

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **238748**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **424461**

(22) Data zgłoszenia: **01.02.2018**

(51) Int.Cl.

C07D 213/20 (2006.01)
C07D 295/037 (2006.01)
C07C 211/62 (2006.01)
C07C 211/63 (2006.01)
C07C 303/32 (2006.01)
C07C 309/17 (2006.01)
C07C 215/12 (2006.01)
C07C 229/12 (2006.01)
C07C 229/22 (2006.01)
A01N 33/12 (2006.01)
A01N 43/40 (2006.01)
A01N 43/84 (2006.01)

(54) **Czwartorzędowe sole amoniowe z anionem
1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonianowym**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

12.08.2019 BUP 17/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

27.09.2021 WUP 26/21

(73) Uprawniony z patentu:

**PRZEDSIĘBIORSTWO PRODUKCYJNO-
-CONSULTINGOWE ADOB SPÓŁKA
Z OGRANICZONĄ ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ
SPÓŁKA JAWNA, Poznań, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

JULIUSZ PERNAK, Poznań, PL
TOMASZ RZEMIENIECKI, Szczecinek, PL
DAMIAN KACZMAREK, Izabelin, PL
KATARZYNA MARCINKOWSKA, Mosina, PL
ADAM NAWROCKI, Poznań, PL
KAMIL CIARKA, Włocławek, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Jadwiga Sitkowska

PL 238748 B1

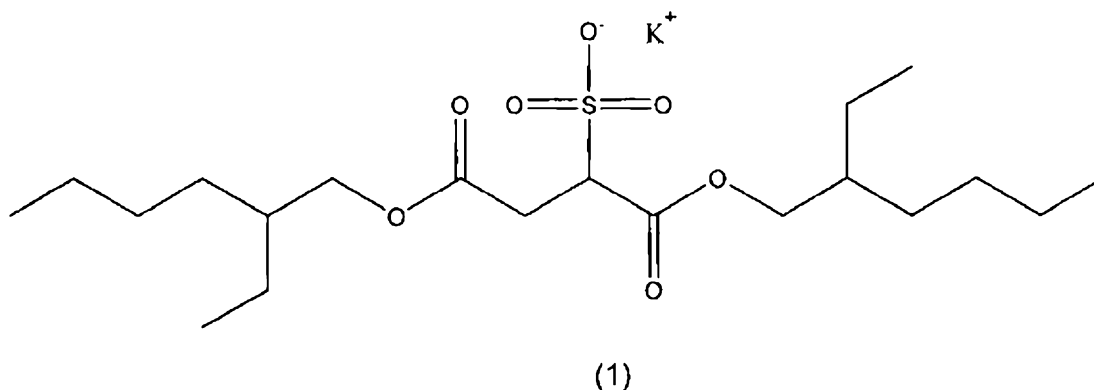
Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są związki zawierające anion 1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonianowy oraz czwartorzędowy kation amoniowy, będące cieczami jonowymi o działaniu powierzchniowo czynnym i mające zastosowanie jako adiuwanty dla środków o działaniu herbicydowym. Wynalazek dotyczy także sposobu ich wytwarzania oraz ich zastosowania jako adiuwantów do środków herbicydowych w zwalczaniu chwastów.

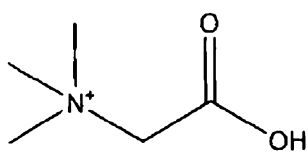
Standardowo do cieczy użytkowych roboczych środków ochrony roślin, w tym herbicydów, zarówno doglebowych jak i dolistnych, dodawane są adiuwanty. Adiuwanty to substancje chemiczne pochodzenia organicznego lub nieorganicznego mające na celu poprawę aktywności środków ochrony roślin i przezwyciężenia czynników, które ograniczają ich skuteczne działanie. Substancje te w sposób bezpośredni lub pośredni wpływają na substancje aktywne środka ochrony roślin. Do adiuwantów można zaliczyć preparaty, które zwiększają średnice kropel, preparaty, które zapobiegają przenikaniu środków ochrony roślin do głębszych warstw gleby, co zapobiega skażeniu wód podziemnych, preparaty, które ułatwiają mieszanie składników środków ochrony roślin i zapobiegają wytrącaniu, oleje, które zmniejszają parowanie, polepszają przyleganie do powierzchni pokrytych nalotem woskowym i przyspieszają proces wysychania, aktywatory, które wpływają na zwiększenie pobierania i wnikania środków ochrony roślin, preparaty, które poprawiają przyleganie cieczy do powierzchni rośliny oraz powodują, że związek jest odporny na zmywanie, preparaty, które zmniejszają napięcie powierzchniowe substancji użytkowych.

