

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 438632 A1

(12)

Opis zgłoszeniowy wynalazku (z daty zgłoszenia)

(21) Numer zgłoszenia: **438632**(22) Data zgłoszenia: **2021.07.30**(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.02.06 BUP 06/2023**

(51) MKP:

C07D 251/16 (2006.01)**C07F 9/54** (2006.01)**A01P 13/00** (2006.01)**A01N 43/66** (2006.01)**A01N 57/20** (2006.01)

(71) Zgłaszający:

POLITECHNIKA POZNAŃSKA, Poznań, PL

(72) Twórca(-y):

MICHAŁ NIEMCZAK, Poznań, PL**WITOLD STACHOWIAK, Poznań, PL****MIKOŁAJ SMOLIBOWSKI, Poznań, PL****MARCIN WYSOCKI, Swarzędz, PL**

(74) Pełnomocnik:

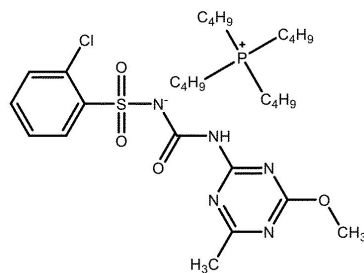
Marcin Walkowiak, Dobra, PL

(54) Tytuł:

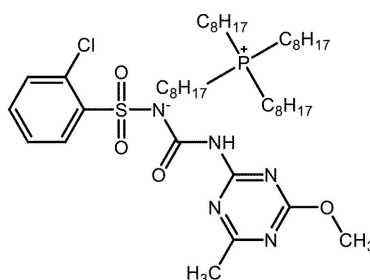
Nowe ciecze jonowe z kationem tetraalkilofosfoniowym i anionem z grupy sulfonylomoczników, sposoby ich otrzymywania oraz zastosowanie jako herbicydy

(57) Skrót opisu:

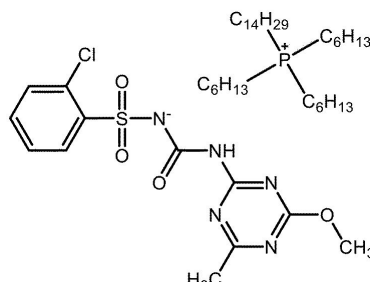
Przedmiotem wynalazku są nowe ciecze jonowe z kationem tetraalkilofosfoniowym i anionem z grupy sulfonylomoczników, które stanowią ciecze jonowe zawierające anion 2-chloro-N-[(4-metoksy-6-metylo-1,3,5-triazin-2-yl)karbamilo]benzenosulfonamidany i kation tetraalkilofosfoniowy z grupy: tetrabutylfosfoniowy o wzorze ogólnym 1, tetraoktylfosfoniowy o wzorze ogólnym 2 lub triheksyltetradecylfosfoniowy o wzorze ogólnym 3. Przedmiotem wynalazku jest również sposób otrzymywania tychże cieczy i ich zastosowanie jako herbicydów.



Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3

Nowe ciecze jonowe z kationem tetraalkilofosfoniowym i anionem z grupy sulfonilomoczników, sposoby ich otrzymywania oraz zastosowanie jako herbicydy

Przedmiotem wynalazku są nowe ciecze jonowe z kationem tetraalkilofosfoniowym i anionem z grupy sulfonilomoczników, sposoby ich otrzymywania oraz zastosowanie jako herbicydy jako środki ochrony roślin.

Cieczami jonowymi (ang. *Ionic Liquids*, ILs) nazywamy związki o budowie jonowej, występujące w postaci ciekłej w temperaturze 100°C. Budzą one szerokie zainteresowanie badaczy w XXI wieku, z powodu charakteryzowania się atrakcyjnymi cechami pod względem ochrony środowiska takimi jak niepalność, szerokie okno stabilności elektrochemicznej, niemierzalnie niska prężność par czy projektowalność, pozwalająca na dostosowanie ich cech do pożądanego zastosowania. Właśnie dzięki temu, znanych jest obecnie bardzo wiele aplikacji cieczy jonowych służących optymalizacji technologii chemicznych pod względem bezpieczeństwa czy minimalizowania wpływu na środowisko.

