

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 244250 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **439333**

(22) Data zgłoszenia: **2021.10.26**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.05.02 BUP 18/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.12.27 WUP 52/2023**

(51) MKP:

C07D 487/08 (2006.01)

C07C 59/70 (2006.01)

A01N 33/12 (2006.01)

A01N 39/04 (2006.01)

A01P 13/00 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA POZNAŃSKA, Poznań, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

JULIUSZ PERNAK, Poznań, PL

ANNA TURGUŁA, Poznań, PL

KATARZYNA MARCINKOWSKA, Mosina, PL

TADEUSZ PRACZYK, Luboń, PL

(54) Tytuł:

Nowe ciecze jonowe składające się z kationu 1,4-dialkilo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu oraz anionów pochodzących od kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako herbicydy

PL 244250 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są nowe ciecze jonowe składające się z kationu 1,4-dialkilo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu oraz anionów pochodzących od kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako herbicydy.

Zielona chemia jest koncepcją, której jednym z głównych celów jest ograniczenie powstawania, modyfikacji i użycia substancji szkodliwych. Takie działanie pozwala na zmniejszenie zagrożenia dla zdrowia człowieka oraz środowiska. Aby spełnić to wymaganie należy dostosować projektowanie i prowadzenie procesów technologicznych, których nadrzędnym przeznaczeniem jest otrzymywanie substancji wykorzystywanych w wielu gałęziach przemysłu. Zamysł ten spełniają ciecze jonowe (ang. *Ionic Liquids*, ILs). Użycie ILs umożliwia zmniejszenie odpadów oraz ograniczenie wydatku energetycznego, gdyż proces syntezy tych związków zachodzi w niskich temperaturach z wysoką wydajnością i selektywnością. ILs charakteryzują się niską prężnością par, co oznacza, że w temperaturze pokojowej są nietlotne w odróżnieniu od wielu rozpuszczalników i substancji organicznych. Dodatkowo są to związki niepalne o wysokiej stabilności termicznej. Jednak najważniejszą zaletą ILs jest możliwość projektowania ich właściwości fizykochemicznych poprzez odpowiedni dobór kationu i anionu w strukturze, dzięki czemu związki te posiadają szerokie spektrum wykorzystania aplikacyjnego.

Ciecze jonowe, w konsekwencji doboru odpowiednich jonów, zostały podzielone na trzy generacje, co przedstawiono w 2007 roku w publikacji: W. L. Hough, M. Smiglak, W. H. Rodriguez, R. P. Swatloski, S. K. Spear, D. T. Daly, J. Pernak, J. E. Grisel, R. D. Carliss, M. D. Soutullo, J. H. Jr. Davis, R. D. Rogers, *New J. Chem.*, 2007, 31, 1429–1436. ILs, które wykazują zaprojektowaną aktywność biologiczną oraz określone parametry fizykochemiczne, możemy zaliczyć do trzeciej generacji. W skład tej generacji wchodzi między innymi herbicydowe ciecze jonowe (ang. *Herbicidal Ionic Liquids*, HILs), które wykazują aktywność chwastobójczą wobec pospolitych chwastów, występujących w uprawach rolnych. HILs zazwyczaj posiadają w swojej strukturze anion, pochodzący od kwasu herbicydowego, nadający substancji właściwości biologiczne. Istotną rolę odgrywa w strukturze cieczy jonowej również kation, wpływający na właściwości fizykochemiczne związku. W literaturze naukowej opisano pozytywny wpływ kationu bicyklicznego w strukturze cieczy jonowych, będącego alkilową pochodną 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu (DABCO), na właściwości tych związków tj. aktywność powierzchniowa czy rozpuszczalność, co zostało przedstawione w publikacjach:

A. Turguła, K. Materna, D. Gwiazdowska, F. Walkiewicz, K. Marcinkowska, J. Pernak, *New J. Chem.*, 2019, 43, 4477–4488 i A. Turguła, K. Stęsik, K. Materna, T. Klejdysz, T. Praczyk, J. Pernak, *RSC Adv.*, 2020, 10, 8653–8663.

W niniejszej pracy opisano podwojenie substancji herbicydowej w strukturze związku przez zastosowanie dialkilojowej pochodnej DABCO jako kationu zawierającego dwa dodatnio naładowane atomy centralne i odpowiednio dwóch anionów pochodzących od kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego. Nowe związki wykazują bardzo dobrą aktywność herbicydową, mimo zastosowania mniejszej dawki środka ochrony roślin, w porównaniu do preparatów komercyjnych.