Ciecze jonowe składają się z kationu organicznego oraz anionu organicznego lub nieorganicznego. Ładunek dodatni w kationie najczęściej zlokalizowany jest na atomach azotu, fosforu lub siarki. Z kolei w przypadku anionu organicznego ładunek ujemny może znajdować się na atomie tlenu lub azotu. Najlepiej zbadane ciecze jonowe zawierają kationy: amoniowy, imidazoliowy, pirydyniowy, fosfoniowy, piperydyniowy, morfoliniowy lub sulfoniowy. Możliwe jest również otrzymanie soli piryliowej, reprezentującej nową grupę cieczy jonowych, w których ładunek dodatni zlokalizowany jest na atomie tlenu. Charakterystyczną cechą, pozwalającą na umieszczenie takiego związku w grupie cieczy jonowych jest jego temperatura topnienia, która umownie nie może przekroczyć 100°C, to jest temperatury wrzenia wody. Ze względu na to, że ciecze jonowe składają się z kationu oraz anionu istnieje możliwość dobrania odpowiednich właściwości fizycznych i chemicznych, ale również i biologicznych.

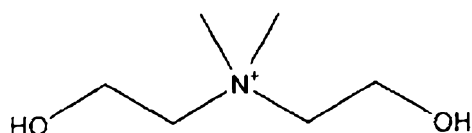
Przedmiotem wynalazku jest związek o wzorze ogólnym (1)



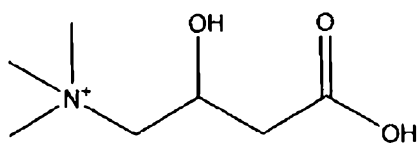
w którym K⁺ jest kationem wybranym z grupy składającej się z kationów przedstawionych wzorem (2), wzorem (3), wzorem (4), wzorem (5), wzorem (6), wzorem (7), wzorem (8) i wzorem (9).



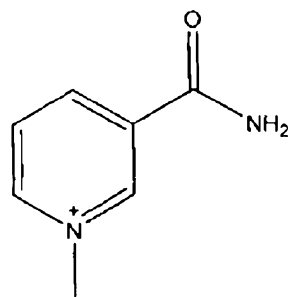
(2)



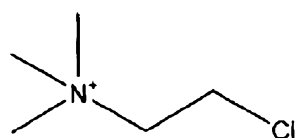
(3)



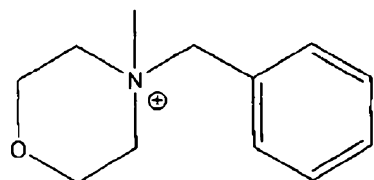
(4)



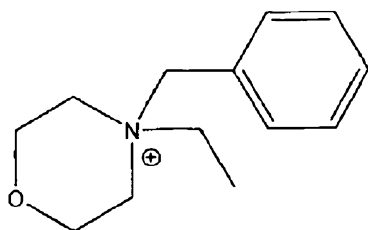
(5)



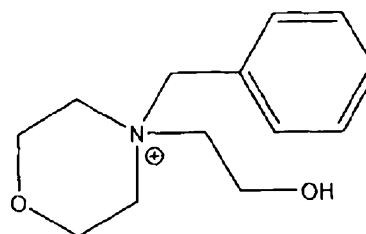
(6)



(7)



(8)



(9).

Związkami według wynalazku są:

- 1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonian trimetyloglicyny (kation o wzorze (2));
- 1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonian di(2-hydroksyetylo)-dimetyloamoniowy (kation o wzorze (3))
- 1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonian karnityny (kation o wzorze (4));
- 1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonian 1-metylonikotynamidu (kation o wzorze (5));
- 1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonian chloromekwatu (kation o wzorze (6));
- 1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonian benzyloetylomorfoliniowy (kation o wzorze (7));
- 1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonian benzyloetylomorfoliniowy (kation o wzorze (8)); i
- 1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonian benzylo-(2-hydroksyetylo)morfoliniowy (kation o wzorze (9)).

