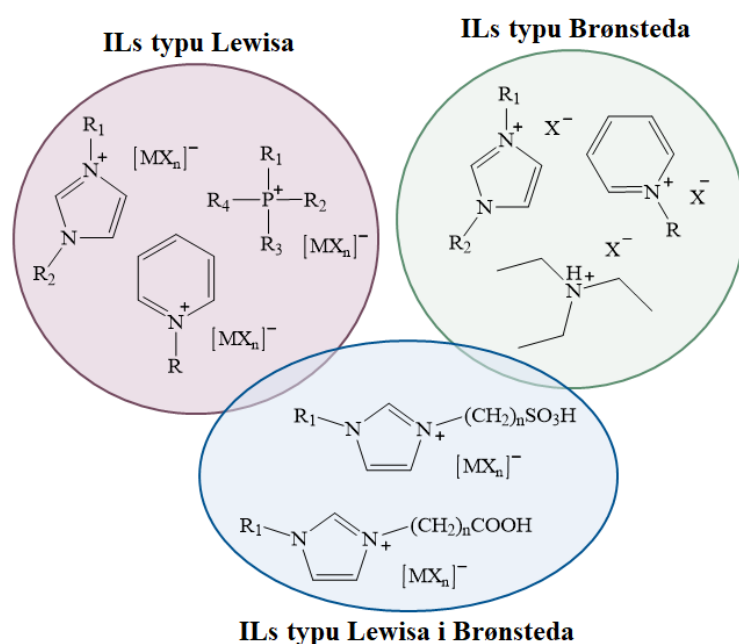
Cecha	ILs typu Lewisa	ILs typu Brønsteda
Przykładowy rodzaj kationów	Metale	Protonowane aminy
Mechanizm działania	Przyjęcie pary elektronowej	Oddanie protonu
Rodzaj kwasowości	Akceptory pary elektronowej	Donory protonów
Stabilność w obecności wody	Niestabilne	Stabilne

Największą znaną podgrupą kwasowych ILs typu Lewisa są halogenometaliczne ciecze jonowe, których zdolność przyjmowania elektronów zlokalizowana jest w anionie. Charakterystyczne dla halogenometalicznych ILs jest występowanie złożonych rodzajów struktur anionowych, których forma zmienia się w zależności od udziału molowego halogenku metalu w strukturze cieczy jonowej (Tabela 2.2.4.2.), co znacząco wpływa na podstawowe właściwości ILs takie jak gęstość, kwasowość czy temperatura topnienia [196–198].

Tabela 2.2.4.2. Główne rodzaje anionów $[Al_xCl_y]^{z-}$ obecne w chloroaluminium(III) cieczech jonowych w zależności od udziału molowego $AlCl_3$.

$\chi_{AlCl_3} < 0,33$	$\chi_{AlCl_3} = 0,50$	$\chi_{AlCl_3} = 0,67$	$\chi_{AlCl_3} \geq 0,75$
Cl^- , $[AlCl_4]^-$	$[AlCl_4]^-$	$[AlCl_4]^-$, $[Al_2Cl_7]^-$	$[Al_2Cl_7]^-$, $[Al_3Cl_{10}]^-$, $AlCl_3 \downarrow$

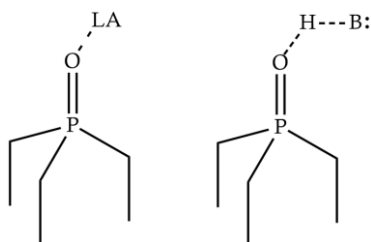
W przypadku ILs typu Brønsteda jon wodorowy (H^+) zwany często protonem może znajdować się w różnych miejscach w strukturze, zarówno w anionie, kationie lub w obu jonach jednocześnie. Najczęstszymi lokalizacjami kwasowych protonów są atomy azotu lub tlenu w strukturze anionu oraz w kwasowych grupach funkcyjnych (np. $-SO_3H$, $-CO_2H$) przyłączonych do kationu. Ciecze jonowe o podwójnym charakterze kwasowym obejmują chlorometaliczne ciecze jonowe, których kation zawiera protyczne grupy kwasowe (np. $-SO_3H$, $-CO_2H$) [195,199]. Przykłady struktur cieczy jonowych o różnych typach kwasowości przedstawiono na schemacie 2.2.4.1. [199].



Schemat 2.2.4.1. Rodzaje kwasowych cieczy jonowych.

Kwasowość to standardowy parametr służący do określenia mocy oddziaływania substancji o charakterze kwasowym. Dla konwencjonalnych kwasów wyznaczenie kwasowości prowadzi się dobrze poznanymi metodami, wykonując pomiar pH lub pKa albo oznaczając funkcję kwasowości Hammetta (H_0), w zależności czy bada się słabe kwasy bądź wodne roztwory, czy bardzo stężone i bezwodne silne kwasy [196]. Techniki pomiaru pH i pKa są przeznaczone do analizy wodnych roztworów, natomiast zmierzona kwasowość ILs powinna odzwierciedlać właściwość czystej substancji. Prowadzenie pomiarów tymi technikami dla cieczy jonowych niejednokrotnie jest znacznie utrudnione i wymaga zastosowania specjalnego sprzętu. Dodatkowym ograniczeniem w przypadku tych metod jest wątpliwa wiarygodność wyników, ponieważ uzyskane wartości pH wykraczają poza przyjętą skalę, a rezultaty badań wskazują wartości poniżej zera. Z kolei wyznaczenie stałej kwasowości Hammetta dla ILs można wykonać za pomocą spektrofotometrii UV-VIS, badając wodny roztwór cieczy jonowej

z dodatkiem różnych pochodnych nitroaniliny jako wskaźnika. Uzyskane wyniki zależą również od takich czynników jak pierwotny kolor badanej cieczy jonowej, początkowa zawartość wody lub obecność ewentualnych zanieczyszczeń w badanej próbce, z tego względu podczas wykonywania pomiarów należy uwzględniać również warunki prowadzenia oznaczenia [200]. Problematyczność wyznaczania stałej kwasowości Hammetta za pomocą UV-VIS spowodowała, że uzyskiwane dane nie dostarczały miarodajnych wyników kwasowości. W związku z tym, rozwinięto metodę pomiaru kwasowości za pomocą magnetycznego rezonansu jądrowego NMR wykorzystującego tlenek mezytylu jako wzorzec, z następczym wyliczeniem H_0 według odpowiedniego wzoru. Niemniej, pomimo znacznego usprawnienia sposobu wykonywania oznaczeń, metoda wyznaczania funkcji kwasowości Hammetta wciąż limitowana jest skalą odniesienia i zakresem funkcji tworzonej przez szereg zasad w postaci różnych pochodnych nitroaniliny oraz nitrotoluenu, a otrzymane stałe kwasowości Hammetta zawierają się wówczas w przedziale od -1 do -9, poza którym dużym zmianom kwasowości odpowiadają małe zmiany różnicy przesunięć chemicznych obserwowanych na widmach ^{13}C NMR [201], podczas gdy 100 % H_2SO_4 wykazuje kwasowość reprezentowaną przez $H_0 = -12$ [202]. Wobec czego, wraz z rozwojem kwasowych cieczy jonowych, a w szczególności tych o charakterze superkwasów, konieczne było wprowadzenie uniwersalnej i precyzyjnej metody oznaczeń, która umożliwiłaby dokładne oznaczenie kwasowości w znacznie szerszym zakresie niż dotychczas stosowane techniki. W ten sposób zaadaptowano technikę liczb akceptorowych Gutmanna AN (*ang. acceptor number*) do pomiaru kwasowości cieczy jonowych, która pozwala na oznaczenie zarówno kwasowych ILs typu Lewisa, jak i Brønsteda. Wartość kwasowości wyznacza się bezpośrednio dla próbki cieczy jonowej, a metoda nie tylko nie wymaga rozpuszczania cieczy jonowej w innym rozpuszczalniku, ale wręcz opiera się oddziaływaniu dodanego wzorca z badaną czystą substancją. Pomiarów dokonuje się za pomocą spektroskopii ^{31}P NMR, stosując tlenek trietylofosfiny (TEPO) jako silnie donorowy akceptor kwasu. Połączenie TEPO z kwasowym centrum aktywnym cieczy jonowej prowadzi do powstania sprotonowanej formy (Schemat 2.2.4.2.), której sygnał obserwowany na widmie ulega przesunięciu w odniesieniu do przesunięcia pików pochodzącego od wzorca, a różnica przesunięcia chemicznego jest wprost proporcjonalna do liczby akceptorowej [203–206].



Schemat 2.2.4.2. Ideowe oddziaływanie TEPO z kwasem Lewisa (LA) i Brønsteda (HB) [206,207].

Obecnie jest to najskuteczniejsza metoda pomiaru kwasowości cieczy jonowych, a uzyskane dane w większości przypadków dobrze korelują z aktywnością katalityczną badanych cieczy jonowych [197,208–211]. W poniższej tabeli (Tabela 2.2.4.3.) zawarto wartości akceptorowych liczb Gutmanna dla różnego rodzaju kwasowych cieczy jonowych.

Tabela 2.2.4.3. Zestawienie kwasowości wyrażonej przez wartości AN dla wybranych kwasowych ILs i klasycznych kwasów.

Ciecz jonowa	χ kwasu lub soli	AN	Lit.
[omim][OTf]-Al(OTf) ₃	0,15-0,33	64,9- 69,3	[212]
[emim][OTf]-Al(OTf) ₃	0,15-0,33	65,8-69,3	
[omim]Cl-AlCl ₃	0,33-0,67	91,81-95,95	[197,203]
[omim]Cl-GaCl ₃	0,55-0,75	95,09-107,47	
[omim]Cl-InCl ₃	0,50-0,67	56,53-58,36	
[(mim)BCl ₂][Al ₂ Cl ₇]	0,60	174,0	[208]
[emim][OTf]	0,50	37,1	[205]
[emim][OTf]-HOTf	0,51-0,92	118,6-129,3	[207]
[emim][NTf ₂]-HNTf ₂	0,51-0,80	124,4-125,1	
[mim][(HSO ₄)(H ₂ SO ₄)]	0,67-0,75	119,0-120,7	[204]
[TEA][(HSO ₄)(H ₂ SO ₄)]	0,67-0,75	118,0-121,0	
CF ₃ SO ₃ H	-	129,1	[203]
CH ₃ COOH	-	52,9	
CF ₃ COOH	-	105,5	

2.3. Protyczne ciecze jonowe (PILs)

Ciecze jonowe, a w szczególności kwasowe ILs typu Brønsteda można także rozróżnić ze względu na obecność w cząsteczce wiązań wodorowych, a konkretniej na podstawie lokalizacji jonów wodorowy lub kwasowych protonów w strukturze cieczy jonowej. Jeśli przynajmniej jeden atom wodoru jest związany chemicznie z atomem, przy którym zlokalizowany jest ładunek dodatni, wówczas mówimy o protycznych cieczach jonowych (PILs). Natomiast aprotycznymi cieczami jonowymi (AILs) określa się ILs, w których żaden z atomów kationu nie tworzy bezpośredniego wiązania z atomem wodoru. Innymi słowy, w aprotycznych cieczach jonowych nie występują grupy funkcyjne zdolne do oddawania jonów wodorowych (H^+), jak ma to miejsce w przypadku protycznych cieczy jonowych. W PILs, atomy wodoru są zazwyczaj połączone z innymi atomami oraz mogą łatwo tworzyć długie sieci wiązań wodorowych i różnią się strukturalnie od cieczy aprotycznych. Sieć wiązań wodorowych tłumaczy mechanizm polegający na tak zwanym przeskoku protonów jak w mechanizmie Grotthussa, który skutkuje transferem protonów na duże odległości i jest jedną z kluczowych cech wyróżniających PILs [213]. PILs różnią się od AILs pod wieloma względami, szczególnie w kontekście właściwości fizykochemicznych [214]. Podsumowanie charakterystycznych cech odróżniających PILs od AILs przedstawiono w Tabeli 2.3.1.

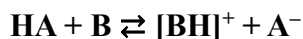
Tabela 2.3.1. Zastawianie własności PILs i AILs [214].

Protyczne ILs	Aprotyczne ILs
Atom z ładunkiem dodatnim związany jest z przynajmniej jednym atomem wodoru.	Atom centralny kationu nie jest połączony z atomem wodoru.
Transfer protonu odbywa się z kwasu Brønsteda do zasady Brønsteda.	Nie posiadają kwaśnych protonów.
Wykazują wysokie przewodnictwo i posiadają niskie temperatury topnienia.	Posiadają relatywnie niskie przewodnictwo zależne od mobilności kationów i anionów oraz wysokie temperatury topnienia.
Powstają w wyniku neutralizacji i reakcji kwas-zasada.	Wymagają różnorodnych strategii syntezy.

Greaves i Drummond dokonali szczegółowego przeglądu literatury na temat właściwości i zastosowań protycznych cieczy jonowych w 2008 i 2015 roku [215,216]. Od tego czasu liczba zastosowań PILs niezmiennie rosła [217], a większość z nich jest tożsama z typowymi obszarami wykorzystania cieczy jonowych przytoczonymi w podrozdziale niniejszej pracy 2.2.3. *Zastosowania cieczy jonowych*. Natomiast na szczególne wyróżnienie niewątpliwie zasługują zastosowania tych związków na skalę pilotażową lub przemysłową [218].

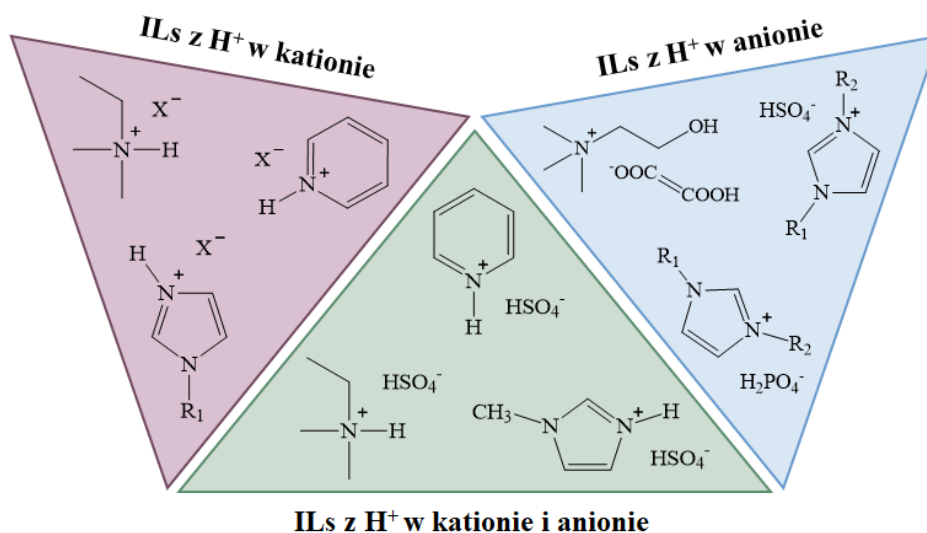
2.3.1. Otrzymywanie protycznych cieczy jonowych

Protyczne cieczy jonowe są zwykle otrzymywane przez zobojętnienie zasady Brønsteda kwasem Brønsteda, co prowadzi do powstania kationu (sprotonowanej zasady) i anionu (sprężonej zasady kwasu Brønsteda), jak pokazano na Schemacie 2.3.1.1. [215].



Schemat 2.3.1.1. Bezpośrednie przeniesienie protonu z kwasu Brønsteda na zasadę Brønsteda.

Cieczy jonowe można również wytworzyć z rozróżnieniem lokalizacji protonu w strukturze (Schemat 2.3.1.2.). W zależności od doboru prekursorów można otrzymać ILS z protonem zlokalizowanym w obrębie kationu, z protonem w strukturze anionu lub protonami w obu jonach [195].



Schemat 2.3.1.2. Struktury ILS zawierających różne lokalizacje protonu.

Istnieje wiele kombinacji kwasów i zasad Brønsteda, które mogą dać trwałe sole, ale aby otrzymać PILs, konieczne jest całkowite przeniesienie protonu z kwasu na zasadę (co najmniej 99%), a przynajmniej tak zostało to zdefiniowane przez MacFarlanea i Seddona w kanonicznej publikacji z 2007 roku [219]. Protyczna IL może powstać w wyniku stechiometrycznej lub niestechiometrycznej reakcji pomiędzy kwasem i zasadą Brønsteda. Zasadą może być dowolna amina, a jako kwas najczęściej stosuje się kwas siarkowy(VI), kwas ortofosforowy(V), kwas trifluorometanosulfonowy lub kwas octowy [220]. Jednakże w praktyce przeniesienie protonu może być niecałkowite, co skutkuje obecnością obojętnych form kwasu i zasady. Ponadto może również wystąpić agregacja lub asocjacja jonów lub

związków obojętnych. Dlatego podejmuje się próby pomiaru charakteru jonowego lub jonowości PILs w celu oceny stopnia przeniesienia protonu w produkcie końcowym [195].

Proces przeniesienia protonów można usprawnić poprzez zastosowanie silnych kwasów lub silnych zasad, co prowadzi do większej siły napędowej przenoszenia protonów. Wartości pKa kwasów i zasad można uznać za wyznacznik tego, jak silnie proton zostanie przeniesiony z kwasu do zasady, chociaż należy zauważyć, że zwykle brane pod uwagę wartości pKa dotyczą roztworów wodnych i mogą nie być odpowiednim wskaźnikiem dla niewodnych PILs [215]. Stosując to klasyczne podejście dla mieszanin α -pikoliny, propyloaminy, etyloaminy i 1-metyloimidazolu z silnymi kwasami przyjęło się, że różnica w pKa wodnego kwasu i zasady zaangażowanej w transfer protonu powinna wynosić co najmniej $\Delta pKa = 10$, aby zapewnić pełny transfer protonu. Później stwierdzono, że mieszaniny DBU i kwasów fluorowanych wymagają $\Delta pKa \geq 15$, aby osiągnąć stabilność termiczną typową dla ILs [221]. Zasadniczo, w odniesieniu do tej reguły, zarówno transfer protonu, jak i jonowość zwiększają się wraz ze wzrostem pKa kwasu [222]. Badania nad aminami pierwszorzędowymi, drugorzędowymi i trzeciorzędowymi w połączeniu z kwasem octowym wykazały, że $\Delta pKa = 4$ wystarcza do osiągnięcia 99% transferu protonu, gdy używane są aminy pierwszorzędowe, podczas gdy aminy trzeciorzędowe o tej samej wartości ΔpKa nie mieszają się nawet z kwasem octowym [223]. Transfer protonu w aminach trzeciorzędowych można za to zwiększyć przez wprowadzenie do struktury grupy hydroksylowej, działającej jako donor wiązania wodorowego, ponieważ zdolności do tworzenia wiązań wodorowych przez zasady jest kluczowym parametrem. Współczesne badania dowodzą, że na jonowość PILs wpływa wiele czynników, a złożoność tej właściwości nie powinna być arbitralnie przypisywana do pojedynczej zależności w postaci różnicy pKa prekursorów [224,225], a wśród rozważanych parametrów wskazywano powinowactwo protonowe i współczynniki oporu [226–228].

Badania dotyczące transferu protonu często prowadzone są za pomocą spektroskopii NMR. W przypadku PILs opartych o struktury imidazoliowe grupa Watanabe wykorzystwała przesunięcie chemiczne 1H protonów przyłączonych do atomu azotu w kationie imidazoliowym i anionach imidowych [229]. W innym przykładzie Burrell i współpracownicy badali widma ^{15}N NMR serii PILs powstałych z ośmiu zasad aminowych i sześciu kwasów Brønsteda [230]. W tym badaniu możliwe było rozróżnienie pomiędzy obojętnymi i zjonizowanymi zasadami aminowymi (amoniakiem, a jonem typu amonowego) wykazując, że stechiometryczne mieszaniny utworzyły formy cieczy jonowych. Jednakże porównanie płynności i przewodności molowej udowodniło, że większość zsyntezowanych ILs miała znacznie niższą przewodność

niż przewidywana, z wyłączeniem tych na bazie zasad zawierających nadmiar grup protonujących. Autorzy postulowali, iż ta rozbieżność implikuje powstawanie neutralnych agregatów, par jonowych lub nienewtonowskich sieci wiązań wodorowych z wtórnym mechanizmem przeskoku protonów Grotthussa [216,230].

Natomiast układy oparte o aminy i kwasy karboksylowe często charakteryzują się bardzo ograniczonym transferem protonów. Dodatkowo wykazują stosunkowo niską stabilność termiczną, co zazwyczaj równoważy niski koszt produkcji i zwiększoną biodegradowalność. Ciekawym zjawiskiem jest wykazane dla PILs opartych o kwas octowy najwyższe przewodnictwo jonowe występujące w przypadku niestechiometrycznych mieszanin, dla których obserwowano niepełny transfer protonu [231–233].

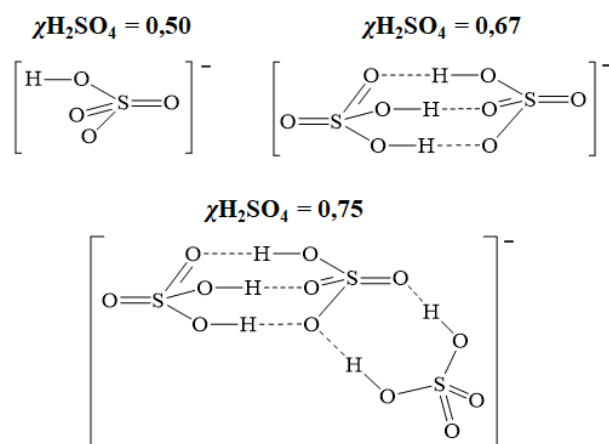
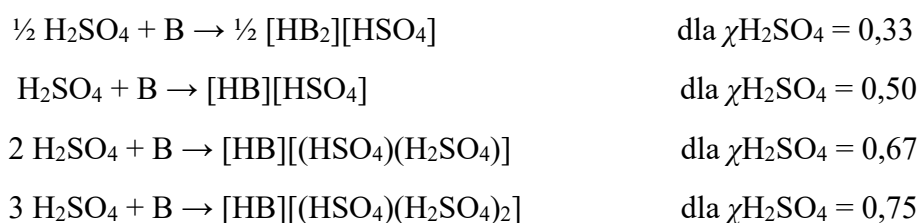
Synteza niestechiometrycznych PILs stała się przedmiotem odrębnych badań oraz wzbudziła zainteresowanie szczególnie w przypadku otrzymywania systemów bogatych w kwasy, po części ze względu na potencjał aplikacyjny, a częściowo przez niezwykle interesujące oddziaływania i własności strukturalne tworzone przez takie układy [207,234–237]. Tego typu struktury charakteryzuje szczególnie obecność protonu w anionowym fragmencie protycznej cieczy jonowej, jego pochodzenie może wynikać z zastosowania prekursora cieczy jonowej w formie kwasu wieloprotonowego, takiego jak H_2SO_4 , aczkolwiek w literaturze znajdują się również analizy dotyczące niestechiometrycznych ILs otrzymanych na podstawie kwasów karboksylowych [238–240], kwasu trifluorometanosulfonowego czy kwasu trifluorooctowego [207].

Kwasowe ciecze jonowe Brønsteda przygotowane metodą przeniesienia protonu są syntetyzowane w prostym, jednoetapowym, a dodatkowo bezrozpuszczalnikowym procesie. Pośród kwasowych ILs to akurat protyczne ciecze jonowe oparte o silne kwasy Brønsteda takie jak kwas siarkowy(VI) charakteryzują się kilkoma przewarżającymi zaletami, umożliwiając otrzymanie w nieskomplikowany i mało kosztowny sposób wysoce dostrajalnych układów kwasowych o dużej stabilności oraz wolnych od halogenków. W konsekwencji tego typu ILs są uznawane za odpowiednie do zastosowań typowo przemysłowych, jako zrównoważone rozpuszczalniki i katalizatory [204,241,242].

2.3.2. Protyczne ciecze jonowe oparte o kwas siarkowy(VI)

Niniejszy podrozdział skupia się na przeprowadzeniu zwięzłego podsumowania stanu wiedzy na temat PILs wytworzonych na bazie kwasu siarkowego(VI) nazywanych również wodorosiarczanowymi ILs.

Ten rodzaj cieczy jonowych, a szczególnie układy zawierające stechiometryczny nadmiar kwasu siarkowego(VI) cechują się tworzeniem specyficznych struktur, których specjacja opisywana jest według dwóch modeli, klastrowego i sieciowego [204,243,244]. Model klastrowy proponuje występowanie anionowych ugrupowań określanych jako klastry, których strukturę można kontrolować za pomocą stosunku molowego H_2SO_4 w cieczy jonowej. Molowy udział kwasu ($\chi_{H_2SO_4}$) w strukturze PILs determinuje formę w jakiej występuje anion. W zależności od wartości molowego ułamka kwasu (χ_{HA}) w IL mogą występować aniony w postaci monomerów, dimerów i trimerów, tworzących klastry połączone wiązaniami wodorowymi [204]. Poniższe struktury reprezentują indywidua powstałe w wyniku transferu protonu między kwasem siarkowym(VI), a zasadą (B), gdzie kwas został zastosowany w różnym stosunku molowym, a utworzone systemy, gdzie $\chi_{H_2SO_4} \neq 0,5$, reprezentują niestechiometryczne PILs (Schemat 2.3.2.1.).

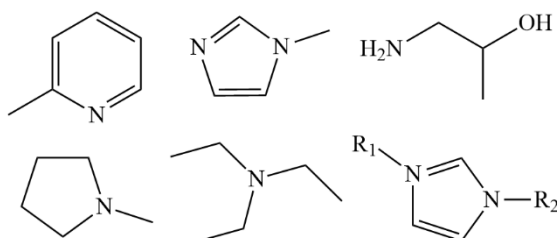


Schemat 2.3.2.1. Postać anionów w zależności od udziału molowego kwasu siarkowego(VI) w strukturze PILs [204,207].

Klastry te zaproponowano jako wizualną reprezentację motywów wiązań wodorowych obserwowanych za pomocą spektroskopii FT-IR oraz w celu uzasadnienia zarejestrowanego za pomocą spektroskopii NMR zwiększonego protonowania zasad przy wyższych stężeniach kwasu [204]. Z kolei, w badaniach wykorzystujących technikę rozpraszania neutronów (*ang. neutron scattering*), która pozwala na badanie wiązań wodorowych występujących w strukturze cieczy, w szerokim zakresie ciekłej struktury PILs nie zaobserwowano

długotrwałych odrębnych anionowych klastrów, ale trójwymiarowe sieci wiązań wodorowych. Stąd również na podstawie analizy cieczy jonowej powstałej na bazie pirydyny i kwasu siarkowego(VI) ($\chi_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,67$) potwierdzono występowanie trójwymiarowej sieci anionów $[\text{HSO}_4]^-$ i cząsteczek H_2SO_4 również związanych wiązaniami wodorowymi z kationami pirydyniowymi, z tych sieci anionów. Natomiast w oparciu o funkcje rozkładu przestrzennego (*ang. spatial distribution functions, SDFs*) cząsteczki H_2SO_4 z dużym prawdopodobieństwem zlokalizowano w wolnych przestrzeniach pierwotnej sieci anionów $[\text{HSO}_4]^-$ i kationów pirydyniowych. Autorzy publikacji postulowali, że istnienie trójwymiarowej sieci wiązań wodorowych oraz model występowania anionów w postaci klastrów nie są ze sobą sprzeczne, a wręcz się uzupełniają. Badacze zasugerowali, że klastry stanowią formy przejściowe, fragmentaryczne reprezentacje dominujących motywów wiązań wodorowych, które razem tworzą trójwymiarową płynną strukturę dalekiego zasięgu [243–245]. Dodatkowy element badań stanowiła analiza opisanej cieczy jonowej z dodatkiem wody do zawartości 17% wag., która potwierdziła tworzenie stabilnej i specyficznej sieci strukturalnej o układzie rozpuszczalnikowym typu woda-w-IL, powstającej wskutek włączenia cząsteczek wody do anionowych łańcuchów połączonych wiązaniami wodorowymi. Wobec wyników badań wywnioskowano, że obecność związanej wody (do 2 moli, około 17% wag.) nie zaburza znacząco struktury jon-jon, a co więcej, sieć wiązań wodorowych pozostaje niezmiennie zachowana i stanowi rdzeń strukturalny w protycznej cieczy jonowej. W rezultacie przeprowadzonej analizy wykazano, że bardzo dobra wydajność tego typu PILs w procesach estryfikacji i przeróbki biomasy jest w znacznie większym stopniu związana z ich specyficznymi cechami strukturalnymi, aniżeli z różnicami strukturalnymi pomiędzy H_2SO_4 , a cieczą jonową powstałą na bazie tego kwasu [243,246].

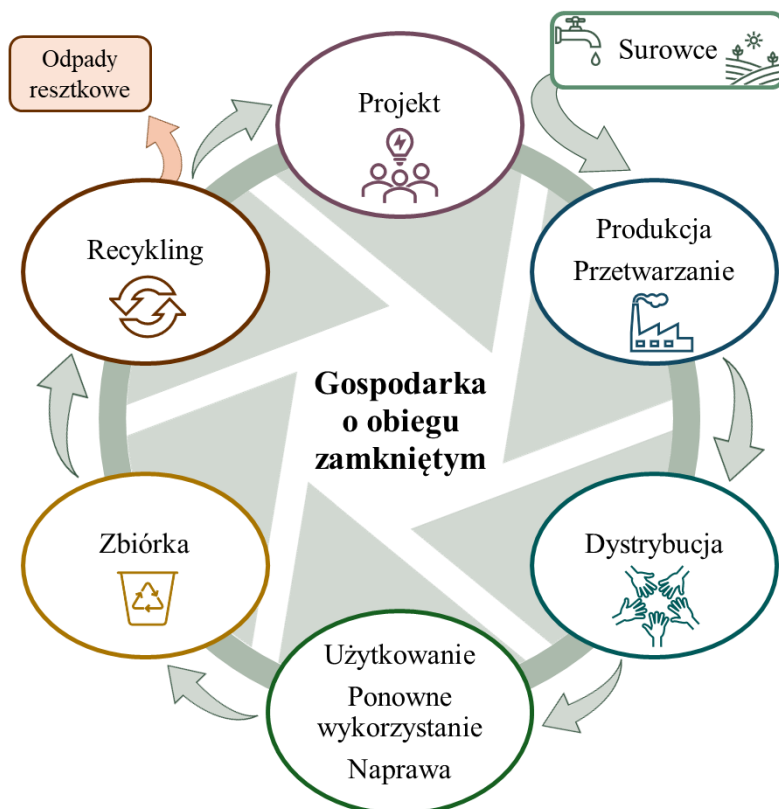
Do tej pory udokumentowano wytworzenie PILs w oparciu o kwas siarkowy(VI) i liczną grupę amin, których przykładowe struktury zawarto na poniższym schemacie (Schemat 2.3.2.2.)



Schemat 2.3.2.2. Przykładowe struktury amin prowadzących do powstania PILs w wyniku działania kwasem siarkowym(VI) [204,247].

Wymienione wodorosiarczanowe ciecze jonowe okazały się wysoce aktywnymi katalizatorami kwasowymi w wielu reakcjach chemicznych, ze szczególnym uwzględnieniem reakcji estryfikacji, w ramach której grupa prof. Anny Chrobok dokonała licznych aplikacji. Niedrogie i proste w syntezie PILs wykorzystano do wysoce wydajnego i efektywnego otrzymania estrów kwasu octowego [204], mlekowego [248], tereftalowego [249], lewulinowego [250], bursztynowego i adypinowego [251]. Ponadto zespół prowadził również przegrupowanie Beckmanna w obecności wodorosiarczanowych ILs opracowując w ramach technologii znaczną poprawę ekonomii atomowej procesu [241,252].

Przykładem wykorzystania PILs w zrównoważonych zastosowaniach jest niedawno opracowany proces IonoSolv polegający na wstępnej obróbce i frakcjonowaniu biomasy. W procesie materiał ligninocelulozowy w wyniku działania [TEA][HSO₄] ulega selektywnemu rozpuszczeniu ligniny, tworząc produkt bogaty w celulozę. Zastosowanie taniej protycznej cieczy jonowej podniosło profil techniczno-ekonomiczny procesu, czyniąc jego potencjalną komercjalizację wysoce opłacalną oraz stanowi przykład technologii zaprojektowanej w oparciu o model gospodarki cyrkulacyjnej (Schemat 2.3.2.3.) [253–255].



Schemat 2.3.2.3. Model koncepcyjny gospodarki o obiegu zamkniętym [256].

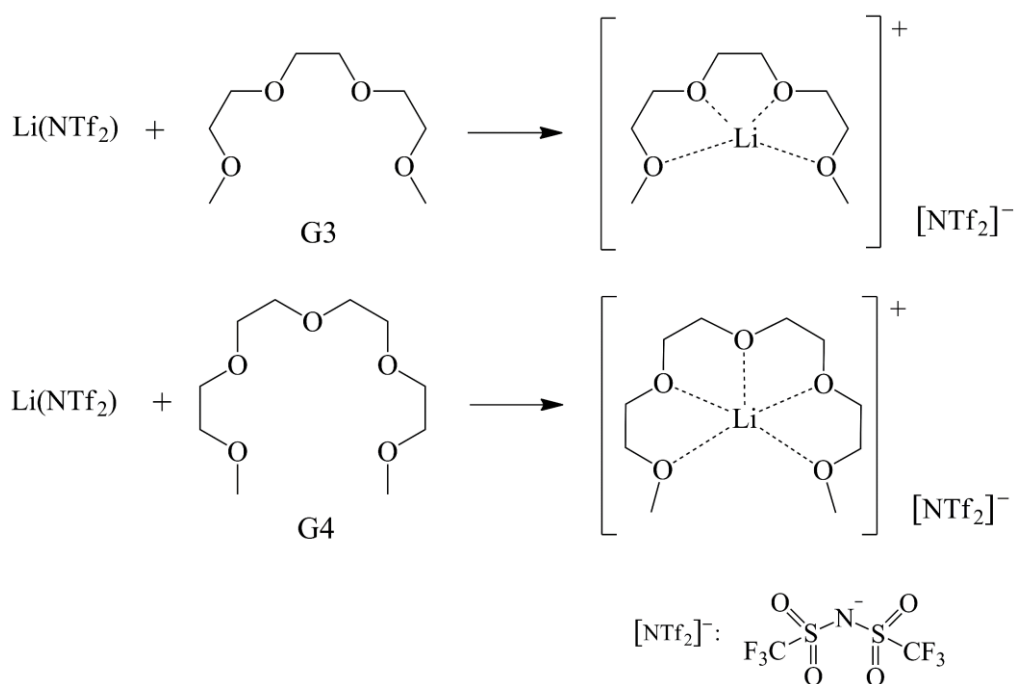
Praca opublikowana przez Baaqela w 2020 roku obejmowała porównawczą analizę kosztów produkcji i oceny cyklu życia [TEA][HSO₄] z [mim][HSO₄], acetonem ze źródeł

kopalnych i gliceryną ze źródeł odnawialnych [257]. Przeprowadzone wyliczenia wykazały, że spośród badanych rozpuszczalników produkcja i zastosowanie [TEA][HSO₄] cechuje się najniższym wpływem na środowisko. Ponadto, [TEA][HSO₄] generował najniższy całkowity koszt produkcji (1,87 \$/kg) oraz ze względu na stosunkowo niedrogie materiały wyjściowe i prostą procedurę syntezy, najniższy koszt bezpośredniej produkcji (0,78 \$/kg).

Ocena cyklu życia i kalkulacje kosztów produkcji cieczy jonowych opartych o kwas siarkowy(VI) wskazują, że mogą one być bardziej przyjazne dla środowiska. Chociaż zależy to od konkretnego zastosowania, to dzięki znacznemu udziałowi ceny taniego H₂SO₄ w całkowitym koszcie produkcji, protyczne ILs oparte na tym kwasie posiadają potencjał jako zrównoważone alternatywy dla tradycyjnych rozpuszczalników lub katalizatorów.

2.4. Solwatacyjne cieczy jonowe (SILs)

Solvatacyjne cieczy jonowe (SILs) to fascynująca i względnie nowa oraz stosunkowo nieliczna grupa cieczy jonowych. Zespoły Watanabe i Hendersona jako jedne z pierwszych opisywały unikatowe własności kompleksów soli litu z oligoeterami oraz przypisywały ich przynależność do cieczy jonowych, którym nadano nazwę solwatacyjnych cieczy jonowych. [258–263]. Od innych ILs odróżnia je unikalna struktura, a w szczególności złożony kation, występujący w formie kompleksu rozpuszczalnika i jonu metalu, który pochodzi z jego soli. SILs powstają na drodze swobodnego połączenia cząsteczek soli metalu z koordynującym je rozpuszczalnikiem. W kationie ponad innymi rodzajami wiązań dominują oddziaływania chelatujące. Natomiast anion pochodzący od soli metalu jest zazwyczaj połączony za pomocą wiązania jonowego. Najczęściej stosowanymi czynnikami chelatującymi, czyli wielopodstawionymi ligandami kompleksującymi atom metalu, w przypadku tworzenia solwatacyjnych cieczy jonowych są oligoetery takie jak eter dimetylowy glikolu trietylenowego (G3) i eter dimetylowy glikolu tetraetylenowego (G4) [261–268]. Jak dotąd opisano w literaturze SILs bazujące na solach takich metali jak lit, sód, potas, wapń czy magnez [269–272], implementując je głównie w postaci bis(trifluorometylosulfonylo)imidków (M_x(NTf₂)_y) (Schemat 2.4.1.).



Schemat 2.4.1. Otrzymywanie SILs z $\text{Li}(\text{NTf}_2)$ i G3 lub G4.

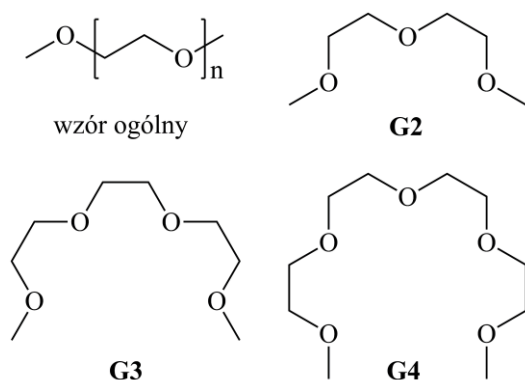
Kryteria klasyfikacji solwatacyjnych cieczy jonowych obejmują [273]:

- występowanie w określonych stosunkach stechiometrycznych solwatacji pomiędzy jonem, a ligandem (ligandami),
- występowanie powstałej substancji w całości w stanie ciekłym ze złożonych jonów w postaci kompleksów i ich przeciwjonów,
- niewykazywanie przez powstałą ciecz jonową właściwości fizykochemicznych charakterystycznych dla czystych substancji, z których powstała,
- posiadanie temperatury topnienia poniżej 100°C ,
- posiadanie znikomej prężności par w standardowych warunkach użytkowania.

Przytoczoną listę określił w 2014 roku Watanabe wraz z zespołem, uściślając wcześniejsze doniesienia dotyczące tej subclassy cieczy jonowych [273]. Kryteria te pomagają zdefiniować specyficzne cechy i właściwości solwatacyjnych cieczy jonowych, jak również zawierają cechy typowe dla wszystkich cieczy jonowych [171]. Natomiast w niedawno opublikowanym przeglądzie z 2024 roku MacFarlane wraz z zespołem wspomnieli SILs opisując je jako „hybrydy” cieczy jonowych lub analogi cieczy jonowych, zawierające składniki jonowe i obojętne, które według autorów stanowią czwartą generację ILs [153]. Przypisując je do grupy na podstawie interakcji między składnikami, obok rozpuszczalników głęboko eutektycznych (DES), w których występują wiązania wodorowe oraz ciekłych kompleksów koordynacyjnych metali (LCC), czy stężonych mieszanin soli

w rozpuszczalnikach, wykazujących interakcje kwas-zasada Lewisa. Z kolei w 2015 roku Hayes, Warr i Atkin w publikacji przeglądowej zdefiniowali solwatacyjne cieczy jonowe („*Solvate ILs*”) jako wszystkie ILs, które zbudowane są z jonów w postaci kompleksów [274]. Sprowadzając do wspólnej grupy struktury ILs oparte o kation skompleksowany przez oligoeterokarboksylan [275–277], trialkiloamoniododekaboran [278], acetyloaceton [279] lub oligoetery. Biorąc pod uwagę charakterystyczną cechę strukturalną tych soli, związaną z kationem skompleksowanym przez silnie chelatujące grupy, faktycznie można by uznać te cieczy jonowe pod względem budowy za podobne i swoiste analogii, jednakże stoi to w sprzeczności z wcześniejszą, późniejszą oraz źródłową nomenklaturą stosowaną w literaturze naukowej dotyczącej tych związków chemicznych. Z tego też względu, pomimo oczywistej analogii występującej pomiędzy wspomnianymi powyżej ILs, aby zachować spójność z materiałami źródłowymi, w niniejszej pracy określenie „solwatacyjnych cieczy jonowych” zastosowano wyłącznie do zdefiniowanej na początku podrozdziału grupy cieczy jonowych opartych na solach metali z oligoeterami.

Na wczesnym etapie badań nad SILs sprawdzano możliwość powstawania solwatacyjnych cieczy jonowych opierając się na solach litu w kombinacji z różnymi czynnikami chelatującymi. Oligoetery o ogólnym wzorze $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$ ($n = 2-5$) (Schemat 2.4.2.) to rozpuszczalniki, które ze względu na wysoką wartość liczby donorowej z łatwością rozpuszczają sole metali alkalicznych i tą cechą wykorzystano przy tworzeniu SILs.



Schemat 2.4.2. Struktura ogólna oligoeteru, eteru dimetylowego glikolu dietylenowego (G2), eteru dimetylowego glikolu trietylenowego (G3) i eteru dimetylowego glikolu tetraetylenowego (G4).

Na podstawie przeprowadzonych badań uwzględniających rodzaj anionu i rozpuszczalnika stanowiącego ligand oraz stosunek molowy soli litu i czynnika chelatującego, które umożliwiają powstanie związku mogącego stanowić solwatacyjną ciecz jonową, utworzono listę kryteriów dla SILs [273]. Według klasycznego podejścia naukowców jedynie

równomolowe układy $\text{Li}(\text{NTf}_2)$ i wybranych oligoeterów uznano za solwatacyjne cieczy jonowe. Natomiast mieszaniny utworzone w stosunkach soli do rozpuszczalnika powyżej stechiometrycznych stężeń określano jako skoncentrowane mieszaniny, a występowanie w niższych proporcjach uznano za rozcieńczony roztwór. Korelację liczby koordynacyjnej atomu metalu z liczbą atomów tlenu znajdujących się w strukturze ligandu powiązano ze stabilnością kompleksu chelatowego wynikającą z formowania się oddziaływań między jonem, a dipolem lub jonem, a dipolem indukowanym w strukturze SILs. Zależność ta została poparta występowaniem najtrwalszych połączeń pomiędzy Li^+ , a G3 i G4. Równocześnie stwierdzono, że obecność w soli anionów o charakterze słabych zasad typu Lewisa takich jak $[\text{NTf}_2]^-$, $[\text{FSA}]^-$, $[\text{BETI}]^-$ i $[\text{ClO}_4]^-$ umożliwia stabilizację kompleksu chelatu poprzez równoważenie wiązań kation-anion przez konkurencyjne oddziaływania kation-ligand. Podczas gdy zastosowanie silnie zasadowych anionów typu Lewisa jak NO_3^- , $[\text{TFA}]^-$ skutkuje otrzymaniem skoncentrowanych roztworów soli rozpuszczonej w oligoeterze [260,263,265–267,280–284]. Warto również wspomnieć, że aniony zawierające fluorowane grupy alkilowe takie jak $[\text{NTf}_2]^-$, znane są jako słabe donory ze względu na działanie grup $-\text{CF}_3$ jako wyciągające elektrony podstawniki, co z kolei umożliwia preferowaną koordynację do centrum metalicznego przez atomy tlenu [205].

Najpowszechniej badani reprezentanci SILs w postaci $[\text{Li}(\text{G3})][\text{NTf}_2]$ oraz $[\text{Li}(\text{G4})][\text{NTf}_2]$, pomimo niewysokich wartości liczb akceptorowych Gutmanna ($\text{AN} = 26,5$), wciąż niższych niż dla samej soli $\text{Li}(\text{NTf}_2)$ i wyższych w stosunku do czystego G3 lub G4, wykazują obiecujące właściwości kwasów typu Lewisa [285]. Dodatkowe połączenie wysokiej stabilności termicznej z niską prężnością par, niepalnością, szerokim oknem elektrochemicznym i wysokim przewodnictwem jonowym [263,280] uczyniło z nich wszechstronne substancje, które intrygowały badaczy mnogością potencjalnych aplikacji. Różne kombinacje tych cech pozwalają na dostosowanie właściwości SILs do wybranych zastosowań w takich dziedzinach jak elektrochemia, separacja czy reakcje katalityczne.

Szerokie spektrum możliwych kierunków implementacji SILs, skłoniło zespół Hendersona i Gilberta do zbadania toksyczności równomolowych roztworów $[\text{Li}(\text{G3})][\text{NTf}_2]$ oraz $[\text{Li}(\text{G4})][\text{NTf}_2]$. Badanie *in vivo* wykazało bardzo niskie poziomy śmierci komórkowej zarodków danio przęgowanego (*Danio rerio*) narażonych na działanie wymienionych SILs. Stężenia do $50 \mu\text{M}$ (0,5%) okazały się nietoksyczne, a umiarkowana apoptoza występowała tylko przy najwyższym stężeniu $100 \mu\text{M}$. Dodatkowo $[\text{Li}(\text{G4})][\text{NTf}_2]$ okazało się nieznacznie bardziej toksyczne od $[\text{Li}(\text{G3})][\text{NTf}_2]$. Niemniej jednak, toksyczność obu cieczy jonowych

była na tyle niska, że autorzy postulowali o możliwości wykorzystywania ich jako rozpuszczalników w eksperymentach *in vitro* i *in vivo* oraz do rozpuszczania związków farmaceutycznych, jako bezpiecznych alternatyw dla powszechnie stosowanych rozpuszczalników takich jak DMSO, który wykazuje toksyczność dla badanego modelu zwierzęcego już przy stężeniu 10 μM (0,1%) [286,287].

2.4.1. Solwatacyjne ciecze jonowe jako elektrolity

Dokonany przegląd literatury uwidocznił początkowo wiodące ukierunkowanie badaczy na elektrochemiczne zastosowania SILs. Połączenie właściwości charakterystycznych dla ILs oraz zawartości w strukturze Li(NTf₂) wywołało ogromne zainteresowanie świata nauki, a wielu naukowców skłoniło to do zbadania potencjału, który dostrzeżono w typowych przedstawicielach SILs jako alternatywnych elektrolitów, zwłaszcza w kontekście baterii litowo-jonowych [180,288], jak również układów litowo-powietrznych [289,290] czy litowo-siarkowych [291,292]. Kwestia efektywnego magazynowania energii jest bardzo ważnym aspektem rozwoju technologii. Bez wątpienia, jednym z najważniejszych współczesnych wyzwań jest sprostanie ciągle rosnącemu globalnemu zapotrzebowaniu na energię elektryczną. Szczególne zainteresowanie wzbudzają poszukiwania przenośnych systemów i urządzeń przetwarzających lub magazynujących energię. Niewątpliwie w ciągu kilku ostatnich dekad, najbardziej rozpowszechnionymi urządzeniami tego typu stały się baterie, zwłaszcza układy oparte o technologie litowo-jonowe [293,294]. Komercjalizacja przenośnych systemów magazynowania energii bezspornie przyczyniła się do ukształtowania świata jaki znamy obecnie, co potwierdza przyznanie Nagrody Nobla w dziedzinie chemii za 2019 rok, którą uhonorowano „rozwój baterii litowo-jonowych”, a laureatami zostali John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham i Akira Yoshino [295,296]. Pierwsze dostępne powszechnie baterie, były jednorazowego użytku, nie posiadały możliwości ładowania oraz stanowiły ogniwa pierwszego rodzaju. Ogniwa drugiego rodzaju, a jednocześnie baterie wielokrotnego użytku, umożliwiają magazynowanie energii w powtarzalnych cyklach ładowania i rozładowywania [297]. W dalszej części niniejszej pracy, stosowane określenie „baterie” odnosi się wyłącznie do ogniw wielokrotnego użytku definiowanych jako akumulatory oraz urządzenia przechowujące energię w cyklach ładowania i rozładowywania. Tego typu urządzenia stanowią wciąż barierę rozwoju technologicznego, w kontekście wydajnych i bezpiecznych urządzeń mobilnych, które są determinowane przez energochłonne potrzeby współczesnego społeczeństwa. W miarę ciągłego wzrostu oczekiwań wobec baterii,

prorowadzonych jest wiele badań mających na celu poprawę jakości pracy masowo stosowanych akumulatorów litowo-jonowych [298–300].

Elektrolit jest kluczowym elementem budowy ogniwa, który poprzez zdolność przewodzenia, umożliwia migrację konkretnych jonów. Dobór odpowiedniego elektrolitu, równorzędnie z wybranym rodzajem wykorzystanych materiałów elektrodowych do wytworzenia katody i anody, jest czynnikiem limitującym sprawność i wydajność działania ogniwa, co bezpośrednio wpływa na efektywność pracy baterii. Standardowym rozwiązaniem stosowanym w układach litowo-jonowych jest organiczny roztwór soli litu, pełniący rolę elektrolitu. Jak wspomniano na początku podrozdziału, równomolowe roztwory $[\text{Li}(\text{G}3)][\text{NTf}_2]$ oraz $[\text{Li}(\text{G}4)][\text{NTf}_2]$ wytypowano jako perspektywiczne materiały elektrolityczne [301,302], ze względu na cechy takie jak wysoka koncentracja jonów Li^+ , szerokie okno elektrochemiczne i obiecujące przewodnictwo jonowe (Tabela 2.4.1.1.). W toku badań podano w wątpliwość trwałość kompleksów litu z oligoeterami G3 i G4, z tego względu oba SILs połączono z węglanem dietylu jako rozpuszczalnikiem charakteryzującym się znacznie mniejszą liczbą donorową, który jest również powszechnie stosowany w bateriach litowo-jonowych, w celu zmniejszenia lepkości elektrolitu. Wyniki wymieszania $[\text{Li}(\text{G}3)][\text{NTf}_2]$ oraz $[\text{Li}(\text{G}4)][\text{NTf}_2]$ z węglanem dietylu w stosunku molowym 1:4 wykazały, że SILs pozostały w niezmienionej formie kompleksów w roztworze i potwierdziły cechę typową dla cieczy jonowych. Ponadto, sporządzone mieszaniny umożliwiły osiągnięcie zaskakująco wyższych wartości przewodnictwa jonowego, na poziomie 5,5 mS/cm i 6,1 mS/cm [260].

Tabela 2.4.1.1. Wybrane właściwości fizykochemiczne SILs [280,281].

	Gęstość, g/cm^3	Lepkość, $\text{mPa}\cdot\text{s}$	Stężenie Li^+ , mol/dm^3	Przewodnictwo jonowe, mS/cm^3
$[\text{Li}(\text{G}3)][\text{NTf}_2]$	1,42	169	3,06	1,1
$[\text{Li}(\text{G}4)][\text{NTf}_2]$	1,40	81	2,75	1,6

W trakcie eksperymentów naukowcy zaobserwowali stabilność elektrochemiczną dla obu SILs przekraczającą 4 V, były to napięcia na poziomie 4,5 V dla $[\text{Li}(\text{G}3)][\text{NTf}_2]$ oraz 4,3 V dla $[\text{Li}(\text{G}4)][\text{NTf}_2]$ (względem Li/Li^+). Przetestowano również wydajność w układach odwzorowujących konfigurację ogniw baterii litowo-jonowych takich jak $[\text{LiCoO}_2 | [\text{Li}(\text{G}3)][\text{NTf}_2] | \text{Li}]$ oraz $[\text{LiCoO}_2 | [\text{Li}(\text{G}4)][\text{NTf}_2] | \text{Li}]$. Badania przeprowadzone dla galwanostatycznych pomiarów ładowania i rozładowania w zakresie potencjałów od 3,0 do 4,3 V potwierdziły wyjątkowo dobrą stabilność oksydacyjną układów, co pozwoliło

pracować ogniwo przez ponad 200 cykli. Dodatkowo, pomiary początkowej pojemności rozładowania katody wykazały 130 mAh/g w przypadku obydwu ogniw, podczas gdy teoretyczną pojemność oszacowano na 137 mAh/g [303]. Zadowolających wyników stabilnej pracy ogniwa w 600 cyklach ładowania-rozładowania, dostarczyły również badania wykonane w układzie konfiguracji elektrod $[\text{LiFePO}_4 \mid [\text{Li}(\text{G3})][\text{NTf}_2] \mid \text{Li}]$, obejmując zakres napięć 2,5 - 4,0 V. Podczas gdy stabilną pojemność katody (140 mAh/g) uzyskano po 5 cyklach. W trakcie badań grupa Hassouna również wykorzystała ten sam model ogniwa, a rezultaty eksperymentów ujawniły stabilną pojemność rozładowania katody w wąskim zakresie 147-153 mAh/g, która utrzymywała się przez 100 cykli ładowania-rozładowania [304]. Natomiast wprowadzenie innej typowej elektrody dla systemów litowo-jonowych umożliwiło otrzymanie ogniwa o układzie $[\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2 \mid [\text{Li}(\text{G3})][\text{NTf}_2] \mid \text{Li}]$, którego zakres pracy obejmował potencjały od 2,7 do 4,2 V. Po pierwszym cyklu odnotowano zaskakująco dużą pojemność rozładowania katody na poziomie 150 mAh/g, niemniej badania ujawniły niedostateczną stabilność ogniwa wynikającą ze zmniejszenia pojemności rozładowania katody o 40% w ciągu 400 cykli [305].

Ostatnimi czasy coraz więcej mówi się o wysoce elastycznych i rozciągliwych urządzeniach elektronicznych. Elastyczne urządzenia magazynujące energię elektryczną mogłyby przyczynić się do rozwoju zaawansowanych tzw. „inteligentnych” tekstyliów, wszczepianych urządzeń, wyświetlaczy o dużych rozmiarach i elastycznych urządzeń mobilnych, takich jak smartfony ze składanym ekranem. Jednym z elementów ograniczających rozwój w tej branży jest właśnie bateria, która nie gromadzi wystarczającej ilości energii, a dodatkowo jest ograniczona formą. Gdyby bateria była rozciągliwa i sprostała wymaganiom mechanicznej deformacji, przy jednoczesnym zachowaniu elektrochemicznej wydajności, otworzyłyby to wiele możliwości, nie tylko w branży urządzeń mobilnych. Jednym z podejść do realizacji elastycznego i rozciągliwego elektrolitu wykorzystuje SILs jako aktywny elektrochemicznie składnik kompozytowego i żelowego elektrolitu, będącego solwatowanym jonozelem. Panzer i D’Angelo zaprezentowali zastosowanie $[\text{Li}(\text{G4})][\text{NTf}_2]$, wprowadzonego do polimerowego rusztowania poprzez wolnorodnikową kopolimeryzację inicjowaną światłem UV, co zapewniło strukturalne wsparcie dla cieczy jonowej [306]. W tej pracy przedstawiono nową klasę elektrolitów będących solwatowanymi jonożelami, które wykazywały szeroko regulowalne właściwości mechaniczne i wysokie przewodnictwo jonowe w temperaturze pokojowej. W badaniach zastosowano w pełni dwubiegunową (zwitterjonową) sieć polimerową na bazie fosforanu(V) 2-metakrylooksyetylocholino (MPC) i winyloimidazolu sulfobetainy

(SBVI). Zazwyczaj próby zwiększenia sztywności żelu wiążą się ze zmniejszeniem przewodnictwa jonowego. Przewodnictwo jonowe w tym przypadku zależy zarówno od stężenia jonów, które mogą efektywnie dryfować w przyłożonym polu elektrycznym, jak i ich mobilności lub dyfuzyjności. W przytaczanych badaniach zwiększenie całkowitej zawartości kopolimeru MPC-SBVI (stosunek molowy 3:1) z 6,4% molowych (minimalny punkt żelowania w tej kompozycji) do 25,2% molowych w $[\text{Li}(\text{G4})][\text{NTf}_2]$, spowodowało wzrost modułu sprężystości ściskającej z 0,89 kPa do 2,01 MPa. Jednocześnie przewodnictwo jonowe dla tych kompozycji spadło z 1,34 do 0,47 mS/cm. Wykazano, że w miarę wzrostu zawartości kopolimeru w jonożelu oraz zmiany stosunku monomerów, moduł sprężystości ściskającej rośnie od 23 kPa dla układów zawierających 0% SBVI do 2,3 MPa przy 100% SBVI. Przy czym przewodnictwo jonowe w temperaturze pokojowej spada wówczas od 0,70 do wartości 0,47 mS/cm. Natomiast najwyższy moduł sprężystości, wynoszący 7,3 MPa, towarzyszy maksymalnej przewodności jonowej na poziomie 0,67 mS/cm, zmierzonej dla kompozycji zawierającej 75% SBVI w kopolimerze i 20% kopolimeru w jonożelu. Zatem rusztowania jonożeli kopolimerowych bogate w SBVI mają tendencję do promowania zarówno większej wartości modułu elastyczności, jak i wyższego przewodnictwa jonowego. Z drugiej strony, kompozycje zawierające znaczne ilości MPC w składzie charakteryzowały się największą zdolnością odkształcenia plastycznego, mogąc wytrzymać od 25 do 210% odkształcenia przy jednoczesnym zachowaniu wytrzymałości na rozciąganie. Wytworzone jonożele kopolimerowe zawierające $[\text{Li}(\text{G4})][\text{NTf}_2]$ wykazywały zaskakująco wysokie zdolności samoorganizacji, zachowując początkowe właściwości odporności na odkształcenia, nie tracą pojemności rozładowania (155 mAh/g) do 100 cykli naładowania i rozładowania oraz wykazały wysoką stabilność oksydacyjną do 5,4 V (względem Li/Li^+) w układzie ogniwa [grafit | $[\text{Li}(\text{G3})][\text{NTf}_2]$ | $\text{LiNi}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$], gdzie $1-x-y \geq 0.8$. Ponadto, przedstawione jonożele charakteryzowała wysoka wytrzymałość termiczna, ponieważ nie traciły kształtu i właściwości przewodnictwa jonowego do temperatury 80°C. Prezentowane materiały dzięki obecności SIL, do temperatury 180°C traciły mniej niż 5% wagowych swojej masy. Podczas gdy do temperatury 80°C było to mniej niż 1% wagowy, w porównaniu do klasycznego elektrolitu na bazie $\text{Li}[\text{PF}_6]$ w mieszaninie węglanów, który w tej temperaturze degraduje w 93%. Wobec czego wytworzone jonożele okazały się wyjątkowo stabilne termicznie.

Przedstawione elastyczne jonożele są specyficznym rodzajem elektrolitów polimerowych. Oprócz omawianego powyżej przykładu, równie obiecujące rezultaty implementacji SILs na bazie $\text{Na}[\text{ClO}_4]$ i G3, w formie elastycznego elektrolitu żelowego do

baterii Na-jonowych, otrzymano przy zastosowaniu matrycy polimerowej w postaci poli(fluorku winylidenu-heksafluoropropylenu) [307]. Solwatacyjne ciecze jonowe opierające się o lit wykorzystano też w połączeniu z takimi polimerami i kopolimerami jak poli(tlenek etylenu) [308], polistyren-*b*-poli(metakrylan metylu)-*b*-polistyren [309], poli(akrylan litu-*r*-kwas akrylowy)-*b*-poli(metakrylan metylu)-*b*-poli(akrylan litu-*r*-kwas akrylowy) [310] oraz etoksyłowany triakrylan trimetylolopropanu [311]. Otrzymane elektrolity tego typu również charakteryzowały się zadowalającymi właściwościami mechanicznymi oraz stabilnością termiczną i elektrochemiczną [312–314].

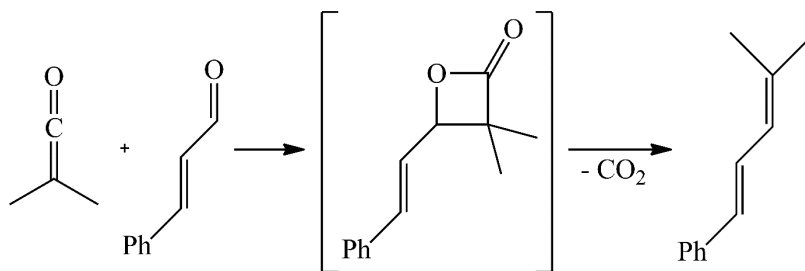
Omawiając szeroko badane zastosowanie SILs jako elektrolitów do niewątpliwie najbardziej rozpowszechnionych układów magazynowania energii w postaci baterii litowo-jonowych należałoby jeszcze uwzględnić, że systemy oparte o lit pomimo wielu oczywistych dominujących zalet posiadają również pewne kluczowe wady. Lit jest uważany za pierwiastek o ograniczonych zasobach w skali globalnej. Chociaż występuje w skorupie ziemskiej, jego główne zasoby koncentrują się w wybranych obszarach geograficznych i kilku krajach, takich jak Australia, Chile, Argentyna, Boliwia, USA czy Chiny. Ponadto, recykling litu wciąż stwarza sporo trudności. Z uwagi na opisywane już w tym podrozdziale rosnące zapotrzebowanie na lit, ostatnimi czasy coraz większe znaczenie kładzie się na monitorowanie i zrównoważone zarządzanie wydobyciem tego pierwiastka. Dodatkowo, w 2018 roku lit został umieszczony na liście pierwiastków krytycznych ze względu na bezpieczeństwo i gospodarkę Stanów Zjednoczonych, a w 2020 roku Unia Europejska uznała go za surowiec krytyczny dla swojej gospodarki [315–317]. W związku z czym, jedna ze strategii rozwoju technologii systemów magazynowania energii zakłada wyjście poza obszar wykorzystywania litu, a jako obiecujące substytuty metali do zastosowań na dużą skalę uważa się pierwiastki takie jak Na, K, Ca, Mg i Al [266,318–323].

2.4.2. Solwatacyjne ciecze jonowe jako media reakcyjne i katalizatory

W dotychczasowych opracowaniach zaskakująco mało uwagi poświęcono wykorzystaniu solwatacyjnych cieczy jonowych jako mediów reakcyjnych lub katalizatorów. Literatura specjalistyczna opisuje zaledwie kilka przykładowych zastosowań, które szczegółowo omówiono w danym podrozdziale.

Solvatacyjne ciecze jonowe po raz pierwszy wykorzystano w chemii preparatywnej w 2016 roku [285], gdzie $[\text{Li}(\text{G3})][\text{NTf}_2]$ oraz $[\text{Li}(\text{G4})][\text{NTf}_2]$ pełniły rolę medium reakcyjnego dla szeregu przemian elektrocyklicznych, sprzyjając zarówno reakjom Dielsa-Aldera, jak i cykloaddycji [2+2]. Nowe SILs pozwoliły zastąpić rozpuszczalniki molekularne, takie jak

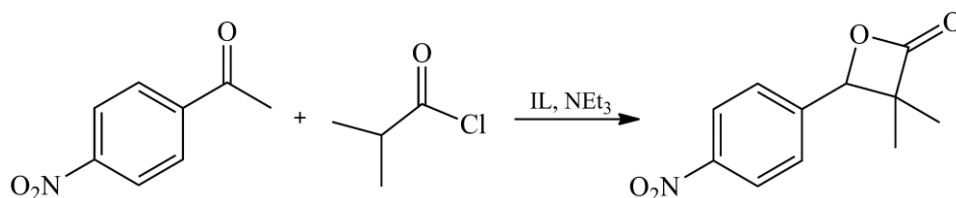
5 M roztwór nadchloranu litu w eterze dietylowym (5M LPDE), chloroform oraz [bmim][PF₆]. Porównując SILs na bazie litu z 5M LPDE, solwatacyjne ciecze jonowe wyróżniają się wyższym poziomem bezpieczeństwa i łatwiejszą obsługą operacyjną jako rozpuszczalnik, ze względu na potencjalnie wybuchowy charakter nadchloranów oraz uciążliwość procedur suszenia. SILs eliminują występowanie czynnika ograniczającego w postaci szczególnego postępowania z rozpuszczalnikami wybuchowymi, wykluczając zagrożenie wybuchem. Dzięki wysokiej stabilności termicznej suszenie rozpuszczalnika może odbywać się poprzez jego ogrzewanie, a odwodniony odczynnik może być efektywnie magazynowany nad środkiem suszącym. Jedną z reakcji modelowych opisanych w przytaczanych badaniach stanowiła reakcja cykloaddycji [2+2] pomiędzy ketenem dimetylowym (wytwarzanym *in situ* z chlorku izobutyrylu) i (*E*)-aldehydem cynamonowym, prowadząca do otrzymania dienu z wydzieleniem CO₂ (Schemat 2.4.2.1.). Wyniki uzyskane w tej reakcji obnażyły wady nadchloranów i ujawniły zalety SILs, zwłaszcza [Li(G3)][NTf₂]. Reakcja prowadzona w chloroformie umożliwiła wytworzenie niewielkiej ilości produktu nie przekraczającej 5% wydajności. Natomiast stosując 5M LPDE możliwe było uzyskanie produktu ze zróżnicowaną wydajnością między 5%, a 40%, która często oscylowała przy około 20% przy powtarzanych próbach. Zastosowanie solwatacyjnej cieczy jonowej jako rozpuszczalnika znacząco sprzyjało postępowi reakcji, a produkt otrzymano z wydajnościami 56% i 41% odpowiednio dla [Li(G3)][NTf₂] i [Li(G4)][NTf₂].



Schemat 2.4.2.1. Reakcja cykloaddycji [2+2] ketenu dimetylowego z (*E*)-aldehydem cynamonowym [285].

