

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10) **PL 247038 B1**

(12)

## Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **444046**

(22) Data zgłoszenia: **2023.03.12**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.03.11 BUP 11/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.04.28 WUP 17/2025**

(51) MKP:

**C07C 211/63** (2006.01)

**C07C 59/68** (2006.01)

**A01N 33/12** (2006.01)

**A01P 13/00** (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA POZNAŃSKA, Poznań, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**MICHAŁ NIEMCZAK, Poznań, PL**

**WITOLD STACHOWIAK, Poznań, PL**

**ADRIANA OLEJNICZAK, Babin, PL**

**PAULINA JARZYNA, Środa Wielkopolska, PL**

**ALICJA HAŁAS, Murowana Goślina, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Marcin Walkowiak, Dobra, PL**

(54) Tytuł:

**Nowe ciecze jonowe z kationem 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksyalkoksy)-2-oksoetylo-  
-N,N,N-trimetyloamoniowym i anionem 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowym, sposób ich  
otrzymywania i zastosowanie jako herbicydy**

**PL 247038 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są amoniowe ciecze jonowe z kationem 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksyalkoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowym i anionem 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowym, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako herbicydy.

Kwas 4-chloro-2-metylofenoksyoctowy (MCPA) jest herbicydem z grupy fenoksykwasów. Jest to powszechnie stosowany pestycyd selektywny, co oznacza, że niszczy on jedynie określone gatunki roślin dwuliściennych, głównie chwasty. W efekcie, jego obecność na polach uprawnych nie szkodzi roślinom uprawianym, ponieważ należą one do roślin jednoliściennych. MCPA jest stosowany w rolnictwie w formie soli nieorganicznych (głównie sodowej lub potasowej) lub soli organicznych (np. dimetyloamoniowej). Zauważono także, że forma estrowa tego kwasu jest łatwo biodegradowalna i zarazem lepiej przyswajana przez roślinę. Jednak ewidentną wadą form estrowych jest relatywnie wysoka lotność, w wyniku czego mogą one stanowić potencjalne zagrożenie dla ludzi jak i środowiska. Dlatego też obecnie trwają intensywne prace nad opracowaniem form będących jednocześnie efektywnymi oraz bezpiecznymi w stosowaniu. W literaturze opisano związki zawierające kation, w którym kwas 4-chloro-2-metylofenoksyoctowy jest połączony z choliną, co uzyskano w reakcji acylowania grupy 2-hydroksyetylowej odpowiednimi chlorkami kwasowymi (A. Parus, J. Homa, D. Radoński, G. Framski, M. Woźniak-Karczewska, A. Syguda, Ł. Ławniczak, Ł. Chrzanowski, *Novel esterquat-based herbicidal ionic liquids incorporating MCPA and MCPP for simultaneous stimulation of maize growth and fighting cornflower*, *Ecotoxicol Environ Saf* 2021, 208, 111595). Rosnąca troska o ochronę środowiska sprzyja pracom badawczym skupionym na wprowadzaniu zamienników klasycznych herbicydów. Syntezę herbicydowych cieczy jonowych podsumowano i zestawiono w pracy W. Wilms, M. Woźniak-Karczewska, A. Syguda, M. Niemczak, Ł. Ławniczak, J. Pernak, R. D. Rogers, Ł. Chrzanowski, *Herbicidal Ionic Liquids: A Promising Future for Old Herbicides? Review on Synthesis, Toxicity, Biodegradation, and Efficacy Studies*, *J. Agric Food Chem*, 2020 68, 10456–10488.