Związki według wynalazku stanowią sole anionu pochodzącego od jednego z bardziej znanych środków powierzchniowo czynnych, kwasu 1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonowego (znanego także jako dokuzynian sodu), z czwartorzędowym kationem amoniowym pochodzenia naturalnego lub nietoksycznym. Zgodnie z wynalazkiem uzyskano nowe związki będące cieczami jonowymi

o wysokiej lepkości oraz dobrej rozpuszczalności w wodzie, niekiedy lepszej rozpuszczalności w wodzie od sulfobursztynianu (co stwarza możliwość zastosowania większej dawki). Związki według wynalazku mają niemierzalną nad swą powierzchnią prężność par, wykazują stabilność termiczną w szerokim zakresie temperatur, wykazują aktywność powierzchniową i mogą być zastosowane jako adiuwanty do cieczy roboczych herbicydów.

Przedmiotem wynalazku jest także sposób wytwarzania związku o wzorze (1) takim jak określono powyżej, który to sposób polega na tym, że 1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonian sodu poddaje się reakcji z odpowiednim halogenkiem o wzorze $\text{Hal}^{(-)}\text{K}^{(+)}$, gdzie $\text{K}^{(+)}$ ma znaczenie takiej jak podano wyżej dla wzoru (1), a $\text{Hal}^{(-)}$ oznacza anion chlorkowy lub bromkowy, w niskocząsteczkowym alkoholu alifatycznym, takim jak metanol, etanol, propanol lub butanolu, albo w chloroformie, jako rozpuszczalniku.

W wyniku reakcji zachodzi wymiana jonowa anionu halogenkowego na anion 1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonowy.

Reakcję przeprowadza się przy równomolowym stosunku reagentów, w temperaturze w zakresie 25 do 35°C, korzystnie 25°C.

Produktem ubocznym w reakcji jest chlorek lub bromek sodu, który wypada ze środowiska reakcji w postaci osadu. Osad ten odsącza się, po czym wydziela się surowy produkt reakcji przez odparowanie rozpuszczalnika. Surowy produkt reakcji można oczyścić przez rozpuszczenie w acetonie, odsączenie pod zmniejszonym ciśnieniem.

Związki o wzorze (1) mogą być stosowane jako adiuwanty dodawane do cieczy roboczych środków ochrony roślin, zwłaszcza herbicydów.

Związki o wzorze (1) mogą być stosowane w postaci czystej (nierozpuszczonej w żadnym nośniku), w postaci roztworu wodnego o stężeniu co najmniej 0,05% w/v, lub w postaci roztworów w mieszaninie wody z niskocząsteczkowym alkoholem alifatycznym C1 do C4, zwłaszcza etanolem, o stężeniu co najmniej 0,05% w/v.

Przedmiotem wynalazku jest zatem zastosowanie związku o wzorze (1), takiego jak zdefiniowany powyżej, jako adiuwanta w kompozycjach herbicydowych.

Adiuwant według wynalazku dodaje się do cieczy roboczych zawierających herbicyd i następnie przeprowadza zabieg agrochemiczny znanym sposobem, na przykład przez opryskiwanie.

Przedmiotem wynalazku jest także agrochemiczna formuacja herbicydowa, zawierająca jako adiuwant związek o wzorze (1) taki jak zdefiniowano powyżej.

Wynalazek ilustrują poniższe przykłady.

P r z y k ł a d I

1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonian trimetyloglicyny, [BET][SulfBurszt]

W kolbie rozpuszczono 1,71 g (0,01 mol) chlorku trimetyloglicyny w 30 cm³ etanolu. Do naczynia reakcyjnego dodano stechiometryczną ilość 1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonianu sodu. Reakcję wymiany anionu chlorkowego prowadzono w temperaturze 25°C. Nierozpuszczalny w etanolu chlorek sodu odsączono, a następnie odparowano etanol na wyparce próżniowej. Następnie otrzymany produkt rozpuszczono w acetonie w celu wytrącenia pozostałości soli nieorganicznej. Wytrącony osad odsączono, a od przesączu odparowano aceton. Produkt reakcji suszono w suszarce pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 70°C. Otrzymany produkt jest cieczą/mazistą substancją o niemierzalnej temperaturze topnienia. Wydajność reakcji wyniosła 90%.