W roku 2011 odkryto, iż ciecze jonowe mogą wykazywać również działanie biobójcze wobec chwastów. Herbicydowych ciecze jonowe (ang. *Herbicidal Ionic Liquids*, HILs) zostały po raz pierwszy opisane w pracy J. Pernak, A. Syguda, D. Janiszewska, K. Materna, T. Praczyk, *Tetrahedron* 67, 4838–4844. Od tego czasu powstało wiele prac opisujących nowe HILs czy badających relację pomiędzy ich strukturą, a aktywnością, takich jak M. Niemczak, T. Rzemieniecki, Ł. Sobiech, G. Skrzypczak, T. Praczyk, J. Pernak, *J. Mol. Liq.* 276, 431-440 (2019) czy M. Niemczak, Ł. Chrzanowski, T. Praczyk, J. Pernak, *New J. Chem.* 41, 8066-8077 (2017). Dzięki rozwojowi stanu wiedzy w tej dziedzinie, obecnie wiadomo, iż zastosowanie herbicydu w formie herbicydowej cieczy jonowej charakteryzuje się wieloma korzyściami względem zastosowania herbicydu w formie dostępnej komercyjnie. Wśród korzyści zastosowania cieczy jonowych wymienia się między innymi wyższą aktywność biologiczną, czy możliwość dostosowania lipofilowości formy aplikacyjnej herbicydu w celu ograniczenia jego migracji w wodach powierzchniowych jak i

ograniczania akumulacji w glebie. Ponadto, zgodnie z doniesieniami naukowymi (J. Pernak, M. Niemczak, J. L. Shamshina, G. Gurau, G. Głowacki, T. Praczyk, K. Marcinkowska, R. D. Rogers *J. Agric. Food Chem.* 63, 3357–3366 (2015)) połączenie kationu fosfoniowego z anionem pochodzącym od sulfonilomocznika skutkuje zwiększeniem aktywności herbicydowej.

Chlorsulfuron (2-chloro-N-[(4-metoksy-6-metylo-1,3,5-triazin-2-yl)karbamoylo]benzenosulfonamid) został otrzymany i opisany w 1980 roku, zaś w roku 1985 zarejestrowano go i wprowadzono do użytku w Polsce jako pierwszy herbicyd z grupy sulfonilomoczników. Zwalcza rośliny jedno i dwuliścienne, przykładowo szczaw, miotłę zbożową, rzepak czy komosę białą. Ponadto charakteryzuje się niską toksycznością (LD_{50} , szczur, doustnie = 5545 mg/kg), krótkim czasem rozkładu w glebie (DT_{50} = 11,2 – 70,1 dni, badania polowe) oraz niską dawką skuteczną w wysokości 15 g na hektar.

Dotychczas opisano herbicydowe ciecze jonowe zawierające w anionie takie sulfonilomoczniki jak metsulfuron metylu, jodosulfuron, nicosulfuron czy nawet rzeczony chlorsulfuron (W. Wang, J. Zhu, G. Tang, H. Huo, W. Zhang, Y. Liang, H. Dong, J. Yang, Y. Cao, *New J. Chem.* 43, 827–833. (2019) J. Pernak, M. Niemczak, J. L. Shamshina, G. Gurau, G.; Głowacki, T. Praczyk, K. Marcinkowska, R. D. Rogers, *J. Agric. Food Chem.* 63, 3357–3366. (2015),

M. Niemczak, Ł. Sobiech, M. Grzanka, *J. Agric. Food Chem.*, 68, 13661–13671. (2020), M. Praczyk, K. Wielgus, W. Stachowiak, M. Niemczak, J. Pernak, *J. Open Chem.* 18, 1282–1293. (2020). Jednak należy podkreślić, że analizując stan techniki nie znaleziono żadnych doniesień na temat herbicydowych cieczy jonowych uzyskanych z połączenia kationów tetraalkilofosfoniowych i anionu chlorsulfuronu, co więcej z analizy obecnego stanu techniki nie dało się wywnioskować, że tetraalkilofosfoniowe sole sulfonilomocznika będą stabilne w roztworze eterowo-wodnym lub alkoholowym z dodatkiem buforu o $pH = 7,2$. Znane natomiast jest połączenie kationu tetraalkilofosfoniowego z anionem innego sulfonilomocznika, jodosulfuronu metylu (opis patentowy P.431082), jednak ich synteza nie wymaga tak

specyficznych warunków jak synteza soli fosfoniowych chlorsulfuronu. Związki te stanowią nowość naukową.

Istotą wynalazku są nowe ciecze jonowe z kationem tetraalkilofosfoniowym i anionem z grupy sulfonilomoczników. Stanowią je ciecze jonowe zawierające anion 2-chloro-N-[(4-metoksy-6-metylo-1,3,5-triazin-2-yl)karbamoylo]benzenosulfonamidany i kation tetraalkilofosfoniowy z grupy: tetrabutylfosfoniowy o wzorze ogólnym 1, tetraoktylfosfoniowy o wzorze ogólnym 2 lub triheksylotetradecylfosfoniowy wzorze ogólnym 3.

Istota wynalazku jest również sposób wytwarzania takich cieczy jonowych. W sposobie tym czwartorzędowy halogenek tetraalkilofosfoniowy z grupy: tetrabutylfosfoniowy o wzorze ogólnym 4, tetraoktylfosfoniowy wzorze ogólnym 5 lub triheksylotetradecylfosfoniowy wzorze ogólnym 6, poddaje się reakcji wymiany anionu z solą sodową lub potasową chlorsulfuronu w stosunku molowym czwartorzędowej soli amoniowej do soli sulfonilomocznika od 1:0,95 do 1:1,05, korzystnie 1:1, w temperaturze poniżej 100°C, korzystnie 50°C, w rozpuszczalniku z dodatkiem buforu stabilizującego o pH = 7,0-7,5, korzystnie 7,2, z grupy: woda, metanol lub etanol po czym produkt izoluje się.

