

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 242575 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **434534**

(22) Data zgłoszenia: **2020.07.01**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.01.03 BUP 01/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.03.13 WUP 11/2023**

(51) MKP:

C07D 295/037 (2006.01)

C07C 59/70 (2006.01)

A01N 39/04 (2006.01)

A01N 33/12 (2006.01)

A01P 13/00 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA POZNAŃSKA, Poznań, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

JULIUSZ PERNAK, Poznań, PL

KATARZYNA MATERNA, Poznań, PL

ANNA SYGUDA, Poznań, PL

MARTA WOJCIESZAK, Nowy Tomyśl, PL

(54) Tytuł:

**Herbicydowe ciecze jonowe z kationem na bazie morfoliny i anionem
4-chlorofenoksyoctanowym, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie
jako środki zwalczające chwasty**

PL 242575 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są herbicydowe cieczce jonowe z kationem na bazie morfoliny oraz anionem 4-chlorofenoksyoctanowym, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako środki zwalczające chwasty.

Herbicydowe cieczce jonowe (ang. *herbicidal ionic liquids*, HILs) są to sole mające temperaturę topnienia poniżej 100°C. To, co wyróżnia HILs od innych związków należących do cieczy jonowych, jest obecność w strukturze anionu o właściwościach chwastobójczych. Pierwsze wzmianki na temat soli o działaniu herbicydowym pojawiły się w pracy J. Pernak, A. Syguda, D. Janiszewska, K. Materna, T. Praczyk, *Tetrahedron*, 2011, 67, 4838–4844. Stosunkowo nową grupę związków stanowią cieczce jonowe o właściwościach powierzchniowych (ang. *Surface Active Ionic Liquids*, SAILs). Substancje te wyróżniają się przede wszystkim aktywnością międzyfazową, zwilżalnością, niską prężnością par, wysoką stabilnością termiczną oraz zdolnością rozpuszczania szerokiej gamy substancji, zarówno organicznych, jak i nieorganicznych. Zaletą herbicydowych cieczy jonowych jest możliwość zaprojektowania dowolnej struktury w ten sposób, aby uzyskać pożądane właściwości fizykochemiczne, określoną aktywność powierzchniową lub biologiczną. Ponadto, stosując alternatywnie różnej długości podstawniki alkilowe otrzymuje się SAILs mogące pełnić funkcje adiuwantów. Tego typu aktywne powierzchniowo cieczce jonowe działają ze zwiększoną selektywnością w porównaniu do preparatów komercyjnych.

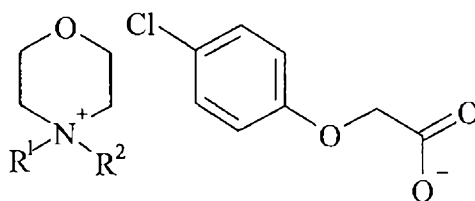
Stosowanie HILs wpływa pozytywnie na sektor rolnictwa, ponieważ nie powodują wydzielania się lotnych związków, niebezpiecznych dla operatorów oraz roślin rosnących na pobliskich polach uprawnych. Ponadto w wyniku podwyższonej aktywności HILs istnieje możliwość stosowania mniejszej dawki herbicydu niż w przypadku powszechnie dostępnych środków chwastobójczych.

Znane są 4,4-dialkilomorfoliniowe HILs z anionem 2,4-dichlorofenoksyoctanowym, opisane w pracy J. Pernak, A. Syguda, K. Materna, E. Janus, P. Kardasz, T. Praczyk, *Tetrahedron*, 2012, 68, 4267–4273. Jednak ze względu na obecność dwóch atomów chloru w anionie, w pierścieniu aromatycznym, w pozycji 2 i 4 grupy fenoksyoctanowej mogą tworzyć toksyczne dioksyny. Kwas 4-chlorofenoksyoctowy oraz jego anion ze względu na swoją budowę chemiczną nie tworzy toksycznych dioksyn, co stanowi jego niewątpliwą zaletę. Ponadto w literaturze [Ł. Ławniczak, K. Materna, G. Framski, A. Syguda, *Biodegradat*, 2015, 26, 327–340.] opisano morfoliniowe cieczce jonowe z anionami fenoksyoctanowymi: 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowym oraz 2,4-dichlorofenoksyoctanowym. Porównując toksyczność ostrą LD₅₀ dla kwasów 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego (MCPA), 2,4-dichlorofenoksyoctowego (2,4-D) oraz 4-chlorofenoksyoctowego (4-CPA) okazuje się, że najbardziej toksyczny jest kwas 2,4-D LD₅₀ 375 mg/kg, następnie MCPA LD₅₀ 700 mg/kg i na końcu 4-CPA LD₅₀ 850 mg/kg, można zatem wnioskować, że najmniej toksyczne będą cieczce jonowe zawierające anion 4-CPA.