Struktura związku została potwierdzona w wyniku analizy widm protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 0,89 (m, 12H); 1,31 (m, 16H); 1,56 (m, 2H); 3,04 (dd, 1H); 3,10 (dd, 1H); 3,20 (s, 9H); 4,05 (m, 15H); 4,18 (s, 2H);

¹³C NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 11,37; 11,41; 14,48; 14,51; 24,03; 24,07; 24,81; 24,83; 31,39; 31,41; 31,50; 34,83; 40,07; 40,10; 54,21; 64,62; 68,20; 68,80; 168,22; 169,88; 172,51.

Analiza elementarna CHN dla C₂₅H₄₉NO₉S (Mmol = 559,73 g/mol): wartości obliczone (%): C = 55,63; H = 9,15; N = 2,60; wartości zmierzone (%): C = 55,93; H = 9,55; N = 3,00.

Przykład II**1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonian di(2-hydroksyetylo)-dimetyloamoniowy, [DHDM][SulfBurszt]**

W reaktorze umieszczono 1,69 g (0,01 mol) chlorku di(2-hydroksyetylo)-dimetyloamoniowego rozpuszczonego w 30 cm³ propanolu w temperaturze 25°C i dodano 4,44 g (0,01 mole) 1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonianu sodu. Wytrącony osad bromku sodu oddzielono od 1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonianu di(2-hydroksyetylo)dimetyloamoniowego i odparowano rozpuszczalnik. Otrzymaną mieszaninę rozpuszczono w 30 cm³ acetonu. Wytrącony osad oddzielono, a rozpuszczalnik odparowano. Produkt suszono w suszarce próżniowej, w temperaturze 70°C. Otrzymano produkt z wydajnością 94%. Otrzymany produkt jest cieczą/mazistą substancją o niemierzalnej temperaturze topnienia. Struktura związku została potwierdzona w wyniku analizy widm protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 0,89 (m, 12H); 1,31 (m, 16H); 1,56 (m, 2H); 3,04 (dd, 1H); 3,10 (dd, 1H); 3,31 (s, 6H); 3,43 (m, 4H); 3,97 (m, 4H); 4,05 (m, 15H);

¹³C NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 11,37; 11,41; 14,48; 14,51; 24,03; 24,07; 24,81; 24,83; 31,39; 31,41; 31,50; 34,83; 40,07; 40,10; 52,60; 55,72; 65,01; 68,20; 68,80; 169,88; 172,51.

Analiza elementarna CHN dla C₂₆H₅₃NO₉S (Mmol = 555,77 g/mol): wartości obliczone (%): C = 56,19; H = 9,6; N = 2,52; wartości zmierzone (%): C = 56,59; H = 9,95; N = 2,90.

Przykład III**1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonian karnityny, [L-Kar][SulfBurszt]**

W kolbie rozpuszczono 2,04 g (0,01 mol) chlorowodorku L-karnityny w 30 cm³ butanolu. Następnie dodano stechiometryczną ilość 1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonianu sodu. Reakcję wymiany prowadzono w temperaturze 35°C przy intensywnym mieszaniu. Nierozpuszczalną w butanolu sól nieorganiczną odsączono, a następnie odparowano butanol na wyparce próżniowej. Produkt reakcji suszono w suszarce pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 70°C. Wydajność reakcji wyniosła 90%. Otrzymany produkt jest cieczą/mazistą substancją o niemierzalnej temperaturze topnienia.

Wykonane widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego pozwoliły na potwierdzenie struktury produktu:

¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 0,90 (m, 12H); 1,31 (m, 16H); 1,56 (m, 2H); 2,56 (s, 2H); 3,04 (dd, 1H); 3,16 (dd, 1H); 3,26 (s, 9H); 3,47 (m, 2H); 4,07 (m, 5H); 4,58 (m, 1H);

¹³C NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 11,37; 11,43; 14,47; 14,50; 24,03; 24,05; 24,81; 24,53; 30,08; 31,10; 31,38; 31,41; 31,50; 34,83; 40,07; 40,16; 41,02; 54,94; 54,97; 55,01; 63,27; 64,26; 68,20; 68,80; 169,88; 172,56; 173,85.

Analiza elementarna CHN dla C₂₇H₅₃NO₁₀S (Mmol = 583,78 g/mol): wartości obliczone (%): C = 55,55; H = 9,15; N = 2,40; wartości zmierzone (%): C = 55,40; H = 9,39; N = 2,72.