Betaina (N,N,N-trimetyloglicyna) jest produktem ubocznym w produkcji cukru z buraka cukrowego. Jako związek pochodzenia naturalnego, jest dobrze biodegradowalna i jako substancja występująca powszechnie w organizmach żywych nie wpływa negatywnie na środowisko. Należy podkreślić, że związki zawierające w kationie kwas 4-chloro-2-metylofenoksyoctowy połączony poprzez wiązanie estrowe z betainą zostały do tej pory w niewielkim stopniu opisane w literaturze. Obecnie znane są jedynie estryfikowane pochodne betainy zawierające MCPA w kationie, w których przeciwjonem jest anion bromkowy (jak w publikacji zgłoszeniowej polskiego wynalazku za P.442919). Dlatego też w świetle aktualnego stanu wiedzy związki będące przedmiotem niniejszego wynalazku stanowią nowość naukową.

Istotą wynalazku są nowe ciecze jonowe z kationem 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksyalkoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowym i anionem 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowym o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza nierozgałęziony łańcuch alkilowy o długości od 4 do 12 atomów węgla.

Przykładami tego typu związków są:

- 4-chloro-2-metylofenoksyoctan 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksybutoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowy,
- 4-chloro-2-metylofenoksyoctan 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksyheksoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowy,
- 4-chloro-2-metylofenoksyoctan 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksyoktoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowy,
- 4-chloro-2-metylofenoksyoctan 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksydekoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowy,
- 4-chloro-2-metylofenoksyoctan 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksydodekoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowy.

Istotą wynalazku jest również sposób wytwarzania nowych cieczy jonowych z kationem 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksyalkoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowym i anionem 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowym o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza nierozgałęziony łańcuch alkilowy o długości od 4 do 12 atomów węgla. W sposobie tym czwartorzędowy bromek 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksydodekoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowy o wzorze ogólnym 2, w którym R oznacza nierozgałęziony łańcuch alkilowy o długości od 4 do 12 atomów węgla, poddaje się reakcji wymiany anionu z 4-chloro-2-metylofenoksyoctanem sodu lub potasu, w stosunku molowym

czwartorzędowej soli amoniowej do soli kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego od 1:0,95 do 1:1,05, korzystnie 1:1. Reakcję wymiany anionu prowadzi się w temperaturze poniżej 100°C, korzystnie 40°C, w bezwodnym acetonitrylu lub bezwodnym krótkołańcuchowym alkoholu z grupy metanol lub etanol lub propanol lub izopropanol, przy wartości pH mieszaniny reakcyjnej równej lub mniejszej niż 7, korzystnie 6. Następnie z rozpuszczalnika organicznego odsącza się powstały nieorganiczny produkt uboczny, z przesączu zaś odparowuje się rozpuszczalnik, a produkt przemywa się rozpuszczalnikiem z grupy heksan lub octan etylu lub tetrahydrofuran lub ich mieszaniną. Finalnie produkt reakcji osusza się.

Istotą wynalazku jest także zastosowanie cieczy jonowych z kationem 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksyalkoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowym i anionem 4-chloro-2-metylofenoksyocentanowym o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza nierozgałęziony łańcuch alkilowy o długości od 4 do 12 atomów węgla jako herbicydy.

Przewiduje się, że cieczy jonowe mogą być stosowane jako herbicydy zarówno w postaci czystej, jak i w postaci roztworu wodnego, wodno-alkoholowego lub alkoholowego o stężeniu substancji aktywnej co najmniej 0,01%.

Dzięki wynalazkowi oraz jako zastosowaniu jako herbicydu uzyskano następujące korzyści techniczno-ekonomiczne.

Opracowano skuteczną metodę otrzymywania nowych cieczy jonowych z kationem 4-chloro-2-metylofenoksyocentanowym i anionem 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksyalkoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowym, a syntezy prowadzone według wynalazku charakteryzują się wysoką wydajnością dla wszystkich produktów. Nadto uzyskane bromki czwartorzędowe posiadają wysoką czystość co potwierdziła analiza magnetycznego rezonansu jądrowego ( $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR). Dodatkowo otrzymane cieczy jonowe wykazują stabilność w szerokim zakresie temperatur.

