

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 244080 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **439594**

(22) Data zgłoszenia: **2021.11.22**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.05.29 BUP 22/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.11.27 WUP 48/2023**

(51) MKP:

A01N 33/12 (2006.01)

A01N 37/40 (2006.01)

C07C 211/62 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA POZNAŃSKA, Poznań, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

JULIUSZ PERNAK, Poznań, PL

DAMIAN KRYSZTIAN KACZMAREK, Izabelin, PL

KATARZYNA MATERNA, Czapury, PL

MARTA WOJCIESZAK, Nowy Tomyśl, PL

(54) Tytuł:

Nowe preparaty herbicydowe na bazie cieczy jonowych z kationem 2,2'-[1,ω-alkilodiyłbis-(oksy)]-bis[decylodimetylo-2-okso-etanoamoniowym] albo alkilo-1,ω-bis(decylodimetyloamoniowym) oraz anionem (3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesanowym, sposób ich otrzymywania i zastosowanie jako preparaty chwastobójcze

PL 244080 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są nowe preparaty herbicydowe na bazie cieczy jonowych z kationem 2,2'-[1, ω -alkilodiylobis(oksy)]-bis[decylo-dimetylo-2-okso-etanoamoniowym] albo alkilo-1, ω -bis(decylo-dimetyloamoniowym) oraz anionem (3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesanowym, sposób ich otrzymywania i zastosowanie jako preparaty chwastobójcze.

Z roku na rok chwasty uodporniają się na stosowane herbicydy. W konsekwencji tego zasadne jest ich zmienianie co pewien czas, tak aby zapobiec masowemu występowaniu jednego gatunku chwastu na polu. Naprzeciw oczekiwaniom rolników stają naukowcy, którzy opracowują nowe związki chemiczne zwalczające niepożądane rośliny oraz ich sposoby otrzymywania. Takimi związkami są herbicydowe cieczy jonowe (ang. *Herbicidal Ionic Liquids*, HILs), których temperatura topnienia nie przekracza 100°C. HILs to związki zbudowane z przynajmniej jednego jonu o właściwościach chwastobójczych. Pierwsze wzmianki na temat cieczy jonowych o działaniu herbicydowym pojawiły się w pracy J. Pernak, A. Syguda, D. Janiszewska, K. Materna, T. Praczyk, *Tetrahedron*, 2011, 67, 4838–4844. Mając na uwadze potencjał HILs wynikający z bardzo dużej skali korzyści ekonomicznych w porównaniu do alternatywnych sposobów zwalczania chwastów, nie ma obecnie możliwości całkowitej rezygnacji z stosowania chemicznej ochrony roślin w produkcji rolnej. Koncepcję syntezy i zastosowania cieczy jonowych o aktywności herbicydowej szeroko opisano w pracy przeglądowej W. Wilms, M. Woźniak-Karczewska, A. Syguda, M. Niemczak, Ł. Ławniczak, J. Pernak, R. D. Rogers, Ł. Chrzanowski, *J. Agric. Food Chem.* 2020, 68, 10456–10488.

Unikalną grupę cieczy jonowych stanowią bis-amoniowe sole czwartorzędowe, które zbudowane są z kationów z dwoma czwartorzędowymi atomami azotu połączonymi mostkiem łączącym (ang. *spacer*). Związki z kationem bis-amoniowym zostały także wykorzystane do zaprojektowania nowych HILs, gdzie część z nich omówiono w pracy 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, 40, 10362–10368. W przypadku tych soli, poprzez dobór zarówno podstawników przy czwartorzędowym atomie azotu, rodzaju łącznika jak i anionu herbicydowego istnieje możliwość modyfikacji ich właściwości fizykochemicznych. Ponadto sole bis-amoniowe są nośnikiem dwóch anionów o działaniu chwastobójczym. Przyczynia się to do zmniejszenia użycia nośników jonów o połowę w stosunku do soli mono-amoniowych.

