

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 243671 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **436417**

(22) Data zgłoszenia: **2020.12.21**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.06.27 BUP 26/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.09.25 WUP 39/2023**

(51) MKP:

C07C 209/12 (2006.01)

C07C 211/62 (2006.01)

C07D 233/60 (2006.01)

A01N 37/36 (2006.01)

A01P 13/00 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA POZNAŃSKA, Poznań, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

KATARZYNA MATERNA, Czapury, PL

ANNA SYGUDA, Poznań, PL

MARTA WOJCIESZAK, Nowy Tomyśl, PL

(74) Pełnomocnik:

Marcin Walkowiak, Dobra, PL

(54) Tytuł:

Sposób otrzymywania herbicydowej imidazoliowej cieczy jonowej z anionem 4-chlorofenoksyoctanowym

PL 243671 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowej herbicydowej imidazoliowej cieczy jonowej z anionem 4-chlorofenoksyoctanowym.

Wraz z postępem technologicznym pojawiła się nowa potrzeba – syntezy związków chemicznych o możliwych do zaprojektowania cechach, a równocześnie nastawionych na konkretne zastosowanie. Takie oczekiwania spełniają cieczy jonowe (ang. *Ionic Liquids*, ILs). Są to sole o temperaturze topnienia nieprzekraczającej 100°C. Dodatkowo ILs wykazują inne pożądane cechy, takie jak stabilność chemiczna czy termiczna, nielotność oraz niepalność. Z tego względu niezmiernie ważne jest dokładne poznanie specyfiki cieczy jonowych oraz ich zachowania w różnych rozpuszczalnikach, zarówno organicznych, jak i nieorganicznych.

Obecnie naukowcy prowadzą m.in. intensywne badania, które mają na celu zastosowanie ILs jako nowej grupy związków powierzchniowo czynnych (ang. *Surface Active Ionic Liquids*, SAILs). Surfaktanty te jako związki o strukturze amfifilowej zawierają w swojej cząsteczce zarówno fragment hydrofilowy, jak i hydrofobowy. Taka budowa determinuje ich aktywność międzyfazową, czyli zdolność do obniżania napięcia powierzchniowego czy tworzenia aglomeratów w fazie objętościowej. Ponadto SAILs wyróżniają się właściwościami aplikacyjnymi, np. zwilżającymi, dzięki czemu cieczy jonowe o aktywności powierzchniowej z powodzeniem mogą znaleźć zastosowanie w rolnictwie jako substancje pomocnicze. Dodatkowo, w dobie problemów związanych z zanieczyszczeniami, związki te mogą stanowić przyjazną dla środowiska alternatywę dla ILs komercyjnie wykorzystywanych do niszczenia chwastów.

Cieczy jonowe z kationem imidazoliowym zaliczane są do najbardziej znanych związków o aktywności powierzchniowej. W pracy Pernak J. i inn. "Functionalized imidazolium salt based ionic liquids", *Polish J. Chem.*, 2005, 79, 867–881 opisano imidazoliowe cieczy jonowe zawierające podstawnik alkilotiometrylowy oraz alkoksymetylowy. Związki te ulegały rozkładowi pod wpływem ozonu, co było ich niewątpliwą zaletą w kontekście utylizacji roztworów poużytkowych. Tak dobra znajomość tej grupy surfaktantów wymaga nieustającej pracy nad otrzymaniem nowych ILs, które stanowiłyby innowację w dziedzinie chemii. Dlatego wprowadza się anion 4-chlorofenoksyoctanowy nadający aktywnej powierzchniowo cieczy jonowej właściwości chwastobójcze. Dodatkowo związki na bazie 4-chlorofenoksyoctanu nie tworzą toksycznych dioksyn, co stanowi niewątpliwą zaletę dla środowiska naturalnego.