Przykładami nowych cieczy jonowych z kationem 1,4-dialkilo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu, **o wzorze ogólnym 1**, i anionami 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowymi, **o wzorze ogólnym 2**, są związki:

- di(4-chloro-2-metylofenoksyoctan) 1,4-dibutylo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu,
- di(4-chloro-2-metylofenoksyoctan) 1,4-diheksylo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu,
- di(4-chloro-2-metylofenoksyoctan) 1,4-dioktylo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu,
- di(4-chloro-2-metylofenoksyoctan) 1,4-didecylo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu,
- di(4-chloro-2-metylofenoksyoctan) 1,4-didodecylo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu,
- di(4-chloro-2-metylofenoksyoctan) 1,4-diteradecylo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu,
- di(4-chloro-2-metylofenoksyoctan) 1,4-diheksadecylo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu,
- di(4-chloro-2-metylofenoksyoctan) 1,4-dioktadecylo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu.

Istotą wynalazku są nowe ciecze jonowe, z kationem 1,4-dialkilo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu zawierającym w podstawieniach alkilowych parzystą ilość atomów węgla – od 4 do 18, o wzorze ogólnym 1, w którym A⁻ oznacza anion kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego o wzorze 2.

Sposób ich otrzymywania polega na tym, że dibromek 1,4-dialkilo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu, o wzorze ogólnym 3 rozpuszcza się w metanolu i miesza się z roztworem metanolem wodortlenku potasu, w stosunku molowym dibromek 1,4-dialkilo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu do wodoro-

tlenku potasu: 1:2, w temperaturze pokojowej, w czasie od 60 do 180 minut, korzystnie 60 minut, następnie mieszaninę reakcyjną zobojętnia się roztworem metanolem kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego w stosunku molowym diwodorotlenek 1,4-dialkilo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu do kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego: 1:2, przy czym reakcję prowadzi się w metanolu w temperaturze 20°C, w czasie od 60 do 120 minut, korzystnie przez 120 minut, po czym rozpuszczalnik odparowuje się pod obniżonym ciśnieniem, a następnie otrzymany produkt rozpuszcza się w acetonie lub mieszaninie aceton-metanol w stosunku objętościowym 50:1, 20:1 lub 4:1 (v/v) w temperaturze od 30 do 50°C, korzystnie 50°C, po czym oddziela się powstały osad, dalej odparowuje rozpuszczalnik, a pozostałość suszy pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze od 60 do 65°C, korzystnie 65°C.

Zastosowanie nowych cieczy jonowych z kationem 1,4-dialkilo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu zawierającym w podstawieniach alkilowych parzystą ilość atomów węgla – od 4 do 18, o wzorze ogólnym 1, w którym A⁻ oznacza anion kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego o wzorze 2 jako herbicydy.

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

- otrzymano nowe ciecze jonowe z kationem pochodzącym od 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu i anionami będącymi pochodną kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego,
- opisane ciecze jonowe otrzymuje się w temperaturze otoczenia, co pozwala na redukcję wydatków energetycznych,
- ciecze jonowe można w prosty sposób oczyścić stosując odpowiednią mieszaninę dostępnych rozpuszczalników,
- otrzymane ciecze jonowe charakteryzują się niską rozpuszczalnością w wodzie, co zmniejsza ryzyko mobilności do gleby i wód gruntowych,
- opracowana metodyka syntezy związków umożliwia otrzymanie opisanych produktów z wysoką wydajnością,
- otrzymane ciecze jonowe charakteryzują się stabilnością termiczną w szerokim zakresie temperatur,
- produkty syntez wykazują aktywność herbicydową wobec wybranych pospolitych chwastów obecnych w uprawach rolnych,
- otrzymane ciecze jonowe mają zastosowanie jako nowe środki ochrony roślin.

Sposób otrzymywania cieczy jonowych z kationem 1,4-dialkilo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu i anionami pochodzącym od kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego, charakteryzujących wynalazek, opisują poniższe przykłady:

Przykład 1

Sposób otrzymywania

di(4-chloro-2-metylofenoksyoctanu) 1,4-dibutylo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu

W kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne umieszczono 1,93 g (0,005 mola) dibromku 1,4-dibutylo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu rozpuszczonego w 20 ml metanolu. Następnie dodano 0,56 g (0,01 mola) wodorotlenku potasu rozpuszczonego uprzednio w 30 ml metanolu. Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przez 180 minut. Tak przygotowany roztwór diwodorotlenku czwartorzędowego zobojętniono dodając porcjami 2,01 g (0,01 mola) kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego rozpuszczonego w 25 ml metanolu. Przebieg reakcji zobojętniania kontrolowano przy użyciu papierków wskaźnikowych. Reakcję prowadzono w temperaturze 20°C przez 90 minut. Rozpuszczalnik odparowano pod obniżonym ciśnieniem. Następnie do otrzymanego związku dodano 50 ml acetonu, dalej ogrzano do temperatury 40°C i odsączono próżniowo wytrącony osad soli nieorganicznej. Rozpuszczalnik odparowano pod obniżonym ciśnieniem, a uzyskany produkt poddano suszeniu pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 60°C.

