

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 245724 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **440297**

(22) Data zgłoszenia: **2022.02.03**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.08.07 BUP 32/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.09.30 WUP 40/2024**

(51) MKP:

C07D 233/60 (2006.01)

C07C 211/63 (2006.01)

C07C 39/06 (2006.01)

C07C 39/18 (2006.01)

C07C 69/04 (2006.01)

C07C 309/24 (2006.01)

C07C 69/157 (2006.01)

C07C 69/145 (2006.01)

A61P 31/04 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA POZNAŃSKA, Poznań, PL
UNIWERSYTET MIKOŁAJA KOPERNIKA
W TORUNIU, Toruń, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

ANDRZEJ SKRZYPCZAK, Poznań, PL
KATARZYNA MATERNA, Czapury, PL
MARTA WOJCIESZAK, Nowy Tomyśl, PL
JERZY KRYSIŃSKI, Bydgoszcz, PL
ŁUKASZ PAŁKOWSKI, Bydgoszcz, PL
MACIEJ KAROLAK, Brzoza, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Marcin Walkowiak, Dobra, PL

(54) Tytuł:

Ciecze jonowe z kationem 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowym i zmiennym rodzajem anionu, sposób ich otrzymywania i zastosowanie jako środków przeciwdrobnoustrojowych

PL 245724 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są cieczce jonowe z kationem 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowym i zmiennym rodzajem anionu, sposób ich otrzymywania i zastosowanie jako środków przeciwdrobnoustrojowych.

Z roku na rok intensywnie zwiększa się liczba badań nad nowymi zastosowaniami cieczy jonowych (ang. *Ionic Liquids*, *ILs*). Z uwagi na niską lotność, dobrą rozpuszczalność w wodzie i stabilność termiczną czy chemiczną, a także niepalność, cieczce jonowe mogą być wykorzystywane w różnych gałęziach przemysłu, np. w produkcji środków ochrony roślin, czy medycynie do produkcji leków. Zainteresowanie tego typu związkami zarówno ośrodków naukowych jak i przemysłowych dotyczy szczególnie cieczy jonowych o właściwościach powierzchniowych (ang. *Surface Active Ionic Liquids*, *SAILs*) opisanych w literaturze S. K. Nandwani, N. I. Malek, M. Chakraborty, S. Gupta, „*Insight into the Application of Surface-Active Ionic Liquids in Surfactant Based Enhanced Oil Recovery Processes-A Guide Leading to Research Advances*” *Energy Fuels*, 2020, 34, 6544–6557. Są to związki, w których zazwyczaj kation ma budowę amfifilową, anion pełni funkcję przeciwjonu. W roztworze wodnym lub w innym medium reakcyjnym SAILs potrafią organizować się w skupiska zwane micelami. Dodatkowo zdolne są do tworzenia trwałych i stabilnych pian lub zwilżania danych powierzchni. Do SAILs, których aktywność powierzchniowa została szeroko opisana zalicza się imidazoliowe cieczce jonowe.

W pracach M. T. Garcia, I. Ribosa, L. Peres, A. Manresa, F. Comelles, „*Micellization and Antimicrobial Properties of Surface-Active Ionic Liquids Containing Cleavable Carbonate Linkages*” *Langmuir*, 2017, 33, 6511–6520 czy A. Cornellas, L. Perez, F. Comelles, I. Ribosa, A. Manresa, M. T. Garcia, „*Self-aggregation and antimicrobial activity of imidazolium and pyridinium based ionic liquids in aqueous solution*” *J. Colloid Interface Sci.*, 2011, 355, 164–171 oraz Md. A. Siddiquee, R. Patel, J. Saraswat, B. S. Khatoon, M. P. Farooq, A. Wani, M. R. Khan, R. Busquets, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 629, 127474, 1–8, Ł. Pałkowski, M. Karolak, J. Błaszczński, J. Krysiński, R. Słowiński, *Structure-Activity Relationships of the Imidazolium Compounds as Antibacterials of Staphylococcus aureus and Pseudomonas aeruginosa* *Int. J. Mol. Sci.*, 2021, 22, 7997, 1–12, oprócz omówienia właściwości międzyfazowych imidazoliowych cieczy jonowych zwrócono uwagę na aktywność przeciwdrobnoustrojową tych związków. Udowodniono, że wspomniana aktywność biologiczna jest niewątpliwie związana z budową amfifilową imidazoliowych cieczy jonowych.

