

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 247370 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **445736**

(22) Data zgłoszenia: **2023.08.01**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.03.25 BUP 13/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.06.16 WUP 24/2025**

(51) MKP:

A01N 33/12 (2006.01)

C07C 209/12 (2006.01)

C07C 211/63 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA POZNAŃSKA, Poznań, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

DAMIAN KACZMAREK, Izabelin, PL

KLAUDIA KUNICKA, Brzegi, PL

MONIKA DERKOWSKA, Oborniki, PL

KONRAD KŁANIECKI, Krośniewice, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Marcin Walkowiak, Dobra, PL

(54) Tytuł:

**Bis-amoniowe ciecze jonowe z kationem buteno-1,4 bis(alkilodimetyloamoniowym),
sposób ich otrzymywania i zastosowanie jako środki chwastobójcze**

PL 247370 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są bis-amoniowe cieczce jonowe z kationem buteno-1,4-bis(alkilodimetyloamoniowym), sposób ich otrzymywania i zastosowanie jako środki chwastobójcze.

Herbicydowe cieczce jonowe (ang. *Herbicidal Ionic Liquids*, HILs) stosuje się w celu zwalczania chwastów, które wpływają negatywnie na wzrost i rozwój roślin uprawnych. Do literatury światowej zostały wprowadzone w 2011 przez zespół Profesora Pernaka (J. Pernak, A. Syguda, D. Janiszewska, K. Materna, T. Praczyk, Tetrahedron, 2011, 67, 4838–4844). Związki te zbudowane są z kationu i anionu, gdzie zazwyczaj ujemny jon nadaje substancji właściwości chwastobójczych, a ich temperatura topnienia nie przekracza 100°C. Zaletą HILs jest duży obszar projektowalności, który daje nam możliwość otrzymania związku o określonych właściwościach, np. wielofunkcyjna aktywność biologiczna, albo wykazywanie aktywności biologicznej i powierzchniowych. W artykułach naukowych jest opisane nie wiele dikationowych cieczy jonowych (zawierających kation bis-amoniowy). Jedną z pierwszych prac jest ta z 2013 roku (K. Marcinkowska, K. Czerniak, R. Giszter, M. Niemczak, Przemysł chemiczny, 2013, 92, 9, 1633–1635). Ze względu na uzyskiwanie interesujących efektów stosując kationy bis-amoniowe ciągle trwają nowe badania nad ich wykorzystaniem.

Tematyka herbicydowych cieczy jonowych cieszy się tak dużym zainteresowaniem, że powstało na jej temat wiele publikacji: Niemczak M., Marcinkowska K., Kurzawska A. Przemysł chemiczny, 2014, 93, 5, 792–794; Parczyk T., Chemik, 2016, 70, 9, 785–790; Niemczak M., Kędzia I., Bartoszevska Z., Marcinkowska K., Chemik, 2016, 70, 9, 555–563. Mimo tak dużego dorobku literaturowego herbicydowe cieczce jonowe z podstawnikiem dikationowym o właściwościach chwastobójczych nie zostały do końca zbadane, a na ich temat jest zdecydowanie mniej informacji, co nie świadczy o ich niskiej efektywności w zwalczaniu chwastów. Jest wręcz przeciwnie ich aktywność biologiczna w pracy D. Kaczmarek, R. Giszter, K. Marcinkowska, Chemik 2016, 70, 9, 541–548 jest większa niż w powszechnie wykorzystywanych HILs zawierających monokation.

Naszymi badaniami postanowiliśmy rzucić światło na niszową grupę HILs z kationem bis-amoniowym, które w łączniku alkilowym zawierają pojedyncze wiązanie nienasycone. W badaniach wykorzystano HILs zawierające w swojej strukturze kation buteno-1,4-bis(alkilodimetyloamoniowy) połączony z anionem 3,6-dichloro-2-metoksybenzoowym (Dicambą) lub 4-chloro-2-metylofenoksyoctowym (MCPA) lub 2,4-dichlorofenoksyoctowym (2,4-D). Według naszych badań, związki te wykazują charakter fitotoksyczny w stosunku do chwastów dwuliściennych o wysokim stopniu podobieństwa do HILs o strukturach monokationowych lub dikationowych bez wiązań nienasyconych.