Korzystnym jest kiedy produkt izoluje się poprzez odparowanie medium reakcyjnego, wytrącenie soli nieorganicznej w rozpuszczalniku z grupy: aceton, acetonitryl, izopropanol, odparowanie rozpuszczalnika i osuszenie produktu

W innym korzystnym wariantcie produkt izoluje się poprzez ekstrakcję woda-chloroform, oddzielenie warstwy organicznej, osuszenie jej przy pomocy środka suszącego i osuszenie.

Dopuszcza się również wariant sposobu w którym, czwartorzędowy wodorotlenek tetraalkilofosfoniowy z grupy tetrabutylfosfoniowy o wzorze ogólnym 4, tetraoktylfosfoniowy wzorze ogólnym 5 lub triheksylotetradecylfosfoniowy wzorze ogólnym 6, poddaje się reakcji zobojętniania z chlorsulfuronem w formie kwasu w stosunku molowym czwartorzędowego wodorotlenku fosfoniowego do sulfonilomocznika od 1:0,95 do 1:1,05, korzystnie 1:1, w temperaturze poniżej 100°C, korzystnie 25°C, w

rozpuszczalniku będącym mieszaniną eteru cyklicznego z wodą z grupy: tetrahydrofuran-woda, dioksan-woda, po czym rozpuszczalnik lub ich mieszaninę odparowuje się, a produkt reakcji osusza.

Istotą wynalazku jest również zastosowanie nowych cieczy jonowych jako herbicydów. Przy czym wariantowo przewiduje się zastosowanie cieczy jonowych w postaci czystej lub też w postaci roztworu wodnego, wodno-alkoholowego czy alkoholowego o stężeniu substancji aktywnej co najmniej 0,05%.

Jako przykładowe ciecze jonowe z kationem tetraalkilofosfoniowym i anionem chlorsulfuronu można wymienić:

- chlorsulfuron tetrabutylfosfoniowy,
- chlorsulfuron tetraoktylfosfoniowy,
- chlorsulfuron tetradecylotriheksylfosfoniowy.

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

- opracowano metodę otrzymywania nowych cieczy jonowych z kationem tetraalkilofosfoniowym i anionem chlorsulfuronu,
- wszystkie otrzymane sole są cieczami jonowymi, gdyż w temperaturze 100°C występują w stanie ciekłym,
- uzyskane produkty są stabilne chemicznie w roztworach wodnych w przeciwieństwie do soli zawierających inne kationy czwartorzędowe, wliczając analogiczne kationy tetraalkiloamoniowe,
- użyty kation fosfoniowy stanowi alternatywę dla kationów amoniowych, których użycie jest coraz bardziej ograniczane lokalnymi przepisami ochrony środowiska, oraz stanowi źródło fosforu potrzebnego do prawidłowego rozwoju roślin,
- sole fosfoniowe z anionem chlorsulfuronu są stabilne chemicznie przez co najmniej 3 lata przechowywania, w przeciwieństwie do soli fosfoniowych innych sulfonilomoczników, np. analogiczne sole tribenuronu

metylowego, rozkładają się w czasie około 3 miesięcy, natomiast sole jodosulfuronu metylowego, rozkładają się po okresie jednego roku,

- otrzymane związki są bardzo słabo rozpuszczalne w wodzie, co utrudnia ich migrację w glebie jednocześnie pozwalając na wykorzystanie ich jako herbicydy z uwagi na bardzo wysoką aktywność,
- opracowane metody syntezy przebiegają z wysokimi wydajnościami zawierającymi się w przedziale 90% - 99%,
- uzyskane ciecze jonowe charakteryzują się wysoką czystością,
- syntezowane substancje wykazują bardzo niskie ciśnienie pary nasyconej, są to związki nielotne,
- otrzymane ciecze jonowe wykazują selektywną aktywność herbicydową wobec roślin dwuliściennych, zatem mogą być stosowane jako środki ochrony roślin,
- zastosowana kombinacja kation anion skutkuje znacznym zwiększeniem aktywności herbicydowej, co pozwala na obniżenie dawki aplikacyjnej,
- opracowane metody syntezy pozwalają uniknąć reakcji ubocznych podczas syntezy, w wyniku których produkt ulega zanieczyszczeniu.