Kwas (3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesowy (dikamba) jest herbicydem należącym do pochodnych kwasu benzoesowego o szerokim spektrum działania, najskuteczniej działa na chwasty znajdujące się we wczesnych fazach rozwojowych. Jest to selektywny, systemiczny herbicyd przeznaczony do zwalczania jednorocznych i wieloletnich chwastów dwuliściennych. Działanie dikamby jest zbliżone do działania kwasu indolilo-3-octowego (IAA), naturalnej auksyny produkowanej przez rośliny. W odpowiednim stężeniu dikamba zaburza procesy życiowe roślin, powoduje zahamowanie wzrostu, deformacje, a następnie zamieranie roślin. Porównując toksyczność ostrą LD₅₀ dla kwasów 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego (MCPA), 2,4-dichlorofenoksyoctowego (2,4-D) oraz (3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesowy (dikamba) okazuje się, że najbardziej toksyczny jest kwas 2,4-D (LD₅₀ 375 mg/kg), następnie MCPA (LD₅₀ 700 mg/kg) i na końcu dikamba (LD₅₀ 1581 mg/kg), można zatem wnioskować, że najmniej toksyczne będą cieczy jonowe zawierające anion dikamby.

Przykładami tego typu związków są cieczy jonowe:

- Di[(3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesan] butylo-1,4-bis(decylo-dimetyloamoniowy),
- Di[(3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesan] oktylo-1,8-bis(decylo-dimetyloamoniowy),
- Di[(3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesan] dodecylo-1,12-bis(decylo-dimetyloamoniowy),
- Di[(3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesan] 2,2'-[1,4-butylo-diylobis(oksy)]-bis[decylo-dimetylo-2-okso-etanoamoniowy],
- Di[(3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesan] 2,2'-[1,8-oktylo-diylobis(oksy)]-bis[decylo-dimetylo-2-okso-etanoamoniowy],
- Di[(3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesan] 2,2'-[1,12-dodecylo-diylobis(oksy)]-bis[decylo-dimetylo-2-okso-etanoamoniowy].

Istotą wynalazku są nowe preparaty herbicydowe z kationem 2,2'-[1, ω -alkilodiylobis(oksy)]-bis[decylo-dimetylo-2-okso-etanoamoniowym] albo alkilo-1, ω -bis(decylo-dimetyloamoniowym) oraz anionem (3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesanowym o wzorze ogólnym 1 lub 2 gdzie: R oznacza łącznik alkilowy od dwóch do dwunastu atomów węgla. Nowe preparaty herbicydowe z kationem 2,2'-[1, ω -alkilo-

diylbis(oksy)]-bis[decylodimetylo-2-okso-etanoamoniowym] albo alkilo-1, ω -bis(decylodimetyloamoniowym) oraz anionem (3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesanowym o wzorze ogólnym 1 lub 2 gdzie: R oznacza łącznik alkilowy od dwóch do dwunastu atomów węgla.

Sposób ich otrzymywania polega na tym, że czwartorzędowy dibromek 2,2'-[1, ω -alkilodiy]bis(oksy)]-bis[decylodimetylo-2-okso-etanoamoniowym] albo alkilo-1, ω -bis(decylodimetyloamoniowy), poddaje się reakcji wymiany z (3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesan potasu w stosunku molowym czwartorzędowej soli bis-amoniowej do (3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesanu potasu 1:2, w temperaturze 25°C, w rozpuszczalniku organicznym z grupy: metanol albo etanol po czym odparowuje się rozpuszczalnik, a następnie dodaje się acetonu, następnie z rozpuszczalnika organicznego odsącza się wytrącony nieorganiczny produkt uboczny, z przesączu odparowuje się rozpuszczalnik, dalej produkt reakcji suszy w temperaturze 50–80, korzystnie 70°C, pod obniżonym ciśnieniem.

Sposób ich otrzymywania polega na tym, że dibromek 2,2'-[1, ω -alkilodiy]bis(oksy)]-bis[decylodimetylo-2-okso-etanoamoniowym] albo alkilo-1, ω -bis(decylodimetyloamoniowy), poddaje się reakcji z di(3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesan potasu w stosunku molowym czwartorzędowej soli bis-amoniowej do (3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesanu potasu 1:2, w temperaturze korzystnie 35°C, w środowisku wodnym, następnie produkt wydziela się z warstwy wodnej techniką ekstrakcji dwufazowej za pomocą rozpuszczalnika organicznego, korzystnie chloroformem, po czym oddziela się fazę organiczną, następnie usuwa się rozpuszczalnik, dalej pozostałość, będącą produktem, suszy się w temperaturze korzystnie 60°C, pod obniżonym ciśnieniem.

Zastosowanie nowych preparatów herbicydowych zawierających kation 2,2'-[1, ω -alkilodiy]bis(oksy)]-bis[decylodimetylo-2-okso-etanoamoniowym] albo alkilo-1, ω -bis(decylodimetyloamoniowym) jako preparaty chwastobójcze.

