

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 246293 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **442586**

(22) Data zgłoszenia: **2022.10.20**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.04.22 BUP 17/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.12.30 WUP 53/2024**

(51) MKP:

C07C 211/63 (2006.01)

C07C 211/62 (2006.01)

C07C 209/12 (2006.01)

C07D 209/04 (2006.01)

C11D 1/62 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA POZNAŃSKA, Poznań, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

KATARZYNA MATERNA, Czapury, PL

JULIUSZ PERNAK, Poznań, PL

DAMIAN KACZMAREK, Izabelin, PL

MARTA WOJCIESZAK, Nowy Tomyśl, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Marcin Walkowiak, Dobra, PL

(54) Tytuł:

Nowe dikationowe ciecze jonowe z kationem alkilo-1,ω-bis(decylodimetyloamoniowym) oraz anionem indolilo-3-maślanowym, sposób ich otrzymywania i zastosowanie jako preparaty myjące

PL 246293 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są nowe dikationowe cieczы jonowe z kationem alkilo-1, ω -bis(decylodimetyloamoniowym) oraz anionem indolilo-3-maślanowym, sposób ich otrzymywania i zastosowanie jako preparaty myjące powierzchnie użytkowe.

Związki powierzchniowo czynne według powszechnej definicji są to związki chemiczne posiadające zdolność do adsorbowania się na powierzchniach, a więc granicy faz danego układu. Ponadto ich cechą charakterystyczną jest umiejętność tworzenia micel przy określonych warunkach. Związki te stanowią szeroką grupę związków chemicznych o zróżnicowanej budowie, do których zaliczyć można między innymi aktywne powierzchniowo cieczы jonowe (ang. *Surface Active Ionic Liquids*, SAILs).

Jedna z pierwszych wzmianek na temat SAILs pojawiła się w pracy B. Dong, N. Li, L. Zheng, L. Yu, T. Inoue, Langmuir, 2007, 23, 4178–418, która opisywała aktywność powierzchniową imidazoliowych cieczy jonowych. Wraz z rozwijającą się nauką pojawiła się ogromna potrzeba syntezowania nowych cieczy jonowych o znacznie bardziej dopasowanych właściwościach fizykochemicznych, jak i doskonałej aktywności powierzchniowej. Koncepcję syntezy i zastosowania SAILs szeroko opisano w pracach przeglądowych C.S. Buettner, A. Cognigni, C. Schröder, K. Bica-Schröder J. Mol. Liq., 2022, 347, 118160; M. Kharazi, J. Saien, S. Asadabadi, Top. Curr. Chem., 2022, 380; czy M.K. Ali, R.M. Moshikur, M. Goto, M. Moniruzzaman, Pharm. Res., 2022, 130.

Unikalną grupę związków jonowych o aktywności powierzchniowej stanowią bis-amoniowe sole czwartorzędowe, które zbudowane są z kationów z dwoma czwartorzędownymi atomami azotu połączonymi mostkiem łączącym (ang. *spacer*). Związki z kationem bis-amoniowym opisano między innymi w pracach: J. Niu, Z. Zhang, J. Tang, G. Tang, J. Yang, W. Wang, H. Huo, N. Jiang, J. Li, Y. Cao, J. Agric. Food Chem., 2018, 66, 10362–10368; D.K. Kaczmarek, D. Gwizdowska, K. Marchwińska, T. Klejdysz, M. Wojcieszak, K. Materna, J. Pernak, J. Mol. Liq., 2022, 360, 119357; M. Wojcieszak, D.K. Kaczmarek, K. Krzyżlak, A. Siarkiewicz, T. Klejdysz, K. Materna, Tenside, Surfactants, Deterg., 2022, 59, 294–304; D.K. Kaczmarek, K. Czerniak, T. Klejdysz, Chem. Pap., 2018, 72, 2457–2466.

