

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **236343**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **415275**

(22) Data zgłoszenia: **14.12.2015**

(51) Int.Cl.

C07D 285/14 (2006.01)

C07D 233/60 (2006.01)

A01N 43/828 (2006.01)

A01N 43/50 (2006.01)

A01P 21/00 (2006.01)

(54)

Terpenowe ciecze jonowe, sposób ich wytwarzania oraz zastosowanie

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

18.07.2016 BUP 15/16

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

28.12.2020 WUP 21/20

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL
FUNDACJA UNIWERSYTETU
IM. ADAMA MICKIEWICZA W POZNANIU,
Poznań, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

JOANNA FEDER-KUBIS, Wrocław, PL
MARCIN ŚMIGŁAK, Poznań, PL
HENRYK POSPIESZNY, Poznań, PL
PIOTR LEWANDOWSKI, Koszalin, PL
RAFAŁ KUKAWKA, Poznań, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Katarzyna Paprzycka

PL 236343 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są terpenowe cieczы jonowe, sposób ich wytwarzania oraz zastosowanie jako stymulatory systemu odpornościowego roślin.

Z polskiego opisu patentowego nr PL212804 (B1) znane są chiralne chlorki zawierające komponent (1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-mentolu wykazujące właściwości dezynfekcyjne, których otrzymywanie polega na tym, że 1-alkoksymetyloimidazol poddaje się reakcji z eterem chlorometylowo[(1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-mentolowym] w stosunku molowym 0,5–2,5 w temperaturze od 273 do 373 K w obecności rozpuszczalnika organicznego lub bez rozpuszczalnika. Chlorki 1-alkoksymetylo-3-[(1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-mentoksymetylo]imidazoliowe według wynalazku wykazują aktywność bakterio- i grzybobójczą.

Znane są chiralne imidazoliowe cieczы jonowe zawierające komponent (1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-mentolu: J. Pernak, J. Feder-Kubis, A. Cieniecka-Rostónkiewicz, C. Fischmeister, S. Griffin, R. Rogers „Synthesis and properties of chiral imidazolium ionic liquids with a (1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-menthoxymethyl substituent”, *New J. Chem.*, 31, 879–892 (2007).

Polskie zgłoszenia patentowe nr P.405509 oraz P.405492 „Środek do ochrony roślin” opisują sposób syntezy i zastosowanie dwufunkcyjnych soli organicznych złożonych z jonu o działaniu indukującym systemiczną odporność roślin (SAR) na bazie anionowych pochodnych kwasu 7-karboksybenzo[1,2,3]tiadiazolowego (BTH) i przeciwnonu, wykazującego działanie biologiczne i/lub wpływające na właściwości fizyczne związku tj. zmiana rozpuszczalności, stabilności termicznej, napięcia powierzchniowego, temperatury topnienia i buforowanie pH gleby jako nowych środków ochrony roślin.

Terpenowe cieczы jonowe według wynalazku zawierające w części kationowej chiralny komponent monocyklicznego terpenu nasyconego: (1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-mentol oraz jon aktywny biologicznie w części anionowej: benzo[1,2,3]tiadiazol-7-karboksyłanowy, będące przedmiotem wynalazku nie zostały dotychczas opisane w literaturze.

Istotę wynalazku stanowią terpenowe cieczы jonowe o wzorze ogólnym 1, zawierające w części kationowej grupę (1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-mentolu połączoną mostkiem metylenowym z atomem azotu typu pirolowego imidazolu w pozycji N-1 oraz grupę funkcyjną R połączoną mostkiem metylenowym z atomem azotu typu pirydyniowego imidazolu w pozycji N-3, stanowiącą bądź łańcuch alkilowy zawierający od jednego do dwunastu atomów węgla bądź grupę (1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-mentolową, natomiast w części anionowej anion organiczny: benzo[1,2,3]tiadiazol-7-karboksyłanowy o znacznej aktywności biologicznej, w którym Y oznacza atom wodoru, halogenek, grupę -SO₃H, grupę nitrową, grupę hydroksylową, grupę alkilową, grupę alkoksylową, grupę aryłową, grupę karboksylową lub grupę estrową.

Struktury nowych połączeń w kationie charakteryzują się trzema chiralnymi centrami zlokalizowanymi na kationie, w przypadku asymetrycznych cieczy jonowych bądź sześcioma chiralnymi centrami, w przypadku symetrycznej cieczy jonowej i wszystkie należą tym samym do chiralnych cieczy jonowych.