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

- opracowano skuteczną metodę otrzymywania nowych cieczy jonowych z kationem 2,2'-[1, ω -alkilodiy]bis(oksy)]-bis[decylodimetylo-2-okso-etanoamoniowym] lub alkilo-1, ω -bis(decylodimetyloamoniowym) oraz anionem (3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesanowym,
- otrzymywanie soli bis-amoniowych przebiega korzystnie bez dodatkowych nakładów energetycznych na podgrzanie układu reakcyjnego,
- syntezy przeprowadzone według opracowanej metody przebiegają z wysoką wydajnością sięgającą 97%,
- w toku syntezy otrzymywane są produkty o wysokiej czystości,
- wszystkie otrzymane związki występują w ciekłym stanie skupienia poniżej temperatury 100°C, co pozwala zaliczyć je do cieczy jonowych,
- otrzymane ciecze jonowe są dobrze rozpuszczalne w wodzie, co ułatwia przygotowywanie roztworów użytkowych,
- preparaty herbicydowe wykazują aktywność chwastobójczą.

Wynalazek ilustrują poniższe przykłady:

Przykład I

Otrzymywanie di[(3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesanu] 2,2'-[1,4-butylodiy]bis(oksy)]-bis[decylodimetylo-2-okso-etanoamoniowego]

Do reaktora zaopatrzonego w mieszałdo magnetyczne wprowadzono (3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesanu potasu 5,18 g (0,02 mol) wraz z 30 cm³ metanolu, a następnie dodano dibromek 2,2'-[1,4-butylodiy]bis(oksy)]-bis[decylodimetylo-2-okso-etanoamoniowy] w ilości 7,03 g (0,01 mol). Reakcję wymiany anionu prowadzono przez 15 minut w temperaturze 25°C, po czym odparowano rozpuszczalnik. Otrzymany produkt rozpuszczono w 30 cm³ bezwodnego acetonu w celu wydzielenia produktu ubocznego. Sól nieorganiczną odsączone pod obniżonym ciśnieniem, a z przesączu odparowano rozpuszczalnik, pozostałość suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 70°C.

Reakcja zaszła z wydajnością 90%. Temperatura topnienia poniżej 25°C.

Strukturę związku potwierdzono wykonując widmo protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 0,89 (m, 6H); 1,28 (m, 28H); 1,71 (m, 8H); 3,23 (m, 4H); 3,33 (s, 12H); 3,92 (s, 6H); 4,11 (m, 4H); 4,22 (s, 4H); 7,17 (m, 2H); 7,56 (m, 2H);

¹³C NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 14,3 [2C]; 22,5 [2C]; 25,4 [4C]; 26,8 [2C]; 29,3 [4C]; 29,4 [4C]; 31,5 [2C]; 48,7 [4C]; 61,1 [4C]; 64,3 [4C]; 124,1 [4C]; 125,5 [2C]; 133,8 [2C]; 136,9 [2C]; 157,7 [2C]; 167,3 [2C]; 177,3 [2C].

Analiza elementarna CHN dla $C_{48}H_{76}Cl_4N_2O_{10}$ (Mmol = 982,94 g/mol): wartości obliczone (%): C = 58,65; H = 7,79; N = 2,85; wartości zmierzone (%): C = 58,27; H = 7,31; N = 2,45.

Przykład II

Otrzymywanie di[(3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesanu] 2,2'-[1,8-oktylodiylbis(oksy)]-bis[decylodimetylo-2-okso-etanoamoniowego]

3,794 g (0,005 mol) dibromku 2,2'-[1,8-oktylodiylbis(oksy)]-bis[decylodimetylo-2-okso-etanoamoniowego] rozpuszczono w 40 cm³ wodzie. Do otrzymanego roztworu wprowadzono 2,59 g (0,01 mol) (3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesanu potasu. Reakcję prowadzono w temperaturze 35°C przez 15 min. Po reakcji dodano 20 cm³ chloroformu w celu dokonania ekstrakcji dwufazowej. Następnie po rozdzielaniu warstw zlaną dolną warstwę chloroformową i powtórzono czynność dwukrotnie, po czym odparowano rozpuszczalnik. Produkt reakcji suszono w temperaturze 60°C przez 36 godz.

Reakcja wymiany zaszła z wydajnością 89%. Temperatura topnienia poniżej 25°C.