Podane wyniki otrzymano przeprowadzając reakcję w warunkach dobranych na podstawie doniesień literaturowych, jednakże dodatek aktywowanych sit molekularnych do mieszaniny reakcyjnej poskutkowało wzrostem wydajności do 60% w przypadku stosowania [Li(G3)][NTf₂]. Kolejną poprawę w wytwarzaniu produktu osiągnięto w wyniku podniesienia temperatury do 80°C zamiast prowadzenia reakcji w temperaturze pokojowej, przy czym wydajność w [Li(G3)][NTf₂] wyniosła wówczas 70%. Dodatkowo przedstawiony w badaniach przykład dotyczył reakcji 4-nitrobenzaldehydu z chlorkiem izobutyrylu, która prowadziła do

otrzymania 3-dimetylo-4-(4-nitrofenylo)-2-oksetanonu (Schemat 2.4.2.2.). Autorzy publikacji postulowali, że implementacja SILs może być z powodzeniem stosowana w celu poprawy wydajności reakcji oraz przyczynić się do opracowania nowej ścieżki operacyjnej i sprzyjać optymalizacji parametrów procesowych omawianej reakcji. Niemniej, zaprezentowane rozszerzenie wykorzystanych substratów w reakcja cykloaddycji [2+2] nie przebiegało w końcowym etapie z eliminacją dwutlenku węgla.

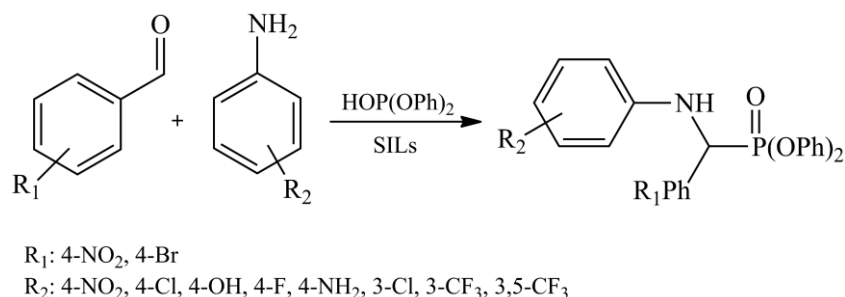


Schemat 2.4.2.2. Reakcja cykloaddycji [2+2] 4-nitrobenzaldehydu z chlorkiem izobutyrylu [285].

Przeprowadzenie reakcji w obecności [Li(G3)][NTf₂] przy zachowaniu literaturowych warunków procesu pozwoliło uzyskać bardzo wysoką wydajność wynoszącą 94%, natomiast zastosowanie [Li(G4)][NTf₂] dało 75% wydajności. W tym przypadku SILs ponownie wykazały osiągnięcie lepszych wyników niż 5M LPDE i chloroform, które pozwoliły uzyskać odpowiednio 45% i do 5% wydajności. Inną reakcją elektrocykliczną rozważaną przez autorów pod kątem stosowania solwatacyjnych cieczy jonowych jest dobrze znana reakcja Dielsa-Aldera. Jako model referencyjny przyjęto reakcję izoprenu z acetylenodikarboksylenem dimetylu, maleinianem dimetylu lub fumaranem dimetylu. Badanie SIL w tej reakcji nie poprawia znacząco wydajności w przypadku prób podjętych z acetylenodikarboksylenem dimetylu. Naukowcy powiązali tę zależność ze słabą rozpuszczalnością izoprenu w [Li(G3)][NTf₂] i [Li(G4)][NTf₂]. Natomiast reakcja izoprenu z maleinianem dimetylu lub fumaranem dimetylu w obecności [Li(G3)][NTf₂] skutkuje zwiększeniem wydajności produktów do 73% i 74%, a przy zastosowaniu [Li(G4)][NTf₂] odpowiednio dla obu substratów do 81% i 65% w porównaniu do reakcji prowadzonej w chloroformie cechującej się wydajnością 45%. Ostatnia transformacja testowana w cytowanej pracy dotyczy *pseudo*-pinakolowego przegrupowania epoksydów, na przykładzie tlenku styrenu. Reakcja w 5M LPDE przebiega w ciągu 10 minut z wydajnością 85%. Niestety SILs nie wykazały żadnej aktywności w tym układzie, a wydłużenie czasu i zwiększenie temperatury nie wpłynęło na obserwację powstania produktu. Autorzy zauważają, że jest to prawdopodobnie przypisanie ograniczonej zdolności Li⁺ do działania jako kwas Lewisa, ze względu na stosunkowo silne oddziaływanie oligoeterów w zakresie chelatacji i koordynacji jonu metalu. Podsumowując jedną z pierwszych publikacji naukowych poświęconą wykorzystaniu SILs jako mediów

reakcyjnych, można na jej podstawie wywnioskować, że zastosowanie solwatacyjnych cieczy jonowych w wybranych przemianach elektrocyklicznych może skutkować wyższymi wydajnościami, krótszymi czasami reakcji i niejednokrotnie poprawą optymalizacji procesu. Warto wspomnieć, że w tym miejscu nasuwa się hipoteza, że zastąpienie jonów litu innymi jonami metali o bardziej kwasowym charakterze typu Lewisa zniwelowałoby obserwowane w testowanych reakcjach ograniczenia i otworzyło wiele nowych kierunków wykorzystania SILs.

Eyckens i Henderson zaprezentowali badania, w których zastosowali SILs jako medium reakcyjne w wieloskładnikowej syntezie α -aminofosfonianów noszącej nazwę reakcji Kabachnika-Fieldsa (Schemat 2.4.2.3.) [324].

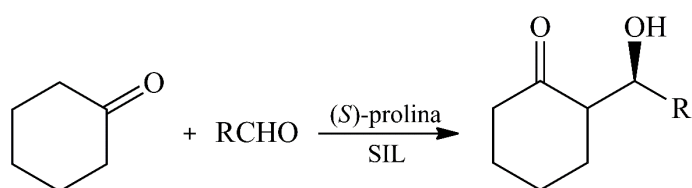


Schemat 2.4.2.3. Otrzymywanie α -aminofosfonianów w reakcji Kabachnika-Fieldsa [324].

Ta trójskładnikowa reakcja pomiędzy I-rzędową aminą, związkiem karbonylowym oraz fosforanem diarylu, była przeprowadzona w obecności [Li(G3)][NTf₂] albo [Li(G4)][NTf₂], w temperaturze pokojowej w celu syntezy szerokiego zakresu α -aminofosfonianów z wysoką wydajnością i w krótkim czasie 5 minut. Zakres pracy skupiał się na przetestowaniu szerokiego spektrum substratów, w tym różnych pochodnych aniliny i benzaldehydu. Podstawowy wariant reakcji pomiędzy benzaldehydem i aniliną w obecności [Li(G3)][NTf₂] umożliwił osiągnięcie 87% wydajności w 5 minut, podczas gdy zastosowanie [Li(G4)][NTf₂] pozwoliło otrzymać produkt z 91% wydajnością w tym samym czasie trwania reakcji. Wszystkie reakcje prowadzono przez 5 minut i w zależności od zastosowanego podstawnika w anilinie oraz benzaldehydzie procesy te charakteryzowały się zmienną wydajnością (od 18% do 96%) w zależności od substratów i rodzaju solwatacyjnej cieczy jonowej. Dla halogeno-pochodnych aniliny uzyskano bardzo wysoką wydajność 96% w przypadku obu SILs, podobnie korzystne wydajności 82% i 92%, zaobserwowano w przypadku elektronodonorowo podstawionego 4-aminofenolu, odpowiednio w [Li(G3)][NTf₂] i [Li(G4)][NTf₂]. Dalsze badania dotyczyły prowadzenia reakcji modelowej z wykorzystaniem fenylenodiaminy w wyniku czego otrzymywano symetryczne bis- α -aminofosfoniany z maksymalną wydajnością 64% dla *p*-fenylenodiaminy oraz niesymetryczne bis- α -aminofosfoniany zsyntetyzowane z wydajnością

sięgającą 43% dla karbonylowych pochodnych fenylu i 4-metylofenylu w $[\text{Li}(\text{G3})][\text{NTf}_2]$. Niestety, autorzy nie zaobserwowali ani nie rozważyli różnicy lub tendencji pomiędzy uzyskanymi wydajnościami produktów i zastosowanymi SILs dla każdego badanego przypadku. W trakcie eksperymentów odnotowano natomiast, że wydzielenie i oczyszczenie niektórych produktów z $[\text{Li}(\text{G4})][\text{NTf}_2]$ jest bardziej wymagające, niż z roztworu $[\text{Li}(\text{G3})][\text{NTf}_2]$. Niemniej jednak zastosowanie SIL jako rozpuszczalnika w syntezie α -aminofosfonianów umożliwiło szybkie i skuteczne przeprowadzenie reakcji.

Z kolei w 2017 roku zespół Obregón-Zúñiga [325] opublikował wyniki badań polegających na zastosowaniu SILs w postaci kokatalizatorów z (*S*)-proliną w asymetrycznej reakcji aldolowej (Schemat 2.4.2.4.).



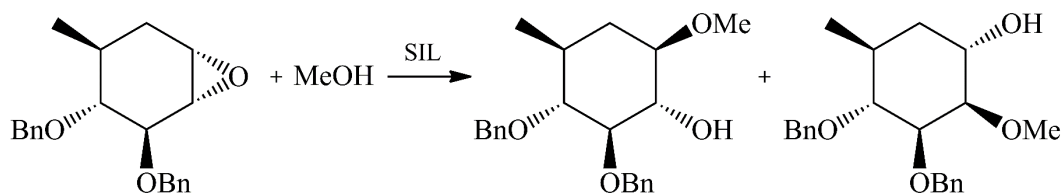
R : 4-NO₂Ph, 3-NO₂Ph, 4-Ph-Ph, 4-MePh, Ph,
2-ClPh, 4-BrPh, 2-CF₃Ph, 2-MeOPh

Schemat 2.4.2.4. Model asymetrycznej reakcji aldolowej kokatalizowanej (*S*)-proliną [325].

W pierwszej kolejności naukowcy sprawdzili działanie równomolowej mieszaniny (*S*)-proliny i $[\text{Li}(\text{G3})][\text{NTf}_2]$ na postęp modelowej reakcji cykloheksanonu i 4-nitrobenzaldehydu. W trakcie badań potwierdzono kluczową rolę obecności SILs i niewielkich ilości wody na zwiększoną aktywność katalityczną i korzystniejszą selektywność działania (*S*)-proliny jako katalizatora w asymetrycznej reakcji aldolowej. Zastosowanie 3 mol% mieszaniny każdego z katalizatorów wraz z 3 mol% dodatkiem wody umożliwiło osiągnięcie wydajności na poziomie 94% w przypadku $[\text{Li}(\text{G3})][\text{NTf}_2]$ oraz 96% dla $[\text{Li}(\text{G4})][\text{NTf}_2]$, podczas gdy prowadzenie reakcji w obecności samej (*S*)-proliny z wodą prowadziło do 67% wydajności. Ponadto, wykorzystanie SILs w formie kokatalizatora wpłynęło również na poprawę stereoselektywności i diastereoselektywności procesu, pozwalając na uzyskanie produktu w stosunku *anti* do *syn* 94:6 dla $[\text{Li}(\text{G3})][\text{NTf}_2]$ oraz 90:10 dla $[\text{Li}(\text{G4})][\text{NTf}_2]$, gdzie referencyjne ślepe próby reakcji prowadzonej bez SIL poza słabą wydajnością skutkowały równocześnie otrzymaniem produktów w niekorzystnym stosunku, posiadających diastereoselektywność na poziomie 82:18. Rozszerzając metodę na inne aromatyczne aldehydy, zawierające zarówno podstawniki o charakterze neutralnym, elektronodonorowym oraz elektronoakceptorowym, które cechują się zróżnicowaną

reaktywnością, naukowcy potwierdzili skuteczność i uniwersalność działania SILs jako kokatalizatorów w katalizowanej (*S*)-proliną asymetrycznej reakcji aldolowej. W wyniku badań spektroskopowych oraz modelowania komputerowego, zwiększenie aktywności katalitycznej i selektywności zastosowanego układu katalitycznego przypisano powstawaniu agregatu katalitycznego jako supramolekularnego kompleksu (*S*)-proliny-Li-SIL, który podczas reakcji oddziałując z aldehydem w stanie przejściowym stabilizowany jest przez cząsteczki wody.

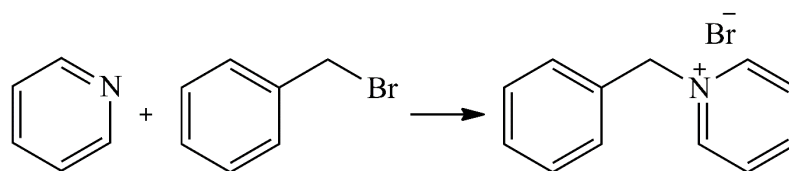
Opisywane nieliczne nieelektrochemiczne zastosowania SILs, zostały w 2019 roku rozszerzone o dwufunkcyjne wykorzystanie sztandarowych reprezentantów $[\text{Li}(\text{G3})][\text{NTf}_2]$ oraz $[\text{Li}(\text{G4})][\text{NTf}_2]$ w formie rozpuszczalnika i katalizatora jednocześnie [326]. Połączenie typowych właściwości cieczy jonowych z wykazywaniem kwasowości Lewisa charakterystycznej dla soli litu stanowiącej prekursor do powstania SILs, wykorzystano do przeprowadzenia regioselektywnej oraz stereoselektywnej reakcji otwarcia pierścienia epoksydów. Szczególnie skuteczne działanie SIL odnotowano w przypadku otwarcia pierścienia 1,2-epoksydu α -karbapiranozy (Schemat 2.4.2.5.), który umożliwił skrócenie czasu prowadzenia reakcji do 24h z 7 dni, w wyniku zastąpienia katalizatora w postaci $\text{Li}[\text{ClO}_4]$ oraz metanolu jako rozpuszczalnika, $[\text{Li}(\text{G4})][\text{NTf}_2]$. Natomiast podczas zastosowania $[\text{Li}(\text{G3})][\text{NTf}_2]$ nie zaobserwowano żadnej konwersji. Drastyczna rozbieżność rezultatów obu SILs została przez autorów przypisana różnej wielkości oraz nieznacznie zróżnicowanej zdolności do tworzenia wiązań wodorowych określanej przez wartości Kamleta-Tafta dla poszczególnych SILs [267,327,328]. Niemniej, badacze zauważyli, że liczba doniesień dotyczących zastosowania SILs w syntezie jest nadal ograniczona i nie można na razie wyciągnąć żadnych ogólnych wniosków na temat możliwie odmiennej reaktywności tego typu związków.



Schemat 2.4.2.5. Model reakcji otwarcia pierścienia 1,2-epoksydu α -karbapiranozy przez addycję metanolu w obecności $[\text{Li}(\text{G4})][\text{NTf}_2]$ [326].

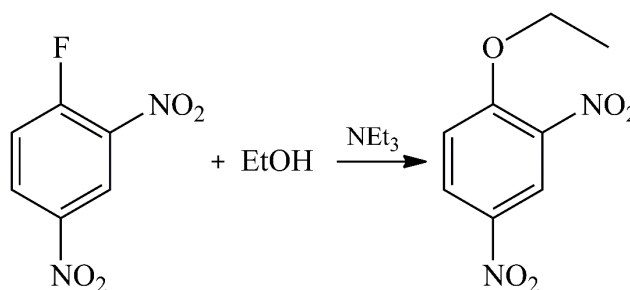
W tym samym roku zespół Harpera zaprezentował badania mające na celu scharakteryzować wpływ solwatacyjnych cieczy jonowych na dwa modele substytucji nukleofilowej [329]. Naukowcy umotywowali swoje działania nielicznymi doniesieniami

literaturowymi dotyczącymi sposobu działania SILs w syntezie organicznej, postulując dodatkowo, że związki typu SILs w przypadku niektórych procesów wielodrogowych mogą w znaczący sposób ograniczać postęp reakcji substytucji konkurencyjnej. Pierwszą reakcję przeprowadzono pomiędzy pirydyną i bromkiem benzylu, proces ten reprezentował podstawienie typu S_N2 (Schemat 2.4.2.6.). Drugi proces odzwierciedlał aromatyczną substytucję nukleofilową S_NAr , w tym modelu etanol reagował z 1-fluoro-2,4-dinitrobenzenem (Schemat 2.4.2.7.). Badania przeprowadzono porównując wpływ SILs z rozpuszczalnikiem molekularnym, czystą solą $Li[NTf_2]$ i klasyczną cieczą jonową $[bmim][NTf_2]$. Podczas badań nad reakcją przebiegającą według mechanizmu S_N2 stwierdzono, że $[Li(G3)][NTf_2]$ i $[Li(G4)][NTf_2]$ użyte jako rozpuszczalnik nie mogą skutecznie wspomagać przebiegu reakcji tego typu.



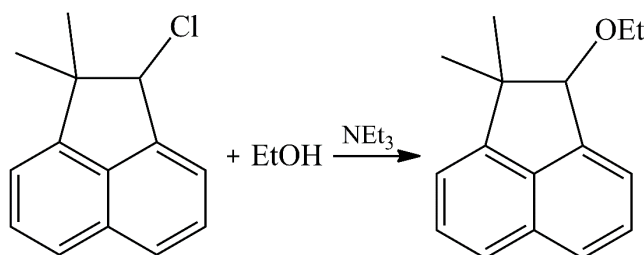
Schemat 2.4.2.6. Model substytucji nukleofilowej typu S_N2 jako reakcja pirydyny z bromkiem benzylu [329].

Natomiast reakcja aromatycznej substytucji nukleofilowej ujawniła zaskakującą reaktywność łańcucha oligoeteru G4 z $[Li(G4)][NTf_2]$, który powszechnie postrzegany jest jako obojętny w strukturze solwatacyjnej cieczy jonowej. W trakcie reakcji G4 został najprawdopodobniej aktywowany przez wolny fluor, a w połączeniu z pierścieniem benzenu doprowadził do powstania dodatkowego produktu w postaci 2,4-(NO_2)₂-Ph- $[Li^+(G4)]$. Według autorów, zaobserwowana reaktywność SILs będzie najprawdopodobniej zauważalna i znacząca tylko w przypadku dużej zawartości solwatacyjnej cieczy jonowej w kompozycjach rozpuszczalnikowych oraz w obecności silnych nukleofili.



Schemat 2.4.2.7. Model substytucji nukleofilowej typu S_NAr jako reakcja 1-fluoro-2,4-dinitrobenzenu z etanolem [329].

W 2023 roku zespół Harpera uzupełnił przegląd wykorzystania SILs w substytucji nukleofilowej o mechanizm jednocząsteczkowego podstawienia nukleofilowego typu S_N1 [330]. W modelowej reakcji etanolu z chloropochodną acenaftenu (Schemat 2.4.2.8.) wykorzystano szereg cieczy jonowych, w tym $[\text{Li}(\text{G3})][\text{NTf}_2]$, którą bezpośrednio porównano z działaniem $[\text{bmim}][\text{NTf}_2]$. W rezultacie stwierdzono, że połączenie soli litu z G3 korzystniej wpływa na stałą szybkości testowanej reakcji modelowej.



Schemat 2.4.2.8. Model substytucji nukleofilowej typu S_N1 jako reakcja 2-chloro-1,1-dimetyloacenaftenu z etanolem [330].

Badaczom nie udało się jednak skorelować wyników przewidywanego wpływu SIL z otrzymanymi danymi empirycznymi, a dokładniej odchylenie danych było obarczone dużym błędem, wynikającym według autorów metodologii ze znacząco odmienną strukturą solwatacyjnych cieczy jonowych od pozostałych systemów ILs.

2.4.3. Inne zastosowania solwatacyjnych cieczy jonowych

Jednym z nielicznych doniesień literaturowych oraz zastosowań solwatacyjnych cieczy jonowych, które nie są związane ani z pełnieniem funkcji elektrolitu, ani ze wspomaganie postępu syntez chemicznych jest wykorzystanie ich jako czynników modyfikujących powierzchnię włókien węglowych stanowiących wzmocnienie kompozytów o osnowie z żywicy epoksydowej [331]. Międzyfazowe oddziaływania na granicy połączenia włókien z osnową są kluczowym czynnikiem determinującym wytrzymałość kompozytów tego typu. Aby zwiększyć adhezję i kompatybilność powierzchni obu materiałów, włókna można modyfikować poprzez chemiczną zmianę właściwości powierzchniowych. Wzmocnienie dodatkowych efektów występujących na granicy faz i w międzyfazie można osiągnąć m.in. za pomocą cieczy jonowych, które jak wynika z symulacji dynamiki molekularnej, dyfundują do fazy polimerowej, czemu towarzyszy aglomeracja skutkująca uplastycznieniem międzyfazy i wzrostem odporności materiału na ścinanie. W badaniach wykorzystano $[\text{Li}(\text{G3})][\text{NTf}_2]$ ze względu na nietoksyczny charakter, wykazywanie niewielkiej kwasowości typu Lewisa oraz rozpuszczalność w wodzie i żywicy epoksydowej, co umożliwiło zwiększenie szybkości

sieciowania i praktyczne wykonanie kąpielii wodnej modyfikowanych włókien. W eksperymentach porównano również działanie powszechnie dostępnej cieczy jonowej [bmim]Cl. Na podstawie pomiaru międzyfazowej wytrzymałości na ścinanie określono, że materiały funkcjonalizowane grupami aminowymi i [bmim]Cl zwiększyły adhezję włókien do osnowy o 255% w odniesieniu do próby kontrolnej, natomiast zastosowanie [Li(G3)][NTf₂] umożliwiło poprawę wytrzymałości kompozytu o 186%.

W 2020 roku opublikowano badania ujawniające znaczący potencjał SILs jako dodatków promujących szybsze utwardzanie układów epoksydowych [332]. Głównym ograniczeniem przemysłowej produkcji i aplikacji termoutwardzalnych wyrobów polimerowych oraz kompozytowych jest ich stosunkowo długi czas utwardzania, a także wysokie temperatury utwardzania. Aby żywice termoutwardzalne mogły stać się powszechnie stosowanym materiałem konstrukcyjnym, należy pokonać te ograniczenia, szczególnie w porównaniu z wiodącymi prym polimerami termoplastycznymi, które można kształtować termicznie lub wytłaczać w dużych ilościach. W obliczu tych utrudnień, praktycznym rozwiązaniem jest zastosowanie dodatku, który w temperaturze pokojowej nie wpływa na właściwości fizyczne materiału, ale może zwiększyć szybkość lub obniżyć temperaturę utwardzania, w zależności od potrzeb. Zapewniając w ten sposób wysoką przetwarzalność i odpowiednie właściwości utwardzania. Produkcja na dużą skalę kompozytów epoksydowych wzmacnianych włóknami potęguje zapotrzebowanie na usprawnienie i skrócenie czasu cyklu utwardzania. Przeprowadzone doświadczenia wykazały, że zwiększenie szybkości utwardzania zależy od rodzaju zastosowanych SILs, w tym od jonu metalu (Li⁺, K⁺, Mg²⁺), ligandu wokół metalu (G3, G4, 12-korona-4, benzo-15-korona-5, dibenzo-15-korona-5, 1-aza-15-korona-5) i tożsamość przeciwanionu ([NTf₂]⁻, Cl⁻, [BF₄]⁻). W badaniach wykorzystano eter diglicydyłowy bisfenolu A jako modelową żywicę epoksydową z dodatkiem utwardzacza w postaci 4,4'-metylenodianiliny, której czas utwardzania skrócono ponad 26-krotnie bez pogorszenia właściwości mechanicznych i termicznych produktu, przy zastosowaniu 1% dodatku [Mg(G3)][NTf₂]. Autorzy doszli do wniosku, że kwasowość Lewisa jest jednym z czynników, które mogą mieć wpływ na szybkość utwardzania. Dlatego dla większości kompleksów określono kwasowość w skali liczb akceptorowych Gutmanna, która w niewielkim stopniu korelowała ze zdolnością poszczególnych SILs do zwiększania szybkości utwardzania. Wobec czego badania podsumowano hipotezą, że najprawdopodobniej działanie układu epoksydowego z SIL opiera się o bardziej złożoną kinetykę reakcji. Postulowano również, że koordynacja metalu z epoksydowym tlenem zwiększa ładunek

cząstkowy na końcowym atomie węgla w pierścieniu oksiranowym, ułatwiając szybki atak nukleofila, takiego jak jednostka aminowa obecna w utwardzaczu. Natomiast rosnąca kwasowość Lewisa metalu zwiększa polaryzację wiązania C-O, a tym samym wzmacnia obserwowane efekty, według których jony magnezu służą jako bardziej aktywny katalizator niż jony litu w tym samym układzie ligandów.

Podsumowując przytoczone w niniejszej części informacje, przeprowadzona analiza aktualnych doniesień literaturowych wskazuje na konieczność poszukiwań alternatywnych metod otrzymywania związków chemicznych, w szczególności z grupy *fine chemicals*, co jest bezpośrednio związane z rozwojem dedykowanych dla tego sektora katalizatorów. *E-factor* wskazuje na wytwarzanie jednych z największych ilości produktów ubocznych właśnie w tym sektorze produkcji chemikaliów (Tabela 2.4.3.1.). Wskaźnik ten wprowadzono by zwrócić uwagę na problem generowania odpadów, definiowanych jako wszystko co powstaje w procesie produkcji poza pożądanym produktem, co doprowadziło do zmiany paradygmatu w pojmowaniu efektywności procesów chemicznych, z opartej wyłącznie na wydajności chemicznej na taką, która przypisuje znaczną wartość również eliminacji odpadów [3].

Tabela 2.4.3.1. Wskaźnik *E-factor* w przemyśle chemicznym [3].

Segment przemysłu	Roczna skala produkcji	<i>E-factor</i> , jako kg odpadów/kg produktu
Rafineryjny	$10^6 - 10^8$	< 0,1
Chemikalia podstawowe (produkcja wielkotonażowa, tzw. chemia masowa)	$10^4 - 10^6$	< 1 – 5
Chemikalia specjalistyczne (<i>fine chemicals</i>)	$10^2 - 10^4$	5 – 50
Farmaceutyczny	$10 - 10^3$	25 – 100

W obliczu ciągłego wzrostu liczby regulacji środowiskowych dotyczących bezpieczeństwa i zarządzania odpadami, konieczny stał się rozwój zrównoważonych katalitycznych metod produkcji chemikaliów o wysokiej wartości dodanej. Projektowanie nowych, nietoksycznych i bezpiecznych katalizatorów jest wiodącym nurtem rozwoju zrównoważonych metod produkcji, szczególnie związków wysokomarżowych z grupy *fine chemicals*. Wzmoczone zainteresowanie ekologicznymi rozwiązaniami powoduje intensyfikację

badan podstawowych nad poszukiwaniem układów katalitycznych, które poprawią efektywność materiałową i energetyczną procesów, równocześnie spełniając wymogi zasad zielonej chemii. Stąd też tematyka podjęta w niniejszej pracy, dotycząca zastosowania innowacyjnych cieczy jonowych jako alternatywnych katalizatorów kwasowych, które wpisują się w ideę usprawnienia obszarów produkcji chemicznej, w kierunku technologii niskoodpadowych lub eliminacji odpadów.

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW

Stosowanie klasycznych kwasów jako katalizatorów kwasowych wiąże się z szeregiem uciążliwych trudności takich jak kłopotliwa separacja katalizatora z mieszaniny poreakcyjnej, brak możliwości wielokrotnego wykorzystania, ograniczona selektywność reakcji związana z otrzymywaniem zanieczyszczonych produktów oraz utrudnionym ich oczyszczaniem.

W dalszym ciągu jednym z największych wyzwań pozostaje projektowanie katalizatorów charakteryzujących się wysoką aktywnością, selektywnością i stabilnością, które uprościłyby proces produkcji różnych substancji chemicznych. Współcześnie równie istotna powinna być kwestia możliwości stosowania opracowanych metod w praktyce przemysłowej.

Celem badań prowadzonych w ramach niniejszej pracy doktorskiej było otrzymanie nowoczesnych, alternatywnych materiałów o projektowalnych właściwościach katalitycznych i ich implementacja w wybranych procesach chemicznych. Z jednej strony opracowałam innowacyjne katalizatory o właściwościach kwasów Lewisa, oparte na idei solwatacyjnych cieczy jonowych (SILs), czyli ciekłych związkach kompleksowych metali, dedykowane modelowym reakcjom chemicznym w kategorii *fine chemicals* oraz procesom elektrochemicznym. Z drugiej strony podjęłam się zastosowania protycznych cieczy jonowych (PILs) o charakterze kwasu Brønsteda, stworzonych przy wykorzystaniu kwasu siarkowego(VI), w kilku wariantach reakcji estryfikacji dedykowanych dla aplikacji przemysłowej. W obrębie części katalitycznych dotyczących zastosowania nowych układów na bazie kwasów Lewisa oraz implementacji kwasowych cieczy jonowych typu Brønsteda, poszukiwałam korzystnych warunków prowadzenia reakcji, umożliwiających efektywne otrzymanie produktów oraz zawrót katalizatora.

Zakres przeprowadzonych badań obejmował:

- zaprojektowanie i syntezę SILs opartych o triflan glinu(III),
- zaprojektowanie i syntezę SILs opartych o triflan galu(III),
- syntezę PILs na bazie H₂SO₄,
- określenie kwasowości stosowanych układów katalitycznych,
- zastosowanie SILs jako katalizatorów w reakcji Dielsa-Aldera,
- zastosowanie SILs jako katalizatorów w reakcji cykloaddycji [3+3],
- zastosowanie PILs na bazie H₂SO₄ w reakcji estryfikacji kwasu oleinowego,
- zastosowanie PILs na bazie H₂SO₄ w reakcji estryfikacji kwasu kaprylowego,
- zastosowanie PILs na bazie H₂SO₄ w reakcji estryfikacji kwasu cytrynowego.

3.1. Badania nad syntezą, właściwościami i zastosowaniem SILs

Koncept solwatacyjnych cieczy jonowych oferuje kilka potencjalnych zalet szczególnie pod kątem stosowania katalizatorów w formie kwasów Lewisa, które charakteryzują się bardzo wysoką aktywnością katalityczną, której często towarzyszy ograniczona stabilność hydrolityczna oraz trudność z rozpuszczalnością w układach reakcyjnych. Wprowadzenie wysoce aktywnych kwasów Lewisa do struktury opartej na idei SILs miało na celu zaprojektowanie układów katalitycznych wykazujących aktywność zarówno w kationie, jak i anionie oraz umożliwiających przejście z bardzo aktywnych, lecz trudno rozpuszczalnych soli do stabilniejszych i łatwiejszych w użytkowaniu cieczy jonowych. Analogiczna strategia została zastosowana do opracowania ciekłych kompleksów koordynacyjnych metali (LCC), gdzie halogenki metali połączono z różnymi ilościami molowymi organicznych L-donorów, jak AlCl_3 z acetamidem, lub GaCl_3 z tlenkiem trioktylofosfiny [333,334]. LCC jako tanie i łatwe do przygotowania, okazały się efektywnymi katalizatorami typu Lewisa w szeregu reakcji: oligomeryzacji olefin [335], cykloaddycji Dielsa-Aldera [334] i alkilacji Friedla-Craftsa [209], a także jako kokatalizatory w katalizie heterogenicznej z użyciem stałych katalizatorów z warstwą cieczy jonowej [336]. Jednakże większość LCC charakteryzuje się skomplikowaną specją wynikającą z samoczynnej wymiany ligandów, co prowadzi do powstawania mieszaniny kationowych, anionowych i neutralnych pod względem ładunku kompleksów metali. Ponadto część LCC jest również wysoce korozyjna ze względu na znaczną zawartość chlorków. Z kolei sole kwasu trifluorometanosulfonowego i metali (jak Al, Ga, Sc, Ln, i in.) znane jako triflany, są stabilniejsze od halogenków metali w obecności wody, nie zawierają chlorków i są również wysoce aktywne katalitycznie w relatywnie niskich stężeniach [337–339]. Jednakże ich słaba rozpuszczalność w większości rozpuszczalników doprowadziła do opracowania triflanometalicznych cieczy jonowych, które zostały zsyntezowane w grupie prof. Chrobok z triflanowych cieczy jonowych oraz triflanu metalu. Chociaż bardzo aktywne katalitycznie, te ILs okazały się skrajnie lepkie ze względu na tworzenie się większych anionów połączonych za pomocą mostków, a przy wyższych udziałach triflanu glinu(III) obserwowano zdyspergowaną sól, która nie ulegała dalszemu kompleksowaniu [212].

Opierając się na wymienionych rodzajach ILs, w odróżnieniu od LCC, w prezentowanym podejściu zastosowałam ligand wielokleszczowy w postaci oligoeteru, który poprawia stabilność i ogranicza wymianę ligandów. Dodatkowo miejsca kwasowe Lewisa są dobrze zdefiniowane i zlokalizowane w kationie, z kolei zastosowanie słabo zasadowych anionów pozwoliło wyeliminować obecność korozyjnych chlorków w formie przeciwjonów.

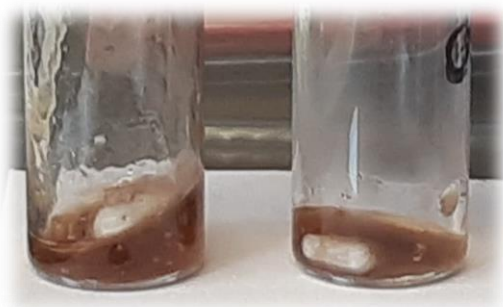
W przeciwieństwie do literatury, proponowane podejście bazuje na wprowadzeniu do struktury SILs silnie kwasowych kationów z grupy 13, tj. glinu i galu. Jak opisano w podrozdziale 2.4.1., biorąc pod uwagę globalną strategię dotyczącą gospodarowania naturalnymi zasobami pierwiastków, glin jest korzystnym i perspektywicznym substytutem krytycznych metali, szczególnie pod kątem wykorzystania w elektrochemii oraz do zastosowań na dużą skalę. Jak wynika z przeglądu literatury, dotychczas opisano połączenia $AlCl_3$ z różnymi oligoeterami (G2, G3, G4) [340–342] oraz systemy oparte na triflanie glinu(III) z eterem dimetylowym glikolu dietylenowego (G2) [343–345] wyłącznie w kontekście określenia ich właściwości elektrochemicznych, a ich potencjał w katalizie kwasowej został pominięty. W przypadku mieszanin $Al(OTf)_3$ i G2 w stosunkach molowych $Al(OTf)_3$:G2 wynoszących 1:2,5, 1:6,7, 1:33 i 1:667 przedstawiono jedynie charakterystykę spektroskopową FT-IR, która wykazała obecność wolnych triflatów i luźnych par jonowych w roztworach, zamiast par jonowych kompleksów obserwowanych w SIL [343]. Dla układów opartych na wymienionych solach glinu nie przeprowadzono dokładniejszych badań dotyczących specjacji, a ponadto w literaturze naukowej nie odnotowano do tej pory doniesień na temat połączeń jak w SILs, pomiędzy solą galu i liniowym oligoeterem.

Wymienione aspekty przyczyniły się do zidentyfikowania luki badawczej oraz skłoniły mnie do podjęcia się otrzymania nowych układów katalitycznych opartych o triflan glinu(III) i triflan galu(III). W ramach pracy doktorskiej zsyntezowałam szereg systemów na bazie eteru dimetylowego glikolu trietylenowego (G3) i triflanów metali ($M = Al, Ga$) w szerokim zakresie udziału molowego soli metalu w strukturze ILs $\chi M(OTf)_3 = 0,09 - 0,33$ oraz zastosowałam wybrane kompozycje jako katalizatory w dwóch reakcjach modelowych cykloaddycji [4+2] i [3+3].

3.1.1. Synteza SILs

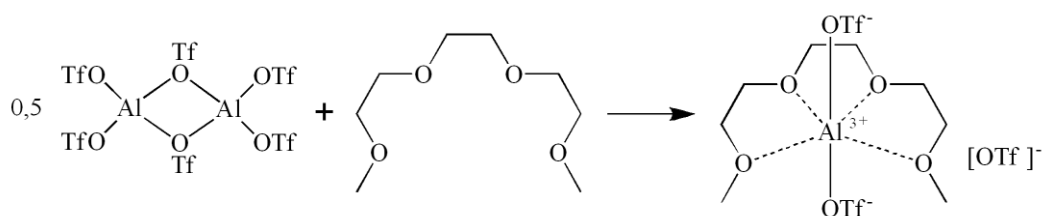
W pierwszej kolejności biorąc pod uwagę, że według literatury najlepszymi kandydatami do generowania SILs są niekoordynujące aniony, podjęłam się zsyntezowania SILs z mieszaniny bis(trifluorometylosulfonylo)imidku glinu(III) ($Al(NTf_2)_3$) i G3. Wytypowana sól wymagała wcześniejszej syntezy z prekursorów w postaci trimetyloglinu i $HNTf_2$ [346–348], bezwzględnie bezwodne i beztlenowe warunki prowadzenia reakcji zapewniono poprzez pracę w komorze rękawicowej (*ang. glovebox*) wypełnionej argonem 5.0. Po otrzymaniu $Al(NTf_2)_3$, sporządzono dwie mieszaniny oparte o kombinacje tej soli i G3, zawierające sól glinu w ilości ułamka molowego $\chi Al(NTf_2)_3 = 0,50$ i $0,33$. Wytworzone SILs były jednorodnymi, skrajnie lepкими cieczami o ciemnopomarańczowym, wręcz brązowym

kolorze (Rysunek 3.1.1.1.). Zmniejszenie udziału molowego $\chi_{\text{Al(NTf}_2)_3} < 0,33$ spowodowało, że w wyglądzie mieszanin nastąpiła drastyczna zmiana wskazująca na ich rozkład autokatalityczny. Zamiast spodziewanego zmniejszenia gęstości i lepkości jak to powszechnie obserwuje się w przypadku układów na bazie Al(OTf)_3 , mieszaniny ulegały rozwarstwieniu, ciemniały, a z ciekłego oligoeteru wytrącało się ciemnobrązowe, nierozpuszczalne ciało stałe. Wytworzone ciecze na bazie $\text{Al(NTf}_2)_3$ ($\chi_{\text{Al(NTf}_2)_3} = 0,33$ i $0,50$) wykazywały trudności operacyjne związane z wysoce lepłą naturą, która znacząco ograniczała możliwości analityczne i aplikacyjne otrzymanych mieszanin, które dodatkowo ulegały dekompozycji w przypadku kontaktu z szeroką gamą rozpuszczalników, a podwyższenie temperatury do 80°C nie wpływało znacząco na zmniejszenie lepkości układów, co ostatecznie wyeliminowało je z dalszych badań, pomimo przeprowadzenia wstępnych testów aktywności katalitycznej. Wyjaśnia to również brak danych literaturowych na temat mieszanin $\text{Al(NTf}_2)_3$ z oligoeterami.



Rysunek 3.1.1.1. SILs otrzymane z $\text{Al(NTf}_2)_3$ i G3 o $\chi_{\text{Al(NTf}_2)_3} = 0,50$ (lewa) i $0,33$ (prawa).

Równocześnie prowadziłam badania nad syntezą układów opartych o G3 oraz Al(OTf)_3 (Al-SILs) i Ga(OTf)_3 (Ga-SILs), w celu otrzymania SILs posiadających wysoki potencjał katalityczny. Początkowo przewidywano, że związki zsyntetyzowane z ekwimolarnych stosunków reagentów ($\chi_{\text{M(OTf)}_3} = 0,50$), będą tworzyły jonowe kompleksy jak zaproponowano na Schemacie 3.1.1.1.



Schemat 3.1.1.1. Hipotetyczna struktura SIL na przykładzie Al-SIL o $\chi_{\text{M(OTf)}_3} = 0,50$.

Strategia otrzymywania SILs zakłada zastosowanie równomolowych ilości soli i oligoeteru, natomiast w przypadku wytypowanych triflanów Al(III) i Ga(III), mieszaniny powstałe przy udziale $\chi_{\text{M(OTf)}_3} = 0,50$, czyli stosunku molowym soli do oligoeteru 1:1,

okazały się również skrajnie gęste i lepkie. Posiadały konsystencję na pograniczu cieczy i ciała stałego, wykazywały samoorganizację i przyjmowały kształt naczyń oraz posiadały zdolność płynięcia, ale podczas transferu wykazywały znaczącą kohezję objawiającą się ciągliwością, utrudniając użytkowanie i uniemożliwiając aplikacje jako ciecze. Natomiast użycie triflanów metali w niedomiarze ($\chi_{M(OTf)_3} = 0,09 - 0,33$) spowodowało otrzymanie szeregu SILs w formie homogenicznych cieczy. Reakcje pomiędzy eterem dimetylowym glikolu trietylenowego, a triflanami metali ($M(OTf)_3$, gdzie $M = Al, Ga$) prowadziłam w komorze rękawicowej zapewniającej inertną atmosferę argonu, która umożliwia prawidłowe kompleksowanie oraz eliminuje hydrolizę soli i pochłanianie cząsteczek wody przez oligoeter. Synteza prowadzona była bezrozpuszczalnikowo, poprzez bezpośrednie połączenie odważonych ilości substratów. Przez pierwsze 3-6 godzin reakcję prowadziłam w temperaturze 40-45°C, następnie utrzymywałam temperaturę pokojową i kontynuowałam mieszanie przez kolejne 6-24 godzin. Otrzymane SILs występowały w postaci homogenicznych cieczy o zróżnicowanym zabarwieniu w zależności od udziału molowego $M(OTf)_3$ w strukturze cieczy jonowej, jak określono szczegółowo w Tabeli 3.1.1.1.

Szereg otrzymanych solwatacyjnych cieczy jonowych o udziale molowym soli metalu $\chi_{M(OTf)_3}$ od 0,09 do 0,33 włącznie, poddałam analizie strukturalnej za pomocą spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{27}Al , ^{71}Ga NMR) i spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR), oraz określiłam kwasowość za pomocą wyznaczenia wartości liczb akceptorowych Gutmanna (AN). Mieszaniny powstałe przy zastosowaniu triflanów metali do G3 w stosunku molowym 1:1 ($\chi_{M(OTf)_3} = 0,50$), wykazujące skrajnie wysoką lepkość i występowanie podczas przenoszenia znaczącej ciągliwości, nie zostały scharakteryzowane pod kątem strukturalnym ze względu na utrudniającą użytkowanie postać oraz operacyjny brak możliwości wprowadzenia odpowiednich ilości mieszanin do próbek NMR lub kapilar.

Tabela 3.1.1.1. Porównanie stanu fizycznego otrzymanych mieszanin w zależności od udziału molowego triflanu glinu(III) lub triflanu galu(III) w syntezowanych SILs.

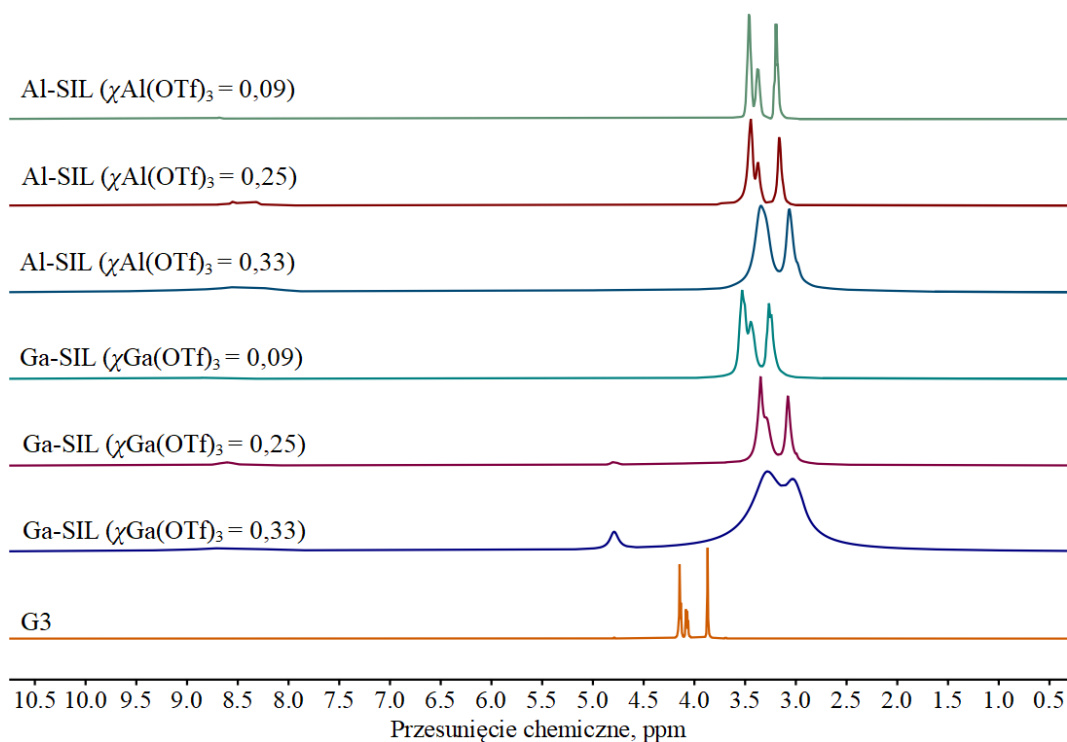
Metal	$\chi_{M(OTf)_3}$	Stosunek molowy G3:M(OTf) ₃	Stan fizyczny
Al	0,33	2:1	Bardzo lepka, bursztynowa ciecz
	0,25	3:1	Lepka, żółta ciecz
	0,20	4:1	Ciecz o jasnożółtym kolorze
	0,17	5:1	Ciecz o lekko jasnożółtym kolorze
	0,14	6:1	Ciecz o lekko jasnożółtym kolorze
	0,13	7:1	Ciecz o jasnożółtym odcieniu
	0,11	8:1	Ciecz o jasnożółtym odcieniu
	0,10	9:1	Ciecz o jasnożółtym odcieniu
	0,09	10:1	Ciecz o jasnożółtym odcieniu
Ga	0,33	2:1	Bardzo lepka, ciemnopomarańczowa ciecz
	0,25	3:1	Lepka, pomarańczowa ciecz
	0,20	4:1	Ciecz o jasnopomarańczowym kolorze
	0,17	5:1	Ciecz o jasnopomarańczowym kolorze
	0,14	6:1	Ciecz o jasnopomarańczowym kolorze
	0,13	7:1	Ciecz o jasnopomarańczowym odcieniu
	0,11	8:1	Ciecz o jasnopomarańczowym odcieniu
	0,10	9:1	Ciecz o jasnopomarańczowym odcieniu
	0,09	10:1	Ciecz o jasnopomarańczowym odcieniu
-	0,00	1:0 (czysty G3)	Bezbarwna ciecz

3.1.2. Charakterystyka strukturalna SILs

Szczegółową charakterystykę spektroskopową wybranych SILs na bazie Al(OTf)₃, Ga(OTf)₃ i G3 wykonałam podczas stażu naukowego w ośrodku badawczym Queen's University Ionic Liquid Laboratories (QUILL) Research Centre w Belfaście, w Wielkiej Brytanii. Badania dotyczące specjacji szeregu wytworzonych mieszanin prowadziłam we współpracy z prof. Małgorzatą Swadźba-Kwaśny. Miesięczny staż naukowy, finansowany przez Narodową Agencję Wymiany Akademickiej (NAWA) umożliwił również wykonanie pomiarów kwasowości badanych układów.

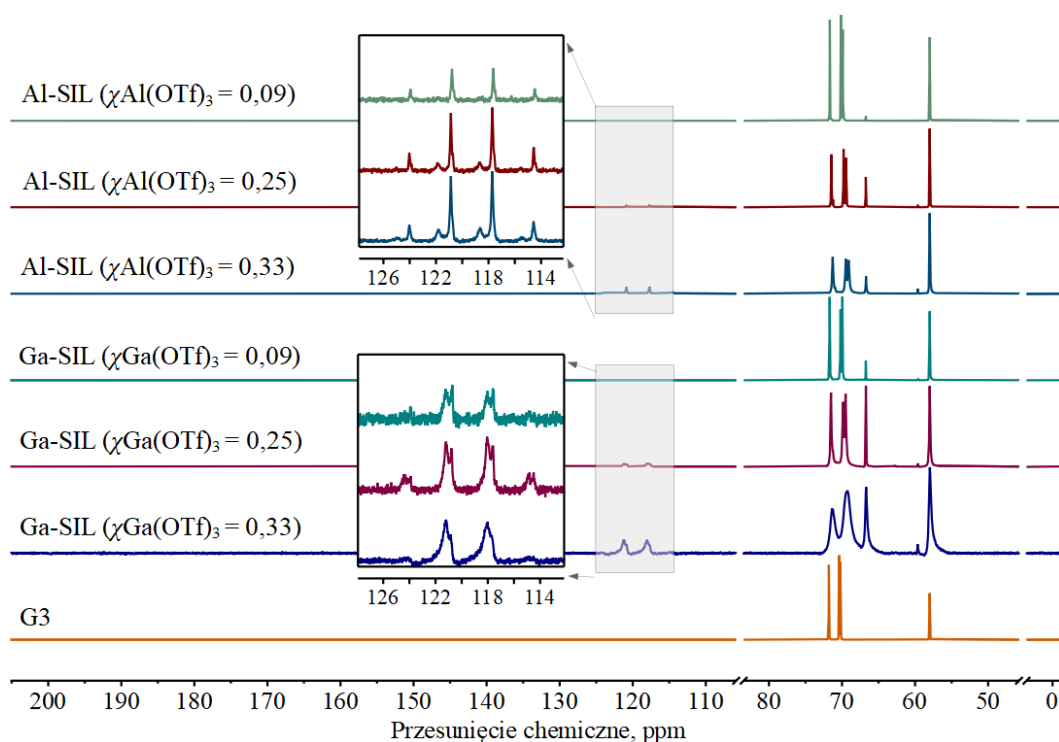
Każdą badaną substancję naważyłam (0,6-1,0 g) w komorze rękawicowej bezpośrednio do probówek NMR, do których wprowadziłam zatopioną kapilarę z odpowiednim wzorcem, a następnie probówki zamknęłam korkami i zabezpieczyłam parafilmem w celu ochrony zawartości probówek przed absorpcją wilgoci z powietrza po wyjęciu ich z komory rękawicowej oraz w trakcie analiz NMR. Analiza porównawcza widm NMR osiemnastu zsyntezowanych mieszanin o różnych stosunkach molowych $M(\text{OTf})_3$ i G3 (Tabela 3.1.1.1.) z widmami odpowiednich wzorców została wykonana na podstawie pomiarów prowadzonych bezrozpuszczalnikowo dla wszystkich badanych substancji.

Zarejestrowane widma ^1H NMR wybranych SILs przedstawiłam na Rysunku 3.1.2.1. Widoczne na widmach przesunięcia sygnałów pochodzących od grup metylenowych i metylowych z G3 ($\delta^1\text{H} = 3,9 - 4,2$ ppm; Rysunek 3.1.2.1., *kolor pomarańczowy*) w górę pola jednoznacznie wskazują, że sygnały te są znacząco przesłaniane we wszystkich badanych kompozycjach SILs ($\delta^1\text{H} = 3,0 - 3,5$ ppm; Rysunek 3.1.2.1.), co koreluje z koordynacją atomów tlenu do centrum metalicznego [328,349,350]. Zgodnie z oczekiwaniami, przy zwiększaniu stężenia G3 z $\chi_{M(\text{OTf})_3} = 0,33$ do 0,09, sygnały stają się nieco mniej przesłonięte, ponieważ więcej atomów tlenu konkuruje o każdy atom glinu lub galu. Nawet przy $\chi_{M(\text{OTf})_3} = 0,09$, co odpowiada dziesięciu cząsteczkom G3 na każdą cząsteczkę $M(\text{OTf})_3$, wszystkie cząsteczki G3 wydają się być skoordynowane do centrów metalicznych, a żadne sygnały odpowiadające wolnemu oligoeterowi nie są widoczne. W przypadku wszystkich widm SILs zaobserwowano poszerzenie charakterystycznych sygnałów, natomiast w przypadku kompozycji o największej zawartości soli metalu w strukturze cieczy jonowej zjawisko to było szczególnie intensywne (Rysunek 3.1.2.1., Al-SIL w $\chi_{\text{Al}(\text{OTf})_3} = 0,33$ *kolor niebieski* i Ga-SIL w $\chi_{\text{Ga}(\text{OTf})_3} = 0,33$ *kolor granatowy*).



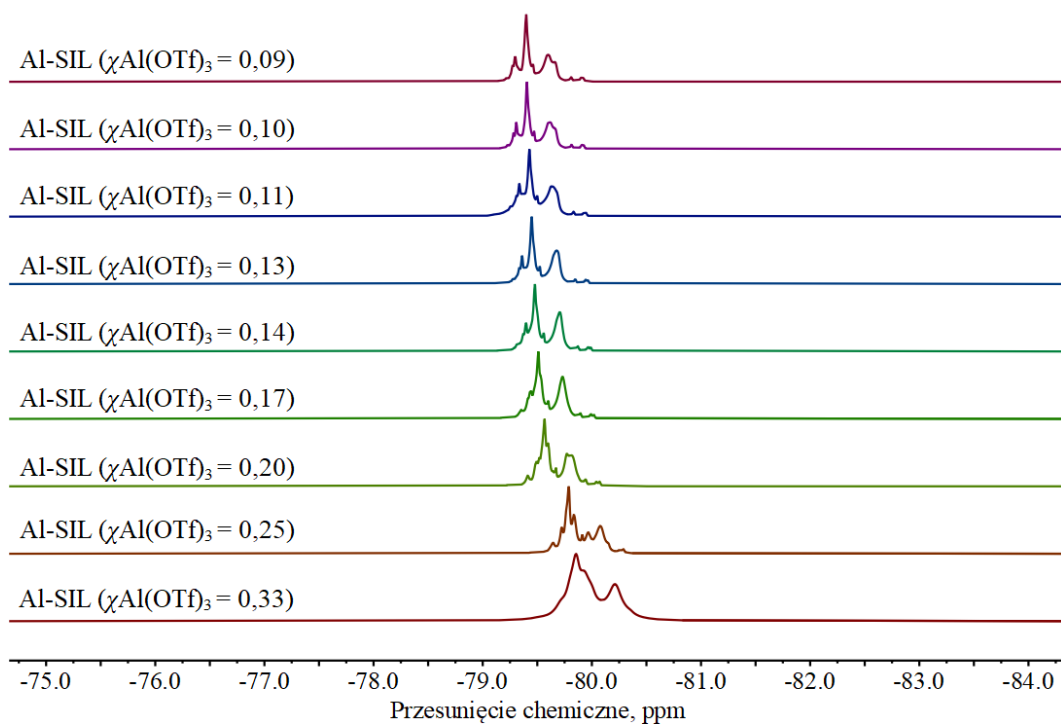
Rysunek 3.1.2.1. Fragmenty widm ^1H NMR eteru dimetylowego glikolu trietylenowego (G3) i solwatacyjnych cieczy jonowych na bazie $\text{Al}(\text{OTf})_3$ lub $\text{Ga}(\text{OTf})_3$ w kompozycjach o udziale molowym $\chi\text{M}(\text{OTf})_3 = 0,09, 0,25$ i $0,33$.

Zarejestrowane widma ^{13}C NMR dla szeregu Al-SILs oraz Ga-SILs ujawniły z kolei, że we wszystkich SILs sygnały odpowiadające atomom węgla pochodzącym z grup metylenowych ($\delta^{13}\text{C} = 66\text{-}72$ ppm) są również przesłonięte w porównaniu do samego G3 ($\delta^{13}\text{C} = 70\text{-}72$ ppm; Rysunek 3.1.2.2., *kolor pomarańczowy*). Natomiast w przypadku sygnałów pochodzących od grup metylowych nie zaobserwowano zmian w SILs względem wzorcowego G3 ($\delta^{13}\text{C} = 58$ ppm; Rysunku 3.1.2.2.). Podobne spostrzeżenie zostało odnotowane przez naukowców badających SILs oparte o $\text{Li}(\text{NTf}_2)$ i oligoetery [328,350]. Analizując zamieszczone widma można zauważyć charakterystyczne kwartety pochodzące od ugrupowań $-\text{CF}_3$ w triflanach, które znajdują się przy $\delta^{13}\text{C} = \text{ok. } 119,5$ ppm, co odpowiada związanym anionom $[\text{OTf}]^-$ [351,352].

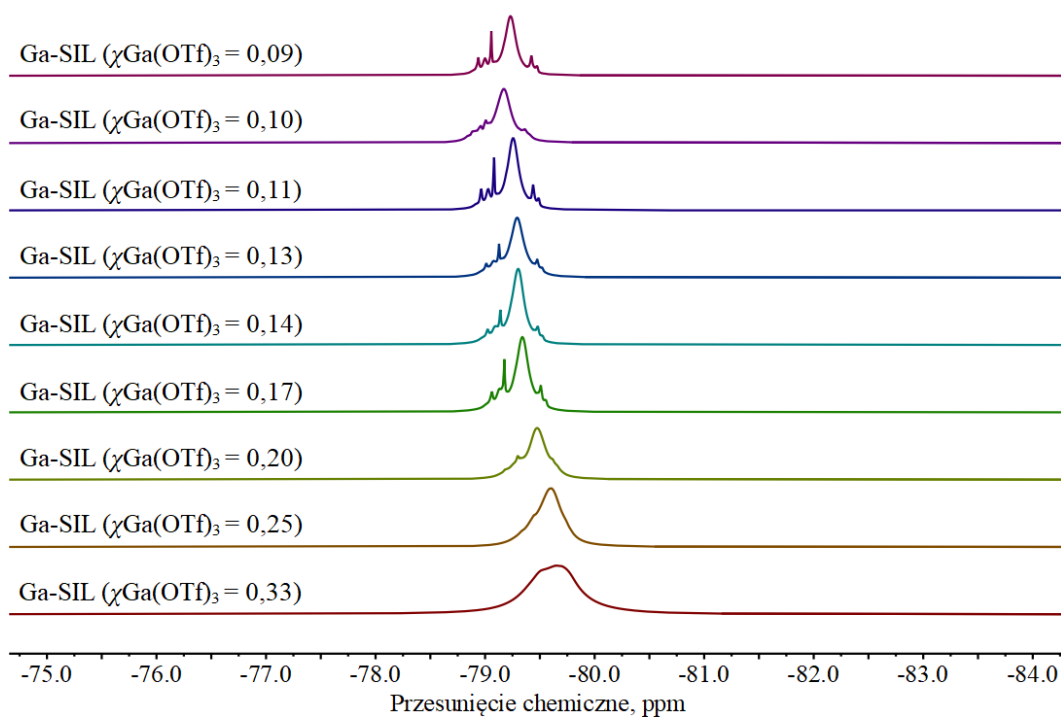


Rysunek 3.1.2.2. Fragmenty widm ^{13}C NMR eteru dimetylowego glikolu trietylenowego (G3) i solwatacyjnych cieczy jonowych na bazie $\text{Al}(\text{OTf})_3$ lub $\text{Ga}(\text{OTf})_3$ w kompozycjach o udziale molowym $\chi\text{M}(\text{OTf})_3 = 0,09, 0,25$ i $0,33$.

Obie serie SILs zawierające $\chi\text{M}(\text{OTf})_3 = 0,33-0,09$ zostały również zbadane za pomocą spektroskopii ^{19}F NMR. Jak pokazano na Rysunku 3.1.2.3., grupy $-\text{CF}_3$ w kompozycjach opartych na $\text{Al}(\text{OTf})_3$ występują w postaci wielu sygnałów w zakresie przesunięcia chemicznego $\delta^{19}\text{F}$ od $-79,2$ ppm do $-80,2$ ppm. Natomiast w przypadku Ga-SILs sygnały występują w węższym zakresie $\delta^{19}\text{F}$ od $-78,9$ ppm do $-79,6$ ppm (Rysunek 3.1.2.4.). Wszystkie te sygnały względnie korelują z obserwowanymi w zakresie $\delta^{19}\text{F}$ od -76 ppm do -79 ppm przesunięciami chemicznymi dla cieczy jonowych zawierających aniony triflanowe [353]. Występowanie szerokich sygnałów może być związane ze zmienną lepkością badanych mieszanin, a nieregularne sygnały oraz multiplety sugerują niejednorodne środowisko w sąsiedztwie ugrupowania $-\text{CF}_3$.

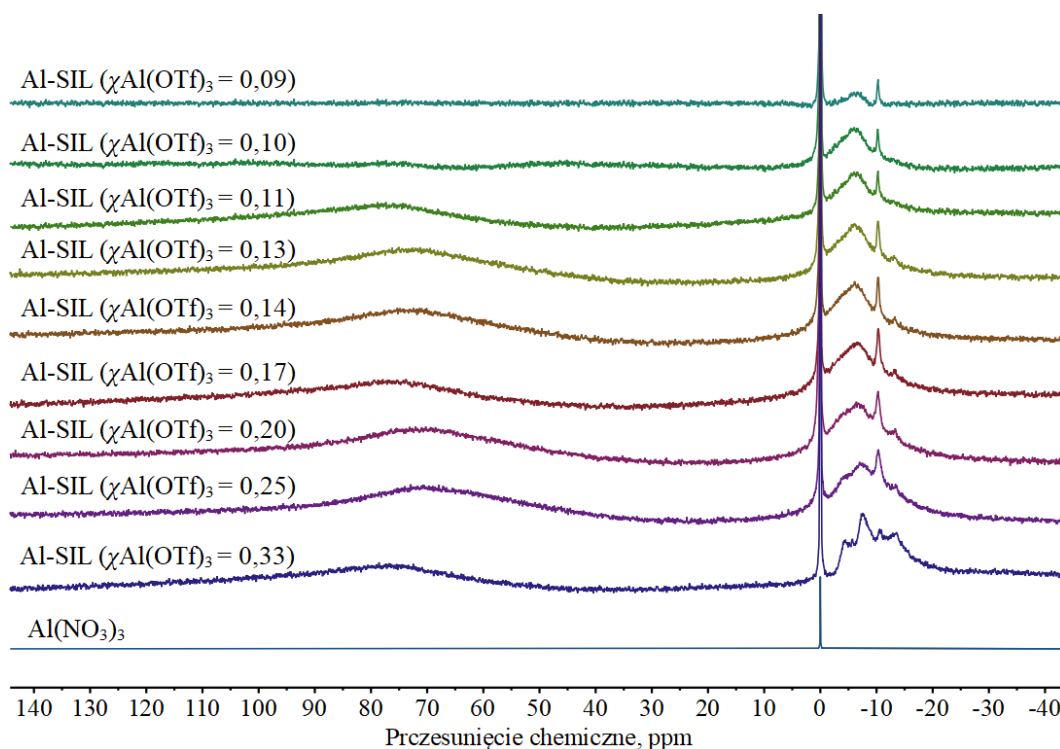


Rysunek 3.1.2.3. Fragmenty widm ^{19}F NMR szeregu Al-SILs o udziale molowym $\chi_{\text{Al(OTf)}_3} = 0,33-0,09$.



Rysunek 3.1.2.4. Fragmenty widm ^{19}F NMR szeregu Ga-SILs o udziale molowym $\chi_{\text{Ga(OTf)}_3} = 0,33-0,09$.

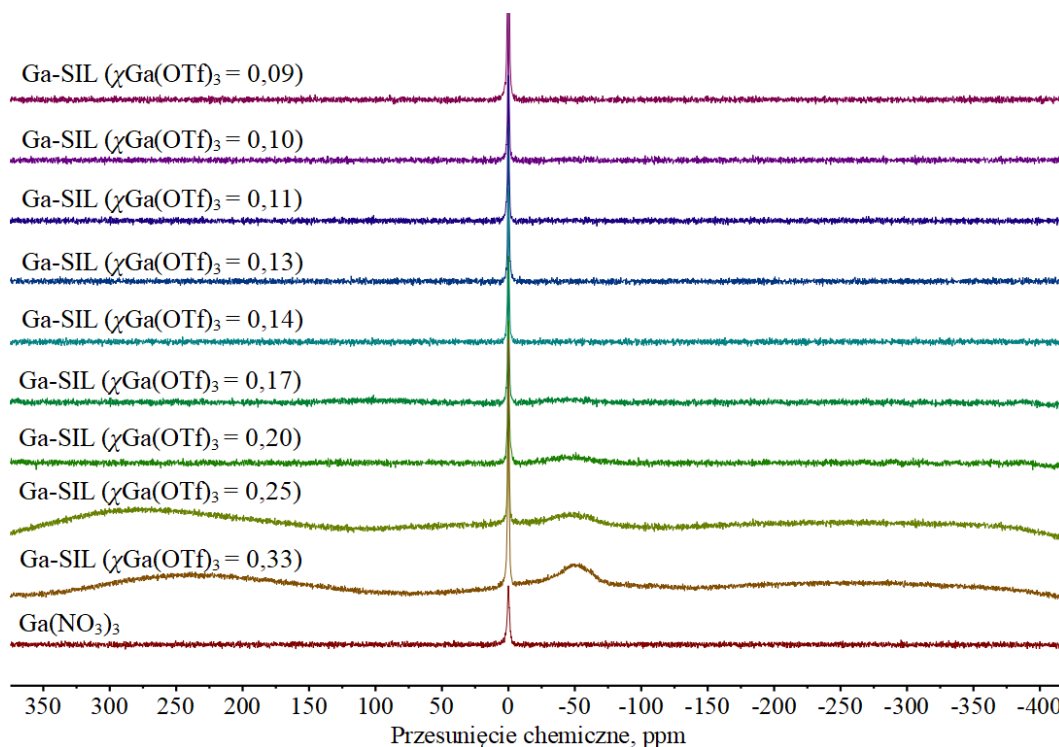
Widma ^{27}Al NMR obrazowano wyłącznie dla serii SILs opartych o $\text{Al}(\text{OTf})_3$ (Rysunek 3.1.2.5.). Wszystkie widma zawierały grupę sygnałów w zakresie $\delta^{27}\text{Al}$ od -13 ppm do -6 ppm, odpowiadających sześciokoordynacyjnej strukturze glinu w środowisku koordynacyjnym tlenu. Występowanie wielu sygnałów sugeruje współistnienie kilku środowisk koordynacyjnych glinu, przypominających środowisko koordynacyjne trifloglinianowych cieczy jonowych [212]. Ponadto, nie zaobserwowano wyraźnie wyodrębniających się sygnałów odpowiadających czterokoordynacyjnej strukturze glinu, czyli $\delta^{27}\text{Al}$ w zakresie 40-140 ppm, ani pentakoordynacyjnej strukturze charakteryzującej się $\delta^{27}\text{Al} = 25\text{-}60$ ppm. Poczynione obserwacje korelują z obecnością nadmiaru donorów tlenu dostępnych w każdej próbce. Natomiast szeroki sygnał ^{27}Al pojawiający się przy ok. 75 ppm, przypisywany jest materiałowi próbki NMR [212].