Kation buteno-1,4-bis(alkilodimetyloamoniowy) jest nośnikiem dla stosowanych powszechnie do celów chwastobójczych anionów Dicamby lub MCPA. Związki te są herbicydami selektywnymi, wywołującymi w roślinach efekt podobny do naturalnie wytwarzanych przez nich auksyn. Zastosowane we wczesnej fazie rozwojowej, powodują zahamowanie wzrostu rośliny, inhibicję rozwoju korzenia i pędu, co w rezultacie prowadzi do jej obumarcia. Według wyników otrzymanych badań, najsilniejsze działanie chwastobójcze objawiają jony MCPA.

Istotą wynalazku są bis-amoniowe cieczce jonowe z kationem buteno-1,4-bis(alkilodimetyloamoniowym) o wzorze ogólnym 1 gdzie: **R** oznacza łańcuch alkilowy od ośmiu do dwunastu atomów węgla oraz **A** oznacza anion 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesanowy, 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowy albo 2,4-dichlorofenoksyoctanowy.

Istotą wynalazku jest również sposób otrzymywania bis-amoniowych cieczy jonowych z kationem buteno-1,4-bis(alkilodimetyloamoniowym) o wzorze ogólnym 1 gdzie: **R** oznacza łańcuch alkilowy od ośmiu do dwunastu atomów węgla oraz **A** oznacza anion 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesanowy, 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowy albo 2,4-dichlorofenoksyoctanowy. W sposobie tym 0,0125 mola dibromku buteno-1,4-bis(dodecyldimetyloamoniowego) oraz 0,025 mola (3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesanu potasu, 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu potasu albo 2,4-dichloro-fenoksyoctanu potasu rozpuszcza się w 15–30 mL metanolu, etanolu, butanolu albo propanolu, korzystnie 25 mL metanolu. Tak przygotowany układ miesza się w temperaturze 20–50°C przez 0,5–4 godziny, korzystnie 20°C przez 30 minut. Po zakończeniu reakcji odparowuje się rozpuszczalnik w warunkach obniżonego ciśnienia. Następnie produkt reakcji rozpuszcza się w 25 mL izopropanolu albo mieszaninie 20 mL acetonu i 4 mL metanolu. Po czym całość schładza się do temperatury 5°C, w wyniku czego w kolbie reakcyjnej wytrąca się sól nieorganiczna, którą następnie odsąca się, a z przesączu odparowuje rozpuszczalniki. Otrzymany produkt suszy się w suszarce próżniowej w temperaturze 70°C.

Istotą wynalazku jest także zastosowanie bis-amoniowe cieczy jonowe z kationem buteno-1,4-bis(alkilodimetyloamoniowym) o wzorze ogólnym 1 gdzie: **R** oznacza łańcuch alkilowy od ośmiu do dwunastu atomów węgla oraz **A** oznacza anion 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesanowy, 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowy albo 2,4-dichlorofenoksyoctanowy jako preparaty chwastobójcze.

Przy czym przewiduje się, że cieczy jonowe stosuje się w postaci czystej, bądź też w postaci roztworu wodno-etanolowego o stężeniu co najmniej 0,05%.

Przykładami tego typu związków są cieczy jonowe:

- (3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesan buteno-1,4-bis(oktylodimetyloamoniowy)
- (3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesan buteno-1,4-bis(decylodimetyloamoniowy)
- (3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesan buteno-1,4-bis(dodecylodimetyloamoniowy)
- 4-chloro-2-metylofenoksyoctan buteno-1,4-bis(oktylodimetyloamoniowy)
- 4-chloro-2-metylofenoksyoctan buteno-1,4-bis(decylodimetyloamoniowy)
- 4-chloro-2-metylofenoksyoctan buteno-1,4-bis(dodecylodimetyloamoniowy)
- 2,4-dichlorofenoksyoctan buteno-1,4-bis(oktylodimetyloamoniowy)
- 2,4-dichlorofenoksyoctan buteno-1,4-bis(decylodimetyloamoniowy)
- 2,4-dichlorofenoksyoctan buteno-1,4-bis(dodecylodimetyloamoniowy).