Sposób wytwarzania tytułowych cieczy jonowych ilustrują poniższe przykłady:

Przykład I

Sposób wytwarzania chlorsulfuronu tetrabutylfosfoniowego:

W reaktorze zaopatrzonym w mieszadło umieszczono 34 mmol (10 g) chlorku tetrabutylfosfoniowego, 0,01 mmol buforu fosforanowego o pH = 7,2 oraz 20 cm³ wody po czym włączono mieszanie. Otrzymany roztwór podgrzano do 75 °C, a następnie dodano 34 mmol soli potasowej chlorsulfuronu. Od momentu dodania soli herbicydu mieszano zawartość reaktora przez 30 minut. Następnie, przy użyciu próżniowej wyparki rotacyjnej usunięto wodę i do otrzymanej pozostałości dodano bezwodny aceton w ilości 20 cm³, w wyniku czego wytrącił się osad soli nieorganicznej. Otrzymaną mieszaninę ochłodzono do

5 °C, przesączono, zaś osad przemyto acetonem. Z otrzymanego przesączu odparowano aceton za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej. Tak otrzymany produkt dosuszono przez 24 h w warunkach obniżonego ciśnienia w temperaturze 25 °C.

Otrzymano 2-chloro-N-[(4-metoksy-6-metylo-1,3,5-triazin-2-yl)karbamoylo]benzenosulfonamid tetrabutylfosfoniowy z wydajnością 99%.

Strukturę zsyntezowanej herbicydowej cieczy jonowej potwierdzono przy pomocy analizy widm NMR:

^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ [ppm] = 0,91 (t, J = 6,0 Hz, 12H); 1,32-1,54 (m, 16H); 2,12-2,26 (m, 8H); 2,28 (s, 3H); 3,83 (s, 3H); 7,33-7,44 (m, 3H); 8,00 – 8,02 (m, 3H); 8,97 (s, 1H).

^{13}C NMR (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ [ppm] = 13,3; 17,0; 17,6; 22,6; 23,2; 23,5; 25,1; 54,1; 126,1; 130,5; 131,0; 131,1; 143,4; 154,4; 165,6; 170,6; 177,4.

^{31}P NMR (122 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ [ppm] = 34,8.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{28}\text{H}_{47}\text{ClN}_5\text{O}_4\text{PS}$ ($M_{\text{mol}} = 840,63$ g/mol): wartości obliczone (%): C = 54,58; H = 7,69; N = 11,37; wartości zmierzone: C = 54,81; H = 7,42; N = 11,11.

Przykład II

Sposób wytwarzania chlorsulfuronu tetrabutylfosfoniowego:

Do roztworu 34 mmol (10 g) chlorku tetrabutylfosfoniowego w 25 cm³ mieszaniny tetrahydrofuranu z wodą 95:5 objętościowo dodano roztwór 34 mmol (1,9 g) wodorotlenku sodu w 25 cm³ takiej samej mieszaniny. Otrzymany roztwór ochłodzono do -15°C w celu wytrącenia soli nieorganicznej, którą następnie odsączono, po czym do dobrze mieszanego roztworu dodano 34 mmol (12,4 g) chlorsulfuronu. Mieszanie kontynuowano przez 10 minut w temperaturze otoczenia, po czym odparowano rozpuszczalnik, a surowy produkt dokładnie osuszono. Produkt reakcji otrzymano z wydajnością równą 97%.

Strukturę uzyskanego związku potwierdzono przy pomocy analizy widm NMR:

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 0,90 (t, J = 6,0 Hz, 12H); 1,32-1,53 (m, 16H); 2,12-2,26 (m, 8H); 2,29 (s, 3H); 3,84 (s, 3H); 7,33-7,44 (m, 3H); 8,00 – 8,01 (m, 3H); 8,97 (s, 1H).

^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 13,4; 17,0; 17,7; 22,6; 23,1; 23,5; 25,1; 54,1; 126,2; 130,5; 131,0; 131,1; 143,3; 154,4; 165,6; 170,6; 177,4.

^{31}P NMR (122 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 34,8.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{28}\text{H}_{47}\text{ClN}_5\text{O}_4\text{PS}$ ($M_{\text{mol}} = 840,63$ g/mol): wartości obliczone (%): C = 54,58; H = 7,69; N = 11,37; wartości zmierzone: C = 54,33; H = 7,43; N = 11,62.

Przykład III

Sposób wytwarzania chlorsulfuronu tetraoktylofosfoniowego:

17,7 mmol (10 g) bromku tetraoktylofosfoniowego rozpuszczono w 40 cm^3 mieszaniny dioksan woda 95:5 objętościowo. Do otrzymanego roztworu dodano 17,7 mmol wodorotlenku potasu (0,7 g) w postaci roztworu w mieszaninie dioksan woda 95:5 objętościowo, w wyniku czego wytrącił się osad nieorganiczny. Uzyskaną mieszaninę ochłodzono do - 15 °C, po czym ją przefiltrowano. Uzyskany przesącz umieszczono w reaktorze, po czym do dobrze mieszanej zawartości dodano 17,7 mmol (6,31 g) chlorsulfuronu. Następnie oddestylowano rozpuszczalniki pod zmniejszonym ciśnieniem, zaś pozostałość dosuszone w suszarce próżniowej w temperaturze 40 °C przez 12h

Zsyntezowano 2-chloro-N-[(4-metoksy-6-metylo-1,3,5-triazin-2-yl)karbamoilo]benzenosulfonamid tetraoktylofosfoniowy z wydajnością 87%.

