

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **236662**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **427467**

(22) Data zgłoszenia: **19.10.2018**

(51) Int.Cl.

C07F 3/06 (2006.01)

C08G 63/83 (2006.01)

A01N 43/50 (2006.01)

C07D 233/02 (2006.01)

(54) **Fenylofenolanowe związki kompleksowe cynku oraz ich zastosowanie**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
20.04.2020 BUP 09/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
08.02.2021 WUP 03/21

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
RAFAŁ PETRUS, Wrocław, PL
PIOTR SOBOTA, Wrocław, PL

PL 236662 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są jednordzeniowe, aryloksylowe związki kompleksowe cynku (II) oraz ich zastosowania jako środków grzybobójczych, m.in. do zabezpieczania biodegradowalnych materiałów poliestrowych. Wynalazek ma zastosowanie jako środki biobójcze w sektorze rolniczym oraz jako inicjator polimeryzacji estrów cyklicznych, zwłaszcza L-laktydu. W reakcjach polimeryzacji otrzymuje się polilaktydy, zawierające wbudowane w swoją strukturę inicjatory. Otrzymane w ten sposób materiały wykazują właściwości przeciwgrzybiczne.

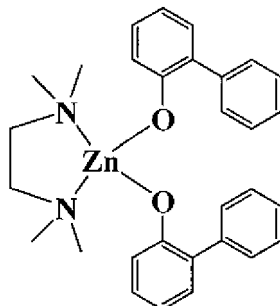
Znane są związki kompleksowe metali do zastosowań jako środki biobójcze. Znanymi związkami kompleksowymi cynku o właściwościach grzybobójczych są m.in. pirytionian cynku stosowany głównie w produktach kosmetycznych, oraz dimetyloditiokarbaminian cynku (ziram) i etylenobistiokarbaminian cynku (zineb) wykorzystywane w rolnictwie jako fungicydy.

Znane są z publikacji [Sobota, P.; Petrus, R.; Zelga, K.; Mąkowski, Ł.; Kubicki, D.; Lewiński, J. *Chem. Commun.* 2013, 49, 10477–10479] heteroleptyczne związki cynku z ligandem 2-fenylfenolanowym.

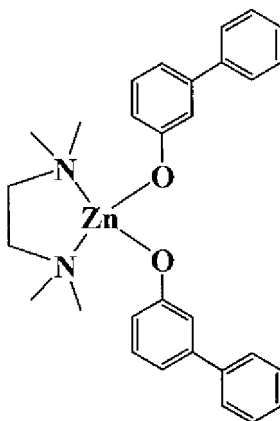
Znany jest z publikacji [Weidauer, M.; Irgan, E.; Enthaler, S. *J. Fluorine Chem.* 2014, 157, 12–18] sposób otrzymywania jednordzeniowych związków kompleksów cynku o wzorze ogólnym $[Zn(OR)_2(TMEDA)]$ gdzie ROH = 1-pentafluorofenyl-3,5-bis(trifluorometylo)-pyrazolina, 1-(3,5-bis(trifluorometylo)fenyl)-3,5-bis(trifluorometylo)-pyrazolina, zaś TMEDA to N,N,N',N'-tetrametyloetylenodiamina. Opisany sposób polega na reakcji $ZnMe_2$ z hydroksylowym ligandem ROH przy stechiometrii reagentów (1:2).

Celem wynalazku jest opracowanie skutecznych środków biobójczych – grzybobójczych, zwłaszcza do ochrony roślin.

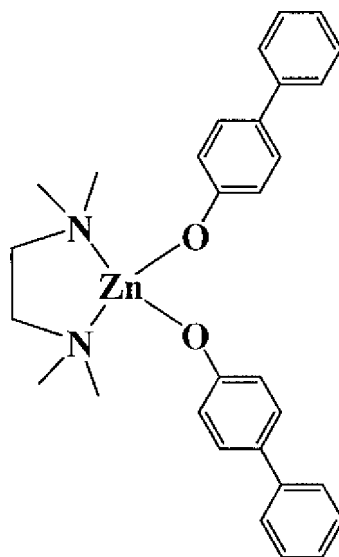
Przedmiotem wynalazku są bis-fenylfenolanowe związki kompleksowe cynku (II), a dokładniej trzy, jednordzeniowe, aryloksylowe związki kompleksowe cynku o wzorze ogólnym $[Zn(OAr)_2(TMEDA)]$, gdzie ArO^- oznacza anion 2-fenylfenolanowy lub 3-fenylfenolanowy lub 4-fenylfenolanowy, a TMEDA – N,N,N',N'-tetrametyloetylenodiaminę. Ostateczne związki kompleksowe pokazane są na wzorach 1–3, gdzie odpowiednio związek o wzorze 1 zawiera anion 2-fenylfenolanowy, o wzorze 2 – 3-fenylfenolanowy, o wzorze 3 – 4-fenylfenolanowy.