Sole z kationem imidazoliowym są związkami wielofunkcyjnymi, które łączą właściwości powierzchniowe z przeciwdrobnoustrojowymi. Aktywność przeciwdrobnoustrojową i powierzchniową związków z kationem 1-alkilo-3-metyloimidazoliowym opisano w pracy J. Łuczak, Ch. Jungnickel, I. Łącka, S. Stolte, J. Hupka „*Antimicrobial and surface activity of 1-alkyl-3-methylimidazolium derivatives*” *Green Chem.*, 2010, 12, 593–601.

Zaproponowane według wynalazku cieczce jonowe z kationem 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowym wykazują większą aktywność powierzchniową od związków z kationem 1-alkilo-3-metyloimidazoliowym (wynika to z obecności tlenu w kationie), a to przekłada się na zmniejszenie zużycie tych soli w przemyśle.

Na właściwości bakteriobójcze i grzybobójcze wpływa natura anionu wchodzącego w skład cieczy jonowej. W pracy J. Łuczak, Ch. Jungnickel, I. Łącka, S. Stolte, J. Hupka „*Antimicrobial and surface activity of 1-alkyl-3-methylimidazolium derivatives*”, *Green Chem.*, 2010, 12, 593–601 udowodniono, że niższą aktywność przeciwdrobnoustrojową wykazują cieczce jonowe, które posiadają anion typu Cl⁻. Natomiast zwiększenie rozmiaru anionu spowodowało wzrost właściwości bakteriobójczych i grzybobójczych. Stąd też wniosek, że zastosowanie przeciwjonów o dużych rozmiarach, prowadzi do wysokiej aktywności biostatycznej.

Istotą wynalazku są cieczce jonowe z kationem 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowym i zmiennym rodzajem anionu o wzorze ogólnym 1, w którym X z ładunkiem ujemnym oznacza anion mrówczanowy, trimetylooctanowy, propionianowy, benzenosulfonowy, 4-fenylobenzenosulfonowy, tymoloksyoctanowy, eugenoksyoctanowy, wanilinoksyoctanowy albo karwakroloksyoctanowy.

Istotą wynalazku jest również sposób ich otrzymywania, który polega na tym, że chlorek 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowy rozpuszcza się w wodzie, a następnie przepuszcza się poprzez kolumnę chromatograficzną wypełnioną żywicą jonowymienną. W ten sposób uzyskuje się wodorotlenek 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowy, który bezzwłocznie zobojętnia się roztworem wodnym kwasu mrówkowego, trimetylooctowego, propionowego, benzenosulfonowego, 4-fenylobenzenosulfonowego, tymoloksyoctowego, eugenoksyoctowego, wanilinoksyoctowego albo karwakroloksyoctowego. Dalej po

odparowaniu nadmiaru wody na wyparce próżniowej i wysuszeniu w suszarce próżniowej przez 6 h w temp. 80°C, uzyskuje się z wydajnością przekraczającą 95% odpowiednio: mrówczan, trimetylooctan, propionian, benzenosulfonian, 4-fenylobenzenosulfonian, tymoloksyoctan, eugenoksyoctan, wanilinoksyoctan albo karwakroloksyoctan 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowy.