Sposób otrzymywania terpenowych chiralnych cieczy jonowych, o wzorze ogólnym 1, zawierających w części kationowej grupę (1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-mentolu połączoną mostkiem metylenowym z atomem azotu typu pirolowego imidazolu w pozycji N-1 oraz grupę funkcyjną R połączoną mostkiem metylenowym z atomem azotu typu pirydyniowego imidazolu w pozycji N-3, stanowiącą bądź łańcuch alkilowy zawierający od jednego do dwunastu atomów węgla bądź grupę (1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-mentolową, natomiast w części anionowej anion organiczny: benzo[1,2,3]tiadiazol-7-karboksyłanowy o znacznej aktywności biologicznej, według wynalazku polega na tym, że odpowiedni chiralnych chlorek asymetryczny, wybrany z grupy chlorków 1-alkilo-3-[(1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-mentoksymetylo]imidazoliowych o wzorze 2, w którym R₁ oznacza łańcuch alkilowy zawierający od jednego do dwunastu atomów węgla lub symetryczny chlorek 1,3-di[(1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-mentoksymetylo]imidazoliowy o wzorze ogólnym 3, poddaje się reakcji wymiany z aktywną biologicznie solą metalu I i II grupy układu okresowego kwasu benzo[1,2,3]tiadiazol-7-karboksyłanowego, w której Y oznacza atom wodoru, halogenek, grupę -SO₃H, grupę nitrową, grupę hydroksylową, grupę alkilową, grupę alkoksylową, grupę aryłową, grupę karboksylową lub grupę estrową, użytymi w stosunku bliskim równomolowemu, korzystnie równym od 0,75 do 1,55, w temperaturze od 273 do 373 K, w obecności rozpuszczalnika organicznego lub w wodzie.

Korzystnie rozpuszczalnik organiczny wybrany jest z grupy obejmującej: octan etylu, chloroform, aceton, acetonitryl, THF – tetrahydrofuran, DMSO – dimetylosulfotlenek, DMF – dimetyloformamid, alkohole pierwszorzędowe i drugorzędowe o ilości atomów węgla od 1 do 3, toluen, eter dietylowy, heksan, heptan lub chlorek metylenu.

Istotą wynalazku jest również zastosowanie terpenowych cieczy jonowych o wzorze ogólnym 1, określonych w zastrz. 1 jako stymulatory roślin lub regulatory wzrostu roślin.

Sposób według wynalazku umożliwia wytworzenie nowych terpenowych cieczy jonowych zawierających w części kationowej jedną bądź dwie grupy (1*R*,2*S*,5*R*)-(–)-mentolu oraz aktywny biologicznie anion w reakcji odpowiedniego chlorku 1-alkilo-3-[(1*R*,2*S*,5*R*)-(–)-mentoksymetylo]imidazoliowego bądź chlorku 1,3-di[(1*R*,2*S*,5*R*)-(–)-mentoksymetylo]imidazoliowego z aktywną biologicznie solą metalu I i II grupy układu okresowego kwasu benzo[1,2,3]tiadiazol-7-karboksylianowego z wysoką wydajnością.

Uzyskane czwartorzędowe sole imidazoliowe są cieczami w temperaturze pokojowej. Wszystkie uzyskane połączenia kation-anion należą do grupy cieczy jonowych. Ze względu na obecność pochodnych (1*R*,2*S*,5*R*)-(–)-mentolu należą do optycznie czynnych cieczy jonowych. Uzyskane sole według wynalazku są hydrofobowymi cieczami, ciekłymi w szerokim zakresie temperatury. Są to ciecze jonowe o niskiej prężności par w temperaturze pokojowej, stabilne w szerokim zakresie temperatur. Gęstości otrzymanych związków, wyznaczone w temperaturze 303,15 K, mieszczą się w przedziale 1,1 do 1,83 g/cm³. Wszystkie otrzymane nowe sole symetryczne rozpuszczają dobrze związki organiczne. Jak wykazują badania termograwimetryczne, wszystkie otrzymane związki posiadają stabilność termiczną powyżej 398,15 K.

Nowe terpenowe ciecze jonowe, według wynalazku, wykazują znaczną aktywność biologiczną. Cechę tą sprawdzono określając właściwości stymulujące system odpornościowy roślin nowych terpenowych cieczy jonowych wybranych z grupy soli przedstawionych wzorem 1. Stymulatory roślin są to różnego rodzaju i pochodzenia preparaty stosowane w uprawie roślin, w celu usprawnienia procesów wzrostu i rozwoju. Wpływ stymulatorów na rośliny nie wynika z bezpośredniego udziału w regulacji procesów życiowych, lecz z oddziaływania na metabolizm w szerokim tego słowa znaczeniu. Stymulują one syntezę naturalnych hormonów, niekiedy zwiększają ich aktywność, usprawniają pobieranie składników mineralnych z podłoża, regulują wzrost korzeni. Ponadto powodują zwiększenie odporności na niekorzystne warunki (biotyczne lub abiotyczne). Stosowanie stymulatorów w uprawie roślin powoduje zwiększenie plonu, często przy jednoczesnym wzroście jego jakości. Stymulatory roślin usprawniają zachodzące w roślinach procesy życiowe bez modyfikowania ich naturalnego zachowania.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest bliżej w przykładach wytwarzania i określenia ich aktywności oraz na fig. 1 umieszczonej w przykładzie 10.