W przypadku tych soli, poprzez dobór zarówno podstawników przy czwartorzędownym atomie azotu, jak i rodzaju łącznika istnieje możliwość modyfikacji ich właściwości fizykochemicznych w znacznie szerszym zakresie niż dla soli mono-kationowych. Ponadto sole bis-amoniowe są nośnikami dwóch części o budowie amfifilowej. Przyczynia się to do zmniejszenia użycia dikationowych cieczy jonowych o połowę w stosunku do soli mono-amoniowych przy uzyskaniu takich samych wartości aktywności powierzchniowej.

Dodatkowym atutem dikationowych cieczy jonowych jest możliwość modyfikacji nie tylko kationu, ale także wprowadzenie dwóch różnych anionów pochodzenia naturalnego oraz syntetycznego np. opisane w pracy: D. Szymaniak, K. Ciarka, K. Marcinkowska, T. Praczyk, D. Gwizdowska, K. Marchwińska, F. Walkiewicz, J. Pernak, ASC Omega, 2021, 6, 49, 33779–33791. Takie podejście powoduje zwiększenie zakresu zastosowania dikationowych cieczy jonowych, co stanowi ogromną zaletę tego typu związków.

Istotą wynalazku są nowe dikationowe cieczы jonowe z kationem alkilo-1, ω -bis(decylodimetyloamoniowym) oraz anionem indolilo-3-maślanowym o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza łańcuch alifatyczny zawierający od dwóch do dwunastu atomów węgla. Przykładami takich cieczy są:

- di(indolilo-3-maślan) etylo-1,2-bis(decylodimetyloamoniowy);
- di(indolilo-3-maślan) butylo-1,4-bis(decylodimetyloamoniowy);
- di(indolilo-3-maślan) oktylo-1,8-bis(decylodimetyloamoniowy);
- di(indolilo-3-maślan) dodecylo-1,12-bis(decylodimetyloamoniowy).

Istotą wynalazku jest również sposób otrzymywania nowych dikationowych cieczy jonowych z kationem alkilo-1, ω -bis(decylodimetyloamoniowym) oraz anionem indolilo-3-maślanowym o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza łańcuch alifatyczny zawierający od dwóch do dwunastu atomów węgla. W sposobie tym dibromek alkilo-1, ω -bis(decylodimetyloamoniowy) poddaje się reakcji wymiany z indolilo-3-maślanem potasu w stosunku molowym dibromku bis-amoniowego do soli potasowej 1 : 2, w temperaturze 25°C, w rozpuszczalniku organicznym z grupy: metanol albo etanol, po czym odparowuje się rozpuszczalnik. Następnie dodaje się acetonu, po czym odsącza się wytrącony nieorganiczny produkt uboczny, z przesącza odparowuje się rozpuszczalnik, dalej produkt reakcji suszy w temperaturze 50–80°C, korzystnie 70°C, pod obniżonym ciśnieniem.

Przedmiotem wynalazku jest również zastosowanie nowych dikationowych cieczy jonowych z kationem alkilo-1, ω -bis(decylodimetyloamoniowym) oraz anionem indolilo-3-maślanowym o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza łańcuch alifatyczny zawierający od dwóch do dwunastu atomów węgla, jako preparaty myjące powierzchnie użytkowe.

Wyjątkowo korzystnie dikationowe cieczce jonowe stosuje się w postaci roztworu wodnego albo wodno-alkoholowego o stężeniu co najmniej 0,05%.

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

- opracowano skuteczną metodę otrzymywania nowych dikationowych cieczy jonowych z kationem alkilo-1, ω -bis(decylodimetyloamoniowym) oraz anionem indolilo-3-maślanowym,
- otrzymywanie soli bis-amoniowych przebiega korzystnie bez dodatkowych nakładów energetycznych na podgrzanie układu reakcyjnego,
- syntezę przeprowadzone według opracowanej metody przebiegają z wysoką wydajnością sięgającą 97%,
- w toku syntezy otrzymywane są produkty o wysokiej czystości,
- otrzymane cieczce jonowe są dobrze rozpuszczalne w wodzie, co ułatwia przygotowywanie roztworów użytkowych,
- preparaty myjące z podwójnymi cieczkami jonowymi z kationem alkilo-1, ω -bis(decylodimetyloamoniowym) oraz anionem indolilo-3-maślanowym wykazują aktywność powierzchniową.