Strukturę otrzymanego związku potwierdzono na podstawie analizy widm NMR:

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 0,82-0,89 (t, J = 6,00 12H); 1,19-1,52 (m, 48H); 2,14-2,24 (m, 8H); 2,29 (s, 3H); 3,84 (s, 3H); 7,31-7,42 (m, 3H); 7,96-8,00 (m, 1H); 9,00 (s, 1H).

^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 13,8; 17,1; 17,6; 20,5; 22,1; 25,1; 28,1; 28,3; 30,0; 30,1; 31,2; 52,3; 54,1; 126,0; 130,5; 131,0; 131,3; 154,0; 165,3;

170,5; 177,4.

^{31}P NMR (122 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 33,8.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{44}\text{H}_{79}\text{ClN}_5\text{O}_4\text{PS}$ ($M_{\text{mol}} = 840,63$ g/mol): wartości obliczone (%): C = 62,87; H = 9,47; N = 8,33; wartości zmierzone: C = 63,10; H = 9,39; N = 8,56.

Przykład IV

Sposób wytwarzania chlorsulfuron tetraoktylofosfoniowego:

W zaopatrzonym w mieszadło reaktorze umieszczono 20% wodny roztwór 1,77 mmol (10 g) bromku tetraoktylofosfoniowego z dodatkiem 0,01 mmol buforu fosforanowego o pH = 7,2. Do układu dodano 17,7 mmol (6,7 g) soli sodowej chlorsulfuronu. Zawartość reaktora mieszano w temperaturze 60°C przez 30 minut. Następnie mieszaninę ekstrahowano chloroformem. Z warstwy organicznej usunięto bromek sodu poprzez ekstrakcję wodą, fazę organiczną wysuszono przy pomocy żelu krzemionkowego, po czym usunięto z niej rozpuszczalnik wykorzystując technikę destylacji próżniowej. Gotowy produkt dokładnie osuszono w suszarce próżniowej.

Uzyskano 2-chloro-N-[(4-metoksy-6-metylo-1,3,5-triazin-2-yl)karbamilo]benzenosulfonamid tetraoktylofosfoniowy z wydajnością 93%.

Wykonano analizę widm magnetycznego rezonansu jądrowego, na podstawie której potwierdzono poprawność struktur chemicznych otrzymanego związku:

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 0,83-0,9 (t, $J = 6,00$ 12H); 1,20-1,53 (m, 48H); 2,13-2,23 (m, 8H); 2,28 (s, 3H); 3,83 (s, 3H); 7,32-7,43 (m, 3H); 7,97-8,01 (m, 1H); 9,00 (s, 1H).

^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 13,9; 17,2; 17,7; 20,6; 22,1; 25,1; 28,1; 28,4; 30,0; 30,1; 31,2; 52,3; 54,1; 126,1; 130,5; 131,0; 131,3; 154,0; 165,5; 170,6; 177,4.

^{31}P NMR (122 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 33,8.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{44}\text{H}_{79}\text{ClN}_5\text{O}_4\text{PS}$ ($M_{\text{mol}} = 840,63$ g/mol): wartości

obliczone (%): C = 62,87; H = 9,47; N = 8,33; wartości zmierzone: C = 62,92; H = 9,53; N = 8,41.

Przykład V

Sposób wytwarzania chlorsulfuronu tetrade cylotriheksylofosfoniowego:

Do kolby wyposażonej w mieszadło magnetyczne wleto 30 cm³ metanolu z dodatkiem 0,01 mmol buforu fosforanowego o pH = 7,2, następnie dodano 23,2 mmol (12 g) chlorku tetrade cylotriheksylofosfoniowego i włączono mieszanie. Do otrzymanego roztworu dodano 23,2 mmol (9,15 g) soli potasowej chlorsulfuronu. Reakcję prowadzono 30 minut w temperaturze 60°C. Następnie rozpuszczalnik odparowano za pomocą wyparki próżniowej, zaś pozostałość wylugowano izopropanolem do wydzielenia osadu nieorganicznego, który odfiltrowano. Uzyskany przesącz odparowano, a uzyskaną pozostałość wysuszono w warunkach obniżonego ciśnienia, uzyskując produkt z wydajnością 96%.