Należy wskazać, że kontrola pH mieszaniny reakcyjnej jest kluczowym elementem syntezy, gdyż użycie innych rozpuszczalników inicjuje degradację produktów. Ponadto użycie uwodnionych rozpuszczalników powoduje szybką degradację wiązań estrowych w cząsteczce.

Nowe pary jonowe posiadają jeden herbicyd w kationie jak i w anionie, co umożliwia osiągnięcie synergizmu w ich działaniu biologicznym. Otrzymane związki charakteryzują się wysoką aktywnością herbicydową, w wyniku czego nie wymagają syntetycznych dodatków takich jak adiuwanty, które mają na celu poprawienie aktywności biologicznej zastosowanej substancji aktywnej.

Wynalazek opisano poniżej w odniesieniu do następujących przykładów:

- (1) 4-chloro-2-metylofenoksyocentan 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksybutoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowy,
- (2) 4-chloro-2-metylofenoksyocentan 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksyheksoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowy,
- (3) 4-chloro-2-metylofenoksyocentan 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksyoktoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowy,
- (4) 4-chloro-2-metylofenoksyocentan 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksydekoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowy,
- (5) 4-chloro-2-metylofenoksyocentan 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksydodekoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowy.

Należy podkreślić, że przykłady przedstawiono dla zilustrowania wynalazku i nie są one ograniczeniem dla działania zakresu jego działania.

#### **Przykład 1**

Sposób otrzymywania *4-chloro-2-metylofenoksyocentanu 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksybutoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowego*.

Do kolby zawierającej 2,08 g 4-chloro-2-metylofenoksyocentanu potasu dodano 3,95 g bromku 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksybutoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowego pod postacią 1-molowego roztworu w bezwodnym acetonitrylu. Następnie za pomocą buforu fosforanowego dostosowano pH roztworu do wartości 7. Zawartość kolby mieszano przez 24 godziny stale podgrzewając mieszaninę reakcyjną do 40°C pod chłodnicą zwrotną. Następnie, wytrącony osad odsączono, po czym za pomocą wyparki rotacyjnej usunięto rozpuszczalnik, powstały surowy produkt przemyto trzykrotnie octanem etylu i osuszono w temperaturze 70°C. Wydajność reakcji wyniosła 94%.

Strukturę tego związku potwierdzono dzięki analizie  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR.

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  [ppm] = 1,63-1,72 (m, 4H); 2,16 (s, 3H), 2,20 (s, 3H); 3,33 (s, 9H); 4,11-4,23 (m, 4H); 4,26 (s, 2H), 4,65 (s, 2H); 4,86 (s, 2H); 6,70 (d,  $J=8,9$  Hz, 1H), 6,88-6,92 (d,  $J=8,72$  Hz, 1H); 7,07-7,11 (m, 1H); 7,13-7,20 (m, 2H); 7,23-7,27 (d,  $J=2,66$  Hz, 1H).

$^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  [ppm] = 15,7; 16,0; 24,3; 24,5; 53,0; 62,3; 64,0; 65,1; 65,2; 67,9; 112,8; 113,1; 122,8; 124,4; 125,9; 126,3; 127,9; 128,5; 129,5; 130,0; 154,6; 156,0; 164,9; 168,6; 170,3.

### Przykład 2

Sposób otrzymywania *4-chloro-2-metylofenoksyoctanu 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksyheksoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowego*.

Do kolby zawierającej 1,99 g 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu potasu dodano 4,00 g bromku 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksyheksoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowego pod postacią 1-molowego roztworu w bezwodnym metanolu. Następnie za pomocą buforu fosforanowego dostosowano pH roztworu do wartości 6. Zawartość kolby mieszano przez 14 godzin w temperaturze 50°C pod chłodnicą zwrotną. Odsączono powstały osad i za pomocą wyparki rotacyjnej usunięto rozpuszczalnik z przesączu. Kolejno produkt przemyto trzykrotnie tetrahydrofuranem i osuszono w temperaturze 70°C. Wydajność reakcji wyniosła 97%.