Dzięki zastosowaniu rozwiązania według wynalazku uzyskano następujące efekty techniczno-ekonomiczne:

- opracowano skuteczną metodę otrzymywania nowych preparatów na bazie cieczy jonowych z kationem buteno-1,4-bis(alkilodimetyloamoniowym) oraz anionami: 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesanowym, 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowym oraz 2,4-dichlorofenoksyoctanowym,
- syntezy prowadzone według opracowanej metody przebiegają z wysoką wydajnością, która sięga 94%,
- podczas syntezy otrzymywane są produkty o wysokiej czystości,
- wszystkie otrzymane związki występują w postaci ciekłej w temperaturze poniżej 100°C, co pozwala na sklasyfikowanie ich jako cieczy jonowych,
- otrzymane cieczy jonowe są dobrze rozpuszczalne w wodzie, co ułatwia przygotowywanie roztworów użytkowych,
- cieczy jonowe z anionem herbicydowym wykazują aktywność międzyfazową, dlatego skutecznie będą zwilżały powierzchnie liści chwastów.

Wynalazek ilustrują poniższe przykłady:

Przykład I

Otrzymywanie di(3,6-dichloro-2-metoksybenzoesanu)buteno-1,4-bis(oktylodimetyloamoniowego)

0,0125 mola dibromku buteno-1,4-bis(oktylodimetyloamoniowego) oraz 0,025 mola 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesanu potasu wprowadzono do reaktora, a następnie do reagentów dodano 30 mL metanolu. Tak przygotowany układ mieszano przy pomocy mieszadła magnetycznego w temperaturze 20°C przez 30 minut. Po reakcji odparowano rozpuszczalnik na wyparce próżniowej pod obniżonym ciśnieniem. W celu oczyszczenia związku z produktu ubocznego (chlorku potasu) dodano 20 mL acetonu i 4 mL metanolu, a następnie całość schłodzono. W kolbie reakcyjnej wytrąciła się sól nieorganiczna, którą następnie odsączono, a z przesączu odparowano rozpuszczalniki. Otrzymany produkt suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 70°C.

Strukturę związku potwierdzono analizując widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

^1H NMR (CD_3OD) σ [ppm] = 0,89 (6H, m); 1,30 (20H, m); 1,78 (4H, m); 3,10 (4H, m); 3,33 (12H, s); 3,91 (6H, s); 4,13 (4H, m); 6,41 (2H, m); 7,13 (2H, d); 7,25 (2H, d).

^{13}C NMR (CD_3OD) σ [ppm] = 14,6; 23,7; 23,8; 27,5; 30,4; 30,5; 51,1; 62,4; 66,10; 69,1; 125,2; 126,1; 129,3; 129,9; 131,4; 139,6; 153,5; 171,2.

Przykład II

Otrzymywanie di(3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesan buteno-1,4-bis(decylodimetyloamoniowy)

0,0125 mola dibromku buteno-1,4-(decylodimetyloamoniowego) oraz 0,025 mola 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesanu potasu rozpuszczono w etanolu, wprowadzono do reaktora, a następnie kolbę dopełniono do objętości 30 mL. Tak przygotowany układ mieszano przy pomocy mieszadła magnetycznego w temperaturze 25°C przez 2 godziny. Po reakcji odparowano rozpuszczalnik (etanol) na wyparce próżniowej pod obniżonym ciśnieniem. W celu oczyszczenia związku z produktu ubocznego (chlorku

potasu) dodano 25 mL izopropanolu, a następnie całość schłodzono. W kolbie reakcyjnej wytrąciła się sól nieorganiczna, którą następnie odsączono, a z pozostałego przesączu odparowano rozpuszczalniki przy użyciu wyparki próżniowej. Otrzymany produkt suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 70°C.