wzór 1



wzór 2



wzór 3

Przedmiotem wynalazku jest również zastosowanie związków jako środków biobójczych, a w szczególności zastosowanie związku kompleksowego cynku (II) o wzorze ogólnym $[Zn(OAr)_2(TMEDA)]$, gdzie ArO^- oznacza anion 2-fenylofenolanowy lub 3-fenylofenolanowy lub 4-fenylofenolanowy, a TMEDA oznacza N,N,N',N'-tetrametyloetylenodiaminę jako środek biobójczy w formie związanej z matrycą polimerową, korzystnie filmem polimerowym otrzymanym w reakcji związku kompleksowego z L-laktydem. Korzystnie jako związek kompleksowy w zastosowaniu w formie filmu polimerowego stosuje się związek pokazany we wzorze 1.

Przedmiotem wynalazku jest ponadto zastosowanie związku kompleksowego cynku (II) o wzorze ogólnym $[Zn(OAr)_2(TMEDA)]$, gdzie ArO^- oznacza anion 2-fenylofenolanowy lub 3-fenylofenolanowy lub 4-fenylofenolanowy, a TMEDA oznacza N,N,N',N'-tetrametyloetylenodiaminę jako katalizator polimeryzacji estrów cyklicznych.

Związki według wynalazku znajdują zastosowanie jako skuteczne środki biobójcze w sektorze rolniczym i leśnym, oraz inicjatory/katalizatory w reakcjach polimeryzacji estrów cyklicznych, a w szczególności L-laktydu. Związki według wynalazku cechuje budowa monomeryczna w roztworze i ciele stałym, dobra rozpuszczalność w chloroalkanach, eterach, alkoholach i węglowodorach aromatycznych.

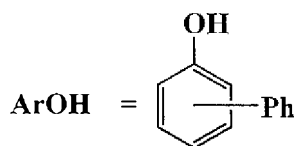
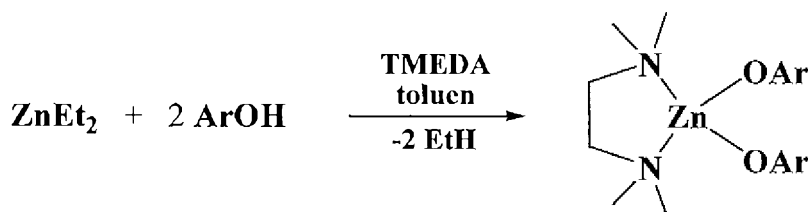
Co istotne, związki według wynalazku zarazem można wykorzystać jako inicjatory w reakcjach polimeryzacji estrów cyklicznych, celem otrzymania poliestrów alifatycznych o zwiększonej odporności przeciwgrzybiczej. Zadanie to jest realizowane poprzez wbudowanie w strukturę poliestru na etapie syntezy inicjatora o właściwościach przeciwgrzybiczych.

Wynalazek opisano bliżej w przykładach wykonania, wzorach strukturalnych jak również na fig. 1, gdzie przedstawiono wyniki badań właściwości grzybobójczych filmów wykonanych z poli-laktydu.

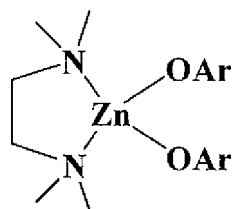
P r z y k ł a d 1. Ogólny sposób otrzymania kompleksów $[Zn(OAr)_2(TMEDA)]$

Ogólny schemat otrzymania związków według wynalazku przedstawiono strukturalnie na schemacie 1.

Do kolby okrągłodennej o pojemności 150 cm³, zaopatrzonej w rdzeń magnetyczny wprowadzono 1,02 g ArOH (6,0 mmol) gdzie ArOH = 2-fenylofenol, 3-fenylofenol, 4-fenylofenol; 18,0 cm³ toluenu, 2,0 cm³ N,N,N',N'-tetrametyloetylenodiaminy, a następnie wdroplono 3,0 cm³ 1,0 M roztworu ZnEt² (3,0 mmol) w heksanie. Całość mieszano w temperaturze pokojowej do momentu zaprzestania się pęcherzyków etanu. Mieszaninę reakcyjną następnie zateżono do objętości 15 cm³, dodano 2 cm³ heksanu i pozostawiono do krystalizacji w temperaturze 5°C. Wydzielone w postaci krystalicznej, związki, przemyto heksanem (3 × 10 cm³) i wysuszono pod próżnią.



