

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **241363**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **435407**

(22) Data zgłoszenia: **22.09.2020**

(51) Int.Cl.

C07D 251/16 (2006.01)

C09D 5/14 (2006.01)

B27K 3/34 (2006.01)

(54) **Ciecze jonowe zawierające kation alkilobetainianu alkilu i anion jodosulfuronu
oraz sposób ich otrzymywania i zastosowanie**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
28.03.2022 BUP 13/22

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
19.09.2022 WUP 38/22

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA POZNAŃSKA, Poznań, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

MICHAŁ NIEMCZAK, Poznań, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Marcin Walkowiak

PL 241363 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są cieczce jonowe zawierające kation alkilobetainianu alkilu i anion jodosulfuronu oraz sposób ich otrzymywania i zastosowanie.

Cieczce jonowe (ang. *ionic liquids*) to związki o budowie jonowej i temperaturze topnienia poniżej 100°C, składające się z kationu organicznego oraz anionu organicznego bądź nieorganicznego. W ciągu ostatnich trzech dekad cieczce jonowe stały przedmiotem intensywnych badań wielu ośrodków naukowych. Jedną z głównych przyczyn tak gwałtownego wzrostu zainteresowania cieczkami jonowymi jest możliwość zaprojektowania związku o określonych, pożądanych właściwościach fizycznych i chemicznych. Ostatnio, udowodniono, że poprzez odpowiedni dobór kationu i anionu można otrzymać związki wielofunkcyjne, co sprawia, że potencjał aplikacyjny cieczy jonowych jest niemal nieograniczony. Ponadto, charakteryzują się one wysoką stabilnością chemiczną oraz termiczną w szerokim zakresie temperatur, posiadają dobre przewodnictwo jonowe oraz szerokie okno elektrochemiczne. Cieczce jonowe uznawane są również za związki przyjazne środowisku ze względu na niską prężność par, dzięki której można zapobiec niekontrolowanemu zanieczyszczeniu atmosfery (N. V. Plechkova, K. R. Seddon, Chem. Soc. Rev. 2008, 37, 123–150).

W literaturze cieczce jonowe znalazły zastosowanie jako nowoczesne rozpuszczalniki, farmaceutyki czy środki bakteriobójcze, ale i również jako związki o ogromnym potencjale w zwalczaniu uciążliwej roślinności, znane szerzej jako herbicydowe cieczce jonowe (*herbicidal ionic liquids*, J. Pernak, A. Syguda, D. Janiszewska, K. Materna, T. Praczyk, Tetrahedron 2011, 67, 4838–4844).

Betaina (N,N,N-trimetyloglicyna) jako pochodna najprostszego aminokwasu jest związkiem powszechnie występującym w środowisku. Przykładowo, stanowi ona główny składnik (ok. 27%) masy melasy buraków cukrowych. Betainę uzyskuje się po ekstrakcji sacharozy z buraków, gdzie poddawana jest reakcji protonowania za pomocą chlorowodoru, w wyniku czego łatwo krystalizuje z roztworów wodnych. W ostatnich latach opisano wykorzystanie betainy do syntezy biodegradowalnych, niedrogich surfaktantów kationowych w postaci halogenków betainianu alkilu (A. R. Tehrani-Bagha, K. Holmberg, Langmuir 2008, 24, 6140–6145; S. Javadian, H. Aghdastina, A. Tehrani-Bagha, H. Gharibi, J. Chem. Thermodynamics 2013, 62, 201–210; A.R. Tehrani-Bagha, H. Oskarsson, C.G. van Ginkel, K. Holmberg, J. Colloid Interf. Sci. 2007, 312, 444–452).

Jednak cieczce jonowe zawierające kation betainianu alkilu są w niewielkim stopniu opisane w literaturze. W pracy Y. De Gaetano, A. Mohamadou, S. Boudesocque, J. Hubert, R. Plantier-Royon, L. Dupont, J. Mol. Liq. 2015, 207, 60–66, opisano syntezę cieczy jonowych z anionami: tetrafluoroboranowym, dicyjanoimidkowym, chloranowym(VII) oraz mleczanowym, polegającą, na jednoczesnym zmieszaniu betainy, odpowiedniego alkoholu oraz kwasu w jednym naczyniu reakcyjnym. Mieszaninę reakcyjną ogrzano do temperatury 130–140°C i proces prowadzono przed 1 godzinę pod zmniejszonym ciśnieniem (50–100 mbarów) w celu usunięcia wody powstającej podczas reakcji. Uzyskane produkty dodatkowo oczyszczono poprzez ługowanie za pomocą eteru dietylowego oraz rekrytalizację z mieszaniny octan etylu/etanol.