Przykład IV**1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonian 1-metylonikotynamidu, [MNA][SulfBurszt]**

1,85 g (0,01 mol) chlorku 1-metylonikotynamidu rozpuszczono w 50 cm³ metanolu i dodano 4,77 g (0,01 mol) 1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonianu sodu. Tak przygotowany roztwór poddano mieszaniu przez 15 minut w temperaturze 25°C. Z mieszaniny reakcyjnej odparowano metanol. Otrzymany produkt oczyszczono poprzez wytrącenie soli nieorganicznej w acetonie. Wytrąconą sól odsączono, a od przesączu odparowano rozpuszczalnik. Produkt suszono w suszarce próżniowej, w temperaturze 70°C. Otrzymano produkt z wydajnością 90%. Otrzymany produkt jest cieczą/mazistą substancją o niemierzalnej temperaturze topnienia.

Wykonane widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego pozwoliły na potwierdzenie struktury produktu:

¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 0,90 (m, 12H); 1,31 (m, 16H); 1,56 (m, 2H); 2,98 (dd, 1H); 3,03 (dd, 1H); 4,05 (m, 5H); 4,52 (m, 3H); 8,20 (m, 1H); 8,95 (d, 1H); 9,07 (d, 1H); 9,40 (s, 1H);

¹³C NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 11,40; 11,44; 14,47; 14,50; 24,02; 24,81; 24,70; 30,08; 31,39; 31,47; 31,47; 34,80; 40,01; 40,10; 63,23; 68,76; 68,18; 129,08; 135,35; 144,67; 146,67; 146,93; 148,69; 165,17; 169,89; 169,91; 172,50.

Analiza elementarna CHN dla C₂₇H₄₆N₂O₈S (Mmol = 583,73 g/mol): wartości obliczone (%): C = 58,04; H = 8,30; N = 5,01; wartości zmierzone (%): C = 53,40; H = 8,21; N = 5,32.

Przykład V**1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonian chloromekwatu, [CC][SulfBurszt]**

Do kolby zawierającej 30 cm³ chloroformu wprowadzono 1,74 g (0,01 mol) chlorku chloromekwatu. Następnie, przy ciągłym mieszaniu, dodano 4,90 g (0,01 mol) 1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonianu sodu. Mieszanie kontynuowano przez 15 min w temperaturze 30°C, po czym z mieszaniny odparowano rozpuszczalnik. Produkt oczyszczono poprzez wytrącenie soli nieorganicznej w acetonie. Wytrącony osad odsączono, a od produktu reakcji odparowano aceton.

Następnie otrzymaną ciecz jonową poddano suszeniu próżniowemu w temperaturze 70°C. Wydajność reakcji wyniosła 89%. Produkt posiadał temperaturę topnienia 66,1–68,2°C.

Wykonane widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego pozwoliły na potwierdzenie struktury produktu:

¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 0,91 (m, 12H); 1,31 (m, 16H); 1,60 (m, 2H); 3,04 (dd, 1H); 3,17 (dd, 1H); 3,24 (s, 9H); 3,80 (m, 2H); 4,06 (m, 6H);

¹³C NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 11,39; 11,43; 14,46; 14,50; 24,04; 24,76; 24,87; 30,12; 31,42; 31,54; 34,95; 36,85; 40,13; 40,17; 54,30; 54,34; 54,40; 67,63; 68,20; 68,74; 169,76; 172,58.

Analiza elementarna CHN dla C₂₅H₅₀ClNO₇S (Mmol = 544,19 g/mol): wartości obliczone (%): C = 55,18; H = 9,26; N = 2,57; wartości zmierzone (%): C = 55,38; H = 9,01; N = 2,37.

Przykład VI**1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonian benzylometylomorfoliniowy, [BMM][SulfBurszt]**

Do kolby z 35 cm³ metanolu wprowadzono 3,71 g (0,02 mol) bromku benzylometylomorfolinowego. Następnie, przy ciągłym mieszaniu, dodano stechiometryczną ilość 1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonianu sodu. Reakcję prowadzono w temperaturze 25°C. Z metanolu wytracił się biały osad bromku sodu, który odsączono. Po odparowaniu metanolu w celu usunięcia pozostałości produktu ubocznego związek rozpuszczono w acetonie. Wytrąconą sól nieorganiczną odsączono, a od przesączu odparowano rozpuszczalnik. Następnie produkt suszono pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 70°C. Wydajność reakcji wynosiła 93%. Otrzymany produkt jest cieczą/mazistą substancją o niemierzalnej temperaturze topnienia.