Z publikacji Juliusz Pernak, Anna Syguda, Dominika Janiszewska, Katarzyna Materna, Tadeusz Praczyk, *Ionic liquids with herbicidal anions*, *Tetrahedron Volume 67, Issue 26,1 July 2011, Pages 4838–4844* znane są cieczce jonowe z anionami chwastobójczymi w postaci MCPA, 2,4-D oraz MCPPOP. Natomiast dokument zgłoszenia międzynarodowego wynalazku WO2008140338A1 ujawnia herbicydowe cieczce jonowe z anionem MPCA.

Nowe cieczce jonowe według wynalazku stanowią alternatywę znanych z w/w publikacji rozwiązań. W stanie techniki znany jest problem uodparnianie się chwastów na herbicydy. Z tego też powodu zasadnym jest poszukiwanie rozwiązań alternatywnych, w tym także ulepszonych znanych rozwiązań form, żeby na przyszłość móc w sytuacji kryzysowej zastosować zamiennik. Wykorzystując jako surowiec do syntez kwas 4-CPA w stosunku do przedstawionych w/w dokumentach surowców do syntez – kwasów MCPA i 2,4-D już na etapie syntezy odnosi się istotną korzyść, gdyż pracuje się z substancjami mniej toksycznymi, co dokumentuje obiektywny wskaźnik toksyczności ostrej LD₅₀. Można domniemywać, że cieczce jonowe z anionem 4-CPA będą mniej toksyczne niż ich analogi z anionem 2,4-D i MCPA nie wyklucza to jednak faktu, iż synteza i zastosowanie cieczy jonowych z anionem 4-CPA będzie bezpieczniejsze niż tych z wspomnianymi wcześniej anionami.

Istotą wynalazku są nowe herbicydowe cieczce jonowe z kationem na bazie morfoliny i z anionem 4-chlorofenoksyoctanowym o wzorze ogólnym 1:



w którym R^1 oznacza grupę alkilową prostolącuchową zawierającą od 1 do 18 atomów węgla, a R^2 oznacza grupę alkilową prostolącuchową zawierającą od 1 do 18 atomów węgla lub podstawnik benzytowy, a sposób ich otrzymywania polega na tym, że czwartorzędowy halogenek morfoliniowy poddaje się reakcji z kwasem 4-chlorofenoksyoctowym w obecności wodorotlenku sodu w stosunku molowym – czwartorzędowy halogenek morfoliniowy : kwas 4-chlorofenoksyoctowy : wodorotlenek jak 1 : (od 0,7 do 3) : (od 0,8 do 5); w temperaturze podwyższonej, korzystnie 75°C , w środowisku wodnym, po czym produkt izoluje się, następnie do mieszaniny poreakcyjnej dodaje się organicznego rozpuszczalnika niemieszanego się z wodą, korzystnie chloroformu, a po wyizolowaniu fazy organicznej rozpuszczalnik odparowuje się pod obniżonym ciśnieniem, a następnie suszy w temperaturze podwyższonej, korzystnie w 60°C .

Drugi sposób otrzymywania polega na tym, że czwartorzędowy halogenek morfoliniowy poddaje się reakcji wymiany jonowej w obecności wodorotlenku potasu z kwasem 4-chlorofenoksyoctowym w stosunku molowym – czwartorzędowy halogenek morfoliniowy : wodorotlenek potasu : kwas 4-chlorofenoksyoctowy – 1 : (od 1 do 1,5) : (od 1 do 1,5), w środowisku organicznym, korzystnie w metanolu, po czym metanol całkowicie odparowuje się dalej dodaje się bezwodnego rozpuszczalnika organicznego korzystnie acetonu, w którym rozpuszcza się produkt reakcji, a nie rozpuszcza się sól nieorganiczna, dalej po odsączeniu soli nieorganicznej, rozpuszczalnik odparowuje się próżniowo do otrzymania gotowego produktu.