2-, 3-, 4-fenylofenol



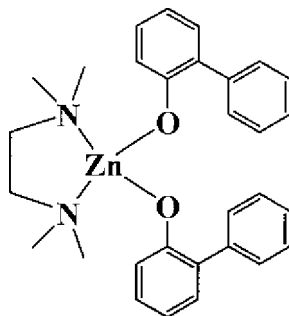
ArO^- = anion 2-fenylofenolanowy
3-fenylofenolanowy
4-fenylofenolanowy

Schemat 1

Przykład 2. Sposób otrzymania kompleksu $[\text{Zn}(\text{OxenO})_2(\text{TMEDA})]$ – wzór 1

Do kolby okrągłodennej o pojemności 150 cm^3 , zaopatrzonej w rdzeń magnetyczny wprowadzono $1,02 \text{ g}$ 2-fenylofenolu ($6,0 \text{ mmol}$), $18,0 \text{ cm}^3$ toluenu, $2,0 \text{ cm}^3$ N,N,N',N'-tetrametyloetylenodiaminy, a następnie wdroplono $3,0 \text{ cm}^3$ $1,0 \text{ M}$ roztworu ZnEt_2 ($3,0 \text{ mmol}$) w heksanie. Całość mieszano w temperaturze pokojowej do momentu zaprzestania wydzielania się pęcherzyków etanu. Mieszaninę reakcyjną następnie zateżono do objętości 15 cm^3 , dodano 2 cm^3 heksanu i pozostawiono do krystalizacji w temperaturze 5°C . Wydzielony w postaci drobnokrystalicznej, biały osad odsączono, przemyto heksanem ($3 \times 10 \text{ cm}^3$) i wysuszono pod próżnią. Wydajność $1,36 \text{ g}$ (87%). Otrzymanie związku o wzorze 1 potwierdzono za pomocą analizy elementarnej, spektroskopii ^1H i ^{13}C NMR, FT-IR oraz badań rentgenograficznych.

Analiza elementarna (%) obliczona dla $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_2\text{Zn}$: C, 69.29; H, 6.59; N, 5.39; wyznaczona: C, 69.32; H, 6.63; N, 5.37. ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 600 MHz): δ 7.70 (d, $J = 7.2 \text{ Hz}$, 4H, ArH), 7.34 (t, $J = 7.6 \text{ Hz}$, 4H, ArH), 7.24 (m, 4H, ArH), 7.02 (t, $J = 7.2 \text{ Hz}$, 2H, ArH), 6.68 (d, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 2H, ArH), 6.64 (m, 2H, ArH), 2.50 (s, 4H, CH_2), 2.35 (s, 12H, CH_3). ^{13}C NMR (151 MHz, CD_2Cl_2) δ 164.1 (2C, Ar), 141.9 (2C, Ar), 130.65 (2C, Ar), 130.4 (2C, ArH), 129.94 (4C, ArH), 129.17 (4C, ArH), 127.8 (2C, ArH), 125.9 (2C, ArH), 120.3 (2C, ArH), 115.6 (2C, ArH), 57.3 (2C, CH_2), 47.0 (4C, CH_3). FTIR-ATR (cm^{-1}): 3051 (w), 3002 (w), 2990 (w), 2961 (w), 2909 (w), 2885 (w), 2851 (w), 2810 (w), 2794 (vw), 2576 (w), 2444 (vw), 2323 (vw), 2199 (vw), 2163 (vw), 1948 (vw), 1893 (vw), 1878 (vw), 1806 (vw), 1766 (vw), 1689 (vw), 1588 (m), 1551 (w), 1497 (w), 1461 (vs), 1426 (vs), 1355 (w), 1307 (vs), 1287 (vs), 1260 (m), 1215 (w), 1169 (vw), 1150 (w), 1125 (w), 1111 (w), 1075 (w), 1043 (w), 1022 (m), 1002 (m), 947 (m), 934 (w), 917 (w), 856 (s), 799 (s), 771 (s), 757 (vs), 721 (vs), 698 (vs), 613 (w), 597 (s), 566 (w), 545 (w), 494 (w), 464 (m), 455 (m), 434 (w). Kryształy związku 1 do badań rentgenograficznych otrzymano w postaci solwatu 1-OxenOH w wyniku rekrytalizacji z roztworu 2-fenylofenolu w CH_2Cl_2 . Podstawowe dane krystalograficzne dla kryształu 1-OxenOH: $a = 13.948(3) \text{ \AA}$, $b = 14.816(4) \text{ \AA}$, $c = 19.468(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 88.54(2)^\circ$, $\beta = 88.52(2)^\circ$, $\gamma = 62.46(2)^\circ$, $V = 3565.7(15) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$.