Strukturę związku potwierdzono wykonując widmo protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 0,89 (m, 6H); 1,27 (m, 32H); 1,40 (m, 4H); 1,67 (m, 8H); 3,23 (m, 4H); 3,30 (s, 12H); 3,92 (s, 6H); 4,12 (m, 4H); 4,19 (s, 4H); 7,17 (m, 2H); 7,56 (m, 2H);

¹³C NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 14,3 [2C]; 22,5 [2C]; 25,4 [4C]; 26,8 [2C]; 28,9 [2C]; 29,3 [6C]; 29,4 [4C]; 31,5 [2C]; 48,7 [4C]; 61,1 [4C]; 64,3 [4C]; 124,1 [4C]; 125,5 [2C]; 133,8 [2C]; 136,9 [2C]; 157,7 [2C]; 167,5 [2C]; 177,3 [2C].

Analiza elementarna CHN dla $C_{52}H_{84}Cl_4N_2O_{10}$ (Mmol = 1039,05 g/mol): wartości obliczone (%): C = 60,11; H = 8,15; N = 2,70; wartości zmierzone (%): C = 60,47; H = 8,41; N = 2,47.

Przykład III

Otrzymywanie di[(3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesanu] 2,2'-[1,12-dodecyldiylbis(oksy)]-bis[decylodimetylo-2-okso-etanoamoniowego]

W 100 cm³ etanolu rozpuszczono dibromek 2,2'-[1,12-dodecyldiylbis(oksy)]-bis[decylodimetylo-2-okso-etanoamoniowy] w ilości 8,15 g (0,01 mol), następnie dodano 5,18 g (0,02 mol) ilość (3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesanu potasu. Reakcję prowadzono przez 15 min w temperaturze 25°C. Rozpuszczalnik z otrzymanego produktu usunięto na wyparce próżniowej rotacyjnej, a następnie dodano acetonu, po czym odsączono produkt uboczny w postaci soli nieorganicznej. Aceton odparowano, a produkt końcowy poddano suszeniu w temperaturze 80°C przez 48 godzin.

Reakcja zaszła z wydajności 91%. Temperatura topnienia poniżej 25°C.

Strukturę związku potwierdzono wykonując widmo protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 0,89 (m, 6H); 1,26 (m, 40H); 1,48 (m, 4H); 1,65 (m, 8H); 3,22 (m, 4H); 3,30 (s, 12H); 3,91 (s, 6H); 4,12 (m, 4H); 4,19 (s, 4H); 7,16 (m, 2H); 7,57 (m, 2H);

¹³C NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 14,3 [2C]; 22,5 [2C]; 25,4 [4C]; 26,8 [2C]; 28,9 [2C]; 29,3 [6C]; 29,4 [8C]; 31,5 [2C]; 48,7 [4C]; 61,1 [4C]; 64,3 [4C]; 124,1 [4C]; 125,5 [2C]; 133,8 [2C]; 136,9 [2C]; 157,7 [2C]; 167,5 [2C]; 177,3 [2C].

Analiza elementarna CHN dla $C_{56}H_{92}Cl_4N_2O_{10}$ (Mmol = 1095,16 g/mol): wartości obliczone (%): C = 61,42; H = 8,47; N = 2,56; wartości zmierzone (%): C = 61,07; H = 8,01; N = 2,17.

Przykład IV

Otrzymywanie di[(3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesanu] butylo-1,4-bis(decylodimetyloamoniowego)

Do reaktora zaopatrzonego w mieszadło magnetyczne wprowadzono (3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesanu potasu 5,18 g (0,02 mol) wraz z 30 cm³ metanolu, a następnie dodano dibromek butylo-1,4-bis(decylodimetyloamoniowy) w ilość 5,87 g (0,01 mol). Reakcję wymiany anionu prowadzono przez 15 minut w temperaturze 25°C, po czym odparowano rozpuszczalnik. Otrzymany produkt rozpuszczono w 30 cm³ bezwodnego acetonu w celu wydzielenia produktu ubocznego. Sól nieorganiczną odsączono pod obniżonym ciśnieniem, a z przesączu odparowano rozpuszczalnik, pozostałość suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 70°C.

Reakcja zaszła z wydajnością 90%. Temperatura topnienia poniżej 25°C.

¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 0,89 (m, 6H); 1,28 (m, 28H); 1,71 (m, 8H); 3,23 (m, 8H); 3,33 (s, 12H); 3,92 (s, 6H); 7,17 (m, 2H); 7,56 (m, 2H);

^{13}C NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 14,3 [2C]; 19,5 [2C]; 22,5 [2C]; 25,4 [2C]; 26,8 [2C]; 29,3 [4C]; 29,4 [4C]; 31,5 [2C]; 48,7 [4C]; 61,1 [2C]; 64,3 [4C]; 124,1 [4C]; 125,5 [2C]; 133,8 [2C]; 136,9 [2C]; 157,7 [2C]; 177,3 [2C].