Istotą wynalazku jest ponadto zastosowanie cieczy jonowych z kationem 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowym i zmiennym rodzajem anionu o wzorze ogólnym 1, w którym X z ładunkiem ujemnym oznacza anion mrówczanowy, trimetylooctanowy, propionianowy, benzenosulfonowy, 4-fenylobenzenosulfonowy, tymoloksyoctanowy, eugenoksyoctanowy, wanilinoksyoctanowy albo karwakroloksyocytanowy, jako środków przeciwdrobnoustrojowych, korzystnie w postaci roztworu wodnego o stężeniu co najmniej 1%.

Dzięki zastosowaniu rozwiązania w proponowanym wynalazku uzyskano następujące efekty techniczno-ekonomiczne:

- opracowano skuteczną metodę otrzymywania nowych cieczy jonowych z kationem 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowym i anionem mrówczanowy, trimetylooctanowy, propionianowy, benzenosulfonowy, 4-fenylobenzenosulfonowy, tymoloksyoctanowy, eugenoksyocytanowy, wanilinoksyocytanowy, albo karwakroloksyocytanowy,
- 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,
- otrzymane związki ze względu na niskie temperatury topnienia i jonowy charakter można zaliczyć do grupy cieczy jonowych,
- syntezę przeprowadzone według opracowanej metody przebiegają z wysoką wydajnością sięgającą 98,7%,
- w toku syntezy otrzymywane są produkty o wysokiej czystości,
- syntezowane ciecze jonowe są termicznie i chemicznie odporne, mają tendencję do tworzenia stanów szklistych w temperaturach ujemnych,
- obecność dużego kationu w syntezowanych cieczach jonowych powoduje, że sole te wykazują właściwości bakteriobójcze i grzybobójcze,
- obecność kationu z długim podstawnikiem oktyloksymetylowym powoduje, że otrzymane ciecze jonowe wykazują aktywność powierzchniową, są to kationowe związki powierzchniowo czynne,
- obecność anionu wpływa zarówno na właściwości przeciwdrobnoustrojowe powodując ich wzrost lub spadek w zależności od rodzaju anionu,
- syntezowane ciecze jonowe wykazują aktywność bakteriostatyczną i biostatyczną.

Sposób otrzymywania nowych cieczy jonowych z kationem 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowym i zmiennym anionie ilustrują poniższe przykłady.

Przykład I

Otrzymywanie mrówczanu 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowego

0,02 mola chlorku 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowego rozpuszcza się w wodzie, a następnie przepuszcza się poprzez żywicę jonowymienną (w przykładzie DOWEX Monosphere 550 UPW OH⁻), w ten sposób uzyskując wodorotlenek 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowy, który bezzwłocznie zobojętnia się 10% roztworem wodnym kwasu mrówkowego. Następnie na wyparce próżniowej usuwa się nadmiar wody i umieszcza się związek w suszarce próżniowej na 6 h w temp. 80°C. Wydajność cieczy jonowej wynosi 98,7%.

Strukturę związku mrówczanu 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowego potwierdzono wykonując widma protonowe i węglowe magnetycznego rezonansu jądrowego:

¹H NMR (DMSO) δ ppm = 0,84-0,87 (t, J=6,85 Hz, 3H); 1,23-1,28 (m, 12H); 1,49 (m, 2H); 3,42-3,49 (m, 3H); 5,52 (s, 2H); 7,84-7,85 (t, J=1,7 Hz, 1H); 7,91-7,92 (t, J=1,7 1H); 9,53 (s, 1H); 9,72 (s, 1H).

¹³C NMR (DMSO) δ ppm = 13,92; 22,13; 25,37; 28,71; 28,74; 29,00; 31,33; 35,87; 69,14; 78,02; 121,87; 124,02; 137,64; 165,65.

Przykład II

Otrzymywanie benzenosulfonian 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowego

0,02 mola chlorku 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowego rozpuszcza się w wodzie, a następnie przepuszcza się poprzez żywicę jonowymienną (w przykładzie DOWEX Monosphere 550 UPW OH⁻), w ten

sposób uzyskując wodorotlenek 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowy, który bezzwłocznie zobojętnia się 10% roztworem wodnym kwasu benzenosulfonowego. Następnie na wyparce próżniowej usuwa się nadmiar wody i umieszcza się związek w suszarce próżniowej na 6 h w temp. 80°C. Wydajność cieczy jonowej benzenosulfonianu 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowego wynosi 96,2%.