Strukturę tego związku potwierdzono dzięki analizie  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR.

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  [ppm] = 1,17-1,40 (m, 4H); 1,44-1,65 (m, 4H); 2,16 (s, 6H); 3,30 (s, 9H); 4,04-4,11 (t,  $J=4,87$  Hz, 2H); 4,14-4,20 (t,  $J=6,56$  Hz, 2H); 4,26 (s, 2H), 4,64 (s, 2H); 4,82 (s, 2H); 6,70 (d,  $J=8,9$  Hz, 1H), 6,83-6,88 (dd,  $J_{1,2}=8,81$  Hz,  $J_{1,3}=4,41$  Hz, 1H); 7,07-7,11 (m, 1H); 7,13-7,14 (d,  $J=2,62$  Hz, 1H); 7,15 (dd,  $J=2,8$ ; 0,7 Hz, 1H); 7,21 (s, 1H).

$^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  [ppm] = 15,7; 16,0; 24,8; 27,7; 51,8; 52,4; 53,0; 62,4; 64,4; 65,0; 65,1; 65,6; 67,9; 112,8; 113,1; 122,8; 124,4; 125,9; 126,3; 127,9; 128,5; 129,5; 130,0; 154,6; 156,0; 165,0; 168,7; 170,3.

### Przykład 3

Sposób otrzymywania *4-chloro-2-metylofenoksyoctanu 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksyoktanoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowego*

Do kolby zawierającej 1,77 g 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu sodu dodano 4,05 g bromku 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksyoktanoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowego w postaci 1-molowego roztworu w etanolu. Następnie za pomocą buforu fosforanowego dostosowano pH roztworu do wartości 6,5, po czym zawartość kolby mieszano przez 30 godzin w 40°C pod chłodnicą zwrotną. Odsączono osad, za pomocą wyparki rotacyjnej usunięto rozpuszczalnik, a produkt przemyto trzykrotnie mieszaniną octan etylu : tetrahydrofuran (1:1, v:v) i wysuszono w temperaturze 70°C. Wydajność procesu wyniosła 96%.

Strukturę tego związku potwierdzono dzięki analizie  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR.

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  [ppm] = 1,15-1,35 (m, 8H); 1,43-1,64 (m, 4H); 2,16 (s, 6H); 3,29-3,34 (d,  $J=3,72$  Hz, 9H); 3,31 (s, 9H); 4,04-4,10 (td,  $J_{1,2}=2,03$  Hz;  $J_{1,3}=4,39$  Hz, 4H); 4,13-4,19 (td,  $J_{1,2}=2,87$  Hz;  $J_{1,3}=3,72$  Hz, 4H); 4,26 (s, 2H); 4,63-4,69 (d,  $J=12,0$  Hz, 2H); 4,79-4,83 (d,  $J=3,55$  Hz, 2H); 6,70 (d,  $J=8,9$  Hz, 1H), 6,83-6,88 (dd,  $J_{1,2}=8,81$  Hz,  $J_{1,3}=4,41$  Hz, 1H); 7,07-7,11 (m, 1H); 7,13-7,16 (m, 2H); 7,21 (s, 1H).

$^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  [ppm] = 15,7; 16,0; 25,1; 28,0; 28,4; 52,9; 62,3; 64,4; 65,1; 65,6; 67,9; 112,8; 113,0; 122,8; 124,4; 125,9; 126,2; 127,9; 128,4; 129,5; 130,0; 154,6; 156,0; 164,9; 168,6; 170,3.