Rozwiązanie według wynalazku sprowadza się do sposobu otrzymania herbicydowej imidazoliowej cieczy jonowej z anionem 4-chlorofenoksyoctanowym o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza grupę alkilową prostolańcuchową zawierającą od 1 do 14 atomów węgla lub grupę alkoksymetylową zawierającą od 1 do 14 atomów węgla w łańcuchu alkilowym lub grupę alkilotiometrylową zawierającą od 4 do 14 atomów węgla w łańcuchu alkilowym.

W sposobie tym przepuszcza się przez kolumnę anionowymienną, wymieniającą halogenki na aniony OH⁻, wodny roztwór zawierający czwartorzędowy halogenek imidazoliowy i przeprowadza bezpośrednią reakcję z kwasem 4-chlorofenoksyoctowym w stosunku molowym 1 : (od 1 do 2,5), w temperaturze od 0 do 100°C, korzystnie w 25°C, a po reakcji nadmiar kwasu 4-chlorofenoksyoctowego odsącza się, wodę odparowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem, a następnie produkt suszy w temperaturze od 25 – 75°C, korzystnie w 60°C.

Nowa imidazoliowa ciecz jonowa według wynalazku, dzięki zawartości anionu 4-chlorofenoksyoctanowego wykazuje aktywność herbicydową, a ponadto wykazuje szereg dodatkowych korzystnych cech, mianowicie:

- otrzymane związki mają budowę jonową, są nielotne, ich prężność par w temperaturach umiarkowanych jest praktycznie niemierzalna, mogą być hydrofobowe lub hydrofilowe, o czym decyduje rodzaj kationu,
- syntezowane cieczy jonowe są termicznie i chemicznie odporne, mają tendencję do tworzenia stanów szklistych w temperaturach ujemnych,
- otrzymane sole ze względu na niskie temperatury topnienia i jonowy charakter można zaliczyć do grupy herbicydowych cieczy jonowych,
- obecność dużego kationu w syntezowanych cieczach jonowych powoduje, że sole te oprócz właściwości herbicydowych wykazują również właściwości bakterio- i grzybobójcze,

- obecność kationu z długim lub długimi podstawnikami alkilowymi, alkoksymetylowymi lub alkilotiometylowymi powoduje, że otrzymane cieczce jonowe wykazują aktywność powierzchniową, są to kationowe związki powierzchniowo czynne,
- budowa jonowa i obecność podstawnika alkilowego, alkoksymetylowego lub alkilotiometylowego omawianych soli decyduje o ich doskonałych właściwościach antyelektrostatycznych,
- obecność anionu 4-chlorofenoksyoctanowego powoduje, że nie powstają z niego toksyczne dioksyny w porównaniu do herbicydowego anionu 2,4-dichlorofenoksyoctanowego, czyli popularnego herbicydu 2,4-D,
- obecność anionu 4-chlorofenoksyoctanowego powoduje, że otrzymane imidazoliowe cieczce jonowe są mniej toksyczne niż ich analogi z anionem 2,4-dichlorofenoksyoctanowym, czy 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowym,
- obecność grupy alkoksymetylowej lub alkilotiometylowej jako podstawnika w pierścieniu imidazoliowym sugeruje, że związki te mogą być ozonodegradowalne, co jest ich niewątpliwą zaletą, gdyż pewne ilości herbicydów zawsze trafiają do ścieków, między innymi po myciu maszyn rolniczych; problem są też opakowania po środkach ochrony roślin i produkty przeterminowane.

Sposób otrzymywania nowej imidazoliowej cieczy jonowej z anionem 4-chlorofenoksyoctanowym – 4-chlorofenoksyoctanu 1-decylo-3-metyloimidazoliowego ([DecMIm][4-CPA]) – ilustruje poniższy przykład.