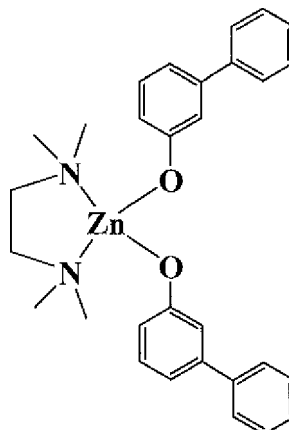


wzór 1

P r z y k ł a d 3. Sposób otrzymania kompleksu $[Zn(MxenO)_2(TMEDA)]$ – wzór 2

Do kolby okrągłodennej o pojemności 150 cm³, zaopatrzonej w rdzeń magnetyczny wprowadzono 1,02 g 3-fenylofenolu (6,0 mmol), 18,0 cm³ toluenu, 2,0 cm³ N,N,N',N'-tetrametyloetylenodiaminy, a następnie wkroplono 3,0 cm³ 1,0 M roztworu ZnEt₂ (3,0 mmol) w heksanie. Całość mieszało w temperaturze pokojowej do momentu zaprzestania wydzielania się pęcherzyków etanu. Mieszaninę reakcyjną następnie zatężono do objętości 15 cm³, dodano 2 cm³ heksanu i pozostawiono do krystalizacji w temperaturze 5°C. Związek **2** otrzymano w postaci bezbarwnych kryształów, które odsączono, przemyto heksanem (3 × 10 cm³) i wysuszone pod próżnią. Wydajność 1,08 g (69%). Otrzymanie związku o wzorze **2** potwierdzono za pomocą analizy elementarnej, spektroskopii ¹H i ¹³C NMR, FT-IR oraz badań rentgenograficznych.

Analiza elementarna (%) obliczona dla C₃₀H₃₄N₂O₂Zn: C, 69.29; H, 6.59; N, 5.39; wyznaczona: C, 69.34; H, 6.68; N, 5.35. ¹H NMR (CD₂Cl₂, 600 MHz): δ 7.47 (d, J = 7.3 Hz, 4H, ArH), 7.34 (t, J = 7.7 Hz, 4H, ArH), 7.27 (t, J = 7.3 Hz, 2H, ArH), 7.17 (t, J = 7.7 Hz, 2H, ArH), 6.98 (m, 2H, ArH), 6.85 (m, 2H, ArH), 6.72 (d, J = 7.3 Hz, 2H, ArH), 2.70 (s, 4H, CH₂), 2.61 (s, 12H, CH₃). ¹³C NMR (151 MHz, CD₂Cl₂) δ 167.2 (2C, Ar), 142.6 (2C, Ar), 142.4 (2C, Ar), 130.0 (2C, ArH), 128.8 (4C, ArH), 127.3 (4C, ArH), 127.0 (2C, ArH), 118.3 (2C, ArH), 117.9 (2C, ArH), 114.2 (2C, ArH), 57.4 (2C, CH₂), 47.2 (4C, CH₃). FTIR-ATR (cm⁻¹): 3050 (w), 3030 (w), 3000 (w), 2972 (w), 2919 (w), 2884 (w), 2854 (w), 2812 (w), 2322 (vw), 2164 (vw), 1982 (vw), 1951 (vw), 1912 (vw), 1888 (vw), 1820 (vw), 1765 (vw), 1588 (s), 1560 (s), 1515 (w), 1499 (w), 1471 (s), 1462 (s), 1409 (s), 1353 (w), 1312 (s), 1289 (m), 1262 (m), 1234 (s), 1224 (s), 1182 (w), 1157 (m), 1126 (m), 1104 (w), 1076 (w), 1058 (w), 1044 (w), 1024 (m), 1006 (m), 990 (m), 949 (m), 935 (w), 920 (vw), 896 (s), 872 (m), 872 (m), 862 (m), 849 (m), 836 (w), 800 (s), 788 (m), 757 (vs), 731 (m), 722 (m), 698 (vs), 651 (w), 622 (s), 587 (s), 538 (m), 495 (m), 456 (w), 435 (w). Kryształy związku **2** do badań rentgenograficznych otrzymano w postaci solwatów **2**·0.5(C₆H₁₄) oraz **2**·C₇H₈. Podstawowe dane krystalograficzne dla kryształów: a) **2**·0.5(C₆H₁₄): a = 9.552(3) Å, b = 11.195(5) Å, c = 15.144(6) Å, α = 79.46(3)°, β = 75.77(3)°, γ = 69.23(4)°, V = 1459.5(11) Å³, Z = 2; b) **2**·C₇H₈: a = 9.541(4) Å, b = 11.120(4) Å, c = 16.528(6) Å, α = 78.21(3)°, β = 88.34(3)°, γ = 69.47(4)°, V = 1605.8(11) Å³, Z = 2.