Trzeci sposób otrzymywania polega na tym, że czwartorzędowy halogenek morfoliniowy poddaje się reakcji z 4-chlorofenoksyoctanem srebra w stosunku molowym 1 : (od 1 do 1,5), w temperaturze otoczenia, korzystnie 25°C , w środowisku wodnym bez dostępu do promieniowania UV, a po reakcji halogenek srebra i nadmiar 4-chlorofenoksyoctanem srebra odsąca się, wodę odparowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem, a następnie produkt suszy w temperaturze podwyższonej, korzystnie w 60°C .

Kolejny sposób otrzymywania polega na tym, że przepuszcza się przez kolumnę anionowymienną, wymieniającą halogenki na aniony OH^- , wodny roztwór zawierający czwartorzędowy halogenek morfoliniowy i przeprowadza bezpośrednią reakcję z kwasem 4-chlorofenoksyoctowym w stosunku molowym 1 : (od 1 do 2,5), w temperaturze otoczenia, korzystnie w 25°C , a po reakcji nadmiar kwasu 4-chlorofenoksyoctowego odsąca się, wodę odparowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem, a następnie produkt suszy w temperaturze podwyższonej, korzystnie w 60°C .

Zastosowanie herbicydowych cieczy jonowych z kationem na bazie morfoliny i z anionem 4-chlorofenoksyoctanowym o wzorze ogólnym 1, w którym R^1 oznacza grupę alkilową prostolącuchową zawierającą od 1 do 18 atomów węgla, a R^2 oznacza grupę alkilową prostolącuchową zawierającą od 1 do 18 atomów węgla lub podstawnik benzytowy jako środki zwalczające chwasty.

Nowe ciecze jonowe według wynalazku, dzięki zawartości anionu 4-chlorofenoksyoctanowego wykazują aktywność herbicydową, a ponadto wykazują szereg dodatkowych korzystnych cech, mianowicie:

- otrzymane związki mają budowę jonową, są nielotne, ich prężność par w temperaturach umiarkowanych jest praktycznie niemierzalna, mogą być hydrofobowe lub hydrofilowe, o czym decyduje rodzaj kationu,
- syntezowane ciecze jonowe są termicznie i chemicznie odporne, mają tendencję do tworzenia stanów szklistych w temperaturach ujemnych,
- otrzymane sole ze względu na niskie temperatury topnienia i jonowy charakter można zaliczyć do grupy herbicydowych cieczy jonowych,
- obecność dużego kationu w syntezowanych cieczach jonowych powoduje, że sole te oprócz właściwości herbicydowych posiadają również właściwości bakterioobójcze i grzybobójcze,
- obecność kationu z długim lub długimi podstawnikami alkilowymi powoduje, że otrzymane ciecze jonowe wykazują aktywność powierzchniową, są to kationowe związki powierzchniowo czynne,

- budowa jonowa i obecność podstawnika alkilowego omawianych soli decyduje o ich doskonałych właściwościach antyelektrostatycznych,
- obecność anionu 4-chlorofenoksyoctanowego powoduje, że nie powstają z niego toksyczne dioksyny w porównaniu do herbicydowego anionu dichlorofenoksyoctanowego, czyli popularnego herbicydu 2,4-D,
- obecność anionu 4-chlorofenoksyoctanowego powoduje, że otrzymane morfoliniowe ciecze jonowe są mniej toksyczne niż ich analogi z anionem dichlorofenoksyoctanowym, czy 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowym.

Sposób otrzymywania nowych herbicydowych cieczy jonowych na bazie morfoliny zawierających anion 4-chlorofenoksyoctanowy ilustrują poniższe przykłady.