### Przykład 4

Sposób otrzymywania *4-chloro-2-metylofenoksyoctanu 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksydekoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowego*

Do kolby zawierającej 1,82 g 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu sodu dodano 4,09 g bromku 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksydekoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowego, który rozpuszczono w 20 cm<sup>3</sup> bezwodnego propanolu. Następnie za pomocą buforu fosforanowego dostosowano pH roztworu do wartości 5,5, po czym zawartość kolby mieszano przez 10 minut w temperaturze 45°C pod chłodnicą zwrotną. Po reakcji, odsączono powstały osad i za pomocą wyparki rotacyjnej usunięto rozpuszczalnik. Produkt po przemyciu heksanem wysuszono w temperaturze 70°C. Wydajność reakcji wyniosła 92%.

Strukturę tego związku potwierdzono dzięki analizie  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR.

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  [ppm] = 1,16-1,42 (m, 12H); 1,50-1,67 (m, 4H); 2,16 (s, 3H); 2,19 (s, 3H); 3,29-3,35 (d,  $J=2,87$  Hz, 9H); 3,31 (s, 9H); 4,07-4,13 (t,  $J=6,42$  Hz, 2H); 4,15-4,21 (t,  $J=6,08$  Hz, 2H);

4,26 (s, 2H); 4,61-4,67 (d,  $J=8,4$ , 2H); 4,64 (s, 2H); 4,82-4,86 (m,  $J=2,20$  Hz, 4H); 6,70 (d,  $J=8,9$  Hz, 1H); 6,83-6,88 (dd,  $J_{1,2}=8,81$  Hz,  $J_{1,3}=4,41$  Hz, 1H); 7,07-7,11 (m, 1H); 7,13-7,16 (m, 2H); 7,21 (s, 1H).  
 $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  [ppm] = 15,7; 16,0; 25,1; 27,8; 28,0; 28,5; 28,8; 53,0; 62,3; 64,4; 65,1; 65,6; 67,9; 112,8; 113,0; 122,8; 124,4; 125,9; 126,2; 127,9; 128,4; 129,5; 130,0; 154,6; 156,0; 164,9; 168,6; 170,3.

### Przykład 5

Sposób otrzymywania 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksy-dodekoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowego:

Do kolby zawierającej 1,74 g 4-chloro-2-metylofenoksyactanu potasu dodano 4,13 g bromku 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksydodekoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowego pod postacią 1-molowego roztworu w izopropanolu. Następnie za pomocą buforu fosforanowego dostosowano pH roztworu do wartości 6,5 i zawartość kolby mieszano przez 20 godzin stale ogrzewając w temperaturze 40°C. Wytrącony osad odsączono i za pomocą wyparki rotacyjnej usunięto rozpuszczalnik. Surowy produkt przemyto trzykrotnie octan etylu : heksan (1:1, v:v) i wysuszono w temperaturze 70°C. Wydajność procesu wyniosła 98%.

Strukturę tego związku potwierdzono dzięki analizie  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR.

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  [ppm] = 1,15-1,40 (m, 16H); 1,44-1,67 (m, 4H); 2,17 (s, 6H); 3,26-3,32 (d,  $J=2,1$  Hz, 9H); 3,29 (s, 9H); 4,04-4,10 (t,  $J=6,48$  Hz, 2H); 4,12-4,20 (t,  $J=6,30$  Hz, 2H); 4,57-4,63 (d,  $J=5,78$  Hz, 2H); 4,26 (s, 2H); 4,61 (s, 2H); 4,78-4,85 (m, 4H); 6,70 (d,  $J=8,9$  Hz, 1H); 6,83-6,88 (dd,  $J_{1,2}=8,81$  Hz,  $J_{1,3}=4,41$  Hz, 1H); 7,13-7,16 (d, 2H); 7,21 (s, 1H).

$^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  [ppm] = 15,7; 16,0; 25,2; 27,8; 28,0; 28,6; 28,69; 53,0; 62,3; 64,4; 65,1; 65,7; 67,9; 112,8; 113,0; 122,8; 124,4; 125,9; 126,2; 127,9; 128,4; 129,5; 130,0; 154,6; 156,0; 164,9; 168,6; 170,3.