Rysunek 3.1.2.5. Widma ^{27}Al NMR wzorca w postaci $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ w D_2O i solwatacyjnych cieczy jonowych na bazie $\text{Al}(\text{OTf})_3$ w kompozycjach o udziale molowym $\chi\text{Al}(\text{OTf})_3$ od 0,33 do 0,09.

Analogicznie przeprowadzono pomiary ^{71}Ga NMR wyłącznie dla przedstawicieli serii Ga-SILs w zakresie $\chi\text{Ga}(\text{OTf})_3 = 0,33\text{-}0,09$ (Rysunek 3.1.2.6.). Większość zarejestrowanych widm była płaska, z sygnałami nierozróżnialnymi od linii bazowej, co jest często spotykane w ILs na bazie galu z anionami o niskiej symetrii [94]. Zjawisko to można również ogólnie przypisać szybkiej relaksacji kwadrupolowej w środowiskach o niskiej symetrii i związanego

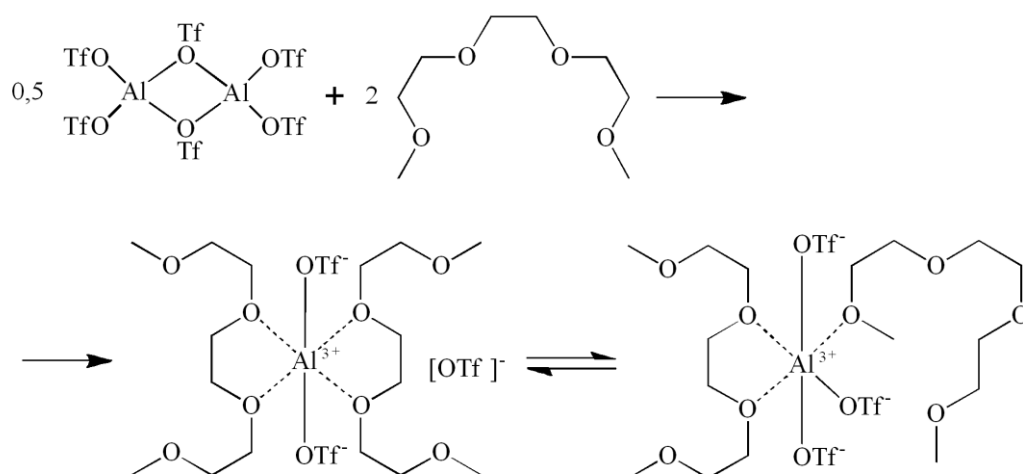
z tym poszerzenia sygnału, uniemożliwiającego obserwację oddzielonych, wyraźnie wyodrębniających się sygnałów. Prawdopodobnie, może mieć to związek z powstawaniem niezidentyfikowanego indywiduum molekularnego galu, uniemożliwiającemu obserwację charakterystycznych sygnałów. Jedynie w najbardziej skoncentrowanych próbkach, $\chi_{\text{Ga(OTf)}_3} = 0,33$ i $0,25$ oraz możliwie $\chi_{\text{Ga(OTf)}_3} = 0,20$, wykryto słaby sygnał przy $\delta^{71}\text{Ga} = -50$ ppm, co z kolei odpowiada sześciokoordynacyjnej strukturze galu (tj. $\delta^{71}\text{Ga}$ od -50 ppm do 50 ppm).



Rysunek 3.1.2.6. Fragmenty widm ^{71}Ga NMR wzorca w postaci $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ w D_2O i solwacyjnych cieczy jonowych na bazie $\text{Ga}(\text{OTf})_3$ w kompozycjach o udziale molowym $\chi_{\text{Ga}(\text{OTf})_3}$ od $0,33$ do $0,09$.

Bazując na analizie sygnałów ^{19}F NMR (Rysunki 3.1.2.3. i 3.1.2.4.), które przesuwają się w górę pola wraz ze wzrostem $\chi_{\text{M}(\text{OTf})_3}$ można przypuszczać, że przesunięcia obserwowane w kompozycjach $\chi_{\text{M}(\text{OTf})_3} = 0,17 - 0,09$ są związane z efektem rozpuszczalnika. Zakładając, że przy $\chi_{\text{M}(\text{OTf})_3} = 0,09$ badana próbka prawdopodobnie jest roztworem soli metalu w rozpuszczalniku molekularnym (oligoeterze) to przy wyższych wartościach $\chi_{\text{M}(\text{OTf})_3}$ znaczna część oligoeteru jest koordynowana do centrum metalu, z silnymi oddziaływaniami kulombowskimi jak w „dobrych” SILs, a przejście ze środowiska roztworu do środowiska SIL można zaobserwować dla szeregu mieszanin w kompozycjach zawierających $\chi_{\text{M}(\text{OTf})_3} \geq 0,20$, w przypadku obu Al-SILs i Ga-SILs. Z kolei pozostałe

informacje pozyskane za pomocą spektroskopii NMR wskazują, że zarówno glin, jak i gal występują w koordynacji oktaedrycznej, z ligandami w postaci anionów $[\text{OTf}]^-$ i G3 skoordynowanego do centrum metalicznego przez atomy tlenu. W przypadku SILs zawierających $\chi_{\text{Al}}(\text{OTf})_3 = 0,33 - 0,09$ można stwierdzić, że badane struktury nie posiadają pojedynczego dobrze zdefiniowanego rodzaju glinu, lecz równocześnie istnieje wiele sześciokoordynacyjnych kompleksów Al, prawdopodobnie zawierających zmienną liczbę ligandów $[\text{OTf}]^-$ oraz różne haptyczności ligandów G3. Porównując zarejestrowane widma NMR można zaproponować, że chociaż istnieje wiele rodzajów chemicznych centrów metalu, zarówno w Al-SILs jak i w Ga-SILs, to nie wydają się one zmieniać jako funkcja $\chi_{\text{M}}(\text{OTf})_3$. W oparciu o uzyskane dane, przypuszczalnie bardziej zasadne byłoby postulowanie, że kompozycja o $\chi_{\text{M}}(\text{OTf})_3 = 0,33$ jest skoncentrowaną SIL, a dodanie większej ilości oligoeteru (w kierunku $\chi_{\text{M}}(\text{OTf})_3 = 0,09$) rozcieńcza rodzaje metalu bez wpływu na ich środowiska koordynacyjne. Pomiary AN potwierdzają tę hipotezę, ponieważ zakres wartości AN wydaje się stały dla każdej grupy SILs (Tabela 3.1.3.1.). Ponadto, widma ^{19}F NMR Al-SILs i Ga-SILs są wyraźnie różne, na widmach Al-SILs występuje dodatkowy odsłonięty sygnał, który osiąga $-80,2$ ppm dla $\chi_{\text{Al}}(\text{OTf})_3 = 0,33$, co można by przypisać do bardziej jonowej natury, zaproponowanej na Schemacie 3.1.2.1. W odróżnieniu od Ga-SILs, gdzie wszystkie triflany wydają się być związane, co sugeruje, że równowaga na Schemacie 3.1.2.1. jest przesunięta w prawo dla układów opartych o gal.

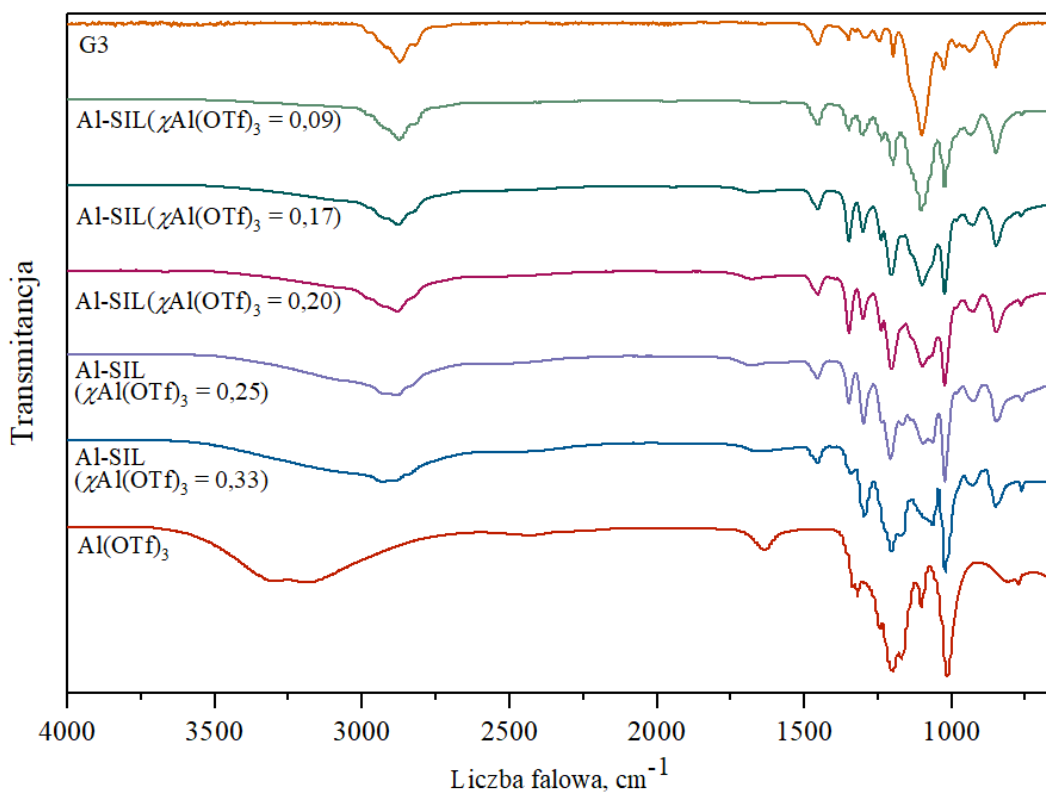


Schemat 3.1.2.1. Hipotetyczna propozycja specjacji SILs na przykładzie Al-SIL o $\chi_{\text{M}}(\text{OTf})_3 = 0,33$.

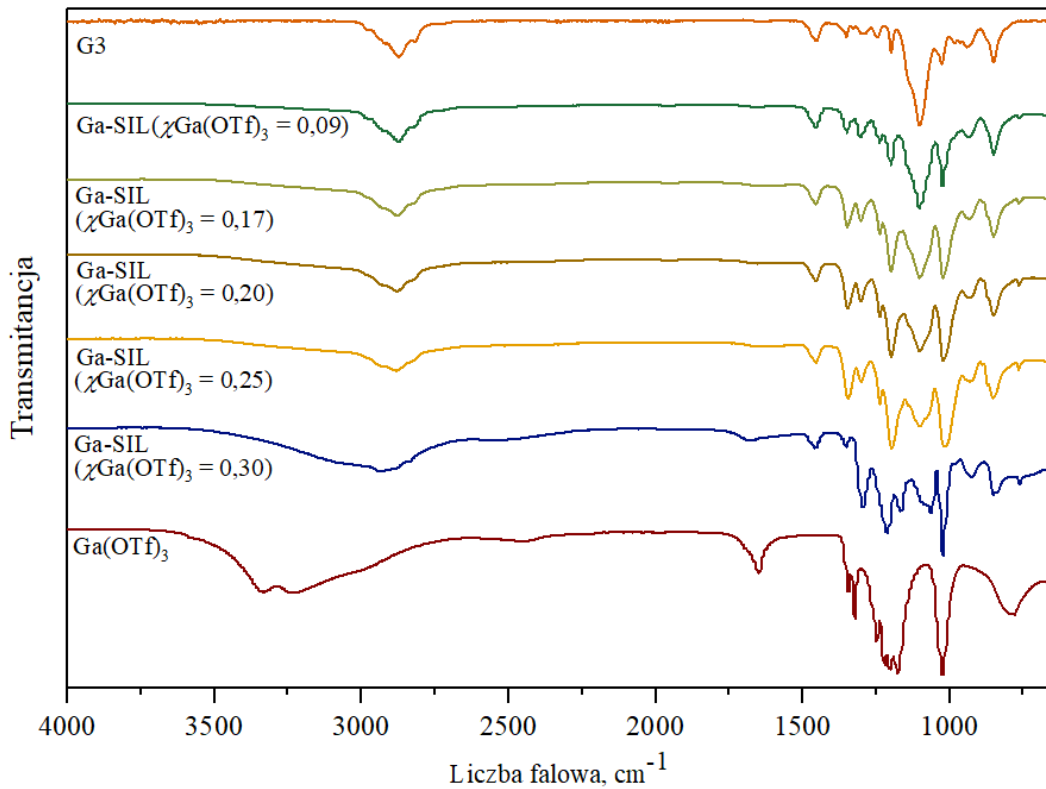
Co znamienne, we wszystkich badanych układach występuje nadmiar donorów tlenu w stosunku do centrów metali, mimo to wykonane analizy nie dowodzą występowania wolnych

cząsteczek G3 ani triflanów. Wskazuje to wyraźnie, że we wszystkich przypadkach dochodzi do przegrupowania ligandów i zachodzenia dynamicznej wymiany ligandów, pomimo wielokleszczowej natury G3 oraz występowania otrzymanych układów jako kompleksów heteroleptycznych.

Otrzymany szereg mieszanin określanych zbiorczo jako Al-SILs oraz Ga-SILs wraz z prekursorami zbadalam również za pomocą spektroskopii w podczerwieni z wykorzystaniem transformacji Fouriera (FT-IR) obrazując widma w zakresie od 550 cm^{-1} do 4000 cm^{-1} . Interpretacja widma G3 (Rysunek 3.1.2.7. i Rysunek 3.1.2.8., *kolor pomarańczowy*) wykazała, że pasmo absorpcyjne pochodzące od drgań rozciągających wiązań C-O-C oligoeteru pojawia się przy 1102 cm^{-1} . Natomiast drgania deformacyjne, zginające pochodzące od ugrupowań łańcucha alkilowego ($-\text{CH}_2-$ i $-\text{CH}_3$) są widoczne w okolicach 1454 cm^{-1} , podczas gdy drgania rozciągające wiązań C-H występują jako charakterystyczne pasma absorpcji w zakresie $2850\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ [354–356]. Z kolei w widmie $\text{Al}(\text{OTf})_3$ (Rysunek 3.1.2.7., *kolor czerwony*), rozpoznano charakterystyczne pasma absorpcyjne odpowiadające drganiom rozciągającym symetrycznym wiązań grupy $-\text{SO}_3$ przy 1025 cm^{-1} , drgania rozciągające asymetryczne wiązania S-O przy 1223 , 1247 i 1324 cm^{-1} oraz symetryczne drgania rozciągające ugrupowania $-\text{CF}_3$ ok. 1202 cm^{-1} , jak również pasma pochodzące od asymetrycznych drgań wiązania C-F przy 1178 cm^{-1} [357–359]. Szerokie pasmo między 3190 , a 3334 cm^{-1} pojawiły się w solach metali z powodu rozciągających drgań wiązania O-H, pochodzącego z wilgoci zaabsorbowanej przez próbki podczas pomiaru. W porównaniu do badanych Al-SILs (Rysunek 3.1.2.7.) oraz widm dla całej serii układów o $\chi_{\text{Al}(\text{OTf})_3}$ od $0,33$ do $0,09$, zaobserwowano liczne przesunięcia charakterystycznych pasm absorpcyjnych pochodzących od prekursorów, co można przypisać koordynacji tlenu do kationu metalu. Zaskakująco zauważono, że w kompozycjach Al-SIL o $\chi_{\text{Al}(\text{OTf})_3} = 0,33\text{--}0,17$ zanika pasmo typowe dla drgań rozciągających wiązań C-O-C oligoeteru (1102 cm^{-1}), które rozdziela się i pojawia jako dwa oddzielne pasma przy 1063 i 1097 cm^{-1} dla Al-SIL o $\chi_{\text{Al}(\text{OTf})_3} = 0,33\text{--}0,25$ (Rysunek 3.1.2.7., *kolor niebieski i fioletowy*) oraz przy 1063 i 1100 cm^{-1} dla Al-SIL o $\chi_{\text{Al}(\text{OTf})_3} = 0,20$ (Rysunek 3.1.2.7., *kolor różowy*), a także w formie pojedynczego pasma przy 1101 cm^{-1} dla Al-SIL o $\chi_{\text{Al}(\text{OTf})_3} = 0,17$ (Rysunek 3.1.2.7., *kolor turkusowy*). Obserwacja pokrywa się z danymi literaturowymi, dotyczącymi powstawania struktur kompleksów różnych oligoeterów z metalami [356,360,361].



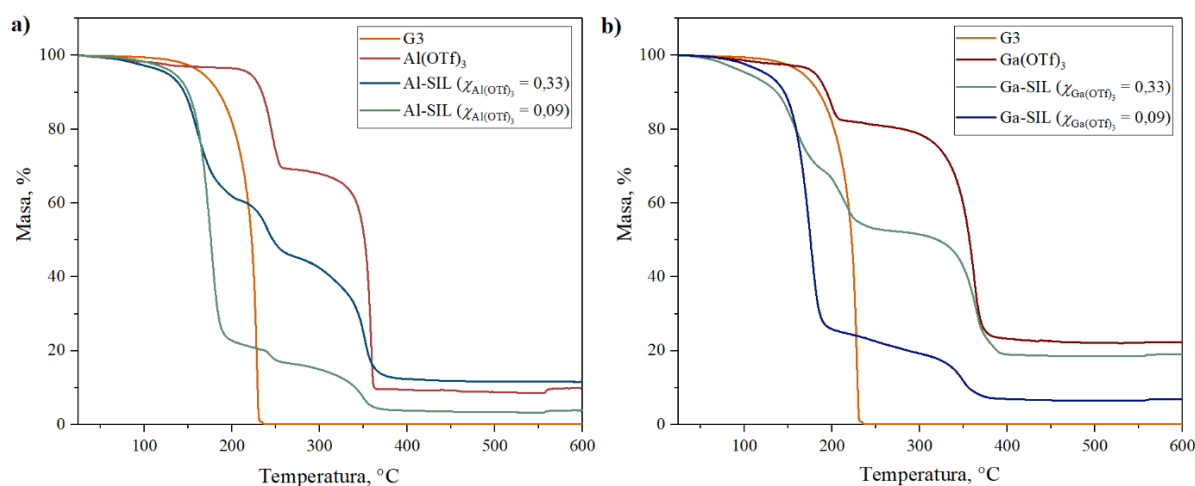
Rysunek 3.1.2.7. Analizy FT-IR wzorców w postaci G3 i $\text{Al}(\text{OTf})_3$ oraz Al-SILs w kompozycjach o udziale molowym $\chi\text{Al}(\text{OTf})_3 = 0,33$ i $0,09$.



Rysunek 3.1.2.8. Analizy FT-IR wzorców w postaci G3 i $\text{Ga}(\text{OTf})_3$ oraz Al-SILs w kompozycjach o udziale molowym $\chi\text{Ga}(\text{OTf})_3 = 0,33$ i $0,09$.

Podobna sytuacja została zaobserwowana w przypadku szeregu Ga-SILs, gdzie charakterystyczne pasma drgań $\text{Ga}(\text{OTf})_3$ przypisane grupie $-\text{SO}_3\text{CF}_3$ (1016, 1171, 1200, 1244 i 1319 cm^{-1} , Rysunek 3.1.2.8., *kolor bordowy*) były częściowo niewidoczne lub lekko przesunięte na zarejestrowanych widmach IR. W przypadku Ga-SIL w kompozycjach o $\chi_{\text{Ga}(\text{OTf})_3} = 0,33-0,17$ również odnotowano zanikanie (1102 cm^{-1}) i rozszczepienia pasma absorpcyjnego dla drgań rozciągających wiązań C-O-C oligoeteru w zakresach obszarów $1065-1071\text{ cm}^{-1}$ i $1097-1101\text{ cm}^{-1}$.

Stabilność termiczna szeregu Al-SILs oraz Ga-SILs w zakresie $\chi_{\text{M}(\text{OTf})_3} = 0,33 - 0,09$ (Rysunek 3.1.2.9.) została zbadana za pomocą analizy termogravimetrycznej (TGA). Rozkład termiczny oligoeteru przebiega jednoetapowo do temperatury ok. 235°C (G3, Rysunek 3.1.2.9., *kolor pomarańczowy*). Natomiast triflany metali ulegają rozkładowi w dwóch etapach, z intensywnym ubytkiem masy w zakresach temperaturowych dla $\text{Al}(\text{OTf})_3$ $202-254^\circ\text{C}$ i $333-362^\circ\text{C}$ oraz dla $\text{Ga}(\text{OTf})_3$ w $177-205^\circ\text{C}$ i $296-377^\circ\text{C}$. W przeciwieństwie do ich stabilniejszych termicznie prekursorów: G3 ($T_{d5\%} = 167^\circ\text{C}$), $\text{Al}(\text{OTf})_3$ ($T_{d5\%} = 221^\circ\text{C}$) i $\text{Ga}(\text{OTf})_3$ ($T_{d5\%} = 182^\circ\text{C}$). Stabilność termiczna badanych układów okazała się znacznie niższa, szczególnie w kompozycjach o największym udziale soli metalu w strukturze IL ($\chi_{\text{M}(\text{OTf})_3} = 0,33$) z $T_{d5\%} = 127^\circ\text{C}$ dla Al-SIL i $T_{d5\%} = 105^\circ\text{C}$ dla Ga-SIL. Ogranicza to zakres warunków operacyjnych dla otrzymanych systemów, ale także sugeruje, że centralny atom metalu wykazuje wysoką kwasowość typu Lewisa, skutecznie katalizując rozkład G3 w znacznie niższej temperaturze.



Rysunek 3.1.2.9. Analizy TGA wzorców w postaci G3, $\text{Al}(\text{OTf})_3$, $\text{Ga}(\text{OTf})_3$ oraz Al-SILs (a) i Ga-SILs (b) w kompozycjach o udziale molowym $\chi_{\text{M}(\text{OTf})_3} = 0,33$ i $0,09$.

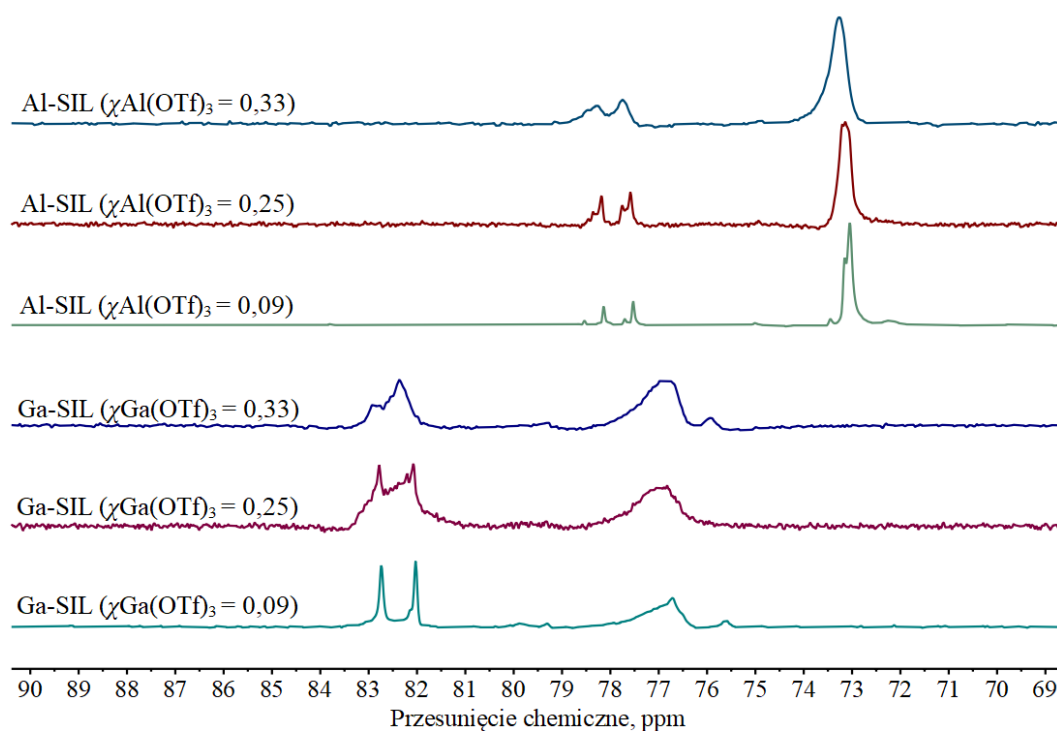
3.1.3. Wyznaczenie kwasowości otrzymanych SILs

Kwasowość dla zbioru zsyntezowanych SILs wyznaczyłam bezpośrednio i ilościowo za pomocą metody liczb akceptorowych Gutmanna (AN), która jest powszechnie stosowaną techniką do pomiaru kwasowości ILs [208,212,334], w tym również solwatacyjnych cieczy jonowych [285]. Określanie kwasowości tą metodą jest tradycyjnym podejściem eksperymentalnym, polegającym na pomiarze zdolności akceptorowej badanych substancji poprzez obrazowanie przesunięć chemicznych wzorcowego donora na widmie ^{31}P NMR. W roli standardowego donora elektronów najczęściej stosuje się tlenek trietylofosfiny (TEPO), który w wyniku oddziaływania z badanym związkami umożliwia korelację przesunięć chemicznych sygnału ^{31}P z wartością liczby akceptorowej, przeliczanej na podstawie kalibracji wykonanej dla serii standardowych związków o znanych liczbach akceptorowych. W realizowanych badaniach zastosowałam standardową procedurę pomiaru AN, wielokrotnie opisaną w literaturze naukowej [204,206,208], która opiera się na rozpuszczeniu określonej masy TEPO w ustalonej ilości badanej substancji. Operacje przygotowawcze wykonuje się w ochronnej atmosferze komory rękawicowej wypełnionej gazem inertnym, a ILs powinny być bezwodne lub wysuszone na linii próżniowej do stałej zawartości wody przed wprowadzeniem do gloveboxa i naważeniem. Pomiarów wykonano dla każdej Al-SILs oraz Ga-SILs z zakresu $\chi_{\text{M(OTf)}_3} = 0,33 - 0,09$, w trzech następujących stężeniach: 1% wag., 2% wag. i 3% wag. tlenku trietylofosfiny względem naważonej masy próbki SIL. Po rozpuszczeniu TEPO w cieczy jonowej widma ^{31}P NMR rejestrowano w temperaturze pokojowej, stosując jako wzorzec zewnętrzny 85% roztwór kwasu fosforowego(V) w D_2O , zatopiony w szklanej kapilarze. Zmierzone przesunięcia chemiczne ^{31}P NMR dla każdego układu stężeń SIL-TEPO ekstrapolowano w celu określenia nieskończonego rozcieńczenia TEPO (δ_{inf}), wartością referencyjną było przesunięcie chemiczne TEPO w heksanie ekstrapolowane do nieskończonego rozcieńczenia, $\delta_{\text{inf. heksan}} = 0$ ppm. Dla każdej kompozycji SIL obliczono liczbę akceptorową ze wzoru:

$$\text{AN} = 2,348 \cdot \delta_{\text{inf}}$$

We wszystkich przypadkach analizowanych widm ^{31}P NMR dla SILs zaobserwowano grupę kilku sygnałów, umiejscowionych w wąskim zakresie ok. 8 ppm (Rysunek 3.1.3.1.). Kontrastuje to z pomiarami AN dla chlorometalicznych cieczy jonowych, charakteryzujących się pojedynczym sygnałem ^{31}P NMR [203], ale koreluje z LCC, w których wiele kwasowych kompleksów Lewisa lub wiele potencjalnych koordynacji TEPO jest odzwierciedlonych

w postaci kilku sygnałów na widmie ^{31}P NMR [333]. Wszystkie obserwowane sygnały cechuje podobny wzór występowania trzech sygnałów o dużej intensywności: dwa stosunkowo ostre i odsłonięte oraz jeden szerszy sygnał przesunięty w górę pola o ok. 4-5 ppm, jak również co najmniej dwóch pików o niskiej intensywności. Sugeruje to istnienie kilku kwasowych indywiduów typu Lewisa zdolnych do interakcji z TEPO. Co więcej, chociaż wzór sygnałów mógłby sugerować, że w każdej SIL utworzyły się analogiczne kompleksy, to wszystkie sygnały ^{31}P NMR w Ga-SILs są odsłonięte w porównaniu do Al-SILs, co wskazuje na silniejsze oddziaływanie TEPO z kompleksami galu niż z kompleksami glinu.



Rysunek 3.1.3.1. Fragmenty widm ^{31}P NMR Al-SILs oraz Ga-SILs w kompozycjach o udziale molowym $\chi_{\text{M}}(\text{OTf})_3 = 0,33, 0,25$ i $0,09$.

W celu numerycznego określenia kwasowości typu Lewisa zamiast pojedynczych wartości AN dla każdej SILs podano zakres wartości i tak układy Al-SILs reprezentuje zakres wartości $\text{AN}_{\text{Al-SILs}} = 70,7-82,7$, natomiast Ga-SILs posiadają AN o wartościach 79,6–93,5 (Tabela 3.1.3.1.). Porównując te wyniki z literaturą, kwasowość typu Lewisa Al-SIL, $\chi_{\text{Al}}(\text{OTf})_3 = 0,33$ i $0,25$ ($\text{AN} = 70,8-82,7$) była wyższa niż w przypadku cieczy jonowych trifloglinianu 1-oktylo-3-metyloimidazoliowego, $[\text{omim}][\text{OTf}]-\text{Al}(\text{OTf})_3$, przy takim samym stosunku molowym triflanu glinu, tj. $\chi_{\text{Al}}(\text{OTf})_3 = 0,33$ i $0,25$ ($\text{AN} = 64,9-69,3$) [212], ale niższa niż wartości liczb akceptorowych AlCl_3 ($\text{AN} = 85,6-87,0$) lub archetypowych chloroglinianowych cieczy jonowych ($\text{AN} = 83,3-101,9$) [203,334,362]. Z kolei kwasowość

typu Lewisa Ga-SILs ($AN_{\text{Ga-SILs}} = 79,6-93,5$) była nie tylko wyższa niż tych obserwowanych dla serii Al-SILs, ale również zbliżona do kwasowości cieczy jonowych opartych o chlorek galu(III) [omim]Cl-GaCl₃ z nadmiarem soli w strukturze IL, gdzie dla $\chi_{\text{GaCl}_3} = 0,75, 0,67, 0,60$ i $0,50$ zakres wartości AN = 87,7-107,3 [334,363]. Ponadto warto zwrócić uwagę, że tego typu układy przy zawartości chlorku galu $\chi_{\text{GaCl}_3} = 0,33$ charakteryzowały się wyłącznie lekką kwasowością i wartością AN na poziomie zaledwie 21,7 [203].

Tabela 3.1.3.1. Zestawienie wyliczonych wartości AN dla otrzymanych SILs w zależności od $\chi_{\text{M(OTf)}_3}$ w kompozycji układu.

	$\chi_{\text{M(OTf)}_3}$	AN
Al-SILs	0,33	70,9-82,7
	0,25	70,8-82,7
	0,20	70,7-82,7
	0,17	70,7-82,6
	0,14	71,0-82,6
	0,13	71,4-82,6
	0,11	71,2-82,7
	0,10	71,1-82,5
	0,09	70,7-82,6
Ga-SILs	0,33	79,6-92,4
	0,25	81,6-92,3
	0,20	80,4-92,3
	0,17	80,3-93,4
	0,14	80,3-92,8
	0,13	79,9-92,6
	0,11	79,6-93,4
	0,10	80,0-93,5
0,09	80,1-93,3	
G3	-	9,6

Wyznaczone liczby akceptorowe solwatacyjnych cieczy jonowych na bazie triflanów glinu(III) i galu(III) cechują się relatywnie stałymi zakresami wartości w obrębie badanych kompozycji. Na ich podstawie można przypuszczać, że powstałe kompleksy, pomimo

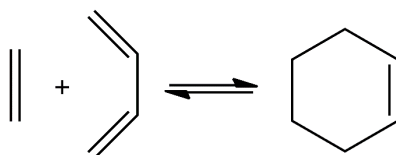
niejednorodnej specjacji, posiadają silnie skoordynowany atom metalu, co łączy się również z wnioskami wyciągniętymi na podstawie analiz spektroskopowych badanych struktur.

Otrzymane wyniki pozwoliły zaklasyfikować szereg zsyntezowanych SILs jako średniej mocy kwasy Lewisa. Zgodnie z początkowymi założeniami, zmierzone wartości liczb akceptorowych Gutmanna wstępnie potwierdzają przewidywany potencjał katalityczny układów Al-SILs i Ga-SILs. Wobec czego, kolejny etap badań miał na celu eksperymentalną weryfikację możliwości zastosowania wytworzonych SILs w postaci katalizatorów kwasowych.

3.1.4. Badania nad zastosowaniem SILs w reakcji Dielsa-Aldera

Synteza złożonych związków cyklicznych jest kluczowa do produkcji materiałów funkcjonalnych, takich jak substancje aktywne biologicznie, barwniki czy materiały optyczne. Reakcje cykloaddycji pełnią istotną rolę w złożonych oraz zaawansowanych proceduralnie metodach produkcji, stanowiąc jedną z fundamentalnych reakcji syntezy umożliwiających równoczesne tworzenie dwóch wiązań oraz struktur cyklicznych [364]. Cykloaddycja jest reakcją chemiczną, w której co najmniej dwie nienasycone cząsteczki lub fragmenty tej samej cząsteczki, tworzą cykliczny addukt, co skutkuje redukcją krotności wiązań. Istnieją różne rodzaje reakcji cykloaddycji, z których najpowszechniejsza jest cykloaddycja [4+2], przynależąca do reakcji pericyklicznych, znana również jako reakcja Dielsa-Aldera [365–367]. Warto nadmienić, że w 1950 roku odkrycie i badania nad wykorzystaniem reakcji Dielsa-Aldera zostały nagrodzone Nagrodą Nobla w dziedzinie chemii, którą za wkład w rozwój jednej z fundamentalnych metod syntezy organicznej otrzymali Otto Diels oraz Kurt Alder [368,369].

W reakcji Dielsa-Aldera biorą udział dwie cząsteczki alkenów, z których jeden stanowi dien zawierający sprzężony układ wiązań podwójnych, a drugi to dienofil. Utworzenie cyklicznego produktu w wyniku rozerwania wiązań π w obu reagentach oraz powstania wiązań σ pomiędzy substratami przebiega symultanicznie poprzez cykliczny stan przejściowy (Schemat 3.1.4.1.)[370].

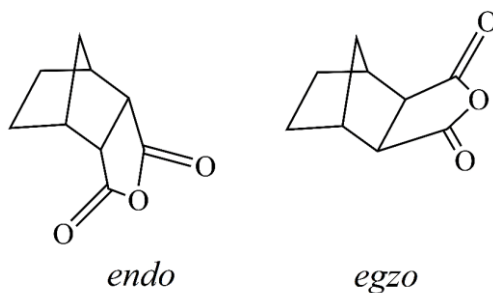


Schemat 3.1.4.1. Reakcja cykloaddycji [4+2] etenu z 1,3-butadieniem.

Wśród związków powszechnie wykorzystywanych jako sprzężone dieny wymienić można cyklopentadien, furan, izopren, 1,3-butadien, 1,3-cykloheksadien oraz ich pochodne

mogące występować w konformacji *s-cis*, niezbędnej do zajścia reakcji cykloaddycji [4+2]. Natomiast jako dienofile stosuje się substancje zawierające jedno wiązanie nienasycone, takie jak akrylan metylu, akrylan etylu, akrylan butylu, akroleina, keton metylowo-winyłowy, bezwodnik maleinowy oraz estry kwasu maleinowego np. maleinian dimetylu lub dietylu. Reaktywność dienu i dienofila może określać wiele czynników m.in. elektrofilowość i różnica potencjałów pomiędzy reagentami. Najaktywniejsze są silnie elektrofilowe dienofile, a najmniej reaktywne substraty o charakterze nukleofilowym. [371].

W największym uproszczeniu, mechanizm cykloaddycji na ogólnym przykładzie reakcji Dielsa-Aldera opiera się na teorii orbitali molekularnych oraz granicznych orbitali HOMO i LUMO. Przy czym to symetria orbitali molekularnych determinuje stereochemie reakcji Dielsa-Aldera poprzez właściwe ułożenie orbitali substratów. Reakcja jest również stereospecyficzna, ponieważ dzięki jednoczesnemu tworzeniu się wiązań σ w stanie przejściowym nie występuje rotacja wokół nowego wiązania, co skutkuje zachowaniem konfiguracji reagentów *cis* lub *trans*. Ponadto, gdy jeden z substratów jest związkiem cyklicznym produktami reakcji mogą być izomery *endo* i *egzo*, w zależności od sposobu nałożenia się orbitali elektronów π w stanie przejściowym (Schemat 3.1.4.2.). Izomer *endo*, który jest preferencyjnie dominującym adduktem, tworzy się w wyniku bezpośredniego i warstwowego nałożenia orbitali elektronów π dienu nad dienofilem, a izomer *egzo* wymaga niecałkowitego nałożenia się orbitali w układzie tzw. schodkowym [372,373].



Schemat 3.1.4.2. Przykład tworzących się izomerów *endo* i *egzo* w reakcji cykloaddycji pomiędzy cyklopentadienem a bezwodnikiem maleinowym.

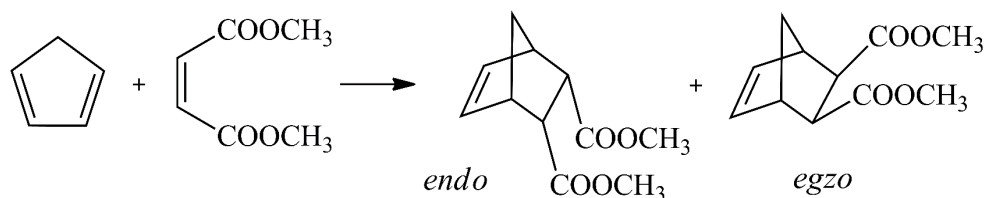
Dodatkowo reakcja Dielsa-Aldera jest wysoce stereoselektywna i to właśnie jej stereochemia jest kluczowym aspektem umożliwiającym kontrolowane tworzenie stereoizomerów, co ma ogromne znaczenie w syntezie substancji aktywnych biologicznie, jak substancje występujące w naturze lub farmaceutyki.

Początkowo, pierwsze zastosowania cieczy jonowych w reakcji Dielsa-Aldera opierały się na wykorzystaniu ich jako rozpuszczalniki poprawiające wydajność i selektywność procesu.

Wraz z rozwojem ILs o charakterze kwasów Lewisa, odkryto również ich potencjał jako typowych katalizatorów reakcji cykloaddycji [4+2]. W przypadku stosowania ILs w formie rozpuszczalników, główne znaczenie na poprawę szybkości i stereoselektywności procesu ma zdolność układu IL-reagenty do tworzenia wiązań wodorowych. Za co odpowiada również odpowiednia koordynacja kationu IL, która umożliwiając zmniejszenie różnicy energii pomiędzy orbitalami HOMO dienu oraz LUMO dienofila, zwiększa reaktywność poprzez stabilizację stanu przejściowego. Im silniejsze oddziaływania występują między jonami ILs, tym są one słabszymi rozpuszczalnikami w reakcji Dielsa-Aldera, ponieważ akceptor wiązań wodorowych w postaci dienofila musi w większym stopniu konkurować z anionem o utworzenie wiązania wodorowego z kationem. Z tego względu ILs zawierające słabo koordynujące aniony np. $[\text{NTf}_2]^-$ są również bardziej aktywnymi rozpuszczalnikami [374–376]. Z kolei zastosowanie katalizatorów kwasowych również umożliwia skrócenie czasu reakcji, wzrost konwersji i selektywności, przy jednoczesnym prowadzeniu procesu w niższych temperaturach. Działanie katalizatorów w postaci kwasów Lewisa opiera się na zdolności tego typu związków do akceptowania par elektronowych w wyniku interakcji z cząsteczkami dienofila, co osłabia wiązanie podwójne dienofila prowadząc do wytworzenia kompleksów koordynacyjnych. Katalizator indukuje i stabilizuje stan przejściowy, który jest podatniejszy na reakcje z dienem. Następuje to, gdy kwas Lewisa, takie jak AlCl_3 , ZnCl_2 , CuCl_2 , TiCl_4 lub SnCl_4 wiążą się z elektronoakceptorowymi grupami dienofila, zwiększając jego elektrofilowość poprzez obniżenie energii najniższego wolnego orbitalu molekularnego LUMO dienofila, co skutkuje zmniejszeniem różnicy energetycznej pomiędzy orbitalem HOMO dienu, a LUMO dienofila. Oprócz obniżenia energii aktywacji i przyspieszenia w ten sposób reakcji, kwasy Lewisa wpływają również na powstanie preferowanej orientacji przestrzennej reagentów, prowadząc do wzrostu stereoselektywności oraz tworzenia się pożądaných produktów. Opisane zależności doskonale obrazuje porównanie reakcji 2-metylo-1,3-butadienu z 2-metylocykloheksen-3-onem, która prowadzona bez dodatku katalizatora w temperaturze 150°C prowadzi w ciągu 142 godzin z 20% wydajnością do wytworzenia produktów reakcji w stosunku izomerów *para/meta*, 65:35. Podczas gdy zastosowanie AlCl_3 umożliwia zwiększenie wydajności do 97% i regioselektywności produktów *para/meta* do 97:3 w trakcie 17 godzin prowadzenia reakcji w temperaturze 25°C . Analogiczne wyniki otrzymuje się dla bardziej rozbudowanych układów, jak chociażby 7-metlo-3-metyleno-1,6-oktadienu (mircenu) w reakcji z akrylanem metylu lub akroleiną, w których to szereg chlorków metali okazał się efektywnymi katalizatorami procesu, a najkorzystniejsze rezultaty wykazał chlorek glinu(III).

Podobne obserwacje poczyniono dla trifluorometanosulfonianów metali, ze szczególnym uwzględnieniem $\text{Sc}(\text{OTf})_3$, $\text{Y}(\text{OTf})_3$ i $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ [377–380].

Reakcja Dielsa-Aldera jest jedną z szeroko stosowanych w syntezie organicznej metod otrzymywania wyspecjalizowanych produktów o wysokiej wartości [365,367]. Ponadto, w literaturze naukowej wielokrotnie wykorzystywano ciecze jonowe nie tylko jako korzystne środowisko prowadzenia przemiany [381], ale również jako wyjątkowo aktywne katalizatory jak boreniowe ILs zawierające chlorometaliczne aniony [208], czy imobilizowane na krzemionce trifloglinianowe ILs [382]. Solwatacyjne ciecze jonowe na bazie litu również testowano w reakcji Dielsa-Aldera, co opisano dokładniej we wcześniejszym podrozdziale 2.4.2 niniejszej pracy. W związku z czym, w ramach zbadania potencjału aktywności katalitycznej otrzymanych SILs zastosowałam je w cykloaddycji [4+2] w reakcji modelowej cyklopentadienu (CPD) z maleinianem dietylu (MDE) (Schemat 3.1.4.3.).



Schemat 3.1.4.3. Reakcja cykloaddycji [4+2] cyklopentadienu z maleinianem dietylu.

Cyklopentadien otrzymywałam każdorazowo przez rozkład termiczny dicyklopentadienu za pomocą destylacji, ze względu na występowanie surowca w preferowanej termodynamicznie niereaktywnej formie dimeru. Układ reakcyjny stanowiły ciekłe substraty oraz katalizator w postaci SIL, bez zastosowania dodatkowego rozpuszczalnika środowiska reakcji, jedynie ze stechiometrycznym nadmiarem świeżo przedestylowanego cyklopentadienu, występując w stosunku molowym CPD:MDE, 2:1. Postęp reakcji określiłam na podstawie konwersji maleinianu dietylu, a stereoselektywność reprezentuje stosunek tworzących się poszczególnych produktów reakcji w postaci stereoizomerów *endo* i *egzo* w czasie trwania procesu, przebieg przemiany analizowałam wykorzystując technikę chromatografii gazowej (GC). Modelowe reakcje cykloaddycji [4+2] prowadziłam w temperaturze pokojowej tj. 20°C stosując intensywne mieszanie. Badane układy katalityczne oraz stosowane reagenty naważałam w inertyj atmosferze ochronnej, również samą reakcję prowadziłam w atmosferze argonu.

W pierwszej kolejności zweryfikowałam aktywność otrzymanych Al-SILs oraz Ga-SILs w wybranym modelu cykloaddycji [4+2] w odniesieniu do osiągniętych wskaźników procesowych dla klasycznych kwasów Lewisa oraz prekursorów SILs (Tabela 3.1.4.1.).

Tabela 3.1.4.1. Wpływ katalizatora na reakcję cykloaddycji [4+2] cyklopentadienu z maleinianem dietylu.

Lp.	Katalizator	Ilość katalizatora*, % mol	Czas, min	Konwersja, %	Selektywność <i>endo:egzo</i> **
1.	AlCl ₃	1	5	98,9	23:1 (95,8%)
2.	Y(OTf) ₃	2	3	98,5	7:1 (87,5%)
3.	Yb(OTf) ₃	2	240	91,2	10:1 (90,9%)
4.	Al(OTf) ₃	2	120	63,7	13:1 (92,9%)
			240	76,5	14:1 (93,2%)
5.	Al(OTf) ₃ + G3***	2	120	16,8	3:1 (77,7%)
6.	Al-SIL $\chi_{\text{Al(OTf)}_3} = 0,33$	2	120	85,6	29:1 (96,7%)
7.	Al-SIL $\chi_{\text{Al(OTf)}_3} = 0,33$	5	15	96,6	22:1 (95,7%)
8.	Al-SIL $\chi_{\text{Al(OTf)}_3} = 0,09$	5	120	53,9	23:1 (95,9%)
			180	85,7	23:1 (96,0%)
9.	Ga(OTf) ₃	2	120	59,1	12:1 (92,5%)
			240	75,6	14:1 (93,4%)
10.	Ga(OTf) ₃ + G3***	2	120	16,0	3:1 (76,2%)
11.	Ga-SIL $\chi_{\text{Ga(OTf)}_3} = 0,33$	2	120	40,3	20:1 (95,1%)
12.	Ga-SIL $\chi_{\text{Ga(OTf)}_3} = 0,33$	5	120	46,9	20:1 (95,1%)
			180	49,4	20:1 (95,2%)
13.	Ga-SIL $\chi_{\text{Ga(OTf)}_3} = 0,09$	5	120	36,6	19:1 (94,9%)
			180	48,3	20:1 (95,2%)

Warunki reakcji: CPD (0,2644 g, 4 mmol), MDE (0,3444 g, 2 mmol), 20°C, 1000 rpm. * % mol kat. przeliczony na mol MDE; ** selektywność do izomeru *endo*; *** ilość G3 przeliczona na zawartość w Al-SIL($\chi_{\text{Al(OTf)}_3} = 0,33$). Konwersje i selektywność określono za pomocą GC.

Zastosowanie konwencjonalnych kwasów Lewisa w wybranym modelu reakcji Dielsa-Aldera pozwoliło osiągnąć bardzo wysokie konwersje maleinianu dietylu. W przypadku chlorku glinu(III) sięgała ona prawie 99% po 5 minutach prowadzenia procesu, a selektywność reakcji osiągnęła stosunek izomeru *endo* do *egzo* aż 23:1 (95,8% *endo*), natomiast dla Y(OTf)₃ konwersja wyniosła równie wysoką wartość 98,5% po zaledwie 3 minutach reakcji, przy czym selektywność przemiany plasowała się na poziomie stosunku produktów *endo:egzo* zaledwie 7:1 (87,5%). Aplikacja Yb(OTf)₃ jako katalizatora pozwoliła natomiast na osiągnięcie 91,2% konwersji MDE dopiero po 4 godzinach prowadzenia reakcji, przy równoczesnej selektywności produktów *endo:egzo* oscylującej w trakcie reakcji na poziomie 10:1 (90,9%). W reakcjach

katalizowanych AlCl_3 oraz $\text{Y}(\text{OTf})_3$ wydłużenie czasu procesu do 240 minut nie wpłynęło na zmianę osiągniętych wskaźników procesowych. Natomiast zarówno $\text{Al}(\text{OTf})_3$, jak i $\text{Ga}(\text{OTf})_3$ również przy obciążeniu 2% mol w stosunku do MDE, wykazały porównywalną aktywność, z konwersją sięgającą 63,7% dla $\text{Al}(\text{OTf})_3$ i 59,1% dla $\text{Ga}(\text{OTf})_3$ po 120 min, oraz selektywności *endo:egzo* odpowiednio 13:1 i 12:1 (Tabela 3.1.4.1., lp. 4 i 9). Wydłużenie czasu trwania reakcji do 4 godzin umożliwiło jedynie na osiągnięcie konwersji MDE ok. 76%, a selektywność nieznacznie wzrosła do 14:1, dla obu triflanów.

Z łatwością można dostrzec, że w wybranej reakcji modelowej Dielsa-Aldera triflany glinu(III) i galu(III) cechują się średnią reaktywnością, co pozwala na wymierne obrazowanie potencjału testowanych SILs zarówno w aspekcie promowania postępu reakcji oraz jej stereochemii. Wobec czego w kolejnym kroku zbadalam Al-SIL ($\chi_{\text{Al}(\text{OTf})_3} = 0,33$) i Ga-SIL ($\chi_{\text{Ga}(\text{OTf})_3} = 0,33$), w ilości 2% molowych w przeliczeniu na MDE. Obydwa SILs tworzyły jednorodne mieszaniny z reagentami, a ich działanie różniło się znacząco od prekursorów w formie triflanów metali. W porównaniu z $\text{Al}(\text{OTf})_3$, Al-SIL wpłynęła na podwyższenie konwersji (85,6% vs. 63,7%) i wyjątkowo wysoką selektywność produktu *endo* do *egzo*, 29:1 (96,7%) w porównaniu do 13:1 (Tabela 3.1.4.1., lp. 4 i 6). Natomiast w porównaniu z $\text{Ga}(\text{OTf})_3$, Ga-SIL umożliwiła osiągnięcie niższej konwersji (40,3% vs. 59,1%), ale wyższej selektywności do izomeru *endo*, podwyższając jego zawartość w mieszaninie z 12:1 do 20:1 w ciągu 120 minut (Tabela 3.1.4.1., lp. 9 i 11).

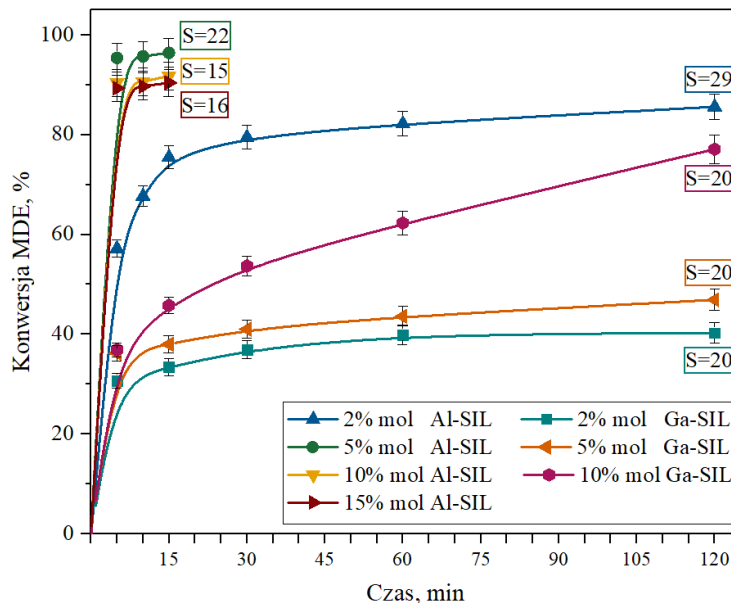
Poprawę selektywności w stosunku do pożądanego produktu końcowego w formie izomeru *endo* przy zastosowaniu SILs można wytłumaczyć wzrostem polarności układu katalitycznego w postaci SIL w odniesieniu do odpowiadającej mu soli i wynikającymi z tego interakcjami solwofobowymi, faworyzującymi bardziej polarny stan przejściowy, prowadzący do powstania adduktu *endo* [383]. Z kolei różnicę w konwersji obu SILs trudniej uzasadnić, ponieważ nie pokrywa się ona ze zmierzonymi wartościami AN (Tabela 3.1.3.1.) i nie wpisuje się w oczekiwane rezultaty, że przejście od rozpuszczonych lub częściowo zawieszonych triflanów metali do rozpuszczonych SIL będzie korzystne, niezależnie od metalu. Można spekulować, że wprowadzenie ligandów eterowych z G3 w miejsce donorów typu X będących anionami $[\text{OTf}]^-$ wpływa na aktywność centrów M^{3+} . Aby to przetestować, zmieniono skład SILs z $\chi_{\text{M}(\text{OTf})_3} = 0,33$ na $\chi_{\text{M}(\text{OTf})_3} = 0,09$, co miało na celu sprawdzenie, czy jeszcze większe zastąpienie anionów triflanowych donorami eterowymi wokół metalicznego centrum aktywnego spowoduje dalsze rozbieżności w działaniu katalitycznym. Natomiast, zarówno w Al-SIL, jak i Ga-SIL, nastąpił wyraźny spadek konwersji w porównaniu

do wyższej zawartości $\chi_{\text{M(OTf)}_3}$, pomimo utrzymania tego samego obciążenia katalizatorem, co ciekawe nie wpłynęło to negatywnie na selektywność produktów *endo:egzo* (Tabela 3.1.4.1., lp. 7, 8, 12 i 13)

W ramach dalszego badania natury SILs w reakcjach katalitycznych przeprowadzono eksperymenty, w których do mieszaniny reakcyjnej dodano oddzielnie sole triflanów metali i G3, zachowując ilości odpowiadające analogicznie najaktywniejszemu ogólnemu składowi $\chi_{\text{M(OTf)}_3} = 0,33$. W zamyśle eksperymentu było sprawdzenie efektów zastosowania mieszaniny prekursorów SILs bez wcześniejszej syntezy SILs. Zaskakująco zaobserwowano, że w przeciwieństwie do wykorzystania wcześniej i niezależnie otrzymanych SILs, skuteczność obu triflanów metali została drastycznie zmniejszona przez dodanie oligoeteru bezpośrednio do mieszaniny reakcyjnej. Przeprowadzone próby umożliwiły osiągnięcie znikomej konwersji MDE (około 16,5%), której towarzyszyła również bardzo niska selektywność produktów *endo:egzo*, zaledwie 3:1. Co ciekawe, wyniki te okazały się korespondować z doniesieniami literaturowymi, zgodnie to z którymi zastosowanie oligoeterów jako rozpuszczalników reakcji Dielsa-Aldera praktycznie dezaktywuje układ katalityczny w postaci aktywnych w niej kwasów Lewisa, jak AlCl_3 , ZnCl_2 czy triflany metali [384]. Z jednej strony wynik ten wyklucza możliwość tworzenia się SILs *in situ* w mieszaninie reakcyjnej, a z drugiej potwierdza kluczową rolę oligoeteru jako ligandu wielokleszczowego, skutecznie koordynującego kationy metali.

Optymalizacja warunków procesowych obejmowała również określenie wpływu ilości zastosowanego katalizatora na przebieg modelowej reakcji Dielsa-Aldera. Zgodnie z wcześniejszymi eksperymentami, które wykazały największą aktywność SILs zawierających $\chi_{\text{M(OTf)}_3} = 0,33$, w dalszych próbach wykorzystano układy o tym składzie. Badałam wpływ ilości katalizatora od 2 do 15% molowych w stosunku do MDE (Rysunek 3.1.4.1.). Przeprowadzone badania ujawniły, że zastosowanie Al-SIL ($\chi_{\text{Al(OTf)}_3} = 0,33$) w ilości 5% molowych korzystnie wpływa na przebieg reakcji, natomiast dalsze zwiększanie udziału katalizatora w mieszaninie reakcyjnej wpływa niekorzystnie zarówno na konwersję, jak i selektywność cykloaddycji [4+2]. Przy zastosowaniu 5% molowych katalizatora konwersja MDE wzrosła do 96,6%, kosztem selektywności *endo:egzo* wynoszącej 22:1 (95,7%). Dalszy wzrost ilości stosowanego katalizatora (10 i 15% molowych) nieznacznie obniżył konwersję do 91,8% i 90,4%, co można prawdopodobnie przypisać efektowi rozcieńczenia. Niemniej, reakcja przebiegała wówczas znacznie szybciej i w ciągu 15 minut otrzymywano już ostateczne i stabilne wskaźniki procesowe, które nie ulegały zmianie nawet po wydłużeniu czasu

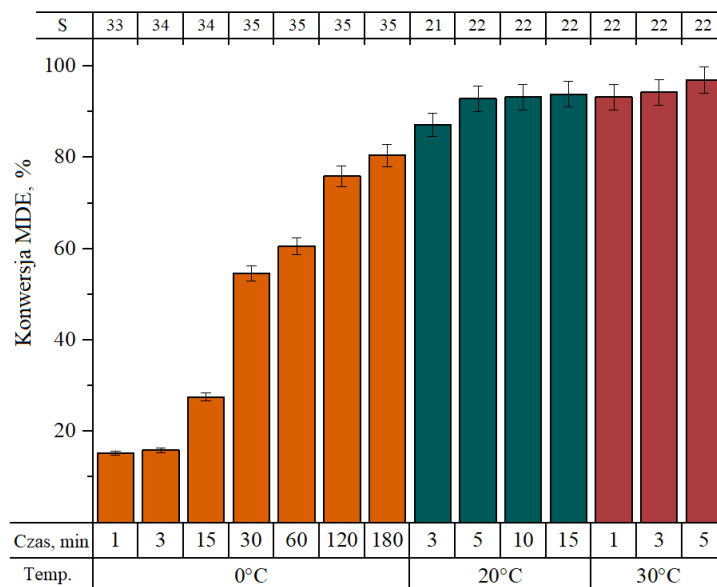
przewodzenia reakcji. Zwiększenie obciążenia w układzie Ga-SIL z 2 do 10% wpłynęło pozytywnie na konwersję MDE, zwiększając ją z 40,3 do 77,1%. W przypadku stosowania różnych stężeń Ga-SIL ($\chi_{\text{Ga(OTf)}_3} = 0,33$) nie zaobserwowano wpływu ilości stosowanego katalizatora na selektywność (Rysunek 3.1.4.1.).



Rysunek 3.1.4.1. Wpływ ilości katalizatora w postaci Al-SIL oraz Ga-SIL ($\chi_{\text{M(OTf)}_3} = 0,33$) na przebieg cykloaddycji [4+2].

Warunki reakcji: CPD (0,2644 g, 4 mmol), MDE (0,3444 g, 2 mmol), 20°C, 1000 rpm. Konwersje i selektywność określono za pomocą GC; ilość SIL przeliczono na mol MDE; S – selektywność do izomeru *endo*.

W dalszym etapie badań, biorąc pod uwagę istotny wpływ temperatury na selektywność reakcji Dielsa-Aldera, sprawdzono postęp przemiany zarówno w niższej (0°C), jak i wyższej temperaturze (30°C) porównując otrzymane wyniki z tymi, które odnotowano w temperaturze według standardowej procedury, stosując jako katalizator Al-SIL o $\chi_{\text{Al(OTf)}_3} = 0,33$ w ilości 5% mol (Rysunek 3.1.4.2.). Zgodnie z przewidywaniami, obniżenie temperatury do 0°C zwiększyło stereoselektywność izomerów *endo:egzo* aż do 35:1 (97,2%), czemu towarzyszyło jednak znaczne zmniejszenie konwersji substratu do 77,9% po 120 minutach, przy czym wydłużenie trwania reakcji do 180 minut nie zmieniło selektywności, a konwersja wzrosła jedynie do 82,6%. Natomiast zwiększenie temperatury do 30°C skróciło czas reakcji wymagany do osiągnięcia 99,6% konwersji do 5 minut, przy jednoczesnym utrzymaniu wysokiej selektywności *endo:egzo* w stosunku 22:1 (95,7%).



Rysunek 3.1.4.2. Wpływ temperatury na postęp cykloaddycji [4+2] cyklopentadienu z maleinianem dietylu.

Warunki reakcji: CPD (0,2644 g, 4 mmol), MDE (0,3444 g, 2 mmol), 5% mol Al-SIL ($\chi_{\text{Al(OTf)}_3} = 0,33$), 1000 rpm. Konwersje i selektywność określono za pomocą GC; S – selektywność do izomeru *endo*.

Zaobserwowany trend odpowiada danym literaturowym dotyczącym reaktywności cyklopentadienu z różnymi dienofilami w zależności od zastosowanej temperatury, co uzasadniono rosnącymi stałymi szybkości reakcji drugiego rzędu w reakcjach prowadzonych w wyższych temperaturach w zakresie od 20°C do 45°C [385].

Na koniec zbadano odzysk i ponowne wykorzystanie w następczych cyklach reakcyjnych Al-SIL ($\chi_{\text{Al(OTf)}_3} = 0,33$) (Tabela 3.1.4.2.). Katalizator ekstrahowano po każdym cyklu reakcyjnym bezwodnym toluenem, dwukrotnie przemywano, rozpuszczalnik usuwano za pomocą destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem i dosuszano na linii próżniowej. Katalizator ponownie stosowano w 3 kolejnych cyklach.

Tabela 3.1.4.2. Zawrót Al-SIL ($\chi_{\text{Al(OTf)}_3} = 0,33$) w reakcji cykloaddycji [4+2] cyklopentadienu z maleinianem dietylu.

Cykl reakcyjny	Konwersja, %	Selektywność*, %
1	96,6	22:1
2	91,3	20:1
3	90,4	18:1
4	89,3	14:1

Warunki reakcji: CPD (0,2644 g, 4 mmol), MDE (0,3444 g, 2 mmol), 5% mol Al-SIL ($\chi_{\text{Al(OTf)}_3} = 0,33$), 20°C, 1000 rpm. Konwersje i selektywność określono za pomocą GC; * selektywność do izomeru *endo*.

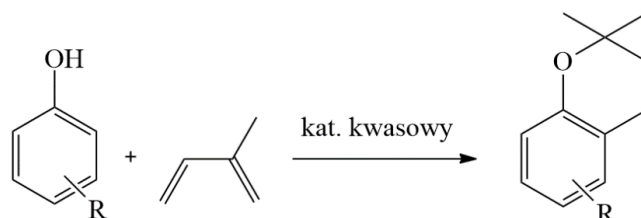
Pierwsze trzy cykle przeprowadzono ze stosunkowo wysoką konwersją i selektywnością. Niemniej w czwartym cyklu reakcyjnym zaobserwowano znaczący spadek selektywności izomeru *endo:egzo* do 14:1.

Wobec uzyskanych wyników trudno określić, czy sukcesywny spadek wskaźników procesowych w kolejnych cyklach reakcyjnych wynika z ewentualnych błędów operacyjnych podczas wydzielania katalizatora, pomimo zachowania najwyższej dokładności podczas wykonywania poszczególnych operacji, czy jest rezultatem dezaktywacji katalizatora wskutek zawodnienia lub innych interakcji. Niemniej, w trakcie badań potwierdzono, że zsyntezowane SILs wykazują aktywność katalityczną w reakcji cykloaddycji [4+2].

Jako najkorzystniejsze spośród badanych warunków prowadzenia reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy cyklopentadienem, a maleinianem dietylu wytypowano temperaturę 20°C, katalizator w postaci Al-SIL o kompozycji $\chi_{\text{Al(OTf)}_3} = 0,33$ wykorzystany w ilości 5% mol w przeliczeniu na mol MDE, dwukrotny molowy nadmiar CPD zapewniający środowisko reakcji oraz prowadzenie reakcji przez 15 min.

3.1.5. Badania nad zastosowaniem SILs w reakcji cykloaddycji [3+3]

Reakcja cykloaddycji [3+3] należy do głównych metod otrzymywania chromanów, które stanowią grupę związków chemicznych powszechnie występujących w produktach naturalnych i farmaceutykach. Chromany opierają się na ugrupowaniu benzopiranu, który jest bicyklicznym produktem reakcji heterocyklicznego pierścienia piranowego z pierścieniem benzenu. Pochodne benzopiranu wchodzi w skład takich struktur jak witamina E czy flawonoidy oraz mogą wykazywać działanie biologicznie czynne [386–389]. Podstawowym przykładem cykloaddycji [3+3] jest reakcja pochodnych fenolu z 1,3-dienami, zachodząca w obecności katalizatora kwasowego (Schemat 3.1.5.1.).

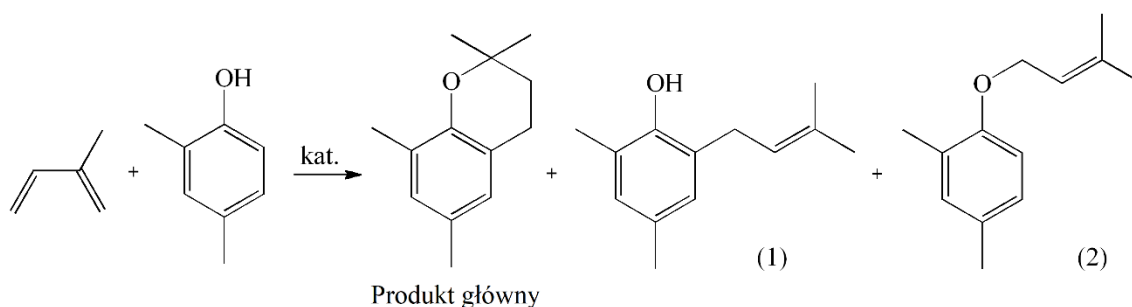


Schemat 3.1.5.1. Reakcja cykloaddycji [3+3] pochodnej fenolu z 2-metylo-1,3-butadienen.

Mechanizm reakcji obejmuje dwa etapy, reakcję alkilowania związku aromatycznego oraz następczą eteryfikację prowadzącą do utworzenia benzopiranu albo benzofuranu. Etap C-alkilowania fenolu 2-metylo-1,3-butadienem (izoprenem) może prowadzić do powstawania licznych produktów ubocznych w postaci izomerów alkilowanego fenolu lub chromanu

w pozycjach orto, para oraz orto i para. Często stosowanym rozwiązaniem zwiększającym selektywność reakcji jest wykorzystanie substratów posiadających częściowo zablokowane pozycje, w których mogłoby wystąpić C-alkilowanie [390,391].