Wykonane widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego pozwoliły na potwierdzenie struktury produktu:

¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 0,89 (m, 12H); 1,30 (m, 16H); 1,57 (m, 2H); 3,02 (dd, 1H); 3,18 (dd, 1H); 3,13 (s, 3H); 3,41 (m, 2H); 3,63 (m, 2H); 4,03 (m, 59H); 7,52 (m, 1H); 7,54 (m, 2H); 7,60 (m, 2H);

¹³C NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 11,43; 11,46; 14,47; 14,50; 24,03; 24,04; 24,74; 24,86; 30,07; 30,09; 31,39; 31,42; 31,52; 34,99; 40,09; 40,14; 48,21; 60,52; 61,67; 63,40; 68,11; 68,72; 128,02; 130,37; 131,98; 134,30; 169,74; 172,57.

Analiza elementarna CHN dla C₂₇H₄₆N₂O₈S (Mmol = 583,73 g/mol): wartości obliczone (%): C = 58,04; H = 8,30; N = 5,01; wartości zmierzone (%): C = 53,40; H = 8,21; N = 5,32.

Przykład VII**1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonianu benzyloetylomorfoliniowy, [BEM][SulfBurszt]**

3,97 g 1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonianu sodu (0,01 mol) rozpuszczono w 40 cm³ etanolu, w temperaturze 35°C, po czym dodano 2,16 g (0,01 mol) bromku benzyloetylomorfolinowego. Wytrącony osad oddzielono przez sączenie grawitacyjne, a z przesączu odparowano rozpuszczalnik. Po czym produkt dodatkowo oczyszczono w acetonie. Wytrącony produkt uboczny reakcji wymiany odsączono, a od przesączu odparowano aceton. Produkt suszono w suszarce próżniowej, w temperaturze 70°C. Otrzymano produkt z wydajnością 95%. Otrzymany produkt jest cieczą/mazistą substancją o niemierzalnej temperaturze topnienia.

Wykonane widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego pozwoliły na potwierdzenie struktury produktu:

¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 0,89 (m, 12H); 1,30 (m, 16H); 1,48 (m, 3H); 1,57 (m, 2H); 3,02 (dd, 1H); 3,16 (dd, 1H); 3,50 (m, 6H); 4,06 (m, 8H); 4,68 (s, 2H); 7,55 (m, 5H);

¹³C NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 7,84; 11,37; 11,41; 14,45; 14,48; 24,03; 24,76; 24,85; 30,12; 31,40; 31,43; 31,42; 31,53; 34,99; 40,11; 40,20; 57,93; 61,47; 63,36; 68,20; 68,76; 128,08; 130,52; 131,98; 134,22; 169,81; 172,60.

Analiza elementarna CHN dla C₃₃H₅₇NO₈S (Mmol = 627,88 g/mol): wartości obliczone (%): C = 63,13; H = 9,15; N = 2,23; wartości zmierzone (%): C = 63,40; H = 9,31; N = 2,42.

Przykład VIII**1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonian benzylo-2-hydroksyetylomorfoliniowy, [BHM][SulfBurszt]**

W kolbie zaopatrzonej w mieszkadło magnetyczne umieszczono 2,44 g (0,005 mol) 1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonianu sodu wraz z 30 cm³ butanolu i poddano mieszaniu. Następnie do kolby dodano 1,42 g (0,005 mol) bromku benzylo-2-hydroksyetylomorfoliniowego. Reakcję prowadzono w temperaturze 30°C przez co najmniej 15 minut. Po przeprowadzeniu reakcji wymiany odparowano rozpuszczalnik. Następnie produkt poddano oczyszczaniu. Otrzymany związek rozpuszczono w acetonie w celu wytrącenia produktu ubocznego reakcji wymiany (bromek sodu). Wytrącono osad odsączono, a od produktu głównego odparowano rozpuszczalnik. Otrzymany produkt suszono w suszarce próżniowej w temperaturze około 70°C. Wydajność reakcji wynosiła 91%. Otrzymany produkt jest cieczą/mazistą substancją o niemierzalnej temperaturze topnienia.

Wykonane widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego pozwoliły na potwierdzenie struktury produktu:

¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 0,89 (m, 12H); 1,30 (m, 16H); 1,58 (m, 2H); 3,04 (dd, 1H); 3,16 (dd, 1H); 3,58 (m, H); 3,63 (m, 2H); 4,05 (m, 9H); 4,12 (m, 2H); 7,54 (m, 5H);

¹³C NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 11,37; 11,41; 14,45; 14,48; 24,03; 24,73; 24,82; 30,07; 30,06; 31,37; 31,40; 31,42; 31,50; 34,93; 40,11; 40,14; 56,58; 58,46; 61,78; 63,36; 67,90; 68,18; 68,75; 128,26; 130,39; 131,88; 134,80; 169,74; 172,56.