Przykład 1

Sposób wytwarzania benzo[1,2,3]tiadiazol-7-karboksylanianu 3-[(1*R*,2*S*,5*R*)-(–)-mentoksymetylo]-1-nonyloimidazoliowego przedstawionego wzorem 4, polega na tym, że w kolbie, zaopatrzonej w dipol magnetyczny, rozpuszcza się 0,49 mola chlorku 3-[(1*R*,2*S*,5*R*)-(–)-mentoksymetylo]-1-nonyloimidazoliowego w 50 cm³ acetonu. Następnie dodaje się 0,52 mole soli potasowej kwasu benzo[1,2,3]tiadiazol-7-karboksylianowego, w formie roztworu acetonowego. Reakcję prowadzi się w temperaturze pokojowej. Po 3 godzinach odsącza się powstałą sól nieorganiczną, odparowuje się rozpuszczalnik, a ciekły produkt reakcji przemywa się trzykrotnie wodą destylowaną i ostatecznie suszy się w eksyktorze próżniowym. Wydajność reakcji wynosi 92%.

W podobny sposób przeprowadza się tą reakcję używając jako rozpuszczalnik octan etylu – wydajność reakcji wynosi 94%, jak również acetonitryl – wydajność reakcji wynosi 92%.

Analiza elementarna i spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego potwierdzają strukturę otrzymanego benzo[1,2,3]tiadiazol-7-karboksylanianu 3-[(1*R*,2*S*,5*R*)-(–)-mentoksymetylo]-1-nonyloimidazoliowego.

Analiza elementarna (%) dla C₃₀H₄₆O₃N₄S (542,90): wartości teoretyczne: C 66,36; H 8,56; N 10,32; wartości doświadczalne: C 66,27; H 8,69; N 10,21.

Widmo ¹H NMR benzo[1,2,3]tiadiazol-7-karboksylanianu 3-[(1*R*,2*S*,5*R*)-(–)-mentoksymetylo]-1-nonyloimidazoliowego: (CDCl₃, 25°C, 600 MHz) δ [ppm] = 0,45 (d, *J* = 4,8 Hz, 3H, CH₃-izoprop.mentol); 0,71 (d, *J* = 6,6 Hz, 3H, CH₃-izoprop.mentol); 0,82-0,89 (m, 9H, mentol); 1,18-1,30 (m, 14H, mentol); 1,54-1,57 (m, 2H, mentol); 1,89-1,94 (m, 3H, mentol); 2,03 (t, *J* = 2,4 Hz, 1H, mentol); 3,37 (td, *J*^{1,3} = 10,2 Hz, *J*^{1,2} = 4,2 Hz, 1H, CH-O-mentol); 4,33-4,36 (m, 2H, mentol); 5,67 i 6,02 (d, *J* = 10,8 Hz, *J* = 10,2 Hz, 2H, AB system, N-CH₂-O); 7,255-7,29 (m, 1H, anion); 7,40-7,41 (m, 1H, anion); 7,66-7,685 (m, 1H, H11); 8,34-8,35 (m, 1H, H9); 8,56-8,61 (m, 1H, anion); 11,48 (s, 1H, H12);

Przykład 2

W celu wytwarzania benzo[1,2,3]tiadiazol-7-karboksylanianu 1-dodecylo-3-[(1*R*,2*S*,5*R*)-(–)-mentoksymetylo]imidazoliowego przedstawionego wzorem 5, do reaktora o pojemności 250 cm³ wprowadza się 0,7 mola chlorku 1-dodecylo-3-[(1*R*,2*S*,5*R*)-(–)-mentoksymetylo]imidazoliowego,

uprzednio rozpuszczonego w 70 cm³ acetonitrylu. Następnie dodaje się 0,8 mola soli potasowej kwasu benzo[1,2,3]tiadiazol-7-karboksylanowego uprzednio rozpuszczonego w acetonie. Reakcję prowadzi się w temperaturze 288 K przez 25 minut. Odparowuje się rozpuszczalnik, a produkt w postaci cieczy jonowej przemywa się czterokrotnie wodą destylowaną. Wydajność reakcji wynosi 96%.

W podobny sposób przeprowadza się reakcję używając jako rozpuszczalnik następujące alkohole alifatyczne: metanol – wydajność reakcji wynosi 92%, etanol – wydajność reakcji wynosi 98%, propanol – wydajność reakcji wynosi 90% oraz izopropanol – wydajność reakcji wynosi 91%.

Analiza elementarna i spektroskopia magnetycznego rezonansu jądowego potwierdzają strukturę otrzymanego benzo[1,2,3]tiadiazol-7-karboksylanu 1-dodecylo-3-[(1*R*,2*S*,5*R*)-(–)-mentoksymetylo]imidazoliowego.

Zawartość benzo[1,2,3]tiadiazol-7-karboksylanu 1-dodecylo-3-[(1*R*,2*S*,5*R*)-(–)-mentoksymetylo]imidazoliowego w produkcie, oznaczona metodą miareczkowania dwufazowego, według EN ISO 2871-1: 2010, wyniosła 99,0 %.

Analiza elementarna (%) dla C₃₃H₅₂O₃N₄S (584,99): wartości teoretyczne: C 67,75; H 8,98; N 9,58; wartości doświadczalne: C 67,98; H 9,09; N 9,50.

