

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **237983**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **424407**

(22) Data zgłoszenia: **29.01.2018**

(51) Int. Cl.

C07D 275/06 (2006.01)

C07D 215/40 (2006.01)

A01N 43/80 (2006.01)

(54) **Sacharyniany alkilo[2-(2-hydroksyetoksy)etylo]dimetyloamoniowe,
sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako deterenty pokarmowe**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

12.08.2019 BUP 17/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

28.06.2021 WUP 13/21

(73) Uprawniony z patentu:

**INSTYTUT OCHRONY ROŚLIN – PAŃSTWOWY
INSTYTUT BADAWCZY, Poznań, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**TOMASZ KLEJDYSZ, Poznań, PL
TOMASZ RZEMIENIECKI, Szczecinek, PL
WITOLD STACHOWIAK, Poznań, PL
JULIUSZ PERNAK, Poznań, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Barbara Urbańska-Łuczak

PL 237983 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są sacharyniany alkilo[2-(2-hydroksyetoksy)etylo]dimetyloamoniowe, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako deterenty pokarmowe.

Cieczami jonowymi określa się związki, które składają się wyłącznie z jonów, a ich temperatura topnienia nie przekracza 100°C. W ujęciu ogólnym posiadają one unikatowe właściwości, takie jak wysoka stabilność termiczna, bardzo niska prężność par oraz szeroki zakres stabilności elektrochemicznej. Bardzo ważną cechą cieczy jonowych jest możliwość wpływania na ich rozpuszczalność poprzez proste modyfikacje strukturalne, np. zmianę długości łańcuchów alkilowych w kationach lub zmianę anionu. Dzięki temu ciecze jonowe można łatwiej doprowadzić do odpowiedniej formy użytkowej w zależności od potrzeb.

Niektóre rośliny wytwarzają związki chemiczne powodujące ograniczenie żerowania szkodników, lecz nie zabijające ich. Taką właściwość substancji nazywamy działaniem deterentnym. W nowoczesnym rolnictwie środki o takim działaniu są bardzo pożądane, lecz większość dostępnych aktualnie deterentów uzyskuje się z surowców naturalnych, a ich skomplikowana struktura chemiczna jest źródłem trudności w procesie syntezy. Problem ten jest powodem wysokiej ceny naturalnych deterentów. Jako przykład można przytoczyć azadirachtynę, antyfidant pozyskiwany z miodli indyjskiej. Ciecze jonowe o właściwościach deterentnych mogą stać się alternatywą dla ww. substancji.

Sacharynian sodu jest syntetycznym substytutem cukru niemającym wartości odżywczych, ani niepowodującym próchnicy. Jest on w pełni biodegradowalny. Został wynaleziony w 1879 roku przez Constantina Fahlberga z Johns Hopkins University w USA. Bezpieczeństwo stosowania sacharyny zostało zakwestionowane przez badania wskazujące, iż zwiększa ona ryzyko zachorowania na raka pęcherza moczowego u szczurów, aczkolwiek wykazano, iż jest to spowodowane kombinacją wysokiego pH i wysokich zawartości fosforanu(V) potasu oraz białek w szczurzym moczu. U naczelnych warunki takie nie występują, ponadto w ciągu stu lat stosowania sacharynianu sodu nie powiązано go ze zwiększoną zapadalnością na nowotwory u ludzi. Aktywność deterentną cieczy jonowych z anionem sacharynianowym została dowiedziona m.in. w pracy Hough-Troutman W., Smiglak M., Griffin S., Reichert M., Mirska I., Jodynys-Liebert J., Adamska T., Nawrot J., Stasiewicz M., D. Rogers R., Pernak J.: w: New Journal of Chemistry, 2009, 33, 26–33.

Jako przykładowe ciecze jonowe z anionem sacharynianowym i kationem alkilo[2-(2-hydroksyetoksy)etylo]dimetyloamoniowym można wymienić:

- sacharynian etylo[2-(2-hydroksyetoksy)etylo]dimetyloamoniowy
- sacharynian butylo[2-(2-hydroksyetoksy)etylo]dimetyloamoniowy
- sacharynian heksylo[2-(2-hydroksyetoksy)etylo]dimetyloamoniowy
- sacharynian oktylo[2-(2-hydroksyetoksy)etylo]dimetyloamoniowy
- sacharynian decylo[2-(2-hydroksyetoksy)etylo]dimetyloamoniowy
- sacharynian dodecylo[2-(2-hydroksyetoksy)etylo]dimetyloamoniowy
- sacharynian tetradecylo[2-(2-hydroksyetoksy)etylo]dimetyloamoniowy
- sacharynian heksadecylo[2-(2-hydroksyetoksy)etylo]dimetyloamoniowy.