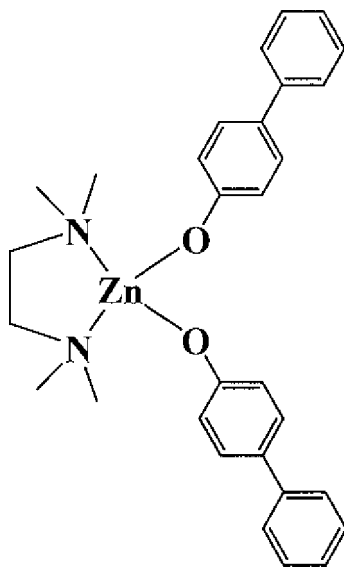


wzór 2

Przykład 4. Sposób otrzymania kompleksu $[\text{Zn}(\text{PxenO})_2(\text{TMEDA})]$ – wzór 3

Do kolby okrągłodennej o pojemności 150 cm^3 , zaopatrzonej w rdzeń magnetyczny wprowadzono $1,02 \text{ g}$ 4-fenylofenolu ($6,0 \text{ mmol}$), $18,0 \text{ cm}^3$ toluenu, $2,0 \text{ cm}^3$ N,N,N',N'-tetrametyloetylenodiaminy, a następnie wkroplono $3,0 \text{ cm}^3$ $1,0 \text{ M}$ roztworu ZnEt_2 ($3,0 \text{ mmol}$) w heksanie. Całość mieszano w temperaturze pokojowej przez 4 godziny. Mieszaninę reakcyjną następnie zatężono do objętości 15 cm^3 , dodano 2 cm^3 heksanu i pozostawiono do krystalizacji w temperaturze 5°C . Związek **3** otrzymano w postaci bezbarwnych kryształów, które odsączono, przemyto heksanem ($3 \times 10 \text{ cm}^3$) i wysuszono pod próżnią. Wydajność $1,08 \text{ g}$ (69%). Otrzymanie związku o wzorze 3 potwierdzono za pomocą analizy elementarnej, spektroskopii ^1H i ^{13}C NMR, FT-IR oraz badań rentgenograficznych.

Analiza elementarna (%) obliczona dla $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_2\text{Zn}$: C, 69.29; H, 6.59; N, 5.39; wyznaczona: C, 69.30; H, 6.61; N, 5.37. ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 600 MHz): δ 7.56 (dd, $J = 8.2, 1.0 \text{ Hz}$, 4H, ArH), 7.39 (m, 8H, ArH), 7.23 (t, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 2H, ArH), 6.78 (d, $J = 8.2 \text{ Hz}$, 4H, ArH), 2.70 (s, 4H, CH_2), 2.60 (s, 12H, CH_3). ^{13}C NMR (151 MHz, CD_2Cl_2) δ 167.0 (2C, Ar), 142.1 (2C, Ar), 128.92 (4C, ArH), 128.3 (4C, ArH), 127.8 (2C, Ar), 126.3 (4C, ArH), 125.8 (2C, ArH), 119.42 (4C, ArH), 57.4 (2C, CH_2), 47.2 (4C, CH_3). FTIR-ATR (cm^{-1}): 3016 (w), 3002 (w), 2976 (w), 2918 (vw), 2885 (vw), 2575 (vw), 2507 (vw), 2447 (vw), 2323 (vw), 2220 (vw), 2161(vw), 2111(vw), 1985(vw), 1950 (vw), 1880 (vw), 1817 (vw), 1759 (vw), 1595 (s), 1548 (w), 1512 (m), 1481 (s), 1461 (s), 1414 (w), 1388 (w), 1353 (w), 1309 (s), 1290 (vs), 1194 (w), 1173 (m), 1127 (w), 1107 (m), 1074 (w), 1044 (w), 1023 (m), 1007 (m), 950 (m), 934 (w), 914 (w), 904 (w), 852 (m), 835 (vs), 802 (s), 770 (s), 762 (vs), 719 (s), 706 (m), 696 (s), 650 (w), 618 (w), 589 (vs), 551 (m), 532 (w), 506 (m), 493 (m), 467 (w), 436 (w), 415 (w). Strukturę molekularną związku **3** wyznaczono za pomocą badań rentgenograficznych. Podstawowe dane krystalograficzne dla kryształu **3**: $a = 9.182(3) \text{ \AA}$, $b = 12.106(4) \text{ \AA}$, $c = 12.576(4) \text{ \AA}$, $\beta = 108.90(3)^\circ$, $V = 1322.5(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$.



wzór 3

Przykład 5. Badania aktywności grzybobójczej związków 1–3 czyli związków pokazanych na wzorze 1–3.