0,006 mola bromku 1-decylo-3-metyloimidazoliowego rozpuszczono w 200 cm³ wody dejonizowanej, a następnie przepuszczano przez kolumnę jonowymienną (wymieniającą anion Br⁻ na OH⁻) i bezpośrednio wkroplono do zawiesiny 0,0065 mola kwasu 4-chlorofenoksyoctowego w 50 cm³ wody. Reakcję przeprowadzono w temperaturze otoczenia. Następnie kolumnę przemywano wodą dejonizowaną do uzyskania odczynu obojętnego (całkowitego wymycia wodorotlenku 1-decylo-3-metyloimidazoliowego), cały czas wkraplając frakcję do zlewki z mieszaniną reakcyjną. Układ reakcyjny cały czas intensywnie mieszano. Po 30 minutach odsączono nieprzereagowany kwas 4-chlorofenoksyoctowy, a z przesączu odparowano wodę na wyparce rotacyjnej. Ostatecznie produkt w postaci cieczy jonowej suszono pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 60°C. Wydajność reakcji wyniosła 95%, natomiast zawartość substancji kationowo czynnej była na poziomie 98%. W celu potwierdzenia struktury związku wykonano widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego: ¹H NMR (CDCl₃) δ ppm = 0,88 (t, J = 6,8 Hz, 3H), 1,24 (m, 14H), 1,85 (q, J = 6,3 Hz, 2H), 4,26 (t, J = 7,4, 2H), 4,03 (s, 3H), 4,59 (s, 2H), 6,84 (d, J = 9,1 Hz, 2H), 7,20 (d, J = 9,1 Hz, 2H), 7,48 (t, J = 1,8 Hz, 1H), 7,56 (t, J = 1,8 Hz, 1H), 10,60 (t, J = 1,1 Hz, 1H); ¹³C NMR δ ppm = 13,9; 22,5; 25,8; 26,1; 26,3; 28,9; 29,1; 29,2; 29,3; 30,1; 36,6; 46,9; 49,9; 65,2; 70,4; 116,0; 121,0; 124,1; 126,1; 129,2; 136,9; 156,2; 170,8. Analiza elementarna CHN dla C₂₂H₃₃N₂O₃Cl: wartości w procentach wyliczone: C 64,60; H 8,15; N 6,85; wartości zmierzone: C 65,06; H 8,51; N 6,73.

Ciecz jonowa z anionem 4-chlorofenoksyoctanowym może być stosowana jako związek biologicznie aktywny przeznaczony do zwalczania chwastów.

Skuteczność cieczy jonowej otrzymywanej według sposobu potwierdzono badaniami biologicznej aktywności – w zestawieniu z innymi cieczkami jonowymi herbicydowo imidazoliowymi z anionem 4-chlorofenoksyoctanowym – przeprowadzonymi za pomocą testów kiełkowania i wczesnego wzrostu roślin wyższych na płytkach Phytotoxkit. Jako modelową roślinę dwuliścienną zastosowano pieprzycę siewną (*Lepidium sativum*). Próbę referencyjną stanowił handlowy herbicyd w postaci kwasu 4-chlorofenoksyoctowego. Do badań wykorzystano przezroczyste płytki testowe firmy TIGRET, wykonane z PVC, o wymiarach 21 x 15,5 x 0,8 cm. Spodnia część płytek była przedzielona w połowie krawędzią na dwie przestrzenie, z kolei wierzchnia część stanowiła płaską pokrywę. Obie części posiadały zatrzaski na obrzeżach, co umożliwiło szczelne ich zamknięcie. Każdą płytkę wypełniono piaskiem w ilości 130 g (±0,01 g), który wcześniej został przesiany i oczyszczony przez kilkukrotne przemycie wodą wodociągową, a następnie dejonizowaną i suszony przez 24 godziny w suszarce w temperaturze 105°C. W kolbach miarowych o pojemności 100 cm³ umieszczono 0,00025 mola badanego związku, 5 cm³ izopropanolu oraz 25 cm³ roztworu wodorowęglanu sodu o stężeniu 0,01 mol/dm³. W ten sposób otrzymano wyjściowe roztwory o stężeniu 0,0025 mol/dm³. Następnie, metodą rozcieńczeń (przez pobranie 10 cm³ roztworu początkowego i rozcieńczenie go w kolbie miarowej o pojemności 100 cm³, a następnie ponowne wykonanie takiego dziesięciokrotnego rozcieńczenia) otrzymano końcowe roztwory użytkowe o stężeniu 0,000025 mol/dm³. Z tak wykonanych roztworów pobierano 25 cm³ i podlewano piasek w płytkach. Ilość ta w przeliczeniu wynosi 0,0048 milimoli badanego związku na 1 kg suchego piasku.