Strukturę związku potwierdzono wykonując widma protonowe i węglowe magnetycznego rezonansu jądrowego:

^1H NMR (DMSO) δ ppm = 0,84-87 (t, $J=6,8$ Hz, 3H); 1,23-1,27 (m, 12H); 1,47 (m, 2H); 3,89 (s, 3H); 5,56 (s, 2H); 7,31-7,64 (m, 5H); 7,78 (s, 1H); 7,86 (s, 1H); 9,34 (s, 1H).

^{13}C NMR (DMSO) δ ppm = 13,99; 22,17; 25,38; 28,71; 28,77; 29,05; 31,36; 35,95; 69,19; 78,12; 121,90; 124,03; 125,46; 127,70; 128,53; 137,20; 148,13.

Przykład III

Otrzymywanie 4-fenylobenzenosulfonian 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowego

0,02 mola chlorku 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowego rozpuszcza się w wodzie, a następnie przepuszcza się poprzez żywicę jonowymienną (w przykładzie DOWEX Monosphere 550 UPW OH⁻), w ten sposób uzyskując wodorotlenek 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowy, który bezzwłocznie zobojętnia się 10% roztworem wodnym kwasu 4-fenylobenzenosulfonowego. Następnie na wyparce próżniowej usuwa się nadmiar wody i umieszcza się związek w suszarce próżniowej na 6 h w temp. 80°C. Wydajność cieczy jonowej 4-fenylosulfonian 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowego wynosi 98,1%.

Strukturę związku potwierdzono wykonując widma protonowe i węglowe magnetycznego rezonansu jądrowego:

^1H NMR (DMSO) δ ppm = 0,84-87 (t, $J=6,85$ Hz, 3H); 1,23-1,27 (m, 12H); 1,47 (m, 2 3,45-3,48 (m, 3H); 6,68-6,70 (d, 2H); 7,42-7,44 (d, 2H); 7,79 (s, 1H); 7,86 (s, 1H); 9,38 (s, 1H).

^{13}C NMR (DMSO) δ ppm = 13,97; 22,16; 25,37; 28,77; 28,79; 29,03; 31,36; 35,91; 69,18; 78,09; 114,06; 121,87; 124,01; 127,02; 137,26; 139,04; 157,72.

Przykład IV

Otrzymywanie tymoloksyoctanu 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowego

0,02 mola chlorku 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowego rozpuszcza się w wodzie, a następnie przepuszcza się poprzez żywicę jonowymienną (w przykładzie DOWEX Monosphere 550 UPW OH⁻) w ten sposób uzyskując wodorotlenek 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowy, który bezzwłocznie zobojętnia się 10% roztworem wodnym kwasu tymoloksyoctowego. Następnie na wyparce próżniowej usuwa się nadmiar wody i umieszcza się związek w suszarce próżniowej na 6 h w temp. 80°C. Wydajność cieczy jonowej tymoloksyoctanu 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowego wynosi 97,3%.

Strukturę związku potwierdzono wykonując widma protonowe i węglowe magnetycznego rezonansu jądrowego:

^1H NMR (DMSO) δ ppm = 0,84-87 (t, $J=6,85$ Hz, 3H); 1,12-1,14 (d, 6H); 1,22-1,27 (m, 12H); 1,46 (m, 2H); 2,74 (m, 1H); 3,87 (s, 3H); 5,57 (d, 2H); 6,59-6,61 (m, 2H); 6,94-6,96 (m, 1H); 7,83 (s, 1H); 7,91 (s, 1H); 9,90 (s, 1H).