Przykład I

Otrzymywanie 4-chlorofenoksyoctanu 4,4-didecylomorfoliniowego

W kolbie reakcyjnej zaopatrzonej w dipol magnetyczny, mieszadło z grzaniem, wkraplacz, chłodnicę zwrotną oraz termometr sporządzono zawiesinę 0,02 mola kwasu 4-chlorofenoksyoctowego w 20 cm³ wody dejonizowanej, po czym wklepiono 0,02 mola 10% wodnego roztworu NaOH. Reakcję prowadzono w temperaturze 75°C aż do całkowitego przereagowania kwasu 4-chlorofenoksyoctowego i uzyskania homogenicznego roztworu. Następnie dodano stechiometryczną ilość bromku 4,4-didecylomorfoliniowego rozpuszczonego w 20 cm³ wody. Po 20 minutach dodano około 30 cm³ chloroformu i przemywano fazę organiczną wodą do zaniku anionów bromkowych w odcieku. Obecność bromku w odcieku monitorowano za pomocą AgNO₃. Po rozdzieleniu faz odparowano chloroform na wyparce rotacyjnej. W końcowym etapie produkt suszono przez 24 godziny w temperaturze 60°C, w warunkach obniżonego ciśnienia. Otrzymano związek mazisty z wydajnością 99%. Zawartość substancji kationowo czynnej określono metodą miareczkowania dwufazowego i wyniosła ona 99%. Strukturę związku potwierdzono wykonując widma protonowe i węglowe magnetycznego rezonansu jądowego: ¹H NMR (CDCl₃) δ ppm = 0,88 (t, J=6,9 Hz, 6H), 1,25 (m, 28H), 1,64 (q, J=7,8 Hz, 4H), 3,51 (t, J=8,6 Hz, 4H), 3,67 (t, J=4,7 Hz, 4H), 3,99 (t, J=4,6 Hz, 4H); 4,41 (s, 2H), 6,87 (d, J=9,1 Hz, 2H), 7,17 (d, J=9,1 Hz, 2H); ¹³C NMR δ ppm = 13,9; 21,4; 22,4; 26,1; 29,0; 29,2; 31,6; 31,7; 57,7; 58,9; 60,3; 67,8; 115,9; 124,7; 128,8; 157,6; 172,2. Analiza elementarna CHN dla C₃₂H₅₆NO₄Cl: wartości w procentach wyliczone: C 69,33; H 10,20; N 2,53; wartości zmierzone: C 68,90; H 10,51; N 2,44.

Przykład II

Otrzymywanie 4-chlorofenoksyoctanu 4-benzyl-4-decylomorfoliniowego

0,006 mola chlorku 4-benzyl-4-decylomorfoliniowego rozpuszczono w 20 cm³ metanolu. Następnie odważono stechiometryczną ilość KOH i rozpuszczono w 10 cm³ metanolu. Oba roztwory wprowadzono do naczynia reakcyjnego. Reakcję prowadzono 20 minut przy ciągłym mieszaniu roztworu. Roztwór przesączono grawitacyjnie, aby oddzielić powstały w reakcji osad KCl. Następnie odważono stechiometryczną ilość kwasu 4-chlorofenoksyoctowego i rozpuszczono w 15 cm³ metanolu. Roztwór ten połączono z przesączem. Umieszczono kolbę zawierającą produkt na wyparce, aby odparować metanol. Po całkowitym odparowaniu rozpuszczalnika dodano do naczynia bezwodnego acetonu, w celu oczyszczenia produktu od pozostałości soli nieorganicznej. Następnie przesączono grawitacyjnie i odparowano aceton, na wyparce. Otrzymano bezbarwną, lepłą ciecz z wydajnością 94%. Zawartość substancji kationowo czynnej określono metodą miareczkowania dwufazowego zgodnie z polską normą (PN-EN ISO 2871-2) i wyniosła ona 97%. Strukturę związku potwierdzono za pomocą widm NMR: ¹H NMR (CDCl₃) δ ppm = 0,88 (t, J=6,7 Hz, 3H), 1,25 (m, 14H), 1,72 (q, J=6,7 Hz, 2H), 3,46 (t, J=8,6 Hz, 2H), 3,51 (m, 2H), 3,76 (m, 2H), 3,84 (m, 2H), 3,88 (m, 2H), 4,40 (s, 2H), 4,97 (s, 2H), 6,84 (d, J=9,1 Hz, 2H); 7,10 (d, J=9,0 Hz, 2H), 7,41 (m, 2H), 7,44 (m, 1H), 7,50 (d, J=6,7 Hz, 2H); ¹³C NMR δ ppm = 13,9; 21,7; 22,4; 26,4; 28,97; 29,01; 29,20; 29,21; 31,6; 55,7; 56,3; 60,3; 64,4; 68,3; 115,9; 124,4; 126,5; 128,7; 129,1; 130,5; 133,0; 157,8; 172,5. Analiza elementarna CHN dla C₂₉H₃₇NO₄Cl: wartości w procentach wyliczone: C 69,78; H 7,49; N 2,81; wartości zmierzone: C 69,39; H 7,81; N 2,66.