W przypadku reakcji modelowej cykloaddycji [3+3] zastosowanej w niniejszej pracy, w której bierze udział 2,4-dimetylofenol (2,4-DMPH) oraz izopren można wyróżnić dwie równoległe ścieżki syntezy chromanu. Proponowane literaturowo i potwierdzone eksperymentalnie podejście obejmuje sekwencje przemian przebiegających przez C-alkilowanie Friedla-Craftsa (1) lub poprzez tworzenie eteru allilo-arylowego na drodze O-alkilowania (2), po którym następuje przegrupowanie [3,3]-sigmatropowe prowadzące do produktu (1), a ostatni etap w obu wariantach wymaga wewnątrzcząsteczkowej cyklizacji, prowadzącej do powstania pożądanego produktu głównego 2,2-dimetylo-6,8-dimetylochromanu (Schemat 3.1.5.2.) [212]. Produkty oznaczone (1) i (2) stanowią jednocześnie produkty przejściowe oraz produkty uboczne omawianej reakcji cykloaddycji [3+3].



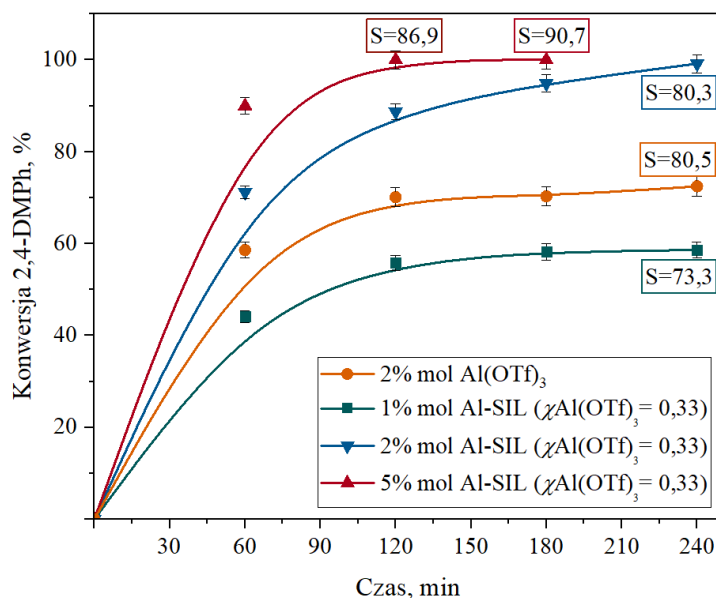
Schemat 3.1.5.2. Synteza chromanu z izoprenu i 2,4-dimetylofenolu w obecności katalizatora kwasowego.

Jednymi z typowych katalizatorów reakcji cykloaddycji [3+3] są triflany metali, których wpływ na postępek reakcji wielokrotnie opisywano w literaturze [212,392,393], stanowią one konwencjonalny katalizator typu Lewisa, chociaż reakcja może być również promowana przez kwasy Brønsteda [394]. Spośród tradycyjnych katalizatorów kwasowych to triflany metali umożliwiają stosowanie niższych temperatur prowadzenia procesu i wykazują wysoką aktywność katalityczną. Niewątpliwie, w konsekwencji chemizmu procesu to osiągnięcie wysokich selektywności chromanu stanowi największe wyzwanie efektywnego prowadzenia cykloaddycji [3+3].

Badania aktywności katalitycznej otrzymanych SILs w reakcji cykloaddycji [3+3] prowadziłam na modelowej reakcji 2,4-dimetylofenolu z izoprenem. Układ reakcyjny stanowiły ciekłe substraty w stosunku molowym izopren:2,4-DMPH, 1:2 oraz katalizator

w postaci SIL, bez zastosowania dodatkowego rozpuszczalnika jako środowiska reakcji. Wszystkie testowane SILs tworzyły z substratami homogeniczne mieszaniny reakcyjne, podczas gdy odpowiadające im stałe triflany metali wykorzystywane w próbach porównawczych obserwowano w postaci nierozpuszczonych cząstek zawieszonych w mieszaninie reakcyjnej substratów. Postęp reakcji określiłam na podstawie konwersji 2,4-dimetylofenolu, a selektywność oparłam na obserwacji tworzenia się poszczególnych produktów reakcji w czasie trwania procesu, podczas gdy selektywność reakcji reprezentuje selektywność do produktu głównego, wymienione parametry były monitorowane za pomocą chromatografii gazowej (GC).

W pierwszej kolejności określono wpływ ilości zastosowanego katalizatora na przebieg reakcji modelowej cykloaddycji [3+3]. Do tego badania wytypowano układ Al-SIL o $\chi_{\text{Al(OTf)}_3} = 0,33$ ze względu na największy stopień udziału soli metalu w strukturze cieczy jonowej, pomimo że tak jak opisano w Tabeli 3.1.4.1. cały szereg otrzymanych Al-SILs cechuje się bardzo zbliżonym, niemal jednakowym zakresem liczb akceptorowych Gutmanna. W reakcjach zastosowano 1, 2 lub 5% molowych katalizatora przeliczonych w odniesieniu do zastosowanej ilości izoprenu (na mol substratu w niedomiarze). Wyniki Al-SILs ($\chi_{\text{Al(OTf)}_3} = 0,33$) porównano z aktywnością katalityczną Al(OTf)_3 (Rysunek 3.1.5.1.).

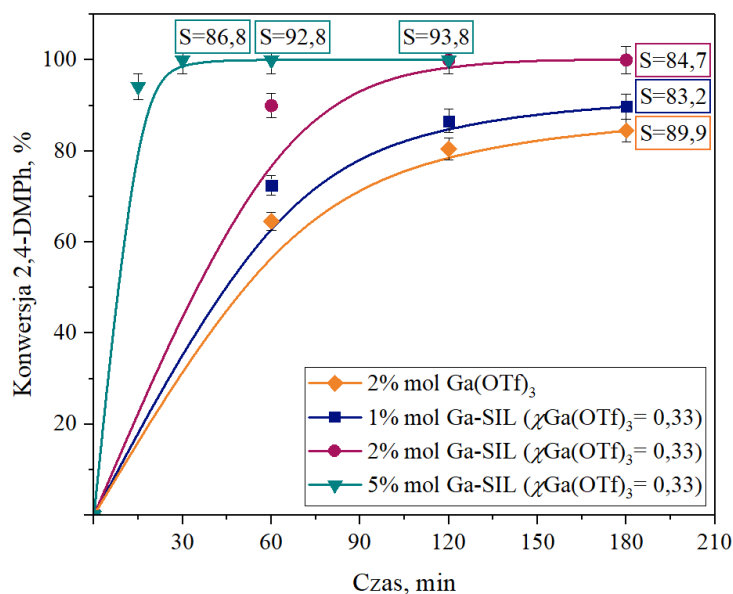


Rysunek 3.1.5.1. Wpływ ilości katalizatora Al-SIL ($\chi_{\text{Al(OTf)}_3} = 0,33$) w porównaniu do triflanu glinu(III) na przebieg cykloaddycji [3+3].

Warunki reakcji: 2,4-DMPH (0,9773 g, 8 mmol), izopren (0,2725 g, 4 mmol), 35°C, 1000 rpm. Konwersje i selektywność określono za pomocą GC; S – selektywność do produktu głównego.

Bezwodne reagenty naważono w atmosferze inertej, reakcję prowadzono w temperaturze 35°C oraz pod poduszką ochronną z argonu. Konwersja 2,4-DMPH przy 2% mol $\text{Al}(\text{OTf})_3$ (Rysunek 3.1.5.1., *kolor pomarańczowy*) osiągnęła plateau na poziomie około 70% od 120 minuty prowadzenia procesu, ta sama ilość Al-SIL ($\chi\text{Al}(\text{OTf})_3 = 0,33$) umożliwiła osiągnięcie 88,7% konwersji w czasie 120 min oraz 99,2% konwersji po 240 minutach (Rysunek 3.1.5.1., *kolor niebieski*), z bardzo zbliżoną selektywnością do chromanu wynoszącą około 80%. Zwiększenie obciążenia Al-SIL do 5% mol skutkowało poprawą kinetyki reakcji i selektywności; osiągnięto pełną konwersję substratu w ciągu 120 minut, a selektywność osiągnęła 90,7% po 180 minutach (Rysunek 3.1.5.1., *kolor czerwony*). Zmniejszenie ilości Al-SIL do 1% mol miało odwrotny efekt, z wydajnością niższą niż w przypadku katalizatora referencyjnego, tj. 2% mol $\text{Al}(\text{OTf})_3$ oraz konwersją 2,4-DMPH po 240 min na poziomie zaledwie 58,6% (Rysunek 3.1.5.1., *kolor zielony*).

W serii analogicznych eksperymentów wydajność $\text{Ga}(\text{OTf})_3$ w ilości 2% mol porównano z osiągnięciami Ga-SIL ($\chi\text{Ga}(\text{OTf})_3 = 0,33$) przy załadunkach 1, 2 i 5% mol (Rysunek 3.1.5.2.).



Rysunek 3.1.5.2. Wpływ ilości katalizatora Ga-SIL ($\chi\text{Ga}(\text{OTf})_3 = 0,33$) w porównaniu do triflanu galu(III) na przebieg cykloaddycji [3+3].

Warunki reakcji: 2,4-DMPH (0,9773 g, 8 mmol), izopren (0,2725 g, 4 mmol), 35°C, 1000 rpm. Konwersje i selektywność określono za pomocą GC; S – selektywność do produktu głównego.

Reakcja katalizowana 2% mol $\text{Ga}(\text{OTf})_3$ osiągnęła 84,5% konwersji po 180 minutach (Rysunek 3.1.5.2., *kolor jasnopomarańczowy*), podczas gdy wydłużenie procesu do 240 min poskutkowało wzrostem konwersji do ponad 91%, natomiast selektywność spadła wówczas do

poziomu 83,2%. Z kolei ta sama ilość Ga-SIL ($\chi_{\text{Ga(OTf)}_3} = 0,33$) umożliwiła pełną konwersję 2,4-DMPH po 120 minutach (Rysunek 3.1.5.2., *kolor magenta*). Zwiększenie ilości katalizatora do 5% mol pozwoliło otrzymać produkty reakcji z pełną konwersją 2,4-DMPH już po 30 minutach, a wydłużenie czasu reakcji zwiększyło selektywność z 86,8% po 30 minutach do 93,8% po 120 minutach prowadzenia reakcji (Rysunek 3.1.5.2., *kolor turkusowy*).

Zarówno triflan galu(III), jak i jego ciecz jonowa przewyższyły w aktywności katalitycznej modelowej reakcji cykloaddycji [3+3] swoje odpowiedniki na bazie glinu, co jest zgodne z wynikami pomiarów AN dla obu SILs (Tabela 3.1.4.1.). Interesujące wydaje się, że mimo stosunkowo niewielkiej różnicy w wartościach AN, Ga-SIL ($\chi_{\text{Ga(OTf)}_3} = 0,33$, 2% mol) dała pełną konwersję w 120 minut, podczas gdy analogiczny Al-SIL ($\chi_{\text{Al(OTf)}_3} = 0,33$, 2% mol) wymagał do tego aż 240 minut. Ponadto nawet 1% mol Ga-SIL przewyższał aktywnością Ga(OTf)₃ (przy 2% mol) pod względem konwersji substratu, a Ga-SIL przy załadunku 5% mol umożliwił najkorzystniejsze rezultaty spośród badanych układów katalitycznych.

Najlepsze wyniki pod względem konwersji i selektywności uzyskane dla testowanych katalizatorów oraz adekwatne rezultaty odniesienia przedstawiono w Tabeli 3.1.5.1., wraz z warunkami eksperymentalnymi niezbędnymi do ich osiągnięcia.

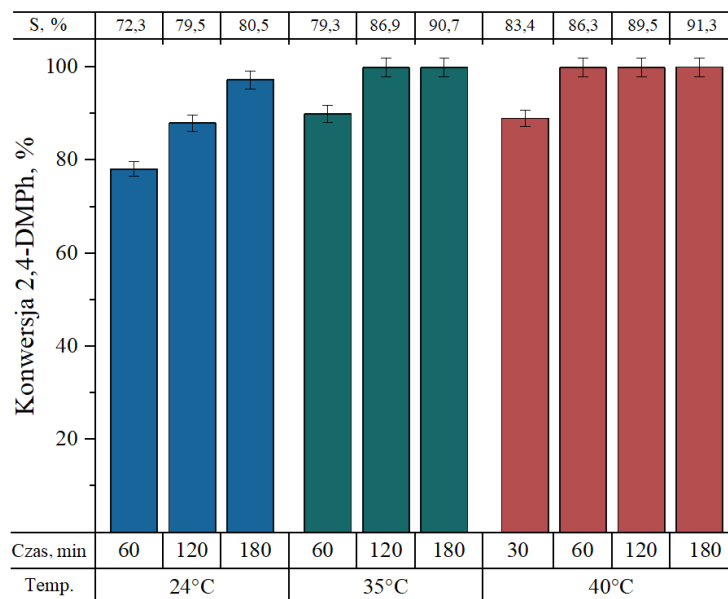
Tabela 3.1.5.1. Wpływ katalizatora na reakcję cykloaddycji [3+3] 2,4-dimetylofenolu z izoprenem.

Katalizator	Ilość katalizatora*, % mol	Czas, min	Konwersja, %	Selektywność**, %
brak (ślepa próba)	-	180	18,5	53,9
		240	21,6	56,2
Al(OTf) ₃	2	180	70,3	80,3
		240	72,5	80,5
Al-SIL $\chi_{\text{Al(OTf)}_3} = 0,33$	2	240	99,2	80,3
Al-SIL $\chi_{\text{Al(OTf)}_3} = 0,33$	5	180	>99,9	90,7
Al-SIL $\chi_{\text{Al(OTf)}_3} = 0,09$	5	180	55,6	52,8
		240	64,0	70,9
Ga(OTf) ₃	2	180	84,5	89,9
		240	91,4	83,2
Ga-SIL $\chi_{\text{Ga(OTf)}_3} = 0,33$	2	120	>99,9	82,8
		180	>99,9	84,7
Ga-SIL $\chi_{\text{Ga(OTf)}_3} = 0,33$	5	120	>99,9	93,8
Ga-SIL $\chi_{\text{Ga(OTf)}_3} = 0,09$	5	120	74,9	59,0
		240	92,6	84,3

Warunki reakcji: 2,4-DMPH (0,9773 g, 8 mmol), izopren (0,2725 g, 4 mmol), 35°C, 1000 rpm. * przeliczona na mol izoprenu; ** selektywność do produktu głównego. Konwersje i selektywność określono za pomocą GC.

Jak wykazano, SILs Grupy 13 o składzie $\chi_{M(OTf)_3} = 0,33$ działały lepiej niż prekursorzy w postaci soli triflanowych przy tych samych ilościach metalu w strukturze katalizatora. Niższe szybkości reakcji w reakcjach katalizowanych przez $M(OTf)_3$ można przypisać słabemu transportowi masy, ponieważ sole triflanowe były zawieszane, a nie rozpuszczone w mieszaninie reakcyjnej. Jednak dla obu katalizatorów $M(OTf)_3$ konwersje osiągały wartości plateau, a dalsze wydłużanie czasu reakcji nie powodowało wzrostu konwersji. Podczas gdy SILs umożliwiały przeprowadzenie procesu z pełną konwersją i wyższą selektywnością do chromanu, co nie może być przypisane wyłącznie transportowi masy. Konkluzje wyciągnięte na podstawie specjacji otrzymanych układów SILs pozwalają wnioskować, że zmiana środowiska koordynacyjnego Al(III) i Ga(III) z anionów triflanowych na dodatkowe ligandy oligoeteru miała decydujący wpływ na zwiększenie aktywności tych systemów. Aby przetestować tę hipotezę, oba SILs były testowane również w kompozycji $\chi_{M(OTf)_3} = 0,09$, ze znacznie zwiększonym stężeniem G3 w stosunku do metalu. Jednak nawet przy obciążeniu 5% mol SILs o składzie $\chi_{M(OTf)_3} = 0,09$, umożliwiły osiągnięcie słabszych rezultatów w porównaniu do SILs o składzie $\chi_{M(OTf)_3} = 0,33$ (Tabela 3.1.5.1.).

Biorąc pod uwagę powyższe wyniki jako najkorzystniejszą ilość katalizatora wytypowano 5% mol SILs. Kolejny etap obejmował sprawdzenie wpływu temperatury na przebieg reakcji modelowej. Jako preferowaną z ekonomicznego punktu widzenia wybrano temperaturę tzw. pokojową, którą ustalono na 24°C. Natomiast ze względu na niską temperaturę wrzenia izoprenu jako najwyższą badaną temperaturę prowadzenia procesu wskazano 40°C, co wiązało się również z koniecznością doposażenia wykorzystywanej aparatury w dodatkową chłodnicę zwrotną. Eksperymenty w 24°C i 40°C przeprowadzono dla układów SILs o $\chi_{M(OTf)_3} = 0,33$ wykorzystując katalizatory w ilości 5% mol. Otrzymane wyniki przyrównano do rezultatów uzyskanych dla dotychczas stosowanej temperatury 35°C. W obu przypadkach zastosowanie temperatury pokojowej nie przyniosło zadowalających efektów, umożliwiając wytworzenie produktu głównego z zaledwie 80,5% i 81,6% selektywnością odpowiednio w obecności Al-SIL i Ga-SIL (Rysunek 3.1.5.3. i 3.1.5.4.).

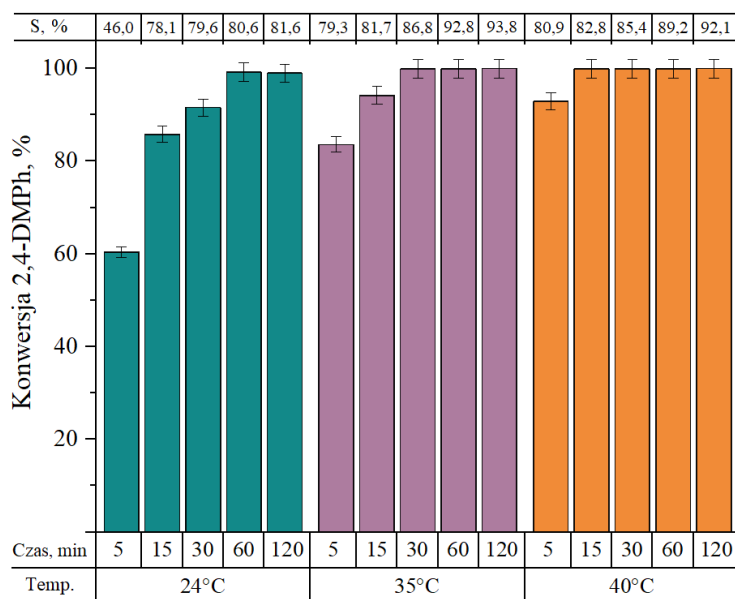


Rysunek 3.1.5.3. Wpływ temperatury na postęp cykloaddycji [3+3] w obecności katalizatora Al-SIL ($\chi_{\text{Al(OTf)}_3} = 0,33$).

Warunki reakcji: 2,4-DMPH (0,9773 g, 8 mmol), izopren (0,2725 g, 4 mmol), 5% mol kat./mol izoprenu, 1000 rpm. Konwersje i selektywność określono za pomocą GC; S – selektywność do produktu głównego.

Jak przedstawiono na wykresie (Rysunek 3.1.5.3.), podwyższenie temperatury do 40°C spowodowało, że proces przebiegający w obecności Al-SIL ($\chi_{\text{Al(OTf)}_3} = 0,33$, 5% mol) osiągnął pełną konwersję 2,4-DMPH już w 60 minucie, tj. o godzinę szybciej niż w przypadku zastosowania temperatury 35°C. Całemu przebiegowi reakcji nie towarzyszyła znacząco wyższa selektywność do produktu głównego, a maksymalna wartość w analogicznych punktach czasowych (180 minuta) w podwyższonej temperaturze nieznacznie wzrosła z 90,7% dla 35°C do 91,3% w 40°C.

Próby przeprowadzone dla Ga-SIL ($\chi_{\text{Ga(OTf)}_3} = 0,33$, 5% mol) potwierdziły, że podwyższona temperatura korzystnie wpływa wyłącznie na postęp cykloaddycji [3+3] w czasie, co nie przekłada się w równym stopniu na wzrost selektywności procesu. Podczas reakcji realizowanej w temperaturze 40°C pełną konwersję 2,4-DMPH wykryto już po 15 minutach, natomiast dopiero w 120 min odnotowano selektywność na poziomie 92,1% (Rysunek 3.1.5.4.). W przypadku standardowej temperatury 35°C pełną konwersję substratu osiągnięto w 30 minucie procesu, aczkolwiek selektywności przewyższające wartość 92% mierzono zarówno w 60 min, jak i w 120 min.



Rysunek 3.1.5.4. Wpływ temperatury na postęp cykloaddycji [3+3] w obecności katalizatora Ga-SIL ($\chi_{\text{Ga(OTf)}_3} = 0,33$).

Warunki reakcji: 2,4-DMPH (0,9773 g, 8 mmol), izopren (0,2725 g, 4 mmol), 5% mol kat./mol izoprenu, 1000 rpm. Konwersje i selektywność określono za pomocą GC; S – selektywność do produktu głównego.

Ostatnim etapem badań nad reakcją cykloaddycji [3+3] było sprawdzenie możliwości recyklingu i tym samym stabilności wybranego katalizatora. Spośród testowanych układów wytypowałam Ga-SIL o $\chi_{\text{Ga(OTf)}_3} = 0,33$ w ilości 5% mol i temperaturę prowadzenia reakcji 35°C, jako najaktywniejszego systemu katalitycznego w całym toku badań. W eksperymencie dotyczącym zawrotu katalizatora, aby zmniejszyć trudności operacyjne wynikające z małej skali prowadzenia reakcji, zwiększono dwukrotnie początkową skalę pierwszego cyklu reakcyjnego. Następnie wraz z każdym cyklem przeliczano substraty wprost proporcjonalnie do masy katalizatora pozostałej do danego cyklu reakcyjnego, tak aby zachować stałe warunki reakcji, mając na uwadze minimalizację wpływu ubytku katalizatora na otrzymywane rezultaty. Po przeprowadzonym cyklu reakcyjnym katalizator separowano z mieszaniny poreakcyjnej poprzez ekstrakcję bezwodnym heksanem pozostałego w nadmiarze substratu i produktów. W wyniku wprowadzenia do układu reakcyjnego bezwodnego heksanu wyodrębniła się warstwa katalizatora, którą oddzielono, dodatkowo czterokrotnie przemyto świeżą porcją bezwodnego heksanu, następnie oczyszczono ze śladowych ilości rozpuszczalnika za pomocą destylacji i suszenia pod zmniejszonym ciśnieniem. Tak przygotowany katalizator był kierowany do kolejnym cyklu reakcyjnego.

W ustalonych najkorzystniejszych warunkach reakcji pełna konwersja substratu utrzymywała się przez 4 cykle reakcyjne, z selektywnością powyżej 91% w każdym

z następujących procesów (Tabela 3.1.5.2.). W czwartym cyklu nie udało się osiągnąć selektywności przekraczającej 92,5% po upływie 120 minut. Niemniej, opracowana metoda zawrotu katalizatora umożliwiła wykonanie recyklu SIL ze względnie zadowalającą powtarzalnością i średnimi stratami katalizatora, aczkolwiek najistotniejszym aspektem wykonywanych operacji było zapewnienie możliwie maksymalnie bezwodnych warunków, tak aby nie dopuścić do dezaktywacji katalizatora na skutek absorpcji cząsteczek wody z otoczenia.

Tabela 3.1.5.2. Zawrót Ga-SIL ($\chi_{\text{Ga(OTf)}_3} = 0,33$) w reakcji cykloaddycji [3+3] 2,4-dimetylofenolu z izoprenem.

Cykl reakcyjny	Konwersja, %	Selektywność*, %	Ubytek masy katalizatora**, %
1	>99,9	93,8	-
2	>99,9	94,0	1,81
3	>99,9	92,6	14,91
4	>99,9	91,5	23,31

Warunki reakcji: 2,4-DMPH (1,4660-1,9546 g, 12-16 mmol), izopren (0,4088-0,5450 g, 6-8 mmol), 5% mol kat./mol izoprenu, 35°C, 120 min, 1000 rpm. Konwersje i selektywność określono za pomocą GC; * selektywność do produktu głównego; ** ubytek masy SIL w odniesieniu do masy początkowej

Podsumowując, Ga-SIL o $\chi_{\text{Ga(OTf)}_3} = 0,33$ okazała się bardzo aktywnym katalizatorem w modelu cykloaddycji [3+3] opartej na reakcji 2,4-dimetylofenolu z izoprenem prowadzącej do syntezy chromanu. Umożliwiając pełną konwersję w ciągu 2 godzin, z selektywnością do 2,2-dimetylo-6,8-dimetylochromanu sięgającą 93-94%, co stanowi wyższą wartość niż wcześniej opisywane w literaturze naukowej systemy katalityczne, oferujące najwyższe selektywności w zakresie od 80% do 92% [212,392] lub wymagające prowadzenia reakcji w podwyższonej temperaturze 150°C oraz przy wykorzystaniu promieniowania mikrofalowego [395].

W związku z zaprezentowanymi wynikami i zobrazowanym brakiem jednoznacznej zależności między uzyskaniem pełnej konwersji 2,4-DMPH, a tempem osiąganą selektywności można sądzić, że większy wpływ na selektywność procesu ma rodzaj i aktywność zastosowanego katalizatora, aniżeli szybkość przemiany substratów. Rezultaty przeprowadzonych eksperymentów potwierdziły, że zgodnie z oczekiwaniami zastosowanie właściwie dobranego układu katalitycznego jest głównym czynnikiem limitującym efektywność procesu cykloaddycji [3+3], co również koreluje z trendem AN opisanym w podrozdziale 3.1.3.

Podsumowując, na podstawie przeprowadzonych doświadczeń jako najkorzystniejsze spośród badanych warunków prowadzenia procesu cykloaddycji [3+3] między 2,4-dimetylofenolem, a izoprenem wybrano reakcję prowadzoną w temperaturze 35°C przy dwukrotnym nadmiarze 2,4-DMPH stanowiącym równocześnie medium reakcyjne, w obecności 5% mol katalizatora w postaci SIL o kompozycji $\chi_M(\text{OTf})_3 = 0,33$, która trwała 120 min dla układu z Ga-SIL lub 180 min dla Al-SIL.

3.1.6. Badania nad elektrochemicznymi właściwościami Al-SILs

Powszechnie uważa się, że technologie oparte o baterie litowo-jonowe, zbliżają się do granic rozwoju. Chociaż niewątpliwie świat, który obecnie znamy w znacznym stopniu opiera na nich swoje funkcjonowanie, to ich dalsze wykorzystywanie jest limitowane przez rosnące koszty metalicznego litu oraz ograniczone zasoby litowo-metaliczne. Coraz częściej źródła naukowe prognozują niedobór zasobów naturalnych w perspektywie ciągle rozwijającego się społeczeństwa oraz rosnącego zapotrzebowania na energię elektryczną i przenośne urządzenia magazynujące energię [396,397].

Równocześnie, w obecnych czasach akumulatory odgrywają kluczową rolę w strategiach zarządzania energią w Unii Europejskiej. UE postrzega rozwiązania dotyczące magazynowania energii jako niewrażliwe elementy zapewniające elastyczność sieci energetycznej i wspierające integrację energii z odnawialnych źródeł. Chociaż akumulatory litowo-jonowe są obecnie wiodącą technologią, jednakże są kosztowne i łatwopalne.

W odpowiedzi na te ograniczenia, alternatywy dla baterii litowo-jonowych, takie jak akumulatory oparte na cynku (Zn), sodzie (Na), magnezie (Mg) i glinie (Al), przyciągają ostatnimi czasy dużo uwagi [398–402]. Wśród tych opcji, baterie Na-jonowe wyróżniają się niskimi kosztami, ale ich brak niezawodności pod względem bezpieczeństwa skłania naukowców do poszukiwania innych rozwiązań. Dodatkowo, wiele alternatywnych systemów metalowo-jonowych boryka się z problemem braku kompatybilnych materiałów elektrodowych. Warto podkreślić, że glin, będący jednym z najobficiej występujących pierwiastków metalicznych w skorupie ziemskiej, charakteryzuje się potencjalną gęstością ładunku na poziomie trzech elektronów na atom, co daje obiecujące teoretyczne pojemności wynoszące 2978 mAh/g i 8034 mAh/cm³ [403], a układy Al-jonowe są uznawane za bezpieczniejsze od innych systemów metalowo-jonowych [404]. Ponadto, glin cechuje się standardowym potencjałem elektrody wynoszącym -1,66 V w odniesieniu do standardowej elektrody wodorowej (H⁺/H). Wymienione korzystne właściwości sprawiły, że ładowalne baterie glinowe (*ang. rechargeable aluminum batteries*) są postrzegane jako generacja baterii

o strategicznie przyszłościowym znaczeniu u kontekście rozwoju systemów przeznaczonych do konwersji i magazynowania energii [405].

Jak opisano w podrozdziale 2.4.1. ogólna efektywność systemów, w tym również układów Al-jonowych nie zależy wyłącznie od dobrania odpowiednich katod i anod zdolnych do interkalacji jonów Al^{3+} oraz kolektora ładunków. Istotną rolę odgrywa też zastosowany elektrolit, który umożliwiając przepływ ładunków pomiędzy elektrodami podczas ładowania i rozładowywania baterii, determinuje efektywną pracę ogniwa. Wśród często rozważanych rodzajów elektrolitów do baterii glinowo-jonowych można znaleźć płynne elektrolity jonowe oparte o ciecze jonowe, które pozwalają na odwracalne osadzanie i roztwarzanie glinu, niemniej zazwyczaj wykazują się wysoką lepkością, korozyjnością i wrażliwością na obecność wody, co ogranicza warunki ich syntezy i pracy ogniwa. Pośród przebadanych pod tym kątem ILs można wymienić układy na bazie 1-butylo-3-metyloimidazolu z chlorkiem glinu(III) [bmim]Cl/ $AlCl_3$, bis(trifluorosulfonylo)imidkiem glinu(III), $Al(NTf_2)_3$ lub triflanem glinu(III) [bmim]OTf/ $Al(OTf)_3$ [406–408].

Z kolei, pierwsze połączenie związków glinu z oligoeterami w kontekście wykorzystania ich w procesie elektrochemicznym miało miejsce w 2014 roku, kiedy to wykonano elektrodpozycję glinu z roztworu elektrolitu składającego się z $AlCl_3$ oraz eteru dimetylowego glikolu dietylenowego (G2) [409]. Badana mieszanina otrzymana w stosunku molowym 1 mol soli do 5 moli G2 pozwoliła uzyskać osad Al bez dendrytów, co ma kluczowe znaczenie w przypadku wykorzystania tego typu związków jako elektrolitów. Przeprowadzono także badania dla różnych kompozycji wybranych oligoeterów i $AlCl_3$. Badania dotyczące zastosowania G3 i G4 wykazały brak zdolności do elektroosadzania aluminium z kąpeli $AlCl_3$ -oligoeter. Jak wskazali autorzy, najprawdopodobniej wynika to ze zbyt silnych interakcji między tymi oligoeterami, a jonem Al^{3+} . Ponadto udowodniono, że tylko kąpiele z G2 umożliwiają elektroosadzanie Al prowadząc do elektrochemicznej redukcji jonów Al do jego metalicznych form [341]. Ponadto, w niedawno opublikowanej pracy pokazano, że możliwe jest wytworzenie twardej i odpornej na korozję powłoki poprzez elektroosadzanie Al z elektrolitu składającego się z $AlCl_3$ i G2 w stosunku molowym $\chi = 0,4$ [342]. W literaturze naukowej można również znaleźć informacje dotyczące komputerowych i eksperymentalnych badań roztworu triflanu glinu(III) w G2, na podstawie których stwierdzono, że przewodność jonowa osiąga maksymalną zamodelowaną wartość 25 mS/cm dla stężenia 1M $Al(OTf)_3$ w składzie elektrolitu i maleje dla innych udziałów soli glinu w mieszaninie elektrolitu. Jednakże pomiary okna elektrochemicznego wykazały odwrotne zachowanie trendu dla

różnych stężeń. W konsekwencji, dla stężenia 1M $\text{Al}(\text{OTf})_3$ w składzie elektrolitu okno elektrochemiczne osiągnęło minimalną wartość 5,5 V, dla rozcieńczonych roztworów wartość okna elektrochemicznego również była niska, około 6 V, a tylko dla wyższych frakcji soli w elektrolicie wartość wzrosła powyżej 8 V. Autorzy postulowali, że przedstawiona odwrotna zależność wynika ze słabego transportu jonów w bardziej stężonych roztworach, aniżeli z poprawy właściwości stabilności termodynamicznej badanych mieszanin [343].

W poprzednim roku, pojawiły się również doniesienia literaturowe dotyczące rezultatów wykorzystania roztworów opartych na $\text{Al}(\text{OTf})_3$ jako elektrolitów do baterii glinowo-jonowych. Obie prace skupiły się na charakterystyce właściwości elektrochemicznych rozwijanych układów, natomiast w przypadku elektrolitu zawierającego $\text{Al}(\text{OTf})_3$ w moczniku z dodatkiem N-metyloacetamidu lub etyloizopropylu sultoniu wykazano, że limit odcięcia potencjału katodowego nie powinien przekroczyć odpowiednio -1,0 V oraz -1,5 V ze względu na stabilność badanych roztworów oraz wskazano jako krytyczny punkt badań dobór odpowiedniego materiału elektrody roboczej, który wpływa na wyniki badań CV [410]. Z kolei w pracy wykorzystującej mieszaninę $\text{Al}(\text{OTf})_3$ z chlorkiem tetra-butylamoniumowym (TBAC) w G2 jako elektrolit zaprezentowano wyniki świadczące o zmniejszeniu nadpotencjału anodowego do 0,4 V dla ogniwa, które przepracowano w aż 1300 cyklach [411]. Krzywe CV zarejestrowano w układzie trójelektrodowym zawierającym platynową elektrodę pracującą oraz folię aluminiową jako elektrodę pomocniczą i pracującą, przy zastosowaniu szybkości polaryzacji 20 mV/s, a pomiary dla pełnego ogniwa baterii prowadzono w układzie typu *coin-cell* z grafitową katodą (EG500), separatorami z włókna szklanego oraz anodą z folii aluminiowej [$\text{EG500} \mid \text{Al}(\text{OTf})_3 + \text{TBAC} + \text{G2} \mid \text{Al}$] przy szybkości polaryzacji 10 mV/s.

Zaprojektowane i otrzymane w ramach niniejszej pracy solwatacyjne cieczki jonowe zawierające triflan glinu(III) i eter dimetylowy glikolu trietylenowego zostały również stworzone z myślą o potencjale do zastosowań elektrochemicznych. W ramach badań wstępnych dla wybranych kompozycji układów Al-SIL wykonałam pomiary woltamperometrii cyklicznej (CV), która jest jedną z podstawowych technik używanych do badania właściwości elektrochemicznych związków chemicznych. Pomiar elektrochemiczny woltamperometrii cyklicznej prowadziłam w naczynku elektrolitycznym, zawierającym trójelektrodowy układ pomiarowy, który składał się z platynowej elektrody pracującej (WE Pt), elektrody pomocniczej (CE) i elektrody odniesienia (RE) w postaci aluminiowego drutu (Rysunek 3.1.6.1.). Pomiary prowadzono w atmosferze argonu zapewnionej przez umiejscowienie układu w komorze rękawicowej.

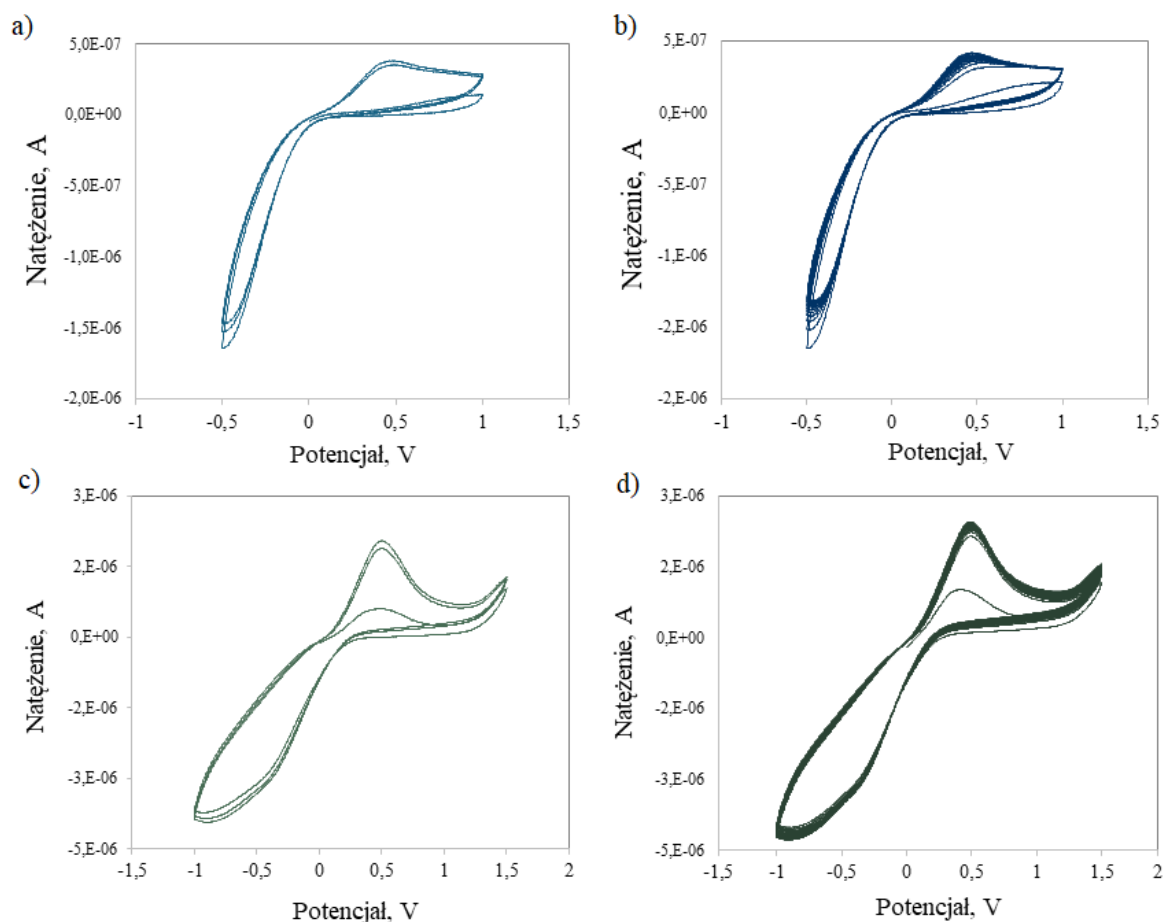


Rysunek 3.1.6.1. Trójelektrodowy układ pomiarowy do woltamperometrii cyklicznej.

Badania CV prowadzono w zakresie potencjałów od -0,5 do +1,0 V oraz od -1,0 do +1,5 V, przy zastosowaniu szybkości polaryzacji 10 mV/s. Pomiar polega na pomiarze prądu płynącego w układzie w wymiarze natężenia, co rejestrowane jest w czasie oraz funkcji przyłożonego potencjału. Przedstawione na woltamperogramach cyklicznych wykresy reprezentują odwracalne procesy redoks zachodzące w trakcie pomiaru, charakterystyczne piki obserwowane w miarę wzrostu potencjału oraz przy powrotnej zmianie polaryzacji odpowiadają odpowiednio utlenianiu anodowemu oraz procesowi redukcji.

Krzywe CV zarejestrowano dla dwóch układów Al-SIL o $\chi_{\text{Al(OTf)}_3} = 0,17$ oraz 0,09, wytypowanych jako skrajne kompozycje o akceptowalnej gęstości i lepkości do pomiarów elektrochemicznych. Pomiaru prowadzono wykonując 3 i 20 cykli, aby móc wstępnie zaobserwować charakter wykazywanych właściwości elektrochemicznych oraz arbitralnie określić stabilność i potencjał badanych systemów.

Na krzywych woltamperometrycznych zarejestrowanych dla elektrolitów w postaci Al-SIL o $\chi_{\text{Al(OTf)}_3} = 0,17$ oraz 0,09 (Rysunek 3.1.6.2.) można śledzić zachodzące w trakcie pomiarów procesy redoks.



Rysunek 3.1.6.2. Krzywe woltamperometryczne zarejestrowane dla Al-SIL o $\chi_{\text{Al(OTf)}_3} = 0,17$ w 3 cyklach (a) i 20 cyklach (b) oraz dla $\chi_{\text{Al(OTf)}_3} = 0,09$ również w 3 (c) i 20 cyklach (d).

Porównując otrzymane wyniki z woltamperogramami dostępnymi w literaturze dla roztworu triflanu glinu(III) w G2 ($\chi_{\text{Al(OTf)}_3} = 0,12$) [343] w otrzymanych i badanych Al-SILs nie zaobserwowano drastycznych zmian natężenia prądu anodowego i katodowego ani znaczących przesunięć charakterystycznych pików w trakcie pracy ogniwa, co najprawdopodobniej świadczy o niewystępowaniu pasywacji oraz braku formowania się nierozpuszczalnych produktów utleniania.

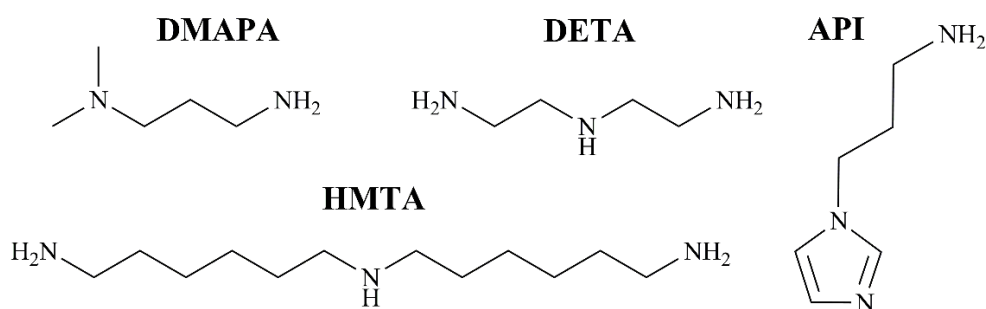
Przedstawione badania są prowadzone wspólnie z grupą badawczą prof. Douglasa MacFarlana z Uniwersytetu Monash w Australii, uznanego eksperta w dziedzinie elektrochemii wraz z dr inż. Karoliną Matuszek z jego zespołu. Uzyskane przeze mnie wyniki wstępne wskazują na duży potencjał Al-SILs. Omawiane systemy będą dalej badane pod kątem szczegółowej charakterystyki elektrochemicznej i potencjalnych zastosowań w procesach prądowych.

3.2. Synteza, właściwości i zastosowanie PILs

Tematyka realizowanej pracy doktorskiej obejmowała badania nad syntezą i zastosowaniem katalizatorów kwasowych w postaci cieczy jonowych. Zagadnienia opisywane w niniejszej dysertacji uporządkowałam dzieląc je na dwa główne obszary, otrzymywanie i wykorzystanie kwasowych cieczy jonowych o charakterze kwasów Lewisa zawarte w rozdziale 3.1. oraz kwasowych cieczy jonowych typu Brønsteda. Podstawowe informacje związane z protycznymi cieczami jonowymi umieściłam w części literaturowej (Rozdział 2.3), w podrozdziale 2.3.2 poświęconym PILs bazującym na kwasie siarkowym omówiłam dodatkowo podstawową charakterystykę wodorosiarczanowych cieczy jonowych.

W ramach badań wchodzących w skład mojego doktoratu podjęłam się określenia kwasowości i wykorzystania w reakcji estryfikacji nowych wodorosiarczanowych cieczy jonowych opisanych w zespole prof. Chrobok przez dr inż. Alinę Brzęczek-Szafran [412].

Nowe układy katalityczne w postaci kwasowych cieczy jonowych zostały oparte o kombinację różnych stosunków molowych kwasu siarkowego(VI) z diaminami takimi jak 3-dimetyloamino-1-propyloamina (DMAPA), 1-(3-aminopropylo)imidazol (API) oraz triaminami takimi jak dietylenotriamina (DETA) i bis(heksametylo)triamina (HMTA) (Schemat 3.2.1.). Ich synteza, właściwości fizykochemiczne i charakterystyka zostały opisane przez innych członków zespołu badawczego, natomiast moim zadaniem było zbadanie kwasowości i zastosowania nowych cieczy jonowych. Wyniki tych badań zostały opisane w pracy pt. „*Protic ionic liquids from di- or triamines: even cheaper Brønsted acidic catalysts*” przez zespół, którego byłam członkiem [412].



Schemat 3.2.1. Struktury diamin i triamin, prekursorów PILs.

Nowa generacja wysoce kwasowych protycznych cieczy jonowych bazuje na wymienionych di- i triaminach ze względu na możliwość wprowadzenia do struktury wyższych stosunków molowych kwasu siarkowego(VI), którego ilość jest zależna od struktury aminy, co prowadzi do wytworzenia odpowiednio di- lub trikationowych ILs. Tak jak opisywano

w podrozdziale 2.3.2 wodorosiarczanowe cieczy jonowe charakteryzują się złożonymi formami anionów, które tworzą się w zależności od zastosowanego udziału molowego H_2SO_4 w kompozycji IL. Według tego, dla typowych monoamin jak trietyloaminy (TEA) zastosowanie $\chi_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,50$ jest równoznaczne z wykorzystaniem równomolowych ilości kwasu i aminy, natomiast dwukrotny nadmiar molowy kwasu do aminy (stosunek molowy 2:1) reprezentuje $\chi_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,67$, a $\chi_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,75$ odpowiada trzykrotnemu nadmiarowi kwasu względem zasady i odnosi się do stosunku molowego H_2SO_4 do aminy, 3:1. Podążając tą metodologią, w przypadku diamin oraz triamin, aby sprotonować wszystkie grupy aminowe w cząsteczce aminy i wytworzyć struktury anionowe jak w przypadku monoamin, konieczne jest rozpatrywanie udziału molowego kwasu siarkowego(VI) w stosunku do grupy aminowej w strukturze aminy. Tak więc zastosowanie $\chi_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,50$ w odniesieniu do ugrupowania aminowego dla diamin reprezentuje stosunek molowy H_2SO_4 do diaminy równy 2:1, a dla triamin jest to stosunek molowy 3:1 dla H_2SO_4 do triaminy. Analogicznie, gdy rozpatrujemy dwukrotny nadmiar molowy kwasu siarkowego(VI), czyli zachowanie układu $\chi_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,67$ względem grup aminowych, stosunek molowy H_2SO_4 do diaminy jest równy 4:1, a H_2SO_4 do triaminy wynosi 6:1, ponieważ zawierają one odpowiednio dwie i trzy grupy aminowe w strukturze cząsteczki aminy. Tak też dla trzykrotnego nadmiaru kwasu i $\chi_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,75$, zastosowano stosunek molowy H_2SO_4 do diaminy wynoszący 6:1, a dla H_2SO_4 do triaminy 9:1.

Zaprojektowanie protycznych cieczy jonowych z bardzo wysokim nadmiarem molowym kwasu siarkowego w porównaniu do aminy doprowadziło do znaczącego obniżenia kosztów. Synteza ILs o takich kompozycjach prowadzi do powstania układów zawierających bardzo wysoki procent wagowy kwasu siarkowego(VI) w strukturze cieczy jonowej, co przekłada się na znaczące zmniejszenie kosztów wytworzenia opisywanych systemów, ponieważ cena kwasu obniża jednostkowy koszt produkcji IL, biorąc pod uwagę mały udział ceny aminy wynikający ze struktury prezentowanych wodorosiarczanowych ILs. Dla porównania, dostępne literaturowo kalkulacje wyceny z 2014 roku, otrzymania wodorosiarczanu trietyloamoniowego $[\text{TEA}][\text{HSO}_4]$ oszacowano na 1,24 \$/kg, a wodorosiarczanu 1-metyloimidazoliowego $[\text{mim}][\text{HSO}_4]$ na cenę 2,96 \$/kg, co w przypadku tańszej ILs oscylowało poniżej kosztów klasycznych rozpuszczalników takich jak aceton czy octan etylu (1,3-1,4 \$/kg) [242]. Dokładniejszej kalkulacji dokonano w 2020 roku, według zespołu Baaquela prawdziwy koszt $[\text{TEA}][\text{HSO}_4]$ wynosił wówczas 0,78 \$/kg, a cena $[\text{mim}][\text{HSO}_4]$ była równa 1,46 \$/kg [257]. Wymienione analizy przeprowadzono modelując przeskalowanie wielkości produkcji, natomiast w publikacji z 2021 roku dokonano

szacunkowego określenia kosztu produkcji wodorosiarczanowych cieczy jonowych na bazie diamin i triamin uwzględniając laboratoryjną skalę syntezy [412]. Tak też laboratoryjny koszt produkcji [TEA][(HSO₄)(H₂SO₄)₂] wyniósł 42,9 \$/kg, a [mim][(HSO₄)(H₂SO₄)₂] stanowił 67,2 \$/kg. Obliczone ceny odnosiły się do układów z potrójnym nadmiarem kwasu siarkowego(VI) w odniesieniu do aminy, tak aby zobrazować zależność między kosztami syntezy PILs na bazie monoamin do kalkulacji dla diamin i triamin, których ceny oszacowano na 21,0 \$/kg dla DMAPA-PIL, 24,6 \$/kg dla DETA-PIL i 51,2 \$/kg dla HMTA-PIL, w kompozycjach $\chi_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,75$.

3.2.1. Synteza i wyznaczenie kwasowości otrzymanych PILs

Pierwszy etap badań stanowiła synteza wodorosiarczanowych cieczy jonowych opartych o wybrane diaminy i triaminy, w zakresie kompozycji $\chi_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,50, 0,67$ i $0,75$ (Tabela 3.2.1.1.). Wszystkie ciecze jonowe przygotowałam w prostej, jednoetapowej syntezie, bez użycia rozpuszczalnika, z wykorzystaniem łaźni lodowej do odbioru ciepła, wynikającego z egzotermicznego charakteru reakcji pomiędzy kwasem, a aminą. Substraty należało mieszać ze sobą powoli, zachowując w większości przypadków odwrotną kolejność łączenia polegającą na wkropleniu aminy do kwasu, ponieważ odwrotna procedura dodawania kwasu do aminy wpływała na ciemniejszą barwę syntezowanych ILs. Doświadczalnie potwierdzono, że ciecze jonowe otrzymywane przez wprowadzenie aminy do kwasu były jaśniejsze oraz bardziej jednorodne, ze względu na dodatkowy efekt rozpuszczania powstających początkowo stałych monopodstawionych ILs w nadmiarze kwasu. Jedynie w przypadku HMTA konieczne było wcześniejsze stopienie aminy (temperatura topnienia ok. 33°C) przed precyzyjnym wkropleniem jej do kwasu. Kolejno, uzyskane po zmieszaniu reagentów mieszaniny podgrzewano do temperatury 80-85°C i homogenizowano, aż do otrzymania jednorodnych cieczy. W ostatnim etapie syntezy ILs po ochłodzeniu do temperatury pokojowej suszono na linii próżniowej (< 1 mbar) w temperaturze 60-70°C przez 6-12 godzin. Wszystkie PILs, z wyjątkiem DETA (3:1) i HMTA (3:1), były ciekłe w temperaturze pokojowej. Strukturę ciekłych PILs potwierdzono za pomocą spektroskopii ¹H NMR, wykonując pomiary dla ciekłych próbek, które naważyłam w komorze rękawicowej, bez dostępu wody i tlenu, z dodatkiem wzorca zewnętrznego jako *d*₆-DMSO zatopionego w kapilarach.

W Tabeli 3.2.1.1. przedstawiłam szczegółowe zestawienie postaci fizycznej otrzymanych wodorosiarczanowych cieczy jonowych o zróżnicowanym zabarwieniu w zależności od udziału molowego kwasu siarkowego(VI) w kompozycji układu.

Tabela 3.2.1.1. Porównanie stanu fizycznego otrzymanych PILs w zależności od udziału molowego kwasu siarkowego(VI) w strukturze cieczy jonowych.

Amina	χ H ₂ SO ₄	Stosunek molowy H ₂ SO ₄ :aminy	Stan fizyczny
DMAPA	0,50	2:1	Bardzo lepka ciecz o jasnożółtym odcieniu
	0,67	4:1	Lepka, bezbarwna ciecz
	0,75	6:1	Lepka, bezbarwna ciecz
API	0,50	2:1	Bardzo lepka ciecz o bursztynowym kolorze
	0,67	4:1	Lepka ciecz o jasnobrązowym kolorze
	0,75	6:1	Lepka ciecz o jasnobrązowym kolorze
DETA	0,50	3:1	Ciało stałe o jasnobrązowym odcieniu
	0,67	6:1	Lepka, bezbarwna ciecz
	0,75	9:1	Lepka, bezbarwna ciecz
HMTA	0,50	3:1	Ciało stałe o ciemnobrązowym kolorze
	0,67	6:1	Lepka ciecz o ciemnobrązowym kolorze
	0,75	9:1	Lepka ciecz o ciemnobrązowym kolorze

Następnie określiłam kwasowość zsyntezowanych wodorosiarczanowych cieczy jonowych, które były cieczami w temperaturze pokojowej, postępując według prezentowanej już w niniejszej pracy metody wyznaczenia liczb akceptorowych Gutmanna (Podrozdział 3.1.3.). Zsyntezowane PILs wysuszyłam na linii próżniowej do stałej zawartości wody (< 1,8%). Tak jak opisałam poprzednio, przyjęta procedura pomiarowa obejmuje przygotowanie próbek w warunkach atmosfery ochronnej suchego gazu inertnego, wobec czego adekwatne naważenia wykonałam korzystając z komory rękawicowej wypełnionej argonem. Dla każdego układu ILs o odpowiedniej kompozycji aminy i kwasu siarkowego(VI), określonego molowym nadmiarem kwasu w stosunku do cząsteczki aminy, przygotowałam po trzy próbki w ilości 1 g IL w probówkach NMR, do których dodałam kolejno 1% wag., 2% wag. i 3% wag. tlenku trietylofosfiny (TEPO względem masy próbki PIL) oraz wprowadziłam wzorzec będący deuterowanym 85% roztworem kwasu fosforowego(V) w D₂O, który wcześniej zatopiłam w szklanych kapilarach. Po całkowitym rozpuszczeniu TEPO w IL zarejestrowałam widma ³¹P NMR, a zaobserwowane przesunięcie chemiczne dla każdego układu stężeń PIL-TEPO pozwoliły wyliczyć wartości AN dla otrzymanych do badań protycznych cieczy jonowych, co przedstawiono w Tabeli 3.2.1.2.

Tabela 3.2.1.2. Zestawienie obliczonych wartości AN dla otrzymanych PILs w zależności od $\chi_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ w kompozycji układu.

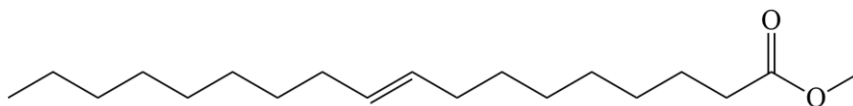
Amina	$\chi_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	Stosunek molowy H_2SO_4 :aminy	AN
DMAPA	0,50	2:1	112,6
	0,67	4:1	122,8
	0,75	6:1	125,1
API	0,50	2:1	110,5
	0,67	4:1	121,6
	0,75	6:1	124,4
DETA	0,50	3:1	-
	0,67	6:1	124,4
	0,75	9:1	125,7
HMTA	0,50	3:1	-
	0,67	6:1	120,3
	0,75	9:1	123,7

Przeprowadzone badania ujawniły, że wodorosiarczanowe ciecze jonowe oparte o diaminy i triaminy charakteryzują się bardzo wysokimi wartościami liczb akceptorowych. Wysoką kwasowością odznaczały się nie tylko układy o najwyższym udziale kwasu siarkowego(VI) w strukturze IL, ale również te zawierające równomolowe ilości H_2SO_4 w stosunku do każdej grupy aminowej ($\chi_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,50$), reprezentowane przez AN = 112,6 i 110,5 odpowiednio dla DMAPA (2:1) i API (2:1) przewyższając jednocześnie AN dla CF_3COOH równą 105,5. Z kolei, analogiczne systemy oparte o monoaminy w kompozycjach $\chi_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,50$ wykazują łagodniejszą kwasowość, taką jak AN = 73,3 dla mieszaniny na bazie 1-metyloimidazolu [204]. Ponadto, dla ILs opartych na diaminach i triaminach przy $\chi_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,67$, wartości AN mieściły się w zakresie 120-124, co jest wynikiem porównywalnym z kwasowością ILs na podstawie monoamin przy $\chi_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,75$, jak AN = 121,0 oraz 120,7, odpowiednio dla ILs z trietyloaminy i 1-metyloimidazolu [204]. Dodatkowo, nowe PILs zawierające $\chi_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,75$ umożliwiły osiągnięcie wartości AN od 124 do 126, zbliżając się mocą do kwasu metanosulfonowego (AN = 129,1) [203]. Wyniki te dowodzą, że kwasowość ILs opartych na kwasie siarkowym(VI) i diaminach lub triaminach można precyzyjnie modyfikować, zmieniając zasadę i zawartość udziału H_2SO_4 .

Warto nadmienić, że niektóre kwasowe ciecze jonowe typu Brønsteda charakteryzują się specyficznym zachowaniem fazowym, które w określonych środowiskach reakcyjnych pozwala im tworzyć oddzielną fazę absorbującą wodę, ułatwiając zarówno przesunięcie równowagi reakcji odwracalnych w kierunku tworzenia produktu, jak i jego oczyszczenie. Taki unikalny dwufazowy system reakcyjny przyczynia się do projektowania bardziej ekologicznych i przyjaznych dla środowiska metodologii, gdzie redukowane są dodatkowe operacje jednostkowe dedykowane oczyszczaniu produktu. W szczególności uwagę zwraca się na protyczne ciecze jonowe, powstające w wyniku taniej i prostej reakcji kwas-zasada [243,245]. Biorąc pod uwagę, że ciecze jonowe o charakterze kwasów Brønsteda o wysokiej kwasowości zapewniają znakomitą aktywność katalityczną i łatwe wydzielenie produktu z mieszaniny poreakcyjnej, co wykazano wielokrotnie, szczególnie w reakcjach estryfikacji [204,248–251,413], prezentowane systemy postawiłam wykorzystać w roli katalizatorów w syntezie wysokospecjalistycznych estrów.

3.2.2. Badania nad zastosowaniem PILs w reakcji estryfikacji kwasu oleinowego

Oleinian metylu (OM) jest produktem estryfikacji kwasu oleinowego (OA) należącego do nienasyconych kwasów tłuszczowych (FA), z metanolem (MeOH). Powstający ester metylowy kwasu oleinowego (Schemat 3.2.2.1) jest składnikiem mieszaniny estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME), które wykorzystuje się do produkcji biodiesla stanowiącego komponent oleju napędowego lub samodzielne paliwo [414–416]. Podobnie jak większość estrów, OM może być również stosowany w przemyśle kosmetycznym i farmaceutycznym, natomiast w syntezach chemicznych może pełnić funkcję rozpuszczalnika albo prekursora do bardziej wyspecjalizowanych produktów, np. środków powierzchniowo czynnych [417–419].



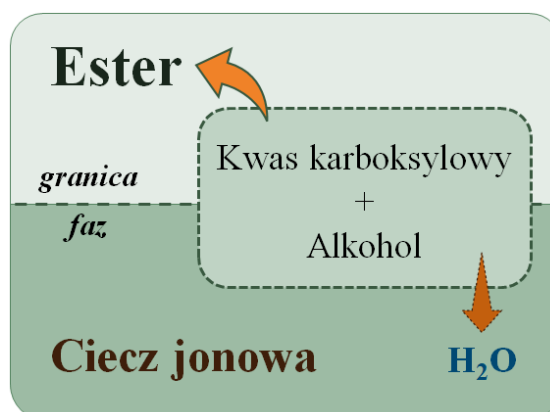
Schemat 3.2.2.1. Struktura oleinianu metylu.

Reakcja estryfikacji przebiega z wydzieleniem cząsteczki wody jako produktu ubocznego oraz jest reakcją równowagową i odwracalną. Z tego względu tradycyjny sposób prowadzenia procesu przy zastosowaniu np. kwasu siarkowego(VI) jako katalizatora przemiany jest ograniczony stanem równowagi reakcji, a przesunięcie równowagi w kierunku tworzenia się produktów można realizować stosując nadmiar jednego z substratów lub odbiór

jednego z powstających produktów. Przemysłowo, w zależności od temperatury wrzenia poszczególnych składników jako formę odbioru wyróżnia się [420]:

- destylację estru razem z alkoholem – jeśli ester wrze w niższej temperaturze niż woda,
- destylację mieszaniny azeotropowej obu produktów – jeśli ester i woda mają zbliżone temperatury wrzenia,
- destylując mieszaniny azeotropowej wody i alkoholu – jeśli ester wrze w wyższej temperaturze niż woda.

Natomiast w przypadku zastosowania wodorosiarczanowych cieczy jonowych działają one jako katalizatory homogeniczne, które umożliwiają wiązanie cząsteczek wody *in situ* w trakcie estryfikacji, dodatkowo tworzą układ dwufazowy, w którym najczęściej oddzielną fazę stanowi IL z reagentami, a powstający ester znajduje się w odrębnej fazie (Schemat 3.2.2.2.). Zdolność PILs na bazie kwasu siarkowego(VI) do pochłaniania wody pozwala przesunąć równowagę reakcji i umożliwia proste oraz sprawne odebranie estru po zakończeniu procesu.



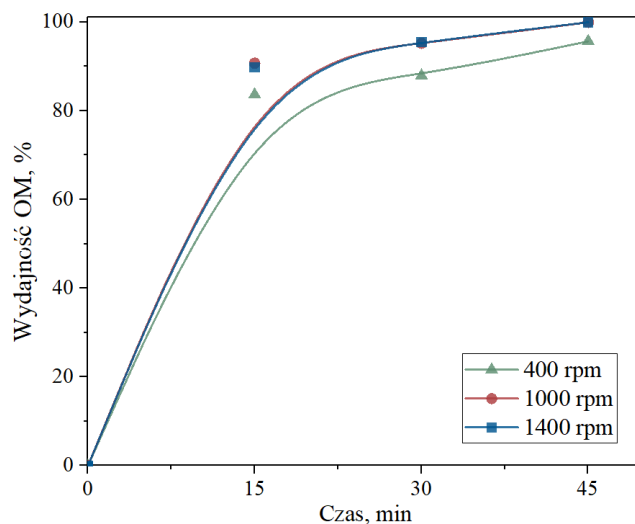
Schemat 3.2.2.2. Ideowy schemat dwufazowego układu reakcyjnego w estryfikacji z PILs.

Poglądowy schemat przedstawia uproszczoną zasadę działania PILs na przesunięcie równowagi, natomiast w warunkach rzeczywistych zachodzą dynamiczne zmiany w rozpuszczalności poszczególnych komponentów wraz z postępem reakcji. Biorąc pod uwagę charakterystykę powstającego w trakcie reakcji dwufazowego układu reakcyjnego, aby zminimalizować błąd pomiaru, przebiegi reakcji wykonałam z niezależnych punktów pomiarowych, prowadząc każdą reakcję oddzielnie. Tak więc reakcje prowadziłam przez określony czas odpowiadający danemu punktowi pomiarowemu, a po upływie ustalonego czasu do mieszaniny reakcyjnej dodawałam porcję heksanu, aby wyekstrahować *in situ* ewentualne pozostałości estru z fazy substratów i IL. Kolejno do fazy heksanu zawierającej ester

naważałam wzorca wewnętrznego w postaci dekanu, a wydajność reakcji kontrolowałam za pomocą chromatografii gazowej.

Do pierwszych prób laboratoryjnych wytypowałam układy zawierające największy masowy udział kwasu siarkowego(VI) w IL, czyli te oparte o triaminy (HMTA i DETA) w stosunku molowym 9:1. Zaskakująco, przeprowadzone eksperymenty ujawniły, że PILs na bazie DETA nie miesza się z metanolem, a z mieszaniny wyodrębnia się dodatkowa faza, co znacząco utrudnia prowadzenie reakcji i nie promuje skutecznie modelowego wariantu estryfikacji. W związku z tym, w reakcji estryfikacji kwasu oleinowego z metanolem nie wykorzystywałam systemów opartych o DETA. Podstawowe badania przeprowadziłam dla wodorosiarczanowej cieczy jonowej na bazie bis(heksametylo)triaminy w stosunku molowym H_2SO_4 do HMTA równym 9:1, co reprezentuje $\chi_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,75$ i odpowiada wzorowi $[\text{HMTA}][(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{SO}_4)_2]_3$, a jako jego skrótowe oznaczenie przyjąłam HMTA (9:1).

Uwzględniając dwufazowość układu reakcyjnego, wynikającą z postępu reakcji, jednym z pierwszych parametrów, który dobrałam eksperymentalnie była intensywność mieszania zapewniająca przebieg reakcji w obszarze kinetycznym. Na podstawie wykresu ujętego na Rysunku 3.2.2.3. jednoznacznie można stwierdzić, że prowadzenie reakcji przy prędkości obrotowej równej 400 rpm jest nieefektywne i najprawdopodobniej postęp reakcji zależy od szybkości transportu reagentów pomiędzy fazami układu oraz przebiega w obszarze dyfuzyjnym.

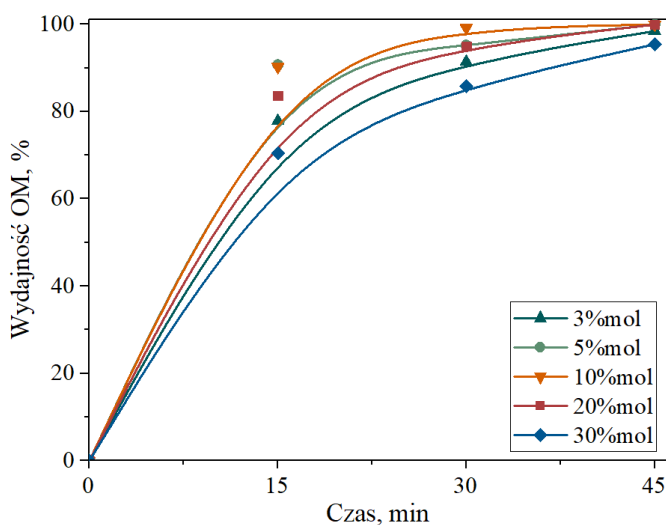


Rysunek 3.2.2.3. Wpływ różnych prędkości mieszania na postęp reakcji estryfikacji kwasu oleinowego metanolem w obecności katalizatora HMTA (9:1).