Przykład 3

Sposób wytwarzania benzo[1,2,3]tiadiazol-7-karboksylanu 1-etylo-3-[(1*R*,2*S*,5*R*)-(–)-mentoksymetylo]imidazoliowego przedstawionego wzorem 6, polega na tym, że w szklanym naczyniu rozpuszcza się 0,35 mola chlorku 1-etylo-3-[(1*R*,2*S*,5*R*)-(–)-mentoksymetylo]imidazoliowego w 45 cm³ DMF. Następnie intensywnie mieszając dodaje się stechiometryczną ilość soli potasowej kwasu benzo[1,2,3]tiadiazol-7-karboksylanowego, uprzednio rozpuszczonego w DMF. Reakcję prowadzi się w temperaturze 373 K. Po 8 godzinach otrzymuje się produkt reakcji wymiany, w postaci cieczy jonowej, który uzyskuje się, po uprzednim odparowaniu rozpuszczalnika. Następnie otrzymaną sól benzo[1,2,3]tiadiazol-7-karboksylanową przemywa się czterokrotnie wodą destylowaną i ostatecznie suszy się w eksykatorze próżniowym. Wydajność reakcji wynosi 95%.

W podobny sposób przeprowadza się tą reakcję używając jako rozpuszczalnik DMSO – wydajność reakcji wynosi 93%, jak również toluen – wydajność reakcji wynosi 90%.

Zawartość benzo[1,2,3]tiadiazol-7-karboksylanu imidazoliowego w produkcie, oznaczona metodą miareczkowania dwufazowego, według EN ISO 2871-2: 2010, wyniosła 97,5 %.

Analiza elementarna potwierdziła strukturę otrzymanej soli. Analiza elementarna (%) dla C₂₃H₃₂O₃N₄S (444,69): wartości teoretyczne: C 62,12; H 7,27; N 12,60; wartości doświadczalne: C 62,37; H 7,39; N 12,48.

Przykład 4

Sposób wytwarzania benzo[1,2,3]tiadiazol-7-karboksylanu 1,3-bis[(1*R*,2*S*,5*R*)-(–)-mentoksymetylo]imidazoliowego przedstawionego wzorem 7, polega na tym, że w kolbie, zaopatrzonej w dipol magnetyczny, rozpuszcza się 0,55 mola chlorku 1,3-bis[(1*R*,2*S*,5*R*)-(–)-mentoksymetylo]imidazoliowego w 35 cm³ chloroformu. Następnie dodaje się 0,55 mola p-aminobenzoesu potasu, w formie roztworu toluenowego. Reakcję prowadzi się w temperaturze 303 K. Po 5 godzinach odparowuje się rozpuszczalnik, a ciekły produkt reakcji suszy się w eksykatorze próżniowym. Wydajność reakcji wynosi 98%.

W podobny sposób przeprowadza się tą reakcję używając jako rozpuszczalnik chlorek metylenu – wydajność reakcji wynosi 96%.

Analiza elementarna potwierdziła strukturę otrzymanego benzo[1,2,3]tiadiazol-7-karboksylanu 1,3-bis[(1*R*,2*S*,5*R*)-(–)-mentoksymetylo]imidazoliowego. Analiza elementarna (%) dla C₃₂H₄₈O₄N₄S (584,94): wartości teoretyczne: C 65,70; H 8,29; N 9,58; wartości doświadczalne: C 70,87; H 9,21; N 5,09.

Zawartość benzo[1,2,3]tiadiazol-7-karboksylanu 1,3-bis[(1*R*,2*S*,5*R*)-(–)-mentoksymetylo]imidazoliowego w produkcie, oznaczona metodą miareczkowania dwufazowego, według EN ISO 2871-1: 2010, wyniosła 98,0 %.

Przykład 5

Określenie wpływu na infekcyjność wirusa mozaiki tytoniu (*Tobacco mosaic virus*, TMV).

Oczyszczony wirus mozaiki tytoniu, (TMV) w stężeniu ok. 3 µg/ml mieszało z preparatem benzo[1,2,3]tiadiazol-7-karboksylanu 3-[(1*R*,2*S*,5*R*)-(–)-mentoksymetylo]-1-nonyloimidazoliowego (stężenie 1 mg/L), w stosunku 1:1 i inkubowano przez 30 min w temperaturze pokojowej. Kontrolę stanowił TMV inkubowany w wodzie. Oboma zawiesinami wirusów mechanicznie zakażano liście tytoniu odm. Xanthi, które w reakcji produkują łatwo policzalne lokalne nekrotyczne plamy (nadwrażliwość, lokalna infekcja).

Po 5 dniach porównano liczby plam w obu kombinacjach, wyniku czego określono różnice tylko na 10%, co pozwala wnioskować, że preparat nie oddziałuje bezpośrednio na infekcyjność TMV.

Przykład 6

Określenie działania fitotoksycznego na roślinę tytoniu (*Nicotiana tabacum*) odm. Xanthi.