Ponadto w opisach patentowych PL 230764 oraz PL 231021 ujawniono herbicydowe cieczce jonowe z kationem alkilobetainianu metylu oraz anionami herbicydowymi, odpowiednio 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesanowym oraz 2-(2,4-dichlorofenoksy)propionianowym.

Źródłem anionu w cieczkach jonowych opisywanych w niniejszym wynalazku jest pochodna sulfonylomocznika – jodosulfuron sodowy, o nazwie systematycznej sól jednosodowa estru metylowego kwasu 4-jodo-2-[3-(4-metoksy-6-metylo-1,3,5-triazyn-2-yl)ureidosulfonylo]benzoesowego. Został on otrzymany i opisany po raz pierwszy w 1999 r., gdzie stanowi substancję aktywną polecaną do stosowania w uprawach jęczmienia jarego, kukurydzy, pszenicy jarej i ozimej, pszenżyta jarego i ozimego oraz żyta.

Z przeprowadzonych badań wynika, że okres połowicznego rozkładu jodosulfuronu sodowego DT₅₀ wynosi 9–15 dni, co czyni go środkiem krótko zalegającym w glebie, a sam rozkład ma charakter chemiczny oraz mikrobiologiczny. Na drodze chemicznej związek ten ulega reakcji hydrolizy w miejscu mostka sulfonylomocznikowego, co czyni go substancją o niskiej stabilności w środowisku wodnym.

W literaturze znana jest ciecz jonowa z anionem jodosulfuronu, która zawiera kation acetylocholiny (D. Czuryżkiewicz, A. Maćkowiak, K. Marcinkowska, A. Borkowski, Ł. Chrzanowski, J. Pernak, ChemPlusChem 2019, 84 268–276).

Przedmiotem wynalazku są cieczy jonowe z kationem betainianu alkilu i anionem jodosulfuron metylu o wzorze ogólnym 1, gdzie: R oznacza podstawnik alkilowy prostotańcuchowy zawierający od dwóch do osiemnastu atomów węgla.

Przykładami tego typu związków są:

- jodosulfuron betainianu etylu
- jodosulfuron betainianu butylu
- jodosulfuron betainianu heksylu
- jodosulfuron betainianu oktylu
- jodosulfuron betainianu decylu
- jodosulfuron betainianu dodecylu
- jodosulfuron betainianu tetradecylu
- jodosulfuron betainianu heksadecylu
- jodosulfuron betainianu oktadecylu

Przedmiotem wynalazku jest również sposób otrzymywania cieczy jonowych z kationem betainianu alkilu i anionem jodosulfuronu o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza podstawnik alkilowy prostotańcuchowy zawierający od dwóch do osiemnastu atomów węgla.

W sposobie tym czwartorzędowy chlorek lub bromek betainianu alkilu o wzorze ogólnym 2, w którym R oznacza podstawnik alkilowy prostotańcuchowy zawierający od dwóch do osiemnastu atomów węgla, poddaje się reakcji wymiany anionu z solą sodową lub potasową, jodosulfuronu w stosunku molowym czwartorzędowej soli amoniowej do soli jodosulfuronu od 1:1 do 1:1,1, korzystnie 1:1, w temperaturze co najmniej 40°C, korzystnie 50°C, w środowisku acetonitrylu.

Następnie mieszaninę poreakcyjną chłodzi się do temperatury od -20 do 10°C, korzystnie 0°C.

Po czym z rozpuszczalnika organicznego odsąca się powstały nieorganiczny produkt uboczny, z przesączu odparowuje się rozpuszczalnik, a produkt reakcji suszy się.

Istotą wynalazku jest także zastosowanie cieczy jonowych z kationem betainianu alkilu i anionem jodosulfuronu o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza podstawnik alkilowy prostotańcuchowy zawierający od dwóch do osiemnastu atomów węgla jako środek do renowacji zabytkowego drewna sosnowego.