^{13}C NMR (DMSO) δ ppm = 13,95; 15,92; 22,16; 23,96; 25,40; 28,74; 28,77; 29,03; 31,36; 35,91; 68,08; 69,08; 77,93; 109,72; 116,52; 121,87; 122,61; 123,99; 127,02; 137,99; 146,76; 157,18; 170,61.

Przykład V

Otrzymywanie eugenoksyoctanu 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowego

0,02 mola chlorku 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowego rozpuszcza się w wodzie, a następnie przepuszcza się poprzez żywicę jonowymienną (w przykładzie DOWEX Monosphere 550 UPW OH⁻), w ten sposób uzyskując wodorotlenek 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowy, który bezzwłocznie zobojętnia się 10% roztworem wodnym kwasu eugenoksyoctowego. Następnie na wyparce próżniowej usuwa się nadmiar wody i umieszcza się związek w suszarce próżniowej na 6 h w temp. 80°C. Wydajność cieczy jonowej eugenoksyoctanu 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowego wynosi 96,6%.

Strukturę związku potwierdzono wykonując widma protonowe i węglowe magnetycznego rezonansu jądrowego:

^1H NMR (CDCl₃) δ ppm = 0,84-0,87 (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);

^{13}C 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

Przykład VI*Otrzymywanie propionianu 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowego*

0,02 mola chlorku 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowego rozpuszcza się w wodzie, a następnie przepuszcza się poprzez żywicę jonowymienną (w przykładzie DOWEX Monosphere 550 UPW OH), w ten sposób uzyskując wodorotlenek 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowy, który bezzwłocznie zobojętnia się 10% roztworem wodnym kwasu propionowego. Następnie na wyparce próżniowej usuwa się nadmiar wody i umieszcza się związek w suszarce próżniowej na 6 h w temp. 80°C. Wydajność cieczy jonowej propionianu 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowego wynosi 96,1%. Strukturę związku potwierdzono wykonując widma protonowe i węglowe magnetycznego rezonansu jądrowego:

^1H NMR (DMSO) δ ppm = 0,84-0,87 (t, $J=6,85$ Hz, 3H); 1,23-1,27 (m, 12H); 1,49 (m, 2H); 1,67 (s, 3H); 3,93 (m, 3H); 4,86 (s, 2H); 5,62 (s, 2H); 7,84 (s, 1H); 7,91(s, 1H); 9,87 (s, 1H).

^{13}C NMR (DMSO) δ ppm = 13,90; 18,54; 22,12; 25,36; 28,70; 28,73; 28,75; 28,99; 31,32; 35,81; 55,90; 69,09; 77,98; 121,83; 123,98; 137,92; 173,64.

Przykład VII*Otrzymywanie trimetylooctanu 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowego*

0,02 mola chlorku 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowego rozpuszcza się w wodzie, a następnie przepuszcza się poprzez żywicę jonowymienną (w przykładzie DOWEX Monosphere 550 UPW OH) w ten sposób uzyskując wodorotlenek 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowy, który bezzwłocznie zobojętnia się 10% roztworem wodnym kwasu trimetylooctowego. Następnie na wyparce próżniowej usuwa się nadmiar wody i umieszcza się związek w suszarce próżniowej na 6 h w temp. 80°C. Wydajność cieczy jonowej trimetylooctanu 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowego wynosi 97,7%. Strukturę związku potwierdzono wykonując widma protonowe i węglowe magnetycznego rezonansu jądrowego:

^1H NMR (DMSO) δ ppm = 0,84-0,87 (t, $J=6,9$ Hz, 3H); 1,00 (s, 9H); 1,23-1,27 (m, 12H); 1,48 (m, 2H); 3,94 (m, 3H); 5,65 (s, 2H); 7,86-7,87 (t, $J=1,7$ Hz, 1H); 7,93-7,94 (t, $J=1,7$ Hz, 1H); 10,29 (s, 1H)

^{13}C NMR (DMSO) δ ppm = 13,92; 22,16; 25,37; 28,68; 28,73; 28,77; 28,80; 29,02; 29,06; 31,32; 35,74; 69,01; 77,89; 121,84; 123,99; 138,62; 180,84.