Badania aktywności grzybobójczej związków 1–3 w stosunku do trzech wybranych szczepów z następujących gatunków grzybów *Fusarium oxysporum*, *Penicillium expansum* i *Botrytis cinerea* przeprowadzono metodą zatrufania podłoża. Określono wartość hamującą w 50% (ED_{50}) oraz minimalną wartość hamującą wzrost radialny grzybów (MIC) na podłożu stałym PDA. Minimalne stężenie hamujące wyznaczono na podstawie obserwacji wizualnej jako najniższe stężenie związków 1–3, przy którym następuje całkowite zahamowanie wzrostu grzybnii i po przeszczepieniu na podłoże kontrolne nie uzyskano wzrostu badanych grzybów. Na podstawie wykreślonych krzywych sigmoidalnych zależności dawka-odpowiedź wyznaczono wartości ED_{50} w punkcie efektu połowicznego (zahamowania w 50% wzrostu powierzchni kolonii). Wyniki przedstawiono w tabeli 1.

Badanie właściwości biobójczych – grzybobójczych, przeprowadzono w ten sposób, że związki 1–3 rozpuszczano w $1,5 \text{ cm}^3$ CHCl_3 i dodawano do 15 cm^3 wysterylizowanej agarowej pożywki ziem-

niaczano-dekstrozowej (PDA) w płytkach Petriego o średnicy 110 mm w dawkach od 50 do 2500 mgL⁻¹ podłoża. Na początku wykonano badania przesiewowe używając dawek 2500, 2000, 1500, 1000, 500 i 250 mgL⁻¹ PDA – badane grzyby nie rosły jednak w obecności związków 1–3. W kolejnych etapach do pożywki dodawano związki 1–3 w dawkach malejących w szeregu 200, 195, 190, i tak dalej aż do 50 mgL⁻¹. Na płytce wykładano strzępki grzybni z 48-godzinnej hodowli na podłożu PDA. Hodowle badanych grzybów prowadzono przez 5–7 dni w zależności od tempa wzrostu poszczególnych gatunków. Każde stężenie testowano w 3 równoległych próbach. Wzrost badanych grzybów oznaczano poprzez pomiar powierzchni wzrostu kolonii co 24 godziny do czasu, kiedy na podłożu kontrolnym grzybnia badanego szczepu osiągnęła średnice ~10 cm.

Aktywność biobójczą związków 1–3 porównano do handlowego fungicydu Pencozeb 80 WP. Wyniki tych badań przedstawiono w tabeli 1. Wszystkie badane związki wykazywały silną aktywność grzybobójczą, wielokrotnie wyższą niż badany preparat handlowy. W obrębie serii związków 1–3 kompleks 1 okazał się najmniej aktywny w stosunku do *Fusarium oxysporum* o czym świadczy wartość ED₅₀ = 150 mgL⁻¹ w odniesieniu do wartości 65 do 75 mgL⁻¹ obserwowanych dla związków 2–3. Podczas gdy wartości MIC w stosunku do tego samego patogenu zawierały się w przedziale od 175 do 200 mgL⁻¹. Z kolei badania aktywności grzybobójczej związków 1–2 przeciwko *Penicillium expansum* i *Botrytis cinerea* wskazują, że oba związki posiadają porównywalną aktywność biobójczą, zdecydowanie większą niż związek 3. Potwierdza to skuteczność wszystkich związków według wynalazku.

Tabela 1
Badania aktywności grzybobójczej związków 1–3.

nr	związek	<i>Fusarium oxysporum</i>		<i>Penicillium expansum</i>		<i>Botrytis cinerea</i>	
		ED50 (mgL ⁻¹)	MIC (mgL ⁻¹)	ED50 (mgL ⁻¹)	MIC (mgL ⁻¹)	ED50 (mgL ⁻¹)	MIC (mgL ⁻¹)
1	Wzór - 1	150	200	50	125	< 50	< 50
2	Wzór 2	65	175	60	125	< 50	< 50
3	Wzór 3	75	200	125	250	60	125
4	Kontrola Pencozeb 80 WP	5 000	> 10 000	3 500	> 10 000	1500	2500

Przykład 6. Badania aktywności katalitycznej związków 1–3 czyli związków pokazanych na worze 1–3, w reakcji polimeryzacji L-laktydu.

Reakcje polimeryzacji L-laktydu (L-LA) przeprowadzono w CH₂Cl₂ przy stechiometrii reagentów [L-LA]/[Zn] = 40, 200. W tabeli 2 przedstawiono wyniki badań aktywności katalitycznej związków 1–3 w reakcjach polimeryzacji L-LA.