Na podstawie analizy wykonanych widm: fosforowego, węglowego i protonowego magnetycznego rezonansu jądrowego potwierdzono strukturę otrzymanej cieczy jonowej:

¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ [ppm] = 0,82 - 0,94 (m, 12H); 1,22-1,56 (m, 48H); 2,12 - 2,26 (m, 8H); 2,27 (s, 3H); 3,82 (s, 3H); 7,29-7,47 (m, 3H); 7,97-8,03 (m, 1H); 8,91 (s, 1H).

¹³C NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ [ppm] = 13,8; 13,9; 17,1; 17,2; 17,7; 17,8; 20,5; 20,6; 21,8; 22,1; 25,0; 28,1; 28,7; 29,0; 29,7; 29,9; 30,1; 30,4; 31,3; 54,1; 126,1; 130,5; 130,9; 131,1; 131,4; 143,3; 154,1; 165,5; 170,6; 177,3.

³¹P NMR (122 MHz, DMSO-*d*₆) δ [ppm] = 34,8.

Analiza elementarna CHN dla C₄₄H₇₉ClN₅O₄PS (M_{mol} = 840,63 g/mol): wartości obliczone (%): C = 62,87; H = 9,47; N = 8,33; wartości zmierzone: C = 62,95; H = 9,59; N = 8,48.

Przykład VI

Sposób wytwarzania chlorsulfuronu tetrade cylotriheksylofosfoniowego:

Do reaktora zaopatrzonego w mieszadło magnetyczne zawierającego roztwór 23,2 mmol (12 g) chlorku tetradecylotriheksylofosfoniowego w 25 cm³ etanolu, zawierającego 0,01 mmol buforu fosforanowego o pH = 7,2, dodano 23,2 mmol (8,8 g) soli sodowej chlorsulfuronu. Z roztworu wytrącił się osad chlorku sodu, który dokładnie odsączono i przemyto etanolem. Mieszanie kontynuowano przez 3 godziny w temperaturze 293 K. Po odparowaniu rozpuszczalnika produkt był suszony przez 24 godziny, a następnie dodano bezwodny acetonitryl. Powstały osad chlorku potasu odsączono, a następnie z otrzymanego przesączu przez odparowano rozpuszczalnik. Wydajność przeprowadzonej reakcji wyniosła 96%.

Strukturę związku potwierdzono wykonując widmo protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ [ppm] = 0,82 - 0,94 (m, 12H); 1,21-1,56 (m, 48H); 2,13 - 2,27 (m, 8H); 2,26 (s, 3H); 3,81 (s, 3H); 7,29-7,47 (m, 3H); 7,97-8,03 (m, 1H); 8,92 (s, 1H).

¹³C NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ [ppm] = 13,9; 13,9; 17,1; 17,2; 17,7; 17,8; 20,5; 20,6; 21,8; 22,1; 25,0; 28,1; 28,7; 29,0; 29,7; 29,9; 30,1; 30,5; 31,3; 54,1; 126,1; 130,6; 130,9; 131,1; 131,5; 143,3; 154,1; 165,5; 170,6; 177,3.

³¹P NMR (122 MHz, DMSO-*d*₆) δ [ppm] = 34,8.

Analiza elementarna CHN dla C₄₄H₇₉ClN₅O₄PS (M_{mol} = 840,63 g/mol): wartości obliczone (%): C = 62,87; H = 9,47; N = 8,33; wartości zmierzone: C = 62,90; H = 9,51; N = 8,42.

Przykładowe zastosowanie:

Badania biologicznej aktywności wobec chwastów w warunkach szklarniowych.

Rośliną testową była gorczyca biała (*Sinapis Alba*). Nasiona wysiewano do doniczek napełnionych glebą na równą głębokość 1 cm. Po wytworzeniu liścieni dokonano przerywki, pozostawiając po 5 roślin w każdej doniczce. Po wytworzeniu 4 liści rośliny opryskiwano cieczą zawierającą badane związki za pomocą opryskiwacza ręcznego, kalibrowanego na każdy roztwór użytkowy.

Odległość rozpylacza od wierzchołków roślin wynosiła 40 cm, a wydatek cieczy w przeliczeniu na 1 ha wynosił 200 dm³.

Ciecz jonową zastosowano w postaci roztworów wodnych w ilości odpowiadającej 30 g anionu chlorsulfuronu w przeliczeniu na 1 ha. Jako środek porównawczy zastosowano komercyjny herbicyd zawierający chlorsulfuron (Glean 75 WG).

Po wykonaniu zabiegu doniczki z roślinami ponownie umieszczono w szklarni, w temperaturze 20°C (±2°C) i wilgotności powietrza 60%. Czas oświetlania wynosił 16 godzin na dobę. Po upływie 2 tygodni poddane opryskowi rośliny ścięto przy powierzchni gleby i zważono, a następnie w porównaniu do kontroli wyznaczono redukcję świeżej masy w skali procentowej. Badanie wykonano w 4 powtórzeniach w układzie całkowicie zrandomizowanym.