Przykład VIII*Otrzymywanie karwakroloksyoctanu 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowego*

0,02 mola chlorku 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowego rozpuszcza się w wodzie, a następnie przepuszcza się poprzez żywicę jonowymienną (w przykładzie DOWEX Monosphere 550 UPW OH) w ten sposób uzyskując wodorotlenek 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowy, który bezzwłocznie zobojętnia się 10% roztworem wodnym kwasu karwakroloksyoctowego. Następnie na wyparce próżniowej usuwa się nadmiar wody i umieszcza się związek w suszarce próżniowej na 6 h w temp. 80°C. Wydajność cieczy jonowej eugenoksy octan 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowego wynosi 97,1%.

Strukturę związku potwierdzono wykonując widma protonowe i węglowe magnetycznego rezonansu jądrowego:

^1H NMR (DMSO) δ ppm = 0,85-0,87 (t, $J=6,95$ Hz, 3H); 1,12-1,14 (t, $J=6,3$ Hz, 6H); 1,23-1,27 (m, 12H); 1,48-1,50 (t, $J=7,15$, 2H); 2,19 (s, 3H); 3,25-3,30 (m, 1H); 3,89 (s, 3H); 4,17 (s, 2H); 5,55 (s, 2H); 6,52 (s, 1H); 6,61-6,62 (s, 1H); 6,98-6,99 (s, 1H); 7,77 (s, 1H); 7,85 (s, 1H); 9,39 (s, 1H).

^{13}C NMR (DMSO) δ ppm = 13,95; 22,15; 25,40; 28,76; 28,80; 29,02; 31,35; 35,71; 55,29; 55,31; 68,07; 69,08; 77,95; 112,09; 112,50; 115,24; 119,93; 121,87; 122,61; 123,99; 131,01; 138,10; 146,90; 148,39; 170,53.

Przykład IX*Otrzymywanie wanilinoksyoctanu 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowego*

0,02 mola chlorku 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowego rozpuszcza się w wodzie, a następnie przepuszcza się poprzez żywicę jonowymienną DOWEX Monosphere 550 UPW OH w ten sposób uzyskując wodorotlenek 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowy, który bezzwłocznie zobojętnia się 10% roztworem wodnym kwasu wanilinoksyoctowego. Następnie na wyparce próżniowej usuwa się nadmiar wody i umieszcza się związek w suszarce próżniowej na 6 h w temp. 80°C. Wydajność cieczy jonowej wanilinoksyoctanu 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowego wynosi 96,6%.

Strukturę związku potwierdzono wykonując widma protonowe i węglowe magnetycznego rezonansu jądrowego:

^1H NMR (DMSO) δ ppm = 0,84-0,87 (t, $J=6,7$ Hz, 3H); 1,21 (m, 12H); 1,47 (m, 2H); 3,50-3,53 (m, 3H); 3,82-3,93 (m, 3H); 4,36 (s, 2H); 5,59 (s, 2H); 6,74–6,76 (m, 1H); 7,36-7,89 (m, 2H); 9,57 (s, 1H); 9,81 (s, 1H).

^{13}C NMR (DMSO) δ ppm = 13,98; 22,16; 25,37; 28,76; 29,01; 29,04; 31,35; 35,95; 55,11; 69,20; 77,16; 109,62; 116,04; 121,91; 124,05; 124,18; 127,98; 147,95; 149,76; 160,86; 189,19.