Strukturę związku potwierdzono wykonując i analizując widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

^1H NMR (CD_3OD) σ [ppm] = 0,89 (6H, m); 1,30 (28H, m); 1,78 (4H, m); 3,10 (12H, s); 3,33 (4H, m); 3,91 (6H, s); 4,13 (4H, m); 6,41 (4H, m); 7,13 (2H, d); 7,25 (2H, d).

^{13}C NMR (CD_3OD) σ [ppm] = 14,6; 23,8; 23,8; 27,6; 30,4; 30,5; 30,7; 33,2; 51,2; 62,4; 66,0; 126,9; 127,5; 129,4; 130,0; 131,4; 139,7; 153,5; 171,3.

Przykład III

Otrzymywanie (3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesan buteno-1,4-bis(dodecyldimetyloamoniowy)

0,0125 mola dibromku buteno-1,4-bis(dodecyloamoniowego) oraz 0,025 mola 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesanu potasu rozpuszczono w zlewkach w 15 mL butanolu i powstałe roztwory przelano do przygotowanej kolby okrągłodennej z dipolem magnetycznym. Tak przygotowany układ mieszano przy pomocy mieszadła magnetycznego w temperaturze 30°C przez 30 minut. Po upływie tego czasu odparowano rozpuszczalnik w wyparce próżniowej pod obniżonym ciśnieniem. Następnie w celu oczyszczenia próbki z produktu ubocznego dodano 25 mL schłodzonego izopropanolu. Wytrącony w kolbie chlorek sodu odsączamy w warunkach obniżonego ciśnienia. Z otrzymanego przesączu odparowano rozpuszczalnik przy pomocy wyparki próżniowej. Otrzymany związek suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 70°C.

Strukturę związku potwierdzono wykonując i analizując widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

^1H NMR (CD_3OD) σ [ppm] = 0,89 (6H, m); 1,27 (36H, m); 1,77 (4H, m); 3,11 (12H, s); 3,33 (4H, m); 3,92 (6H, s); 4,10 (4H, m); 6,39 (4H, m); 7,13 (2H, d); 7,25 (2H, d).

^{13}C NMR (CD_3OD) σ [ppm] = 14,6; 23,8; 23,8; 27,6; 30,4; 30,5; 30,7; 33,2; 51,2; 62,4; 66,0; 126,9; 127,5; 129,4; 130,0; 131,4; 139,7; 153,5; 171,3

Przykład IV

Otrzymywanie di(4-chloro-2-metylofenoksyoctanu)buteno-1,4-bis(oktylodimetyloamoniowego)

0,0125 mola dibromku buteno-1,4-bis(oktylodimetyloamoniowego) oraz 0,025 mola 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu potasu wprowadzono do reaktora, a następnie do reagentów dodano 30 mL propanolu. Tak przygotowany układ mieszano przy pomocy mieszadła magnetycznego w temperaturze 40°C przez 3 godziny. Po zakończeniu reakcji odparowano rozpuszczalnik z wykorzystaniem wyparki próżniowej. W celu oczyszczenia związku z produktu ubocznego, którym jest chlorek potasu, dodano 20 mL acetonu i 4 mL metanolu, a następnie całość schłodzono. W kolbach reakcyjnych wytrąciła się sól nieorganiczna, którą następnie odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem, a z przesączu odparowano rozpuszczalniki. Otrzymany związek suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 70°C.

Strukturę związku potwierdzono wykonując i analizując widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

^1H NMR (CD_3OD) σ [ppm] = 0,89 (6H, m); 1,29 (20H, m); 1,78 (4H, m); 2,25 (6H, s); 3,10 (4H, m); 3,34 (12H, s); 4,11 (4H, m); 5,13 (4H, s); 6,41 (2H, m); 6,63 (2H, d); 7,12 (4H, m).