Przykład III

Otrzymywanie 4-chlorofenoksyoctanu 4-dodecyl-4-metylomorfoliniowego

W kolbie reakcyjnej sporządzono zawiesinę 0,01 mola 4-chlorofenoksyoctanu srebra w 50 cm³ wody destylowanej dalej do układu dodano wodny roztwór 0,0095 mola bromku 4-dodecyl-4-metylomorfoliniowego. Reakcje prowadzono bez dostępu do promieniowania UV w temperaturze 25°C. Po 24 godzinach intensywnego mieszania osad odsączono na lejku Büchnera, a z przesączu odparowano wodę pod obniżonym ciśnieniem. Ostatecznie produkt suszono w suszarce próżniowej w temperaturze

60°C. Otrzymano białe ciało stałe o temperaturze topnienia 71,5°C z wydajnością 97% i zawartości substancji kationowo czynnej 96,5%. Strukturę otrzymanego związku potwierdzono analizą NMR: ^1H NMR (CDCl_3) δ ppm = 0,88 (t, $J=6,9$ Hz, 3H), 1,25 (m, 18H), 1,69 (q, $J=4,5$ Hz, 2H), 3,38 (s, 3H), 3,53 (m, 2H), 3,57 (t, $J=5,3$ Hz, 2H), 3,75 (m, 2H), 3,99 (m, Hz, 4H), 4,35 (s, 2H), 6,86 (d, $J=9,1$ Hz, 2H), 7,17 (d, $J=9,1$ Hz, 2H); ^{13}C NMR δ ppm = 13,8; 21,5; 22,4; 26,1; 29,0; 29,3; 31,6; 46,6; 59,2; 60,4; 65,0; 68,2; 115,8; 124,4; 128,7; 157,7; 172,2. Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{25}\text{H}_{42}\text{NO}_4\text{Cl}$: wartości w procentach wyliczone: C 65,83; H 9,30; N 3,07; wartości zmierzone: C 65,69; H 9,01; N 2,96.

Przykład IV

Otrzymywanie 4-chlorofenoksyoctanu 4-decylo-4-etylomorfoliniowego

0,06 mola bromku 4-decylo-4-etylomorfoliniowego rozpuszczono w 200 cm^3 wody dejonizowanej, a następnie przepuszczano przez kolumnę jonowymienną (wymieniającą anion Br^- na OH^-) i bezpośrednio wkropiono do zawiesiny 0,065 mola kwasu 4-chlorofenoksyoctowego w 50 cm^3 wody. Reakcję przeprowadzono w temperaturze 25°C. Następnie kolumnę przemywano wodą dejonizowaną do uzyskania odczynu obojętnego (całkowitego wymycia wodorotlenku 4-decylo-4-etylomorfoliniowego), cały czas wkraplając frakcję do reaktora z mieszaniną reakcyjną. Układ reakcyjny cały czas intensywnie mieszano. Po 30 minutach odsączono nieprzereagowany kwas, a z przesączu odparowano wodę na wyparce próżniowej. Ostatecznie produkt w postaci bezbarwnej cieczy suszono pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 60°C. Wydajność reakcji wyniosła 92%, natomiast zawartość substancji kationowo czynnej była na poziomie 97%. W celu potwierdzenia struktury związku wykonano widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego: ^1H NMR (D_2O) δ ppm = 0,92 (t, $J=6,9$ Hz, 3H), 1,23 (t, $J=7,0$ Hz, 3H), 1,31 (m, 14H), 1,55 (q, $J=8,5$ Hz, 2H), 3,24 (t, $J=8,6$ Hz, 2H), 3,40 (kw, $J=4,7$ Hz, 2H), 3,45 (t, $J=7,1$ Hz, 4H), 3,97 (t, $J=4,9$ Hz, 4H), 4,84 (s, 2H), 6,95 (d, $J=9,0$ Hz, 2H), 7,23 (d, $J=9,1$ Hz, 2H); ^{13}C NMR δ ppm = 8,7; 16,1; 23,1; 24,9; 28,3; 31,3; 31,6; 31,8; 34,1; 56,0; 59,7; 60,4; 62,3; 69,4; 118,4; 127,2; 131,5; 159,3; 176,6. Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{NO}_4\text{Cl}$: wartości w procentach wyliczone: C 65,20; H 9,14; N 3,17; wartości zmierzone: C 65,69; H 9,46; N 3,28.

Przykład zastosowania

Według wynalazku nowe pary jonowe mogą być stosowane jako związki biologicznie aktywne przeznaczone do zwalczania chwastów, w dawkach od 50 do 2500 g na 1 ha opryskiwanej powierzchni, w przeliczeniu na kwas 4-chlorofenoksyoctowy.