Analiza elementarna CHN dla C₃₃H₅₇NO₉S (Mmol = 643,88 g/mol): wartości obliczone (%): C = 61,56; H = 8,92; N = 2,18; wartości zmierzone (%): C = 61,36; H = 8,51; N = 2,32.

Przykład IX**Badania aktywności biologicznej**

Badania aktywności cieczy jonowych z anionem bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonianu zostały przeprowadzone w Instytucie Ochrony Roślin w Poznaniu. Do badań wybrano komosę białą, jako przedstawiciela grupy chwastów. Nasiona tej rośliny wysiano do doniczek wypełnionych glebą. Po wytworzeniu liścieni rośliny przerwano do 5 w doniczce. W fazie czterech liści wykonano zabieg za pomocą opryskiwacza kabinowego wyposażonego w rozpylacz Tee Jet 110/02, przemieszczający się nad roślinami ze stałą prędkością 3,1 m/s. Rozpylacz znajdował się w odległości 40 cm od wierzchołków roślin, ciśnienie cieczy w rozpylaczu wynosiło 0,2 MPa. Wydatek cieczy w przeliczeniu na 1 ha wynosił 200 dm³. Handlowy herbicyd Titus 25 WG (rimsulfuron), w dawce podanej przez producenta (60 g/ha), oraz adiuwant według wynalazku rozpuszczono w wodzie. Środkiem porównawczym był komercyjny adiuwant, środek powierzchniowo czynny TREND 90 EC (etoksylowany alkohol izodecyłowy, 90% roztwór wodny).

Po wykonaniu zabiegu doniczki z roślinami ponownie umieszczono w szklarni, w temperaturze 20°C (± 2) i wilgotności powietrza 60%. Po upływie dwóch tygodni rośliny ścięto tuż nad glebą i określono ich masę z dokładnością do 0,01 g, oddzielnie dla każdej doniczki. Badanie wykonano w czterech powtórzeniach w układzie całkowicie losowym. Na podstawie uzyskanych pomiarów obliczono redukcję świeżej masy roślin w porównaniu do kontroli (rośliny nietraktowane herbicydem).

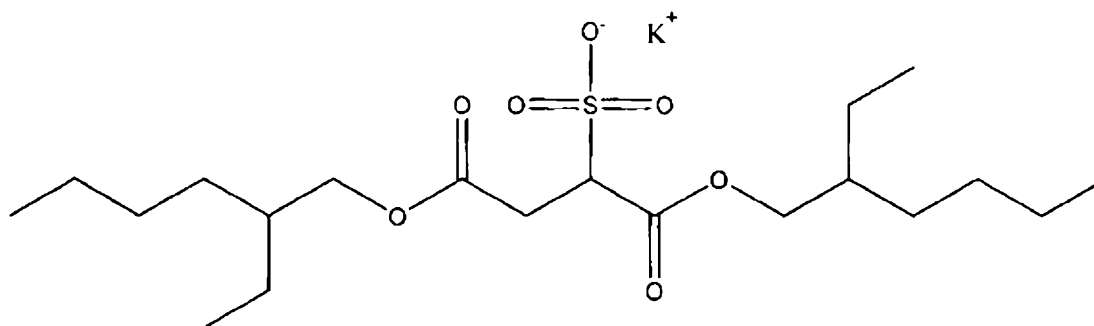
Wyniki badań przedstawiono poniżej w Tabeli 1.