^{13}C NMR (CD_3OD) σ [ppm] = 14,6; 16,7; 23,7; 23,8; 27,5; 30,4; 30,5; 51,1; 66,10; 69,1; 113,5; 125,2; 126,1; 129,3; 129,9; 131,4; 131,5; 153,5; 171,2.

Przykład V

Otrzymywanie di(4-chloro-2-metylofenoksyoctanu)buteno-1,4-bis(decyldimetyloamoniowego)

0,0125 mola dibromku buteno-1,4-bis(decyldimetyloamoniowego) oraz 0,025 mola 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu potasu wprowadzono do reaktora zaopatrzonego w dipol magnetyczny, a następnie do reagentów dodano 25 mL metanolu. Tak przygotowany układ mieszano przy pomocy mieszadła magnetycznego w temperaturze 25°C przez 1 godzinę. Po reakcji odparowano rozpuszczalnik (metanol) na wyparce próżniowej pod obniżonym ciśnieniem. W celu oczyszczenia związków z produktu ubocznego (chlorku potasu) dodano schłodzonej wcześniej mieszaniny 20 mL acetonu i 4 mL metanolu. W kolbie reakcyjnej wytrąciła się sól nieorganiczna, którą następnie odsączono, a z przesączu odparowano rozpuszczalniki. Otrzymany produkt suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 70°C.

Strukturę związku potwierdzono wykonując i analizując widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

^1H NMR (CD_3OD) σ [ppm] = 0,89 (6H, m); 1,28 (28H, m); 1,78 (4H, m); 2,25 (6H, s); 3,08 (12H, s); 3,31 (4H, m); 4,41 (4H, m); 4,92 (4H, s); 6,40 (2H, m); 6,72 (2H, d); 7,10 (4H, m).

^{13}C NMR (CD_3OD) σ [ppm] = 14,6; 16,7; 23,8; 23,8; 27,6; 30,4; 30,5; 30,7; 33,1; 51,2; 66,0; 69,0; 113,7; 126,0; 127,3; 130,2; 131,3; 131,4; 157,3; 176,1.

Przykład VI

Otrzymywanie di(4-chloro-2-metylofenoksyoctanu)buteno-1,4-bis(dodecyldimetyloamoniowego)

0,0125 mola dibromku buteno-1,4-bis(dodecyldimetyloamoniowego) oraz 0,025 mola 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu potasu wprowadzono do reaktora, a następnie do reagentów dodano 30 mL metanolu. Tak przygotowane układy mieszano przy pomocy mieszadła magnetycznego w temperaturze 40°C przez 1 godzinę. Po tym czasie odparowano rozpuszczalnik (metanol) w wyparce próżniowej pod obniżonym ciśnieniem. W celu oczyszczenia związków z produktu ubocznego (chlorku potasu) dodano 25 mL izopropanolu, a następnie całość schłodzono. W kolbach reakcyjnych wytrąciła się sól nieorganiczna, którą następnie odsączono w warunkach obniżonego ciśnienia, a z przesączu odparowano rozpuszczalnik. Otrzymany produkt suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 70°C.

Strukturę związku potwierdzono wykonując i analizując widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

^1H NMR (CD_3OD) σ [ppm] = 0,89 (6H, m); 1,27 (36H, m); 1,77 (4H, m); 2,24 (6H, s); 3,11 (12H, s); 3,32 (4H, m); 4,21 (4H, m); 5,00 (4H, s); 6,39 (2H, m); 6,72 (2H, d); 7,15 (4H, m).

^{13}C NMR (CD_3OD) σ [ppm] = 14,6; 16,7; 23,8; 23,9; 27,5; 30,4; 30,4; 30,7; 33,2; 51,2; 65,4; 69,1; 113,8; 126,9; 127,5; 129,9; 131,4; 131,7; 157,5; 176,3.