Wyjątkowo korzystnie ciecz jonową z kationem betainianu alkilu i anionem jodosulfuronu o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza podstawnik alkilowy prostotańcuchowy zawierający od dwóch do osiemnastu atomów węgla, nanosi się powierzchnię zabytkowego drewna sosnowego w ilości 100 g na 0,5–0,8 m², po czym usuwa się go za pomocą tkaniny a powierzchnię drewna przemywa metanolem.

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

- z wysoką wydajnością (>90%) otrzymano szereg homologiczny nowych cieczy jonowych zawierających w kationie estryfikowaną pochodną betainy oraz anion jodosulfuronu;
- opracowana nowa metoda syntezy cieczy jonowych przebiega w łagodnych warunkach, a zastosowanie acetonitrylu jako medium reakcyjnego niweluje możliwość degradacji reagentów jak jest w przypadku wody (hydroliza) czy krótkotańcuchowych alkoholi (transestryfikacja);
- opracowana procedura nie wymaga stosowania dodatkowego kroku oczyszczania produktów (jak ma to miejsce w przypadku stosowania krótkotańcuchowych alkoholi) co znacząco skraca całkowity czas i koszty prowadzenia syntez;
- zsyntezowane cieczy jonowe charakteryzują się niemierzalną prężnością par nad powierzchnią – są to związki nielotne i nie stwarzają ryzyka przedostania się do atmosfery;
- uzyskane cieczy jonowe zarówno w kationie jak i anionie zawierają ugrupowanie estrowe (esterquaty), dzięki czemu uznawane są za związki niestwarzające zagrożenia dla środowiska naturalnego;
- otrzymane związki, ze względu na swój charakter amfifilowy i anion zawierający ugrupowanie triazynowe mogą być z powodzeniem zastosowane jako środki ochrony drewna.

Wynalazek ilustrują następujące przykłady jego realizacji.

Przykład 1

Sposób otrzymywania jodosulfuronu betainianu etylu

W kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne umieszczono 2,26 g (0,01 mola) bromku betainianu etylu rozpuszczonego w 20 cm³ acetonitrylu, następnie dodano stechiometryczną ilość soli sodowej jodosulfuronu. Całość ogrzano do temperatury 50°C i po 5 minutach mieszaninę poreakcyjną

ochłodzono do temperatury 0°C. Wytrącony osad bromku sodu odsączono techniką sączenia próżniowego, a następnie przemyto acetonitrylem. Po odparowaniu acetonitrylu za pomocą wyparki próżniowej produkt suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 50°C przez 12 godzin.

Strukturę produktu potwierdzono wykonując widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ [ppm] = 0,95 (3H, t, J = 7,5 Hz); 2,38 (3H, s); 3,35 (9H, s); 3,90 (3H, s); 3,94 (3H, s); 4,19 (2H, t, J = 6,7 Hz); 4,44 (2H, s); 7,29 (1H, d, J = 8,1 Hz); 7,92 (1H, m); 8,47 (1H, d, J = 1,6 Hz).

^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) δ [ppm] = 14,0; 25,3; 53,8; 54,8; 55,7; 64,4; 69,1; 96,6; 131,0; 132,7; 139,2; 141,3; 144,5; 166,2; 167,0; 170,2; 172,3; 180,2.

Analiza elementarna:

CHN dla $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{IN}_6\text{O}_6\text{S}$ (M_{mol} = 622,48 g/mol): wartości obliczone (%):

C = 40,52; H = 5,02; N = 13,50; wartości zmierzone: C = 40,79; H = 4,83; N = 13,87

Przykład 2

Sposób otrzymywania jodosulfuronu betainianu butylu

W 10 cm^3 acetonitrylu rozpuszczono 1,94 g (0,010 mola) chlorku betainianu butylu, następnie przy ciągłym mieszaniu dodano zawiesinę 5,29 g (0,010 mola) soli sodowej jodosulfuronu w 10 cm^3 acetonitrylu. Reakcję prowadzono przez 4 minuty w temperaturze 50°C, a następnie mieszaninę poreakcyjną ochłodzono do temperatury -10°C, odsączono wytrącony chlorek sodu, po czym odparowano rozpuszczalnik na wyparce próżniowej rotacyjnej. Produkt suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 50°C przez 8 godzin.