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{44}\text{H}_{72}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_6$ (Mmol = 866,87 g/mol): wartości obliczone (%): C = 60,96; H = 8,37; N = 3,23; wartości zmierzone (%): C = 60,57; H = 8,01; N = 3,43.

Przykład V

Otrzymywanie *di[(3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesanu] oktylo-1,8-bis(decylodimetyloamoniowego)*

3,721 g (0,005 mol) dibromku oktylo-1,8-bis(decylodimetyloamoniowego) rozpuszczono w 40 cm^3 wodzie. Do otrzymanego roztworu wprowadzono 2,59 g (0,01 mol) (3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesanu potasu. Reakcję prowadzono w temperaturze 35°C przez 15 min. Po reakcji dodano 20 cm^3 chloroformu w celu dokonania ekstrakcji dwufazowej. Następnie po rozdzieleniu warstw ziano dolną warstwę chloroformową i powtórzono czynność dwukrotnie, po czym odparowano rozpuszczalnik. Produkt reakcji suszono w temperaturze 60°C przez 36 godz.

Reakcja wymiany zaszła z wydajnością 89%. Temperatura topnienia poniżej 25°C.

Strukturę związku potwierdzono wykonując widmo protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

^1H NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 0,89 (m, 6H); 1,27 (m, 36H); 1,67 (m, 8H); 3,23 (m, 8H); 3,30 (s, 12H); 3,92 (s, 6H); 7,17 (m, 2H); 7,56 (m, 2H);

^{13}C NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 14,3 [2C]; 22,5 [2C]; 25,4 [4C]; 26,8 [4C]; 29,3 [6C]; 29,4 [4C]; 31,5 [2C]; 48,7 [4C]; 61,1 [2C]; 64,3 [4C]; 124,1 [4C]; 125,5 [2C]; 133,8 [2C]; 136,9 [2C]; 157,7 [2C]; 177,3 [2C].

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{48}\text{H}_{80}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_6$ (Mmol = 922,98 g/mol): wartości obliczone (%): C = 62,46; H = 8,74; N = 3,04; wartości zmierzone (%): C = 62,87; H = 8,31; N = 3,37.

Przykład VI

Otrzymywanie *di[(3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesanu] dodecylo-1,12-bis(decylodimetyloamoniowego)*

W 30 cm^3 etanolu rozpuszczono dibromek dodecylo-1,12-bis(decylodimetyloamoniowy) w ilości 6,99 g (0,01 mol), następnie dodano 5,18 g (0,02 mol) ilość (3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesanu potasu. Reakcję prowadzono przez 15 min w temperaturze 25°C. Rozpuszczalnik z otrzymanego produktu usunięto na wyparce próżniowej rotacyjnej, a następnie dodano acetonu, po czym odsączono produkt uboczny w postaci soli nieorganicznej. Aceton odparowano, a produkt końcowy poddano suszeniu w temperaturze 80°C przez 48 godzin.

Reakcja zaszła z wydajności 91%. Temperatura topnienia poniżej 25°C.

Strukturę związku potwierdzono wykonując widmo protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

^1H NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 0,89 (m, 6H); 1,26 (m, 44H); 1,65 (m, 8H); 3,22 (m, 4H); 3,23 (m, 4H); 3,30 (s, 12H); 3,91 (s, 6H); 7,16 (m, 2H); 7,57 (m, 2H);

^{13}C NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 14,1 [2C]; 22,7 [2C]; 25,4 [4C]; 26,8 [4C]; 29,3 [6C]; 29,4 [8C]; 31,8 [2C]; 48,8 [4C]; 61,7 [2C]; 64,7 [4C]; 124,2 [4C]; 125,3 [2C]; 133,5 [2C]; 137,0 [2C]; 157,7 [2C]; 177,3 [2C].

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{52}\text{H}_{88}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_5$ (Mmol = 979,08 g/mol): wartości obliczone (%): C = 63,79; H = 9,06; N = 2,86; wartości zmierzone (%): C = 63,47; H = 9,41; N = 2,57.