Rośliny tytoniu (*Nicotiana tabacum*) odm. Xanthi w stadium trzech rozwiniętych liści, dwukrotnie podlewano roztworem benzo[1,2,3]tiadiazol-7-karboksylanianu 3-[(1*R*,2*S*,5*R*)-(–)-mentoksymetylo]-1-nonyloimidazoliowego o stężeniu 1 mg/L, w jednotygodniowych odstępach czasu. Kontrolę stanowiły rośliny tytoniu podlewane tylko wodą. Po kolejnym tygodniu przeprowadzono porównanie z próbą kontrolną mającą na celu wykrycie efektów fitotoksycznych na roślinie opryskiwanej preparatem benzo[1,2,3]tiadiazol-7-karboksylanianem 3-[(1*R*,2*S*,5*R*)-(–)-mentoksymetylo]-1-nonyloimidazoliowym (żółknięcie rośliny, zahamowanie wzrostu rośliny, zahamowanie wzrostu powierzchni liścia, przebarwienia liści, nekrozy). Roztwór substancji aktywnej benzo[1,2,3]tiadiazol-7-karbo-ksylanianu 3-[(1*R*,2*S*,5*R*)-(–)-mentoksymetylo]-1-nonyloimidazoliowego w stężeniu 1 mg/L nie powoduje efektów fitotoksycznych.

Przykład 7

Oznaczenie cytotoksyczności względem komórek białaczki szczura (*Promyelocytic leukaemia*) w teście WST-1.

Sposób oznaczenia cytotoksyczności względem komórek białaczki szczura (*Promyelocytic leukaemia*) w teście WST-1 polega na tym, że przygotowany roztwór wyjściowy o stężeniu charakterystycznym dla każdej substancji badanej umieszcza się na sterylnej płytce mikrolitrowej 96-cio miejscowej (mającej 12 kolumn od 1 do 12 i 8 rzędów od A do H) w następujący sposób: rzędy A i H wypełnia się czystym medium; Rzędy B-D służą do testów substancji 1 {benzo[1,2,3]tiadiazol-7-karboksylanianu 3-[(1*R*,2*S*,5*R*)-(–)-mentoksymetylo]-1-nonyloimidazoliowego}, natomiast E-G do testów substancji 2 (kontrola); w rzędach z substancjami badanymi kolumnę pierwszą stanowi medium referencyjne bez komórek i substancji aktywnej, kolumnę drugą roztwór substancji badanej bez komórek, kolumny 3–10 roztwory substancji badanej rozcieńczone z medium referencyjnym z komórkami tak, że każda następna kolumna stanowi dwukrotne rozcieńczenie poprzedniej, kolumny 11–12 stanowi medium referencyjne z komórkami. Tak przygotowaną płytkę umieszcza się w cieplarni na 48 godzin. Po tym czasie do każdej celi dodaje się wskaźnika fotometrycznego i po trzech godzinach mierzy się barwę każdej z cel. Zabarwienie cel jest wprost proporcjonalne do stężenia komórek będących w każdej z cel, a spadek tego stężenia jest wprost proporcjonalny do cytotoksyczności roztworu substancji aktywnej. Wynikiem testu jest określenie wartości LC50, która oznacza stężenie substancji badanej przy której przeżyło 50% komórek wyjściowych. Dla substancji badanej, benzo[1,2,3]tiadiazol-7-karbo-ksylanianu 3-[(1*R*,2*S*,5*R*)-(–)-mentoksymetylo]-1-nonyloimidazoliowego LC50 wynosi 0,740544 mg/L.

Przykład 8

Określenie toksyczności w środowisku wodnym.

Badanie toksyczności w środowisku wodnym zostało przeprowadzone względem rozwielitek (*Daphnia magna*) i polegało na wytworzeniu serii roztworów wodnych oraz kontroli w postaci wody i zbadaniu wpływu stężenia na żywotność dafni. W tym celu dafnie zostały wyklute z ich formy przetrwalnikowej w temperaturze pokojowej pod lampą UV, a następnie nakarmione dedykowaną pożywką. Następnie rozwielitki zostały oddzielone od pokarmu i umieszczone po 5 sztuk w każdym z roztworów badanych. Test polegał na sprawdzeniu ruchliwości daphni, gdzie brak ruchu lub jego znaczące ograniczenie świadczyło o toksycznym działaniu na dafnie. Wynikiem testu było określenie LC50, czyli stężenia substancji przy którym przeżywało 50% osobników. Dla benzo[1,2,3]tiadiazol-7-karboksylanianu 3-[(1*R*,2*S*,5*R*)-(–)-mentoksymetylo]-1-nonyloimidazoliowego LC50 = 0,11 mg/L.