Skuteczność nowych związków potwierdzono badaniami ich biologicznej aktywności przeprowadzonymi za pomocą testów kiełkowania i wczesnego wzrostu roślin wyższych na płytkach Phytotoxkit. Jako modelową roślinę dwuliścienną zastosowano rzeżuchę ogrodową (*Lepidium sativum*). Próbę referencyjną stanowił handlowy herbicyd w postaci kwasu 4-chlorofenoksyoctowego. Do badań wykorzystano przezroczyste płytki testowe firmy TIGRET, wykonane z PVC, o wymiarach 21 x 15,5 x 0,8 cm. Spodnia część płytek była przedzielona w połowie krawędzią na dwie przestrzenie, z kolei wierzchnia część stanowiła płaską pokrywę. Obie części posiadały zatrzaski na obrzeżach, co umożliwiło szczelne ich zamknięcie. Każdą płytkę wypełniono piaskiem w ilości 130 g ($\pm 0,01$ g), który wcześniej został przesiany i oczyszczony przez kilkukrotne przemycie wodą wodociągową, a następnie dejonizowaną i suszony przez 24 godziny w suszarce w temperaturze 105°C. W kolbach miarowych o pojemności 100 cm^3 umieszczono 0,00025 mola badanego związku, 5 cm^3 izopropanolu oraz 25 cm^3 roztworu wodorowęglanu sodu o stężeniu 0,01 mol/dm^3 . W ten sposób otrzymano wyjściowe roztwory o stężeniu 0,0025 mol/dm^3 . Następnie, metodą rozcieńczeń (przez pobranie 10 cm^3 roztworu początkowego i rozcieńczenie go w kolbie miarowej o pojemności 100 cm^3 , a następnie ponowne wykonanie takiego dziesięciokrotnego rozcieńczenia) otrzymano końcowe roztwory użytkowe o stężeniu 0,000025 mol/dm^3 . Z tak wykonanych roztworów pobierano 25 cm^3 i podlewano piasek w płytkach. Ilość ta w przeliczeniu wynosi 0,0048 milimoli badanego związku na 1 kg suchego piasku. Jedną z płytek stanowiła próbę kontrolną – do podlania piasku w tej płytce użyto roztworu o takim samym stężeniu wodorowęglanu oraz zawierającej taką samą ilość izopropanolu, lecz bez substancji chwastobójczej. Następnie, do każdej płytki zaaplikowano po 10 sztuk ziaren rzeżuchy ogrodowej (*Lepidium sativum*), która dzień wcześniej została namoczona w ciepłej wodzie wodociągowej. Po upływie 10 dni zmierzono długości łodyg i korzeni rzeżuchy.

Obliczono także indeks kiełkowania (GI) przy użyciu wzoru:

$$\text{GI} = \frac{\text{Gs}}{\text{Gc}} \cdot \frac{\text{Ls}}{\text{Lc}} \cdot 100 \text{ [\%]}$$

Gs – ilość nasion, które wykiełkowały w piasku podlanym roztworem badanego związku,

Gc – ilość nasion, które wykiełkowały w piasku podlanym roztworem kontrolnym,

Ls – średnia długość łodygi w roślinach podlewanych roztworem badanego związku [mm],

Lc – średnia długość łodygi w roślinach podlewanych próbą kontrolną [mm].

Uzyskane wyniki skuteczności działania badanych cieczy jonowych na rzeżuchę ogrodową w porównaniu do herbicydu wzorcowego – kwasu 4-chlorofenoksyoctowego przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Testowany układ	Długość łodygi [mm]	Długość korzenia [mm]	GI [%]
<i>próba kontrolna</i>	42	34	100
<i>kwas 4-chlorofenoksyoctowy</i>	12	2	28,0
<i>4-chlorofenoksyoctan 4-decylo-4-etylomorfoliniowy</i>	4	2	9,5
<i>4-chlorofenoksyoctan 4,4-didecyломorfoliniowy</i>	3	1	8,1
<i>4-chlorofenoksyoctan 4-benzyl-4-decyломorfoliniowy</i>	4	1	9,5
<i>4-chlorofenoksyoctan 4-dodecylo-4-metylomorfoliniowy</i>	5	1	11,9