Analiza aktywności powierzchniowej

Występujące oddziaływania cieczy jonowych z kationem 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowym i o zmiennym anionie na granicy międzyfazowej wyznaczono w oparciu o pomiar aktywności powierzchniowej, na które składało się napięcie powierzchniowe oraz kąt zwilżania. Za pomocą metody wiszącej kropli zostały zmierzone wartości napięcia powierzchniowego dla badanych związków. Metoda ta umożliwia określenie parametrów takich jak: krytyczne stężenie micelowania (CMC), a także napięcie powierzchniowe w CMC. Natomiast w celu określenia stopnia zwilżania badanej powierzchni, czyli zdefiniowania zakresu hydrofobowości czy hydrofilowości zastosowano metodę siedzącej kropli. Powierzchnię zwilżaną stanowiła parafina. Metoda siedzącej kropli pozwala na wyznaczenie wartości kąta zwilżania na granicy trzech faz: ciecz-ciało stałe-gaz. Metoda siedzącej kropli bazuje na zastosowaniu równania Young-Laplace'a, a następnie właściwym dopasowaniu obrazu kropli przy jednoczesnej analizie jej kształtu i krawędzi.

W tabeli 1 przedstawione zostały wartości napięcia powierzchniowego przy CMC, kąta zwilżania oraz wartości krytycznego stężenia micelizacji dla badanych cieczy jonowych.

Tabela 1

Ciecz jonowa	Napięcie powierzchniowe w CMC [mN/m]	CMC [mmol/dm ³]	Kąt zwilżania [°]
<i>Benzenosulfonian 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowy</i>	33,5	4,78	61,2
<i>4-fenylbenzenosulfonian 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowy</i>	32,0	6,11	58,9
<i>Chlorek 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowy</i>	37,7	32,35	71,8
<i>Mrówczan 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowy</i>	25,2	2,99	62,5
<i>Propionian 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowy</i>	27,6	15,63	64,7
<i>Karwakroloksyoctan 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowy</i>	27,9	0,87	38,7
<i>Wanilinoksyoctan 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowy</i>	30,1	0,82	53,8
<i>Eugenoksyoctan 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowy</i>	29,5	0,96	48,9
<i>Trimetylooctan 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowy</i>	28,8	0,72	46,8

Ciecze jonowe z kationem 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowymi o zmiennym anionie są związkami aktywnymi międzyfazowo, co powoduje, że korzystnie obniżają napięcie powierzchniowe roztworów wodnych. Mrówczan 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowy spośród wszystkich zsyntezowanych soli najskuteczniej obniża napięcie powierzchniowe wody. Natomiast karwakroloksyoctan 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowy w największym stopniu zwilża powierzchnie parafiny.

Przykładowe zastosowanie

Badania aktywności przeciwdrobnoustrojowej

Aktywność przeciwdrobnoustrojową cieczy jonowych z kationem 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowym o zmiennym anionie określono wyznaczając minimalne stężenia hamujące wzrost drobnoustrojów (MIC). Wartość MIC jest to najmniejsze stężenie związku, w którym zostaje zahamowany wzrost drobnoustrojów. Badania MIC wykonano metodą seryjnych rozcieńczeń w podłożu stałym. 1% stężenia wyjściowe badanych cieczy jonowych rozcieńczano wodą i dodawano do odpowiednich podłoży agarowych. Na podłoża rozprowadzano określoną liczbę drobnoustrojów (*inoculum*). Po inkubacji obserwowano wzrost kolonii drobnoustrojów. Wartość MIC oznacza najmniejsze stężenie analizowanej cieczy jonowej, przy którym nie stwierdzono wzrostu drobnoustrojów. Badania wykonywano na podłożu stałym agarowym dla następujących szczepów: *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 (**SAU**), *Klebsiella pneumoniae* ATCC 700603 (**KPN**), *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853 (**PAE**), *Escherichia coli* ATCC 25922 (**ECO**), *Enterococcus faecalis* ATCC 29212 (**EFA**). MIC wobec drożdżaka *Candida albicans* ATCC 90028 (**CAL**) oznaczano na podłożu stałym Sabraud.

W tabeli 2 przedstawiono wartość minimalnego stężenia hamującego wzrost drobnoustrojów (MIC) cieczy jonowych z kationem 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowym o zmiennym anionie.