Wydajność reakcji wyniosła 98%.

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

¹H NMR (Metanol-d₄) δ ppm = 0,98 (t, 6H); 1,40 (m, 4H); 1,75 (m, 4H); 2,25 (s, 6H); 3,50 (m, 4H); 3,97 (s, 12H); 4,39 (s, 4H); 6,74 (d, 2H); 7,06 (dd, 2H); 7,10 (d, 2H).

¹³C NMR (Metanol-d₄) δ ppm = 14,1[2C]; 16,4[2C]; 20,6[2C]; 24,6 [2C]; 52,3[6C]; 66,0[2C]; 68,8[2C]; 113,6 [2C]; 126,0[2C]; 127,2[2C]; 130,2[2C]; 131,3[2G]; 157,2[2C]; 176,3[2C].

Analiza elementarna CHN dla C₃₂H₄₆Cl₂N₂O₆ (M_{mol} = 625,62 g/mol): wartości obliczone (%): C = 61,43; H = 7,41; N = 4,48; wartości zmierzone (%): C = 61,15; H = 7,20; N = 4,58.

Struktura i czystość otrzymanej cieczy jonowej została potwierdzona na podstawie otrzymanych wyników.

Przykład 2

Sposób otrzymywania

di(4-chloro-2-metylofenoksyoctan) 1,4-diheksylo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu

W kolbie zaopatrzonej w mieszkadło magnetyczne umieszczono 2,21 g (0,005 mola) dibromku 1,4-diheksylo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu rozpuszczonego w 20 ml metanolu. Następnie dodano 0,56 g (0,01 mola) wodorotlenku potasu rozpuszczonego uprzednio w 20 ml metanolu. Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przez 60 minut. Mieszaninę zawierającą diwodorotlenek 1,4-diheksylo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu zobojętniono przy użyciu 2,01 g (0,01 mola) kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego rozpuszczonego w 30 ml metanolu. Reakcję prowadzono w temperaturze 20°C przez 120 minut.

Rozpuszczalnik odparowano za pomocą wyparki próżniowej. Następnie do otrzymanego związku dodano 50 ml acetonu, ogrzano do temperatury 50°C i odsączono osad soli nieorganicznej. Rozpuszczalnik odparowano pod obniżonym ciśnieniem, a uzyskany produkt poddano suszeniu w suszarce pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 65°C.

Uzyskano produkt z wydajnością 96%.

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

^1H NMR (Metanol- d_4) δ ppm = 0,92 (t, 6H); 1,36 (m, 12H); 1,77 (m, 4H); 2,25 (s, 6H); 3,50 (m, 4H); 3,97 (s, 12H); 4,42 (s, 4H); 6,73 (d, 2H); 7,07 (dd, 2H); 7,11 (d, 2H).

^{13}C NMR (Metanol- d_4) δ ppm = 14,3[2C]; 16,6[2C]; 23,1[2C]; 23,5[2C]; 26,7[2C]; 32,4[2C]; 52,4[6C]; 66,1[2C]; 68,9[2C]; 113,6[2C]; 126,0[2C]; 127,3[2C]; 130,1[2C]; 131,3[2C]; 157,1[2C]; 176,3[2C].

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_6$ ($M_{\text{mol}} = 681,73$ g/mol): wartości obliczone (%): C = 63,43; H = 7,98; N = 4,11; wartości zmierzone (%): C = 63,60; H = 7,69; N = 4,02.

Wyniki te umożliwiają potwierdzenie struktury oraz czystości uzyskanego związku.