Przykład 9

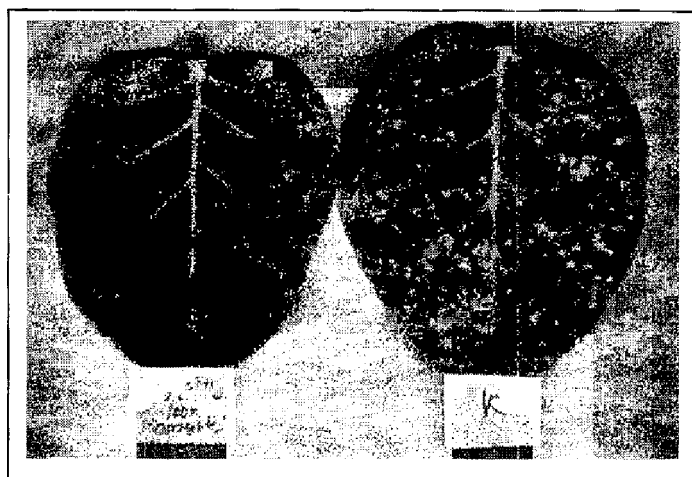
Wpływ terpenowych cieczy jonowych, według wynalazku na kiełkowanie nasion rzodkiewki.

Nasiona rzodkiewki umieszczono w wodzie zawierającej preparat benzo[1,2,3]tiadiazol-7-karboksylanian 3-[(1*R*,2*S*,5*R*)-(–)-mentoksymetylo]-1-nonyloimidazolu w stężeniu 1 mg/L oraz w wodzie (próba kontrolna). Po 2 dniach zbadano przyrost masy kiełków w celu sprawdzenia czy substancja wpływa korzystnie na kiełkowanie. W efekcie stosowania benzo[1,2,3]tiadiazol-7-karboksylanianu 3-[(1*R*,2*S*,5*R*)-(–)-mentoksymetylo]-1-nonyloimidazolu masa kiełków wzrosła o 5%, co oznacza, że benzo[1,2,3]tiadiazol-7-karboksylanian 3-[(1*R*,2*S*,5*R*)-(–)-mentoksymetylo]-1-nonyloimidazoliowy działa jako stymulator wzrostu, przyspieszając proces kiełkowania nasion.

Przykład 10

Określenie wpływu na stres biotyczny powodowany infekcją wirusową.

Rośliny tytoniu (*Nicotiana tabacum*) odm. Xanthi w stadium trzech rozwiniętych liści, dwukrotnie stosowano oprysk roztworem benzo[1,2,3]tiadiazol-7-karboksylanianu 3-[(1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-mentoksymetylo]-1-nonyloimidazoliowego o stężeniu 1 mg/L, w jednotygodniowych odstępach czasu. Kontrolę stanowiły rośliny tytoniu opryskiwane tylko wodą. Tydzień po drugim traktowaniu roślin preparatem, przeprowadzono mechaniczne zakażenie liści wirusem mozaiki tytoniu (*Tobacco mosaic virus*, TMV). Polegało ono na kilkukrotnym pocieraniu liści posypanych karborundem palcami maczanyymi w zawiesinie oczyszczonego wirusa o stężeniu ok. 2 µg/ml. Do oceny efektywności benzo[1,2,3]tiadiazol-7-karboksylanianu 3-[(1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-mentoksymetylo]-1-nonyloimidazoliowego w ochronie przed stresem biotycznym wykorzystano model TMV i tytoń odm. Xanthi charakteryzujący się interakcją w postaci zjawiska nadwrażliwości, czyli powstawania łatwo policzalnych plam nekrotycznych. Z porównania liczby plam na liściach roślin kontrolnych i traktowanych benzo[1,2,3]tiadiazol-7-karboksylanianem 3-[(1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-mentosymetylo]-1-nonyloimidazoliowym wynika, że opryskiwanie roślin tytoniu całkowicie ogranicza wpływ czynnika biotycznego – infekcji wirusowej – na roślinę (Fotografia 1).