Wykonane widmo protonowe i węglowe magnetycznego rezonansu jądrowego potwierdza strukturę otrzymanego 2-(2,4-dichlorofenoksy)propionianu heksylobetainianu metylu:

^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ [ppm] = 0,85 (3H, t, J = 7,5 Hz); 1,40 (2H, m); 1,655 (2H, m); 2,38 (3H, s); 3,35 (9H, s); 3,90 (3H, s); 3,94 (3H, s); 4,19 (2H, t, J = 6,7 Hz); 4,44 (2H, s); 7,29 (1H, d, J = 8,1 Hz); 7,92 (1H, m); 8,47 (1H, d, J = 1,6 Hz).

^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) δ [ppm] = 14,0; 19,0; 25,3; 31,1; 53,8; 54,8; 55,7; 64,4; 69,1; 96,6; 131,0; 132,7; 139,2; 141,3; 144,5; 166,2; 167,0; 170,2; 172,3; 180,2.

Analiza elementarna:

CHN dla $\text{C}_{23}\text{H}_{35}\text{IN}_6\text{O}_6\text{S}$ (M_{mol} = 650,53 g/mol): wartości obliczone (%):

C = 42,47; H = 5,42; N = 12,92; wartości zmierzone: C = 42,71; H = 5,69; N = 13,16.

Przykład 3

Sposób otrzymywania jodosulfuronu betainianu heksylu

W reaktorze zaopatrzonym w mieszadło magnetyczne umieszczono 2,00 g (0,009 mola) chlorku betainianu heksylu rozpuszczonego w 15 cm^3 acetonitrylu, następnie dodano stechiometryczną ilość soli sodowej jodosulfuronu. Po ogrzaniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury 60°C reakcję prowadzono przez 3 minuty, następnie mieszaninę poreakcyjną ochłodzono do temperatury -20°C, odsączono z roztworu wytrąconą sól nieorganiczną, a rozpuszczalnik odparowano na wyparce próżniowej rotacyjnej. Otrzymaną ciecz jonową suszono w temperaturze 50°C przez 12 godzin.

Strukturę otrzymanej cieczy jonowej potwierdzono poprzez wykonanie widm protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ [ppm] = 0,79 (3H, t, J = 7,0 Hz); 1,22 (6H, m); 1,56 (2H, m); 2,28 (3H, s); 3,24 (9H, s); 3,80 (3H, s); 3,84 (3H, s); 4,12 (2H, t, J = 6,7 Hz); 4,33 (2H, s); 7,16 (1H, d, J = 8,1 Hz); 7,81 (1H, m); 8,36 (1H, d, J = 1,8 Hz).

^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) δ [ppm] = 14,5; 23,7; 25,2; 26,8; 29,5; 30,0; 32,9; 53,7; 54,6; 55,6; 64,2; 67,6; 96,6; 130,9; 132,6; 139,2; 141,2; 144,3; 166,1; 166,9; 170,1; 172,2; 180,1.

Analiza elementarna:

CHN dla $\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{IN}_6\text{O}_6\text{S}$ (M_{mol} = 678,59 g/mol): wartości obliczone (%):

C = 44,25; H = 5,79; N = 12,38; wartości zmierzone: C = 44,44; H = 6,08; N = 12,05.

Przykład 4

Sposób otrzymywania jodosulfuronu betainianu oktylu

W kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne umieszczono 2,94 g (0,02 mola) bromku betainianu oktylu rozpuszczonego w 15 cm^3 acetonitrylu, przy ciągłym mieszaniu dodano 10,69 g (0,0202 mola) jodosulfuronu sodu w postaci zawiesiny w 15 cm^3 acetonitrylu. Roztwór mieszano w temperaturze 40°C przez 10 minut. Następnie mieszaninę poreakcyjną ochłodzono do temperatury 10°C, odsączono

wytrącony osad bromku sodu, a acetonitryl odparowano na wyparce próżniowej rotacyjnej. Produkt suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 50°C przez 4 godziny.

Wykonując widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego potwierdzono strukturę otrzymanego związku:

^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ [ppm] = 0,80 (3H, t, J = 7,0 Hz); 1,23 (10H, m); 1,56 (2H, m); 2,28 (3H, s); 3,24 (9H, s); 3,80 (3H, s); 3,84 (3H, s); 4,12 (2H, t, J = 6,7 Hz); 4,33 (2H, s); 7,16 (1H, d, J = 8,1 Hz); 7,81 (1H, m); 8,36 (1H, d, J = 1,8 Hz).