Przykład 3

Sposób otrzymywania

di(4-chloro-2-metylofenoksyoctan) 1,4-dioktylo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu

W kolbie zaopatrzonej w mieszkadło magnetyczne rozpuszczono 2,49 g (0,005 mola) dibromku 1,4-dioktylo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu w 30 ml metanolu. Kolejno dodano 0,56 g (0,01 mola) wodorotlenku potasu rozpuszczonego w 30 ml metanolu. Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przez 180 minut. Otrzymaną mieszaninę zobojętniono przy użyciu 2,01 g (0,01 mola) kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego rozpuszczonego w 30 ml metanolu. Reakcję prowadzono w temperaturze 20°C przez 90 minut. Rozpuszczalnik odparowano pod obniżonym ciśnieniem. Do kolby z produktem po odparowaniu rozpuszczalnika dodano 50 ml acetonu, ogrzano do temperatury 50°C. Wytrącone nieorganiczne zanieczyszczenia oddzielono za pomocą sączenia próżniowego. W dalszej kolejności odparowano rozpuszczalnik, a uzyskany produkt suszono pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 60°C.

Uzyskano produkt z wydajnością 96%.

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

^1H NMR (Metanol- d_4) δ ppm = 0,90 (t, 6H); 1,30 (m, 20H); 1,74 (m, 4H); 2,25 (s, 6H); 3,50 (m, 4H); 3,97 (s, 12H); 4,40 (s, 4H); 6,74 (d, 2H); 7,09 (dd, 2H); 7,11 (d, 2H).

^{13}C NMR (Metanol- d_4) δ ppm = 14,4[2C]; 16,5[2C]; 22,9[2C]; 23,6[2C]; 27,4[4C]; 30,1[2C]; 32,7[2C]; 52,2[6C]; 66,1[2C]; 69,0[2C]; 113,6[2C]; 126,0[2C]; 127,2[2C]; 130,1[2C]; 131,2[2C]; 157,2[2C]; 176,2[2C].

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{40}\text{H}_{62}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_6$ ($M_{\text{mol}} = 737,84$ g/mol): wartości obliczone (%): C = 65,11; H = 8,47; N = 3,80; wartości zmierzone (%): C = 64,98; H = 8,69; N = 3,72.

Przykład 4

Sposób otrzymywania

di(4-chloro-2-metylofenoksyoctan) 1,4-didecylo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu

W kolbie zaopatrzonej w mieszkadło magnetyczne rozpuszczono 2,77 g (0,005 mola) dibromku 1,4-didecylo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu w 30 ml metanolu. Następnie dodano 0,56 g (0,01 mola)

wodorotlenku potasu rozpuszczonego w 20 ml metanolu. Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przez 120 minut. Uzyskany osad oddzielono podczas sączenia próżniowego. Roztwór zobojętniono przy użyciu 2,01 g (0,01 mola) kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego rozpuszczonego w 30 ml metanolu, kontrolując przebieg reakcji zobojętnienia przy użyciu papierków wskaźnikowych. Etap ten przebiegał w temperaturze 20°C przez 120 minut. Rozpuszczalnik odparowano pod obniżonym ciśnieniem. Otrzymany związek oczyszczono acetonem w temperaturze 50°C. Ponownie przesączono mieszaninę przez lejek z sączkiem karbowanym. Mieszaninę rozpuszczalników odparowano przy użyciu wyparki rotacyjnej, a następnie produkt suszono pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 65°C.

Uzyskano produkt z wydajnością 99%.

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); 1,73(m, 4H); 2,25 (s, 6H); 3,50 (m, 4H); 3,97 (s, 12H); 4,39 (s, 4H); 6,75 (d, 2H); 7,09 (dd, 2H); 7,10 (d, 2H).

^{13}C NMR (Metanol- d_4) δ ppm = 14,6[2C]; 16,7[2C]; 22,9[2C]; 23,8[2C]; 27,4[4C]; 30,2[2C]; 30,3[2C]; 30,6[4C]; 33,0[2C]; 52,1[6C]; 66,1[2C]; 69,0[2C]; 113,6[2C]; 125,9[2C]; 127,2[2C]; 130,2[2C]; 131,2[2C]; 157,2 [2C]; 176,3[2C].

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{44}\text{H}_{70}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_6$ ($M_{\text{mol}} = 793,95$ g/mol): wartości obliczone [%]: C = 66,56; H = 8,89; N = 3,53; wartości zmierzone (%): C = 66,28; H = 8,99; N = 3,42.

Wyniki te potwierdzają powstanie oraz czystość uzyskanej cieczy jonowej.

Przykład 5

Sposób otrzymywania di(4-chloro-2-metylofenoksyoctan) 1,4-didodecylo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu.

W kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne rozpuszczono 3,05 g (0,005 mola) dibromku 1,4-didodecylo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu w 30 ml metanolu. Następnie dodano 0,56 g (0,01 mola) wodorotlenku potasu rozpuszczonego w 25 ml metanolu. Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przez 120 minut. Uzyskany roztwór zobojętniono przy użyciu 2,01 g (0,01 mola) kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego rozpuszczonego w 25 ml metanolu, kontrolując stężenie jonów wodorowych w roztworze papierkami uniwersalnymi. Reakcję prowadzono w temperaturze 20°C przez 120 minut. Rozpuszczalnik odparowano pod obniżonym ciśnieniem otrzymując ciecz jonową zanieczyszczoną solą nieorganiczną. Następnie do kolby dodano mieszaninę aceton-metanol w stosunku 50:1 (v/v), a całość ogrzano do temperatury 30°C. Osad soli nieorganicznej oddzielono za pomocą sączenia grawitacyjnego na lejku z sączkiem karbowanym. Mieszaninę rozpuszczalników usunięto używając wyparki próżniowej, a otrzymany produkt suszono pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 65°C.

Uzyskano produkt w postaci cieczy o wysokiej lepkości z wydajnością 96%.

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

^1H NMR (Metanol- d_4) δ ppm = 0,89 (t, 6H); 1,28 (m, 36H); 1,74(m, 4H); 2,25 (s, 6H); 3,52 (m, 4H); 3,96 (s, 12H); 4,39 (s, 4M); 6,75 (d, 2H); 7,08 (dd, 2H); 7,10 (d, 2H).

^{13}C NMR (Metanol- d_4) δ ppm = 14,5[2C]; 16,5[2C]; 22,7[2C]; 23,8(2C); 27,4[2C]; 27,5[2C]; 30,2[2C]; 30,5[2C]; 30,6[2C]; 30,7[4C]; 33,1[2C]; 52,2[6C]; 66,2[2C]; 68,9[2C]; 113,6[2C]; 125,9[2C]; 127,2[2C]; 130,2[2C]; 131,2[2C]; 157,2[2C]; 176,2[2C].

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{48}\text{H}_{78}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_6$ ($M_{\text{mol}} = 850,06$ g/mol): wartości obliczone (%): C = 67,82; H = 9,25; N = 3,30; wartości zmierzone (%): C = 67,74; H = 9,19; N = 3,12.

Otrzymane wartości pozwalają stwierdzić, iż *uzyskano di(4-chloro-2-metylofenoksyoctan) 1,4-didodecylo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu.*

Przykład 6

Sposób otrzymywania

di(4-chloro-2-metylofenoksyoctan) 1,4-diteradecylo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu

W kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne rozpuszczono w 50 ml metanolu 3,33 g (0,005 mola) dibromku 1,4-diteradecylo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu, po czym dodano 0,56 (0,01 mola) wodorotlenku potasu rozpuszczonego uprzednio w 20 ml metanolu. Reakcję prowadzono przez 60 minut w temperaturze pokojowej. Uzyskany roztwór zobojętniono przy użyciu 2,01 g (0,01 mola) kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego rozpuszczonego w 30 ml metanolu. Reakcję prowadzono w temperaturze 20°C przez 120 minut. Rozpuszczalnik odparowano pod obniżonym ciśnieniem, a do otrzymanego produktu dodano mieszaninę aceton-metanol, w celu oczyszczenia, w stosunku 20:1 (v/v)

i ogrzano kolbę do temperatury 30°C. Wytrącone zanieczyszczenia usunięto podczas sączenia grawitacyjnego. Mieszaninę rozpuszczalników odparowano pod obniżonym ciśnieniem, a otrzymany produkt suszono pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 65°C.

Uzyskano produkt z wydajnością 98%.

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

^1H NMR (Metanol- d_4) δ ppm = 0,89 (t, 6H); 1,30 (m, 44H); 1,79 (m, 4H); 2,25 (s, 6H); 3,50 (m, 4H); 3,97 (s, 12H); 4,41 (s, 4H); 6,73 (d, 2H); 7,06 (dd, 2H); 7,10 (d, 2H).

^{13}C NMR (Metanol- d_4) δ ppm = 14,6 [2C]; 16,6 [2C]; 23,1 [2C]; 23,8 [2C]; 27,2 [2C]; 30,2 [2C]; 30,5 [2C]; 30,6 [2C]; 30,7 [2C]; 30,8 [2C]; 30,8 [3C]; 30,8 [3C]; 33,1 [2C]; 52,2 [6C]; 66,0 [2C]; 69,0 [2C]; 113,5 [2C]; 126,0 [2C]; 127,3 [2C]; 130,1 [2C]; 131,3 [2C]; 157,1 [2C]; 176,4 [2C].