Fotografia 1. Próbką badana – z lewej strony, próbka kontrolna – z prawej strony

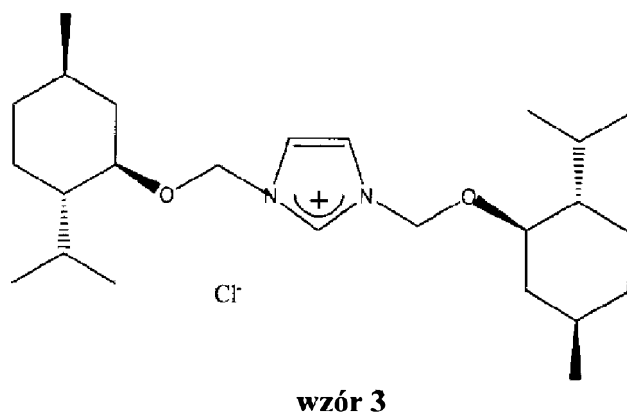
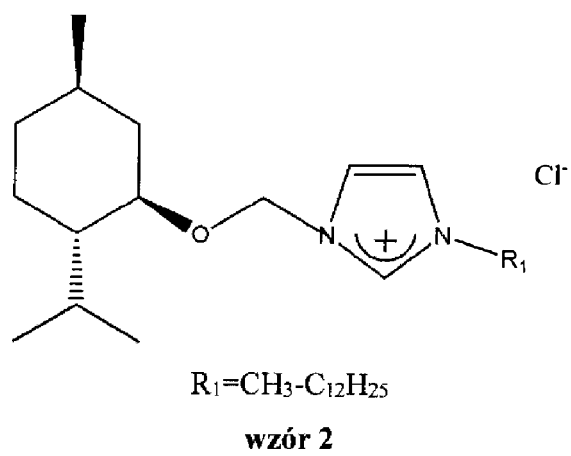
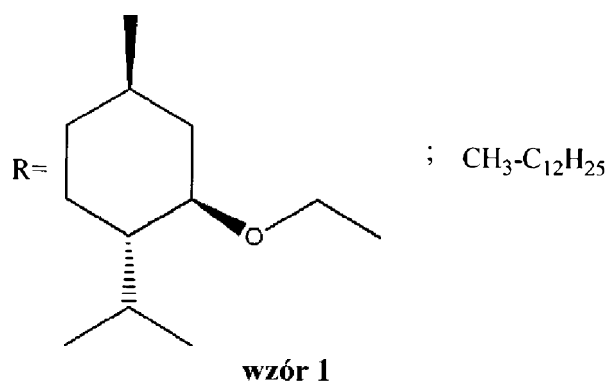
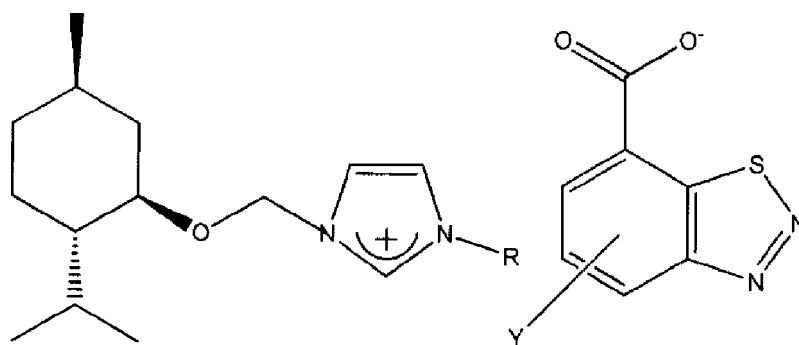
Zastrzeżenia patentowe

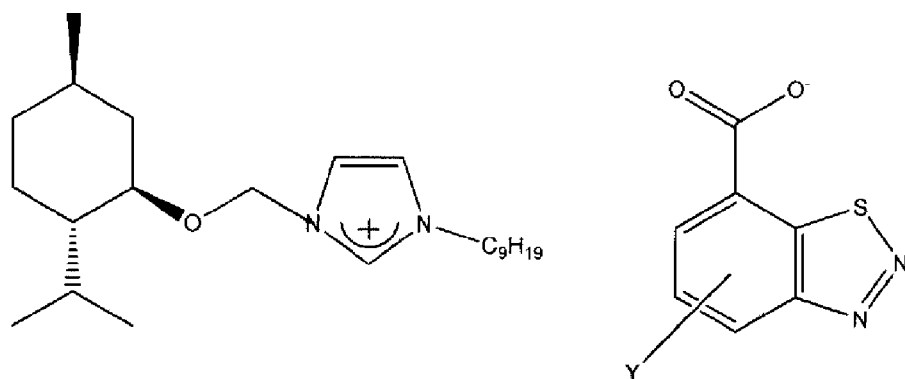
1. Terpenowe ciecze jonowe o wzorze ogólnym 1, zawierające w części kationowej grupę (1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-mentolu połączoną mostkiem metylenowym z atomem azotu typu pirolowego imidazolu w pozycji N-1 oraz grupę funkcyjną R połączoną mostkiem metylenowym z atomem azotu typu pirydynowego imidazolu w pozycji N-3, stanowiącą bądź łańcuch alkilowy zawierający od jednego do dwunastu atomów węgla bądź grupę (1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-mentolową, natomiast w części anionowej anion organiczny: benzo[1,2,3]tiadiazol-7-karboksylanowy, w którym Y oznacza atom wodoru, halogenek, grupę -SO₃H, grupę nitrową, grupę hydroksylową, grupę alkilową, grupę alkoksylową, grupę aryłową, grupę karboksylową lub grupę estrową.
2. Sposób wytwarzania terpenowych cieczy jonowych, o wzorze ogólnym 1, zawierających w części kationowej grupę (1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-mentolu połączoną mostkiem metylenowym z atomem azotu typu pirolowego imidazolu w pozycji N-1 grupę funkcyjną R połączoną mostkiem metylenowym z atomem azotu typu pirydynowego imidazolu w pozycji N-3, stanowiącą bądź łańcuch alkilowy zawierający od jednego do dwunastu atomów węgla bądź grupę (1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-mentolową, natomiast w części anionowej anion organiczny: benzo[1,2,3]tiadiazol-7-karboksylanowy, w którym Y oznacza atom wodoru, halogenek, grupę -SO₃H, grupę nitrową, grupę hydroksylową, grupę alkilową, grupę alkoksylową, grupę aryłową, grupę karboksylową lub grupę estrową, **znamienny tym**, że asymetryczny

chlorek 1-alkilo-3-[(1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-mento ksymetylo]imidazoliowy o wzorze 2, w którym R_1 oznacza łańcuch alkilowy zawierający od jednego do dwunastu atomów węgla lub symetryczny chlorek 1,3-di[(1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-mentoksymetylo]imidazoliowy o wzorze ogólnym 3, poddaje się reakcji wymiany z aktywną biologicznie solą metalu I i II grupy układu okresowego kwasu benzo[1,2,3]tiadiazol-7-karboksylanowego, w której Y oznacza atom wodoru, halogenek, grupę $-SO_3H$, grupę nitrową, grupę hydroksylową, grupę alkilową, grupę alkoksylową, grupę arylową, grupę karboksylową lub grupę estrową w temperaturze od 273 do 373 K, w obecności rozpuszczalnika organicznego lub w wodzie.