Warunki reakcji: stosunek molowy OA:MeOH = 1:10 (OA 1,00 g, 3,19 mmol; MeOH 1,02 g, 31,90 mmol), 5% mol kat./mol OA, 60°C. Wydajność OM określono za pomocą GC.

Natomiast zastosowanie intensywności mieszania wynoszącej 1000 i 1400 rpm przy zachowaniu stałych pozostałych warunków procesu wskazuje, że proces prowadzono w obszarze kinetycznym, a szybkości reakcji nie były ograniczone dyfuzją. Z tego powodu, do dalszych badań wytypowałam częstotliwość mieszania wynoszącą 1000 rpm.

Następnie sprawdziłam jak ilość zastosowanego katalizatora w postaci PILs wpływa na postęp syntezy oleinianu metylu (Rysunek 3.2.2.4.). Wobec czego zbadalam ilość HMTA (9:1) w zakresie od 3 do 30 % molowych w odniesieniu do ilości użytego kwasu oleinowego. Zastosowanie 3 % mol, 5 % mol, 10 % mol i 20 % mol cieczy jonowej pozwala osiągnąć >99,9 % wydajności oleinianu metylu, różni je natomiast czas potrzebny do uzyskania tej wartości. W tym miejscu warto nadmienić, że dla porównania rezultatów PILs przetestowano również zastosowanie stężonego kwasu siarkowego(VI) w ilości 10% mol w analogicznym układzie reakcyjnym, osiągając jedynie wydajność na poziomie 88,1% po 30 minutach prowadzenia reakcji. Z uwagi na ekonomikę procesu należałoby dogłębniej przeanalizować zasadność stosowania mniejszych ilości katalizatora i dłuższego czasu prowadzenia reakcji w porównaniu do korzyści wynikających ze skrócenia czasu reakcji na rzecz wykorzystywania większej ilości cieczy jonowej.



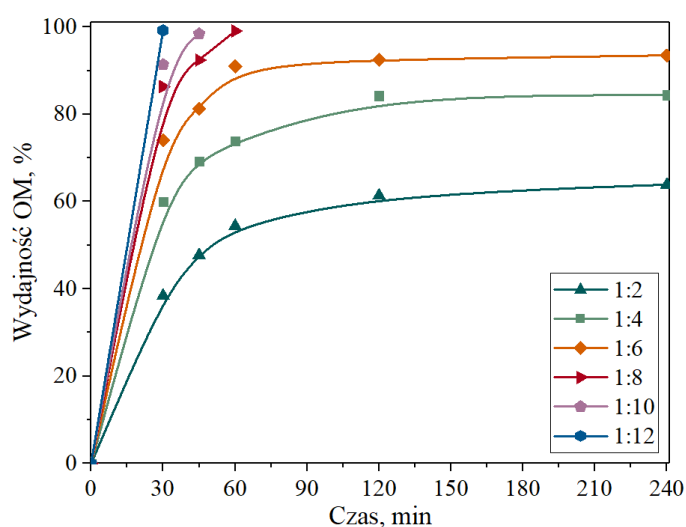
Rysunek 3.2.2.4. Wpływ ilości HMTA (9:1) na postęp reakcji estryfikacji kwasu oleinowego metanolem.

Warunki reakcji: stosunek molowy OA:MeOH = 1:10 (OA 1,00 g, 3,19 mmol; MeOH 1,02 g, 31,90 mmol), 60°C, 1000 rpm. Wydajność OM określono za pomocą GC.

Stosując 30 % mol katalizatora zaobserwowałam znacznie niższą szybkość reakcji, która poza nie osiągnięciem zadowalającej wydajności OM w ciągu 45 minut, po 30 minutach dała zaledwie 70,4% wydajności estru, podczas gdy w tym czasie 10% mol PIL umożliwiło uzyskanie 99,1% wydajności OM. W reakcjach z największym udziałem katalizatora można by przypuszczać, że zastosowane stężenie metanolu jest niewystarczające dla optymalnej kinetyki procesu, aczkolwiek we wszystkich reakcjach z najwyższą ilością katalizatora zaobserwowałam trudności w mieszaniu spowodowane zbyt dużą objętością lepkiej i gęstej fazy cieczy jonowej w porównaniu do objętości drugiej fazy, co najprawdopodobniej utrudniało również wymianę masy pomiędzy fazami. Zmniejszenie ilość katalizatora z 5% mol do 3% mol poskutkowało niewielkim spadkiem wydajności reakcji, co może być związane z niewystarczającą ilością PIL, która jest niezbędna do zaabsorbowania wody powstającej w estryfikacji, aniżeli ze zbyt małą ilością kwasowego katalizatora. Niemniej jednak, przy wykorzystaniu załadowania 5% mol HMTA (9:1) wydajność OM była bardzo zbliżona do tej otrzymanej przy 10% mol. Ze względu na dwufazowy układ reakcyjny, w którym ciecz jonowa oprócz pełnienia funkcji katalizatora działa również jako faza pochłaniająca wodę istotne jest, aby dobrać najkorzystniejszą ilość, umożliwiającą największą efektywność syntezy. Rozważając aspekty ekonomiczne, takie jak czas i jednostkowy koszt katalizatora na pojedynczy cykl reakcyjny, jako najkorzystniejszą spośród badanych wytypowałam ilość 5% mol PIL przeliczonej na ilość moli OA.

Równowagowość reakcji estryfikacji sprawia, że zastosowanie stechiometrycznych ilości substratów prowadzi do ustalenia się stanu równowagi, a uzyskanie pełnej konwersji reagentów jest niemożliwe. Przesunięcie równowagi w kierunku tworzenia produktów można intensyfikować na kilka sposobów, natomiast w estryfikacji najczęściej stosuje się nadmiar bardziej opłacalnego z substratów oraz odbiór jednego z produktów. Badany układ reakcyjny pozwala na przesunięcie punktu równowagowego zarówno w związku z obecnością dwufazowości oraz dzięki zastosowanemu nadmiarowi alkoholu w stosunku do kwasu tłuszczowego. W przypadku badanego katalizatora i wytypowanych dotychczas warunków reakcji, zastosowanie równomolowego stosunku OA:MeOH po 5 godzinach prowadzenia procesu pozwoliło osiągnąć OM z 61,4% wydajnością. Wykorzystanie dwukrotnego nadmiaru alkoholu znacząco przyspiesza reakcję, dając z kolei 41,8% wydajności OM po 30 minutach trwania procesu. W ramach badań określiłam wpływ stosunku molowego reagentów w zakresie od 1:4 do 1:12, kwasu oleinowego do metanolu, na postęp reakcji estryfikacji (Rysunek 3.2.2.5.). Zwiększenie udziału metanolu do stosunku 1:12 poskutkowało pełną konwersją

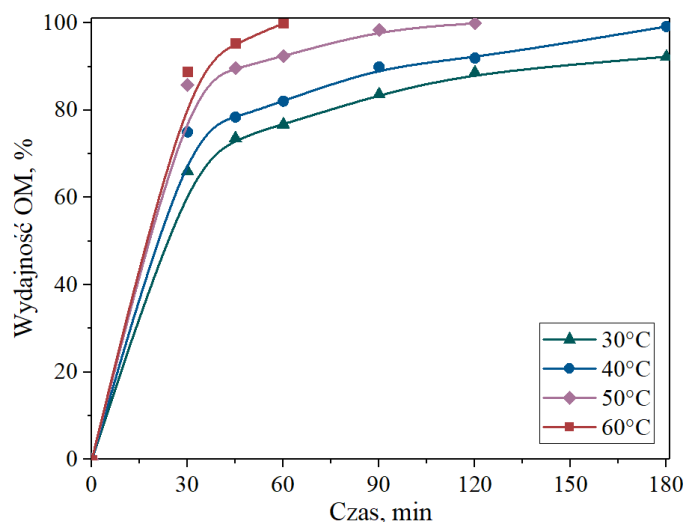
substratu po zaledwie 30 minutach. Jak wynika z danych, najbardziej znaczącą poprawę odnotowano przy zwiększeniu nadmiaru metanolu ze stosunku 1:6 do 1:8, dlatego też stosunek 1:8 został zastosowany we wszystkich dalszych eksperymentach. Uzasadniając swój wybór chciałabym zwrócić uwagę, że korzyści wynikające ze skrócenia czasu reakcji do 30 minut nie rekompensują kosztów stosowania dwunastokrotnego nadmiaru alkoholu w jednostkowym cyklu reakcyjnym szczególnie, że produkt można otrzymać ze 100% wydajnością wydłużając czas prowadzenia procesu do 60 minut, podczas gdy pozwala to zmniejszyć ilość wykorzystywanego alkoholu aż o 1/3. Mniejsza ilość alkoholu użytego w nadmiarze generuje również niższe koszty regeneracji katalizatora po procesie oraz zawrotu oddzielonego metanolu, ponadto zwiększa to wydajność procesu z jednostki objętości reaktora w przypadku prowadzenia go w sposób okresowy lub półokresowy.



Rysunek 3.2.2.5. Wpływ stosunku molowego substratów na postęp reakcji estryfikacji kwasu oleinowego metanolem.

Warunki reakcji: OA (1,00 g, 3,19 mmol), 5% mol HMTA (9:1)/mol OA, 60°C, 1000 rpm. Wydajność OM określono za pomocą GC.

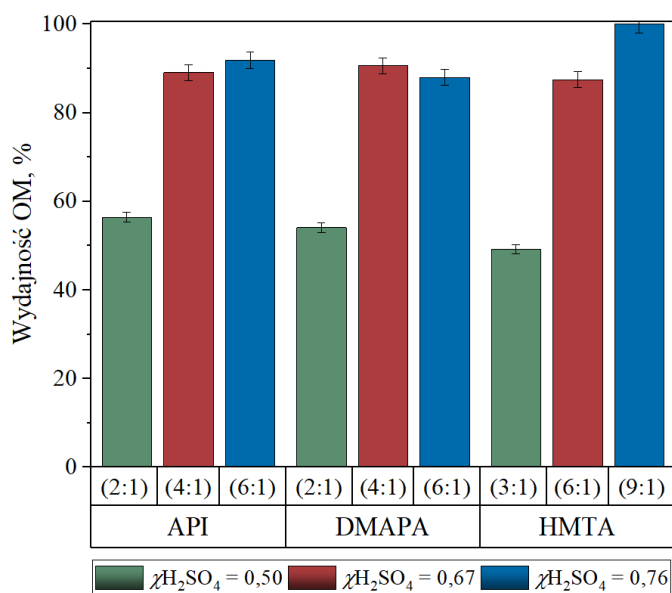
Wpływ temperatury prowadzenia reakcji sprawdziłam w zakresie od 30 do 60°C (Rysunek 3.2.2.6.). Pomimo, że według literatury często stosuje się wyższe temperatury procesu estryfikacji kwasu oleinowego metanolem rzędu 70-130°C (Tabela 3.2.2.1.), to przez wzgląd na fazowość układu nie stosowałam temperatury, która przekraczałaby temperaturę wrzenia metanolu wynoszącą 64,7°C. Jak wynika z przedstawionych danych, chociaż obniżenie temperatury niekorzystnie wpłynęło na szybkość reakcji, to można było ją przeprowadzić nawet w bardzo łagodnych warunkach (30-40°C), osiągając wyniki oscylujące na poziomie wydajności OM 92-99% przy trzykrotnym wydłużeniu czasu reakcji (do 180 min).



Rysunek 3.2.2.6. Wpływ temperatury na postęp reakcji estryfikacji kwasu oleinowego metanolem.

Warunki reakcji: stosunek molowy OA:MeOH = 1:8 (OA 1,00 g, 3,19 mmol; MeOH 0,82 g, 25,55 mmol), 5% mol HMTA (9:1)/mol OA, 1000 rpm. Wydajność OM określono za pomocą GC.

Wybrane na podstawie przeprowadzonych eksperymentów korzystne parametry reakcji kwasu oleinowego z metanolem posłużyły w dalszej części do sprawdzenia i porównania aktywności pozostałych zsyntezowanych wodorosiarczanowych cieczy jonowych (Rysunek 3.2.2.7.), z wyjątkiem układów opartych na DETA, co opisano na początku rozdziału.



Rysunek 3.2.2.7. Porównanie aktywności katalitycznej wodorosiarczanowych ILs opartych o HMTA, API i DMAPA w reakcji estryfikacji kwasu oleinowego metanolem.

Warunki reakcji: stosunek molowy OA:MeOH = 1:8 (OA 1,00 g, 3,19 mmol; MeOH 0,82 g, 25,55 mmol), 5% mol PIL/mol OA, 60°C, 60 min, 1000 rpm. Wydajność OM określono za pomocą GC.

Najwyższą aktywność spośród zbadanych PILs wykazała HMTA (9:1), natomiast wysokie wydajności estru w zakresie 87,5-91,8% otrzymałam również dla układów zawierających $\chi_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,75$ i $0,67$, czyli HMTA (6:1), DMAPA (6:1) i (4:1) oraz API (6:1) i (4:1). PILs o składzie $\chi_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,50$ okazały się znacznie mniej efektywnymi katalizatorami, a wydajność oleinianu metylu oscylowała pomiędzy 49,2-56,4%.

Zaobserwowany trend względnie koreluje zarówno z hipotezą, że aktywność układów zależy w dużej mierze od zawartości kwasu siarkowego(VI) oraz z trendem wyznaczonej kwasowości dla otrzymanych układów, gdzie ILs o równomolowym stosunku H_2SO_4 do grup aminowych charakteryzują się niższymi wartościami AN (Tabela 3.2.1.2.). Pomimo, że wartość AN dla HMTA (9:1) nie osiąga najwyższej wartości w odniesieniu do pozostałych testowanych systemów, to wciąż jest jedną z najwyższych, ponadto w przypadku dwufazowego układu reakcyjnego dodatkowy element stanowią właściwości fizykochemiczne ILs i ich zdolność do skutecznego pochłaniania wody do fazy cieczy jonowej oraz jak najlepszego rozdziału z estrem.

Tabela 3.2.2.1. Porównanie aktywności katalitycznej otrzymanych PILs z innymi cieczami jonowymi w estryfikacji kwasu oleinowego metanolem.

Lp.	Katalizator	Ilość IL, % mas. (*% mol)	Czas, h	Stosunek molewy OA:MeOH	Temperatura, °C	Wydajność, %	Lit.
1.	[BHSO ₃ mim][HSO ₄]	10	4	1:4	130	97,7	[421]
2.	[(N(CH ₂) ₄ SO ₃ H)mim][CF ₃ SO ₃]	0,5*	6	1:4	80	80,0	[422]
3.	[(N(CH ₂) ₃ SO ₃ H) ₂ mim][HSO ₄]	6	5	1:4	80	93,0	[423]
4.	[TMEDAPS][HSO ₄]	20*	6	1:1,8	70	95,0	[424]
5.	[EDA-PS][P-TSA]	3	1,8	1:13	70	97,6	[425]
6.	[bmim][HSO ₄]	100,4	5,2	1:9	87	80,4	[426]
7.	[mim][HSO ₄]	15	8	1:15	110	95,3	[427]
8.	[TTMPP-PS][CF ₃ SO ₃]	4	3	1:12	70	92,9	[428]
9.	[C ₃ (mim) ₂][HSO ₄] ₂	2,8	3	1:6	60	95,0	[429]
10.	[ProH][CF ₃ SO ₃]	15	2	1:18	71	98,9	[430]
11.	API (6:1)	12,6 (5*)	1	1:8	60	91,8	
12.	DMAPA (6:1)	12,2 (5*)	1	1:8	60	90,6	[412]
13.	HMTA (9:1)	19,4 (5*)	1	1:8	60	>99,9	

W kolejnym kroku podjęłam próby odzysku i zawrotu katalizatora w celu określenia stabilności katalitycznej wytypowanej cieczy jonowej HMTA (9:1) jako najaktywniejszej w reakcji modelowej w badanym zakresie parametrów. Aby lepiej zobrazować możliwość wydzielenia i regeneracji katalizatora, reakcje przeprowadziłam w większej skali, zwiększając ilość stosowanego kwasu oleinowego i odpowiednio pozostałych składników 20-krotnie w stosunku do standardowej procedury. Po zakończeniu estryfikacji wyodrębnione fazy rozdzielałam przy wykorzystaniu rozdzielnika. Kolbę przemywałam dwukrotnie 10 ml heksanu i każdą z porcji dodawałam do oddzielonej fazy zawierającej ester. Fazę cieczy jonowej ekstrahowałam trzykrotnie 10 ml heksanu i ponownie każdą z porcji po ekstrakcji dodawałam do roztworu zawierającego produkt, który następnie analizowałam za pomocą GC. Bardzo dokładnie oddzieloną warstwę katalizatora kierowałam kolejno na wyparkę rotacyjną, aby odparować pozostały w mieszaninie metanol, ewentualne śladowe ilości heksanu oraz część wody. Następnie PIL suszyłam na linii próżniowej, w temperaturze łaźni olejowej równej 80°C i przy ciśnieniu schodzącym poniżej 1 mbar. Suszenie prowadziłam aż IL uzyskała stałą masę, a po zważeniu odzyskanego, oczyszczonego i osuszonego katalizatora, pobierałam próbkę do badań spektroskopowych NMR w celu potwierdzenia struktury i czystości katalizatora. Analizy spektroskopowe PIL ujawniły, że w trakcie reakcji i długotrwałego kontaktu z wodą pewna część cząsteczek wody zostaje na stałe wbudowana w strukturę cieczy jonowej (Tabela 3.2.2.2., *zawartość wody*), co koresponduje z doniesieniami literaturowymi na temat wodorosiarczanowych cieczy jonowych [243,252].

Tabela 3.2.2.2. Zestawienie aktywności HMTA (9:1) w kolejnych cyklach reakcyjnych oraz właściwości zawracanego katalizatora.

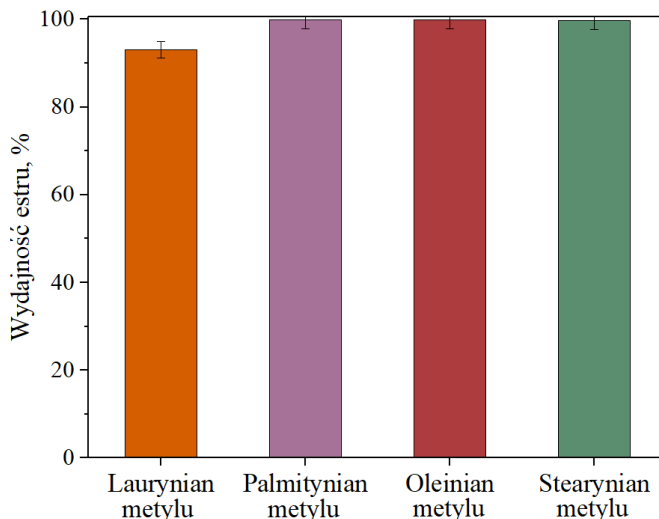
Cykl reakcyjny	Wydajność OM, %	Zawartość wody w PIL*, %	Ubytek masy PIL**, %
1	>99,9	1,75	-
2	>99,9	16,8	3,3
3	>99,9	16,1	3,7
4	99,1	15,8	2,1
5	99,5	14,6	6,3
6	94,8	14,6	0,8
7	94,7	14,3	1,7
8	86,2	12,8	10,0

Warunki reakcji: stosunek molowy OA:MeOH = 1:8 (OA 1,00 g, 3,19 mmol; MeOH 0,82 g, 25,55 mmol), 5% mol HMTA (9:1)/mol OA, 60°C, 60 min, 1000 rpm. Wydajność OM określono za pomocą GC;

* wyznaczona przy użyciu miareczkowania Karla Fischera; ** ubytek masy PIL w odniesieniu do masy katalizatora użytego w poprzednim cyklu reakcyjnym.

W sumie przeprowadziłam osiem cykli reakcyjnych estryfikacji kwasu oleinowego z metanolem (Tabela 3.2.2.2.). Badany układ charakteryzował się stabilnością do 5 cyklu reakcyjnego, po którym zaobserwowałam niewielki spadek wydajności do 95% ($z > 99\%$), która utrzymywała się przez kolejne dwa recykle, a w 8 cyklu znacząco zmalała do 86,2%, co z kolei może być wynikiem zasadniczego ubytku masy odnotowanym w przypadku ostatniego recyklu wynikającym prawdopodobnie z wyzwań operacyjnych podczas wydzielania katalizatora.

W celu zaprezentowania uniwersalności opracowanej metody syntezy FAME oprócz efektywnego promowania reakcji estryfikacji kwasu oleinowego postanowiłam rozszerzyć gamę substratów również na inne wolne kwasy tłuszczowe (FA), które wchodzą w skład olejów służących do produkcji biodiesla. Takich jak kwas laurynowy, palmitynowy i stearynowy, które reprezentują nasycone kwasy tłuszczowe o długości łańcucha węglowego odpowiednio C12, C16 i C18 [431]. Reakcje przeprowadziłam stosując wytypowane dotychczas warunki, wszystkie sprawdzane kwasy tłuszczowe tworzyły również charakterystyczny dwufazowy układ reakcyjny, który umożliwiał bezpośrednią separację produktu z wysoką wydajnością wyizolowanych estrów $>93,1\%$ (Rysunek 3.2.2.8.).



Rysunek 3.2.2.8. Porównanie aktywności katalitycznej HMTA (9:1) w reakcji estryfikacji wybranych kwasów tłuszczowych metanolem.

Warunki reakcji: stosunek molowy FA:MeOH = 1:8 (FA 1,00 g), 5% mol HMTA (9:1)/mol FA, 60°C, 60 min, 1000 rpm. Wydajność estrów określono za pomocą GC.

Podsumowując przeprowadzone w ramach pracy doświadczenia można stwierdzić, że wodorosiarczanowe ciecze jonowe oparte o diaminy i triaminy okazały się wysoce aktywnymi

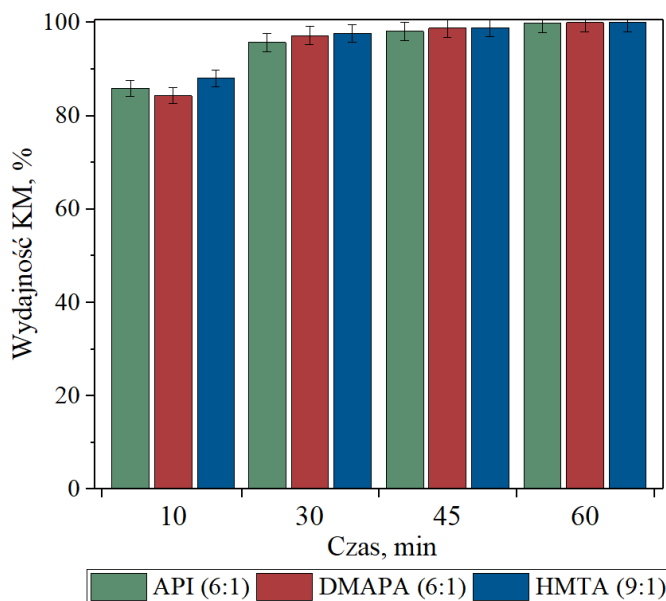
katalizatorami reakcji estryfikacji kwasów tłuszczowych i metanolu, która prowadzi do produkcji estrów metylowych stanowiących składniki biodiesla. Ponadto, w wyniku eksperymentów ustaliłam, że najefektywniejsze działanie spośród otrzymanych PILs wykazała HMTA (9:1), przy najkorzystniejszych warunkach reakcji uwzględniających ośmiokrotny nadmiar molowy alkoholu w stosunku do kwasu tłuszczowego, 5% molowych PIL jako katalizatora w przeliczeniu na liczbę moli zastosowanego kwasu karboksylowego, prowadzenie reakcji przez 60 minut w temperaturze 60°C. Dodatkowo, opracowany układ katalityczny charakteryzował się dwufazowością, która umożliwiła przesunięcie równowagi reakcji oraz proste oddzielenie estrów z mieszaniny poreakcyjnej. Katalizator w postaci cieczy jonowej opartej o kwas siarkowy(VI) i bis(heksametylo)triamine w stosunku molowym 9:1 został wykorzystany w 5 cyklach reakcyjnych bez znaczącego spadku aktywności, w trakcie 6 i 7 cyklu jego efektywność zmniejszyła się o niewiele ponad 5% wydajności, natomiast w rezultacie 8 cyklu reakcyjnego zaobserwowano kilkunastoprocentowy spadek wydajności. Niemniej badania potwierdziły zarówno skuteczność jak i uniwersalność zaprezentowanej metody syntezy estrów metylowych wyższych kwasów tłuszczowych.

3.2.3. Badania nad zastosowaniem PILs w reakcji estryfikacji kwasu kaprylowego

Kontynuując badania dotyczące wykorzystania zsyntezowanych wodorosiarczanowych cieczy jonowych jako katalizatorów reakcji estryfikacji podjęłam się wytypowania korzystnych warunków prowadzenia reakcji estryfikacji kwasu kaprylowego. Kwas kaprylowy (KA) należy do średniołańcuchowych, nasyconych kwasów tłuszczowych i posiada łańcuch węglowy składający się z 8 atomów węgla (C8). Estry kwasu kaprylowego można ogólnie zaliczyć do estrów specjalistycznych, ponieważ ich właściwości umożliwiają zastosowanie ich w wielu zaawansowanych i specyficznych aplikacjach w branżach takich jak przemysł spożywczy, kosmetyczny, farmaceutyczny oraz innych gałęziach przemysłu chemicznego [432–436]. Kaprylan metylu (KM) jest zaliczany do mieszaniny FAME i może przez to stanowić składnik biodiesla, ale oprócz tego wykorzystuje się go również jako dodatek aromatyzujący do żywności, w kosmetykach używany jest w roli zmiękczacza, stabilizatora konsystencji lub środka o właściwościach nawilżających, a w farmacji służy jako rozpuszczalnik albo nośnik substancji aktywnych. Ponadto kaprylan metylu stosuje się jako środek wspomagający rozpuszczanie tłuszczów i olejów lub w formie surowca do syntezy innych związków chemicznych. [437–440]

W przypadku reakcji modelowej opartej na kwasie kaprylowym jako podstawowy alkohol wykorzystałam w badaniach również metanol. W pierwszej kolejności zbadano postęp

przemiany w obecności różnych PILs jako katalizatorów, sprawdzając układy zawierające najwyższy udział kwasu siarkowego(VI) w strukturze cieczy jonowej, czyli $\chi_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,75$, a więc API (6:1), DMAPA (6:1) i HMTA (9:1) (Rysunek 3.2.3.1.). Selekcji dokonano na podstawie wyznaczonej kwasowości ILs oraz wcześniejszych obserwacji poczynionych w reakcji estryfikacji innych kwasów tłuszczowych. Zastosowałam również opracowaną wcześniej procedurę wydzielania FAME do oznaczenia wydajności za pomocą GC, do mieszaniny poreakcyjnej naważałam dekanu oraz dodawałam porcji heksanu.



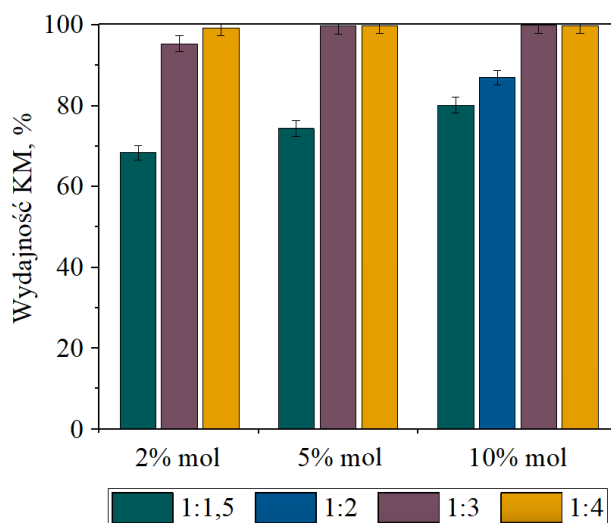
Rysunek 3.2.3.1. Porównanie aktywności katalitycznej wodorosiarczanowych cieczy jonowych opartych o API (6:1) i DMAPA (6:1) i HMTA (9:1) w reakcji estryfikacji kwasu kaprylowego metanolem.

Warunki reakcji: stosunek molowy KA:MeOH = 1:3 (KA 0,57 g, 4 mmol; MeOH 0,38 g, 12 mmol), 5% mol PIL/mol KA, 60°C, 1000 rpm. Wydajność KM określono za pomocą GC.

Prowadzona estryfikacja kwasu kaprylowego charakteryzowała się szybkim postępem na początku procesu, w obecności wszystkich testowanych ILs po 10 minutkach prowadzenia reakcji otrzymano wydajność KM przewyższającą 84-88%, natomiast wydłużenie reakcji dopiero do 60 minut umożliwiło osiągnięcie pełnej wydajności estru. Zgodnie z oczekiwaniami mieszanina poreakcyjna charakteryzowała się typowym dwufazowym układem, który wielokrotnie opisano już w poprzednim podrozdziale jako niezwykle sprzyjający reakcjom równowagowym i umożliwiający sprawne oddzielenie wytworzonego estru. Dla porównania rezultatów zastosowania PILs, przeprowadzono również reakcję w obecności stężonego kwasu siarkowego(VI) w roli katalizatora, który umożliwił w ciągu 60 min prowadzenia reakcji otrzymać ester z 82,8% wydajnością, natomiast mieszanina poreakcyjna okazała się

homogeniczna oraz bez oznak fazowości. Biorąc pod uwagę bardzo zbliżone wyniki zastosowanych wybranych PILs, do dalszych badań wytypowano układ oparty o DMAPA (6:1) przed wszystkim ze względu na oszacowany najniższy koszt syntezy tej ILs (tj. 21,0 \$/kg) względem pozostałych, co przytoczono na początku rozdziału oraz z uwagi na najkorzystniejszą barwę oraz najniższą lepkość spośród badanych systemów.

Kolejno przedstawiono wyniki aktywności katalitycznej DMAPA (6:1) w zależności od ilości zastosowanego katalizatora oraz nadmiaru MeOH w układzie reakcyjnym (Rysunek 3.2.3.2.).



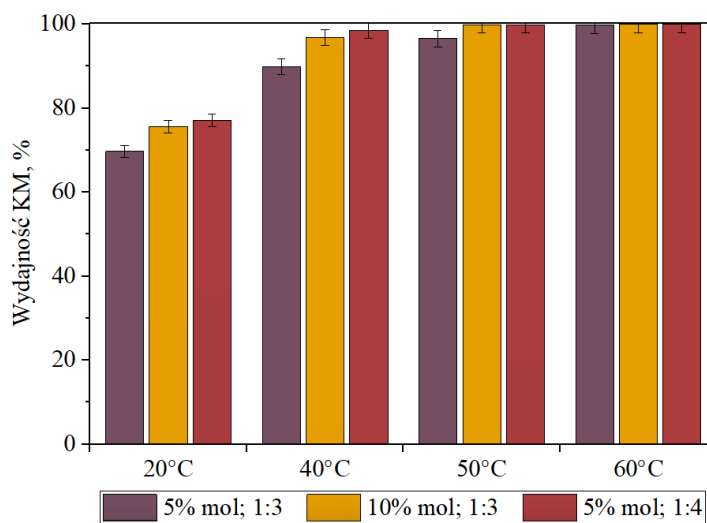
Rysunek 3.2.3.2. Wpływ ilości DMAPA (6:1) i stosunku molowego substratów na wydajność reakcji estryfikacji kwasu kaprylowego metanolem.

Warunki reakcji: KA 0,57 g, 4 mmol, % mol DMAPA (6:1)/mol KA, 60°C, 60 min, 1000 rpm. Wydajność KM określono za pomocą GC.

Analizując wyniki eksperymentów zauważono, że w ciągu 60 minut prowadzenia procesu w temperaturze 60°C wyłącznie wykorzystanie 2% mol DMAPA (6:1) w odniesieniu do liczny moli KA, nie pozwalała otrzymać KM z pełną wydajnością nawet przy 4-krotnym nadmiarze metanolu, ale zbliża się wówczas do wartości 99,3%. Z drugiej strony w żadnym przypadku niewielki nadmiar metanolu to znaczy KA:MeOH = 1:1,5 lub 1:2 nie prowadził do osiągnięcia pełnej wydajności estru w sprawdzanych warunkach. Dla stosunku molowego KA do MeOH wynoszącego 1:1,5, najwyższa wydajność sięgnęła ledwo 80%, podczas gdy dla 1:2 w obecności 10% mol PIL udało się osiągnąć 87% wydajności KM. Pełne przereagowanie kwasu tłuszczowego nastąpiło natomiast w obecności 5 i 10% mol DMAPA (6:1), wyłącznie przy zastosowaniu substratów w stosunku 1:3 i 1:4. Wobec czego jako korzystniejsze

rozwiązanie wybrałam na tym etapie 3-krotny nadmiar metanolu oraz prowadzenie reakcji z 5% mol DMAPA (6:1).

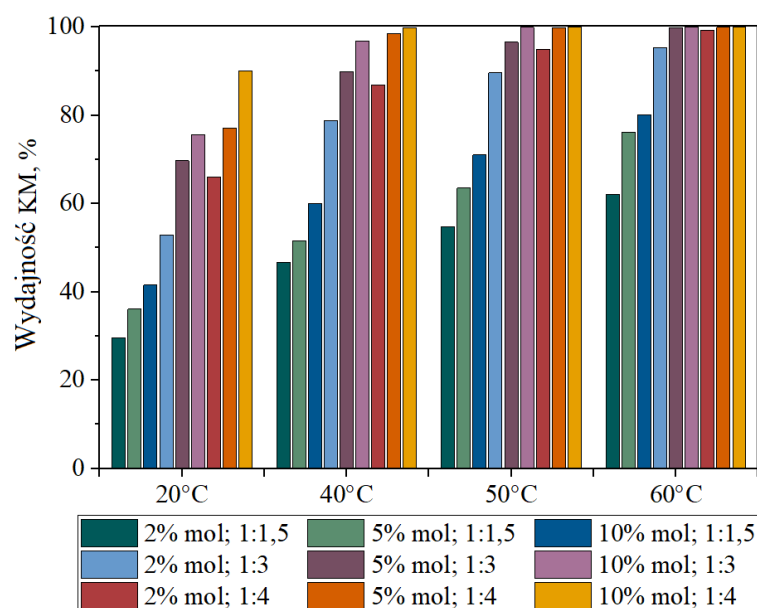
Aczkolwiek późniejsze eksperymenty dotyczące doboru temperatury prowadzenia procesu ujawniły, że początkowo stosowane 60°C jest również najkorzystniejszą temperaturą dla wytypowanych 5% mol DMAPA (6:1) oraz stosunku KA:MeOH = 1:3 (Rysunek 3.2.3.3.). W związku z tym postanowiłam zbadać również rezultaty dla innych kombinacji ilości katalizatora i stosunków molowych w zależności od wykorzystanej temperatury, tak też okazało się, że obniżenie temperatury do 50°C prowadzi do >99,9% wydajności KM w przypadku zastosowania większego nadmiaru metanolu albo większej ilości katalizatora.



Rysunek 3.2.3.3. Wpływ temperatury na wydajność reakcji estryfikacji kwasu kaprylowego metanolem w zależności od ilości DMAPA (6:1) i stosunku molowego substratów.

Warunki reakcji: KA 0,57 g, 4 mmol, % mol DMAPA (6:1)/mol KA, 60 min, 1000 rpm. Wydajność KM określono za pomocą GC.

Zmieniając natomiast podejście i zestawiając ze sobą wszystkie dane eksperymentalne badanych parametrów prowadzenia reakcji takich jak temperatura, ilość katalizatora oraz stosunek kwasu karboksylowego do alkoholu dla estryfikacji KA i MeOH trwającej 60 minut można wybrać kilka alternatywnych wariantów prowadzenia reakcji, które w odpowiedniej kombinacji warunków procesowych umożliwiają osiągnięcie pełnej wydajności do kaprylanu metylu, >99,9% (Rysunek 3.2.3.4.)



Rysunek 3.2.3.4. Zestawienie wpływu temperatury, ilości DMAPA (6:1) i stosunku molowego substratów na wydajność reakcji estryfikacji kwasu kaprylowego metanolem.

Warunki reakcji: KA 0,57 g, 4 mmol, % mol DMAPA (6:1)/mol KA, 60min, 1000 rpm. Wydajność KM określono za pomocą GC.

Na podstawie dostępnych danych stwierdzono, że wydajne przeprowadzenie estryfikacji kwasu kaprylowego metanolem w ciągu 60 minut umożliwiało zastosowanie łagodnej temperatury 40°C wyłącznie przy jednoczesnym stosowaniu 10% mol DMAPA (6:1) oraz stosunku molowym KA:MeOH równym 1:4. W temperaturze 50°C możliwe z kolei było wykorzystanie kombinacji 10% mol DMAPA (6:1) już przy stosunku molowym KA:MeOH równym 1:3, a zmniejszenie ilości PIL do 5% mol wymagało zwiększenia nadmiaru metanolu do stosunku molowego 1:4. Natomiast użycie temperatury wynoszącej 60°C pozwalało na efektywne prowadzenie reakcji z wydajnością przekraczającą 99% przy 5-10% mol PIL oraz 3-krotnym i 4-krotnym nadmiarze molowym MeOH w odniesieniu do KA, a także przy 2% mol DMAPA (6:1) podczas stosowania stosunku substratów 1:4. Otrzymane wyniki zastosowania wodorosiarczanowych cieczy jonowych na bazie diamin i triaminy, w porównaniu do nielicznie wykorzystywanych innych cieczy jonowych w modelowej reakcji kwasu kaprylowego i metanolu (Tabela 3.2.3.1.) oferują efektywniejszą produkcję estru przy łagodniejszych warunkach prowadzenia reakcji, co świadczy o usprawnieniu syntezy kaprylanu metylu dzięki zastosowaniu PILs.

Tabela 3.2.3.1. Porównanie aktywności katalitycznej otrzymanych PILs z innymi cieczami jonowymi w estryfikacji kwasu kaprylowego metanolem.

Lp.	Katalizator	Ilość IL, % mas. (*% mol)	Czas, h	Stosunek molewy KA:MeOH	Temperatura, °C	Wydajność KM, %	Lit.
1.	[HSO ₃ -pmim][HSO ₄]+ZnO	7	2	1:6	90	95,4	[441]
2.	[Tshx][HSO ₄] ₄ **	2	0,5	1:7	80	96,2	[442]
3.	[Tshx][HSO ₄] ₄	2,25	2,5	1:7,5	90	94,8	[443]
4.	[MIM-PSH] ₂ H ₂ PVMo ₁₁ O ₄₀	6 (0,52*)	3	1:7	90	95,6	[444]
5.	API (6:1)	24,8 (5*)	1	1:3	60	>99,9	
		9,6 (2*)	1	1:4	60	99,3	
6.	DMAPA (6:1)	24,0 (5*)	1	1:3	60	>99,9	-
		47,9 (10*)	1	1:4	40	>99,9	
7.	HMTA (9:1)	38,1 (5*)	1	1:3	60	>99,9	

**promieniowanie mikrofalowe 400W

Po wyselekcjonowaniu korzystnych warunków prowadzenia estryfikacji kwasu kaprylowego z metanolem, kolejny etap polegał na określeniu stabilności katalitycznej układu opartego na DMAPA (6:1) w recykłach. Tak jak miało to miejsce w przypadku oleinianu metylu, procedura wydzielenia katalizatora obejmowała rozdział faz mieszaniny poreakcyjnej w rozdzielniku, faza katalizatora była przemywana trzykrotnie świeżą porcją heksanu, którą następnie łączono z fazą estru i poddawano analizie GC na zawartość KM. Natomiast warstwa katalizatora była regenerowana, najpierw odparowywano pozostały metanol, a następnie przeprowadzano suszenie z wody na linii próżniowej (60°C, <1 mbar), aż do uzyskania stałej masy PIL.

Wykonano dwanaście cykli reakcyjnych estryfikacji kwasu kaprylowego z metanolem (Tabela 3.2.3.2.). Badany układ DMAPA (6:1) nie stracił aktywności do 9 cyklu reakcyjnego włącznie, po którym nastąpił niewielki spadek wydajności KM z 99,9% do 98,4%. W kolejnych recykłach wydajność utrzymała tendencję malejącą, aż w 12 recyklu sięgnęła 95,3%. Dodatkowo w trakcie doświadczeń zauważono, że strata masy katalizatora osiągnęła 15,4% w związku z wykonywanymi operacjami.

Tabela 3.2.3.2. Zestawienie aktywności DMAPA (9:1) w kolejnych cyklach reakcyjnych estryfikacji kwasu kaprylowego metanolem.

Cykl reakcyjny	Wydajność KM, %
1	>99,9
2	>99,9
3	>99,9
4	>99,9
5	>99,9
6	>99,9
7	>99,9
8	>99,9
9	99,9
10	98,4
11	97,0
12	95,3

Warunki reakcji: stosunek molowy KA:MeOH = 1:3 (KA 0,57 g, 4 mmol; MeOH 0,38 g, 12 mmol), 5% mol PIL/mol KA, 60°C, 60 min, 1000 rpm. Wydajność KM określono za pomocą GC.

W tym miejscu chciałabym dodatkowo przedstawić rozszerzenie dla estryfikacji kwasu kaprylowego, którego estry różnych alkoholi są szeroko stosowane w przemyśle spożywczym, kosmetycznym, a także farmaceutycznym, jak wspominałam na początku podrozdziału. Zamieszczone w Tabeli 3.2.3.3. dane potwierdzają możliwość syntezy estrów kwasu kaprylowego z izopropanolem, *n*-butanolem, *t*-butanolem oraz fenylometanolem (alkoholem benzylovym) w obecności wodorosiarczanowych ILs, natomiast efektywne prowadzenie poszczególnych reakcji wobec PILs wymagałoby przeprowadzenia analogicznych badań doboru korzystnych warunków prowadzenia każdego z procesów dla wszystkich prezentowanych wariantów.

Tabela 3.2.3.3. Porównanie aktywności katalitycznej DMAPA (6:1) w estryfikacji kwasu kaprylowego z wybranymi alkoholami.

Lp.	Alkohol	Rozpuszczalnik do ekstrakcji	Ilość IL, % mol	Czas, h	Konwersja, %
1.	izopropanol	toluen	5	4	99,3
2.	<i>n</i> -butanol	acetonitryl	15	2	96,6
3.	<i>t</i> -butanol	toluen	15	3	33,3
4.	fenylometanol	heksan	15	3	94,6

Warunki reakcji: stosunek molowy KA:ROH = 1:3 (KA 0,57 g, 4 mmol; ROH 12 mmol), 80°C, 1000 rpm. Konwersje KA określono za pomocą GC.

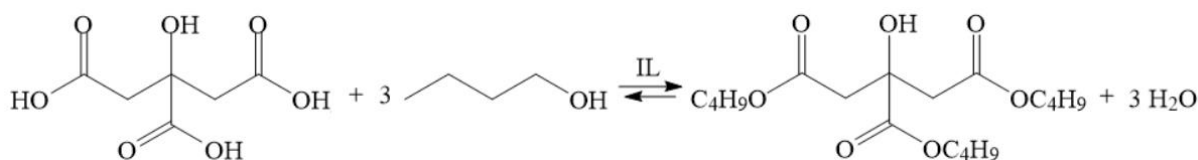
Niemniej, zaprezentowane w poprzednim oraz tym podrozdziale wyniki potwierdzają uniwersalność opracowanej metodyki prowadzenia reakcji estryfikacji kwasów tłuszczowych metanolem, która prowadzi do wytworzenia FAME w obecności wodorosiarczanowych cieczy jonowych otrzymanych z trzykrotnym nadmiarem kwasu siarkowego(VI) bazując na opisywanych diaminach i triaminie.

3.2.4. Badania nad zastosowaniem PILs w reakcji estryfikacji kwasu cytrynowego

Plastyfikatory to szeroka definicja obejmująca grupę związków chemicznych stanowiących dodatek do materiałów polimerowych, które poprawiają wybrane właściwości podstawowych polimerów, takich jak elastyczność, rozciągliwość oraz łatwość obróbki. Najczęściej ich rolę pełnią estry, w przeszłości najbardziej uniwersalnymi przedstawicielami tej grupy były ftalany, których zastosowanie zostało ograniczone przez przepisy wprowadzone przez Unię Europejską z uwagi na potencjalne negatywne skutki zdrowotne jakie niesło stosowanie ich w produktach konsumenckich [445–447]. Pozostałe estry nie dorównują wszechstronnością ftalanom, w związku z czym rozwój branży alternatywnych plastyfikatorów został ukierunkowany na opracowanie substancji poprawiających konkretne właściwości docelowych materiałów. Wśród nich można wyróżnić benzoesany [448], trimelitany [449], sebacyniany [450], maleiniany [451], oleje epoksydowane [452,453] oraz szereg estrów rozwijanych w grupie prof. Chrobok jak tereftalany [249], mleczań, bursztyniany i adypiniany [251,454].

Z uwagi na rozszerzenie spektrum wykorzystania otrzymanych wodorosiarczanowych cieczy jonowych, postanowiłam wykorzystać również model reakcyjny opierający się na estryfikacji kwasu wielowodorotlenowego, jakim jest kwas cytrynowy (CA), który można otrzymać w wyniku konwersji biomasy [455,456]. Estry kwasu cytrynowego posiadają liczne zastosowania, natomiast w ostatnich latach zdecydowanie wyróżnia się je jako grupę stanowiącą alternatywne, nietoksyczne i biodegradowalne plastyfikatory, które są dopuszczone do stosowania w przemyśle spożywczym, medycynie, w produkcji zabawek czy farb [457–459]. Przykładem jest cytrynian tributylu (TBC), który znajduje zastosowanie jako plastyfikator dla polichlorku winylu (PVC) [460,461], polilaktydu (PLA) [462–464] oraz tworzyw na bazie celulozy [465–467]. Ponadto, cytrynian tributylu używany jest jako dodatek do żywności, kosmetyków [468–470] i rozpuszczalnik [471]. Wobec czego przeprowadziłam estryfikację pomiędzy kwasem cytrynowym, a butanolem (BuOH) (Schemat 3.2.4.1.), która stała się kolejnym modelem reakcyjnym, w którym wytypowałam korzystne warunki prowadzenia procesu w obecności zsyntezowanych PILs.

Opisywane w niniejszej pracy wyniki estryfikacji kwasu cytrynowego z *n*-butanolem stały się przedmiotem publikacji naukowej opublikowanej pod tytułem „*Water-Doped Brønsted Acidic Protic Ionic Liquids for Enhanced Tributyl Citrate Synthesis in a Two-Phase Esterification System*” [472].



Schemat 3.2.4.1. Synteza cytrynianu tributylu z kwasu cytrynowego i *n*-butanolu w obecności protycznej cieczy jonowej jako katalizatora.

Tak jak miało to miejsce we wcześniej opisywanych reakcjach estryfikacji, w tym przypadku również oznaczyłam wydajność estru tj. TBC na podstawie analizy za pomocą chromatografii gazowej. Badany układ reakcyjny występował w postaci dwóch faz, więc po zakończeniu reakcji po określonym czasie mieszaninę homogenizowałam acetonitrylem i naważałam *n*-dekanu jako wzorca wewnętrznego. Jako katalizator zastosowałam wodorosiarczanowe cieczy jonowe zawierające $\chi_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,75$, a więc API (6:1), DMAPA (6:1), HMTA (9:1) i DETA (9:1), a dla porównania przeprowadziłam dodatkowe próby na typowej wodorosiarczanowej IL na bazie trietyloaminy, z trzykrotnym nadmiarem kwasu siarkowego(VI) względem monaminy, oznaczonej TEA (3:1).

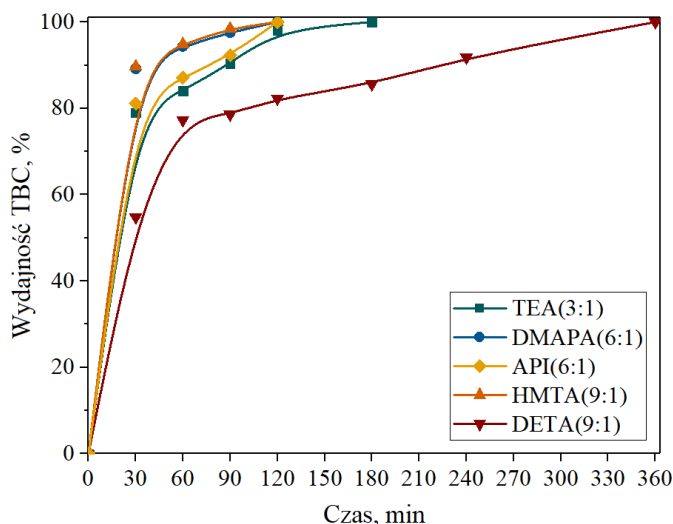
W pierwszej kolejności sprawdziłam przy jakiej szybkości mieszania powinnam prowadzić badania, aby eksperymenty przebiegały w obszarze kinetycznym, biorąc pod uwagę dwufazowość układu reakcyjnego. Wpływ intensywności mieszania wynikający z danych zamieszczonych na Tabeli 3.2.4.1. świadczy o tym, że 1000 rpm jest wystarczającą prędkością mieszania, która zapewnia efektywny transport masy w układzie reakcyjnym.

Tabela 3.2.4.1. Wpływ intensywności mieszania na wydajność cytrynianu tributylu w obecności HMTA (9:1).

Szybkość mieszania, rpm	Wydajność TBC, %
400	77,9
1000	99,8
1400	99,7

Warunki reakcji: stosunek molowy CA:BuOH = 1:6 (CA 0,38 g, 2 mmol; BuOH 0,89 g, 12 mmol), 30% mol kat./mol CA, 110°C, 120 min. Wydajność TBC określono za pomocą GC.

W celu określenia aktywności katalitycznej poszczególnych PILs przeprowadziłam testy obejmujące estryfikację kwasu cytrynowego z butanolem w stosunku molowym 1:6, przy użyciu 30% mol katalizatora, w temperaturze 110°C (Rysunek 3.2.4.1.). Wyniki eksperymentów dowiodły, że wszystkie badane wodorosiarczanowe ciecze jonowe promowały reakcję syntezy cytrynianu tributylu.



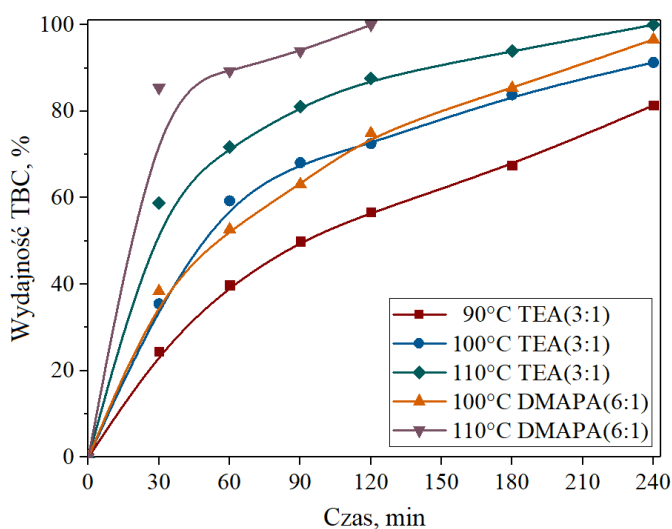
Rysunek 3.2.4.1. Porównanie aktywności katalitycznej TEA (3:1), API (6:1), DMAPA (6:1) i HMTA (9:1) i DETA (9:1) w reakcji estryfikacji kwasu cytrynowego *n*-butanolem.

Warunki reakcji: stosunek molowy CA:BuOH = 1:6 (CA 0,38 g, 2 mmol; BuOH 0,89 g, 12 mmol), 30% mol PIL/mol CA, 110°C, 1000 rpm. Wydajność TBC określono za pomocą GC.

Najkrótszy czas prowadzenia reakcji wyniósł 120 minut, zapewniając pełną konwersję kwasu oraz wydajność TBC przekraczającą 99% osiągnięto w środowisku PILs na podstawie diaminy DMAPA (6:1) i triaminy HMTA (9:1). Ciecz jonowa oparta o API (6:1) wykazała słabszy postęp reakcji, natomiast klasyczna PIL na bazie monoaminy TEA (3:1) wymagała dodatkowego wydłużenia reakcji do 180 min, choć nieco mniej aktywne, obie również zapewniły bardzo wysoką wydajność estru. Co ciekawe, najdłuższy czas trwania procesu wynoszący aż 360 min zaobserwowałam przy wykorzystaniu układu DETA (9:1), który pomimo równie wysokiej kwasowości co pozostałe ILs oraz wysokiej zawartości kwasu siarkowego(VI) w strukturze, okazał się najsłabszym katalizatorem. Trudno odnieść się do przyczyny mniejszej aktywności DETA (9:1), w przypadku estryfikacji kwasów tłuszczowych układ nie był badany ze względu na brak stabilności w obecności metanolu, z kolei mieszanie z butanolem nie wpłynęło na stan fizyczny PIL, a reakcja przebiegała wizualnie poprawnie z wyodrębnieniem się oddzielnej fazy estru w trakcie procesu. Niemniej jednak po 90 minutach w temperaturze 110°C przy 2-krotnym nadmiarze molowym alkoholu udało się otrzymać TBC

z wydajnością: 90,4% dla TEA(3:1), 97,3% dla DMAPA(6:1), 92,3% dla API(6:1), 98,5% dla HMTA(9:1) i 78,6% dla DETA(9:1).

Równocześnie badałam wpływ temperatury i ilości zastosowanej IL. Doświadczenia przeprowadziłam dla DMAPA (6:1) i TEA (3:1), jako dla nowej kwasowej cieczy jonowej w porównaniu do rezultatów dotychczas wielokrotnie sprawdzonej w procesach estryfikacji wodorosiarczanowej cieczy jonowej opartej o TEA. Dodatkowo oba układy są stosunkowo niedrogie. W aspekcie temperatury prowadzenia reakcji limitującą wartością była temperatura wrzenia butanolu (117°C), ponieważ z uwagi na specyficzny dwufazowy układ reakcyjny oraz siłę napędową równowagowego procesu wynikającą również z zastosowanego nadmiaru alkoholu, zjawiskiem niekorzystnym byłoby znaczące parowanie alkoholu z mieszaniny reakcyjnej. Dlatego temperaturę zmieniałam w zakresie 90, 100, 110°C przy założonej ilości katalizatora na poziomie 15% molowych w odniesieniu do liczby moli użytego kwasu cytrynowego (Rysunek 3.2.4.2.).



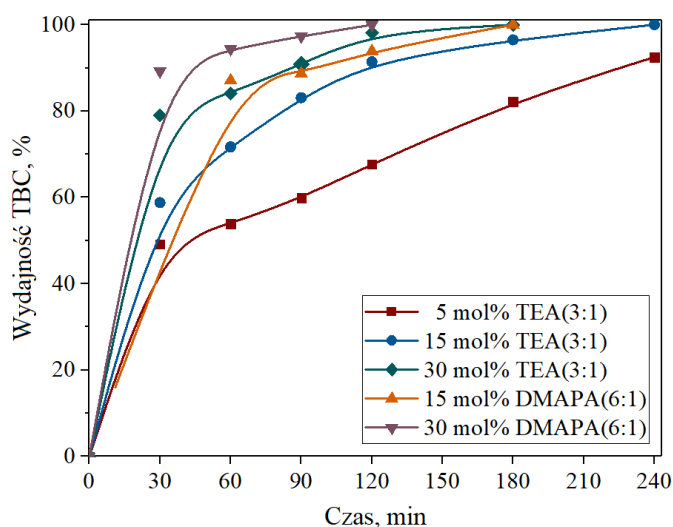
Rysunek 3.2.4.2. Wpływ temperatury na wydajność reakcji estryfikacji kwasu cytrynowego *n*-butanolem.

Warunki reakcji: stosunek molowy CA:BuOH = 1:6 (CA 0,38 g, 2 mmol; BuOH 0,89 g, 12 mmol), 15% mol PIL/mol CA, 1000 rpm. Wydajność TBC określono za pomocą GC.

Zgodnie z oczekiwaniami, wzrost temperatury prowadził do zwiększenia wydajności TBC oraz skrócenia czasu reakcji potrzebnego do uzyskania zadowalających wyników. Dla systemu TEA (3:1) wydajność TBC wzrosła z 81,4% po 240 minutach w 90°C do ponad 99% w 110°C. Natomiast katalizator DMAPA (6:1) w temperaturze 100°C, umożliwił otrzymanie TBC z wydajnością 96,6% w ciągu 240 min, podczas gdy w 110°C już po 120

minutach otrzymałam wydajność TBC przekraczającą 99%. W związku z tym jako najkorzystniejszą temperaturę uznałam 110°C.

Równolegle określiłam wpływ ilości stosowanych PILs na postęp syntezy estru, rozważając zakres od 5 do 30% mol (Rysunek 3.2.4.3.). Wydajność TBC przekraczającą 99% otrzymałam po 120 minutach prowadzenia procesu przy najwyższym 30% mol obciążeniu DMAPA (6:1). Zmniejszenie ilości katalizatora do 15 mol% spowodował znaczne wydłużenie procesu do 180 min dla DMAPA (6:1) i 240 min dla TEA (3:1). Ten sam efekt zaobserwowano dla obu PILs, TEA (3:1) i DMAPA (6:1), co można powiązać ze zdolnością układów do absorpcji wody powstającej w trakcie reakcji, co przesuwając równowagę w kierunku tworzenia TBC, poprawiając kinetykę reakcji. Z kolei rozważając korzyści wynikające ze stosowania większych ilości katalizatora należałoby mieć na uwadze, że stosowane PILs dotychczas umożliwiały co najmniej kilkukrotny zawrót w kolejnych cyklach reakcyjnych, relatywnie taniego katalizatora przez co opłacalność wykorzystania 30% mol mogłaby zostać skompensowana przez krótszy czas prowadzenia procesu.



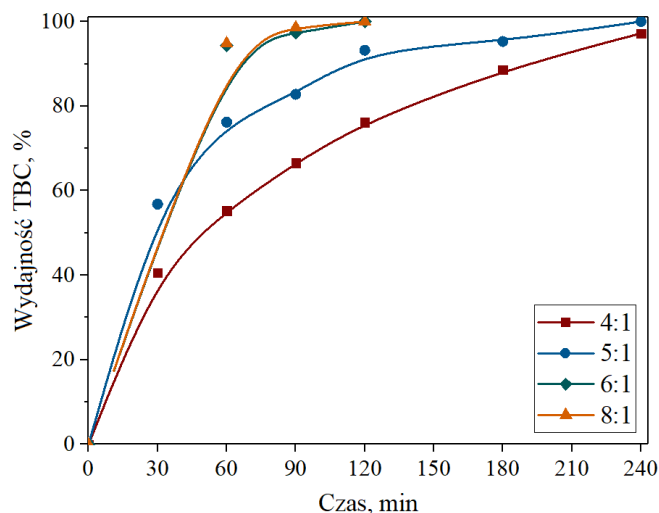
Rysunek 3.2.4.3. Wpływ ilości PIL na wydajność reakcji estryfikacji kwasu cytrynowego *n*-butanolem.

Warunki reakcji: stosunek molowy CA:BuOH = 1:6 (CA 0,38 g, 2 mmol; BuOH 0,89 g, 12 mmol), 110°C, 1000 rpm. Wydajność TBC określono za pomocą GC.

Dotychczas, najaktywniejszymi katalizatorami okazały się ciecze jonowe na bazie DMAPA i HMTA, aczkolwiek do dalszych prób wybrałam DMAPA (6:1) ze względu na bardziej użytkową barwę oraz niższy koszt syntezy.

Następnie zbadalam wpływ stosunku molowego CA i BuOH na przebieg reakcji, w serii eksperymentów wykorzystałam 30% mol DMAPA (6:1), a proporcje CA:BuOH zmieniałam

od 1:4 do 1:8. Wyniki przedstawione na Rysunku 3.2.4.4. skłaniają do stwierdzenia, że zwiększanie ilości BuOH ma istotny wpływ na postęp estryfikacji do momentu zastosowania 2-krotnego nadmiaru molowego 1-butanolu w stosunku do grup karboksylowych w kwasie cytrynowym, czyli stosunku CA:BuOH = 1:6, a dalsze zwiększanie ilości alkoholu nie poprawia wydajności TBC, ani czasu niezbędnego do przeprowadzenia reakcji.



Rysunek 3.2.4.4. Wpływ stosunku molowego substratów na wydajność reakcji estryfikacji kwasu cytrynowego *n*-butanolem.

Warunki reakcji: stosunek molowy CA (CA 0,38 g, 2 mmol), 30% mol DMAPA (6:1)/mol CA 110°C, 1000 rpm. Wydajność TBC określono za pomocą GC.

Odzysk i ponowne użycie katalizatora mają kluczowe znaczenie w kontekście optymalizacji kosztów produkcyjnych oraz ograniczenia wpływu przedsięwzięcia na środowisko. Dlatego do potwierdzenia stabilności PIL zapewniającej efektywne prowadzenie syntezy cytrynianu tributylu wybrałam układ oparty o DMAPA (6:1), a odzysk i regenerację zrealizowałam przy wytypowanych korzystnych warunkach prowadzenia reakcji, czyli 30% mol katalizatora, stosunkiem molowym CA:BuOH równym 1:6 oraz temperaturze 110°C, które pozwalały osiągnąć najwyższe wydajności estru w ciągu zaledwie 120 minut. W każdym procesie obserwowałam wydzielanie się odrębnej fazy estru w miarę postępu reakcji, po każdej próbie górną warstwę zawierającą TBC dekantowałam, a fazę katalizatora przemywałam 3-krotnie acetonitrylem w celu wydzielenia całości produktu. Fazy zawierające ester łączyłam, naważałam wzorca i pobierałam próbki na analizę zawartości realizowaną za pomocą GC. Natomiast katalizator w postaci DMAPA (6:1) regenerowałam według standardowej procedury, oddestylowując pozostały BuOH, a IL suszyłam na linii próżniowej. Opierając się na danych z Tabeli 3.2.4.2. można stwierdzić, że katalizator był stabilny w 5 cyklach reakcyjnych,

umożliwiają osiągnięcie bardzo wysokich wydajności i selektywności, a dopiero w 6 cyklu reakcyjnym zaobserwowałam niewielki spadek wydajności TBC.

Tabela 3.2.4.2. Zestawienie aktywności DMAPA (6:1) w kolejnych cyklach reakcyjnych estryfikacji kwasu cytrynowego butanolem.

Cykl reakcyjny	Wydajność TBC, %	Selektywność TBC**, %	Ubytek masy PIL**, %
1	99,6	98,9	-
2	99,0	98,3	2,46
3	99,2	98,5	8,09
4	99,4	98,6	4,52
5	98,9	97,8	2,11
6	97,3	97,5	9,47

Warunki reakcji: stosunek molowy CA:BuOH = 1:6 (CA 0,58-0,87 g, 3,0-4,5 mmol; BuOH 1,33-2,00 g, 18-27 mmol), 110°C, 120 min, 1000 rpm. Wydajność TBC określono za pomocą GC.* wyznaczona na podstawie powierzchni pików z chromatogramów; ** ubytek masy PIL w odniesieniu do masy katalizatora użytego w poprzednim cyklu reakcyjnym.

Porównując otrzymane wyniki dla zsyntezowanych w ramach niniejszej pracy wodorosiarczanowych cieczy jonowych z wybranymi rezultatami opisanymi w literaturze naukowej, można zauważyć, że prezentowana metoda otrzymywania cytrynianu tributylu cechuje się efektywniejszym przebiegiem procesu (Tabela 3.2.4.3.). Kwasowe cieczy jonowe, których zastosowanie w reakcji estryfikacji CA uwzględniono w zestawieniu (Tabela 3.2.4.3., wiersz 1-7) również pozwalają osiągnąć zadowalające wyniki. Natomiast wykorzystanie PILs na bazie diamin i triamin umożliwia syntezę TBC w najniższej temperaturze i najkrótszym czasie, któremu towarzyszy najwyższa wydajność (Tabela 3.2.4.3., wiersz 9-12). Podana bardzo wysoka selektywność sięgająca blisko 99%, której towarzyszy niemal znikoma obecność śladowych ilości cytrynianów dibutylu i monobutylu jest efektem kilku czynników procesowych, ale przed wszystkim wynika z kinetyki procesu, co zostało opisane w literaturze dowodząc, że reakcje pośredniej estryfikacji do mono- i diestrów butylowych kwasu cytrynowego są relatywnie bardzo szybkie [473,474].

Tabela 3.2.4.3. Porównanie aktywności katalitycznej otrzymanych PILs z innymi cieczami jonowymi stosowanymi w estryfikacji kwasu cytrynowego butanolem.

Lp.	Katalizator	Ilość kat., % mas. (*% mol)	Czas, h	Stosunek molewy CA:BuOH	Temp., °C	Wydajność TBC, %	Sel., %	Lit.
1.	[mimPS] ₃ PW ₁₂ O ₄₀	5	3	1:5	130	95	98	[413]
2.	[mimPS] ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	5	3	1:5	130	97	98	[413]
3.	[HSO ₃ -Pmim][HSO ₄]	15	3	1:5	b.d.	96*	b.d.	[475]
4.	[HSO ₃ -bPydin][HSO ₄]	15	3	1:5	b.d.	97*	b.d.	[475]
5.	[HSO ₃ -bmim][HSO ₄]	15	3	1:5	b.d.	96*	b.d.	[475]
6.	[HMIPS][HSO ₄]	20	2	1:5	110	97	99	[476]
7.	[[BsPVPP][HSO ₄]	6	5	1:5	115	92	b.d.	[477]
8.	TEA (3:1)	(30*)	2	1:6	110	99	95	[472]
9.	API (6:1)	(30*)	2	1:6	110	>99	>98	
10.	DMAPA (6:1)	(30*)	2	1:6	110	>99	>98	
11.	HMTA (9:1)	(30*)	2	1:6	110	>99	96	[472]
12.	DETA (9:1)	(30*)	5	1:6	110	>99	96	

**konwersja CA wobec braku określonej wydajności TBC.

Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów można stwierdzić, że wodorosiarczanowe ciecze jonowe zsyntezowane w oparciu o diaminy i triaminy są wysoce aktywnymi katalizatorami w reakcji estryfikacji kwasu cytrynowego i *n*-butanolu. Dobór korzystnych warunków prowadzenia reakcji pozwala na przeprowadzenie procesu w sposób niekonwencjonalny z wysoką wydajnością i selektywnością do cytrynianu tributylu. Najkorzystniejsze wyniki otrzymałam przy zastosowaniu 30% mol PIL, prowadząc reakcje w temperaturze 110°C i przy użyciu 2-krotnego nadmiaru molowego alkoholu w przeliczeniu na jedną grupę karboksylową w strukturze kwasu.