^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) δ [ppm] = 14,4; 23,7; 25,2; 26,8; 29,4; 30,0; 32,9; 53,7; 54,6; 55,6; 64,2; 67,6; 96,6; 130,9; 132,6; 139,2; 141,2; 144,3; 166,1; 166,9; 170,1; 172,2; 180,0.

CHN dla $\text{C}_{27}\text{H}_{43}\text{IN}_6\text{O}_6\text{S}$ (M_{mol} = 706,64 g/mol): wartości obliczone (%):

C = 45,89; H = 6,13; N = 11,89; wartości zmierzone: C = 46,09; H = 6,38; N = 12,12.

Przykład 5

Sposób otrzymywania jodosulfuronu betainianu decylu

W 25 cm³ acetonitrylu rozpuszczono 2,78 g (0,010 mola) chlorku betainianu decylu, przy ciągłym mieszaniu dodano 0,011 mola jodosulfuronu sodu rozpuszczonego. Reakcję prowadzono przez 30 minut w temperaturze 40°C, przy ciągłym mieszaniu. Następnie mieszaninę poreakcyjną ochłodzono do temperatury 0°C, oddzielono wytrącony chlorek sodu, a rozpuszczalnik z przesączu odparowano za pomocą wyparki próżniowej rotacyjnej. Produkt suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 50°C przez 12 godzin.

Analiza widm ^1H NMR oraz ^{13}C NMR potwierdza strukturę otrzymanej cieczy jonowej 2-(2,4-dichlorofenoksy)propionianu dodecylobetainianu metylu:

^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ [ppm] = 0,89 (3H, t, J = 6,9 Hz); 1,28 (14H, m); 1,65 (2H, m); 2,38 (3H, s); 3,36 (9H, s); 3,90 (3H, s); 3,93 (3H, s); 4,22 (2H, t, J = 6,8 Hz); 4,45 (2H, s); 7,29 (1H, d, J = 8,1 Hz); 7,92 (1H, m); 8,46 (1H, d, J = 1,8 Hz).

^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) δ [ppm] = 14,6; 23,8; 25,4; 26,9; 29,5; 30,4; 33,0; 53,8; 54,8; 55,7; 64,3; 67,7; 96,7; 131,0; 132,6; 139,2; 141,2; 144,5; 166,2; 166,7; 170,2; 172,3; 180,2.

Analiza elementarna

CHN dla $\text{C}_{29}\text{H}_{47}\text{IN}_6\text{O}_6\text{S}$ (M_{mol} = 734,70 g/mol): wartości obliczone (%):

C = 47,41; H = 6,45; N = 11,44; wartości zmierzone: C = 47,26; H = 6,20; N = 11,74.

Przykład 6

Sposób otrzymywania jodosulfuronu betainianu dodecylu

W reaktorze umieszczono 3,06 g (0,005 mola) chlorku betainianu 260 dodecylu metylu rozpuszczonego w 10 cm³ bezwodnego acetonitrylu, następnie przy ciągłym mieszaniu dodano stechiometryczną ilość (0,005 mola) jodosulfuronu potasu zawieszonego w 10 cm³ bezwodnego acetonitrylu. Po ogrzaniu mieszaniny do temperatury 50°C reakcję wymiany anionu prowadzono w przez 5 minut. Następnie mieszaninę poreakcyjną ochłodzono do temperatury -5°C, odsączono wytrąconą sól nieorganiczną, a rozpuszczalnik odparowano za pomocą wyparki próżniowej rotacyjnej. Produkt suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 50°C przez 24 godziny.

Strukturę produktu potwierdza się wykonując widma ^1H NMR oraz ^{13}C NMR:

^1H NMR (400 MHz, CD_3OD) δ [ppm] = 0,89 (3H, t, J = 6,9 Hz); 1,28 (18H, m); 1,64 (2H, m); 2,38 (3H, s); 3,36 (9H, s); 3,90 (3H, s); 3,94 (3H, s); 4,22 (2H, t, J = 6,7 Hz); 4,44 (2H, s); 7,27 (1H, d, J = 8,0 Hz); 7,91 (1H, m); 8,46 (1H, d, J = 1,7 Hz).