Przykład VII

Otrzymywanie di(2,4-dichlorofenoksyoctanu)buteno-1,4-bis(oktylodimetyloamoniowego)

0,0125 mola dibromku buteno-1,4-bis(oktylodimetyloamoniowego) oraz 0,025 mola 2,4-dichlorofenoksyoctanu potasu rozpuszczono w zlewkach w 15 mL metanolu, a następnie powstałe roztwory wprowadzono do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w dipol magnetyczny. Tak przygotowany układ mieszano przy pomocy mieszadła magnetycznego w temperaturze 50°C przez 30 minut. Po upływie tego czasu odparowano rozpuszczalnik (metanol) w wyparce próżniowej. W celu oczyszczenia związków z produktu ubocznego (chlorku potasu) dodano schłodzonej wcześniej mieszaniny 20 mL acetonu i 4 mL metanolu. W kolbie reakcyjnej wytrąciła się sól nieorganiczna, którą następnie odsączono, a z przesączu odparowano rozpuszczalniki. Otrzymany produkt suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 70°C.

Strukturę związku potwierdzono wykonując i analizując widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

^1H NMR (CD_3OD) σ [ppm] = 0,89 (6H, m); 1,29 (20H, m); 1,78 (4H, m); 3,10 (4H, m); 3,34 (12H, s); 4,11 (4H, m); 5,13 (4H, s); 6,41 (2H, m); 6,63 (2H, d); 7,12 (4H, m).

^{13}C NMR (CD_3OD) σ [ppm] = 14,6; 23,7; 23,8; 27,5; 30,4; 30,5; 51,1; 66,10; 69,1; 113,5; 125,2; 126,1; 129,3; 129,9; 131,4; 131,5; 153,5; 171,2.

Przykład VIII

Otrzymywanie di(2,4-dichlorofenoksyoctanu)buteno-1,4-bis(decyldimetyloamoniowego)

0,0125 mola dibromku buteno-1,4-bis(decyldimetyloamoniowego) oraz 0,025 mola 2,4-dichlorofenoksyoctanu potasu rozpuszczono w zlewkach w 15 mL butanolu, a następnie powstałe roztwory wprowadzono do reaktora zaopatrzonego w dipol magnetyczny. Tak przygotowany układ mieszano przy pomocy mieszadła magnetycznego w temperaturze 20°C przez 4 godziny. Po zakończeniu reakcji odparowano rozpuszczalnik (butanol) za pomocą wyparki próżniowej w warunkach obniżonego ciśnienia. W celu oczyszczenia związków z produktu ubocznego (chlorku potasu) do reaktora wprowadzono 20 mL acetonu i 4 mL metanolu, a następnie całość schłodzono do temperatury 5°C. W kolbie reakcyjnej wytrąciła się sól nieorganiczna, którą następnie odsączono z wykorzystaniem pompy próżniowej, a z przesączu odparowano rozpuszczalniki. Otrzymany produkt suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 70°C.

Strukturę związku potwierdzono wykonując i analizując widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

^1H NMR (CD_3OD) σ [ppm] = 0,89 (6H, m); 1,28 (28H, m); 1,78 (4H, m); 3,08 (12H, s); 3,31 (4H, m); 4,41 (4H, m); 4,92 (4H, s); 6,40 (2H, m); 6,72 (2H, d); 7,10 (4H, m).

^{13}C NMR (CD_3OD) σ [ppm] = 14,6; 23,8; 23,8; 27,6; 30,4; 30,5; 30,7; 33,1; 51,2; 66,0; 69,0; 113,7; 126,0; 127,3; 130,2; 131,3; 131,4; 157,3; 176,1.