Tabela 2

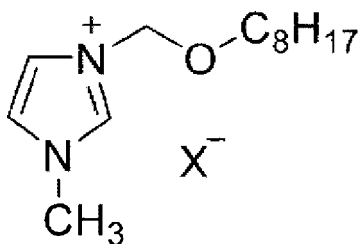
Związek Szczep	Chlorek 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowy	Mrówczan 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowy	Propionian 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowy	Benzenosulfonian 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowy	4-fenylbenzenosulfonian 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowy	Trimetylooctan 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowy	Karwakroloksyoctan 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowy	Tymoloksyoctan 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowy	Eugenoksyoctan 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowy	Wanilinoksyoctan 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowy
SAU	0,004 %	0,004 %	0,004 %	0,008 %	0,062 %	0,008 %	0,004 %	0,002 %	0,004 %	0,004 %
KPN	0,031 %	0,062 %	0,031 %	0,062 %	0,500 %	0,062 %	0,062 %	0,031 %	0,125 %	0,062 %
PAE	0,125 %	0,250 %	0,125 %	0,250 %	1,000 %	0,250 %	0,250 %	0,125 %	0,125 %	0,250 %
ECO	0,008 %	0,008 %	0,004 %	0,016 %	0,062 %	0,016 %	0,062 %	0,016 %	0,062 %	0,016 %
EFA	0,004 %	0,004 %	0,008 %	0,008 %	0,062 %	0,008 %	0,004 %	0,002 %	0,004 %	0,004 %
CAL	0,004 %	0,004 %	0,004 %	0,008 %	0,062 %	0,008 %	0,004 %	0,004 %	0,008 %	0,008 %

Z przeprowadzonych badań aktywności przeciwdrobnoustrojowej wynika, że ciecze jonowe z kationem 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowym hamują wzrost zastosowanych szczepów bakterii i grzybów. Nowe związki najskuteczniej hamowały wzrost szczepu *Staphylococcus aureus*, natomiast najłabsze działanie wykazywały na szczep *Pseudomonas aeruginosa*. Budowa amfifilowa nowych soli z kationem 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowym wpływa na proces permeabilizacji błony cytoplazmatycznej komórek drobnoustrojów.

Zastrzeżenia patentowe

1. Ciecze jonowe z kationem 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowym o wzorze ogólnym 1, gdzie X z ładunkiem ujemnym oznacza anion mrówczanowy, trimetylooctanowy, propionianowy, benzenosulfonowy, 4-fenylobenzenosulfonowy, tymoloksyoctanowy, eugenoksyoctanowy, wanilinoksyoctanowy albo karwakroloksyoctanowy.
2. Sposób otrzymywania cieczy jonowych z kationem 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowym określonych w zastrz. 1 **znamienny tym**, że chlorek 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowy rozpuszcza się, korzystnie w wodzie i przepuszcza przez kolumnę chromatograficzną wypełnioną żywicą jonowymienną uzyskując wodorotlenek 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowy, który bezzwłocznie zobojętnia się roztworem wodnym kwasu mrówkowego, trimetylooctowego, propionowego, benzenosulfonowego, 4-fenylobenzenosulfonowego, tymoloksyoctowego, eugenoksyoctowego, wanilinoksyoctowego, albo karwakroloksyoctowego, a dalej po odparowaniu nadmiaru wody na wyparce próżniowej i wysuszeniu w suszarce próżniowej, korzystnie w czasie 6 godz. w temperaturze 80°C uzyskuje się z wydajnością przekraczającą 95% odpowiednio: mrówczan, trimetylooctan, propionian, benzenosulfonian, 4-fenylobenzenosulfonian, tymoloksyoctan, eugenoksyoctan, wanilinoksyoctan albo karwakroloksyoctan 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowy.
3. Zastosowanie cieczy jonowych określonym w zastrz. 1 jako środków przeciwdrobnoustrojowych, korzystnie w postaci roztworu wodnego o stężeniu co najmniej 1%.

Rysunek



wzór 1