Analiza aktywności powierzchniowej

Oddziaływania cieczy jonowych: 4-chlorofenoksyoctanu 4-decylo-4-etylomorfoliniowego, 4-chlorofenoksyoctanu 4,4-didecyломorfoliniowego, 4-chlorofenoksyoctanu 4-benzyl-4-decyломorfoliniowego, 4-chlorofenoksyoctanu 4-dodecylo-4-metylomorfoliniowego na granicy układu powietrze–woda wyznaczono za pomocą pomiarów aktywności powierzchniowej, które obejmowały napięcie powierzchniowe oraz kąt zwilżania. Wartości napięcia powierzchniowego, zmierzone w oparciu o metodę wiszącej kropli, stanowiły podstawę do wyznaczenia parametrów takich jak krytyczne stężenie micelowania (CMC) oraz napięcie powierzchniowe w CMC. Natomiast wartości kąta zwilżania zostały określone zgodnie z metodą siedzącej kropli. Metoda ta polega na zastosowaniu równania Young-Laplace'a i dopasowaniu go do obrazu kropli, adekwatnie do jej kształtu i krawędzi. Matematyczne równanie Young-Laplace'a zaliczane jest do najbardziej skomplikowanych, ale też najdokładniejszych sposobów obliczania kąta zwilżania. Jako materiał zwilżany wykorzystano parafinę. 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. Herbicydowe cieczy jonowe o właściwościach międzyfazowych mogą być wykorzystane w przemyśle, np. jako składniki preparatów zwalczających niepożądaną roślinność na polach uprawnych. Zmiana podstawnika w kationie danego związku wpływa na efektywność obniżania napięcia powierzchniowego oraz na przebieg procesu micelowania. Poza tym obecność w strukturze cieczy jonowej amfifilowego kationu pozwala na poprawę zwilżalności silnie hydrofobowej powierzchni parafiny, co umożliwia skuteczne zastosowanie 4-chlorofenoksyoctanów jako herbicydów o zwiększonej aktywności i efektywności.

W tabeli 2 przedstawione zostały wartości napięcia powierzchniowego przy CMC, kąta zwilżania oraz wartości krytycznego stężenia micelowania dla badanych herbicydowych cieczy jonowych.

Tabela 2

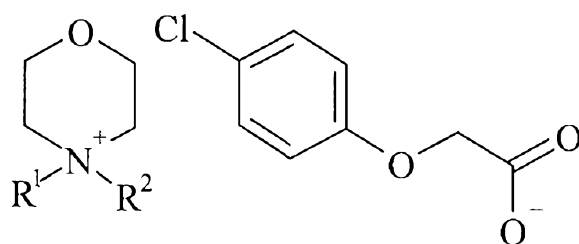
Ciecz jonowa	Napięcie powierzchniowe w CMC [mN/m]	CMC [mmol/dm ³]	Kąt zwilżania [°]
<i>4-chlorofenoksyoctan 4-decylo-4-etylomorfoliniowy</i>	27,9	6,80	41,3
<i>4-chlorofenoksyoctan 4,4-didecyломorfoliniowy</i>	26,4	0,65	35,9
<i>4-chlorofenoksyoctan 4-benzyl-4-decyломorfoliniowy</i>	32,8	4,20	58,3
<i>4-chlorofenoksyoctan 4-dodecylo-4-metylomorfoliniowy</i>	34,0	3,60	67,3