Analiza aktywności powierzchniowej

Oddziaływania cieczy jonowych na granicy międzyfazowej wyznaczono w oparciu o pomiary napięcia powierzchniowego z wykorzystaniem metody wiszącej kropli oraz wyznaczono wartość kąta zwilżania stosując metodę siedzącej kropli. Metody te wykorzystując równanie Younga-Laplace'a, dopasowują obraz kropli zgodnie z jej kształtem i krawędziami. To matematyczne równanie zaliczane jest do najbardziej skomplikowanych, ale też najdokładniejszych sposobów obliczania kąta zwilżania. W przypadku cieczy jonowych o aktywności powierzchniowej zasadnicze kryterium oceny efektów międzyfazowych opiera się na wartości kąta zwilżania na granicy trzech faz tj. ciecz–ciało stałe–gaz. Dodatkowo parametr ten umożliwia oszacowanie rodzaju oddziaływań między badaną powierzchnią a związkiem zwilżającym. Materiałem zwilżanym była parafina. Nowe ciecze jonowe z kationem 2,2'-[1, ω -alkilodiy]-bis(oksy)]-bis[decylodimetylo-2-okso-etanoamoniowym] lub alkilo-1, ω -bis(decylodimetyloamoniowym) i anionem (3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesanowym, mogą pełnić funkcję preparatów chwastobójczych.

Modyfikacja struktur badanych cieczy jonowych powoduje różną efektywnością obniżania napięcia powierzchniowego oraz determinuje stopień zwilżania powierzchni parafiny.

W tabeli 1 przedstawiono wartości napięcia powierzchniowego oraz kąta zwilżania dla badanych roztworów cieczy jonowych.

Tabela 1. Zestawienie aktywności międzyfazowej dla zsyntezowanych związków.

Nr	Ciecz jonowa	Napięcie powierzchniowe w CMC [mN/m]	CMC [mmol/dm ³]	Kąt zwilżania [°]
1	<i>Di</i> [(3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesan] 2,2'-[1,4-butylo-diylbis(oksy)]-bis(decylodimetylo-2-okso-etanoamoniowy]	33,5	2,29	57,40
2	<i>Di</i> [(3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesan] 2,2'-[1,8-oktylo-diylbis(oksy)]-bis(decylodimetylo-2-okso-etanoamoniowy]	34,5	0,64	61,71
3	<i>Di</i> [(3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesan] 2,2'-[1,12-dodecylo-diylbis(oksy)]-bis(decylodimetylo-2-okso-etanoamoniowy]	36,6	0,53	68,51
4	<i>Di</i> [(3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesan] butylo-1,4-bis(decylodimetyloamoniowy]	31,8	2,08	53,8
5	<i>Di</i> [(3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesan] oktylo-1,8-bis(decylodimetyloamoniowy]	35,8	1,81	52,5
6	<i>Di</i> [(3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesan] dodecylo-1,12-bis(decylodimetyloamoniowy]	36,9	1,19	43,6

Ciecze jonowe z kationem 2,2'-[1,ω-alkilodiylobis(oksy)]-bis(decylodimetylo-2-okso-etanoamoniowy] lub alkilo-1,ω-bis(decylodimetyloamoniowy] oraz anionem [3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesanowym, zaliczane są do surfaktantów. *Di*[(3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesan] butylo-1,4-bis(decylodimetyloamoniowy] spośród wszystkich zsyntezowanych soli najskuteczniej obniża napięcie powierzchniowe wody. Natomiast *di*[(3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesan] dodecylo-1,12-bis(decylodimetyloamoniowy] w największym stopniu zwilża powierzchnie parafiny.

Przykładowe zastosowanie

Roślinami testowymi były komosa biała (*Chenopodium album* L.) i rzepak ozimy (*Brassica napus* L.). Nasiona wysiewano do doniczek napełnionych glebą na równą głębokość 1 cm. Po wytworzeniu liścieni dokonano przerywki, pozostawiając po 5 roślin w każdej doniczce. Po wejściu roślin w fazę rozwojową 4 liście opryskiwano je cieczą zawierającą badane związki wykorzystując zautomatyzowany opryskiwacz kabinowy. Odległość pomiędzy rozpylaczem a wierzchołkami roślin wynosiła 40 cm, ciśnienie cieczy w rozpylaczu wynosiło 0,2 MPa, natomiast wydatek cieczy w przeliczeniu na 1 ha wynosił 200 dm³. Badania przeprowadzono dla sześciu otrzymanych cieczy jonowych. Układem odniesienia był preparat dostępny w handlu zawierający herbicyd o analogicznym działaniu (kwas (3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesowy, Dicamba) – Dicash, zastosowany w dawce analogicznej jak analizowane ciecze jonowe.