Jedna z płytek stanowiła próbę kontrolną – do podlania piasku w tej płytce użyto roztworu o takim samym stężeniu wodorowęglanu oraz zawierającej taką samą ilość izopropanolu, lecz bez substancji chwastobójczej. Następnie, do każdej płytki zaaplikowano po 10 sztuk ziaren pieprzycy siewnej (*Lepidium sativum*), która dzień wcześniej została namoczona w ciepłej wodzie wodociągowej. Po upływie 10 dni zmierzono długości łodyg i korzeni rośliny.

Obliczono także indeks kiełkowania (GI) przy użyciu wzoru:

$$GI = \frac{G_s}{G_c} \cdot \frac{L_s}{L_c} \cdot 100 [\%]$$

G_s – ilość nasion, które wykiełkowały w piasku podlanym roztworem badanego związku,

G_c – ilość nasion, które wykiełkowały w piasku podlanym roztworem kontrolnym,

L_s – średnia długość łodygi w roślinach podlewanych roztworem badanego związku [mm],

L_c – średnia długość łodygi w roślinach podlewanych próbą kontrolną [mm].

Uzyskane wyniki skuteczności działania badanych cieczy jonowych na pieprzycę siewną w porównaniu do herbicydu wzorcowego – kwasu 4-chlorofenoksyoctowego przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Testowany układ	Długość łodygi [mm]	Długość korzenia [mm]	GI [%]
<i>próba kontrolna</i>	42	34	100
<i>kwas 4-chlorofenoksyoctowy (4-CPA)</i>	12	2	28,0
<i>4-chlorofenoksyoctan 1-decyloksymetylo-3-decyloimidazoliowy (DecOmDecIm /4-CPA)</i>	3	2	7,1
<i>4-chlorofenoksyoctan 1-decyloksymetylo-3-metyloimidazoliowy (DecOmMIm /4-CPA)</i>	3	1	6,4
<i>4-chlorofenoksyoctan 1,3-didecyloksymetyloimidazoliowy ((DecOm)2Im /4-CPA)</i>	2	0	4,8
<i>4-chlorofenoksyoctan 1-decylo-3-metyloimidazoliowy (DecMIm /4-CPA)</i>	4	1	8,6
<i>4-chlorofenoksyoctan 1-decyloksymetylo-3-heksylotiometyloimidazoliowy (DecOmHeksSmIm /4-CPA)</i>	1	0	1,9

Analiza aktywności powierzchniowej

Oddziaływania cieczy jonowych: 4-chlorofenoksyoctanu 1-decyloksymetylo-3-decyloimidazoliowego, 4-chlorofenoksyoctanu 1-decyloksymetylo-3-metyloimidazoliowego, 4-chlorofenoksyoctanu 1,3-didecyloksymetyloimidazoliowego, 4-chlorofenoksyoctanu 1-decylo-3-metyloimidazoliowego, 4-chlorofenoksyoctanu 1-decyloksymetylo-3-heksylotiometyloimidazoliowego na granicy międzyfazowej wyznaczono za pomocą pomiarów aktywności powierzchniowej, które obejmowały napięcie powierzchniowe oraz kąt zwilżania. W oparciu o metodę wiszącej kropli zmierzono wartość napięcia powierzchniowego dla wszystkich cieczy jonowych. Metoda ta umożliwia określenie parametrów takich jak: krytyczne stężenie micelowania (CMC), a także napięcie powierzchniowe w CMC. W celu zdefiniowania zakresu