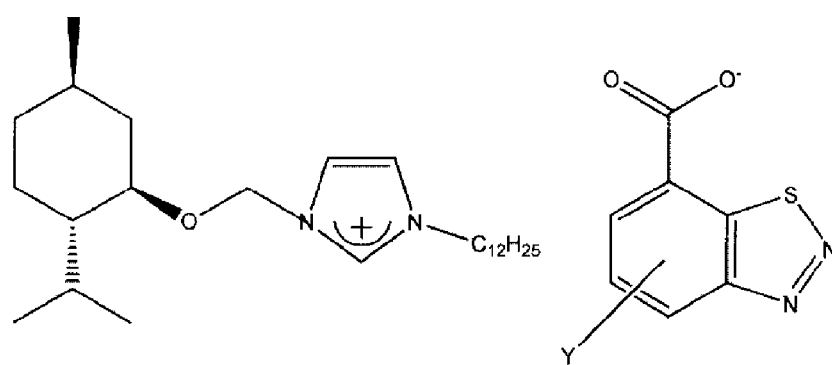
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że rozpuszczalnik organiczny wybrany jest z grupy obejmującej: octan etylu, chloroform, aceton, acetonitryl, THF – tetrahydrofuran, DMSO – dimetylosulfotlenek, DMF – dimetyloformamid, alkohole pierwszorzędowe i drugorzędowe o ilości atomów węgla od 1 do 3, toluen, eter dietylowy, heksan, heptan lub chlorek metylenu.
4. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że stosunek molowy chlorku asymetrycznego: 1-alkilo-3-[(1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-mentoksymetylo]imidazoliowego o wzorze 2, w którym R_1 oznacza łańcuch alkilowy zawierający od jednego do dwunastu atomów węgla lub symetrycznego: 1,3-di[(1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-mentoksymetylo]imidazoliowego o wzorze ogólnym 3, do aktywnej biologicznie soli metalu I i II grupy układu okresowego kwasu benzo[1,2,3]tiadiazol-7-karboksylanowego wynosi od 0,75 do 1,55.
5. Terpenowe ciecze jonowe o wzorze ogólnym 1, określone w zastrz. 1 do zastosowania jako stymulatory roślin lub regulatory wzrostu roślin.

Rysunki

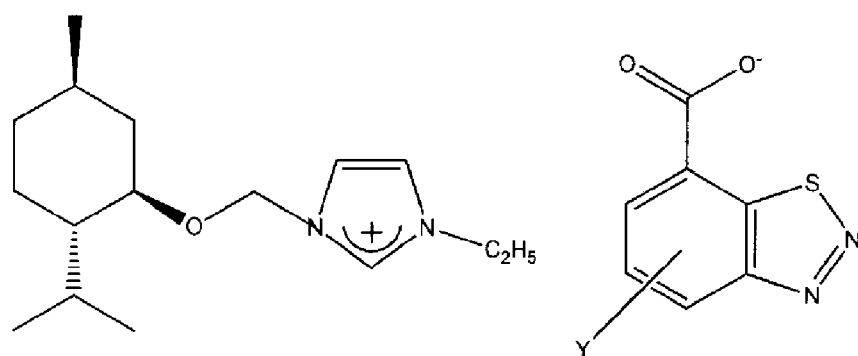




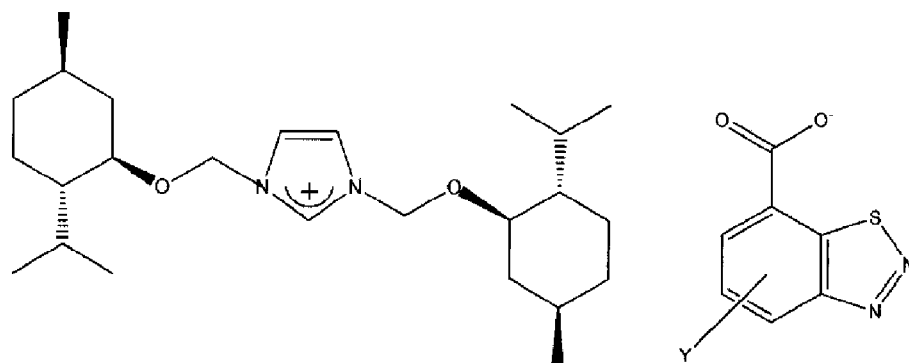
wzór 4



wzór 5



wzór 6



wzór 7