Po wykonaniu zabiegu doniczki z roślinami ponownie umieszczono w szklarni, w temperaturze 20°C (±2°C) i wilgotności powietrza 60%. Czas oświetlania wynosił 16 godzin na dobę. Po upływie okresu 2 tygodni poddane opryskowi rośliny ścięto przy powierzchni gleby, a następnie zważono i porównano do układu kontrolnego wyznaczono redukcję świeżej masy w skali procentowej. Badanie wykonano w 4 powtórzeniach w układzie całkowicie losowym.

W tabeli 2 przedstawiono skuteczność działania zsyntezowanych cieczy jonowych wobec badanych roślin.

Tabela 2. Aktywność chwastobójcza.

Nr	Ciecz jonowa (numer)/preparat odniesienia	Redukcja świeżej masy [%]
Komosa biała		
1	<i>Di</i> {(3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesan} 2,2'-[1,4-butylodiy]bis(oksy))-bis[decylodimetylo-2-okso-etanoamoniowy]	64
2	<i>Di</i> {(3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesan} 2,2'-[1,8-oktylodiy]bis(oksy))-bis[decylodimetylo-2-okso-etanoamoniowy]	70
3	<i>Di</i> {(3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesan} 2,2'-[1,12-dodecyldiy]bis(oksy))-bis[decylodimetylo-2-okso-etanoamoniowy]	80
4	<i>Di</i> {(3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesan} butylo-1,4-bis(decylodimetyloamoniowy)	77
5	<i>Di</i> {(3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesan} oktylo-1,8-bis(decylodimetyloamoniowy)	81
6	<i>Di</i> {(3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesan} dodecylo-1,12-bis(decylodimetyloamoniowy)	66
	Dicash	33
Rzepak ozimy		
1	<i>Di</i> {(3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesan} 2,2'-[1,4-butylodiy]bis(oksy))-bis[decylodimetylo-2-okso-etanoamoniowy]	49
2	<i>Di</i> {(3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesan} 2,2'-[1,8-oktylodiy]bis(oksy))-bis[decylodimetylo-2-okso-etanoamoniowy]	57
3	<i>Di</i> {(3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesan} 2,2'-[1,12-dodecyldiy]bis(oksy))-bis[decylodimetylo-2-okso-etanoamoniowy]	66
4	<i>Di</i> {(3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesan} butylo-1,4-bis(decylodimetyloamoniowy)	50
5	<i>Di</i> {(3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesan} oktylo-1,8-bis(decylodimetyloamoniowy)	59
6	<i>Di</i> {(3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesan} dodecylo-1,12-bis(decylodimetyloamoniowy)	71
	Dicash	0

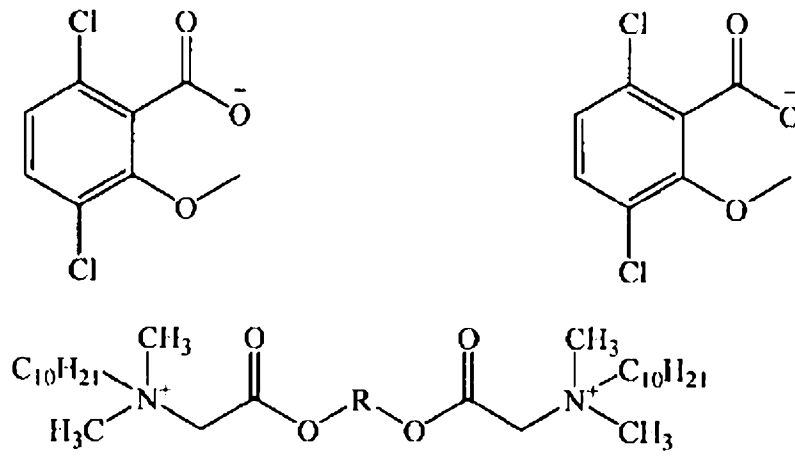
Aplikacja testowanych związków na komosę białą skutkowała redukcją świeżej masy na poziomie 64–81% dla syntezowanych cieczy jonowych, gdzie zastosowanie preparatu komercyjnego powoduje redukcję świeżej masy na poziomie 33%. Najlepsze rezultaty w zwalczaniu komosy białej uzyskano dla *di*{(3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesanu] oktylo-1,8-bis(decylodimetyloamoniowego). Analogiczną zależność zaobserwowano dla badań na rzepaku ozimym, w przypadku, którego cieczy jonowe wywołały redukcję świeżej masy do 49% do 71%, natomiast substancja odniesienia nie wykazała żadnej aktywności biologicznej. Wszystkie związki charakteryzowały się zauważalnie wyższą aktywnością biologiczną w porównaniu do preparatu odniesienia dostępnego w handlu.