T a b e l a 1. Redukcja świeżej masy roślin

Nr obiektu	Nazwa środka	Dawka [g] na 100 ml wody	Dawka adiuwanta na 100 ml wody	Redukcja (%)
1	Kontrola	0	0	0
2	Titus 25 WG + [BEM][SulfBurszt]	0,03	0,1% (0,1 g)	93,48
3	Titus 25 WG + [BH][SulfBurszt]	0,03	0,1% (0,1 g)	93,56
4	Titus 25 WG + [BMM][SulfBurszt]	0,03	0,1% (0,1 g)	88,63
5	Titus 25 WG + [CC][SulfBurszt]	0,03	0,1% (0,1 g)	92,07
6	Titus 25 WG + [MNA][SulfBurszt]	0,03	0,1% (0,1 g)	78,16
7	Titus 25 WG + [Na][SulfBurszt] (porównawczy)	0,03	0,1% (0,1 g)	59,42
8	Titus 25 WG + [L-Kar][SulfBurszt]	0,03	0,1% (0,1 g)	83,49
9	Titus 25 WG + [DHDM][SulfBurszt]	0,03	0,1% (0,1 g)	56,01
10	Titus 25 WG + [BET][SulfBurszt]	0,03	0,1% (0,1 g)	72,24
11	Titus 25 WG + TREND 90 EC (porównawczy)	0,03	0,1% (0,1 g)	76,54
12	Titus 25 WG (porównawczy)	0,03	0,1% (0,1 g)	29,66

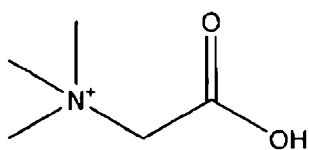
Zastrzeżenia patentowe

1. Związek o wzorze ogólnym (1)

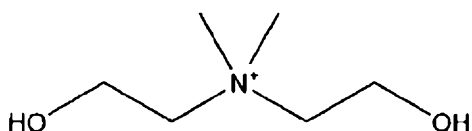


(1)

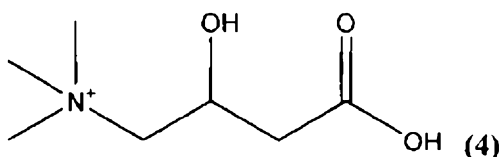
w którym K^+ jest kationem wybranym z grupy składającej się z kationów przedstawionych wzorem (2), wzorem (3), wzorem (4), wzorem (5), wzorem (6), wzorem (7), wzorem (8) i wzorem (9).



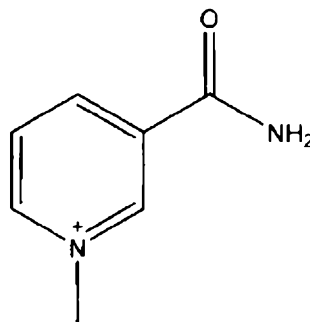
(2)



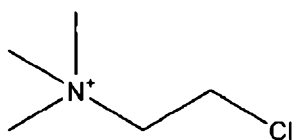
(3)



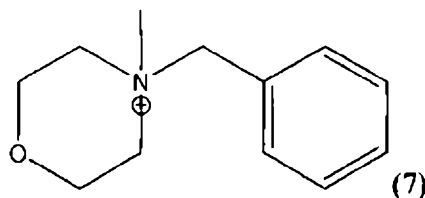
(4)



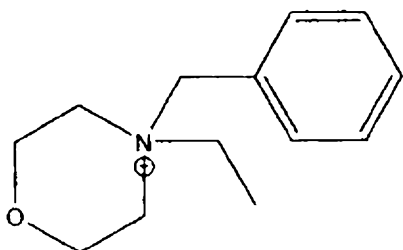
(5)



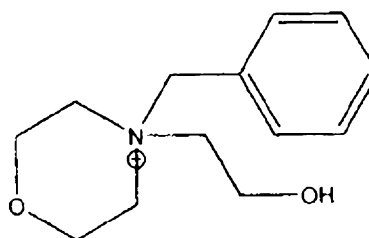
(6)



(7)



(8)



(9).

2. Sposób wytwarzania związku o wzorze (1) takim jak określono w zastrz. 1, **znamienny tym**, że 1,4-bis(2-etyloheksoksy)-1,4-dioksobutano-2-sulfonian sodu poddaje się reakcji z odpowiednim halogenkiem o wzorze $\text{Hal}^{(-)}\text{K}^{(+)}$, gdzie $\text{K}^{(+)}$ ma znaczenie takiej jak podano wyżej dla wzoru (1), a $\text{Hal}^{(-)}$ oznacza anion chlorkowy lub bromkowy, w niskocząsteczkowym alkoholu alifatycznym lub chloroformie jako rozpuszczalniku,
3. Zastosowanie związku o wzorze (1), takim jak określono w zastrz. 1, jako adiuwanta do kompozycji herbicydowych.
4. Agrochemiczna formuacja herbicydowa, zawierająca jako adiuwant związek o wzorze (1), takim jak określono w zastrz. 1.