Wynalazek ilustrują poniższe przykłady:

Przykład I

Otrzymywanie di(indolilo-3-maślanu)etylo-1,2-bis(decylodimetyloamoniowego)

Do kolby wprowadzono 0,03 mola soli potasowej kwasu indolilo-3-maślowego, którą rozpuszczono w 15 ml metanolu. Następnie dodano 15 ml metanolowego roztworu zawierającego 0,015 mola dibromku etylo-1,2-bis(decylodimetyloamoniowego). Reakcję prowadzono przez 30 minut w temperaturze pokojowej. Następnie dodano acetonu i schłodzono mieszaninę do 5°C, następnie odsączono wytrącony nieorganiczny produkt uboczny. Z przesączu odparowano rozpuszczalnik. Otrzymany produkt suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 55°C.

Przykład II

Otrzymywanie di(indolilo-3-maślanu)butylo-1,4-bis(decylodimetyloamoniowego)

Do kolby wprowadzono 0,03 mola soli potasowej kwasu indolilo-3-maślowego, którą rozpuszczono w 15 ml metanolu. Następnie dodano 15 ml metanolowego roztworu zawierającego 0,015 mola dibromku butylo-1,4-bis(decylodimetyloamoniowego). Reakcję prowadzono przez 30 minut w temperaturze pokojowej. Następnie dodano acetonu i schłodzono mieszaninę do 5°C, następnie odsączono wytrącony nieorganiczny produkt uboczny. Z przesączu odparowano rozpuszczalnik. Otrzymany produkt suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 55°C.

Strukturę związku potwierdzono za pomocą widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

^1H NMR (Metanol- d_4) δ ppm = 0,89 (t, 6H); 1,29 (m, 28H); 1,66 (m, 8H); 2,00 (m, 4H); 2,27 (t, 4H); 2,77 (t, 4H); 2,92 (s, 12H); 3,14 (m, 4H); 3,25 (m, 4H); 7,03 (m, 6H); 7,33 (d, 2H); 7,54 (d, 2H).

^{13}C NMR (Metanol- d_4) δ ppm = 14,6; 20,7; 23,7; 23,8; 26,4; 27,5; 28,8; 30,4; 30,7; 33,2; 39,3; 51,3; 64,3; 65,9; 112,4; 116,6; 119,5; 119,7; 122,3; 123,0; 129,0; 138,3; 182,7.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{52}\text{H}_{86}\text{N}_4\text{O}_4$ (Mmol = 831,28 g/mol): wartości obliczone (%): C = 75,13; H = 10,43; N = 6,74; wartości zmierzone: C = 75,49; H = 10,81; N = 6,58.

Przykład III

Otrzymywanie di(indolilo-3-maślanu)oktylo-1,8-bis(decylodimetyloamoniowego)

Do reaktora wprowadzono 0,022 mola dibromku oktylo-1,8-bis(decylodimetyloamoniowego) i rozpuszczono w 20 ml etanolu. Następnie do kolby dodano 0,044 soli potasowej kwasu indolilo-3-maślowego. Reakcję wymiany prowadzono przez 15 minut w temperaturze 25°C. Rozpuszczalnik po reakcji odparowano na wyparce próżniowej, a następnie produkt rozpuszczono w acetonie i przesączono, w celu oczyszczenia. Aceton odparowano na wyparce próżniowej. Otrzymany produkt suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 60°C.

Strukturę związku potwierdzono za pomocą widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

^1H NMR (Metanol- d_4) δ ppm = 0,90 (t, 6H); 1,29 (m, 36H); 1,64 (m, 8H); 2,00 (m, 4H); 2,27 (t, 4H); 2,77 (t, 4H); 2,92 (s, 12H); 3,15 (m, 8H); 7,03 (m, 6H); 7,32 (d, 2H); 7,54 (d, 2H).