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{52}\text{H}_{86}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_6$ ($M_{\text{mol}} = 906,17$ g/mol): wartości obliczone (%): C = 68,92; H = 9,57; N = 3,09; wartości zmierzone (%): C = 69,00; H = 9,69; N = 3,02.

Wyniki potwierdzają strukturę uzyskanej cieczy jonowej.

Przykład 7

Sposób otrzymywania di(4-chloro-2-metylofenoksyoctan) 1,4-diheksadecylo-1,4-diozoniabicyklo[2.2.2]oktanu.

W kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne rozpuszczono 3,61 g (0,005 mola) dibromku 1-heksadecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu w 100 ml metanolu. Dalej dodano 0,56 g (0,01 mola) wodorotlenku potasu rozpuszczonego w 30 ml metanolu. Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przez 60 minut. Uzyskany roztwór zobojętniono przy użyciu 2,01 g (0,01 mola) kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego rozpuszczonego w 25 ml metanolu. Przebieg reakcji zobojętniania kontrolowano przy pomocy papierków wskaźnikowych. Reakcję prowadzono w temperaturze 20°C przez 60 minut. Następnie odparowano rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem. Do uzyskanego produktu dodano mieszaninę rozpuszczalników aceton-metanol w stosunku 20:1 (v/v), którą ogrzano do temperatury 40°C. Powstały osad usunięto z mieszaniny reakcyjnej podczas sączenia grawitacyjnego. Rozpuszczalniki odparowano na rotacyjnej wyparce próżniowej, a otrzymany związek suszono pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 60°C.

Uzyskano produkt z wydajnością 98%.

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

^1H NMR (Metanol- d_4) δ ppm = 0,89 (t, 6H); 1,27 (m, 52H); 1,72 (m, 4H); 2,25 (s, 6H); 3,45 (m, 4H); 3,93 (s, 12H); 4,40 (s, 4H); 6,74 (d, 2H); 7,08 (dd, 2H); 7,10 (d, 2H).

^{13}C NMR (Metanol- d_4) δ ppm = 14,6[2C]; 16,6[2C]; 22,8[2C]; 23,9[2C]; 27,5[4C]; 30,3[2C]; 30,5[2C]; 30,6[2C]; 30,7[2C]; 30,8[10C]; 33,1[2C]; 52,2[6C]; 66,2[2C]; 69,0[2C]; 113,6[2C]; 125,9[2C]; 127,2[2C]; 130,2[2C]; 131,2[2C]; 157,2[2C]; 176,2[2C].

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{56}\text{H}_{94}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_6$ ($M_{\text{mol}} = 962,28$ g/mol): wartości obliczone (%): C = 69,90; H = 9,85; N = 2,91; wartości zmierzone (%): C = 69,78; H = 9,79; N = 3,00.

Wyniki te potwierdzają czystość otrzymanego związku.

Przykład 8

Sposób otrzymywania di(4-chloro-2-metylofenoksyoctan) 1,4-dioktadecylo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu

W kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne rozpuszczono 3,89 g (0,005 mola) dibromku 1,4-dioktadecylo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu w 100 ml metanolu. Dalej dodano 0,56 g (0,01 mola) wodorotlenku potasu rozpuszczonego w 25 ml metanolu. Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przez 60 minut. Otrzymaną mieszaninę zobojętniono porcjami przy użyciu 2,01 g (0,01 mola) kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego rozpuszczonego w 30 ml metanolu, a odczyn mieszaniny kontrolowano z wykorzystaniem papierków uniwersalnych. Reakcję prowadzono w temperaturze 20°C przez 60 minut. Rozpuszczalnik odparowano pod obniżonym ciśnieniem. Produkt pozostały po odparowaniu rozpuszczalnika zalano mieszaniną aceton-metanol w stosunku 4:1 (v/v), a następnie całość podgrzano do temperatury 50°C. Wytrącony osad oddzielono przy pomocy sączenia grawitacyjnego. Następnie odparowano rozpuszczalniki, a uzyskany produkt suszono pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 65°C.

Uzyskano produkt w postaci cieczy o wysokiej lepkości z wydajnością 96%.

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

^1H NMR (Metanol- d_4) δ ppm = 0,89 (t, 6H); 1,27 (m, 60H); 1,73 (m, 4H); 2,25 (s, 6H); 3,45 (m, 4H); 3,93 (s, 12H); 4,40 (s, 4H); 6,72 (d, 2H); 7,06 (dd, 2H); 7,08 (d, 2H).