hydrofobowości bądź hydrofilowości danej powierzchni wykorzystano metodę siedzącej kropli, na bazie której wyznaczono wartości kąta zwilżania na granicy trzech faz, tj. ciecz – ciało stałe – gaz. Metoda wiszącej kropli opiera się na zastosowaniu równania Young-Laplace'a i odpowiednim dopasowaniu obrazu kropli biorąc pod uwagę zarówno jej kształt jak i zarys krawędzi. Jako powierzchnię zwilżaną wykorzystano parafinę.

W tabeli 2 przedstawiono wartości krytycznego stężenia micelowania, napięcia powierzchniowego przy CMC oraz kąta zwilżania dla otrzymanych cieczy jonowych.

Tabela 2

Nr	Ciecz jonowa	Napięcie powierzchniowe w CMC [mN/m]	CMC [mmol/dm ³]	Kąt zwilżania [°]
1	<i>4-chlorofenoksyoctan 1-decyloksymetylo-3-decyloimidazoliowy [DecOmDecIm][4-CPA]</i>	26,9	0,07	50,3
2	<i>4-chlorofenoksyoctan 1-decyloksymetylo-3-metyloimidazoliowy [DecOmMIm][4-CPA]</i>	28,2	1,95	43,3
3	<i>4-chlorofenoksyoctan 1,3-didecyloksymetyloimidazoliowy [(DecOm)₂Im][4-CPA]</i>	26,9	0,03	48,9
4	<i>4-chlorofenoksyoctan 1-decylo-3-metyloimidazoliowy [DecMIm][4-CPA]</i>	32,6	1,75	53,6
5	<i>4-chlorofenoksyoctan 1-decyloksymetylo-3-heksyloitiometyloimidazoliowy [DecOmHeksSmIm][4-CPA]</i>	27,4	0,18	43,4

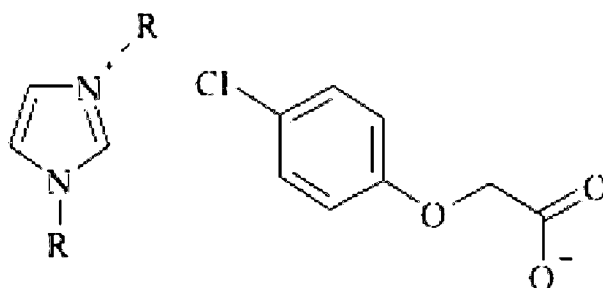
Imidazoliowe cieczy jonowe z anionem 4-chlorofenoksyoctanowym zaliczane są do związków o aktywności powierzchniowej, dlatego skutecznie obniżają napięcie powierzchniowe.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób otrzymywania herbicydowej imidazoliowej cieczy jonowej z anionem 4-chlorofenoksyoctanowym o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza grupę alkilową prostofańcuchową zawierającą od 1 do 14 atomów węgla lub grupę alkoksymetylową zawierającą od 1 do 14 atomów węgla w łańcuchu alkilowym lub grupę alkilotiometylową zawierającą od 4 do 14 atomów

węgla w łańcuchu alkilowym, **znamienny tym**, że przepuszcza się przez kolumnę anionowymienną, wymieniającą halogenki na aniony OH^- , wodny roztwór zawierający czwartorzędowy halogenek imidazoliowy i przeprowadza bezpośrednią reakcję z kwasem 4-chlorofenoksyoctowym w stosunku molowym 1 : (od 1 do 2,5), w temperaturze od 0 do 100°C , korzystnie w 25°C , a po reakcji nadmiar kwasu 4-chlorofenoksyoctowego odsącza się, wodę odparowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem, a następnie produkt suszy w temperaturze od 25 – 75°C , korzystnie w 60°C .

Rysunek



wzór 1