4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W ramach pracy doktorskiej przeprowadziłam badania dotyczące zastosowania kwasowych cieczy jonowych jako katalizatorów w procesach z sektora *fine chemicals*. Skupiając się nad opracowaniem wysoce aktywnych i selektywnych katalizatorów, zsyntezowałam szereg układów Al-SILs i Ga-SILs w oparciu o koncept solwatacyjnych cieczy jonowych, tworząc systemy na bazie eteru dimetylowego glikolu trietylenowego z triflanem glinu(III) i triflanem galu(III) o różnych kompozycjach, które charakteryzowały się relatywnie wysoką kwasowością typu Lewisa. Biorąc pod uwagę współczesne wyzwania stawiane przed przemysłem chemicznym, opracowałam również metodę syntezy specjalistycznych estrów wykorzystując jako efektywne katalizatory protyczne ciecze jonowe zaprojektowane na bazie kwasu siarkowego(VI) oraz di- i triamin.

Głównym założeniem pracy była synteza związków chemicznych, które charakteryzowały się wysoką kwasowością i mogły zostać użyte w formie katalizatorów wybranych procesów realizowanych w przemyśle. Stabilność testowanych układów zweryfikowałam przeprowadzając odzysk, regenerację i wielokrotny zawrót katalizatorów, aby potwierdzić ich potencjał w konkretnych aplikacjach.

W szczególności opracowałam i otrzymałam nowe układy, które zaliczyłam do grupy solwatacyjnych cieczy jonowych. Przeprowadziłam również ich charakterystykę strukturalną za pomocą spektroskopii magnetycznego rezonansu wielojądrowego (^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{27}Al , ^{71}Ga NMR) oraz spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera. Dodatkowo wyznaczyłam wartości liczb akceptorowych Gutmanna, które reprezentują moc kwasu. Otrzymane Al-SILs i Ga-SILs charakteryzowały się relatywnie wysoką kwasowością dorównując prawie mocą chlorkowi glinu(III). Potencjał nowych solwatacyjnych cieczy jonowych sprawdziłam w dwóch modelowych reakcjach cykloaddycji. W cykloaddycji [4+2], czyli powszechnie znanej reakcji Dielsa-Aldera, układy oparte o triflan glinu(III) okazały się wysoce aktywne i znacznie aktywniejsze, niż te oparte o triflan galu(III). Natomiast zastosowanie jako katalizatorów przedstawicieli oba szeregów SILs powodowało wzrost stereoselektywności produktów *endo:egzo* w reakcji pomiędzy cyklopentadienem, a maleinianem dietylu, szczególnie w porównaniu do wykorzystania w tej roli prekursorów SILs. Natomiast w reakcji cykloaddycji [3+3] 2,4-dimetylofenolu z izoprenem wykazałam, że zarówno Al-SILs jak i Ga-SILs efektywnie promują postęp reakcji, z przewagą układów opartych na triflanie galu(III), dla których odnotowałam najwyższą selektywność dotychczas nieopisaną w literaturze naukowej dla danego modelu reakcyjnego. Ponadto dowiodłam, że SILs Grupy

13 o zawartości $\chi_{\text{M(OTf)}_3}$ równym 0,33 są aktywniejsze niż ich prekursorzy w postaci soli triflanowych przy zastosowaniu obu katalizatorów w tych samych ilościach metalu w układzie katalitycznym. Niewątpliwą przewagą stosowania triflanów metali w postaci ciekłych kompleksów jest możliwość odzysku katalizatora i przeprowadzenia większej liczby cykli reakcyjnych opartych o ten sam układ katalityczny. Dodatkowy element stanowiło sprawdzenie potencjału dla zastosowań elektrochemicznych SILs zawierających triflan glinu(III) za pomocą woltamperometrii cyklicznej, które dzięki obiecującym wynikom umożliwiło nawiązanie współpracy w ramach dalszych badań pod tym kątem.

W toku realizacji pracy wykorzystałam w reakcjach estryfikacji zsyntezowane po raz pierwszy w naszym zespole wodorosiarczanowe cieczy jonowe zawierające bardzo wysoki udział kwasu siarkowego(VI) w strukturze ILs ($\chi_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,75$) w stosunku do ilości grup aminowych w diaminach i triaminach, na których oparto systemy. Dla szeregu protycznych cieczy jonowych określiłam wartości liczb akceptorowych Gutmanna, które ujawniły, że całą serię można zaliczyć do superkwasów, a kwasowością przewyższają kwas trifluoroocetowy oraz są niewiele słabsze niż kwas trifluorometanosulfonowy. Opracowana metoda syntezy specjalistycznych estrów, w której wykorzystałam jako katalizatory silnie kwasowe wodorosiarczanowe cieczy jonowe, pozwala na przeprowadzenie procesu w sposób niekonwencjonalny oraz umożliwiający osiągnięcie wysokiej wydajności i selektywności, w stosunkowo krótkim czasie i łagodniejszych warunkach niż proces tradycyjny. Ilość użytej IL ma wpływ na przebieg wybranego wariantu reakcji modelowej, zarówno w kontekście funkcji katalitycznej, jak i kwestii absorpcji wody powstającej podczas estryfikacji. Istotny jest także nadmiar molowy zastosowanego alkoholu, ze względu na równowagowy charakter reakcji estryfikacji. Przeprowadzone badania potwierdziły, że powstanie dwufazowego układu reakcyjnego ciecz-ciecz korzystnie wpływa na równowagę reakcji estryfikacji. Równoczesne działanie jako katalizator i rozpuszczalnik wychwytyjący wodę, pozwala uzyskać pełną konwersję kwasu karboksylowego, której towarzyszy bardzo wysoka selektywność procesu.

W zakresie implementacji kwasowych cieczy jonowych w reakcjach cykloaddycji [4+2], [3+3] oraz estryfikacji kwasu oleinowego i kwasu kaprylowego z metanolem jak również kwasu cytrynowego z *n*-butanolem wykonałam eksperymentalny dobór korzystnych warunków prowadzenia każdego z procesów. Selekcja warunków prowadzenia poszczególnych reakcji obejmowała wytypowanie rodzaju najbardziej aktywnego spośród stosowanych katalizatorów i wyznaczenie odpowiedniej ilości katalizatora, która w danych warunkach umożliwiała najszybsze oraz najbardziej efektywne otrzymanie pożądaných produktów. W obrębie

optymalizacji warunków procesowych, sprawdziłam jaka temperatura najbardziej sprzyja postępowi reakcji, a w przypadku estryfikacji określiłam również jaki nadmiar alkoholu umożliwia na przesunięcie równowagi reakcji w stronę tworzenia produktów.

Podsumowując aktywności katalityczne opracowanych układów:

- solwatacyjna ciecz jonowa oparta na triflanie glinu(III) ($\chi\text{Al}(\text{OTf})_3 = 0,33$) i eterze dimetylowym glikolu trietylenowego okazała się najaktywniejszym katalizatorem w reakcji Dielsa-Aldera cyklopentadienu i maleinianu dietylu,
- solwatacyjna ciecz jonowa zsyntezowana na bazie triflanu galu(III) ($\chi\text{Ga}(\text{OTf})_3 = 0,33$) i tym samym oligoeterze efektywniej katalizowała reakcję cykloaddycji [3+3] 2,4-dimetylofenolu z izoprenem,
- reakcje estryfikacji kwasu oleinowego, kaprylowego i cytrynowego z wybranymi alkoholami przebiegały korzystniej w obecności wodorosiarczanowych cieczy jonowych zawierających kwas siarkowy(VI) w trzykrotnym nadmiarze w stosunku do liczby grup aminowych w 3-dimetyloamino-1-propyloaminie oraz bis(heksametylo)triaminie.

Przeprowadzone przeze mnie badania potwierdzają wysoką aktywność i selektywność kwasowych cieczy jonowych, których właściwości mogą być odpowiednio dostosowane, aby efektywnie katalizować wybrane procesy. Kluczowym aspektem rozwijanych układów katalitycznych oraz opracowywanych metodologii była szybka i łatwa synteza ILs, które poza aktywnością katalityczną umożliwiają również proste wydzielenie produktów oraz co najmniej kilkukrotny zawrót katalizatora.

5. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

5.1. Metody i techniki analityczne

5.1.1. Magnetyczny rezonans jądrowy (NMR)

Widma zarejestrowałam w laboratoriach Politechniki Śląskiej oraz w QUILL Research Centre, Queen's University Belfast w Wielkiej Brytanii.

Widma ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{27}Al i ^{71}Ga NMR zarejestrowałam przy pomocy spektrofotometru Bruker Avance 400 MHz, Agilent NMR Magnet 400-MR (400 MHz) lub Varian-600 (600 MHz). Częstotliwości robocze stanowiły odpowiednio 400 i 600 MHz dla ^1H NMR, 100 i 150 MHz dla ^{13}C NMR, dla 376 MHz dla ^{19}F NMR, 104 i 156 MHz dla ^{27}Al NMR i 183 MHz dla ^{71}Ga NMR. Większość próbek badałam bezrozpuszczalnikowo, stosując jako wzorce deuterowane rozpuszczalniki (D_2O , $\text{DMSO-}d_6$) zatopione w kapilarach, w wybranych analizach jako wzorce wykorzystałam następujące substancje, fluorobenzen w acetonie- d_6 dla ^{19}F NMR, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ w D_2O dla ^{27}Al NMR i $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ w D_2O dla ^{71}Ga NMR. Pozostałe analizy wykonano przez rozpuszczenie próbki badanego związku chemicznego w deuterowanym rozpuszczalniku (CDCl_3 , D_2O , $\text{DMSO-}d_6$, aceton- d_6).

5.1.2. Oznaczenie liczb akceptorowych Gutmanna (AN)

Widma dla SILs zarejestrowałam w QUILL Research Centre, Queen's University Belfast w Wielkiej Brytanii.

Widma ^{31}P NMR dla serii SILs zarejestrowałam przy pomocy spektrofotometru Bruker Avance 400 MHz przy częstotliwości roboczej 162 MHz, a próbki przygotowałam w komorze rękawicowej MBraun wypełnionej gazem inertnym (< 1 ppm O_2 i $< 0,6$ ppm H_2O).

Widma dla PILs zarejestrowałam w laboratoriach Politechniki Śląskiej.

Widma ^{31}P NMR dla PILs zarejestrowałam przy pomocy spektrofotometru Agilent NMR Magnet 400-MR (400 MHz) przy częstotliwości roboczej 162 MHz, a próbki przygotowałam w komorze rękawicowej Inert wypełnionej argonem (< 1 ppm O_2 i $< 0,6$ ppm H_2O). Pomiary wykonałam dla wszystkich układów PILs występujących w postaci ciekłej w temperaturze pokojowej, które wysuszyłam na linii próżniowej (< 1 mbar, 80°C , 24-48 h,) przed wprowadzeniem do komory rękawicowej.

Wszystkie widma ^{31}P NMR zarejestrowałam w temperaturze 25°C , wykonując 64, 128 lub 256 skanów. Jako wzorzec zewnętrzny zastosowałam 85% roztwór kwasu fosforowego(V)

w D₂O zamknięty w kapilarze. Każdą próbkę naważyłam ilościowo (0,5-1,0 g) do trzech probówek NMR wraz z odpowiednio 1% wag., 2% wag. i 3% wag. tlenu trietylofosfiny (TEPO) według masy każdej próbki. Pomiar ³¹P NMR wykonałam po całkowitym rozpuszczeniu TEPO w próbkach, a na podstawie zobrazowanych przesunięć chemicznych obliczyłam wartości AN dla poszczególnych cieczy jonowych. Wartością referencyjną było przesunięcie chemiczne TEPO w heksanie ekstrapolowane do nieskończonego rozcieńczenia, $\delta_{\text{inf. heksan}} = 0$ ppm. Zmierzone różnice δ_{31P} ekstrapolowano do nieskończonego rozcieńczenia TEPO ($\delta_{\text{inf.}}$). Wartości AN obliczono ze wzoru:

$$\text{AN} = 2,348 \cdot \delta_{\text{inf.}}$$

Dla pomiarów serii SILs odchylenie standardowe zmierzonego δ_{31P} zawierało się w zakresie $SD = 0,01-0,50$. Dla pomiarów serii PILs odchylenie standardowe zmierzonego δ_{31P} zawierało się w zakresie $SD = 0,02-0,27$.

5.1.3. Spektroskopia w podczerwieni (IR)

Analizy wykonałam w QUILL Research Centre, Queen's University Belfast w Wielkiej Brytanii.

Widma w podczerwieni zarejestrowałam na spektrofotometrze FT-IR Perkin Elmer Spectrum 100 Series wyposażonym w przystawkę ATR. Dla każdej próbki wykonałam szesnaście skanów.

5.1.4. Analiza termograwimetryczna (TGA)

Wszystkie próbki poddane analizie TGA przygotowałam przez naważenie 5-15 mg badanej substancji do jednorazowych aluminiowych tygli z pokrywkami umożliwiającymi hermetyczne zamknięcie tygli na prasie w komorze rękawicowej i w atmosferze argonu.

Analizy były wykonywane w Instytucie Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Gliwicach przez dr Sebastiana Jurczyka.

Analizę termograwimetryczną przeprowadzono na aparacie Mettler Toledo TGA851e. Stosowano dynamiczny przepływ azotu o czystości 99,9992% równy 60,0 ml/min, ogrzewając próbki w zakresie temperatur 25-600°C z szybkością 10°C/min.

5.1.5. Oznaczanie zawartości wody metodą Karla Fischera

Miareczkowanie Karla Fischera wykonano stosując metodę wolumetryczną przy pomocy aparatu Metrohm 915 KF Ti-Touch. Każdą próbkę cieczy jonowej analizowano trzykrotnie, a podane zawartości wody stanowią średnią arytmetyczną otrzymanych wyników, które mieściły się w zakresie $SD = 0,017 - 0,065$.

5.1.6. Chromatografia gazowa (GC)

Analizy GC wykonałam korzystając z chromatografu gazowego *Shimadzu GC-2010 Plus* wyposażonego w detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID) i kolumnę *Zebtron ZB-5MSi* o wymiarach: 30 m długości, 0,25 mm średnicy oraz grubości fazy stacjonarnej 0,25 μm .

Warunki wykonanych analiz w zależności od badanej reakcji zawarłam w Tabelach 5.1.6.1-3., natomiast programy temperaturowe pieca przedstawiłam na Schematach 5.1.6.1-5.

Tabela 5.1.6.1. Warunki analizy GC próbek pochodzących z cykloaddycji [4+2] i [3+3].

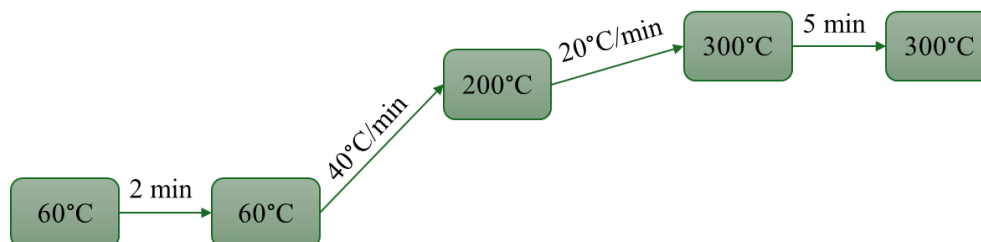
Parametr	Wartość
Temperatura dozownika	250°C
Temperatura detektora	250°C
Przepływ gazu nośnego	hel 30 ml/min
Gazy do spalania	wodór 40 ml/min powietrze 400 ml/min
Rozcieńczenie próbki gazem obojętnym	100:1

Tabela 5.1.6.2. Warunki analizy GC próbek pochodzących z estryfikacji kwasu oleinowego, kwasu laurynowego, kwasu palmitynowego, kwasu stearynowego i kwasu cytrynowego.

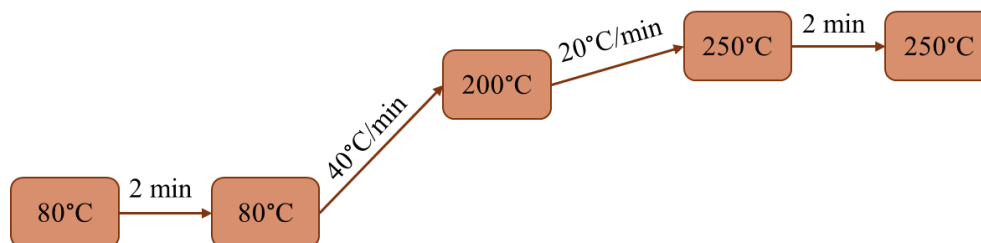
Parametr	Wartość
Temperatura dozownika	280°C
Temperatura detektora	300°C
Przepływ gazu nośnego	hel 30 ml/min
Gazy do spalania	wodór 40 ml/min powietrze 400 ml/min
Rozcieńczenie próbki gazem obojętnym	100:1

Tabela 5.1.6.3. Warunki analizy GC próbek pochodzących z estryfikacji kwasu kaprylowego.

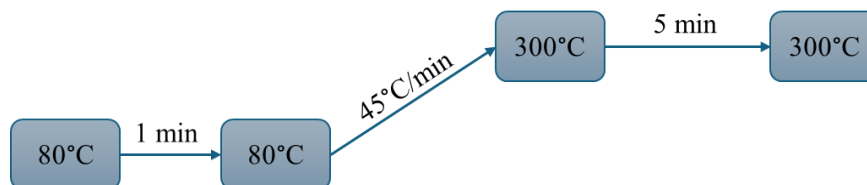
Parametr	Wartość
Temperatura dozownika	280°C
Temperatura detektora	300°C
Przepływ gazu nośnego	hel 20 ml/min
Gazy do spalania	wodór 40 ml/min powietrze 400 ml/min
Rozcieńczenie próbki gazem obojętnym	100:1



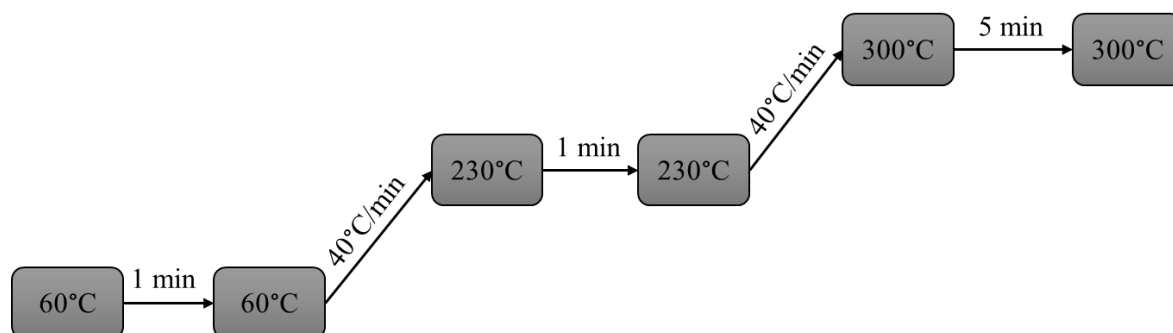
Schemat 5.1.6.1. Program temperaturowy pieca dla próbek pochodzących z cykloaddycji [4+2].



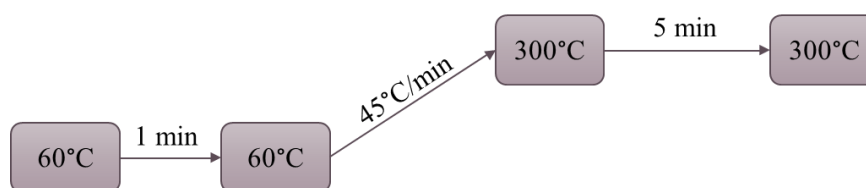
Schemat 5.1.6.2. Program temperaturowy pieca dla próbek pochodzących z cykloaddycji [3+3].



Schemat 5.1.6.3. Program temperaturowy pieca dla próbek pochodzących z estryfikacji kwasu oleinowego, kwasu laurynowego, kwasu palmitynowego, kwasu stearynowego.



Schemat 5.1.6.4. Program temperaturowy pieca dla próbek pochodzących z estryfikacji kwasu kaprylowego.



Schemat 5.1.6.5. Program temperaturowy pieca dla próbek pochodzących z estryfikacji kwasu cytrynowego.

We wszystkich analizach wykorzystałam metodę kalibracji wewnętrznej, stosując jako wzorzec *n*-dekan. Konwersje oraz wydajności poszczególnych substancji wyznaczyłam na podstawie krzywych kalibracyjnych, opisanych równaniami regresji liniowej ($y = ax + b$) i współczynnikami korelacji (R^2) (Tabela 5.1.6.4.). Krzywe kalibracyjne przygotowałam na podstawie pięciu roztworów wzorcowych zawierających różne stężenia oznaczanego substratu lub produktu oraz stałą ilość *n*-dekanu. Zakresy krzywych wzorcowych dobrałam każdorazowo do zakresów pomiarowych dla próbek pochodzących z odpowiednich reakcji. Selektywność do produktów głównych w cykloaddycji [3+3] i estryfikacji kwasu cytrynowego określiłam na podstawie stosunku pól powierzchni pików pochodzących od produktów reakcji, w cykloaddycji [4+2] stosunek *endo:egzo* obliczyłam z ilorazu pól powierzchni pików od produktów *endo* i *egzo*. Postęp reakcji monitorowałam według szczegółowych opisów zawartych w procedurach reakcji modelowych, pobrane 20-40 μ l próbki rozcieńczałam w 1,5 ml odpowiedniego rozpuszczalnika i analizowałam za pomocą GC.

Tabela 5.1.6.4. Parametry krzywych kalibracyjnych poszczególnych substancji.

Substancja	Równanie regresji liniowej	R ²
maleinian dietylu	$y = 0,4689x - 0,0196$	0,9999
2,4-dimetylofenol	$y = 0,8843x - 0,0260$	0,9998
oleinian metylu	$y = 1,0717x - 0,0039$	0,9998
laurynian metylu	$y = 0,8488x - 0,0050$	0,9996
palmitynian metylu	$y = 1,0311x - 0,0086$	0,9998
stearynian metylu	$y = 1,0548x - 0,0058$	0,9995
kaprylan metylu	$y = 1,5038x - 0,0115$	0,9999
kwaskaprylowy	$y = 0,7684x - 0,0817$	0,9997
cytrynian tributylu	$y = 0,6690x - 0,0196$	0,9998

5.2. Metodyka syntezy solwatacyjnych cieczy jonowych

Wszystkie syntezy wykonałam w komorze rękawicowej (*ang. glovebox*), wypełnionej argonem 5.0. Komora jest wyposażona w czujniki stężenia O₂ i H₂O, standardowa atmosfera wewnątrz komory zawiera < 0,1 ppm O₂ i < 0,6 ppm H₂O.

Synteza prekursora SIL bis(trifluorometylosulfonylo)imidku glinu

Do kolby okrągłodennej naważyłam HNTf₂ (1,07 g, 3,8 mmol). Następnie za pomocą strzykawki dodałam bezwodnego toluenu (11 ml) i powoli wkropliłam odważoną ilość 2M roztworu trimetyloglinu w toluenie (1,25 g, 15,1 mmol). Mieszaninę umieściłam na mieszadle magnetycznym utrzymując prędkość mieszania równą 200 rpm przez 12 godzin w temperaturze 24°C. Powstałe białe ciało stałe po odparowaniu rozpuszczalnika wysuszyłam na linii próżniowej (60°C, < 1 mbar). Produkt otrzymałam w postaci białego ciała stałego, które zbadałam za pomocą FT-IR i NMR w celu potwierdzenia struktury związku.

²⁷Al NMR (CDCl₃) δ_{Al} -14,8 (s), -16,2 (s), -17,6 ppm (s); integracja 1:2,4:2,7. ¹⁹F NMR (CDCl₃) δ_F od -80 do -85 ppm (multiplet).

Ogólna procedura syntezy solwatacyjnych cieczy jonowych

Do szklanej fiolki o pojemności 20 ml zamykanej nakrętką z uszczelką pokrytą teflonem naważyłam eter dimetylowy glikolu trietylenowego i trifluorometanosulfonian glinu(III) lub trifluorometanosulfonian galu(III) w ($\chi_M(\text{OTf})_3 = 0,09 - 0,33$) (wartości podano w Tabeli 5.2.1).

Przez pierwsze 3-6 godzin reakcję prowadziłam w temperaturze 40-45°C, następnie utrzymywałam temperaturę otoczenia i kontynuowałam mieszanie przez kolejne 6-24 godziny.

Tabela 5.2.1. Ilości substratów użyte do syntezy mieszanin w zależności od udziału molowego triflanu glinu(III) lub triflanu galu(III) w SILs.

Metal	$\chi^{M(OTf)_3}$	Masa $M(OTf)_3$, g	Liczba mmoli $M(OTf)_3$	Masa G3, g	Liczba mmoli G3
Al	0,33	1,15	2,43	0,86	4,85
	0,25	0,95	2,00	1,07	6,01
	0,20	0,80	1,69	1,20	6,75
	0,17	0,70	1,48	1,32	7,38
	0,14	0,62	1,31	1,40	7,84
	0,13	0,56	1,18	1,47	8,27
	0,11	0,50	1,05	1,50	8,44
	0,10	0,46	0,97	1,56	8,73
	0,09	0,43	0,91	1,62	9,07
Ga	0,33	1,19	2,30	0,82	4,60
	0,25	0,99	1,92	1,02	5,75
	0,20	0,85	1,64	1,17	6,58
	0,17	0,74	1,43	1,28	7,16
	0,14	0,66	1,28	1,37	7,66
	0,13	0,59	1,14	1,42	7,99
	0,11	0,54	1,04	1,49	8,36
0,10	0,49	0,95	1,52	8,53	
0,09	0,45	0,87	1,55	8,71	

5.3. Metodyka syntezy wodorosiarczanowych cieczy jonowych

Część próbek do badań została zsyntezowana przez dr inż. Natalię Barteczko.

Do jednoszyjnej kolby okrągłodennej o pojemności 500 ml, wyposażonej w łaźnię lodową wprowadzono roztwór stężonego kwasu siarkowego(VI) (wartości podano w Tabeli 5.3.1). Następnie powoli wkraplano odważoną ilość aminy (wartości podano w Tabeli 5.3.1). Powstałą mieszaninę ogrzewano w temperaturze 60-80°C przez co najmniej 1 godzinę, do uzyskania jednorodnej cieczy jonowej. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej otrzymaną PIL suszono na linii próżniowej w temperaturze 50-60°C i przy ciśnieniu < 1 mbar.

Tabela 5.3.1. Ilości substratów użyte do syntezy szeregu wodorosiarczanowych cieczy jonowych opartych o różne aminy.

Oznaczenie cieczy jonowej	Masa aminy, g	Liczba moli aminy	Masa H ₂ SO ₄ , g	Liczba moli H ₂ SO ₄
TEA (3:1)	25,30	0,25	73,56	0,75
DMAPA (2:1)	33,72	0,33	64,73	0,66
DMAPA (4:1)	20,44	0,20	78,46	0,80
DMAPA (6:1)	15,33	0,15	88,27	0,90
API (2:1)	41,31	0,33	64,73	0,66
API (4:1)	25,03	0,20	78,46	0,80
API (6:1)	18,78	0,15	88,27	0,90
DETA (3:1)	25,79	0,25	73,56	0,75
DETA (6:1)	13,41	0,15	88,27	0,90
DETA (9:1)	10,32	0,10	88,27	0,90
HMTA (3:1)	43,08	0,20	58,85	0,60
HMTA (6:1)	28,00	0,13	76,50	0,78
HMTA (9:1)	21,54	0,10	88,27	0,90

TEA – trietyloamina, DMAPA – 3-dimetyloamino-1-propyloamina, API – 1-(3-aminopropyl)imidazol, DETA – dietylenotriamina, HMTA – bis(heksametylo)triamina

5.4. Metodyka prowadzenia reakcji modelowych

5.4.1. Procedura prowadzenia reakcji cykloaddycji [4+2]

Procedura przygotowania cyklopentadienu

Cyklopentadien w warunkach atmosferycznych samoczynnie ulega dimeryzacji i występuje w stabilnej formie dimeru, dicyklopentadienu. Termiczny rozkład dicyklopentadienu do cyklopentadienu prowadziłam przed każdą serią reakcji Dielsa-Aldera. Do kolby trój szyjnej o pojemności 250 ml wprowadzałam 100 ml oleju silikonowego. Kolbę wyposażałam w termometr oraz wkraplacz z dicyklopentadienem jak również chłodnicę rektyfikacyjną Vigreux, na szczycie z zamocowaną nasadką z termometrem i chłodnicą z płaszczem wodnym, prowadzącą przez łącznik z zamontowaną rurką chloro-wapniową do odbieralnika, który umieszczałam w łaźni lodowej. Destylację prowadziłam utrzymując za pomocą czaszy grzewczej w kolbie trój szyjnej temperaturę 180°C, do której powoli wkraplałam dicyklopentadien, natomiast destylat w postaci skraplających się par cyklopentadienu odbierałam do odbieralnika z łaźnią lodową, kiedy temperatura na szczycie kolumny rektyfikacyjnej oscylowała w zakresie 35-40°C. Świeżo przedestylowany cyklopentadien przechowywano w zamrażalce w celu spowolnienia dimeryzacji. Obecność śladowych ilości tworzącego się dicyklopentadienu obserwowano po kilku dniach za pomocą GC, co świadczyło o konieczności ponownego przedestylowania nowej porcji cyklopentadienu.

Metodyka prowadzenia reakcji cykloaddycji [4+2]

W komorze rękawicowej do kolby okrągłodennej o pojemności 5 ml wprowadziłam katalizator SIL (2-15% mol w przeliczeniu na ilość moli maleinianu dietylu), następnie szlif szczelnie zabezpieczyłam septą. Następnie za pomocą jednorazowych strzykawek naważałam przez septę kolejno maleinian dietylu (0,3444 g, 2 mmol), cyklopentadien (0,2644 g, 4 mmol) i *n*-dekan (0,05 g, 0,4 mmol). Reakcję prowadziłam w temperaturze 20°C, stosując szybkość mieszania na mieszadle magnetycznym równą 1000 rpm (obrotów na minutę). Postęp reakcji kontrolowałam po upływie 5, 15, 30, 60, 120, 180 i 240 min, a w przypadku szybciej postępujących wariantów reakcji dodawałam punkty pomiarowe również po upływie 1 lub 3 min. Pobrane próbki rozcieńczałam w 1 ml bezwodnego dichlorometanu i analizowałam za pomocą GC. Selektywność produktu *endo:egzo* określiłam na podstawie pól powierzchni odpowiednich pików na chromatogramie. Wszystkie reakcje prowadziłam w atmosferze ochronnej argonu.

Metodyka wydzielenia produktów reakcji cykloaddycji [4+2]

Eksperyment przeprowadziłam również w większej skali po wstępnym określeniu warunków prowadzenia reakcji w celu wyizolowania produktów reakcji. Po zakończeniu reakcji mieszaninę poreakcyjną zawierającą surowe produkty rozcieńczyłam w dichlorometanie. Następnie mieszaninę rozdzieliłam na kolumnie chromatograficznej wypełnionej żelem krzemionkowym, stosując jako eluent układ dichlorometan:heksan w proporcji 5:1 (v/v). Postęp oczyszczania kontrolowałam za pomocą TLC oraz GC. Po rozdziale poszczególnych frakcji, roztwór produktów odparowałam z rozpuszczalników na wyparce rotacyjnej oraz linii próżniowej (<1 mbar, 50°C, 6 h), a produkt poddałam analizie ^1H , ^{13}C NMR i GC.

2,3-di(etoksykarbonylo)-5-norbornen (*endo*): ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ_{H} 6.24 (d, 2H), 4.08 – 4.01 (m, 4H), 3.29 – 3.23 (m, 2H), 3.16 – 3.13 (m, 2H), 1.49 – 1.42 (m, 1H), 1.33 – 1.28 (m, 1H), 1.23 – 1.18 (td, $J = 7.06, 2.67$ Hz, 6H) ppm. ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3): δ_{C} 172.75, 135.18, 60.59, 49.01, 48.64, 46.67, 14.50 ppm.

Zawrót katalizatora SIL w reakcji cykloaddycji [4+2]

Operację zawrotu katalizatora wykonywano poprzez bezpośrednią ekstrakcję za pomocą bezwodnego toluenu. Po zakończeniu reakcji do kolby zawierającej katalizator oraz mieszaninę poreakcyjną w atmosferze argonu, dodawałam przez septę 2 ml bezwodnego toluenu. Utworzony układ dwufazowy zawierał dolną warstwę zawierającą katalizator oraz górną fazę zawierającą toluenu z pozostałymi składnikami mieszaniny. Fazę toluenu usuwałam przy pomocy strzykawki, pozostawiając w kolbie warstwę, którą stanowiła SIL. Procedurę bezpośredniej ekstrakcji z kolby reakcyjnej za pomocą świeżych porcji rozpuszczalnika powtórzyłam trzykrotnie. Kolbę przeniesiono do komory rękawicowej, a septę zamieniono na kranik, kolejno po wyjęciu z komory rękawicowej kolbę podpięto pod linię próżniową, gdzie odparowano pozostałości rozpuszczalnika i suszono przez 12-24 godziny na linii próżniowej, a następnie katalizator wykorzystano w kolejnych cyklach reakcyjnych.

5.4.2. Procedura prowadzenia reakcji cykloaddycji [3+3]**Metodyka prowadzenia reakcji cykloaddycji [3+3]**

W komorze rękawicowej do dwuszyjnej kolby okrągłodennej o pojemności 10 ml wprowadziłam katalizator SIL (1-5% mol w przeliczeniu na ilość moli izoprenu), następnie szlify szczelnie zabezpieczyłam septami. Za pomocą jednorazowych strzykawek kolejno naważałam 2,4-dimetylofenol (0,98 g, 8 mmol), izopren (0,27 g, 4 mmol) oraz *n*-dekan (0,10 g,

0,7 mmol). Reakcję prowadziłam w temperaturze 35°C, stosując szybkość mieszania na mieszadle magnetycznym równą 1000 rpm (obrotów na minutę). Postęp reakcji kontrolowałam po upływie 30, 60, 120, 180 i 240 min, a w przypadku szybciej postępujących wariantów reakcji dodawałam punkty pomiarowe również po upływie 5 lub 15 min. Pobrane próbki rozcieńczałam w 1 ml *n*-heksanu i analizowałam za pomocą GC. Wszystkie reakcje prowadzono w atmosferze ochronnej argonu.

Zawrót katalizatora SIL w reakcji cykloaddycji [3+3]

W reakcjach, w których prowadzono zawrót katalizatora początkowa skala została zwiększona dwukrotnie, a kolejne cykle reakcyjne realizowano przeliczając odpowiednio substraty do pozostałej masy katalizatora. Operację zawrotu wykonywano poprzez bezpośrednią ekstrakcję za pomocą bezwodnego *n*-heksanu. Po zakończeniu reakcji do kolby zawierającej katalizator oraz mieszaninę poreakcyjną w atmosferze argonu, dodawałam przez septę 5 ml bezwodnego *n*-heksanu. Utworzony układ dwufazowy zawierał dolną warstwę zawierającą katalizator oraz górną fazę zawierającą *n*-heksan z pozostałymi składnikami mieszaniny. Fazę heksanu usuwałam przy pomocy strzykawki, pozostawiając w kolbie warstwę, którą stanowiła SIL. Procedurę bezpośredniej ekstrakcji z kolby reakcyjnej za pomocą świeżych porcji rozpuszczalnika powtórzono pięciokrotnie. Kolbę przeniesiono do komory rękawicowej, a septę zamieniono na kranik, kolejno po wyjęciu z komory rękawicowej kolbę podpięto pod linię próżniową, gdzie odparowano pozostałości rozpuszczalnika i suszono przez 12-24 godziny na linii próżniowej, a następnie katalizator wykorzystano w kolejnych cyklach reakcyjnych.

5.4.3. Ogólna procedura prowadzenia reakcji estryfikacji

Reakcje przeprowadzono trzykrotnie, aby potwierdzić powtarzalność wyników i oszacować odchylenie standardowe otrzymanych danych, które wahało się w zależności od badanego układu reakcyjnego w zakresie $SD = 0,64-1,63\%$ dla estryfikacji kwasu oleinowego, $SD = 0,19-2,07\%$ dla estryfikacji kwasu kaprylowego, $SD = 0,23-2,11\%$ dla estryfikacji kwasu cytrynowego.

Estryfikacja kwasu oleinowego

Do kolby okrągłodennej o pojemności 10 ml zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną naważyłam katalizator PIL (3–30% mol w przeliczeniu na ilość moli kwasu oleinowego), następnie wprowadziłam kwas oleinowy (1,00 g, 3,19 mmol) i metanol (0,41-1,23 g, 12,74-38,23 mmol). Kolbę umieściłam w łaźni olejowej i prowadziłam reakcję przez 15, 30, 45

i 60 minut (w niektórych przypadkach wydłużając dodatkowo reakcję do 120 i 240 min) utrzymując temperaturę 60°C (albo 30°C, 40°C lub 50°C) i szybkość mieszania na mieszadle magnetycznym równą 1000 rpm (obrotów na minutę). Po upływie określonego czasu do mieszaniny reakcyjnej dodawałam *n*-dekanu (0,10 g, 0,7 mmol) jako wzorca wewnętrznego i 3 ml heksanu. Następnie pobierałam próbkę fazy zawierającej produkt za pomocą pipety automatycznej, którą rozcieńczałam w 1,5 ml heksanu i analizowałam za pomocą GC. Wydajność oleinianu metylu określiłam na podstawie obliczeń opartych na krzywej kalibracyjnej przygotowanej dla tego estru.

Estryfikacja kwasu kaprylowego

Do kolby okrągłodennej o pojemności 10 ml wyposażonej w chłodnicę zwrotną wprowadziłam katalizator PIL (2–10% mol w przeliczeniu na ilość moli kwasu kaprylowego), następnie naważyłam kwas kaprylowy (0,57 g, 4 mmol) i metanol (0,19-0,51 g, 6-16 mmol). Kolbę umieściłam w łaźni olejowej i prowadziłam reakcję przez 10, 30, 45 i 60 minut utrzymując temperaturę 60°C (albo 20°C, 40°C lub 50°C) i szybkość mieszania na mieszadle magnetycznym równą 1000 rpm. Po zakończeniu reakcji do mieszaniny poreakcyjnej dodawałam *n*-dekanu (0,10 g, 0,7 mmol) jako wzorca wewnętrznego. Mieszaninę reagentów i produktu homogenizowałam 4 ml heksanu, kolejno pobierałam próbkę fazy zawierającej produkt za pomocą pipety automatycznej, którą rozcieńczałam w 1,5 ml heksanu i analizowałam za pomocą GC. Wydajność kaprylanu metylu określiłam na podstawie obliczeń opartych na krzywej kalibracyjnej przygotowanej dla tego estru.

Estryfikacja kwasu cytrynowego

Do kolby okrągłodennej o pojemności 10 ml wyposażonej w chłodnicę zwrotną wprowadziłam katalizator PIL (5–30% mol w przeliczeniu na ilość moli kwasu cytrynowego), następnie naważyłam kwas cytrynowy (0,38 g, 2 mmol) i *n*-butanol (0,59-1,19 g, 8-16 mmol). Kolbę umieściłam w łaźni olejowej i prowadziłam reakcję przez 30 do 360 minut utrzymując temperaturę 90, 100 lub 110°C i szybkość mieszania na mieszadle magnetycznym równą 1000 rpm. Po zakończeniu reakcji do mieszaniny poreakcyjnej dodawałam *n*-dekanu (0,10 g, 0,7 mmol) jako wzorca wewnętrznego. Mieszaninę reagentów i produktów homogenizowałam 4 ml acetonitrylu, kolejno pobierałam próbkę fazy zawierającej produkt za pomocą pipety automatycznej, którą rozcieńczałam w 1,5 ml acetonitrylu i analizowałam za pomocą GC. Wydajność cytrynianu tributylu określiłam na podstawie obliczeń opartych na krzywej kalibracyjnej przygotowanej dla tego estru.

Metodyka wydzielenia zsyntezowanych estrów

Surowe produkty estryfikacji znajdujące się w górnej fazie po oddzieleniu fazy cieczy jonowej po zakończeniu reakcji, ekstrahowano 3-krotnie 10 ml mieszaniny rozpuszczalnika organicznego (heksanu dla estrów kwasów tłuszczowych i acetonitrylu dla estrów kwasu cytrynowego) i wody w proporcji 1:1 (v/v), w celu usunięcia ewentualnych śladowych ilości cieczy jonowej z fazy estru. Fazę cieczy jonowej ekstrahowano dodatkowo 3-krotnie 10 ml rozpuszczalnika organicznego (heksanu dla estrów kwasów tłuszczowych i acetonitrylu dla estrów kwasu cytrynowego) w celu wydzielenia pozostałości składników mieszaniny. Fazy rozpuszczalnika organicznego zawierające ester połączono i wysuszono używając bezwodnego $MgSO_4$, roztwór przesączono, a rozpuszczalnik i alkohol oddzielono na drodze destylacji przy pomocy wyparki próżniowej. Otrzymano produkty w postaci bezbarwnych oleistych cieczy, z wydajnością praktyczną wydzielonych estrów wynoszącą 98%, których struktury potwierdziłam metodami 1H , ^{13}C NMR i GC.

Oleinian metylu: 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ_H 5.41-5.23 (m, 2H), 3.64 (s, 3H), 2.28 (t, $J=7.56$ Hz, 2H), 1.99 (q, $J=6.56$ Hz, 4H), 1.60 (t, $J=7.30$ Hz, 2H), 1.27 (dd, $J=12.38, 8.03$ Hz, 20H), 0.86 (t, $J=6.74$ Hz, 3H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ_C 173.52, 129.84, 129.78, 51.02, 33.70, 31.57, 30.63, 30.58, 29.18, 29.15, 29.13, 28.92, 28.75, 28.67, 28.60, 26.98, 24.40, 22.33, 13.72 ppm.

Kaprylan metylu: 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ_H 3.65 (s, 3H), 2.36-2.22 (m, 2H), 1.61 (q, 2H), 1.40-1.16 (m, 8H), 0.94-0.79 (m, 3H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ_C 174.45, 51.55, 34.25, 31.79, 29.25, 29.06, 25.10, 22.73, 14.18 ppm.

Cytrynian tri-*n*-butylu, czystość 98%: 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ_H 4.20 (t, $J=6.67$ Hz, 2H), 4.07 (t, $J=6.69$ Hz, 4H), 2.91-2.73 (m, 4H), 1.68-1.54 (m, 6H), 1.40-1.30 (m, 6H), 0.93-0.88 (m, 9H) ppm. ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ_C 169.61, 169.55, 169.09, 78.24, 66.03, 64.82, 38.73, 30.64, 30.38, 21.05, 19.15, 13.76, 13.73 ppm.

Zawrót katalizatora PIL w reakcji estryfikacji

Operację wydzielenia katalizatora realizowano po zakończeniu reakcji przez rozdział powstałych w wyniku reakcji faz przy pomocy rozdzielacza. Dolną fazę stanowiła ciecz jonowa, którą po oddzieleniu od surowego estru, ekstrahowano 3-krotnie 10 ml rozpuszczalnika organicznego (heksanu dla estrów kwasów tłuszczowych i acetonitrylu dla estrów kwasu cytrynowego) w celu wydzielenia pozostałości składników mieszaniny reakcyjnej. Oczyszczoną ciecz jonową suszono na linii próżniowej stosując temperaturę łaźni olejowej 60-80°C i ciśnienie poniżej 1 mbar, suszenie prowadzono do czasu uzyskania stałej masy (6-24 godzin), po zważeniu odzyskanej, oczyszczonej i osuszonej cieczy jonowej, katalizator kierowano do kolejnego cyklu reakcyjnego.

STOSOWANE ODCZYNNIKI

1-(3-aminopropylo)imidazol	≥97%, Sigma-Aldrich
3-dimetyloamino-1-propyloamina	99%, Sigma-Aldrich
2,4-dimetylofenol	99,0%, Acros
aceton- <i>d</i> ₆	99,9% atom D, Sigma-Aldrich
acetonitryl	≥99,5 % Chempur
bis(heksametylo)triamina	≥95%, Sigma-Aldrich
chloroform- <i>d</i> ₃	99,96% atom D, Sigma-Aldrich
dicyklopentadien	95%, Sigma-Aldrich
dietylenotriamina	≥98%, Sigma-Aldrich
dimetylosulfotlenek- <i>d</i> ₆	99,96% atom D, Sigma-Aldrich
etanol	≥99,8%, POCH (Avantor)
eter dimetylowy glikolu trietylenowego	99,0% Sigma-Aldrich
fenylometanol	99,0% Sigma-Aldrich
izopren	99,0% Sigma-Aldrich
izopropanol	99,8%, PureLand
kwas bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowy	95,0%, Sigma-Aldrich
kwas cytrynowy	≥99,0%, Sigma-Aldrich
kwas fosforowy(V)- <i>d</i> ₃ (w D ₂ O)	85% roztwór, Sigma-Aldrich
kwas kaprylowy	≥98,0%, Sigma-Aldrich
kwas laurynowy	≥99,0%, Sigma-Aldrich
kwas oleinowy	90%, Sigma-Aldrich
kwas palmitynowy	99%, Sigma-Aldrich
kwas siarkowy(VI)	98%, Supelco, Sigma-Aldrich
kwas stearynowy	95%, Sigma-Aldrich
maleinian dietylu	97%, Sigma-Aldrich
metanol	99,85%, PureLand
<i>n</i> -butanol	≥99%, Chempur
<i>n</i> -dekan (bezwodny)	≥99%, Sigma-Aldrich
<i>n</i> -heksan (bezwodny)	>99,0%, Sigma-Aldrich
<i>n</i> -heksan	≥95%, ChemSolve (WITKO)
<i>tert</i> -butanol	99,5%, Chempur
tlenek deuteru (woda- <i>d</i> ₂ , D ₂ O)	99,9% atom D, Sigma-Aldrich
tlenek trietylofosfiny	98%, Sigma-Aldrich
trietyloamina	≥99%, Sigma-Aldrich
triflan galu(III)	99%, abcr
triflan glinu(III)	99,9%, Sigma-Aldrich
trimetyloglin (w toluenie)	2M roztwór, Sigma-Aldrich
toluen (bezwodny)	99,8%, Sigma-Aldrich

6. LITERATURA

- [1] *Europejski Zielony Ład - Komisja Europejska*. https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal_pl (accessed 2024-08-10).
- [2] *THE 17 GOALS | Sustainable Development*. <https://sdgs.un.org/goals> (accessed 2024-08-10).
- [3] R. A. Sheldon; The E Factor at 30: A Passion for Pollution Prevention. *Green Chem.* **2023**, 25 (5), 1704–1728. DOI:10.1039/d2gc04747k.
- [4] R. A. Sheldon, I. W. C. E. Arends, U. Hanefeld; *Green Chemistry and Catalysis*; John Wiley and Sons, **2007**. DOI:10.1002/9783527611003.
- [5] T. M. Lowry; The Uniqueness of Hydrogen. *J. Soc. Chem. Ind.* **1923**, 42 (3), 43–47. DOI:10.1002/jctb.5000420302.
- [6] J. N. Brønsted; Einige Bemerkungen Über Den Begriff Der Säuren Und Basen. *Recl. des Trav. Chim. des Pays-Bas* **1923**, 42 (8), 718–728. DOI:10.1002/recl.19230420815.
- [7] P. Walden; Molecular Weights and Electrical Conductivity of Several Fused Salts. *Bull. Acad. Imper. Sci.* **1914**, 1800, 405–422.
- [8] M. Hirao, H. Sugimoto, H. Ohno; Preparation of Novel Room-Temperature Molten Salts by Neutralization of Amines. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147 (11), 4168. DOI:10.1149/1.1394036.
- [9] T. Welton; Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. *Chem. Rev.* **1999**, 99 (8), 2071–2083. DOI:10.1021/cr980032t.
- [10] J. Pernak, T. Rzemieniecki; O Cieczach Jonowych “w Pigułce” (Historia, Właściwości i Rozwój). *Chemik* **2016**, 70 (9), 471–480.
- [11] D. R. MacFarlane, M. Kar, J. M. Pringle; *Fundamentals of Ionic Liquids*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, **2017**. DOI:10.1002/9783527340033.
- [12] I. Banga, A. Paul, S. Muthukumar, S. Prasad; Characterization of Room-Temperature Ionic Liquids to Study the Electrochemical Activity of Nitro Compounds. *Sensors (Basel)*. **2020**, 20 (4). DOI:10.3390/S20041124.
- [13] T. Welton; Ionic Liquids: A Brief History. *Biophys. Rev.* **2018**, 10 (3), 691–706. DOI:10.1007/S12551-018-0419-2/SCHEMES/3.
- [14] D. Rooney, J. Jacquemin, R. Gardas; Thermophysical Properties of Ionic Liquids. *Top. Curr. Chem.* **2010**, 290, 185–212. DOI:10.1007/128_2008_32.
- [15] M. J. Earle, J. M. S. S. Esperança, M. A. Gilea, J. N. C. Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren; The Distillation and Volatility of Ionic Liquids. *Nature* **2006**, 439 (7078), 831–834. DOI:10.1038/nature04451.
- [16] O. Aschenbrenner, S. Supasitmongkol, M. Taylor, P. Styring; Measurement of Vapour Pressures of Ionic Liquids and Other Low Vapour Pressure Solvents. *Green Chem.* **2009**, 11 (8), 1217–1221. DOI:10.1039/b904407h.
- [17] M. Villanueva, A. Coronas, J. García, J. Salgado; Thermal Stability of Ionic Liquids for Their Application as New Absorbents. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, 52 (45), 15718–15727. DOI:10.1021/ie401656e.
- [18] J. F. Brennecke, E. J. Maginn; Ionic Liquids: Innovative Fluids for Chemical Processing. *AIChE J.* **2001**, 47 (11), 2384–2389. DOI:10.1002/aic.690471102.

- [19] A. Shariati, C. J. Peters; High-Pressure Phase Behavior of Systems with Ionic Liquids: II. The Binary System Carbon Dioxide+1-Ethyl-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphate. *J. Supercrit. Fluids* **2004**, 29 (1–2), 43–48. DOI:10.1016/S0896-8446(03)00032-9.
- [20] C. Chiappe, M. Malvaldi, C. S. Pomelli; Ionic Liquids: Solvation Ability and Polarity. *Pure Appl. Chem.* **2009**, 81 (4), 767–776. DOI:10.1351/PAC-CON-08-09-08.
- [21] K. B. Smith, R. H. Bridson, G. A. Leeke; Solubilities of Pharmaceutical Compounds in Ionic Liquids. *J. Chem. Eng. Data* **2011**, 56 (5), 2039–2043. DOI:10.1021/je101040p.
- [22] R. D. Rogers, K. R. Seddon; Ionic Liquids - Solvents of the Future? *Science (80-.)*. **2003**, 302 (5646), 792–793. DOI:10.1126/science.1090313.
- [23] J. S. Wilkes; Properties of Ionic Liquid Solvents for Catalysis. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2004**, 214 (1), 11–17. DOI:10.1016/j.molcata.2003.11.029.
- [24] S. Mallakpour, M. Dinari; Ionic Liquids as Green Solvents: Progress and Prospects. *Green Solvents II Prop. Appl. Ion. Liq.* **2012**, 1–32. DOI:10.1007/978-94-007-2891-2_1.
- [25] K. Tsunashima, M. Sugiya; Electrochemical Behavior of Lithium in Room-Temperature Phosphonium Ionic Liquids as Lithium Battery Electrolytes. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2008**, 11 (2), A17. DOI:10.1149/1.2820443.
- [26] M. Hayyan, F. S. Mjalli, M. A. Hashim, I. M. AlNashef, T. X. Mei; Investigating the Electrochemical Windows of Ionic Liquids. *J. Ind. Eng. Chem.* **2013**, 19 (1), 106–112. DOI:10.1016/j.jiec.2012.07.011.
- [27] E. Piatti, L. Guglielmero, G. Tofani, A. Mezzetta, L. Guazzelli, F. D'Andrea, S. Roddaro, C. S. Pomelli; Ionic Liquids for Electrochemical Applications: Correlation between Molecular Structure and Electrochemical Stability Window. *J. Mol. Liq.* **2022**, 364, 120001. DOI:10.1016/j.molliq.2022.120001.
- [28] S. I. Smedley; Electrical Conductivity in Ionic Liquids at High Temperatures. *Interpret. Ion. Conduct. Liq.* **1980**, No. Chapter 3, 101–132. DOI:10.1007/978-1-4684-3818-5_4.
- [29] C. Lian, H. Liu, C. Li, J. Wu; Hunting Ionic Liquids with Large Electrochemical Potential Windows. *AIChE J.* **2019**, 65 (2), 804–810. DOI:10.1002/aic.16467.
- [30] D. R. Macfarlane, N. Tachikawa, M. Forsyth, J. M. Pringle, P. C. Howlett, G. D. Elliott, J. H. Davis, M. Watanabe, P. Simon, C. A. Angell; Energy Applications of Ionic Liquids. *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7 (1), 232–250. DOI:10.1039/c3ee42099j.
- [31] M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati; Ionic-Liquid Materials for the Electrochemical Challenges of the Future. *Nat. Mater.* **2009**, 8 (8), 621–629. DOI:10.1038/nmat2448.
- [32] A. Lewandowski, A. Świdorska-Mocek; Ionic Liquids as Electrolytes for Li-Ion Batteries-An Overview of Electrochemical Studies. *J. Power Sources* **2009**, 194 (2), 601–609. DOI:10.1016/j.jpowsour.2009.06.089.
- [33] L. Miao, Z. Song, D. Zhu, L. Li, L. Gan, M. Liu; Ionic Liquids for Supercapacitive Energy Storage: A Mini-Review. *Energy and Fuels* **2021**, 35 (10), 8443–8455. DOI:10.1021/acs.energyfuels.1c00321.
- [34] D. N. Unal, S. Sadak, B. Uslu; A Review on Electrochemical and Optical Sensing Platform Based on Ionic Liquids for Different Molecules Determination. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2023**, 53 (4), 798–824. DOI:10.1080/10408347.2021.1978055.

- [35] D. R. MacFarlane, M. Forsyth, P. C. Howlett, M. Kar, S. Passerini, J. M. Pringle, H. Ohno, M. Watanabe, F. Yan, W. Zheng, S. Zhang, J. Zhang; Ionic Liquids and Their Solid-State Analogues as Materials for Energy Generation and Storage. **2016**, *1* (2). DOI:10.1038/natrevmats.2015.5.
- [36] J. A. P. Coutinho, P. J. Carvalho, N. M. C. Oliveira; Predictive Methods for the Estimation of Thermophysical Properties of Ionic Liquids. *RSC Adv.* **2012**, *2* (19), 7322–7346. DOI:10.1039/c2ra20141k.
- [37] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M. A. B. H. Susan, M. Watanabe; Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 1. Variation of Anionic Species. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (42), 16593–16600. DOI:10.1021/jp047480r.
- [38] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M. A. B. H. Susan, M. Watanabe; Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 2. Variation of Alkyl Chain Length in Imidazolium Cation. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (13), 6103–6110. DOI:10.1021/jp044626d.
- [39] H. Tokuda, K. Ishii, M. A. B. H. Susan, S. Tsuzuki, K. Hayamizu, M. Watanabe; Physicochemical Properties and Structures of Room-Temperature Ionic Liquids. 3. Variation of Cationic Structures. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (6), 2833–2839. DOI:10.1021/jp053396f.
- [40] H. Jin, B. O'Hare, J. Dong, S. Arzhantsev, G. A. Baker, J. F. Wishart, A. J. Benesi, M. Maroncelli; Physical Properties of Ionic Liquids Consisting of the 1-Butyl-3-Methylimidazolium Cation with Various Anions and the Bis(Trifluoromethylsulfonyl)Imide Anion with Various Cations. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115* (5), 1333. DOI:10.1021/jp108563p.
- [41] S. Lerch, T. Strassner; Synthesis and Physical Properties of Tunable Aryl Alkyl Ionic Liquids (TAAILs). *Chem. - A Eur. J.* **2021**, *27* (62), 15554–15557. DOI:10.1002/chem.202102545.
- [42] S. Ahrens, A. Peritz, T. Strassner; Tunable Aryl Alkyl Ionic Liquids (TAAILs): The next Generation of Ionic Liquids. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2009**, *48* (42), 7908–7910. DOI:10.1002/anie.200903399.
- [43] B. Gurkan, B. F. Goodrich, E. M. Mindrup, L. E. Ficke, M. Massel, S. Seo, T. P. Senftle, H. Wu, M. F. Glaser, J. K. Shah, E. J. Maginn, J. F. Brennecke, W. F. Schneider; Molecular Design of High Capacity, Low Viscosity, Chemically Tunable Ionic Liquids for CO₂ Capture. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1* (24), 3494–3499. DOI:10.1021/jz101533k.
- [44] N. V. Plechkova, K. R. Seddon; Ionic Liquids: “Designer” Solvents for Green Chemistry. *Methods Reagents Green Chem. An Introd.* **2007**, 103–130. DOI:10.1002/9780470124086.ch5.
- [45] A. E. Visser, R. P. Swatloski, W. M. Reichert, R. Mayton, S. Sheff, A. Wierzbicki, J. Davis, R. D. Rogers; Task-Specific Ionic Liquids for the Extraction of Metal Ions from Aqueous Solutions. *Chem. Commun.* **2001**, No. 1, 135–136. DOI:10.1039/B008041L.
- [46] J. H. Davis; Task-Specific Ionic Liquids. *Chem. Lett.* **2004**, *33* (9), 1072–1077. DOI:10.1246/CL.2004.1072.
- [47] R. Giernoth; Task-Specific Ionic Liquids. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2010**, *49* (16), 2834–

2839. DOI:10.1002/anie.200905981.
- [48] Z. Li, Y. Pei, H. Wang, J. Fan, J. Wang; Ionic Liquid-Based Aqueous Two-Phase Systems and Their Applications in Green Separation Processes. *TrAC - Trends Anal. Chem.* **2010**, *29* (11), 1336–1346. DOI:10.1016/j.trac.2010.07.014.
- [49] S. Oppermann, F. Stein, U. Kragl; Ionic Liquids for Two-Phase Systems and Their Application for Purification, Extraction and Biocatalysis. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2011**, *89* (3), 493–499. DOI:10.1007/s00253-010-2933-4.
- [50] M. G. Freire, A. F. M. Cláudio, J. M. M. Araújo, J. A. P. Coutinho, I. M. Marrucho, J. N. Canongia Lopes, L. P. N. Rebelo; Aqueous Biphasic Systems: A Boost Brought about by Using Ionic Liquids. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (14), 4966–4995. DOI:10.1039/c2cs35151j.
- [51] P. Anastas, N. Eghbali; Green Chemistry: Principles and Practice. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (1), 301–312. DOI:10.1039/b918763b.
- [52] R. Villa, E. Alvarez, R. Porcar, E. Garcia-Verdugo, S. V. Luis, P. Lozano; Ionic Liquids as an Enabling Tool to Integrate Reaction and Separation Processes. *Green Chem.* **2019**, *21* (24), 6527–6544. DOI:10.1039/c9gc02553g.
- [53] A. Ivanković; Review of 12 Principles of Green Chemistry in Practice. *Int. J. Sustain. Green Energy* **2017**, *6* (3), 39. DOI:10.11648/j.ijrse.20170603.12.
- [54] J. Ranke, S. Stolte, R. Störmann, J. Aming, B. Jastorff; Design of Sustainable Chemical Products - The Example of Ionic Liquids. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (6), 2183–2206. DOI:10.1021/cr050942s.
- [55] S. K. Poole, P. H. Shetty, C. F. Poole; Chromatographic and Spectroscopic Studies of the Solvent Properties of a New Series of Room-Temperature Liquid Tetraalkylammonium Sulfonates. *Anal. Chim. Acta* **1989**, *218* (C), 241–264. DOI:10.1016/S0003-2670(00)80302-5.
- [56] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey; Dialkylimidazolium Chloroaluminate Melts: A New Class of Room-Temperature Ionic Liquids for Electrochemistry, Spectroscopy, and Synthesis. *Inorg. Chem.* **1982**, *21* (3), 1263–1264. DOI:10.1021/ic00133a078.
- [57] D. Appleby, C. L. Hussey, K. R. Seddon, J. E. Turp; Room-Temperature Ionic Liquids as Solvents for Electronic Absorption Spectroscopy of Halide Complexes. *Nat.* **1986**, *3236089* **1986**, *323* (6089), 614–616. DOI:10.1038/323614a0.
- [58] A. J. Dent, K. R. Seddon, T. Welton; The Structure of Halogenometallate Complexes Dissolved in Both Basic and Acidic Room-Temperature Halogenoaluminate(III) Ionic Liquids, as Determined by EXAFS. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, No. 4, 315–316. DOI:10.1039/C39900000315.
- [59] W. Ochędzan-Siodłak, K. Dziubek, D. Siodłak; Densities and Viscosities of Imidazolium and Pyridinium Chloroaluminate Ionic Liquids. *J. Mol. Liq.* **2013**, *177*, 85–93. DOI:10.1016/j.molliq.2012.10.001.
- [60] P. Bonhôte, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel; Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts. *Inorg. Chem.* **1996**, *35* (5), 1168–1178. DOI:10.1021/ic951325x.
- [61] N. Karodia, S. Guise, C. Newlands, J. A. Andersen; Clean Catalysis with Ionic

- Solvents—Phosphonium Tosylates for Hydroformylation. *Chem. Commun.* **1998**, No. 21, 2341–2342. DOI:10.1039/A805376F.
- [62] D. R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini, M. Forsyth; Pyrrolidinium Imides: A New Family of Molten Salts and Conductive Plastic Crystal Phases. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (20), 4164–4170. DOI:10.1021/JP984145S.
- [63] C. M. Gordon, J. D. Holbrey, A. R. Kennedy, K. R. Seddon; Ionic Liquid Crystals: Hexafluorophosphate Salts. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8* (12), 2627–2636. DOI:10.1039/a806169f.
- [64] Y. R. Mirzaei, B. Twamley, J. M. Shreeve; Syntheses of 1-Alkyl-1,2,4-Triazoles and the Formation of Quaternary 1-Alkyl-4-Polyfluoroalkyl-1,2,4-Triazolium Salts Leading to Ionic Liquids. *J. Org. Chem.* **2002**, *67* (26), 9340–9345. DOI:10.1021/jo026350g.
- [65] M. Smiglak, J. D. Holbrey, S. T. Griffin, W. M. Reichert, R. P. Swatloski, A. R. Katritzky, H. Yang, D. Zhang, K. Kirichenko, R. D. Rogers; Ionic Liquids via Reaction of the Zwitterionic 1,3-Dimethylimidazolium-2-Carboxylate with Protic Acids. Overcoming Synthetic Limitations and Establishing New Halide Free Protocols for the Formation of ILs. *Green Chem.* **2007**, *9* (1), 90–98. DOI:10.1039/b610421e.
- [66] J. G. Huddleston, H. D. Willauer, R. P. Swatloski, A. E. Visser, R. D. Rogers; Room Temperature Ionic Liquids as Novel Media for ‘Clean’ Liquid–Liquid Extraction. *Chem. Commun.* **1998**, No. 16, 1765–1766. DOI:10.1039/A803999B.
- [67] K. E. Johnson, R. M. Pagni, J. Bartmess; Brønsted Acids in Ionic Liquids: Fundamentals, Organic Reactions, and Comparisons. *Monatshefte für Chemie - Chem. Mon. 2007 13811* **2007**, *138* (11), 1077–1101. DOI:10.1007/S00706-007-0755-6.
- [68] M. Smiglak, C. Corey Hines, S. Singh, T. B. Wilsion, A. S. Vincek, K. Kirichenko, A. R. Katritzky, R. D. Rogers; Ionic Liquids Based on Azolate Anions. *Chem. - A Eur. J.* **2010**, *16* (5), 1572–1584. DOI:10.1002/chem.200901418.
- [69] M. Marszalek, Z. Fei, D. R. Zhu, R. Scopelliti, P. J. Dyson, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel; Application of Ionic Liquids Containing Tricyanomethanide [C(CN)₃]- or Tetracyanoborate [B(CN)₄]- Anions in Dye-Sensitized Solar Cells. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (22), 11561–11567. DOI:10.1021/ic201513m.
- [70] E. Priede, E. Bakis, A. Zicmanis; When Chlorides Are the Most Reactive: A Simple Route towards Diverse Mono- and Dicationic Dimethyl Phosphate Ionic Liquids. *Synlett* **2014**, *25* (17), 2447–2450. DOI:10.1055/s-0034-1379018.
- [71] Y. Peng, G. Li, J. Li, S. Yu; Convenient Synthesis of Various Ionic Liquids from Onium Hydroxides and Ammonium Salts. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50* (29), 4286–4288. DOI:10.1016/j.tetlet.2009.05.015.
- [72] J. Gräsvik, S. Winstrand, M. Normark, L. J. Jönsson, J. P. Mikkola; Evaluation of Four Ionic Liquids for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass. *BMC Biotechnol.* **2014**, *14* (1), 1–11. DOI:10.1186/1472-6750-14-34.
- [73] F. Mutelet, V. Butet, J. N. Jaubert; Application of Inverse Gas Chromatography and Regular Solution Theory for Characterization of Ionic Liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44* (11), 4120–4127. DOI:10.1021/IE048806L.
- [74] A. Eftekhari, Y. Liu, P. Chen; Different Roles of Ionic Liquids in Lithium Batteries. *J. Power Sources* **2016**, *334*, 221–239. DOI:10.1016/j.jpowsour.2016.10.025.