^{13}C NMR (Metanol- d_4) δ ppm = 14,6[2C]; 16,7[2C]; 23,1[2C]; 23,8[2C]; 27,2[4C]; 30,3[2C]; 30,6[4C]; 30,7[2C]; 30,8[2C]; 30,9[12C]; 33,2[2C]; 52,2[6C]; 66,0[2C]; 69,0[2C]; 113,5[2C]; 126,0[2C]; 127,3[2C]; 130,1[2C]; 131,2[2C]; 157,1[2C]; 176,4[2C].

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{60}\text{H}_{102}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_6$ ($M_{\text{mol}} = 1018,39$ g/mol):

wartości obliczone (%): C = 70,77; H = 10,10; N = 2,75; wartości zmierzone (%): C = 70,29; H = 9,94; N = 3,03.

Przykład zastosowania

Aktywność biologiczna wobec chwastów

Ciecze jonowe rozpuszczono w układzie woda : izopropanol w stosunku objętościowym 1:1, w ilości odpowiadającej 400 g anionu 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowego (MCPA) w przeliczeniu na 1 ha. Jako środki porównawcze zastosowano komercyjny herbicyd zawierający MCPA (300 g w 1 litrze preparatu) w analogicznej dawce jak badane związki.

Nasiona roślin testowych (chaber bławatek, komosa biała, rzepak ozimy) wysiano do doniczek napełnionych glebą na głębokość równą 1 cm i umieszczono w szklarni w celu zapewnienia optymalnych warunków dla wzrostu roślin (temperatura: $20 \pm 2^\circ\text{C}$, wilgotność powietrza: 60%, czas oświetlania: 16 godzin na dobę). Po wytworzeniu liścieni dokonano przerywki, pozostawiając po 4 rośliny w każdej doniczce. Zabieg wykonano w fazie 4 liści roślin (BBCH 14) za pomocą opryskiwacza kabinowego wyposażonego w rozpylacze TeeJet 110/02. Opryskiwacz przemieszczał się nad roślinami ze stałą prędkością 3,1 m/s. Odległość rozpylacza od wierzchołków roślin wynosiła 40 cm, ciśnienie cieczy w rozpylaczu wynosiło 0,2 MPa, a wydatek cieczy w przeliczeniu na 1 ha wynosił 200 dm^3 .

Po upływie 2 tygodni od zabiegu, rośliny ścięto tuż nad glebą i określono ich masę z dokładnością do 0,01 g, oddzielnie dla każdej doniczki. Badanie wykonano w 4 powtórzeniach w układzie całkowicie zrandomizowanym. Na podstawie uzyskanych pomiarów obliczono redukcję świeżej masy roślin w porównaniu do kontroli (rośliny nieopryskiwane). Wyniki z badań zaprezentowano w Tabeli 1.

Badane herbicydowe ciecze jonowe wykazują wysoką skuteczność działania przy niższej dawce substancji czynnej (MCPA) o 500 g/ha w stosunku do dawki rekomendowanej (900 g/ha). Długość podstawnika alifatycznego w kationie nie miała wpływu na działanie związków wobec komosy białej i chabra bławatka. Jednakże miało to znaczenie w przypadku badań wobec rzepaku ozimego. Ciecze jonowe zawierające łańcuchy dłuższe niż 14 węgli wykazały wyższą redukcję świeżej masy. W tym przypadku uzyskano lepszą skuteczność nawet o ok. 36% w porównaniu z zastosowanym komercyjnym herbicydem zawierającym MCPA.

Tabela 1. Redukcja świeżej masy roślin po zastosowaniu cieczy jonowych z kationem 1,4-dialkilo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu i anionami pochodzącymi od kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego.