^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) δ [ppm] = 14,6; 23,8; 25,4; 26,9; 29,5; 30,5; 30,8; 33,1; 53,8; 54,8; 55,7; 64,3; 67,7; 96,7; 131,0; 132,6; 139,2; 141,3; 144,3; 157,8; 166,2; 166,9; 170,1; 172,3; 180,2.

Analiza elementarna

CHN dla $\text{C}_{31}\text{H}_{51}\text{IN}_6\text{O}_6\text{S}$ (M_{mol} = 762,75 g/mol): wartości obliczone (%):

C = 48,82; H = 6,74; N = 11,02; wartości zmierzone: C = 48,55; H = 7,02; N = 11,29.

Przykład 7

Sposób otrzymywania jodosulfuronu betainianu tetradecylu

W kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne umieszczono 3,78 g (0,01 mola) bromku betainianu tetradecylu rozpuszczonego w 20 cm³ acetonitrylu, po czym dodano 5,56 g (0,0102 mola) jodosulfuronu potasu. Roztwór mieszano w temperaturze 40°C przez 8 minut, po czym mieszaninę poreakcyjną ochłodzono do temperatury 0°C. Następnie odsączono wytrąconą sól nieorganiczną – bromek potasu. Rozpuszczalnik odparowano na wyparce próżniowej rotacyjnej, a produkt suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 40°C przez 12 godzin.

Przedstawiona analiza widm protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego potwierdza strukturę otrzymanej cieczy jonowej:

^1H NMR (300 MHz, CD_3OD) δ [ppm] = 0,89 (3H, t, J = 6,9 Hz); 1,28 (28H, m); 1,65 (2H, m); 2,38 (3H, s); 3,33 (9H, s); 3,90 (3H, s); 3,95 (3H, s); 4,23 (2H, t, J = 6,7 Hz); 4,40 (2H, s); 7,25 (1H, d, J = 8,0 Hz); 7,92 (1H, m); 8,47 (1H, d, J = 1,6 Hz).

^{13}C NMR (100 MHz, CD_3OD) δ [ppm] = 14,5; 23,8; 25,2; 26,9; 29,5; 30,4; 30,5; 30,8; 33,1; 53,6; 54,6; 55,6; 64,2; 67,6; 96,5; 130,8; 132,7; 139,2; 141,1; 144,4; 166,1; 167,0; 170,1; 172,3; 180,1.

Analiza elementarna

CHN dla $\text{C}_{33}\text{H}_{55}\text{IN}_6\text{O}_6\text{S}$ (M_{mol} = 790,80 g/mol): wartości obliczone (%):

C = 50,12; H = 7,01; N = 10,63; wartości zmierzone: C = 49,83; H = 7,18; N = 10,92.

Przykład 8

Sposób otrzymywania jodosulfuronu betainianu heksadecylu

W kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne umieszczono 7,24 g (0,02 mola) chlorku betainianu heksadecylu rozpuszczonego w 20 cm^3 acetonitrylu, a następnie dodano 27,25 g 40% zawiesiny jodosulfuronu potasu (0,02 mola) w acetonitrylu. Po ogrzaniu do temperatury 55°C zawiesinę mieszano przez 6 minut. Następnie zawartość kolby ochłodzono do temperatury -10°C, wytrącony produkt uboczny – chlorek potasu odsączono, po czym acetonitryl odparowano za pomocą wyparki próżniowej rotacyjnej. Produkt suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 50°C przez 6 godzin.

Przedstawiona analiza widm protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego potwierdza strukturę otrzymanej cieczy jonowej:

^1H NMR (300 MHz, CD_3OD) δ [ppm] = 0,89 (3H, m); 1,28 (18H, m); 1,65 (2H, m); 2,38 (3H, s); 3,35 (9H, s); 3,90 (3H, s); 3,95 (3H, s); 4,22 (2H, m); 4,44 (2H, s); 7,29 (1H, d, J = 8,0 Hz); 7,92 (1H, m); 8,46 (1H, s).