### Przykład zastosowania

W celu wykazania aktywności chwastobójczej amoniowych cieczy jonowych z kationem 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksyalkoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowym i anionem 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowym wykonano badania w warunkach szklarniowych, na przykładzie wybranej rośliny testowej: chabrze bławatku (*Centaurea cyanus*).

Nasiona wysiewano do doniczek napełnionych glebą na równą głębokość 1 cm i umieszczono w szklarni dla zapewnienia optymalnych warunków do wzrostu. Po wytworzeniu liścieni dokonano przerywki, pozostawiając po 4 rośliny w każdej doniczce. Następnie badane cieczy jonowe rozpuszczono w wodzie destylowanej w ilości odpowiadającej dawce 400 g herbicydu (MCPA) w przeliczeniu na 1 ha. Jako środki referencyjne zastosowano zarejestrowany w Polsce herbicyd – Chwastox Extra 300 SL – zawierający MCPA w postaci soli sodowo-potasowej w dawce 300 g·dm<sup>-3</sup>.

Po wytworzeniu czterech liści, rośliny opryskiwano roztworami badanych cieczy jonowych za pomocą opryskiwacza kabinowego. Rozpylacz przemieszczał się nad roślinami ze stałą prędkością 3,1 m·s<sup>-1</sup>. Odległość rozpylacza od wierzchołków roślin wynosiła 40 cm, natomiast ciśnienie cieczy w rozpylaczu – 0,2 MPa. Zużycie cieczy jonowej wyniosło 200 dm<sup>3</sup> w przeliczeniu na 1 ha.

Po wykonaniu zabiegu oprysku, rośliny zostały ponownie umieszczone w szklarni w temperaturze 20°C ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ) i wilgotności powietrza 60%. Następnie po upływie dwóch tygodni rośliny zostały ścięte tuż nad glebą i została określona ich masa z dokładnością do 0,01 g, oddzielnie dla każdej doniczki. Badanie zostało wykonane w czterech powtórzeniach w układzie całkowicie losowym. Na podstawie uzyskanych wyników obliczono redukcję świeżej masy roślin w porównaniu do próbki kontrolnej, kiedy rośliny nie były opryskiwane badanymi związkami. Wyniki przedstawiono jako procent redukcji świeżej masy w skali od 0 (próba kontrolna) do 100% (całkowite zniszczenie chwastów) w tabeli 1.

Tabela 1  
Skuteczność chwastobójcza związków będący przedmiotem wynalazku.

<i>Numer związku/środk*</i>	<i>Redukcja świeżej masy [%]</i>
	<i>Chaber bławatek (Centaurea cyjanus)</i>
(1)	76
(2)	79
(3)	87
(4)	90
(5)	92
Chwastox Extra 300 SL	73

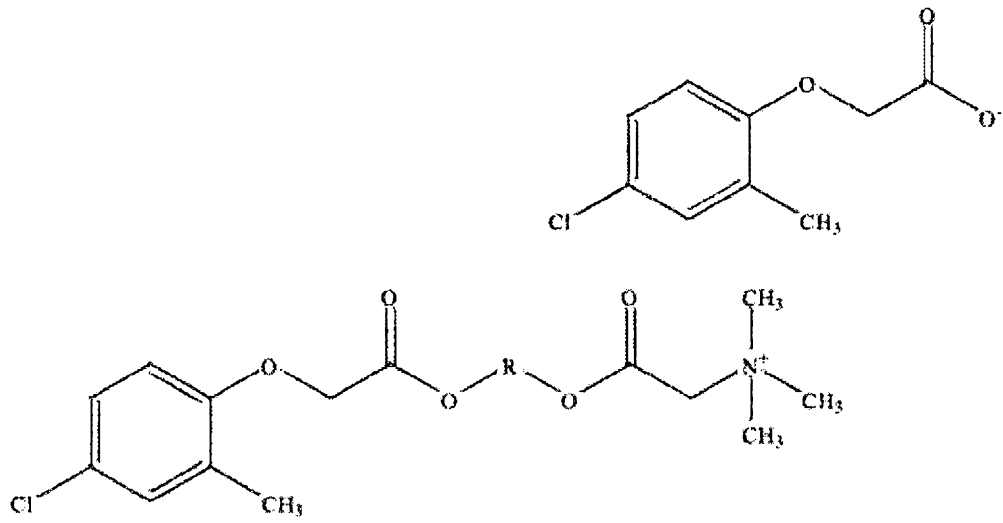
*\*Dawka w przeliczeniu na MCPA - 400 g/ha.*