W tabeli 1 przedstawiono skuteczność działania chlorsulfuronów fosfoniowych:

Tabela 1

Nr obiektu	Nazwa środka	Redukcja świeżej masy (%)
1	Jodosulfuron tetrabutylfosfoniowy	88,6
2	Jodosulfuron tetraoktylofosfoniowy	90,2
3	Jodosulfuron tetradecylotriheksylofosfoniowego	94,1
4	Glean 75 WG (preparat odniesienia)	60,0

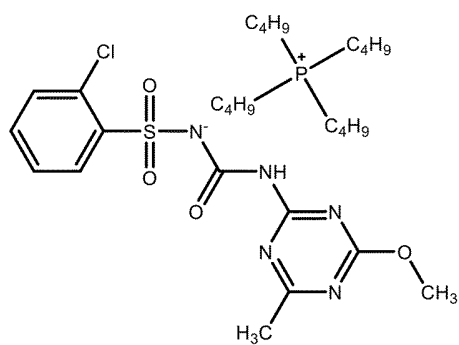
Wyniki przeprowadzonych badań wskazują na polepszoną aktywność biologiczną testowanych cieczy jonowych, która była wyższa o 28,6% - 34,1% od preparatu komercyjnego. Badania dowodzą, że użyte kationy tetraalkilofosfoniowe polepszają wnikanie substancji aktywnej do rośliny, w wyniku czego skuteczność zbliżona do preparatu komercyjnego może zostać osiągnięta przy niższej dawce substancji aktywnej.

Zastrzeżenia patentowe

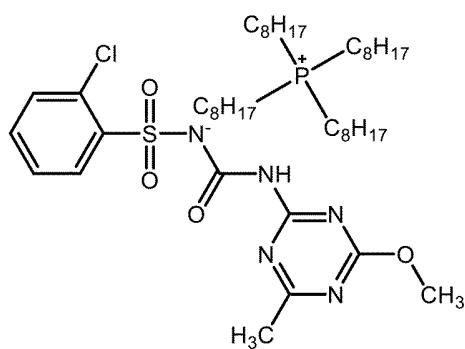
1. Nowe ciecze jonowe z kationem tetraalkilofosfoniowym i anionem z grupy sulfonilomoczników, które stanowią ciecze jonowe zawierające anion 2-chloro-N-[(4-metoksy-6-metylo-1,3,5-triazin-2-yl)karbamilo]benzenosulfonamidany i kation tetraalkilofosfoniowy z grupy: tetrabutylfosfoniowy o wzorze ogólnym 1, tetraoktylfosfoniowy o wzorze ogólnym 2 lub triheksylotetradecylfosfoniowy wzorze ogólnym 3.
2. Sposób wytwarzania cieczy jonowych opisanych w zastrz. 1 **znamienny tym, że** czwartorzędowy halogenek tetraalkilofosfoniowy z grupy: tetrabutylfosfoniowy o wzorze ogólnym 4, tetraoktylfosfoniowy wzorze ogólnym 5 lub triheksylotetradecylfosfoniowy wzorze ogólnym 6, poddaje się reakcji wymiany anionu z solą sodową lub potasową chlorsulfuronu w stosunku molowym czwartorzędowej soli amoniowej do soli sulfonilomocznika od 1:0,95 do 1:1,05, korzystnie 1:1, w temperaturze poniżej 100°C, korzystnie 50°C, w rozpuszczalniku z dodatkiem buforu stabilizującego o pH = 7,0-7,5, korzystnie 7,2, z grupy: woda, metanol lub etanol po czym produkt izoluje się.
3. Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym, że** produkt izoluje się poprzez odparowanie medium reakcyjnego, wytrącenie soli nieorganicznej w rozpuszczalniku z grupy: aceton, acetonitryl, izopropanol, odparowanie rozpuszczalnika i osuszenie produktu
4. Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym, że** produkt izoluje się poprzez ekstrakcję woda-chloroform, oddzielenie warstwy organicznej, osuszenie jej przy pomocy środka suszącego i osuszenie.
5. Sposób wytwarzania cieczy jonowych opisanych w zastrz. 1 **znamienny tym, że** czwartorzędowy wodorotlenek tetraalkilofosfoniowy z grupy tetrabutylfosfoniowy o wzorze ogólnym 4, tetraoktylfosfoniowy wzorze ogólnym 5 lub triheksylotetradecylfosfoniowy wzorze ogólnym 6,

poddaje się reakcji zobojętniania z chlorsulfuronem w formie kwasu w stosunku molowym czwartorzędowego wodorotlenku fosfoniowego do sulfonilomocznika od 1:0,95 do 1:1,05, korzystnie 1:1, w temperaturze poniżej 100°C, korzystnie 25°C, w rozpuszczalniku będącym mieszaniną eteru cyklicznego z wodą z grupy: tetrahydrofuran-woda, dioksan-woda, po czym rozpuszczalnik lub ich mieszaninę odparowuje się, a produkt reakcji osusza.