^{13}C NMR (75 MHz, CD_3OD) δ [ppm] = 14,6; 23,8; 25,3; 26,9; 29,5; 30,8; 33,1; 53,7; 54,6; 55,6; 64,2; 67,5; 96,7; 130,9; 132,5; 139,1; 141,1; 144,3; 158,0; 166,1; 166,9; 170,1; 172,2; 180,1.

Analiza elementarna:

CHN dla $\text{C}_{33}\text{H}_{55}\text{IN}_6\text{O}_6\text{S}$ (M_{mol} = 818,86 g/mol): wartości obliczone (%):

C = 51,34; H = 7,26; N = 10,26; wartości zmierzone: C = 51,70; H = 7,01; N = 9,88.

Przykład 9

Sposób otrzymywania jodosulfuronu betainianu oktadecylu

W kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne umieszczono 4,35 g (0,01 mola) bromku betainianu oktadecylu rozpuszczonego w 20 cm^3 acetonitrylu, dodano stechiometryczną ilość (0,01 mola) jodosulfuronu sodu zawieszonego w 15 cm^3 acetonitrylu. Roztwór mieszano w temperaturze 60°C przez 3 minuty, po czym mieszaninę poreakcyjną ochłodzono do temperatury -20°C. Następnie odsączono wytrąconą sól nieorganiczną – bromek sodu. Rozpuszczalnik z przesączu odparowano na wyparce próżniowej rotacyjnej. Produkt suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 60°C przez 3 godziny.

Przedstawiona analiza widm protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego potwierdza strukturę otrzymanej cieczy jonowej:

^1H NMR (300 MHz, CD_3OD) δ [ppm] = 0,90 (3H, m); 1,28 (20H, m); 1,65 (2H, m); 2,38 (3H, s); 3,35 (9H, s); 3,90 (3H, s); 3,95 (3H, s); 4,22 (2H, m); 4,44 (2H, s); 7,29 (1H, d, J = 8,0 Hz); 7,92 (1H, m); 8,46 (1H, s).

^{13}C NMR (75 MHz, CD_3OD) δ [ppm] = 14,5; 23,8; 25,3; 26,9; 29,5; 30,8; 33,1; 53,7; 54,6; 55,6; 64,2; 67,5; 96,7; 130,9; 132,5; 139,1; 141,1; 144,3; 158,0; 166,1; 166,9; 170,1; 172,2; 180,0.

Analiza elementarna:

CHN dla $\text{C}_{37}\text{H}_{53}\text{IN}_6\text{O}_6\text{S}$ (M_{mol} = 846,91 g/mol): wartości obliczone (%):

C = 52,47; H = 7,50; N = 9,92; wartości zmierzone: C = 52,73; H = 7,88; N = 10,17.

Przykład dotyczący zastosowania:

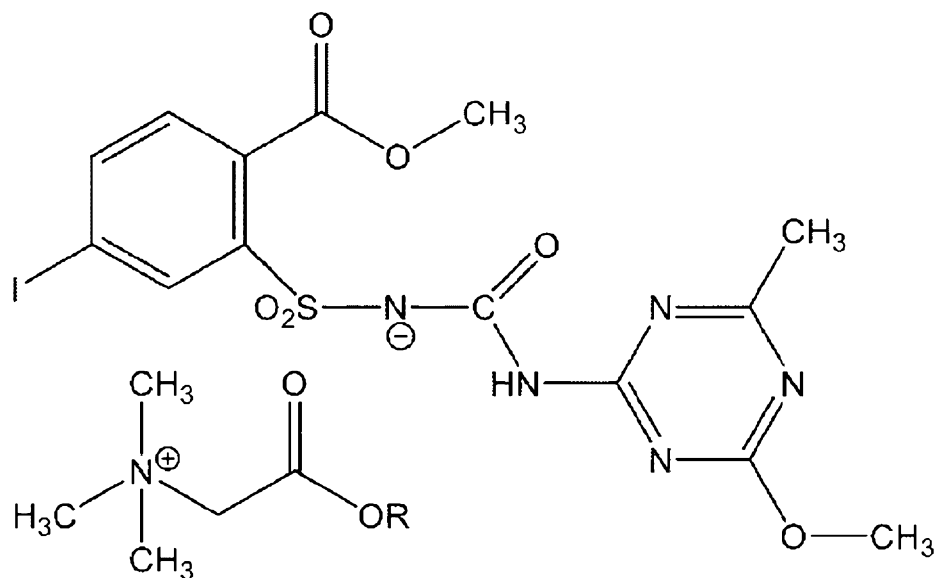
Ciecz jonową w postaci jodosulfuronu betainianu dodecylu, wykorzystano w celu zastosowania jako środek do renowacji zabytkowego drewna sosnowego. Testowanym podłożem było 90-cio letnie drewno sosny pokryte białym nalotem (saprofityczną pleśnią). Na testowanym materiale wytypowano miejsce o powierzchni około 6 cm^2 , na które naniesiono cienką warstwę cieczy jonowej (około 0,1 g). Badany związek został usunięty z drewna za pomocą czystej bawełnianej tkaniny, a miejsce po wykonanym zabiegu przemyto metanolem. Wytypowane miejsce, na które została naniesiona ciecz jonowa posiadało zdecydowanie bardziej intensywną barwę, a słoje drewna stały się bardziej wyraziste. Można było dostrzec zmniejszenie ilości białego nalotu spowodowanego obecnością grzybów. Na tej podstawie