Przykład IX

Otrzymywanie di(2,4-dichlorofenoksyoctanu)buteno-1,4-bis(dodecyldimetyloamoniowego)

0,0125 mola dibromku buteno-1,4-bis(dodecyldimetyloamoniowego) oraz 0,025 mola 2,4-dichloro-fenoksyoctanu potasu wprowadzono do reaktora zaopatrzonego w dipol magnetyczny i dodano 20 mL propanolu. Tak przygotowany układ mieszano przy pomocy mieszadła magnetycznego w temperaturze 35°C przez 3 godziny. Po zakończeniu reakcji odparowano rozpuszczalnik (propanol) za pomocą wyparki próżniowej w warunkach obniżonego ciśnienia. W celu oczyszczenia związków z produktu ubocznego (chlorku potasu) do reaktora wprowadzono 25 mL izopropanolu, a następnie całość schłodzono do temperatury 5°C. W kolbie reakcyjnej wytrąciła się sól nieorganiczna, którą następnie odsączono z wykorzystaniem pompy próżniowej, a z przesączu odparowano rozpuszczalniki. Otrzymany produkt suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 70°C.

Strukturę związku potwierdzono wykonując i analizując widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

^1H NMR (CD_3OD) σ [ppm] = 0,89 (6H, m); 1,27 (36H, m); 1,77 (4H, m); 3,11 (12H, s); 3,32 (4H, m); 4,21 (4H, m); 5,00 (4H, s); 6,39 (2H, m); 6,72 (2H, d); 7,15 (4H, m).

^{13}C NMR (CD_3OD) σ [ppm] = 14,6; 23,8; 23,9; 27,5; 30,4; 30,4; 30,7; 33,2; 51,2; 65,4; 69,1; 113,8; 126,9; 127,5; 129,9; 131,4; 131,7; 157,5; 176,3

Przykładowe zastosowania

Roślinę testową stanowiła gorczyca (*Sinapis alba*). W płytkach do laboratoryjnego badania fitotoksyczności umieszczono 100 g ziemi z 25 cm³ roztworu wodnego substancji czynnej (kontrola nie zawierała substancji aktywnej), określoną na podstawie przeprowadzonej próby chłonności wody oraz danych literaturowych dla HILs o działaniu herbicydowym (200 g Dikamby na 200 dm³ roztworu roboczego na 1 ha; 20 g Dikamby na 200 dm³ roztworu roboczego na 1 ha; 400 g MCPA na 200 dm³ roztworu roboczego na 1 ha; 40 g MCPA na 200 dm³ roztworu roboczego na 1 ha). Następnie w odstępach równych 1 cm w jednej linii ułożono 10 nasion. Tak przygotowane płytki zostały zamknięte i przechowywane w cieplarni w temperaturze 25–26°C. Przez 6 kolejnych dni po wysiewie kontrolowano kiełkowanie oraz rozwój roślin. Po tym okresie policzono ilość nasion, które wykiełkowało oraz zmierzono długości pędów i korzeni. Na podstawie zebranych danych została obliczona zdolność kiełkowania, używając następującego wzoru:

$$G = \left(\frac{G_s}{G_E} \right) \times 100\%$$

gdzie: G_s – liczba nasion, która wykiełkowała, G_E – całkowita liczba nasion.

Wyniki badania zdolność kiełkowania, i długości pędów i korzeni wykiełkowanych roślin przedstawiono w tabeli 1 poniżej.

Tabela 1
Wyniki badania zdolność kiełkowania, i długości pędów i korzeni wykiełkowanych roślin

Nr (dawka substancji aktywnej)	Dzień						G, [%]	Śr. dł. Korzenia [cm]	Śr. dł. Pędu [cm]
	1	2	3	4	5	6			
I (200g/ha)	2	9	9	9	9	9	90	0,463	0,467
I (20g/ha)	9	10	10	10	10	10	100	0,633	1,809
Dikamba-K (200g/ha)	3	9	10	10	10	10	100	0,622	1,900
II (400g/ha)	0	8	8	8	8	9	90	0,364	-
II (20g/ha)	9	10	10	10	10	10	100	0,400	0,571
MCPA-K (400g/ha)	0	6	9	9	9	9	90	0,505	0,100
Kontrola	10	10	10	10	10	10	100	4,340	10,091