Do kolby okrągłodennej o pojemności 150 mL wprowadzono w atmosferze N₂, 0,98 lub 4,90 g L-LA, dodano 19 mL CH₂Cl₂, a następnie wkroplono roztwór inicjatora 1–3 (0,09 g, 0,17 mmol) w 1 mL CH₂Cl₂. Reakcje polimeryzacji prowadzono w temperaturze 25°C w czasie od 6 do 10 h. Wyniki tych badań przedstawiono w tabeli 2.

Z badań wynika, że związki według wynalazku znajdują zastosowanie jako inicjatory polimeryzacji L-LA. Użyte inicjatory pozwalają na otrzymanie polilaktydów o wartościach średnich liczbowo mas cząsteczkowych (M_n) z przedziału 24,6–39,1 kDa i współczynnikach polidispersji (PDI) z przedziału 1,518–1,685.

Tabela 2
Badania aktywności katalitycznej związków 1–3 – inicjator – w reakcji polimeryzacji L-LA.

nr	inicjator	[L-LA]/[Zn]	t (h)	C (%) ^b	M _n (kDa) ^c	PDI ^c	T _m (°C) ^d	T _{max} (°C) ^d
1	1	40/1	6	99	24.900	1.548	163.1	272.6

2	2	40/1	6	99	24.600	1.518	165.2	266.7
3	3	40/1	6	99	35.500	1.685	169.7	272.6
4	1	200/1	10	99	29.700	1.650	169.6	292.5
5	2	200/1	10	99	35.100	1.580	170.5	285.5
6	3	200/1	10	99	39.100	1.611	170.4	290.7

^a Warunki reakcji: $[Zn]_0 = 8,7$ mM, 20 mL CH_2Cl_2 , temperatura 25°C, atmosfera N_2 . ^b Wyliczone z widm 1H NMR. ^c Otrzymano za pomocą chromatografii wykluczenia (SEC) w oparciu o pomiary detektora wielokątowego rozpraszania światła (MALLS). ^d Otrzymana za pomocą analizy termogravimetrycznej TGA/DTA; T_m – temperatura topnienia polimeru; T_{max} – temperatura maksymalnej szybkości degradacji. ^e

P r z y k ł a d 7. Badania właściwości grzybobójczych otrzymanych polilaktydów zsyntezowanych przy pomocy związków według wynalazku.

W przykładzie przedstawiono wyniki dla polilaktydu otrzymanego ze związku o wzorze 1, który wykorzystano do otrzymania filmu polimerowego. Na etapie syntezy inicjator – tabela 2 – wbudowuje się w strukturę polimeru, a więc jest uwięziony w matrycy polimerowej.

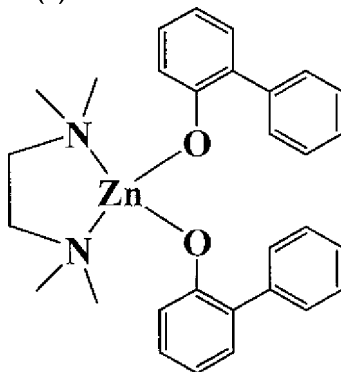
Z 1,20 g polilaktydu otrzymanego w przykładzie 6 (tabela 2 nr 4) poprzez rozpuszczenie w 25 cm³ CH_2Cl_2 i odparowanie rozpuszczalnika na szalce Petriego o średnicy 90 mm wykonano film polimerowy o grubości 0,15 mm. Otrzymany film suszono w suszarce przez 5 h w temperaturze 50°C. Właściwości grzybobójcze otrzymanego filmu zbadano w stosunku do szczepu *Botrytis cinerea*.

Użyty inicjator/katalizator czyli związek o wzorze 1 wbudowany na etapie syntezy w strukturę polimeru stanowi w otrzymanym filmie aktywny środek grzybobójczy.

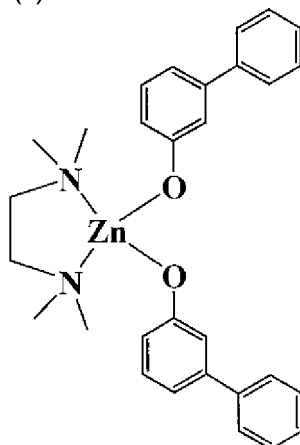
Aktywność grzybobójczą otrzymanego filmu porównano do kontrolnego filmu wykonanego z handlowego granulatu żywicy Ingeo 2003D. Badane filmy polimerowe o wymiarach 18 × 12 mm wykładano: a) na płytkę agarową (90 mm) równolegle ze szczepem grzyba; b) wykładano na murawę grzyba. Następnie płytki inkubowano przez 4 tygodnie w temperaturze 28°C. Film wykonany z polilaktydu Ingeo 2003D przerastał grzybnią *Botrytis cinerea* podczas gdy film wykonany z polilaktydu otrzymanego przy użyciu inicjatora 1 nie porastał grzybnią jak przedstawiono na fig 1. Z badanych filmów nie stwierdzono uwalniania substancji grzybobójczych – brak stref zahamowania. Badania właściwości grzybobójczych filmów wykonanych polilaktydu przedstawiono na fig. 1, gdzie próbka kontrolna Ingeo 2003D – pierwsza od lewej; film wykonany z PLLA-4 wyłożony równolegle ze szczepem grzyba na płytkę – środkowy; film wykonany z PLLA-4 wyłożony na murawę grzyba – pierwszy od prawej).