można stwierdzić, iż ciecze jonowe będą przedmiotem niniejszego wynalazku posiadają wyraźną zdolność uszlachetniania drewna poprzez uwydatnienie słoików, odświeżenie koloru oraz cechują się zdolnościami fungistatycznymi.

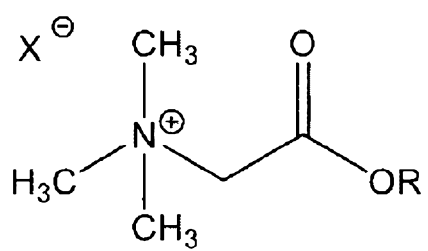
Zastrzeżenia patentowe

1. Ciecze jonowe z kationem betainianu alkilu i anionem jodosulfuronu o wzorze ogólnym **1**, w którym R oznacza podstawnik alkilowy prostłańcuchowy zawierający od dwóch do osiemnastu atomów węgla, w szczególności jodosulfuron betainianu etylu, jodosulfuron betainianu butylu, jodosulfuron betainianu heksylu, jodosulfuron betainianu oktylu, jodosulfuron betainianu decylu, jodosulfuron betainianu dodecylu, jodosulfuron betainianu tetradecylu, jodosulfuron betainianu heksadecylu albo jodosulfuron betainianu oktadecylu.
2. Sposób otrzymywania cieczy jonowych według zastrz. 1, **znamienny tym**, że czwartorzędowy chlorek lub bromek betainianu alkilu o wzorze ogólnym **2**, w którym R oznacza podstawnik alkilowy prostłańcuchowy zawierający od dwóch do osiemnastu atomów węgla, poddaje się reakcji wymiany anionu z solą sodową lub potasową jodosulfuronu w stosunku molowym czwartorzędowej soli amoniowej do soli jodosulfuronu od 1:1 do 1:1,1, korzystnie 1:1, w temperaturze co najmniej 40°C, korzystnie 50°C, w środowisku acetonitrylu, następnie mieszaninę poreakcyjną chłodzi się do temperatury od -20 do 10°C, korzystnie 0°C, po czym z rozpuszczalnika organicznego odsącza się powstały nieorganiczny produkt uboczny, z przesączu odparowuje się rozpuszczalnik, a produkt reakcji suszy się.
3. Zastosowanie cieczy jonowych z kationem betainianu alkilu i anionem jodosulfuronu o wzorze ogólnym **1**, w którym R oznacza podstawnik alkilowy prostłańcuchowy zawierający od dwóch do osiemnastu atomów węgla jako środek do renowacji zabytkowego drewna sosnowego.
4. Zastosowanie cieczy jonowych według zastrz. 3, **znamiennie tym**, że ciecz jonową z kationem betainianu alkilu i anionem jodosulfuronu o wzorze ogólnym **1**, w którym R oznacza podstawnik alkilowy prostłańcuchowy zawierający od dwóch do osiemnastu atomów węgla, nanosi się powierzchnię zabytkowego drewna sosnowego w ilości 100 g na 0,5–0,8 m², po czym usuwa się go za pomocą tkaniny, a powierzchnię drewna przemywa metanolem.

Rysunki



wzór 1



X = Cl, Br

wzór 2