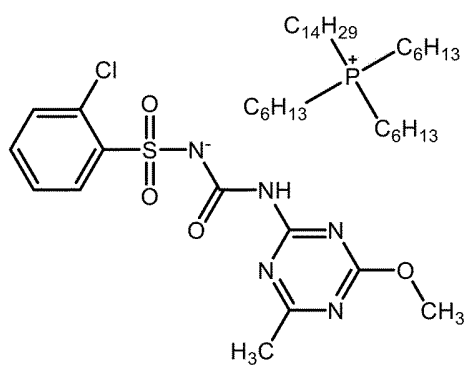
6. Zastosowanie cieczy jonowych określonych zastrz. 1 jako herbicydy.
7. Zastosowanie według zastrz. 6 **znamiennie tym, że** ciecze jonowe stosuje się w postaci czystej.
8. Zastosowanie według zastrz. 6 **znamiennie tym, że** ciecze jonowe stosuje w postaci roztworu wodnego, wodno-alkoholowego lub alkoholowego o stężeniu substancji aktywnej co najmniej 0,05%.



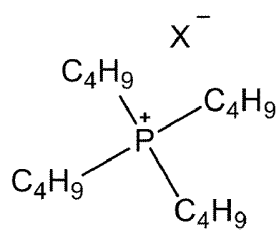
Wzór 1



Wzór 2

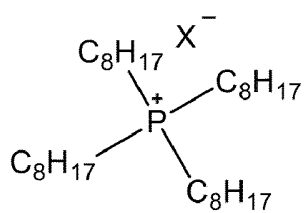


Wzór 3



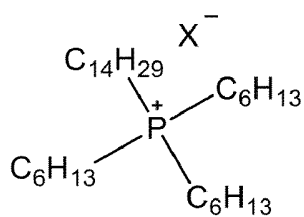
X = Cl, Br, OH

Wzór 4



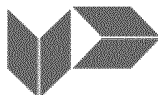
X = Cl, Br, OH

Wzór 5



X = Cl, Br, OH

Wzór 6



SPRAWOZDANIE O STANIE TECHNIKI ZGŁOSZENIA NR P.438632

Klasyfikacja zgłoszenia: C07D 251/16 (2006.01) C07F 9/54 (2006.01) A01P 13/00 (2006.01) A01N 43/66 (2006.01) A01N 57/20 (2006.01)		
Poszukiwania prowadzone w klasach: C07D251, C07F9/54, A01P13, A01N43, A01N57, C07C335/42		
Bazy komputerowe, w których prowadzono poszukiwania: bazy UPRP, Google Patents, GoogleScholar espacenet, EPODOC via EpoqueNet		
Kategoria dokumentu	Dokumenty – z podaną identyfikacją	Odniesienie do zastrz.
A	PL431082 A1, PRZEDSIĘBIORSTWO PRODUKCYJNO-CONSULTINGOWE ADOB SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ [PL], 2021-03-22	1-8
A	Juliusz Pernak et al. " Metsulfuron-Methyl-Based Herbicidal Ionic Liquids" J. Agric. Food Chem. 2015, 63, 13, 3357–3366; Publication Date: March 3, 2015; https://doi.org/10.1021/jf505782p	1-8
☐ Dalszy ciąg wykazu dokumentów na następnej stronie		
A – dokument określający ogólny stan techniki, który nie jest uważany za posiadający szczególne znaczenie, E – dokument stanowiący wcześniejsze zgłoszenie lub patent, ale opublikowany w lub po dacie zgłoszenia, L – dokument, który może poddawać w wątpliwość zastrzegane pierwszeństwo(-wa), lub przytoczony w celu ustalenia daty publikacji innego cytowanego dokumentu lub z innego szczególnego powodu, O – dokument odnoszący się do ujawnienia ustnego przez zastosowanie, wystawienie lub ujawnienie w inny sposób, P – dokument opublikowany przed datą zgłoszenia, ale później niż zastrzegana data pierwszeństwa, T – dokument późniejszy, opublikowany po dacie zgłoszenia lub w dacie pierwszeństwa i niebędący w konflikcie ze zgłoszeniem, ale cytowany w celu zrozumienia zasad lub teorii leżących u podstaw wynalazku, X – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za nowy lub nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument brany jest pod uwagę samodzielnie, Y – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument zostanie połączony z jednym lub kilkoma tego typu dokumentami, a takie połączenie będzie oczywiste dla znawcy, & – dokument należący do tej samej rodziny patentowej.		

Sprawozdanie wykonał/-a: Justyna Kowalczyk

data 17.03.2022r.

ekspert

/-podpisano kwalifikowanym podpisem elektronicznym-/
Pismo wydane w formie dokumentu elektronicznego

Uwagi do zgłoszenia

Sprawozdanie zostało wykonane dla wersji zastrzeżeń z dnia 2021-07-30.