- [75] A. Balducci; Ionic Liquids in Lithium-Ion Batteries. **2017**, 1–27. DOI:10.1007/978-3-319-89794-3_1.
- [76] Q. Yang, Z. Zhang, X. G. Sun, Y. S. Hu, H. Xing, S. Dai; Ionic Liquids and Derived Materials for Lithium and Sodium Batteries. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, 47 (6), 2020–2064. DOI:10.1039/C7CS00464H.
- [77] T. R  ther, A. I. Bhatt, A. S. Best, K. R. Harris, A. F. Hollenkamp; Electrolytes for Lithium (Sodium) Batteries Based on Ionic Liquids: Highlighting the Key Role Played by the Anion. *Batter. Supercaps* **2020**, 3 (9), 793–827. DOI:10.1002/batt.202000022.
- [78] M. Forsyth, L. Porcarelli, X. Wang, N. Goujon, D. Mecerreyes; Innovative Electrolytes Based on Ionic Liquids and Polymers for Next-Generation Solid-State Batteries. *Acc. Chem. Res.* **2019**, 52 (3), 686–694. DOI:10.1021/acs.accounts.8b00566.
- [79] H. Niu, L. Wang, P. Guan, N. Zhang, C. Yan, M. Ding, X. Guo, T. Huang, X. Hu; Recent Advances in Application of Ionic Liquids in Electrolyte of Lithium Ion Batteries. *J. Energy Storage* **2021**, 40, 102659. DOI:10.1016/J.EST.2021.102659.
- [80] H. Qi, Y. Ren, S. Guo, Y. Wang, S. Li, Y. Hu, F. Yan; High-Voltage Resistant Ionic Liquids for Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12 (1), 591–600. DOI:10.1021/acsami.9b16786.
- [81] M. Kar, T. J. Simons, M. Forsyth, D. R. MacFarlane; Ionic Liquid Electrolytes as a Platform for Rechargeable Metal-Air Batteries: A Perspective. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16 (35), 18658–18674. DOI:10.1039/c4cp02533d.
- [82] M. Salanne; Ionic Liquids for Supercapacitor Applications. **2017**, 29–53. DOI:10.1007/978-3-319-89794-3_2.
- [83] K. C. Lethesh, M. O. Bamgbopa, R. A. Susantyoko; Prospects and Design Insights of Neat Ionic Liquids as Supercapacitor Electrolytes. *Front. Energy Res.* **2021**, 9, 741772. DOI:10.3389/fenrg.2021.741772.
- [84] A. Mishra, N. P. Shetti, S. Basu, K. R. Reddy, T. M. Aminabhavi; Recent Developments in Ionic Liquid-Based Electrolytes for Energy Storage Supercapacitors and Rechargeable Batteries. *Green Sustain. Process Chem. Environ. Eng. Sci. Ion. Liq. as Green Solvents* **2019**, 199–221. DOI:10.1016/B978-0-12-817386-2.00007-X.
- [85] R. Thangavel, A. G. Kannan, R. Ponraj, V. Thangavel, D. W. Kim, Y. S. Lee; High-Energy Green Supercapacitor Driven by Ionic Liquid Electrolytes as an Ultra-High Stable next-Generation Energy Storage Device. *J. Power Sources* **2018**, 383, 102–109. DOI:10.1016/j.jpowsour.2018.02.037.
- [86] T. Yasuda, M. Watanabe; Protic Ionic Liquids: Fuel Cell Applications. *MRS Bull.* **2013**, 38 (7), 560–566. DOI:10.1557/mrs.2013.153.
- [87] M. Díaz, A. Ortiz, I. Ortiz; Progress in the Use of Ionic Liquids as Electrolyte Membranes in Fuel Cells. *J. Memb. Sci.* **2014**, 469, 379–396. DOI:10.1016/j.memsci.2014.06.033.
- [88] H. A. Elwan, R. Thimmappa, M. Mamlouk, K. Scott; Applications of Poly Ionic Liquids in Proton Exchange Membrane Fuel Cells: A Review. *J. Power Sources* **2021**, 510, 230371. DOI:10.1016/j.jpowsour.2021.230371.
- [89] A. Avid, J. L. Ochoa, Y. Huang, Y. Liu, P. Atanassov, I. V. Zenyuk; Revealing the Role of Ionic Liquids in Promoting Fuel Cell Catalysts Reactivity and Durability. *Nat.*

- Commun.* **2022**, *13* (1), 1–13. DOI:10.1038/s41467-022-33895-5.
- [90] S. Y. Lee, A. Ogawa, M. Kanno, H. Nakamoto, T. Yasuda, M. Watanabe; Nonhumidified Intermediate Temperature Fuel Cells Using Protic Ionic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (28), 9764–9773. DOI:10.1021/ja102367x.
- [91] D. Wei, A. Ivaska; Applications of Ionic Liquids in Electrochemical Sensors. *Anal. Chim. Acta* **2008**, *607* (2), 126–135. DOI:10.1016/j.aca.2007.12.011.
- [92] M. J. A. Shiddiky, A. A. J. Torriero; Application of Ionic Liquids in Electrochemical Sensing Systems. *Biosens. Bioelectron.* **2011**, *26* (5), 1775–1787. DOI:10.1016/j.bios.2010.08.064.
- [93] T. Wasilewski; Ionic Liquids in Gas Sensors and Biosensors. *Green Sustain. Process Chem. Environ. Eng. Sci. Ion. Liq. as Green Solvents* **2020**, 287–318. DOI:10.1016/B978-0-12-817386-2.00010-X.
- [94] K. R. Seddon, G. Srinivasan, M. Swadźba-Kwaśny, A. R. Wilson; Buffered Chlorogallate(III) Ionic Liquids and Electrodeposition of Gallium Films. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (13), 4518–4526. DOI:10.1039/C3CP44294B.
- [95] G. Vanhoutte, N. R. Brooks, S. Schaltin, B. Opperdoes, L. Van Meervelt, J. P. Locquet, P. M. Vereecken, J. Fransaer, K. Binnemans; Electrodeposition of Lithium from Lithium-Containing Solvate Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. C* **2014**. DOI:10.1021/jp505479x.
- [96] B. Zhang, Z. Shi, L. Shen, A. Liu, J. Xu, X. Hu; Electrodeposition of Al, Al-Li Alloy, and Li from an Al-Containing Solvate Ionic Liquid under Ambient Conditions. *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165* (9), D321–D327. DOI:10.1149/2.0211809jes.
- [97] T. Mori, N. Tsuchida, A. Kitada, K. Fukami, K. Murase; Ag Electrodeposition from Silver Solvate Ionic Liquid. *ECS Meet. Abstr.* **2020**, *MA2020-02* (68), 3589–3589. DOI:10.1149/ma2020-02683589mtgabs.
- [98] E. B. Molodkina, M. R. Ehrenburg, P. Broekmann, A. V. Rudnev; Electrodeposition of Chromium on Single-Crystal Electrodes from Solutions of Cr(II) and Cr(III) Salts in Ionic Liquids. *J. Electroanal. Chem.* **2020**, *860*, 113892. DOI:10.1016/j.jelechem.2020.113892.
- [99] S. Rahali, R. Zarrougui, M. Marzouki, O. Ghodbane; Electrodeposition of Silver from the Ionic Liquid Butylpyridinium Dicyanamide. *J. Electroanal. Chem.* **2020**, *871*, 114289. DOI:10.1016/j.jelechem.2020.114289.
- [100] R. AliAkbari, Y. Marfavi, E. Kowsari, S. Ramakrishna; Recent Studies on Ionic Liquids in Metal Recovery from E-Waste and Secondary Sources by Liquid-Liquid Extraction and Electrodeposition: A Review. *Mater. Circ. Econ.* **2020**, *2* (1), 1–27. DOI:10.1007/S42824-020-00010-2.
- [101] J. G. dos R. da Costa, J. M. Costa, A. F. de Almeida Neto; Progress on Electrodeposition of Metals and Alloys Using Ionic Liquids as Electrolytes. *Metals (Basel)*. **2022**, *12* (12), 2095. DOI:10.3390/met12122095.
- [102] C. Chiappe, D. Pieraccini; Ionic Liquids: Solvent Properties and Organic Reactivity. *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, *18* (4), 275–297. DOI:10.1002/poc.863.
- [103] H. Wang, X. Meng, G. Zhao, S. Zhang; Isobutane/Butene Alkylation Catalyzed by Ionic Liquids: A More Sustainable Process for Clean Oil Production. *Green Chem.* **2017**, *19*

- (6), 1462–1489. DOI:10.1039/C6GC02791A.
- [104] J. Dupont, L. Kollár; *Ionic Liquids (ILs) in Organometallic Catalysis*; Springer Verlag: Heidelberg, Germany, **2015**; Vol. 51. DOI:10.1007/978-3-662-47857-8.
- [105] R. Ratti; *Ionic Liquids: Synthesis and Applications in Catalysis*. *Adv. Chem.* **2014**, *2014* (3), 1–16. DOI:10.1155/2014/729842.
- [106] H. P. Steinrück, P. Wasserscheid; *Ionic Liquids in Catalysis*. *Catal. Letters* **2015**, *145* (1), 380–397. DOI:10.1007/s10562-014-1435-x.
- [107] K. Sood, Y. Saini, K. K. Thakur; *Ionic Liquids in Catalysis: A Review*. *Mater. Today Proc.* **2023**, *81* (2), 739–744. DOI:10.1016/J.MATPR.2021.04.225.
- [108] J. P. Hallett, T. Welton; *Room-Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis*. 2. *Chemical Reviews*. American Chemical Society, **2011**, 3508–3576. DOI:10.1021/cr1003248.
- [109] R. L. Vekariya; *A Review of Ionic Liquids: Applications towards Catalytic Organic Transformations*. *J. Mol. Liq.* **2017**, *227*, 44. DOI:10.1016/j.molliq.2016.11.123.
- [110] R. Dutta, S. Kundu, N. Sarkar; *Ionic Liquid-Induced Aggregate Formation and Their Applications*. *Biophys. Rev.* **2018**, *10* (3), 861–871. DOI:10.1007/s12551-018-0408-5.
- [111] H. Weingärtner, C. Cabrele, C. Herrmann; *How Ionic Liquids Can Help to Stabilize Native Proteins*. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *14* (2), 415–426. DOI:10.1039/C1CP21947B.
- [112] H. Zhao; *Protein Stabilization and Enzyme Activation in Ionic Liquids: Specific Ion Effects*. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2016**, *91* (1), 25–50. DOI:10.1002/JCTB.4837.
- [113] M. Reslan, V. Kayser; *Ionic Liquids as Biocompatible Stabilizers of Proteins*. *Biophys. Rev.* **2018**, *10* (3), 781–793. DOI:10.1007/s12551-018-0407-6.
- [114] M. Sivapragasam, M. Moniruzzaman, M. Goto; *Recent Advances in Exploiting Ionic Liquids for Biomolecules: Solubility, Stability and Applications*. *Biotechnol. J.* **2016**, *11* (8), 1000–1013. DOI:10.1002/BIOT.201500603.
- [115] N. V. P. Veríssimo, C. U. Mussagy, H. B. S. Bento, J. F. B. Pereira, V. de C. Santos-Ebinuma; *Ionic Liquids and Deep Eutectic Solvents for the Stabilization of Biopharmaceuticals: A Review*. *Biotechnol. Adv.* **2024**, *71*, 108316. DOI:10.1016/j.biotechadv.2024.108316.
- [116] K. M. Docherty, C. F. Kulpa; *Toxicity and Antimicrobial Activity of Imidazolium and Pyridinium Ionic Liquids*. *Green Chem.* **2005**, *7* (4), 185–189. DOI:10.1039/b419172b.
- [117] J. N. Pendleton, B. F. Gilmore; *The Antimicrobial Potential of Ionic Liquids: A Source of Chemical Diversity for Infection and Biofilm Control*. *Int. J. Antimicrob. Agents* **2015**, *46* (2), 131–139. DOI:10.1016/j.ijantimicag.2015.02.016.
- [118] J. Pernak, K. Czerniak, A. Biedziak, K. Marcinkowska, T. Praczyk, K. Erfurt, A. Chrobok; *Herbicidal Ionic Liquids Derived from Renewable Sources*. *RSC Adv.* **2016**, *6* (58), 52781–52789. DOI:10.1039/C6RA06703D.
- [119] M. Niemczak, Ł. Chrzanowski, T. Praczyk, J. Pernak; *Biodegradable Herbicidal Ionic Liquids Based on Synthetic Auxins and Analogues of Betaine*. *New J. Chem.* **2017**, *41* (16), 8066–8077. DOI:10.1039/C7NJ01474K.
- [120] J. Pernak, K. Czerniak, M. Niemczak, Ł. Ławniczak, D. K. Kaczmarek, A. Borkowski, T. Praczyk; *Bioherbicidal Ionic Liquids*. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6* (2), 2741–

2750. DOI:10.1021/acssuschemeng.7b04382.
- [121] W. Wilms, M. Wozniak-Karczewska, A. Syguda, M. Niemczak, Ł. Ławniczak, J. Pernak, R. D. Rogers, Ł. Chrzanowski; Herbicidal Ionic Liquids: A Promising Future for Old Herbicides? Review on Synthesis, Toxicity, Biodegradation, and Efficacy Studies. *J. Agric. Food Chem.* **2020**, *68* (39), 10456–10488. DOI:10.1021/acs.jafc.0c02894.
- [122] W. Florio, S. Becherini, F. D'Andrea, A. Lupetti, C. Chiappe, L. Guazzelli; Comparative Evaluation of Antimicrobial Activity of Different Types of Ionic Liquids. *Mater. Sci. Eng. C* **2019**, *104*, 109907. DOI:10.1016/j.msec.2019.109907.
- [123] N. Nikfarjam, M. Ghomi, T. Agarwal, M. Hassanpour, E. Sharifi, D. Khorsandi, M. Ali Khan, F. Rossi, A. Rossetti, E. Nazarzadeh Zare, N. Rabiee, D. Afshar, M. Vosough, T. Kumar Maiti, V. Mattoli, E. Lichtfouse, F. R. Tay, P. Makvandi; Antimicrobial Ionic Liquid-Based Materials for Biomedical Applications. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31* (42), 2104148. DOI:10.1002/adfm.202104148.
- [124] Z. Fang, X. Zheng, L. Li, J. Qi, W. Wu, Y. Lu; Ionic Liquids: Emerging Antimicrobial Agents. *Pharm. Res.* **2022**, *39* (10), 2391–2404. DOI:10.1007/s11095-022-03336-5.
- [125] A. George, A. Brandt, K. Tran, S. M. S. N. S. Zahari, D. Klein-Marcuschamer, N. Sun, N. Sathitsuksanoh, J. Shi, V. Stavila, R. Parthasarathi, S. Singh, B. M. Holmes, T. Welton, B. A. Simmons, J. P. Hallett; Design of Low-Cost Ionic Liquids for Lignocellulosic Biomass Pretreatment. *Green Chem.* **2015**, *17* (3), 1728–1734. DOI:10.1039/C4GC01208A.
- [126] N. A. Nguyen, K. Kim, C. C. Bowland, J. K. Keum, L. T. Kearney, N. André, N. Labbé, A. K. Naskar; A Fundamental Understanding of Whole Biomass Dissolution in Ionic Liquid for Regeneration of Fiber by Solution-Spinning. *Green Chem.* **2019**, *21* (16), 4354–4367. DOI:10.1039/C9GC00774A.
- [127] K. S. Khoo, X. Tan, C. W. Ooi, K. W. Chew, W. H. Leong, Y. H. Chai, S. H. Ho, P. L. Show; How Does Ionic Liquid Play a Role in Sustainability of Biomass Processing? *J. Clean. Prod.* **2021**, *284*, 124772. DOI:10.1016/j.jclepro.2020.124772.
- [128] S. Roy, S. P. S. Chundawat; Ionic Liquid-Based Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Bioconversion: A Critical Review. *BioEnergy Res.* **2022**, *161* **2022**, *16* (1), 263–278. DOI:10.1007/S12155-022-10425-1.
- [129] J. B. Ocreto, W. H. Chen, A. P. Rollon, H. Chyuan Ong, A. Pétrissans, M. Pétrissans, M. D. G. De Luna; Ionic Liquid Dissolution Utilized for Biomass Conversion into Biofuels, Value-Added Chemicals and Advanced Materials: A Comprehensive Review. *Chem. Eng. J.* **2022**, *445*, 136733. DOI:10.1016/j.cej.2022.136733.
- [130] N. Adawiyah, M. Moniruzzaman, S. Hawatulaila, M. Goto; Ionic Liquids as a Potential Tool for Drug Delivery Systems. *Medchemcomm* **2016**, *7* (10), 1881–1897. DOI:10.1039/C6MD00358C.
- [131] X. Wu, H. Zhang, S. He, Q. Yu, Y. Lu, W. Wu, N. Ding, Q. Zhu, Z. Chen, Y. Ma, J. Qi; Improving Dermal Delivery of Hyaluronic Acid by Ionic Liquids for Attenuating Skin Dehydration. *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *150*, 528–535. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2020.02.072.
- [132] M. Halayqa, M. Zawadzki, U. Domańska, A. Plichta; Polymer – Ionic Liquid –

- Pharmaceutical Conjugates as Drug Delivery Systems. *J. Mol. Struct.* **2019**, *1180*, 573–584. DOI:10.1016/j.molstruc.2018.12.023.
- [133] R. Md Moshikur, M. R. Chowdhury, M. Moniruzzaman, M. Goto; Biocompatible Ionic Liquids and Their Applications in Pharmaceuticals. *Green Chem.* **2020**, *22* (23), 8116–8139. DOI:10.1039/D0GC02387F.
- [134] X. Wu, Q. Zhu, Z. Chen, W. Wu, Y. Lu, J. Qi; Ionic Liquids as a Useful Tool for Tailoring Active Pharmaceutical Ingredients. *J. Control. Release* **2021**, *338*, 268–283. DOI:10.1016/j.jconrel.2021.08.032.
- [135] C. Liu, B. Chen, W. Shi, W. Huang, H. Qian; Ionic Liquids for Enhanced Drug Delivery: Recent Progress and Prevailing Challenges. *Mol. Pharm.* **2022**, *19* (4), 1033–1046. DOI:10.1021/acs.molpharmaceut.1c00960.
- [136] L. Jiang, Y. Sun, A. Lu, X. Wang, Y. Shi; Ionic Liquids: Promising Approach for Oral Drug Delivery. *Pharm. Res.* **2022**, *39* (10), 2353–2365. DOI:10.1007/s11095-022-03260-8.
- [137] X. Duan, J. Ma, J. Lian, W. Zheng; The Art of Using Ionic Liquids in the Synthesis of Inorganic Nanomaterials. *CrystEngComm* **2014**, *16* (13), 2550–2559. DOI:10.1039/c3ce41203b.
- [138] X. Kang, X. Sun, B. Han; Synthesis of Functional Nanomaterials in Ionic Liquids. *Adv. Mater.* **2016**, *28* (6), 1011–1030. DOI:10.1002/adma.201502924.
- [139] C. Verma, E. E. Ebenso, M. A. Quraishi; Transition Metal Nanoparticles in Ionic Liquids: Synthesis and Stabilization. *J. Mol. Liq.* **2019**, *276*, 826–849. DOI:10.1016/j.molliq.2018.12.063.
- [140] C. Liu, S. Qiu, P. Du, H. Zhao, L. Wang; An Ionic Liquid-Graphene Oxide Hybrid Nanomaterial: Synthesis and Anticorrosive Applications. *Nanoscale* **2018**, *10* (17), 8115–8124. DOI:10.1039/c8nr01890a.
- [141] K. J. Mohammed, S. K. Hadrawi, E. Kianfar; Synthesis and Modification of Nanoparticles with Ionic Liquids: A Review. *Bionanoscience* **2023**, *13* (2), 760–783. DOI:10.1007/s12668-023-01075-4.
- [142] P. Snedden, A. I. Cooper, K. Scott, N. Winterton; Cross-Linked Polymer-Ionic Liquid Composite Materials. *Macromolecules* **2003**, *36* (12), 4549–4556. DOI:10.1021/ma021710n.
- [143] D. I. Mori, R. M. Martin, R. D. Noble, D. L. Gin; Cross-Linked, Polyurethane-Based, Ammonium Poly(Ionic Liquid)/Ionic Liquid Composite Films for Organic Vapor Suppression and Ion Conduction. *Polymer (Guildf)*. **2017**, *112*, 435–446. DOI:10.1016/j.polymer.2017.01.064.
- [144] D. M. Correia, L. C. Fernandes, P. M. Martins, C. García-Astrain, C. M. Costa, J. Reguera, S. Lanceros-Méndez; Ionic Liquid–Polymer Composites: A New Platform for Multifunctional Applications. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30* (24), 1909736. DOI:10.1002/adfm.201909736.
- [145] S. Y. Zhang, Q. Zhuang, M. Zhang, H. Wang, Z. Gao, J. K. Sun, J. Yuan; Poly(Ionic Liquid) Composites. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49* (6), 1726–1755. DOI:10.1039/c8cs00938d.
- [146] A. Takada, J. ichi Kadokawa; Preparation of Cellulosic Soft and Composite Materials

- Using Ionic Liquid Media and Ion Gels. *Cellulose* **2022**, *29* (5), 2745–2754. DOI:10.1007/s10570-021-04215-9.
- [147] T. Zhou, C. Gui, L. Sun, Y. Hu, H. Lyu, Z. Wang, Z. Song, G. Yu; Energy Applications of Ionic Liquids: Recent Developments and Future Prospects. *Chem. Rev.* **2023**, *123* (21), 12170–12253. DOI:10.1021/acs.chemrev.3c00391.
- [148] W. Wu; Low-Temperature Compression-Assisted Absorption Thermal Energy Storage Using Ionic Liquids. *Energy Built Environ.* **2020**, *1* (2), 139–148. DOI:10.1016/j.enbenv.2019.11.001.
- [149] Z. Zhang, A. A. M. Salih, M. Li, B. Yang; Synthesis and Characterization of Functionalized Ionic Liquids for Thermal Storage. *Energy and Fuels* **2014**, *28* (4), 2802–2810. DOI:10.1021/ef402401d.
- [150] H. Shi, X. Zhang, K. Sundmacher, T. Zhou; Model-Based Optimal Design of Phase Change Ionic Liquids for Efficient Thermal Energy Storage. *Green Energy Environ.* **2021**, *6* (3), 392–404. DOI:10.1016/j.gee.2020.12.017.
- [151] K. Matuszek, C. Hatton, M. Kar, J. M. Pringle, D. R. MacFarlane; Molecular Patterns in the Thermophysical Properties of Pyridinium Ionic Liquids as Phase Change Materials for Energy Storage in the Intermediate Temperature Range. *J. Non-Crystalline Solids X* **2022**, *15*, 100108. DOI:10.1016/j.nocx.2022.100108.
- [152] S. L. Piper, M. Kar, D. R. MacFarlane, K. Matuszek, J. M. Pringle; Ionic Liquids for Renewable Thermal Energy Storage – a Perspective. *Green Chem.* **2022**, *24* (1), 102–117. DOI:10.1039/d1gc03420k.
- [153] K. Matuszek, S. L. Piper, A. Brzęczek-Szafran, B. Roy, S. Saher, J. M. Pringle, D. R. MacFarlane; Unexpected Energy Applications of Ionic Liquids. *Adv. Mater.* **2024**, 2313023. DOI:10.1002/adma.202313023.
- [154] J. Huang, T. Rther; Why Are Ionic Liquids Attractive for CO₂ Absorption? An Overview. *Aust. J. Chem.* **2009**, *62* (4), 298–308. DOI:10.1071/CH08559.
- [155] X. Zhang, X. Zhang, H. Dong, Z. Zhao, S. Zhang, Y. Huang; Carbon Capture with Ionic Liquids: Overview and Progress. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5* (5), 6668–6681. DOI:10.1039/c2ee21152a.
- [156] M. Aghaie, N. Rezaei, S. Zendejboudi; A Systematic Review on CO₂ Capture with Ionic Liquids: Current Status and Future Prospects. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, *96*, 502–525. DOI:10.1016/j.rser.2018.07.004.
- [157] J. E. Bara, D. E. Camper, D. L. Gin, R. D. Noble; Room-Temperature Ionic Liquids and Composite Materials: Platform Technologies for CO₂ Capture. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43* (1), 152–159. DOI:10.1021/ar9001747.
- [158] X. Li, K. Chen, R. Guo, Z. Wei; Ionic Liquids Functionalized MOFs for Adsorption. *Chem. Rev.* **2023**, *123* (16), 10432–10467. DOI:10.1021/acs.chemrev.3c00248.
- [159] J. Avila, L. F. Lepre, C. C. Santini, M. Tiano, S. Denis-Quanquin, K. Chung Szeto, A. A. H. Padua, M. Costa Gomes; High-Performance Porous Ionic Liquids for Low-Pressure CO₂ Capture. *Angew. Chemie* **2021**, *133* (23), 12986–12992. DOI:10.1002/ange.202100090.
- [160] M. Ramdin, T. W. De Loos, T. J. H. Vlucht; State-of-the-Art of CO₂ Capture with Ionic Liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51* (24), 8149–8177. DOI:10.1021/ie3003705.

- [161] M. P. Scott, C. S. Brazel, M. G. Benton, J. W. Mays, J. D. Holbrey, R. D. Rogers; Application of Ionic Liquids as Plasticizers for Poly(Methyl Methacrylate). *Chem. Commun.* **2002**, 2 (13), 1370–1371. DOI:10.1039/b204316p.
- [162] W. H. Liu, I. H. Huang, Y. T. Wu, D. H. Jiang, W. Y. Ma, Y. C. Liao, S. H. Tung; Ionic Liquids as Additives to Improve the Stretchability of Fluorine Rubber/Metal Filler Conductive Elastomers: A Miscibility Study. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2022**, 4 (10), 6871–6879. DOI:10.1021/acsapm.2c00801.
- [163] C. S. Buettner, A. Cognigni, C. Schröder, K. Bica-Schröder; Surface-Active Ionic Liquids: A Review. *J. Mol. Liq.* **2022**, 347, 118160. DOI:10.1016/j.molliq.2021.118160.
- [164] K. Erfurt, M. Markiewicz, A. Siewniak, D. Lisicki, M. Zalewski, S. Stolte, A. Chrobok; Biodegradable Surface Active D-Glucose Based Quaternary Ammonium Ionic Liquids in the Solventless Synthesis of Chloroprene. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, 8 (29), 10911–10919. DOI:10.1021/acssuschemeng.0c03239.
- [165] Y. Zhou, J. Qu; Ionic Liquids as Lubricant Additives: A Review. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9 (4), 3209–3222. DOI:10.1021/acсами.6b12489.
- [166] H. Guo, P. Iglesias Victoria; Ionic Liquids as High-Performance Lubricants and Lubricant Additives. *Ion. Liq. - Thermophys. Prop. Appl.* **2021**. DOI:10.5772/intechopen.96428.
- [167] P. Calandra, E. I. Szerb, D. Lombardo, V. Algieri, A. De Nino, L. Maiuolo; A Presentation of Ionic Liquids as Lubricants: Some Critical Comments. *Appl. Sci.* **2021**, 11 (12). DOI:10.3390/app11125677.
- [168] S. Waheed, A. Ahmed, M. Abid, R. A. Mufti, F. Ferreira, M. N. Bashir, A. U. R. Shah, A. T. Jafry, N. W. Zulkifli, I. M. R. Fattah; Ionic Liquids as Lubricants: An Overview of Recent Developments. *J. Mol. Struct.* **2024**, 1301, 137307. DOI:10.1016/j.molstruc.2023.137307.
- [169] M. Zunita, Y. J. Kevin; Ionic Liquids as Corrosion Inhibitor: From Research and Development to Commercialization. *Results Eng.* **2022**, 15, 100562. DOI:10.1016/j.rineng.2022.100562.
- [170] S. Kaya, S. Erkan, S. Simşek, A. Kumar; Ionic Liquids as Corrosion Inhibitors. *ACS Symp. Ser.* **2021**, 1404, 103–119. DOI:10.1021/bk-2021-1404.ch004.
- [171] C. Austen Angell, Y. Ansari, Z. Zhao; Ionic Liquids: Past, Present and Future. *Faraday Discuss.* **2012**, 154 (0), 9–27. DOI:10.1039/c1fd00112d.
- [172] M. Kar, N. V. Plechkova, K. R. Seddon, J. M. Pringle, D. R. MacFarlane; Ionic Liquids-Further Progress on the Fundamental Issues. *Aust. J. Chem.* **2019**, 72 (2), 3–10. DOI:10.1071/CH18541.
- [173] K. Ghandi, K. Ghandi; A Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications. *Green Sustain. Chem.* **2014**, 4 (1), 44–53. DOI:10.4236/GSC.2014.41008.
- [174] Z. Lei, B. Chen, Y. M. Koo, D. R. Macfarlane; Introduction: Ionic Liquids. *Chem. Rev.* **2017**, 117 (10), 6633–6635. DOI:10.1021/acs.chemrev.7b00246.
- [175] M. Markiton, A. Chrobok, K. Matuszek, K. R. Seddon, M. Swadzba-Kwasny; Exceptional Activity of Gallium(III) Chloride and Chlorogallate(III) Ionic Liquids for Baeyer–Villiger Oxidation. *RSC Adv.* **2016**, 6 (36), 30460–30467. DOI:10.1039/C6RA03435G.

- [176] A. J. Greer, J. Jacquemin, C. Hardacre; Industrial Applications of Ionic Liquids. *Molecules* **2020**, *25* (21), 261–282. DOI:10.3390/molecules25215207.
- [177] G. Kaur, H. Kumar, M. Singla; Diverse Applications of Ionic Liquids: A Comprehensive Review. *J. Mol. Liq.* **2022**, *351*, 118556. DOI:10.1016/j.molliq.2022.118556.
- [178] M. Watanabe, M. L. Thomas, S. Zhang, K. Ueno, T. Yasuda, K. Dokko; Application of Ionic Liquids to Energy Storage and Conversion Materials and Devices. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (10), 7190–7239. DOI:10.1021/acs.chemrev.6b00504.
- [179] K. Li, H. Choudhary, R. D. Rogers; Ionic Liquids for Sustainable Processes: Liquid Metal Catalysis. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **2018**, *11*, 15–21. DOI:10.1016/j.cogsc.2018.02.011.
- [180] B. Roy, U. Pal, M. Kar, D. R. MacFarlane; Recent Strategies for Improving the Performance of Ionic Liquids as Battery Electrolytes. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **2022**, *37*, 100676. DOI:10.1016/j.cogsc.2022.100676.
- [181] K. S. Egorova, E. G. Gordeev, V. P. Ananikov; Biological Activity of Ionic Liquids and Their Application in Pharmaceuticals and Medicine. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (10), 7132–7189. DOI:10.1021/acs.chemrev.6b00562.
- [182] N. Nasirpour, M. Mohammadpourfard, S. Zeinali Heris; Ionic Liquids: Promising Compounds for Sustainable Chemical Processes and Applications. *Chem. Eng. Res. Des.* **2020**, *160*, 264–300. DOI:10.1016/j.cherd.2020.06.006.
- [183] B. Nanda, M. Sailaja, P. Mohapatra, R. K. Pradhan, B. B. Nanda; Green Solvents: A Suitable Alternative for Sustainable Chemistry. *Mater. Today Proc.* **2021**, *47*, 1234–1240. DOI:10.1016/j.matpr.2021.06.458.
- [184] *Agenda 2030 - Ministerstwo Rozwoju i Technologii - Portal Gov.pl*. <https://www.gov.pl/web/rozwoj-technologia/agenda-2030> (accessed 2024-05-28).
- [185] M. Bystrzanowska, F. Pena-Pereira, Ł. Marcinkowski, M. Tobiszewski; How Green Are Ionic Liquids? – A Multicriteria Decision Analysis Approach. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2019**, *174*, 455–458. DOI:10.1016/j.ecoenv.2019.03.014.
- [186] P. G. Jessop; Fundamental Properties and Practical Applications of Ionic Liquids: Concluding Remarks. *Faraday Discuss.* **2018**, *206* (0), 587–601. DOI:10.1039/c7fd90090b.
- [187] V. Hessel, N. N. Tran, M. R. Asrami, Q. D. Tran, N. Van Duc Long, M. Escribà-Gelonch, J. O. Tejada, S. Linke, K. Sundmacher; Sustainability of Green Solvents-Review and Perspective. *Green Chem.* **2022**, *24* (2), 410–437. DOI:10.1039/d1gc03662a.
- [188] V. G. Maciel, D. J. Wales, M. Seferin, C. M. L. Ugaya, V. Sans; State-of-the-Art and Limitations in the Life Cycle Assessment of Ionic Liquids. *J. Clean. Prod.* **2019**, *217*, 844–858. DOI:10.1016/j.jclepro.2019.01.133.
- [189] R. M. Cuéllar-Franca, P. García-Gutiérrez, J. P. Hallett, N. Mac Dowell; A Life Cycle Approach to Solvent Design: Challenges and Opportunities for Ionic Liquids-Application to CO₂capture. *React. Chem. Eng.* **2021**, *6* (2), 258–278. DOI:10.1039/d0re00409j.
- [190] D. Jovell, J. O. Pou, F. Llovel, R. Gonzalez-Olmos; Life Cycle Assessment of the Separation and Recycling of Fluorinated Gases Using Ionic Liquids in a Circular Economy Framework. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2022**, *10* (1), 71–80.

- DOI:10.1021/acssuschemeng.1c04723.
- [191] J. Potting, M. Hekkert, E. Worrell, A. Hanemaaijer; Circular Economy: Measuring Innovation in the Product Chain - Policy Report. *PBL Netherlands Environ. Assess. Agency* **2017**, No. January, 1–46.
- [192] Y. Chen, T. Mu; Revisiting Greenness of Ionic Liquids and Deep Eutectic Solvents. *Green Chem. Eng.* **2021**, 2 (2), 174–186. DOI:10.1016/j.gce.2021.01.004.
- [193] S. S. de Jesus, R. Maciel Filho; Are Ionic Liquids Eco-Friendly? *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2022**, 157, 112039. DOI:10.1016/j.rser.2021.112039.
- [194] N. Winterton; The Green Solvent: A Critical Perspective. *Clean Technol. Environ. Policy* **2021**, 23 (9), 2499–2522. DOI:10.1007/s10098-021-02188-8.
- [195] A. S. Amarasekara; Acidic Ionic Liquids. *Chem. Rev.* **2016**, 116 (10), 6133–6183. DOI:10.1021/acs.chemrev.5b00763.
- [196] J. Estager, J. D. Holbrey, M. Swadźba-Kwaśny; Halometallate Ionic Liquids-Revisited. *Chemical Society Reviews. Royal Society of Chemistry*, **2014**, 847–886. DOI:10.1039/c3cs60310e.
- [197] L. C. Brown, J. M. Hogg, M. Swadźba-Kwaśny; Lewis Acidic Ionic Liquids. *Top. Curr. Chem.* **2017**, 375 (5), 1–40. DOI:10.1007/s41061-017-0166-z.
- [198] J. Cui, J. De With, P. A. A. Klusener, X. Su, X. Meng, R. Zhang, Z. Liu, C. Xu, H. Liu; Identification of Acidic Species in Chloroaluminate Ionic Liquid Catalysts. *J. Catal.* **2014**, 320 (1), 26–32. DOI:10.1016/j.jcat.2014.09.004.
- [199] C. Chiappe, S. Rajamani; Structural Effects on the Physico-Chemical and Catalytic Properties of Acidic Ionic Liquids: An Overview. *European Journal of Organic Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd, **2011**, 5517–5539. DOI:10.1002/ejoc.201100432.
- [200] H. Xing, T. Wang, Z. Zhou, Y. Dai; The Sulfonic Acid-Functionalized Ionic Liquids with Pyridinium Cations: Acidities and Their Acidity-Catalytic Activity Relationships. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2007**, 264 (1–2), 53–59. DOI:10.1016/j.molcata.2006.08.080.
- [201] J. Gräsvik, J. P. Hallett, T. Q. To, T. Welton; A Quick, Simple, Robust Method to Measure the Acidity of Ionic Liquids. *Chem. Commun.* **2014**, 50 (55), 7258–7261. DOI:10.1039/c4cc02816c.
- [202] D. Fărcașiu, A. Ghenciu; Determination of Acidity Functions and Acid Strengths by ¹³C NMR. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1996**, 29 (3–4), 129–168. DOI:10.1016/S0079-6565(96)01032-1.
- [203] J. Estager, A. A. Oliferenko, K. R. Seddon, M. Swadźba-Kwaśny; Chlorometallate(Iii) Ionic Liquids as Lewis Acidic Catalysts - A Quantitative Study of Acceptor Properties. *Dalt. Trans.* **2010**, 39 (47), 11375–11382. DOI:10.1039/c0dt00895h.
- [204] K. Matuszek, A. Chrobok, F. Coleman, K. R. Seddon, M. Swadźba-Kwaśny; Tailoring Ionic Liquid Catalysts: Structure, Acidity and Catalytic Activity of Protonic Ionic Liquids Based on Anionic Clusters, [(HSO₄)(H₂SO₄)_x]- (x = 0, 1, or 2). *Green Chem.* **2014**, 16 (7), 3463–3471. DOI:10.1039/c4gc00415a.
- [205] M. Schmeisser, P. Illner, R. Puchta, A. Zahl, R. Van Eldik; Gutmann Donor and Acceptor Numbers for Ionic Liquids. *Chem. - A Eur. J.* **2012**, 18 (35), 10969–10982. DOI:10.1002/chem.201200584.
- [206] S. Coffie, J. M. Hogg, L. Cailler, A. Ferrer-Ugalde, R. W. Murphy, J. D. Holbrey, F.

- Coleman, M. Swadźba-Kwaśny; Lewis Superacidic Ionic Liquids with Tricoordinate Boremium Cations. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54* (49), 14970–14973. DOI:10.1002/anie.201508653.
- [207] J. A. McCune, P. He, M. Petkovic, F. Coleman, J. Estager, J. D. Holbrey, K. R. Seddon, M. Swadźba-Kwaśny; Brønsted Acids in Ionic Liquids: How Acidity Depends on the Liquid Structure. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (42), 23233–23243. DOI:10.1039/c4cp03217a.
- [208] K. Matuszek, S. Coffie, A. Chrobok, M. Swadźba-Kwaśny; Boremium Ionic Liquids as Catalysts for Diels–Alder Reaction: Tuneable Lewis Superacids for Catalytic Applications. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7* (5), 1045–1049. DOI:10.1039/C7CY00106a.
- [209] K. Matuszek, A. Chrobok, J. M. Hogg, F. Coleman, M. Swadźba-Kwaśny; Friedel–Crafts Alkylation Catalysed by GaCl₃-Based Liquid Coordination Complexes. *Green Chem.* **2015**, *17* (8), 4255–4262. DOI:10.1039/c5gc00749f.
- [210] **J. Więclawik, A. Chrobok; Gallium(III)- and Indium(III)-Containing Ionic Liquids as Highly Active Catalysts in Organic Synthesis. *Molecules* **2023**, *28* (4), 1955. DOI:10.3390/molecules28041955.**
- [211] J. Deng, B. H. Xu, Y. F. Wang, X. E. Mo, R. Zhang, Y. Li, S. J. Zhang; Brønsted Acidic Ionic Liquid-Catalyzed Dehydrative Formation of Isosorbide from Sorbitol: Introduction of a Continuous Process. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7* (10), 2065–2073. DOI:10.1039/c7cy00512a.
- [212] P. Latos, A. Culkin, N. Barteczko, S. Boncel, S. Jurczyk, L. C. Brown, P. Nockemann, A. Chrobok, M. Swadźba-Kwaśny; Water-Tolerant Trifluoroaluminate Ionic Liquids: New and Unique Lewis Acidic Catalysts for the Synthesis of Chromane. *Front. Chem.* **2018**, *6* (NOV), 1–15. DOI:10.3389/fchem.2018.00535.
- [213] J. Ingenmey, S. Gehrke, B. Kirchner; How to Harvest Grotthuss Diffusion in Protic Ionic Liquid Electrolyte Systems. *ChemSusChem* **2018**, *11* (12), 1900–1910. DOI:10.1002/CSSC.201800436.
- [214] S. Pradhan, P. Kumar Sahu, S. Priyadarshini, S. Puhani; Prospects and Insights of Protic Ionic Liquids: The New Generation Solvents Used in Fuel Cells. *Mater. Today Proc.* **2022**, *67*, 1046–1051. DOI:10.1016/j.matpr.2022.06.409.
- [215] T. L. Greaves, C. J. Drummond; Protic Ionic Liquids: Properties and Applications. *Chem. Rev.* **2008**, *108* (1), 206–237. DOI:10.1021/cr068040u.
- [216] T. L. Greaves, C. J. Drummond; Protic Ionic Liquids: Evolving Structure-Property Relationships and Expanding Applications. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (20), 11379–11448. DOI:10.1021/acs.chemrev.5b00158.
- [217] T. Stettner, A. Balducci; Protic Ionic Liquids in Energy Storage Devices: Past, Present and Future Perspective. *Energy Storage Mater.* **2021**, *40*, 402–414. DOI:10.1016/j.ensm.2021.04.036.
- [218] R. Kalb; *Commercial Applications of Ionic Liquids*; Shiflett, M. B., Ed.; Green Chemistry and Sustainable Technology; Springer International Publishing: Cham, **2020**. DOI:10.1007/978-3-030-35245-5.
- [219] D. R. MacFarlane, K. R. Seddon; Ionic Liquids-Progress on the Fundamental Issues. *Aust. J. Chem.* **2007**, *60* (1), 3–5. DOI:10.1071/CH06478.

- [220] K. Matuszek, A. Chrobok; Acidic Ionic Liquids as Catalysts in the Industrial Organic Synthesis. *Przem. Chem.* **2016**, *95* (6), 1215–1220. DOI:10.15199/62.2016.6.27.
- [221] M. S. Miran, H. Kinoshita, T. Yasuda, M. A. B. H. Susan, M. Watanabe; Physicochemical Properties Determined by ΔpK_a for Protic Ionic Liquids Based on an Organic Super-Strong Base with Various Brønsted Acids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14* (15), 5178–5186. DOI:10.1039/C2CP00007E.
- [222] Y. Deng, J. Yao, H. Li; Effects of Ionicity and Chain Structure on the Physicochemical Properties of Protic Ionic Liquids. *AIChE J.* **2020**, *66* (10), e16982. DOI:10.1002/aic.16982.
- [223] J. Stoimenovski, E. I. Izgorodina, D. R. MacFarlane; Ionicity and Proton Transfer in Protic Ionic Liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12* (35), 10341–10347. DOI:10.1039/C0CP00239A.
- [224] J. E. S. J. Reid, C. E. S. Bernardes, F. Agapito, F. Martins, S. Shimizu, M. E. Minas Da Piedade, A. J. Walker; Structure-Property Relationships in Protic Ionic Liquids: A Study of Solvent-Solvent and Solvent-Solute Interactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19* (41), 28133–28138. DOI:10.1039/c7cp05076c.
- [225] Y. Ansari, K. Ueno, C. A. Angell; Protic Ionic Liquids Can Be Both Free Proton Conductors and Benign Superacids. *J. Phys. Chem. B* **2021**, *125* (28), 7855–7862. DOI:10.1021/acs.jpcc.1c05299.
- [226] S. K. Davidowski, F. Thompson, W. Huang, M. Hasani, S. A. Amin, C. A. Angell, J. L. Yarger; NMR Characterization of Ionicity and Transport Properties for a Series of Diethylmethylamine Based Protic Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120* (18), 4279–4285. DOI:10.1021/acs.jpcc.6b01203.
- [227] K. R. Harris, M. Kanakubo; Self-Diffusion, Velocity Cross-Correlation, Distinct Diffusion and Resistance Coefficients of the Ionic Liquid [BMIM][Tf2N] at High Pressure. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (37), 23977–23993. DOI:10.1039/c5cp04277a.
- [228] K. R. Harris; On the Use of the Angell-Walden Equation to Determine the “Ionicity” of Molten Salts and Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2019**, *123* (32), 7014–7023. DOI:10.1021/acs.jpcc.9b04443.
- [229] A. Noda, M. A. Bin Hasan Susan, K. Kudo, S. Mitsushima, K. Hayamizu, M. Watanabe; Brønsted Acid–Base Ionic Liquids as Proton-Conducting Nonaqueous Electrolytes. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (17), 4024–4033. DOI:10.1021/JP022347P.
- [230] G. L. Burrell, I. M. Burgar, F. Separovic, N. F. Dunlop; Preparation of Protic Ionic Liquids with Minimal Water Content and 15N NMR Study of Proton Transfer. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12* (7), 1571–1577. DOI:10.1039/b921432a.
- [231] H. Watanabe, N. Arai, H. Jihae, Y. Kawana, Y. Umebayashi; Ionic Conduction within Non-Stoichiometric N-Methylimidazole-Acetic Acid Pseudo-Protic Ionic Liquid Mixtures. *J. Mol. Liq.* **2022**, *352*, 118705. DOI:10.1016/j.molliq.2022.118705.
- [232] M. A. R. Martins, P. J. Carvalho, L. M. N. B. F. Santos, S. P. Pinho, J. A. P. Coutinho; The Impact of Oligomeric Anions on the Speciation of Protic Ionic Liquids. *Fluid Phase Equilib.* **2021**, *531*, 112919. DOI:10.1016/j.fluid.2020.112919.
- [233] M. Shen, Y. Zhang, K. Chen, S. Che, J. Yao, H. Li; Ionicity of Protic Ionic Liquid:

- Quantitative Measurement by Spectroscopic Methods. *J. Phys. Chem. B* **2017**, *121* (6), 1372–1376. DOI:10.1021/acs.jpcc.6b11624.
- [234] C. Karlsson, C. Strietzel, H. Huang, M. Sjödin, P. Jannasch; Nonstoichiometric Triazolium Protic Ionic Liquids for All-Organic Batteries. *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *1* (11), 6451–6462. DOI:10.1021/acsaem.8b01389.
- [235] P. Jannasch, J. Rehmen, D. Evans, C. Karlsson; Charge Transport in Nonstoichiometric 2-Fluoropyridinium Triflate Protic Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (38). DOI:10.1021/acs.jpcc.9b07923.
- [236] Y. Zhang, X. Zhang, S. Tang, Y. Wang, H. Li, K. Mochizuki, J. Yao; Relationship between Structure and Properties of Nonstoichiometric Protic Ionic Liquids: N-Butylammonium Butyrate System. *J. Phys. Chem. Lett.* **2022**, *13* (43), 10107–10113. DOI:10.1021/acs.jpcclett.2c02526.
- [237] M. Middendorf, M. Schönhoff; Nonstoichiometric Protic Ionic Liquids: The Role of Excess Acid in Charge Transport Mechanisms. *J. Phys. Chem. B* **2024**, *128* (12), 2939–2947. DOI:10.1021/acs.jpcc.3c08156.
- [238] P. Berton, S. P. Kelley, H. Wang, A. S. Myerson, R. D. Rogers; Separate Mechanisms of Ion Oligomerization Tune the Physicochemical Properties of N-Butylammonium Acetate: Cation-Base Clusters vs. Anion-Acid Dimers. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19* (37), 25544–25554. DOI:10.1039/C7CP04078D.
- [239] K. M. Johansson, E. I. Izgorodina, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, K. R. Seddon; Protic Ionic Liquids Based on the Dimeric and Oligomeric Anions: [(AcO)X_{Hx}-1]⁻. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10* (20), 2972–2978. DOI:10.1039/b801405a.
- [240] J. A. Mccune, A. H. Turner, F. Coleman, C. M. White, S. K. Callear, T. G. A. Youngs, M. Swadźba-Kwäny, J. D. Holbrey; Association and Liquid Structure of Pyridine-Acetic Acid Mixtures Determined from Neutron Scattering Using a “free Proton” EPSR Simulation Model. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (10), 6767–6777. DOI:10.1039/c4cp05746e.
- [241] K. Matuszek, A. Brzeczek-Szafran, D. Kobus, D. R. Macfarlane, M. Swadźba-Kwaśny, A. Chrobok; Protic Ionic Liquids Based on Oligomeric Anions [(HSO₄)_x(H₂SO₄)_x]⁻ (x = 0, 1, or 2) for a Clean ε-Caprolactam Synthesis. *Aust. J. Chem.* **2019**, *72* (2), 130–138. DOI:10.1071/CH18384.
- [242] L. Chen, M. Sharifzadeh, N. Mac Dowell, T. Welton, N. Shah, J. P. Hallett; Inexpensive Ionic Liquids: [HSO₄]⁻-Based Solvent Production at Bulk Scale. *Green Chem.* **2014**, *16* (6), 3098–3106. DOI:10.1039/c4gc00016a.
- [243] A. McGrogan, E. L. Byrne, R. Guiney, T. F. Headen, T. G. A. Youngs, A. Chrobok, J. D. Holbrey, M. Swadźba-Kwaśny; The Structure of Protic Ionic Liquids Based on Sulfuric Acid, Doped with Excess of Sulfuric Acid or with Water. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2023**, *25* (14), 9785–9795. DOI:10.1039/d2cp04292d.
- [244] W. Zheng, P. Cao, W. Sun, L. Zhao; Towards an Understanding of the Microstructure and Interfacial Properties of the Ionic Liquid/Sulfuric Acid Catalyst in Liquid-Liquid Reactions. *Chem. Eng. Sci.* **2019**, *205*, 287–298. DOI:10.1016/j.ces.2019.05.008.
- [245] J. Bailey, E. L. Byrne, P. Goodrich, P. Kavanagh, M. Swadźba-Kwaśny; Protic Ionic Liquids for Sustainable Uses. *Green Chem.* **2023**, *26* (3), 1092–1131.

- DOI:10.1039/d3gc03297c.
- [246] A. E. J. Firth, P. Y. S. Nakasu, J. P. Hallett, R. P. Matthews; Exploiting Cation Structure and Water Content in Modulating the Acidity of Ammonium Hydrogen Sulfate Protic Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. Lett.* **2024**, *15* (9), 2311–2318. DOI:10.1021/acs.jpcclett.3c03583.
- [247] C. Chiappe, S. Rajamani, F. D’Andrea; A Dramatic Effect of the Ionic Liquid Structure in Esterification Reactions in Protic Ionic Media. *Green Chem.* **2013**, *15* (1), 137–143. DOI:10.1039/c2gc35941c.
- [248] U. Dorosz, N. Barteczko, P. Latos, K. Erfurt, E. Pankalla, A. Chrobok; Highly Efficient Biphasic System for the Synthesis of Alkyl Lactates in the Presence of Acidic Ionic Liquids. *Catalysts* **2019**, *10* (1), 37. DOI:10.3390/catal10010037.
- [249] A. Grymel, P. Latos, K. Matuszek, K. Erfurt, N. Barteczko, E. Pankalla, A. Chrobok; Sustainable Method for the Synthesis of Alternative Bis(2-Ethylhexyl) Terephthalate Plasticizer in the Presence of Protic Ionic Liquids. *Catalysts* **2020**, *10* (4), 457. DOI:10.3390/catal10040457.
- [250] M. Przypis, K. Matuszek, A. Chrobok, M. Swadźba-Kwaśny, D. Gillner; Inexpensive and Tuneable Protic Ionic Liquids Based on Sulfuric Acid for the Biphasic Synthesis of Alkyl Levulinates. *J. Mol. Liq.* **2020**, *308*, 113166. DOI:10.1016/j.molliq.2020.113166.
- [251] **N. Barteczko, J. Więclawik, A. Tracz, E. Pankalla, K. Erfurt, P. Latos, S. Boncel, K. Matuszek, A. Chrobok; Dialkyl Succinates and Adipates as Alternative Plasticizers—Even More Efficient Synthesis. *Materials (Basel)*. 2021, 14 (20). DOI:10.3390/ma14206219.**
- [252] A. Brzęczek-Szafran, K. Erfurt, M. Swadźba-Kwaśny, T. Piotrowski, A. Chrobok; Beckmann Rearrangement with Improved Atom Economy, Catalyzed by Inexpensive, Reusable, Brønsted Acidic Ionic Liquid. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2022**, *10* (41), 13568–13575. DOI:10.1021/acssuschemeng.2c04409.
- [253] A. Brandt-Talbot, F. J. V. Gschwend, P. S. Fennell, T. M. Lammens, B. Tan, J. Weale, J. P. Hallett; An Economically Viable Ionic Liquid for the Fractionation of Lignocellulosic Biomass. *Green Chem.* **2017**, *19* (13), 3078–3102. DOI:10.1039/C7GC00705A.
- [254] A. R. Abouelela, S. Y. Tan, G. H. Kelsall, J. P. Hallett; Toward a Circular Economy: Decontamination and Valorization of Postconsumer Waste Wood Using the IonoSolv Process. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8* (38), 14441–14461. DOI:10.1021/acssuschemeng.0c04365.
- [255] C. L. Chambon, P. Verdía, P. S. Fennell, J. P. Hallett; Process Intensification of the IonoSolv Pretreatment: Effects of Biomass Loading, Particle Size and Scale-up from 10 ML to 1 L. *Sci. Reports 2021 111* **2021**, *11* (1), 1–15. DOI:10.1038/s41598-021-94629-z.
- [256] T. Keijer, V. Bakker, J. C. Slootweg; Circular Chemistry to Enable a Circular Economy. *Nat. Chem.* **2019**, *11* (3), 190–195. DOI:10.1038/s41557-019-0226-9.
- [257] H. Baaqel, I. Díaz, V. Tulus, B. Chachuat, G. Guillén-Gosálbez, J. P. Hallett; Role of Life-Cycle Externalities in the Valuation of Protic Ionic Liquids—a Case Study in Biomass Pretreatment Solvents. *Green Chem.* **2020**, *22* (10), 3132–3140.

- DOI:10.1039/d0gc00058b.
- [258] W. A. Henderson, N. R. Brooks, W. W. Brennessel, V. G. Young; Triglyme-Li⁺ Cation Solvate Structures: Models for Amorphous Concentrated Liquid and Polymer Electrolytes (I). *Chem. Mater.* **2003**, *15* (24), 4679–4684. DOI:10.1021/cm034351z.
- [259] W. A. Henderson; Glyme-Lithium Salt Phase Behavior. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (26), 13177–13183. DOI:10.1021/jp061516t.
- [260] K. Yoshida, M. Tsuchiya, N. Tachikawa, K. Dokko, M. Watanabe; Change from Glyme Solutions to Quasi-Ionic Liquids for Binary Mixtures Consisting of Lithium Bis(Trifluoromethanesulfonyl)Amide and Glymes. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (37), 18384–18394. DOI:10.1021/jp206881t.
- [261] T. M. Pappenfus, W. A. Henderson, B. B. Owens, K. R. Mann, W. H. Smyrl; Complexes of Lithium Imide Salts with Tetraglyme and Their Polyelectrolyte Composite Materials. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151* (2). DOI:10.1149/1.1635384.
- [262] W. A. Henderson, F. McKenna, M. A. Khan, N. R. Brooks, V. G. Young, R. Frech; Glyme-Lithium Bis(Trifluoromethanesulfonyl)Imide and Glyme-Lithium Bis(Perfluoroethanesulfonyl)Imide Phase Behavior and Solvate Structures. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (9), 2284–2289. DOI:10.1021/cm047881j.
- [263] T. Tamura, K. Yoshida, T. Hachida, M. Tsuchiya, M. Nakamura, Y. Kazue, N. Tachikawa, K. Dokko, M. Watanabe; Physicochemical Properties of Glyme-Li Salt Complexes as a New Family of Room-Temperature Ionic Liquids. *Chem. Lett.* **2010**, *39* (7), 753–755. DOI:10.1246/cl.2010.753.
- [264] L. H. B. Nguyen, T. Picard, N. Sergent, C. Raynaud, J. S. Filhol, M. L. Doublet; Investigation of Alkali and Alkaline Earth Solvation Structures in Tetraglyme Solvent. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23* (46), 26120–26129. DOI:10.1039/d1cp02939h.
- [265] S. Tsuzuki, W. Shinoda, S. Seki, Y. Umebayashi, K. Yoshida, K. Dokko, M. Watanabe; Intermolecular Interactions in Li⁺-Glyme and Li⁺-Glyme-TFSA- Complexes: Relationship with Physicochemical Properties of [Li(Glyme)][TFSA] Ionic Liquids. *ChemPhysChem* **2013**, *14* (9), 1993–2001. DOI:10.1002/cphc.201200843.
- [266] T. Mandai, K. Yoshida, S. Tsuzuki, R. Nozawa, H. Masu, K. Ueno, K. Dokko, M. Watanabe; Effect of Ionic Size on Solvate Stability of Glyme-Based Solvate Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119* (4), 1523–1534. DOI:10.1021/jp508100s.
- [267] D. J. Eyckens, B. Demir, T. R. Walsh, T. Welton, L. C. Henderson; Determination of Kamlet-Taft Parameters for Selected Solvate Ionic Liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**. DOI:10.1039/c6cp01216g.
- [268] T. Harte, B. Dharmasiri, G. S. Dobhal, T. R. Walsh, L. C. Henderson; Accelerated Lithium-Ion Diffusion via a Ligand ‘Hopping’ Mechanism in Lithium Enriched Solvate Ionic Liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2023**, *25* (43), 29614–29623. DOI:10.1039/D3CP04666D.
- [269] T. Mandai, K. Dokko, M. Watanabe; Solvate Ionic Liquids for Li, Na, K, and Mg Batteries. *Chem. Rec.* **2019**, *19* (4), 708–722. DOI:10.1002/tcr.201800111.
- [270] S. Terada, T. Mandai, R. Nozawa, K. Yoshida, K. Ueno, S. Tsuzuki, K. Dokko, M. Watanabe; Physicochemical Properties of Pentaglyme-Sodium Bis(Trifluoromethanesulfonyl)Amide Solvate Ionic Liquid. *Phys. Chem. Chem. Phys.*

- 2014**, *16* (23), 11737–11746. DOI:10.1039/c4cp00746h.
- [271] Z. Ma, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, M. Kar; Ionic Liquid/Tetraglyme Hybrid Mg[TFSI] 2 Electrolytes for Rechargeable Mg Batteries. *Green Energy Environ.* **2019**, *4* (2), 146–153. DOI:10.1016/j.gee.2018.10.003.
- [272] K. Hashimoto, S. Suzuki, M. L. Thomas, T. Mandai, S. Tsuzuki, K. Dokko, M. Watanabe; Magnesium Bis(Trifluoromethanesulfonyl)Amide Complexes with Triglyme and Asymmetric Homologues: Phase Behavior, Coordination Structures and Melting Point Reduction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20* (12), 7998–8007. DOI:10.1039/C7CP08367J.
- [273] T. Mandai, K. Yoshida, K. Ueno, K. Dokko, M. Watanabe; Criteria for Solvate Ionic Liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (19), 8761–8772. DOI:10.1039/c4cp00461b.
- [274] R. Hayes, G. G. Warr, R. Atkin; Structure and Nanostructure in Ionic Liquids. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (13), 6357–6426. DOI:10.1021/cr500411q.
- [275] R. Klein, O. Zech, E. Maurer, M. Kellermeier, W. Kunz; Oligoether Carboxylates: Task-Specific Room-Temperature Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115* (29), 8961–8969. DOI:https://doi.org/10.1021/jp200624g.
- [276] O. Zech, J. Hunger, J. R. Sangoro, C. Iacob, F. Kremer, W. Kunz, R. Buchner; Correlation between Polarity Parameters and Dielectric Properties of [Na][TOTO] - A Sodium Ionic Liquid. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12* (42), 14341–14350. DOI:10.1039/c0cp00840k.
- [277] O. Zech, M. Kellermeier, S. Thomaier, E. Maurer, R. Klein, C. Schreiner, W. Kunz; Alkali Metal Oligoether Carboxylates - A New Class of Ionic Liquids. *Chem. - A Eur. J.* **2009**, *15* (6), 1341–1345. DOI:10.1002/chem.200801806.
- [278] E. Justus, K. Rischka, J. F. Wishart, K. Werner, D. Gabel; Trialkylammoniododecaborates: Anions for Ionic Liquids with Potassium, Lithium and Protons as Cations. *Chem. - A Eur. J.* **2008**, *14* (6), 1918–1923. DOI:10.1002/chem.200701427.
- [279] H. Mehdi, K. Binnemans, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, P. Nockemann; Hydrophobic Ionic Liquids with Strongly Coordinating Anions. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (2), 234–236. DOI:10.1039/b914977e.
- [280] K. Ueno, K. Yoshida, M. Tsuchiya, N. Tachikawa, K. Dokko, M. Watanabe; Glyme-Lithium Salt Equimolar Molten Mixtures: Concentrated Solutions or Solvate Ionic Liquids? *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116* (36), 11323–11331. DOI:10.1021/jp307378j.
- [281] C. Zhang, K. Ueno, A. Yamazaki, K. Yoshida, H. Moon, T. Mandai, Y. Umebayashi, K. Dokko, M. Watanabe; Chelate Effects in Glyme/Lithium Bis(Trifluoromethanesulfonyl)Amide Solvate Ionic Liquids. I. Stability of Solvate Cations and Correlation with Electrolyte Properties. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118* (19), 5144–5153. DOI:10.1021/jp501319e.
- [282] K. Ueno, R. Tatara, S. Tsuzuki, S. Saito, H. Doi, K. Yoshida, T. Mandai, M. Matsugami, Y. Umebayashi, K. Dokko, M. Watanabe; Li⁺ Solvation in Glyme-Li Salt Solvate Ionic Liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (12), 8248–8257. DOI:10.1039/c4cp05943c.

- [283] K. Shimizu, A. A. Freitas, R. Atkin, G. G. Warr, P. A. FitzGerald, H. Doi, S. Saito, K. Ueno, Y. Umehayashi, M. Watanabe, J. N. Canongia Lopes; Structural and Aggregate Analyses of (Li Salt + Glyme) Mixtures: The Complex Nature of Solvate Ionic Liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (34), 22321–22335. DOI:10.1039/c5cp03414k.
- [284] L. Aguilera, S. Xiong, J. Scheers, A. Matic; A Structural Study of LiTFSI-Tetraglyme Mixtures: From Diluted Solutions to Solvated Ionic Liquids. *J. Mol. Liq.* **2015**, *210*, 238–242. DOI:10.1016/j.molliq.2015.04.053.
- [285] D. J. Eyckens, M. E. Champion, B. L. Fox, P. Yoganantharajah, Y. Gibert, T. Welton, L. C. Henderson; Solvate Ionic Liquids as Reaction Media for Electrochemical Transformations. *European J. Org. Chem.* **2016**, *2016* (5), 913–917. DOI:10.1002/ejoc.201501614.
- [286] P. Yoganantharajah, D. J. Eyckens, J. L. Pedrina, L. C. Henderson, Y. Gibert; A Study on Acute Toxicity and Solvent Capacity of Solvate Ionic Liquids: In Vivo Using a Zebrafish Model (Danio Rerio). *New J. Chem.* **2016**, *40* (8), 6599–6603. DOI:10.1039/c6nj00291a.
- [287] P. Yoganantharajah, A. P. Ray, D. J. Eyckens, L. C. Henderson, Y. Gibert; Comparison of Solvate Ionic Liquids and DMSO as an in Vivo Delivery and Storage Media for Small Molecular Therapeutics. *BMC Biotechnol.* **2018**, *18* (1). DOI:10.1186/S12896-018-0442-1.
- [288] K. Ueno, J. Murai, H. Moon, B. K. Dokko, M. Watanabe; A Design Approach to Lithium-Ion Battery Electrolyte Based on Diluted Solvate Ionic Liquids. In *Journal of the Electrochemical Society*; **2017**. DOI:10.1149/2.0121701jes.
- [289] G. Horwitz, E. J. Calvo, L. P. Méndez De Leo, E. De La Llave; Electrochemical Stability of Glyme-Based Electrolytes for Li–O₂ Batteries Studied by in Situ Infrared Spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22* (29), 16615–16623. DOI:10.1039/D0CP02568B.
- [290] H. M. Kwon, M. L. Thomas, R. Tatara, Y. Oda, Y. Kobayashi, A. Nakanishi, K. Ueno, K. Dokko, M. Watanabe; Stability of Glyme Solvate Ionic Liquid as an Electrolyte for Rechargeable Li–O₂ Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (7), 6014–6021. DOI:10.1021/acsami.6b14449.
- [291] K. Dokko, N. Tachikawa, K. Yamauchi, M. Tsuchiya, A. Yamazaki, E. Takashima, J. W. Park, K. Ueno, M. Watanabe, S. Seki, N. Serizawa; Solvate Ionic Liquid Electrolyte for Li–S Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2013**. DOI:10.1149/2.111308jes.
- [292] Y. Matsumae, K. Obata, A. Ando, M. Yanagi, Y. Kamei, K. Ueno, K. Dokko, M. Watanabe; Effects of Sulfur Loading, Cathode Porosity, and Electrolyte Amount on Li–S Battery Performance with Solvate Ionic Liquid Electrolyte. *Artic. Electrochem.* **2019**, *87* (5), 254–259. DOI:10.5796/electrochemistry.19-00021.
- [293] T. M. Gür; Review of Electrical Energy Storage Technologies, Materials and Systems: Challenges and Prospects for Large-Scale Grid Storage. *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11* (10), 2696–2767. DOI:10.1039/c8ee01419a.
- [294] M. A. Hannan, M. M. Hoque, A. Mohamed, A. Ayob; Review of Energy Storage Systems for Electric Vehicle Applications: Issues and Challenges. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *69*, 771–789. DOI:10.1016/j.rser.2016.11.171.