Zastrzeżenia patentowe

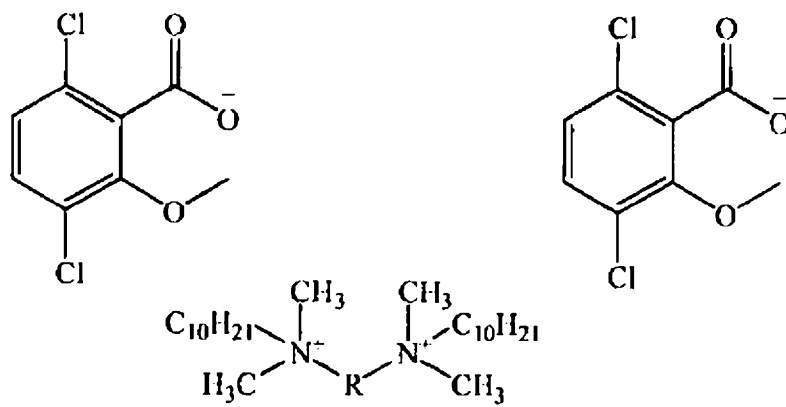
1. Nowe preparaty herbicydowe z kationem 2,2'-[1,ω-alkilodiy]bis(oksy))-bis[decylodimetylo-2-okso-etanoamoniowym] albo alkilo-1,ω-bis(decylodimetyloamoniowym) oraz anionem (3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesanowym o wzorze ogólnym 1 lub 2 gdzie: **R** oznacza łącznik alkilowy od dwóch do dwunastu atomów węgla.

2. Sposób otrzymywania nowych preparatów herbicydowych zawierających kation 2,2'-[1,ω-alkilodiylobis(oksy)]-bis[decylodimetylo-2-okso-etanoamoniowym] albo alkilo-1,ω-bis(decylodimetyloamoniowy), określonych zastrzeżeniem 1, **znamienny tym**, że czwartorzędowy dibromek 2,2'-[1,ω-alkilodiylobis(oksy)]-bis[decylodimetylo-2-okso-etanoamoniowym] albo alkilo-1,ω-bis(decylodimetyloamoniowy); poddaje się reakcji wymiany z (3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesan potasu w stosunku molowym czwartorzędowej soli bis-amoniowej do (3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesanu potasu 1:2, w temperaturze 25°C, w rozpuszczalniku organicznym z grupy: metanol albo etanol po czym odparowuje się rozpuszczalnik, a następnie dodaje się acetonu, następnie z rozpuszczalnika organicznego odsącza się wytrącony nieorganiczny produkt uboczny, z przesączu odparowuje się rozpuszczalnik, dalej produkt reakcji suszy w temperaturze 50–80, korzystnie 70°C, pod obniżonym ciśnieniem.
3. Sposób otrzymywania nowych preparatów herbicydowych zawierających kation 2,2'-[1,ω-alkilodiylobis(oksy)]-bis[decylodimetylo-2-okso-etanoamoniowym] albo alkilo-1,ω-bis(decylodimetyloamoniowym), określonych zastrzeżeniem 1, **znamienny tym**, że dibromek 2,2'-[1,ω-alkilodiylobis(oksy)]-bis[decylodimetylo-2-okso-etanoamoniowym] albo alkilo-1,ω-bis(decylodimetyloamoniowy), poddaje się reakcji z di(3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesan potasu w stosunku molowym czwartorzędowej soli bis-amoniowej do (3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesanu potasu 1:2, w temperaturze korzystnie 35°C, w środowisku wodnym, następnie produkt wydziela się z warstwy wodnej techniką ekstrakcji dwufazowej za pomocą rozpuszczalnika organicznego, korzystnie chloroformem, po czym oddziela się fazę organiczną, następnie usuwa się rozpuszczalnik, dalej pozostałość, będącą produktem, suszy się w temperaturze korzystnie 60°C, pod obniżonym ciśnieniem.
4. Zastosowanie nowych preparatów herbicydowych zawierających kation 2,2'-[1,ω-alkilodiylobis(oksy)]-bis[decylodimetylo-2-okso-etanoamoniowym] albo alkilo-1,ω-bis(decylodimetyloamoniowym), określonych zastrzeżeniem 1 jako preparaty chwastobójcze.

Rysunki



Wzór 1



Wzór 2