Zastrzeżenia patentowe

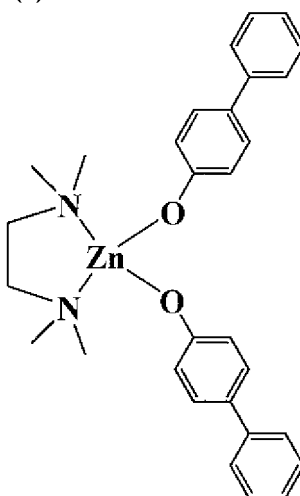
1. Związek kompleksowy cynku (II) o wzorze ogólnym $[Zn(OAr)_2(TMEDA)]$, gdzie ArO^- oznacza anion 2-fenylofenolanowy lub 3-fenylofenolanowy lub 4-fenylofenolanowy, a TMEDA oznacza N,N,N',N'-tetrametyloetylenodiaminę.
2. Związek kompleksowy cynku (II) o wzorze 1



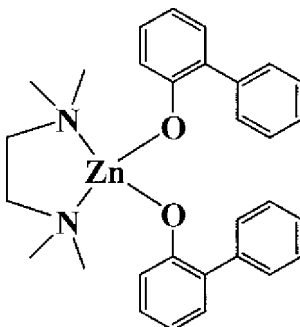
3. Związek kompleksowy cynku (II) o wzorze 2



4. Związek kompleksowy cynku (II) o wzorze 3



5. Zastosowanie związku kompleksowego cynku (II) o wzorze ogólnym $[Zn(OAr)_2(TMEDA)]$, gdzie ArO^- oznacza anion 2-fenylofenolanowy lub 3-fenylofenolanowy lub 4-fenylofenolanowy, a TMEDA oznacza N,N,N',N'-tetrametyloetylenodiaminę jako środek grzybobójczy.
6. Zastosowanie związku kompleksowego cynku (II) o wzorze ogólnym $[Zn(OAr)_2(TMEDA)]$, gdzie ArO^- oznacza anion 2-fenylofenolanowy lub 3-fenylofenolanowy lub 4-fenylofenolanowy, a TMEDA oznacza N,N,N',N'-tetrametyloetylenodiaminę jako katalizator polimeryzacji estrów cyklicznych.
7. Zastosowanie związku kompleksowego cynku (II) o wzorze ogólnym $[Zn(OAr)_2(TMEDA)]$, gdzie ArO^- oznacza anion 2-fenylofenolanowy lub 3-fenylofenolanowy lub 4-fenylofenolanowy, a TMEDA oznacza N,N,N',N'-tetrametyloetylenodiaminę jako środek biobójczy w formie związanej z matrycą polimerową, korzystnie filmem polimerowym otrzymanym w reakcji związku kompleksowego z L-laktydem.
8. Zastosowanie według zastr. 7, **znamiennie tym**, że jako związek kompleksowy stosuje się związek o wzorze 1.



Rysunek

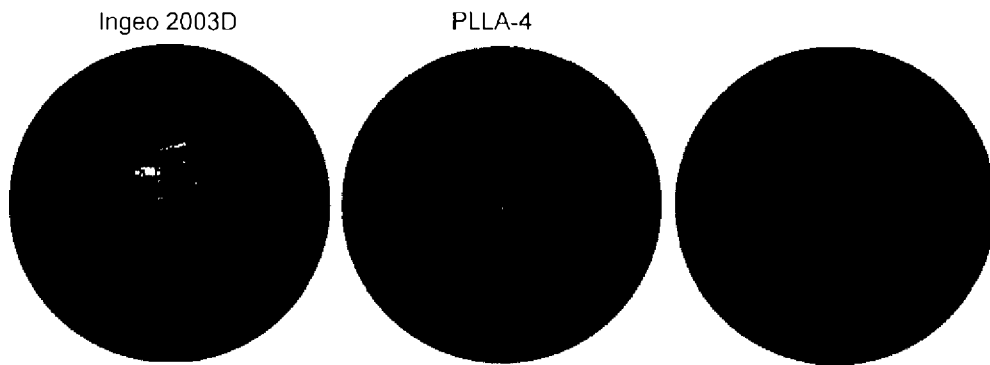


Fig. 1