- [295] Nobel Prize; *The Nobel Prize in Chemistry 2019 - NobelPrize.org*. Nobel Prize Outreach AB 2023. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/summary/> (accessed 2024-01-10).
- [296] P. V. Kamat; Lithium-Ion Batteries and Beyond: Celebrating the 2019 Nobel Prize in Chemistry - A Virtual Issue. *ACS Energy Lett.* **2019**, *2019* (8), 2757–2759. DOI:10.1021/acseenergylett.9b02280.
- [297] T. Kousksou, P. Bruel, A. Jamil, T. El Rhafiki, Y. Zeraoui; Energy Storage: Applications and Challenges. *Solar Energy Materials and Solar Cells.* **2014**, 59–80. DOI:10.1016/j.solmat.2013.08.015.
- [298] M. S. Whittingham; Materials Challenges Facing Electrical Energy Storage. *MRS Bull.* **2008**, *33* (4), 411–419. DOI:10.1557/mrs2008.82.
- [299] S. Liu, J. Shang, S. Zhang, B. Yang, Y. Deng; Highly Efficient Trimerization of Isobutene over Silica Supported Chloroaluminate Ionic Liquid Using C4 Feed. *Catal. Today* **2013**, *200* (1), 41–48. DOI:10.1016/j.cattod.2012.06.023.
- [300] J. Kallhoff, G. G. Eshetu, D. Bresser, S. Passerini; Safer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries: State of the Art and Perspectives. *ChemSusChem* **2015**, *8* (13), 2154–2175. DOI:10.1002/CSSC.201500284.
- [301] M. Watanabe, K. Dokko, K. Ueno, M. L. Thomas; From Ionic Liquids to Solvate Ionic Liquids: Challenges and Opportunities for next Generation Battery Electrolytes. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2018**, *91* (11), 1660–1682. DOI:10.1246/bcsj.20180216.
- [302] S. Seki, K. Takei, H. Miyashiro, M. Watanabe; Physicochemical and Electrochemical Properties of Glyme-LiN(SO 2F)2 Complex for Safe Lithium-Ion Secondary Battery Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158* (6). DOI:10.1149/1.3582822.
- [303] K. Yoshida, M. Nakamura, Y. Kazue, N. Tachikawa, S. Tsuzuki, S. Seki, K. Dokko, M. Watanabe; Oxidative-Stability Enhancement and Charge Transport Mechanism in Glyme-Lithium Salt Equimolar Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (33), 13121–13129. DOI:10.1021/ja203983r.
- [304] S. Wei, Z. Li, K. Kimura, S. Inoue, L. Pandini, D. Di Lecce, Y. Tominaga, J. Hassoun; Glyme-Based Electrolytes for Lithium Metal Batteries Using Insertion Electrodes: An Electrochemical Study. *Electrochim. Acta* **2019**, *306*, 85–95. DOI:10.1016/j.electacta.2019.03.051.
- [305] S. Seki, N. Serizawa, K. Takei, K. Dokko, M. Watanabe; Charge/Discharge Performances of Glyme-Lithium Salt Equimolar Complex Electrolyte for Lithium Secondary Batteries. *J. Power Sources* **2013**, *243*, 323–327. DOI:10.1016/j.jpowsour.2013.06.005.
- [306] A. J. D'Angelo, M. J. Panzer; Design of Stretchable and Self-Healing Gel Electrolytes via Fully Zwitterionic Polymer Networks in Solvate Ionic Liquids for Li-Based Batteries. *Chem. Mater.* **2019**, *31* (8), 2913–2922. DOI:10.1021/acs.chemmater.9b00172.
- [307] S. Parveen, P. Sehrawat, S. A. Hashmi; Triglyme-Based Solvate Ionic Liquid Gelled in a Polymer: A Novel Electrolyte Composition for Sodium Ion Battery. *Mater. Today Commun.* **2022**, *31*, 103392. DOI:10.1016/j.mtcomm.2022.103392.
- [308] D. Ding, Y. Maeyoshi, M. Kubota, J. Wakasugi, K. Kanamura, H. Abe; Non-Flammable

- Super-Concentrated Polymer Electrolyte with “Solvated Ionic Liquid” for Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2021**, *506*, 230099. DOI:10.1016/j.jpowsour.2021.230099.
- [309] Y. Kitazawa, K. Iwata, S. Imaizumi, H. Ahn, S. Y. Kim, K. Ueno, M. J. Park, M. Watanabe; Gelation of Solvate Ionic Liquid by Self-Assembly of Block Copolymer and Characterization as Polymer Electrolyte. *Macromolecules* **2014**, *47* (17), 6009–6016.
- [310] T. Kawazoe, K. Hashimoto, Y. Kitazawa, H. Kokubo, M. Watanabe; A Polymer Electrolyte Containing Solvate Ionic Liquid with Increased Mechanical Strength Formed by Self-Assembly of ABA-Type Ionomer Triblock Copolymer. *Electrochim. Acta* **2017**, *235*, 287–294. DOI:10.1016/j.electacta.2017.03.125.
- [311] X. Gao, W. Yuan, Y. Yang, Y. Wu, C. Wang, X. Wu, X. Zhang, Y. Yuan, Y. Tang, Y. Chen, C. Yang, B. Zhao; High-Performance and Highly Safe Solvate Ionic Liquid-Based Gel Polymer Electrolyte by Rapid UV-Curing for Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14* (38), 43397–43406. DOI:10.1021/acsaami.2c13325.
- [312] Y. Xu, X. Jiang, Z. Liu, Z. Chen, S. Zhang, Y. Zhang; Solvate Ionic Liquid-Based Ionogels for Lithium Metal Batteries over a Wide Temperature Range. *J. Power Sources* **2022**, *546*, 231952. DOI:10.1016/j.jpowsour.2022.231952.
- [313] M. S. Grewal, K. Kisu, S. I. Orimo, H. Yabu; Photo-Crosslinked Polymer Electrolytes Containing Solvate Ionic Liquids: An Approach to Achieve Both Good Mechanical and Electrochemical Performances for Rechargeable Lithium Ion Batteries. *Chem. Lett.* **2020**, *49* (12), 1465–1469. DOI:10.1246/CL.200572.
- [314] W. Lei, C. Zhang, R. Qiao, M. Ravivarma, H. Chen, F. B. Ajdari, M. Salavati-Niasari, J. Song; Stable Li|LAGP Interface Enabled by Confining Solvate Ionic Liquid in a Hyperbranched Polyanionic Copolymer for NASICON-Based Solid-State Batteries. *ACS Appl. Energy Mater.* **2023**, *6* (8), 4363–4371. DOI:10.1021/acsaem.3c00396.
- [315] J. Szlugaj, B. Radwanek-Bąk; Lithium Sources and Their Current Use. *Gospod. Surowcami Miner. / Miner. Resour. Manag.* **2022**, *38* (1), 61–88. DOI:10.24425/gsm.2022.140613.
- [316] R. Herrington; Mining Our Green Future. *Nat. Rev. Mater.* **2021**, *6* (6), 456–458. DOI:10.1038/s41578-021-00325-9.
- [317] *Ranked: The World’s Largest Lithium Producers in 2022.* <https://www.visualcapitalist.com/visualizing-the-worlds-largest-lithium-producers/> (accessed 2024-01-19).
- [318] C. P. Grey, D. S. Hall; Prospects for Lithium-Ion Batteries and beyond—a 2030 Vision. *Nat. Commun.* **2020**, *11* (1), 1–4. DOI:10.1038/s41467-020-19991-4.
- [319] Y. S. Meng; Introduction: Beyond Li-Ion Battery Chemistry. *Chem. Rev.* **2020**, *120* (14), 6327. DOI:10.1021/acs.chemrev.0c00412.
- [320] Y. Gao, Z. Pan, J. Sun, Z. Liu, J. Wang; High-Energy Batteries: Beyond Lithium-Ion and Their Long Road to Commercialisation. *Nano-Micro Lett.* **2022**, *14* (1), 1–49. DOI:10.1007/s40820-022-00844-2.
- [321] L. H. B. Nguyen, J. S. Filhol; Solvation–Reduction Coupling in Ca²⁺ Electroactivity in Glyme-Based Electrolytes: A First Principles Study. *Adv. Energy Mater.* **2023**, *13* (27), 2300311. DOI:10.1002/aenm.202300311.
- [322] Y. Liang, H. Dong, D. Aurbach, Y. Yao; Current Status and Future Directions of

- Multivalent Metal-Ion Batteries. *Nat. Energy* **2020**, *5* (9), 646–656. DOI:10.1038/s41560-020-0655-0.
- [323] Y. Ugata, K. Shigenobu, R. Tatara, K. Ueno, M. Watanabe, K. Dokko; Solvate Electrolytes for Li and Na Batteries: Structures, Transport Properties, and Electrochemistry. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23* (38), 21419–21436. DOI:10.1039/D1CP02946K.
- [324] D. J. Eyckens, L. C. Henderson; Synthesis of α -Aminophosphonates Using Solvate Ionic Liquids. *RSC Adv.* **2017**, *7* (45), 27900–27904. DOI:10.1039/c7ra04407k.
- [325] A. Obregón-Zúñiga, M. Milán, E. Juaristi; Improving the Catalytic Performance of (S)-Proline as Organocatalyst in Asymmetric Aldol Reactions in the Presence of Solvate Ionic Liquids: Involvement of a Supramolecular Aggregate. *Org. Lett.* **2017**, *19* (5), 1108–1111. DOI:10.1021/acs.orglett.7b00129.
- [326] S. Di Pietro, V. Bordoni, A. Mezzetta, C. Chiappe, G. Signore, L. Guazzelli, V. Di Bussolo; Remarkable Effect of [Li(G4)]TFSI Solvate Ionic Liquid (SIL) on the Regio-And Stereoselective Ring Opening of α -Glucosyl Carbasugar 1,2-Epoxides. *Molecules* **2019**, *24* (16), 1–9. DOI:10.3390/molecules24162946.
- [327] D. A. Dolan, D. A. Sherman, R. Atkin, G. G. Warr; Kamlet–Taft Solvation Parameters of Solvate Ionic Liquids. *ChemPhysChem* **2016**. DOI:10.1002/cphc.201600361.
- [328] J. J. Black, A. Dolan, J. B. Harper, L. Aldous; Kamlet-Taft Solvent Parameters, NMR Spectroscopic Analysis and Thermochemistry of Lithium-Glyme Solvate Ionic Liquids and Their Dilute Solutions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20* (24), 16558–16567. DOI:10.1039/c8cp02527d.
- [329] K. S. Schaffarczyk McHale, M. J. Wong, A. K. Evans, A. Gilbert, R. S. Haines, J. B. Harper; Understanding the Effects of Solvate Ionic Liquids as Solvents on Substitution Processes. *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17* (41), 9243–9250. DOI:10.1039/c9ob01753d.
- [330] A. Y. Hsieh, R. S. Haines, J. B. Harper; The Effects of Ionic Liquids on the Ethanolysis of a Chloroacene. Evaluation of the Effectiveness of Nucleofugality Data to Predict Reaction Outcome. *RSC Adv.* **2023**, *13* (30), 21036–21043. DOI:10.1039/d3ra04302a.
- [331] D. J. Eyckens, L. Servinis, C. Scheffler, E. Wölfel, B. Demir, T. R. Walsh, L. C. Henderson; Synergistic Interfacial Effects of Ionic Liquids as Sizing Agents and Surface Modified Carbon Fibers. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (10), 4504–4514. DOI:10.1039/c7ta10516a.
- [332] N. Hameed, D. J. Eyckens, B. M. Long, N. V. Salim, J. C. Capricho, L. Servinis, M. De Souza, M. D. Perus, R. J. Varley, L. C. Henderson; Rapid Cross-Linking of Epoxy Thermosets Induced by Solvate Ionic Liquids. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2020**, *2* (7), 2651–2657. DOI:10.1021/acsapm.0c00257.
- [333] F. Coleman, G. Srinivasan, M. Swadźba-Kwaśny; Liquid Coordination Complexes Formed by the Heterolytic Cleavage of Metal Halides. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, *52* (48), 12582–12586. DOI:10.1002/anie.201306267.
- [334] J. M. Hogg, L. C. Brown, K. Matuszek, P. Latos, A. Chrobok, M. Swadźba-Kwaśny; Liquid Coordination Complexes of Lewis Acidic Metal Chlorides: Lewis Acidity and Insights into Speciation. *Dalt. Trans.* **2017**, *46* (35), 11561–11574.

- DOI:10.1039/c7dt02408h.
- [335] J. M. Hogg, F. Coleman, A. Ferrer-Ugalde, M. P. Atkins, M. Swadźba-Kwaśny; Liquid Coordination Complexes: A New Class of Lewis Acids as Safer Alternatives to BF₃ in Synthesis of Polyalphaolefins. *Green Chem.* **2015**, *17* (3), 1831–1841. DOI:10.1039/C4GC02080D.
- [336] M. Lijewski, J. M. Hogg, M. Swadźba-Kwaśny, P. Wasserscheid, M. Haumann; Coating of Pd/C Catalysts with Lewis-Acidic Ionic Liquids and Liquid Coordination Complexes – SCILL Induced Activity Enhancement in Arene Hydrogenation. *RSC Adv.* **2017**, *7* (44), 27558–27563. DOI:10.1039/C7RA03295A.
- [337] S. Kobayashi, M. Sugiura, H. Kitagawa, W. W. L. Lam; Rare-Earth Metal Triflates in Organic Synthesis. *Chem. Rev.* **2002**, *102* (6), 2227–2302. DOI:10.1021/cr010289i.
- [338] L. Massi, J. F. Gal, E. Duñach; Metal Triflates as Catalysts in Organic Synthesis: Determination of Their Lewis Acidity by Mass Spectrometry. *Chempluschem* **2022**, *87* (6), e202200037. DOI:10.1002/cplu.202200037.
- [339] M. Distaso, E. Quaranta; Group 3 Metal (Sc, La) Triflates as Catalysts for the Carbomethoxylation of Aliphatic Amines with Dimethylcarbonate under Mild Conditions. *Tetrahedron* **2004**, *60* (7), 1531–1539. DOI:10.1016/j.tet.2003.12.020.
- [340] A. Kitada, K. Nakamura, K. Fukami, K. Murase; No Title. *Electrochemistry* **2014**, *82* (11), 946–948. DOI:10.5796/electrochemistry.82.946.
- [341] A. Kitada, K. Nakamura, K. Fukami, K. Murase; Electrochemically Active Species in Aluminum Electrodeposition Baths of AlCl₃/Glyme Solutions. *Electrochim. Acta* **2016**, *211*, 561–567. DOI:10.1016/j.electacta.2016.05.063.
- [342] Z. Zhang, A. Kitada, S. Gao, K. Fukami, N. Tsuji, Z. Yao, K. Murase; A Concentrated AlCl₃-Diglyme Electrolyte for Hard and Corrosion-Resistant Aluminum Electrodeposits. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (38), 43289–43298. DOI:10.1021/acsami.0c12602.
- [343] L. D. Reed, A. Arteaga, E. J. Menke; A Combined Experimental and Computational Study of an Aluminum Triflate/Diglyme Electrolyte. *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119* (39), 12677–12681. DOI:10.1021/acs.jpcc.5b08501.
- [344] L. D. Reed, S. N. Ortiz, M. Xiong, E. J. Menke; A Rechargeable Aluminum-Ion Battery Utilizing a Copper Hexacyanoferrate Cathode in an Organic Electrolyte. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (76), 14397–14400. DOI:10.1039/c5cc06053b.
- [345] S. Gu, Y. Haoyi, Y. Yuan, Y. Gao, N. Zhu, F. Wu, Y. Bai, C. Wu; Solvent Effects on Kinetics and Electrochemical Performances of Rechargeable Aluminum Batteries. *Energy Mater. Adv.* **2022**, *1*, 1–10. DOI:10.34133/2022/9790472.
- [346] A. Marx, H. Yamamoto; Aluminum Bis(Trifluoromethylsulfonyl)Amides: New Highly Efficient and Remarkably Versatile Catalysts for C-C Bond Formation Reactions. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2000**, *39* (1), 178–181. DOI:10.1002/(SICI)1521-3773(20000103)39:1<178::AID-ANIE178>3.0.CO;2-W.
- [347] P. Eiden, Q. Liu, S. Z. El Abedin, F. Endres, I. Krossing; An Experimental and Theoretical Study of the Aluminium Species Present in Mixtures of AlCl₃ with the Ionic Liquids [BMP]Tf₂N and [EMIm]Tf₂N. *Chem. - A Eur. J.* **2009**, *15* (14), 3426–3434. DOI:10.1002/chem.200801616.

- [348] N. M. Rocher, E. I. Izgorodina, T. Rütther, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, T. Rodopoulos, M. D. Horne, A. M. Bond; Aluminium Speciation in 1-Butyl-1-Methylpyrrolidinium Bis(Trifluoromethylsulfonyl)Amide/ AlCl_3 Mixtures. *Chem. - A Eur. J.* **2009**, *15* (14), 3435–3447. DOI:10.1002/chem.200801641.
- [349] N. Peddagopu, P. Rossi, C. Bonaccorso, A. Bartaszyte, P. Paoli, G. Malandrino; Facile Synthesis of Novel Lithium β -Diketonate Glyme Adducts: The Effect of Molecular Engineering on the Thermal Properties. *Dalt. Trans.* **2020**, *49* (4), 1002–1006. DOI:10.1039/c9dt04732h.
- [350] S. Sun, Y. Niu, Q. Xu, Z. Sun, X. Wei; Highly Efficient Sulfur Dioxide Capture by Glyme-Lithium Salt Ionic Liquids. *RSC Adv.* **2015**, *5* (58), 46564–46567. DOI:10.1039/c5ra05797c.
- [351] L. L. Tolstikova, A. V. Bel'Skikh, B. A. Shainyan; Trifluoromethanesulfonate, Trifluoromethylsulfonylimide, and Bis(Trifluoromethylsulfonyl)Imide Salts and Ionic Liquids Based on 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]Undec-7-Ene and 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]Non-5-Ene. *Russ. J. Org. Chem.* **2010**, *46* (3), 383–388. DOI:10.1134/S1070428010030140.
- [352] P. Latos, A. Wolny, J. Zdarta, F. Ciesielczyk, S. Jurczyk, T. Jesionowski, A. Chrobok; Highly Stable Lewis Acidic Trifluoroaluminate Ionic Liquid Supported on Silica and Metallosilicates as an Efficient Catalyst for Continuous Flow Aminolysis of Epoxides. *Environ. Technol. Innov.* **2023**, *31*, 103164. DOI:10.1016/j.eti.2023.103164.
- [353] N. V. Ignat'ev, P. Barthen, A. Kucheryna, H. Willner, P. Sartori; A Convenient Synthesis of Triflate Anion Ionic Liquids and Their Properties. *Molecules* **2012**, *17* (5), 5319–5338. DOI:10.3390/molecules17055319.
- [354] N. Serizawa, K. Kitta, N. Tachikawa, Y. Katayama; Characterization of the Solid-Electrolyte Interphase between a Cu Electrode and $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ -Triglyme Solvate Ionic Liquid. *J. Electrochem. Soc.* **2020**, *167* (11), 110560. DOI:10.1149/1945-7111/ABA701.
- [355] I. Gunasekara, S. Mukerjee, E. J. Plichta, M. A. Hendrickson, K. M. Abraham; A Study of the Influence of Lithium Salt Anions on Oxygen Reduction Reactions in Li-Air Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162* (6), A1055–A1066. DOI:10.1149/2.0841506JES.
- [356] K. Fujii, M. Sogawa, N. Yoshimoto, M. Morita; Structural Study on Magnesium Ion Solvation in Diglyme-Based Electrolytes: IR Spectroscopy and DFT Calculations. *J. Phys. Chem. B* **2018**, *122* (37), 8712–8717. DOI:10.1021/acs.jpcc.8b05586.
- [357] K. Ueno, J. Murai, K. Ikeda, S. Tsuzuki, M. Tsuchiya, R. Tatara, T. Mandai, Y. Umebayashi, K. Dokko, M. Watanabe; Li^+ Solvation and Ionic Transport in Lithium Solvate Ionic Liquids Diluted by Molecular Solvents. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (29), 15792–15802. DOI:10.1021/acs.jpcc.5b11642.
- [358] J. M. Alí, Y. Díaz De Mera, H. G. M. Edwards, F. J. García, E. E. Lawson; Infrared Spectroscopic Study of Ionic Association of Lithium Trifluoromethanesulfonate in Several Solvents. *J. Mol. Struct.* **1997**, *408–409*, 439–450. DOI:10.1016/S0022-2860(96)09552-X.
- [359] W. Harhour, C. McHiri, S. Najmudin, C. Bonifácio, H. Nasri; Synthesis, FT-IR

- Characterization and Crystal Structure of Aqua(5,10,15,20-Tetraphenylporphyrinato-K4 N)Manganese(III) Trifluoromethanesulfonate. *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* **2016**, 72 (Pt 5), 720–723. DOI:10.1107/S2056989016006630.
- [360] K. Shimizu, A. A. de Freitas, J. T. Allred, C. M. Burba; A Computational and Spectroscopic Analysis of Solvate Ionic Liquids Containing Anions with Long and Short Perfluorinated Alkyl Chains. *Molecules* **2024**, 29 (9), 2071. DOI:10.3390/molecules29092071.
- [361] A. Kitada, S. Takeoka, K. Kintsu, K. Fukami, M. Saimura, T. Nagata, M. Katahira, K. Murase; A Hydronium Solvate Ionic Liquid: Facile Synthesis of Air-Stable Ionic Liquid with Strong Brønsted Acidity. *J. Electrochem. Soc.* **2018**, 165 (3), H121–H127. DOI:10.1149/2.0481803jes.
- [362] M. Sakhalkar, R. P. Choudhury, V. Bhakthavatsalam, S. V. Lande, J. Pradhan, S. Chandra; Deep Compositional Understanding of TBA: AlCl₃ Ionic Liquid for Its Applications. *J. Mol. Struct.* **2020**, 1222, 128936. DOI:10.1016/j.molstruc.2020.128936.
- [363] K. Li, H. Choudhary, M. K. Mishra, R. D. Rogers; Enhanced Acidity and Activity of Aluminum/Gallium-Based Ionic Liquids Resulting from Dynamic Anionic Speciation. *ACS Catal.* **2019**, 9 (11), 9789–9793. DOI:10.1021/acscatal.9b03132.
- [364] Nishiwaki; Nagatoshi; *Methods and Applications of Cycloaddition Reactions in Organic Syntheses*; Wiley, 2014.
- [365] K. C. Nicolaou, S. A. Snyder, T. Montagnon, G. Vassilikogiannakis; The Diels-Alder Reaction in Total Synthesis. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2002**, 41 (10), 1668–1698. DOI:10.1002/1521-3773(20020517)41:10<1668::AID-ANIE1668>3.0.CO;2-Z.
- [366] J. D. Winkler; Tandem Diels-Alder Cycloadditions in Organic Synthesis. *Chem. Rev.* **1996**, 96 (1), 167–176. DOI:10.1021/cr950029z.
- [367] E. Chirkin, F.-H. Porée; The Diels-Alder Reaction in Total Synthesis: A Review of the State of the Art During the Period 2009-2014. *Curr. Org. Chem.* **2016**, 20 (22), 2284–2325. DOI:10.2174/1385272820666160216000131.
- [368] Nobel Prize for Chemistry for 1950: Prof. O. Diels and Prof. K. Alder. *Nature* **1950**, 166 (4230), 889. DOI:10.1038/166889a0.
- [369] *The Nobel Prize in Chemistry 1950* - NobelPrize.org. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1950/summary/> (accessed 2024-07-18).
- [370] M. J. S. Dewar, J. J. P. Stewart, S. Olivella; Mechanism of the Diels-Alder Reaction: Reactions of Butadiene with Ethylene and Cyanoethylenes. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108 (19), 5771–5779. DOI:10.1021/ja00279a018.
- [371] J. Sauer; Diels-Alder Reactions II: The Reaction Mechanism. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1967**, 6 (1), 16–33. DOI:10.1002/anie.196700161.
- [372] D. Craig; Stereochemical Aspects of the Intramolecular Diels–Alder Reaction. *Chem. Soc. Rev.* **1987**, 16 (0), 187–238. DOI:10.1039/CS9871600187.
- [373] J. I. García, J. A. Mayoral, L. Salvatella; The Source of the Endo Rule in the Diels-Alder Reaction: Are Secondary Orbital Interactions Really Necessary? *European J. Org. Chem.* **2004**, 2005 (1), 85–90. DOI:10.1002/ejoc.200400424.
- [374] A. Aggarwal, N. L. Lancaster, A. R. Sethi, T. Welton; The Role of Hydrogen Bonding in Controlling the Selectivity of Diels-Alder Reactions in Room-Temperature Ionic

- Liquids. *Green Chem.* **2002**, *4* (5), 517–520. DOI:10.1039/b206472c.
- [375] R. Bini, C. Chiappe, V. L. Mestre, C. S. Pomelli, T. Welton; A Rationalization of the Solvent Effect on the Diels–Alder Reaction in Ionic Liquids Using Multiparameter Linear Solvation Energy Relationships. *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6* (14), 2522–2529. DOI:10.1039/B802194E.
- [376] C. Chiappe, M. Malvaldi, C. S. Pomelli; The Solvent Effect on the Diels–Alder Reaction in Ionic Liquids: Multiparameter Linear Solvation Energy Relationships and Theoretical Analysis. *Green Chem.* **2010**, *12* (8), 1330–1339. DOI:10.1039/c0gc00074d.
- [377] D. Yin, D. Yin, Z. Fu, Q. Li; The Regioselectivity of Diels–Alder Reaction of Myrcene with Carbonyl-Containing Dienophiles Catalysed by Lewis Acids. *J. Mol. Catal. A Chem.* **1999**, *148* (1–2), 87–95. DOI:10.1016/S1381-1169(99)00113-2.
- [378] P. Vermeeren, T. A. Hamlin, I. Fernández, F. M. Bickelhaupt; How Lewis Acids Catalyze Diels–Alder Reactions. *Angew. Chemie* **2020**, *59* (15), 6201–6206. DOI:10.1002/anie.201914582.
- [379] W. Carruthers; *Cycloaddition Reactions in Organic Synthesis*; **2002**. DOI:10.1055/s-2002-33113.
- [380] F. Gallier; Metal Promoted Diels–Alder Reactions. *Curr. Org. Chem.* **2016**, *20* (21), 2222–2253. DOI:10.2174/1385272820666160610094502.
- [381] G. R. Gupta, T. R. Girase, A. R. Kapdi; Ionic Liquid as a Sustainable Reaction Medium for Diels–Alder Reaction. *Encycl. Ion. Liq.* **2019**, 1–22. DOI:10.1007/978-981-10-6739-6_27-1.
- [382] A. Wolny, P. Latos, K. Szymańska, S. Jurczyk, A. Jakóbi-Kolon, A. Chrobok; Construction of Trifluoroaluminate Ionic Liquid Catalyst on the Silica Surface Dedicated for Continuous Flow Diels–Alder Synthesis. *Appl. Catal. A Gen.* **2024**, *676*, 119676. DOI:10.1016/j.apcata.2024.119676.
- [383] P. Wasserscheid, T. Welton; *Ionic Liquids in Synthesis: Second Edition*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, **2008**; Vol. 1. DOI:10.1002/9783527621194.
- [384] E. Taarning, R. Madsen; Unsaturated Aldehydes as Alkene Equivalents in the Diels–Alder Reaction. *Chem. – A Eur. J.* **2008**, *14* (18), 5638–5644. DOI:10.1002/CHEM.200800003.
- [385] B. Bittner, E. Janus, E. Milchert; N-Hexylpyridinium Bis(Trifluoromethylsulfonyl)Imide and Lewis Acids - Catalytic Systems for Diels–Alder Reaction. *Cent. Eur. J. Chem.* **2011**, *9* (1), 192–198. DOI:10.2478/S11532-010-0138-4.
- [386] J. Deng, X. N. Wang, R. P. Hsung; A Formal [3+3] Cycloaddition Approach To Natural Product Synthesis. In *Wiley Blackwell 6*; Wiley Blackwell, **2014**; Vol. 9781118299, 283–354. DOI:10.1002/9781118778173.ch12.
- [387] K. Xie, S. Wang, P. Li, X. Li, Z. Yang, X. An, C. C. Guo, Z. Tan; Synthesis of Tetralin and Chromane Derivatives via In-Catalyzed Intramolecular Hydroarylation. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51* (33), 4466–4469. DOI:10.1016/j.tetlet.2010.06.091.
- [388] W. Bonrath, M. Eggersdorfer, T. Netscher; Catalysis in the Industrial Preparation of Vitamins and Nutraceuticals. *Catal. Today* **2007**, *121* (1–2), 45–57. DOI:10.1016/j.cattod.2006.11.021.

- [389] C. Schneider; Chemistry and Biology of Vitamin E. *Mol. Nutr. Food Res.* **2005**, *49* (1), 7–30. DOI:10.1002/mnfr.200400049.
- [390] S. W. Youn, J. I. Eom; Ag(I)-Catalyzed Sequential C-C and C-O Bond Formations between Phenols and Dienes with Atom Economy. *J. Org. Chem.* **2006**, *71* (17), 6705–6707. DOI:10.1021/jo061221b.
- [391] Q. Dong, H. C. Shen, M. Jiang; Efficient Synthesis of Functionalized Chromones via a Two-Base Mediated Formal [3+3] Cycloaddition. *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57* (19), 2116–2120. DOI:10.1016/j.tetlet.2016.04.010.
- [392] T. T. Dang, F. Boeck, L. Hintermann; Hidden Brønsted Acid Catalysis: Pathways of Accidental or Deliberate Generation of Triflic Acid from Metal Triflates. *J. Org. Chem.* **2011**, *76* (22), 9353–9361. DOI:10.1021/jo201631x.
- [393] L. A. Adrio, K. K. Hii; A Recyclable Copper(II) Catalyst for the Annulation of Phenols with 1,3-Dienes. *Chem. Commun.* **2008**, No. 20, 2325–2327. DOI:10.1039/B719465J.
- [394] V. K. Ahluwalia, K. K. Arora, R. S. Jolly; Acid-Catalysed Condensation of Isoprene with Phenols. Formation of 2,2-Dimethylchromans. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1982**, No. 0, 335–338. DOI:10.1039/P19820000335.
- [395] Y. Yamamoto, K. Itonaga; Synthesis of Chromans via [3 + 3] Cyclocoupling of Phenols with Allylic Alcohols Using a Mo/o-Chloranil Catalyst System. *Org. Lett.* **2009**, *11* (3), 717–720. DOI:10.1021/ol802800s.
- [396] B. Dunn, H. Kamath, J. M. Tarascon; Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices. *Science*. American Association for the Advancement of Science November 18, **2011**, 928–935. DOI:10.1126/science.1212741.
- [397] S. Mellino, A. Petrillo, V. Cigolotti, C. Autorino, E. Jannelli, S. Ulgiati; A Life Cycle Assessment of Lithium Battery and Hydrogen-FC Powered Electric Bicycles: Searching for Cleaner Solutions to Urban Mobility. *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42* (3), 1830–1840. DOI:10.1016/j.ijhydene.2016.10.146.
- [398] F. Wang, X. Fan, T. Gao, W. Sun, Z. Ma, C. Yang, F. Han, K. Xu, C. Wang; High-Voltage Aqueous Magnesium Ion Batteries. *ACS Cent. Sci.* **2017**, *3* (10), 1121–1128. DOI:10.1021/acscentsci.7b00361.
- [399] X. Lei, Y. Zheng, F. Zhang, Y. Wang, Y. Tang; Highly Stable Magnesium-Ion-Based Dual-Ion Batteries Based on Insoluble Small-Molecule Organic Anode Material. *Energy Storage Mater.* **2020**, *30*, 34–41. DOI:10.1016/j.ensm.2020.04.025.
- [400] J. Wei, W. Chen, D. Chen, K. Yang; An Amorphous Carbon-Graphite Composite Cathode for Long Cycle Life Rechargeable Aluminum Ion Batteries. *J. Mater. Sci. Technol.* **2018**, *34* (6), 983–989. DOI:10.1016/j.jmst.2017.06.012.
- [401] Tengsheng Zhang, Yan Tang, Shan Guo, Xinxin Cao, Anqiang Pan, Guozhao Fang, Jiang Zhou, Shuquan Liang; Fundamentals and Perspectives in Developing Zinc-Ion Battery Electrolytes: A Comprehensive Review. *Energy Environ. Sci.* **2020**, *13* (12), 4625–4665. DOI:10.1039/D0EE02620D.
- [402] C. Delmas; Sodium and Sodium-Ion Batteries: 50 Years of Research. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8* (17), 1703137. DOI:10.1002/aenm.201703137.
- [403] H. Sun, W. Wang, Z. Yu, Y. Yuan, S. Wang, S. Jiao; A New Aluminium-Ion Battery with High Voltage, High Safety and Low Cost. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (59), 11892–

11895. DOI:10.1039/C5CC00542F.
- [404] N. R. Levy, Y. Ein-Eli; Aluminum-Ion Battery Technology: A Rising Star or a Devastating Fall? *J. Solid State Electrochem.* **2020**, *24* (9), 2067–2071. DOI:10.1007/s10008-020-04598-y.
- [405] K. Zhang, K. O. Kirlikovali, J. M. Suh, J. W. Choi, H. W. Jang, R. S. Varma, O. K. Farha, M. Shokouhimehr; Recent Advances in Rechargeable Aluminum-Ion Batteries and Considerations for Their Future Progress. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3* (7), 6019–6035. DOI:10.1021/acsaem.0c00957.
- [406] H. Wang, S. Gu, Y. Bai, S. Chen, F. Wu, C. Wu; High-Voltage and Noncorrosive Ionic Liquid Electrolyte Used in Rechargeable Aluminum Battery. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (41), 27444–27448. DOI:10.1021/acsmi.6b10579.
- [407] M. Chiku, S. Matsumura, H. Takeda, E. Higuchi, H. Inoue; Aluminum Bis(Trifluoromethanesulfonyl)Imide as a Chloride-Free Electrolyte for Rechargeable Aluminum Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164* (9).
- [408] H. Wang, S. Gu, Y. Bai, S. Chen, N. Zhu, C. Wu, F. Wu; Anion-Effects on Electrochemical Properties of Ionic Liquid Electrolytes for Rechargeable Aluminum Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (45), 22677–22686. DOI:10.1039/C5TA06187C.
- [409] A. Kitada, K. Nakamura, K. Fukami, K. Murase; AlCl₃-Dissolved Diglyme as Electrolyte for Room-Temperature Aluminum Electrodeposition. *Electrochemistry* **2014**, *82* (11), 946–948. DOI:10.5796/electrochemistry.82.946.
- [410] F. Rahide, E. Zemlyanushin, G.-M. Bosch, S. Dsoke; Open Challenges on Aluminum Triflate-Based Electrolytes for Aluminum Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2023**, *170* (3), 030546. DOI:10.1149/1945-7111/acc762.
- [411] S. Kumar, P. Rama, G. Yang, W. Y. Lieu, D. Chinnadurai, Z. W. Seh; Additive-Driven Interfacial Engineering of Aluminum Metal Anode for Ultralong Cycling Life. *Nano-Micro Lett.* **2023**, *15* (1), 1–18. DOI:10.1007/s40820-022-01000-6.
- [412] **A. Brzęczek-Szafran, J. Więclawik, N. Barteczko, A. Szelwicka, E. Byrne, A. Kolanowska, M. Swadźba Kwaśny, A. Chrobok; Protic Ionic Liquids from Di- or Triamines: Even Cheaper Brønsted Acidic Catalysts. *Green Chem.* **2021**, *23* (12), 4421–4429. DOI:10.1039/d1gc00515d.**
- [413] Y. Leng, J. Wang, D. Zhu, X. Ren, H. Ge, L. Shen; Heteropolyanion-Based Ionic Liquids: Reaction-Induced Self-Separation Catalysts for Esterification. *Angew. Chemie* **2009**, *121* (1), 174–177. DOI:10.1002/ange.200803567.
- [414] T. Issariyakul, A. K. Dalai; Biodiesel from Vegetable Oils. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Pergamon March 1, **2014**, 446–471. DOI:10.1016/j.rser.2013.11.001.
- [415] G. Knothe, L. F. Razon; Biodiesel Fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*. Elsevier Ltd January 1, **2017**, 36–59. DOI:10.1016/j.pecs.2016.08.001.
- [416] S. N. Gebremariam, J. M. Marchetti; Economics of Biodiesel Production: Review. *Energy Conversion and Management*. Elsevier Ltd July 15, **2018**, 74–84. DOI:10.1016/j.enconman.2018.05.002.
- [417] P. R. Skelton, K. L. Turpin; Fatty Methyl Esters as Solvent Alternatives for Emulsifiable Concentrate Formulations. *ASTM Spec. Tech. Publ.* **1998**, *1347*, 185–194. DOI:10.1520/stp14164s.

- [418] A. Purkait, D. Rana, A. Banerjee, D. K. Hazra, P. K. Biswas, R. K. Kole; Selection of Green Carrier Solvent for the Effective Creation of Bio-Inspired Liquid Formulation and Anti-Fungal Potency Evaluation. *Arch. Microbiol.* **2022**, *204* (11), 1–11. DOI:10.1007/s00203-022-03280-3.
- [419] M. Martinez-Garcia, W. Van Hecke, H. Peeters, D. Gabriels, P. Van der Weeën, W. Dejonghe, Y. Satyawali; Methyl Oleate for Plant Protection Products Formulations: Enzymatic Synthesis, Reaction Kinetics and Application Testing. *J. Biotechnol.* **2024**, *379*, 78–86. DOI:10.1016/j.jbiotec.2023.12.004.
- [420] W. Riemenschneider, H. M. Bolt; Esters, Organic. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, **2005**. DOI:10.1002/14356007.a09_565.pub2.
- [421] Y. Li, S. Hu, J. Cheng, W. Lou; Acidic Ionic Liquid-Catalyzed Esterification of Oleic Acid for Biodiesel Synthesis. *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.* **2014**, *35* (3), 396–406. DOI:10.1016/s1872-2067(14)60005-x.
- [422] Y. Zhao, J. Long, F. Deng, X. Liu, Z. Li, C. Xia, J. Peng; Catalytic Amounts of Brønsted Acidic Ionic Liquids Promoted Esterification: Study of Acidity-Activity Relationship. *Catal. Commun.* **2009**, *10* (5), 732–736. DOI:10.1016/j.catcom.2008.11.030.
- [423] J. Gao, Y. Zhu, W. Liu, S. Jiang, J. Zhang, W. Ma; Hydrogen Bonds in Disulfonic-Functionalized Acid Ionic Liquids for Efficient Biodiesel Synthesis. *ACS Omega* **2020**, *5* (21), 12110–12118. DOI:10.1021/acsomega.0c00353.
- [424] D. Fang, J. Yang, C. Jiao; Dicationic Ionic Liquids as Environmentally Benign Catalysts for Biodiesel Synthesis. *ACS Catal.* **2011**, *1* (1), 42–47. DOI:10.1021/cs100026q.
- [425] M. Li, J. Chen, L. Li, C. Ye, X. Lin, T. Qiu; Novel Multi-SO₃H Functionalized Ionic Liquids as Highly Efficient Catalyst for Synthesis of Biodiesel. *Green Energy Environ.* **2021**, *6* (2), 271–282. DOI:10.1016/J.GEE.2020.05.004.
- [426] A. H. Mohammad Fauzi, N. A. Saidina Amin; Optimization of Oleic Acid Esterification Catalyzed by Ionic Liquid for Green Biodiesel Synthesis. *Energy Convers. Manag.* **2013**, *76*, 818–827. DOI:10.1016/j.enconman.2013.08.029.
- [427] F. F. Roman, A. E. Ribeiro, A. Queiroz, G. G. Lenzi, E. S. Chaves, P. Brito; Optimization and Kinetic Study of Biodiesel Production through Esterification of Oleic Acid Applying Ionic Liquids as Catalysts. *Fuel* **2019**, *239*, 1231–1239. DOI:10.1016/j.fuel.2018.11.087.
- [428] J. Chen, M. Li, M. Li, X. Lin, T. Qiu; Self-Solidifying Quaternary Phosphonium-Containing Ionic Liquids as Efficient and Reusable Catalysts for Biodiesel Production. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8* (18), 6956–6963. DOI:10.1021/acssuschemeng.9b07432.
- [429] F. Yang, J. Zhang, Y. Guo, L. Feng, S. Wei, S. Chen; Producing Fatty Acid Methyl Esters from Free Fatty Acids with Ionic Liquids as Catalyst. *Chem. Eng. Technol.* **2019**, *42* (1), 174–181. DOI:10.1002/ceat.201800141.
- [430] Y. Zeng, H. Chen, G. Hu, R. Cai, Y. ChenYang, Z. Huang, B. Han; Novel Proline Trifluoromethanesulfonate Ionic Liquid as an Effective and Renewable Catalyst for Oleic Acid Esterification: Process Optimization, Kinetic Studies, and Thermodynamic Studies. *Ind. Crops Prod.* **2024**, *216*, 118778. DOI:10.1016/j.indcrop.2024.118778.
- [431] S. M. Miraboutalebi, P. Kazemi, P. Bahrami; Fatty Acid Methyl Ester (FAME)

- Composition Used for Estimation of Biodiesel Cetane Number Employing Random Forest and Artificial Neural Networks: A New Approach. *Fuel* **2016**, *166*, 143–151. DOI:10.1016/j.fuel.2015.10.118.
- [432] J. J. Kim, H. K. Kim; Antioxidant and Antibacterial Activity of Caprylic Acid Vanillyl Ester Produced by Lipase-Mediated Transesterification. *J. Microbiol. Biotechnol.* **2021**, *31* (2), 317–326. DOI:10.4014/JMB.2010.10018.
- [433] F. Máximo, M. Asensi, M. Serrano-Arnaldos, S. Ortega-Requena, C. Montiel, J. Bastida; Biocatalytic Intensified Process for the Synthesis of Neopentyl Glycol Dicaprylate/Dicaprate. *Sustain. Chem. Pharm.* **2022**, *30*, 100882. DOI:10.1016/j.scp.2022.100882.
- [434] M. Perera, J. Yan, L. Xu, M. Yang, Y. Yan; Bioprocess Development for Biolubricant Production Using Non-Edible Oils, Agro-Industrial Byproducts and Wastes. *J. Clean. Prod.* **2022**, *357*, 131956. DOI:10.1016/j.jclepro.2022.131956.
- [435] K. Saravanan, B. Tyagi, H. C. Bajaj; Esterification of Caprylic Acid with Alcohol over Nano-Crystalline Sulfated Zirconia. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2012**, *62* (1), 13–17. DOI:10.1007/s10971-011-2671-9.
- [436] V. Goussard, J. M. Aubry, V. Nardello-Rataj; Bio-Based Alternatives to Volatile Silicones: Relationships between Chemical Structure, Physicochemical Properties and Functional Performances. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2022**, *304*, 102679. DOI:10.1016/j.cis.2022.102679.
- [437] C. Zaratti, L. Marinelli, I. A. Colasanti, F. I. Barbaccia, H. Aureli, F. Prestileo, T. de Caro, M. F. La Russa, A. Macchia; Evaluation of Fatty Acid Methyl Esters (FAME) as a Green Alternative to Common Solvents in Conservation Treatments. *Appl. Sci.* **2024**, *14* (5), 1970. DOI:10.3390/app14051970.
- [438] L. Sahraoui, K. Khimeche, A. Dahmani, I. Mokbel, J. Jose; Experimental Vapor Pressures (from 1 Pa to 100 KPa) of Six Saturated Fatty Acid Methyl Esters (FAMEs): Methyl Hexanoate, Methyl Octanoate, Methyl Decanoate, Methyl Dodecanoate, Methyl Tetradecanoate and Methyl Hexadecanoate. *J. Chem. Thermodyn.* **2016**, *102*, 270–275. DOI:10.1016/j.jct.2016.07.024.
- [439] V. M. Cardoso, A. G. R. Solano, M. A. F. Prado, E. de A. Nunan; Investigation of Fatty Acid Esters to Replace Isopropyl Myristate in the Sterility Test for Ophthalmic Ointments. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2006**, *42* (5), 630–634. DOI:10.1016/j.jpba.2006.05.018.
- [440] M. Zhi, M. Wu; Synthesis and Crystallization Purification of Phytosterol Esters for Food Industrapplication. *Food Sci. Technol.* **2022**, *42*, e42121. DOI:10.1590/fst.42121.
- [441] X. X. Han, H. Du, C. Te Hung, L. L. Liu, P. H. Wu, D. H. Ren, S. J. Huang, S. Bin Liu; Syntheses of Novel Halogen-Free Brønsted–Lewis Acidic Ionic Liquid Catalysts and Their Applications for Synthesis of Methyl Caprylate. *Green Chem.* **2014**, *17* (1), 499–508. DOI:10.1039/C4GC01470G.
- [442] H. Du, X. Zhang, Y. Kuang, Z. Tan, L. Song, X. Han; Catalytic Activity and Process Variables Optimization during Microwave Synthesis of Methyl Caprylate over Various Multi-SO₃H Functionalized Ionic Liquids. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2015**, *49*, 51–57. DOI:10.1016/j.jtice.2014.11.023.

- [443] K. Chen, H. Du, J. Zhang, X. Zhang, Y. Kuang, X. Han; Catalytic Synthesis of Methyl Caprylate Using Multi-SO₃H Functionalized Brønsted Acidic Ionic Liquid as Catalyst. *Green Process. Synth.* **2015**, *4* (1), 31–36. DOI:10.1515/gps-2014-0080.
- [444] X. Han, K. Chen, H. Du, X. J. Tang, C. Te Hung, K. C. Lin, S. Bin Liu; Novel Keggin-Type H₄PVMo₁₁O₄₀-Based Ionic Liquid Catalysts for n-Caprylic Acid Esterification. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2016**, *58*, 203–209. DOI:10.1016/j.jtice.2015.07.005.
- [445] J. P. Harmon, R. Otter; Green Chemistry and the Search for New Plasticizers. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6* (2), 2078–2085. DOI:10.1021/acssuschemeng.7b03508.
- [446] F. Chiellini, M. Ferri, A. Morelli, L. Dipaola, G. Latini; Perspectives on Alternatives to Phthalate Plasticized Poly(Vinyl Chloride) in Medical Devices Applications. *Progress in Polymer Science*. Elsevier Ltd July 1, 2013, pp 1067–1088. DOI:10.1016/j.progpolymsci.2013.03.001.
- [447] <http://ec.europa.eu/transparency/regdoc/rep/3/2015/PL/3-2015-2067-PL-F1-1.PDF>;
Date Accessed: 23.02.2019.
http://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/umweltthemen/abfall/ROHS/finalresult/s/Annex5_RoHS_AnnexI (accessed 2020-04-21).
- [448] I. O. Maydanova, S. N. Lakeev, O. V. Ishalina, A. P. Nikitina; Synthesis of a New Benzoate Plasticizer for Polyvinyl Chloride Based on a 2-Ethylhexanol By-Product. *Russ. J. Appl. Chem.* **2020**, *93* (12), 1883–1887. DOI:10.1134/S1070427220120101.
- [449] L. Dahbi, A. Farce, N. Kambia, I. Séverin, T. Dine, E. Moreau, V. Sautou, M. C. Chagnon; In Vitro and in Silico Approach to Study the Hormonal Activities of the Alternative Plasticizer Tri-(2-Ethylhexyl) Trimellitate TEHTM and Its Metabolites. *Arch. Toxicol.* **2022**, *96* (3), 899–918. DOI:10.1007/S00204-022-03230-4.
- [450] S. S. Jagarlapudi, H. S. Cross, T. Das, W. A. Goddard; Thermomechanical Properties of Nontoxic Plasticizers for Polyvinyl Chloride Predicted from Molecular Dynamics Simulations. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, *15* (20), 24858–24867. DOI:10.1021/acami.3c02354.
- [451] I. P. Gross, R. H. Saatkamp, M. P. Sanches, A. L. Parize, A. T. N. Pires; Poly(Lactic Acid)/Poly(Vinyl Alcohol) Biodegradable Blends Using Monobutyl Maleate as a Plasticizer and Compatibilizer. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2022**. DOI:10.1021/acsapm.2c01273.
- [452] D. L. Cai, X. Yue, B. Hao, P. C. Ma; A Sustainable Poly(Vinyl Chloride) Plasticizer Derivated from Waste Cooking Oil. *J. Clean. Prod.* **2020**, *274*, 122781. DOI:10.1016/j.jclepro.2020.122781.
- [453] F. Song, C. Huang, X. Zhu, C. Liu, Y. Zhou, P. Jia; Synthesis and Application of an Environmental Epoxy Plasticizer with Phthalate-like Structure Based on Tung Oil and Cardanol for Poly(Vinyl Chloride). *J. Appl. Polym. Sci.* **2021**, *138* (33), 50809. DOI:10.1002/APP.50809.
- [454] P. Latos, J. Gabzdyl, K. Erfurt, D. Łukowiec, A. Maximenko, S. Jurczyk, A. Chrobok; Incorporation of Zinc into the Protic Imidazolium-Based Ionic Liquid: A Novel Catalytic Route to Esters Plasticizers. *Catal. Today* **2024**, *439*, 114806. DOI:10.1016/j.cattod.2024.114806.
- [455] M. Berovic, M. Legisa; Citric Acid Production. *Biotechnol. Annu. Rev.* **2007**, *13*, 303–

343. DOI:10.1016/S1387-2656(07)13011-8.
- [456] A. R. Angumeenal, D. Venkappayya; An Overview of Citric Acid Production. *Lwt* **2013**, *50* (2), 367–370. DOI:10.1016/j.lwt.2012.05.016.
- [457] H. M. Park, M. Misra, L. T. Drzal, A. K. Mohanty; “Green” Nanocomposites from Cellulose Acetate Bioplastic and Clay: Effect of Eco-Friendly Triethyl Citrate Plasticizer. *Biomacromolecules* **2004**, *5* (6), 2281–2288. DOI:10.1021/bm049690f.
- [458] L. V. Labrecque, R. A. Kumar, V. Davé, R. A. Gross, S. P. Mccarthy; Citrate Esters as Plasticizers for Poly(Lactic Acid). *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *66* (8), 1507–1513. DOI:10.1002/(SICI)1097-4628(19971121)66:8<1507::AID-APP11>3.0.CO;2-0.
- [459] K. Y. Nandiwale, P. Gogoi, V. V. Bokade; Catalytic Upgrading of Citric Acid to Environmental Friendly Tri-Butyl Citrate Plasticizer over Ultra Stable Phosphonated Y Zeolite. *Chem. Eng. Res. Des.* **2015**, *98*, 212–219. DOI:10.1016/j.cherd.2015.04.037.
- [460] J. Han, M. Zhang, H. Zhang, H. Liu, S. Xu; Effects of Modified Tributyl Citrate as a Novel Environmentally Friendly Plasticizer on the Mechanical Property and Migration Stability of Soft Polyvinyl Chloride. *J. Vinyl Addit. Technol.* **2022**, *28* (4), 751–761. DOI:10.1002/vnl.21914.
- [461] V. Najafi, H. Abdollahi; Internally Plasticized PVC by Four Different Green Plasticizer Compounds. *Eur. Polym. J.* **2020**, *128*, 109620. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2020.109620.
- [462] N. Ljungberg, B. Wesslén; Tributyl Citrate Oligomers as Plasticizers for Poly (Lactic Acid): Thermo-Mechanical Film Properties and Aging. *Polymer (Guildf)*. **2003**, *44* (25), 7679–7688. DOI:10.1016/j.polymer.2003.09.055.
- [463] Y. Lemmouchi, M. Murariu, A. M. Dos Santos, A. J. Amass, E. Schacht, P. Dubois; Plasticization of Poly(Lactide) with Blends of Tributyl Citrate and Low Molecular Weight Poly(d,l-Lactide)-b-Poly(Ethylene Glycol) Copolymers. *Eur. Polym. J.* **2009**, *45* (10), 2839–2848. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2009.07.006.
- [464] A. Chaos, A. Sangroniz, A. Gonzalez, M. Iriarte, J. R. Sarasua, J. del Río, A. Etxeberria; Tributyl Citrate as an Effective Plasticizer for Biodegradable Polymers: Effect of Plasticizer on Free Volume and Transport and Mechanical Properties. *Polym. Int.* **2019**, *68* (1), 125–133. DOI:10.1002/PI.5705.
- [465] A. Alhanish, M. Abu Ghali; Developments of Biobased Plasticizers for Compostable Polymers in the Green Packaging Applications: A Review. *Biotechnol. Prog.* **2021**, *37* (6), e3210. DOI:10.1002/BTPR.3210.
- [466] S. Jiang, R. Guan, H. Chen, J. Zhao, S. Zha, Z. Ke; Effect of TBC Plasticization on Thin Polycarbonate Sheet. *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.* **2014**, *29* (3), 553–560. DOI:10.1007/s11595-014-0956-x.
- [467] R. Quintana, O. Persenaire, Y. Lemmouchi, J. Sampson, S. Martin, L. Bonnaud, P. Dubois; Enhancement of Cellulose Acetate Degradation under Accelerated Weathering by Plasticization with Eco-Friendly Plasticizers. *Polym. Degrad. Stab.* **2013**, *98* (9), 1556–1562. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2013.06.032.
- [468] M. M. Fiume, B. A. Heldreth, W. F. Bergfeld, D. V. Belsito, R. A. Hill, C. D. Klaassen, D. C. Liebler, J. G. Marks, R. C. Shank, T. J. Slaga, P. W. Snyder, F. A. Andersen; Safety Assessment of Citric Acid, Inorganic Citrate Salts, and Alkyl Citrate Esters as Used in Cosmetics. *Int. J. Toxicol.* **2014**, *33*, 16S-46S. DOI:10.1177/1091581814526891.

- [469] L. Wang, B. Ding, M. Zhang; Preparation Supported Heteropoly (Acid)/Polyaniline Catalysts and Catalytic Synthesis of Tributyl Citrate. *RSC Adv.* **2019**, *9* (57), 33124–33129. DOI:10.1039/c9ra06071e.
- [470] K. Shi, H. Yu, S. Lakshmana Rao, T. C. Lee; Improved Mechanical Property and Water Resistance of Zein Films by Plasticization with Tributyl Citrate. *J. Agric. Food Chem.* **2012**, *60* (23), 5988–5993. DOI:10.1021/jf3001444.
- [471] Z. Yang, H. Bi, Y. Bi, D. Rodrigue, M. Xu, X. Feng; Comparison between Polyethylene Glycol and Tributyl Citrate to Modify the Properties of Wood Fiber/Poly(lactic Acid) Biocomposites. *Polym. Compos.* **2019**, *40* (4), 1384–1394. DOI:10.1002/PC.24872.
- [472] **J. Więclawik, A. Brzeczek-Szafran, N. Barteczko, A. Chrobok; Water-Doped Brønsted Acidic Protic Ionic Liquids for Enhanced Tributyl Citrate Synthesis in a Two-Phase Esterification System. *Chem. - An Asian J.* **2024**, *19* (7), e202400006. DOI:10.1002/asia.202400006.**
- [473] M. A. Santaella, A. Orjuela, A. Suaza, J. L. Rivera, A. F. Martínez, G. Rodríguez; Tributyl Citrate Production via Reactive Distillation - Conceptual Design and Pilot-Scale Validation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, *59* (22), 10583–10594. DOI:10.1021/acs.iecr.0c00507.
- [474] J. D. Fonseca, A. M. Latifi, A. Orjuela, G. Rodríguez, I. D. Gil; Modeling, Analysis and Multi-Objective Optimization of an Industrial Batch Process for the Production of Tributyl Citrate. *Comput. Chem. Eng.* **2020**, *132*, 106603. DOI:10.1016/j.compchemeng.2019.106603.
- [475] X. U. Junming, J. Jianchun, Z. Zhiyue, L. Jing; Synthesis of Tributyl Citrate Using Acid Ionic Liquid as Catalyst. *Process Saf. Environ. Prot.* **2010**, *88* (1), 28–30. DOI:10.1016/j.psep.2009.11.002.
- [476] G. Li, F. Wu, H. Tong; Synthesis, Characterization of Novel Hexamethyleneiminium-Based Ionic Liquids and Their Application in Esterification. *Adv. Mater. Res.* **2011**, *233–235*, 155–159. DOI:10.4028/www.scientific.net/AMR.233-235.155.
- [477] S. Wang, L. Xu, L. Xu, C. Tian, Y. Guan; Optimization of Process Variables in the Synthesis of Tributyl Citrate Using a Polyvinylpyrrolidone-Supported Brønsted Acidic Ionic Liquid Catalyst. *Int. J. Polym. Sci.* **2018**, *2018*. DOI:10.1155/2018/1953563.

WYKAZ DOROBKU NAUKOWEGO

Publikacje związane z pracą doktorską (punktacja na 2024 r.):

- J. Więclawik, A. Brzęczek-Szafran, N. Barteczko, A. Chrobok, Water-doped Brønsted acidic protic ionic liquids for enhanced tributyl citrate synthesis in a two-phase esterification system, *Chem. Asian J.*, 19, **2024**, str. 1. DOI:10.1002/asia.202400006, punktacja ministerialna: 100, IF = 3,5.
- J. Więclawik, A. Chrobok, Gallium(III)- and Indium(III)-containing ionic liquids as highly active catalysts in organic synthesis, *Molecules*, 28(4), **2023**, str. 1. DOI:10.3390/molecules28041955, punktacja ministerialna: 140, IF = 4,2.
- A. Brzęczek-Szafran, J. Więclawik, N. Barteczko, A. Szelwicka, E. Byrne, A. Kolanowska, M. Swadźba Kwaśny, A. Chrobok, Protic ionic liquids from di- or triamines: even cheaper Brønsted acidic catalysts, *Green. Chem.*, 23, **2021**, str. 4421. DOI:10.1039/d1gc00515d, punktacja ministerialna: 200, IF = 9,3.
- J. Więclawik, A. Chrobok, Perspektywiczne elektrolity do baterii litowo jonowych (Perspective electrolytes for Li-ion batteries), *Przem. Chem.*, 99(5), **2020**, str. 795. DOI: 10.15199/62.2020.5.23, punktacja ministerialna: 70, IF = 0,3.
- *Praca w recenzji*: J. Więclawik, A. Brzęczek-Szafran, S. Jurczyk, K. Matuszek, M. Swadźba-Kwaśny, A. Chrobok, Al(III) and Ga(III) triflate complexes as solvate ionic liquids: speciation and application as recyclable Lewis acidic catalysts, *Dalton Transactions*, **2024**, IF = 3,5.

Patenty i zgłoszenia patentowe związane z pracą doktorską:

- Patent PL 242687, „Sposób otrzymywania solwatacyjnych cieczy jonowych”, Anna Chrobok, Justyna Więclawik
- Patent PL 243578, „Sposób otrzymywania di-, tri-, tetra-, penta- i heksakationowych protycznych cieczy jonowych”, Alina Brzęczek-Szafran, Anna Chrobok, Natalia Barteczko, Anna Szelwicka, Justyna Więclawik
- Patent do zgłoszenia P.436442, „Sposób otrzymywania estrów wyższych kwasów tłuszczowych”, Alina Brzęczek-Szafran, Anna Chrobok, Justyna Więclawik
- Zgłoszenie do EPO EP3998250A2, „A method for preparing mono, di- tri-, tetra-, penta- or hexacationic protic ionic liquids”, Alina Brzęczek-Szafran, Anna Chrobok, Natalia Barteczko, Anna Szelwicka, Justyna Więclawik

- Zgłoszenie do EPO EP4011860A3, „Method for preparing fatty acid esters”, Alina Brzęczek-Szafran, Anna Chrobok, Justyna Więclawik

Stáže naukowe związane z realizacją pracy doktorskiej:

- QUILL Research Centre (Queen’s University Ionic Liquid Laboratories), Queen’s University Belfast, Wielka Brytania, od 03.05.2022 r. do 31.05.2022 r.
- QUILL Research Centre (Queen’s University Ionic Liquid Laboratories), Queen’s University Belfast, Wielka Brytania, od 14.07.2019 r. do 11.08.2019 r.

Projekt związany z pracą doktorską:

- Projekt OPUS 20 o numerze UMO-2020/37/B/ST8/00693, pt. „Projektowalne ciekłe związki kompleksowe metali jako katalizatory modelowych procesów chemicznych i elektrochemicznych”, Narodowe Centrum Nauki, stypendysta w projekcie od 02.07.2021 r. do 30.06.2023 r.

Rozdziały w monografiach związane z pracą doktorską (punktacja na 2024 r.):

- Justyna Więclawik, „Reakcja dimeryzacji kwasu lewulinowego wobec kwasowych katalizatorów”, Interdyscyplinarne Badania Młodych Naukowców InterTechDoc2022, Monografia / Politechnika Śląska, vol. 956, 2022, Politechnika Śląska, str. 347, ISBN 978-83-7880-857-2, punktacja ministerialna: 20.
- Justyna Więclawik, „Baterie glinowo-jonowe jako potencjalni następcy baterii litowo-jonowych”, Interdyscyplinarne Badania Młodych Naukowców: InterTechDoc2021 Prace Katedry Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Politechnika Śląska, 2021, str. 169, ISBN 978-83-65138-29-3, punktacja ministerialna: 20.

Konferencje związane z pracą doktorską:

- III Konferencja Naukowo-Techniczna „Innowacje w przemyśle chemicznym”, Gliwice, 29-30.10.2019 r., poster „Zastosowanie cieczy jonowych w syntezie organicznej” Justyna Więclawik, Natalia Barteczko, Piotr Latos, Anna Chrobok.
- e-Zjazd Wiosenny Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego 2021, online, 27-29.05.2021 r., wystąpienie ustne „Application of Novel Solvent Ionic Liquids in Organic Synthesis” Justyna Więclawik, Anna Chrobok.

- VI Międzynarodowa Interdyscyplinarna Konferencja Doktorantów Uczelni Technicznych InterTechDoc2021, Ustroń, 21-23.07.2021 r., wystąpienie ustne „The potential of solvate ionic liquids” Justyna Więclawik.
- Synergia Conference, Gliwice, 08-09.11.2021 r., poster „Acidity measurements of polycationic protic ionic liquids” Justyna Więclawik, Alina Brzęczek-Szafran, Małgorzata Swadźba-Kwaśny, Anna Chrobok.
- The 6th International Conference on Ionic Liquid-Based Materials, Obernai, Francja, 22-26.11.2021 r., poster „Solvate Ionic Liquids as catalyst for the synthesis of chromanes” Justyna Więclawik, Małgorzata Swadźba-Kwaśny, Anna Chrobok.
- VII Międzynarodowa Interdyscyplinarna Konferencja Doktorantów Uczelni Technicznych InterTechDoc2022, Ustroń, 05-07.04.2022 r., wystąpienie ustne „Nowoczesne kwasowe ciecze jonowe w syntezie organicznej” Justyna Więclawik.
- The 3th International Congress on Advanced Materials Sciences and Engineering, Opatija, Chorwacja, 21-24.07.2022 r., „Synthesis and application of metal-based ionic liquids as catalysts in processes from the fine chemicals sector” Justyna Więclawik, Anna Chrobok.

Pozostały dorobek:

Publikacje:

- N. Barteczko, J. Więclawik, A. Tracz, E. Pankalla, K. Erfurt, P. Latos, S. Boncel, K. Matuszek, A. Chrobok, Dialkyl Succinates and Adipates as Alternative Plasticizers - Even More Efficient Synthesis, *Materials*, 14, **2021**, str. 6219. <https://doi.org/10.3390/ma14206219>, punktacja ministerialna: 140, IF = 3,1.

Patenty i zgłoszenia patentowe:

- Patent PL 242802, „Sposób otrzymywania aldehydu hydroksypiwalowego”, Anna Chrobok, Piotr Latos, Agnieszka Siewniak, Justyna Więclawik, Edyta Monasterska, Ewa Pankalla
- Patent PL 244139, „Sposób otrzymywania aldehydu hydroksypiwalowego”, Anna Chrobok, Agnieszka Siewniak, Piotr Latos, Justyna Więclawik

Udział w projektach:

- Wykonawca w projekcie LIDER, NCBiR, o numerze LIDER/24/0100//L-9/17/NCBR, pt. „IoLacTec: Innowacyjna metoda otrzymywania laktamów wobec kwasowych cieczy jonowych”, w okresach 01.05. – 30.06.2019 r. oraz 02.07.2020 – 30.06.2021 r.
- Wykonawca w projekcie naukowo-badawczym, o numerze NB-62/RCh-5/2020 04/050/NB_20/102, pt. „Opracowanie metody kondensacji aldehydów OXO – badania podwyższania skali”, czas trwania 06.04. – 03.08.2020 r.

Udział w konferencjach:

- Uczestnictwo w drugiej edycji międzynarodowej konferencji Perspektywy Women in Tech Summit, 13-14 listopada 2019 r., Warszawa.
- III Konferencja Naukowo-Techniczna „Innowacje w przemyśle chemicznym”, Gliwice, 29-30.10.2019 r., „Innowacyjna metoda otrzymywania laktamów wobec kwasowych cieczy jonowych” Alina Brzęczek-Szafran, Anna Kolanowska, Natalia Barteczko, Justyna Więclawik, Przemysław Więcek, Anna Chrobok.
- 63. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Łódź, 13-17.09.2021 r., „Polikationowe protyczne cieczy jonowe: w poszukiwaniu tanich katalizatorów o kwasowości Brønsteda” Alina Brzęczek-Szafran, Justyna Więclawik, Natalia Barteczko, Anna Szelwicka, Emily Byrne, Anna Kolanowska, Małgorzata Swadźba-Kwaśny, Anna Chrobok.
- X Kongresu Technologii Chemicznej, Wrocław, 11-14.05.2022 r., „Niskoodpadowa, wydajna metoda otrzymywania estrów kwasów tłuszczowych” Alina Brzęczek-Szafran, Justyna Więclawik, Natalia Barteczko, Anna Chrobok.

Nagrody i wyróżnienia:

- Nagroda w postaci stypendium w ramach programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza, za publikację „Protic ionic liquids from di- or triamines: even cheaper Brønsted acidic catalysts” wydaną w czasopiśmie Green Chemistry we współpracy z autorem reprezentującym zagraniczny ośrodek naukowy Queen’s University Belfast, Wielka Brytania, 06.07.2021 r.
- Grant w programie projakościowym za publikację wydaną w czasopiśmie TOP10 w ramach programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza, za publikację

„Protic ionic liquids from di- or triamines: even cheaper Brønsted acidic catalysts”
wydaną w czasopiśmie Green Chemistry, 06.07.2021 r.

- Nagroda w postaci stypendium w ramach programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza, za publikację „Dialkyl Succinates and Adipates as Alternative Plasticizers - Even More Efficient Synthesis” wydaną w czasopiśmie Materials we współpracy z autorem reprezentującym zagraniczny ośrodek naukowy Monash University, Australia, 08.02.2022 r.
- Stypendium dla najlepszych doktorantów w ramach programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza w roku akademickim 2019/2020, 2020/2021 oraz 2021/2022.

Inne:

- Pełnienie funkcji Członka Rady Dziekańskiej jako reprezentanta doktorantów na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w kadencji 2020/2021, 2021/2022 oraz 2022/2023.
- Prowadzenie pokazów oraz zajęć edukacyjnych podczas 14. Edycji Nocy Naukowców Politechniki Śląskiej, 12.10.2019 r., Gliwice.
- Prowadzenie zajęć dydaktycznych popularyzujących naukę dla uczniów IV Liceum Ogólnokształcącego im. Mikołaja Kopernika w Zabrze w ramach porozumienia o współpracy naukowej i dydaktycznej z Politechniką Śląską w trakcie 2022 roku.
- Opieka nad studentami realizującymi badania naukowe w ramach Studenckiego Koła Naukowego Chemików.