^{13}C NMR (Metanol- d_4) δ ppm = 14,6; 23,6; 23,8; 26,4; 27,3; 27,5; 28,7; 30,3; 30,7; 33,1; 39,3; 51,2; 65,4; 112,3; 116,6; 119,5; 119,7; 122,2; 123,0; 129,0; 138,3; 182,8.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{56}\text{H}_{94}\text{N}_4\text{O}_4$ (Mmol = 887,39 g/mol): wartości obliczone (%): C = 75,80; H = 10,64; N = 6,31; wartości zmierzone: C = 75,45; H = 10,79; N = 6,70.

Przykład IV

Di(indolilo-3-maślan) dodecylo-1,12-bis(decylodimetyloamoniowy)

Do kolby wprowadzono 0,04 mola soli potasowej kwasu indolilo-3-maślowego, który rozpuszczono w 20 ml metanolu. Następnie dodano 0,02 mola dibromku dodecylo-1,12-bis(decylodimetyloamoniowego) i prowadzono reakcję przez 15 minut w temperaturze 25°C. Następnie rozpuszczalnik odparowano na wyparce próżniowej, po czym produkt rozpuszczono w acetonie i przesączono, w celu oczyszczenia z produktu ubocznego. Aceton odparowano na wyparce próżniowej. Otrzymany produkt suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 55°C.

Strukturę związku potwierdzono za pomocą widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

^1H NMR (Metanol- d_4) δ ppm = 0,90 (t, 6H); 1,32 (m, 44H); 1,62 (m, 8H); 2,00 (m, 4H); 2,26 (t, 4H); 2,77 (t, 4H); 2,91 (s, 12H); 3,16 (m, 8H); 7,02 (m, 6H); 7,31 (d, 2H); 7,55 (d, 2H).

^{13}C NMR (Metanol- d_4) δ ppm = 14,5; 23,5; 23,8; 26,3; 27,4; 28,7; 30,2; 30,7; 33,1; 39,2; 51,1; 65,2; 112,2; 116,5; 119,3; 119,6; 122,1; 122,9; 128,9; 138,2; 182,7.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{60}\text{H}_{102}\text{N}_4\text{O}_4$ (Mmol = 943,50 g/mol): wartości obliczone (%): C = 76,38; H = 10,90; N = 5,94; wartości zmierzone: C = 76,75; H = 10,59; N = 5,51.

Przykład zastosowania

W celu zastosowania zsyntezowanych cieczy jonowych w postaci związków myjących przygotowano roztwory wodne albo wodno-alkoholowe o stężeniu w przedziale od 0,08 do 0,75 mmol/dm³ zgodnie z tabelą 1.

Po czym sporządzonymi roztworami umyto przygotowane wcześniej powierzchnie i określono ich skuteczność w tym zakresie. Ponadto zmierzono wartość napięcia powierzchniowego z wykorzystaniem metody wiszącej kropli, co stanowiło podstawę do określenia takich parametrów, jak krytyczne stężenie micelowania (CMC) oraz napięcie powierzchniowe w CMC. Natomiast przy zastosowaniu metody siedzącej kropli wyznaczono wartości kąta zwilżania na granicy trzech faz (ciecz – ciało stałe – gaz). Parametr ten pozwala na określenie zakresu hydrofobowości bądź hydrofilowości danej powierzchni. Metoda siedzącej kropli bazuje na równaniu Young-Laplace'a i właściwym dopasowaniu obrazu kropli, odpowiednio do jej kształtu i krawędzi. Jako materiał zwilżany wykorzystano parafinę.

Wyznaczone parametry pozwoliły na określenie stężeń, w których zsyntezowane cieczy jonowe działają najskuteczniej jako środki myjące powierzchnie użytkowe.