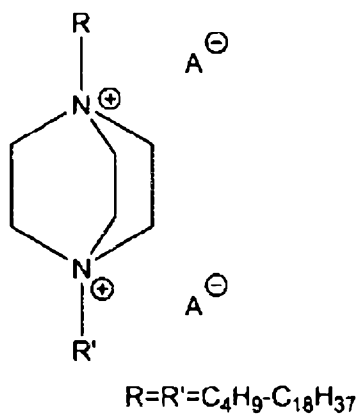
Nr	Nazwa środka	Skuteczność [%]		
		Chaber bławatek	Rzepak ozimy	Komosa biała
1	di(4-chloro-2-metylofenoksyoctan) 1,4-dibutylo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu	91,0	88,8	98,5
2	di(4-chloro-2-metylofenoksyoctan) 1,4-diheksylo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu	89,9	75,8	98,7
3	di(4-chloro-2-metylofenoksyoctan) 1,4-dioktylo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu	93,4	75,2	98,3
4	di(4-chloro-2-metylofenoksyoctan) 1,4-didecylo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu	93,8	93,2	97,4
5	di(4-chloro-2-metylofenoksyoctan) 1,4-didodecylo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu	90,3	85,0	98,0
6	di(4-chloro-2-metylofenoksyoctan) 1,4-diteradecylo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu	92,7	98,0	98,9
7	di(4-chloro-2-metylofenoksyoctan) 1,4-diheksadecylo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu	92,7	97,1	98,9
8	di(4-chloro-2-metylofenoksyoctan) 1,4-dioktadecylo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu	93,4	97,3	98,3
9	komercyjny herbicyd zawierający MCPA*	89,5	62,2	94,8

*Badane związki i preparat komercyjny zastosowano w mniejszej dawce niż dawka zalecana (400g/ha)

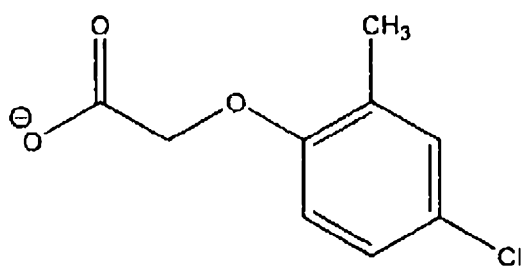
Zastrzeżenia patentowe

1. Nowe cieczy jonowe, z kationem 1,4-dialkilo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu zawierającym w podstawieniach alkilowych parzystą ilość atomów węgla – od 4 do 18, o wzorze ogólnym 1, w którym A oznacza anion kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego o wzorze 2.
2. Sposób otrzymywania nowych cieczy jonowych, z kationem bicyklicznym określonych zastrzeżeniem 1, **znamienny tym**, że dibromek 1,4-dialkilo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu, o wzorze ogólnym 3 rozpuszcza się w metanolu i miesza się z roztworem metanolowym wodorotlenku potasu, w stosunku molowym dibromek 1,4-dialkilo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu do wodorotlenku potasu: 1:2, w temperaturze pokojowej, w czasie od 60 do 180 minut, korzystnie 60 minut, następnie mieszaninę reakcyjną zobojętnia się roztworem metanolowym kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego w stosunku molowym diwodorotlenek 1,4-dialkilo-1,4-diazoniabicyklo[2.2.2]oktanu do kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego: 1:2, przy czym reakcję prowadzi się w metanolu w temperaturze 20°C, w czasie od 60 do 120 minut, korzystnie przez 120 minut, po czym rozpuszczalnik odparowuje się pod obniżonym ciśnieniem, a następnie otrzymany produkt rozpuszcza się w acetonie lub mieszaninie aceton-metanol w stosunku objętościowym 50:1, 20:1 lub 4:1 (v/v) w temperaturze od 30 do 50°C, korzystnie 50°C, po czym oddziela się powstały osad, dalej odparowuje rozpuszczalnik, a pozostałość suszy pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze od 60 do 65°C, korzystnie 65°C.
3. Zastosowanie nowych cieczy jonowych określonych zastrzeżeniem 1, jako herbicydy.
4. Zastosowanie według zastrz. 3, **znamiennie tym**, że cieczy jonowe stosuje się w postaci czystej.
5. Zastosowanie według zastrz. 3, **znamiennie tym**, że cieczy jonowe stosuje się w postaci roztworu wodno-metanolowego, wodno-etanolowego lub wodno-propan-2-olowego o stężeniu co najmniej 0,05%.
6. Zastosowanie według zastrz. 3, **znamiennie tym**, że cieczy jonowe stosuje się w postaci roztworu metanolowego, etanolowego lub propan-2-olowego o stężeniu co najmniej 0,05%.

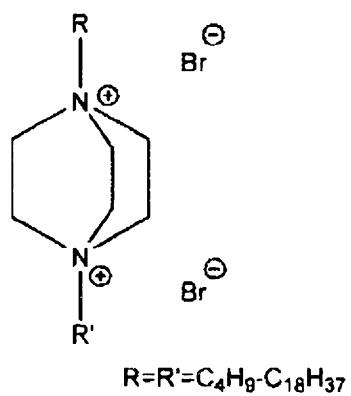
Rysunki



Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3