I - di(3,6-dichloro-2-metoksybenzoesan) buteno-1,4-bis(decylodimetylo-amoniowy)

II - di(4-chloro-2-metylofenoksyoctan) buteno-1,4-bis(decylodimetylo-amoniowy)

Z uzyskanych wyników nasuwa się wniosek, że otrzymane herbicydowe cieczki jonowe są fitotoksyczne. Pomimo wykiełkowania niemal wszystkich nasion potraktowanych substancjami chwastobójczymi (spowolnione kiełkowanie nasion potraktowanych HILs o stężeniu 200 g/ha – Dikamba oraz 400 g/ha MCPA) rośliny te były znacznie mniejsze od kontroli. Zatem jednoznacznie stwierdzić można że związki te posiadają aktywność chwastobójczą podobnie jak ich analogi komercyjne. Ponadto działają lepiej od soli potasowych stosowanych w preparatach komercyjnych.

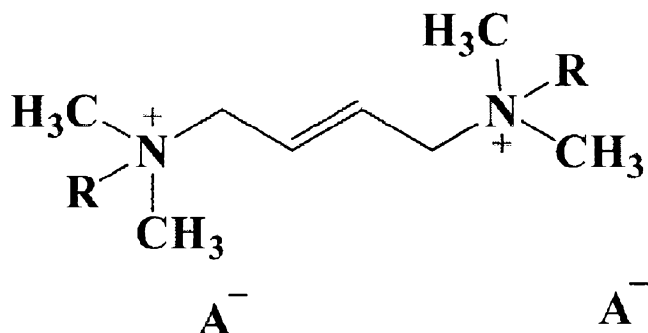
Zastrzeżenia patentowe

1. Bis-amoniowe cieczki jonowe z kationem buteno-1,4-bis(alkilodimetyloamoniowym) o wzorze ogólnym 1 gdzie: **R** oznacza łańcuch alkilowy od ośmiu do dwunastu atomów węgla oraz **A** oznacza anion 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesanowy, 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowy albo 2,4-dichlorofenoksyoctanowy.
2. Sposób otrzymywania bis-amoniowych cieczy jonowych z kationem buteno-1,4-bis(alkilodimetyloamoniowym) określonych zastrz. 1 **znamienny tym**, że 0,0125 mola dibromku buteno-1,4-bis(dodecylodimetyloamoniowego) oraz 0,025 mola (3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesanu potasu, 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu potasu albo 2,4-dichloro-fenoksyoctanu potasu rozpuszcza się w 15–30 mL metanolu, etanolu, butanolu albo propanolu, korzystnie 25 mL metanolu, i tak przygotowany układ miesza się w temperaturze 20–50°C przez 0,5–4 godziny, korzystnie 20°C przez 30 minut, po zakończeniu reakcji odparowuje się rozpuszczalnik w warunkach obniżonego ciśnienia, następnie produkt reakcji rozpuszcza się w 25 mL izopropanolu albo mieszaninie 20 mL acetonu i 4 mL metanolu, po czym całość schładza do temperatury

5°C, a w kolbie reakcyjnej wytrąca się sól nieorganiczna, którą następnie odsącza się, a z przesączu odparowuje rozpuszczalniki, finalnie otrzymany produkt suszy się w suszarce próżniowej w temperaturze 70°C.

3. Zastosowanie bis-amoniowe ciecze jonowe z kationem buteno-1,4- bis(alkilodimetyloamoniowym) określonych zastrz. 1 jako preparaty chwastobójcze.
4. Zastosowanie według zastrz. 3 **znamiennie tym**, że bis-amoniowe ciecze jonowe z kationem buteno-1,4-bis(alkilodimetyloamoniowym) stosuje się w postaci czystej.
5. Zastosowanie według zastrz. 3 **znamiennie tym**, że bis-amoniowe ciecze jonowe z kationem buteno-1,4-bis(alkilodimetyloamoniowym) stosuje się w postaci roztworu wodno-etanolowego o stężeniu co najmniej 0,05.

Rysunek



wzór 1