Herbicydowe cieczy jonowe z kationem na bazie morfoliny i anionem 4-chlorofenoksyoctanowym zaliczane są do związków aktywnych powierzchniowo, dlatego zdolne są do skutecznego obniżania napięcia powierzchniowego roztworów wodnych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Herbicydowe ciecze jonowe z kationem na bazie morfoliny i z anionem 4-chlorofenoksyoctanowym o wzorze ogólnym 1, w którym R^1 oznacza grupę alkilową prostłańcuchową zawierającą od 1 do 18 atomów węgla, a R^2 oznacza grupę alkilową prostłańcuchową zawierającą od 1 do 18 atomów węgla lub podstawnik benzyłowy.
2. Sposób otrzymywania herbicydowych cieczy jonowych na bazie morfoliny i z anionem 4-chlorofenoksyoctanowym o wzorze ogólnym 1, w którym R^1 oznacza grupę alkilową prostłańcuchową zawierającą od 1 do 18 atomów węgla, a R^2 oznacza grupę alkilową prostłańcuchową zawierającą od 1 do 18 atomów węgla lub podstawnik benzyłowy określonych w zastrz. 1, **znamienny tym**, że czwartorzędowy halogenek morfoliniowy poddaje się reakcji z kwasem 4-chlorofenoksyoctowym w obecności wodorotlenku sodu w stosunku molowym – czwartorzędowy halogenek morfoliniowy : kwas 4-chlorofenoksyoctowy : wodorotlenek jak 1 : (od 0,7 do 3) : (od 0,8 do 5); w temperaturze podwyższonej, korzystnie 75°C, w środowisku wodnym, po czym produkt izoluje się, następnie do mieszaniny poreakcyjnej dodaje się organicznego rozpuszczalnika niemieszającego się z wodą, korzystnie chloroformu, a po wyizolowaniu fazy organicznej rozpuszczalnik odparowuje się pod obniżonym ciśnieniem, a następnie suszy w temperaturze podwyższonej, korzystnie w 60°C.
3. Sposób otrzymywania herbicydowych cieczy jonowych na bazie morfoliny i z anionem 4-chlorofenoksyoctanowym o wzorze ogólnym 1, w którym R^1 oznacza grupę alkilową prostłańcuchową zawierającą od 1 do 18 atomów węgla, a R^2 oznacza grupę alkilową prostłańcuchową zawierającą od 1 do 18 atomów węgla lub podstawnik benzyłowy określonych w zastrz. 1, **znamienny tym**, że czwartorzędowy halogenek morfoliniowy poddaje się reakcji wymiany jonowej w obecności wodorotlenku potasu z kwasem 4-chlorofenoksyoctowym w stosunku molowym – czwartorzędowy halogenek morfoliniowy : wodorotlenek potasu : kwas 4-chlorofenoksyoctowy – 1 : (od 1 do 1,5) : (od 1 do 1,5), w środowisku organicznym, korzystnie w metanolu, po czym metanol całkowicie odparowuje się dalej dodaje się bezwodnego rozpuszczalnika organicznego korzystnie acetonu, w którym rozpuszcza się produkt reakcji, a nie rozpuszcza się sól nieorganiczna, dalej po odsączeniu soli nieorganicznej, rozpuszczalnik odparowuje się próżniowo do otrzymania gotowego produktu.
4. Sposób otrzymywania herbicydowych cieczy jonowych na bazie morfoliny i z anionem 4-chlorofenoksyoctanowym o wzorze ogólnym 1, w którym R^1 oznacza grupę alkilową prostłańcuchową zawierającą od 1 do 18 atomów węgla, a R^2 oznacza grupę alkilową prostłańcuchową zawierającą od 1 do 18 atomów węgla lub podstawnik benzyłowy określonych w zastrz. 1, **znamienny tym**, że czwartorzędowy halogenek morfoliniowy poddaje się reakcji z 4-chlorofenoksyoctanem srebra w stosunku molowym 1 : (od 1 do 1,5), w temperaturze otoczenia, korzystnie 25°C, w środowisku wodnym bez dostępu do promieniowania UV, a po reakcji halogenek srebra i nadmiar 4-chlorofenoksyoctanu srebra odsąca się, wodę odparowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem, a następnie produkt suszy w temperaturze podwyższonej, korzystnie w 60°C.
5. Sposób otrzymywania herbicydowych cieczy jonowych na bazie morfoliny i z anionem 4-chlorofenoksyoctanowym o wzorze ogólnym 1, w którym R^1 oznacza grupę alkilową prostłańcuchową zawierającą od 1 do 18 atomów węgla, a R^2 oznacza grupę alkilową prostłańcuchową zawierającą od 1 do 18 atomów węgla lub podstawnik benzyłowy określonych w zastrz. 1, **znamienny tym**, że przepuszcza się przez kolumnę anionowymienną, wymieniając halogenki na aniony OH^- , wodny roztwór zawierający czwartorzędowy halogenek morfoliniowy i przeprowadza bezpośrednią reakcję z kwasem 4-chlorofenoksyoctowym w stosunku molowym 1 : (od 1 do 2,5), w temperaturze otoczenia, korzystnie w 25°C, a po reakcji nadmiar kwasu 4-chlorofenoksyoctowego odsąca się, wodę odparowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem, a następnie produkt suszy w temperaturze podwyższonej, korzystnie w 60°C.
6. Zastosowanie herbicydowych cieczy jonowych z kationem na bazie morfoliny i z anionem 4-chlorofenoksyoctanowym o wzorze ogólnym 1, w którym R^1 oznacza grupę alkilową prostłańcuchową zawierającą od 1 do 18 atomów węgla, a R^2 oznacza grupę alkilową prostłańcuchową zawierającą od 1 do 18 atomów węgla lub podstawnik benzyłowy jako środki zwalczające chwasty.

Rysunek



Wzór 1