Ukazane wyniki aktywności herbicydowej jednoznacznie wykazują skuteczność związków będących przedmiotem wynalazku w regulacji wzrostu rośliny testowej. We wszystkich przypadkach okazały się efektywniej redukować masę chabra bławatka w porównaniu z preparatem referencyjnym (Chwastox Extra 300 SL). Największą redukcję świeżej masy powodował związek nr 5, a najmniejszą związek nr 1.

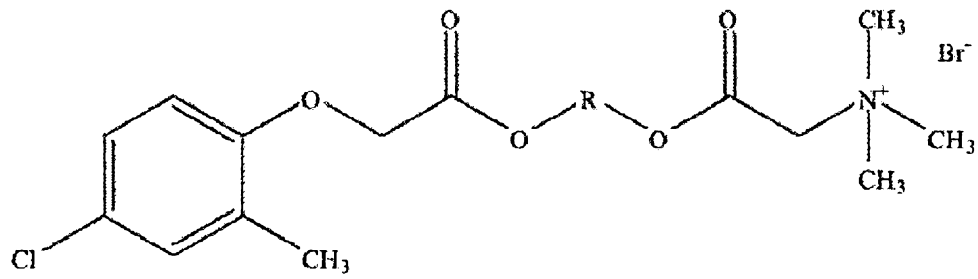
### Zastrzeżenia patentowe

1. Nowe ciecze jonowe z kationem 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksyalkoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowym i anionem 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowym o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza nierozgałęziony łańcuch alkilowy o długości od 4 do 12 atomów węgla.
2. Sposób wytwarzania nowych cieczy jonowych z kationem 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksyalkoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowym i anionem 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowym opisanych w zastrz. 1, **znamienny tym**, że czwartorzędowy bromek 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksydodecoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowy o wzorze ogólnym 2, w którym R oznacza nierozgałęziony łańcuch alkilowy o długości od 4 do 12 atomów węgla, poddaje się reakcji wymiany anionu z 4-chloro-2-metylofenoksyoctanem sodu lub potasu, w stosunku molowym czwartorzędowej soli amoniowej do soli kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego od 1:0,95 do 1:1,05, korzystnie 1:1, w temperaturze poniżej 100°C, korzystnie 40°C, w bezwodnym acetonitrylu lub bezwodnym krótkołańcuchowym alkoholu z grupy metanol lub etanol lub propanol lub izopropanol, przy wartości pH mieszaniny reakcyjnej równej lub mniejszej niż 7, korzystnie 6, po czym z rozpuszczalnika organicznego odsącza się powstały nieorganiczny produkt uboczny, z przesącza odparowuje się rozpuszczalnik, a produkt przemywa się rozpuszczalnikiem z grupy heksan lub octan etylu lub tetrahydrofuran, lub ich mieszaniną, po czym produkt reakcji osusza się.
3. Zastosowanie nowych cieczy jonowych określonych zastrz. 1 jako herbicydy.
4. Zastosowanie według zastrz. 3, **znamiennie tym**, że ciecze jonowe stosuje się w postaci czystej.
5. Zastosowanie według zastrz. 3, **znamiennie tym**, że ciecze jonowe stosuje w postaci roztworu wodnego, wodno-alkoholowego lub alkoholowego o stężeniu substancji aktywnej co najmniej 0,01%.

## Rysunki



wzór 1



wzór 2