W tabeli 1 przedstawiono wartości napięcia powierzchniowego przy CMC, kąta zwilżania, a także wartości krytycznego stężenia micelowania dla badanych związków.

Tabela 1

Zestawienie aktywności powierzchniowej dla zsyntezowanych cieczy jonowych w postaci roztworów wodnych

Ciecz jonowa	Napięcie powierzchniowe w CMC [mN/m]	CMC [mmol/dm ³]	Kąt zwilżania [°]
Di(indolilo-3-maślan) butylo-1,4-bis(decylodimetyloamoniowy)	25,4	0,75	62,3
Di(indolilo-3-maślan) oktylo-1,8-bis(decylodimetyloamoniowy)	26,0	0,28	63,3
Di(indolilo-3-maślan) dodecylo-1,12-bis(decylodimetyloamoniowy)	27,9	0,08	63,9

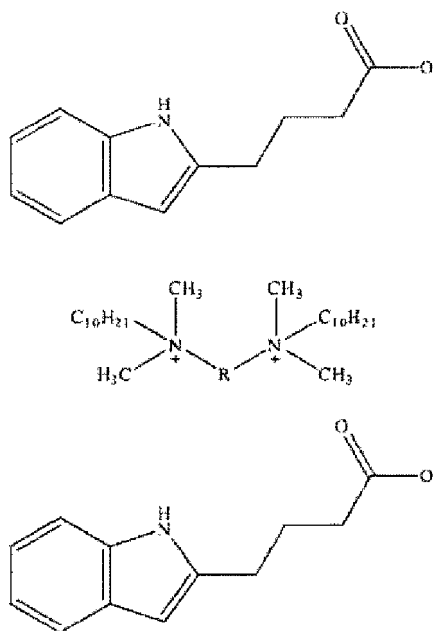
Badane ciecze jonowe z kationem alkilo-1, ω -bis(decylodimetyloamoniowym) zaliczane są do grupy związków o właściwościach międzyfazowych ze względu na skuteczność obniżania napięcia powierzchniowego. Najlepszymi właściwościami międzyfazowymi wyróżnia się di(indolilo-3-maślan) dodecylo-1,12-bis(decylodimetyloamoniowy).

W odniesieniu do pozostałych analizowanych cieczy jonowych, związek ten obniża napięcie powierzchniowe przy użyciu najniższego stężenia związku powierzchniowo czynnego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Nowe dikationowe ciecze jonowe z kationem alkilo-1, ω -bis(decylodimetyloamoniowym) i anionem indolilo-3-maślanowym, o wzorze 1, w którym R oznacza łącznik alkilowy od dwóch do dwunastu atomów węgla.
2. Sposób otrzymywania nowych dikationowych cieczy jonowych określonych zastrzeżeniem 1 **znamienny tym**, że dibromek alkilo-1, ω -bis(decylodimetyloamoniowy) poddaje się reakcji wymiany z indolilo-3-maślanem potasu w stosunku molowym dibromku bis-amoniowego do soli potasowej 1 : 2, w temperaturze 25°C, w rozpuszczalniku organicznym z grupy: metanol albo etanol, po czym odparowuje się rozpuszczalnik, a następnie dodaje się acetonu, po czym odsąca się wytrącony nieorganiczny produkt uboczny, a z przesączu odparowuje się rozpuszczalnik, dalej produkt reakcji suszy w temperaturze 50–80°C, korzystnie 70°C, pod obniżonym ciśnieniem.
3. Zastosowanie dikationowych cieczy jonowych określonych zastrzeżeniem 1 jako preparaty myjące.
4. Zastosowanie według zastrz. 3 **znamiennie tym**, że dikationowe ciecze jonowe stosuje się w postaci roztworu wodnego o stężeniu co najmniej 0,05%.
5. Zastosowanie według zastrz. 3 **znamiennie tym**, że dikationowe ciecze jonowe stosuje się w postaci roztworu wodno-alkoholowego o stężeniu co najmniej 0,05%.

Rysunek



wzór1