Istotą wynalazku są sacharyniany alkilo[2-(2-hydroksyetoksy)etylo]dimetyloamoniowe o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza podstawnik alkilowy od 2 do 16 atomów węgla.

Sposób ich otrzymywania polega na tym, że bromek alkilo[2-(2-hydroksyetoksy)etylo]dimetyloamoniowy o wzorze ogólnym 2, w którym R oznacza podstawnik alkilowy od 2 do 16 atomów węgla, poddaje się reakcji wymiany anionu z sacharynianem sodu o wzorze 3, w stosunku molowym od 1:1 do 1:1,1 w temperaturze od 15 do 50°C (korzystnie w 20°C) w alkoholu alifatycznym o długości łańcucha węglowego od 1 do 3 atomów węgla w czasie od 30 minut do 5 godzin, korzystnie 1 godziny, następnie odsąca się produkt uboczny w postaci soli nieorganicznej, a z przesączu odparowuje rozpuszczalnik, po czym pozostałość suszy pod obniżonym ciśnieniem.

Zastosowanie sacharynianów alkilo[2-(2-hydroksyetoksy)etylo]dimetyloamoniowe o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza podstawnik alkilowy od 2 do 16 atomów węgla jako deterenty pokarmowe.

Korzystnym jest gdy sacharyniany alkilo[2-(2-hydroksyetoksy)etylo]dimetyloamoniowe o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza podstawnik alkilowy od 2 do 16 atomów węgla stosuje się w postaci czystej.

Korzystnym jest również, gdy sacharyniany alkilo[2-(2-hydroksyetoksy)etylo]dimetyloamoniowe o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza podstawnik alkilowy od 2 do 16 atomów węgla stosuje się w postaci roztworu wodnego, wodno-alkoholowego lub alkoholowego o stężeniu co najmniej 0,01%.

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

- opracowano metodę otrzymywania nowych cieczy jonowych z kationem alkilo[2-(2-hydroksyetoksy)etylo]dimetyloamoniowym i anionem sacharynianowym,
- otrzymano ciecze jonowe charakteryzują się wysoką czystością,
- wszystkie otrzymane związki są cieczami w temperaturze 100°C, dlatego można je zaliczyć do cieczy jonowych,
- syntezowane substancje charakteryzują się znikomą lotnością, dlatego niemożliwe jest ich przenikanie drogą powietrzną do ekosystemu,
- otrzymane ciecze jonowe wykazują aktywność deterentną, zatem można ich użyć do ochrony magazynów oraz upraw polowych przed szkodnikami.

Sposób wytwarzania tytułowych cieczy jonowych ilustrują poniższe przykłady:

Przykład I

Metoda syntezy sacharynianu etylo[2-(2-hydroksyetoksy)etylo]dimetyloamoniowego

W kolbie wyposażonej w mieszadło magnetyczne umieszczono 0,015 mol (3,63 g) bromku etylo[2-(2-hydroksyetoksy)etylo]dimetyloamoniowego rozpuszczonego w 30 cm³ izopropanolu. Następnie dodano 0,015 mol (3,08 g) sacharynianu sodu i włączono mieszanie. Reakcję prowadzono w czasie 3 godzin, utrzymując stałą temperaturę układu równą 40°C. Wytrącony osad odsączono, a następnie odparowano rozpuszczalnik. Surowy produkt suszono w warunkach obniżonego ciśnienia. Otrzymano sacharynian etylo[2-(2-hydroksyetoksy)etylo]dimetyloamoniowy z wydajnością 71%.

Struktura produktu została potwierdzona poprzez analizę widm protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 1,24 (m, 3H), 3,28 (m, 2H), 3,31 (s, 6H), 3,54 (m, 6H), 3,81 (m, 2H), 4,38 (br. s, 1H), 7,57 (m, 2H), 7,72 (m, 1H), 7,76 (m, 1H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7,7; 52,8; 60,3; 61,3; 64,4; 65,4; 67,4; 70,1; 119,5; 123,1; 131,4; 132,1; 134,3; 144,3; 169,8.

Analiza elementarna CHN dla C₁₅H₂₄N₂O₅S (M_{mol} = 344,43 g/mol): wartości obliczone (%): C = 52,31; H = 7,02; N = 8,13; wartości zmierzone: C = 52,63; H = 7,31; N = 7,87.

Przykład II

Metoda syntezy sacharynianu butylo[2-(2-hydroksyetoksy)etylo]dimetyloamoniowego

Do reaktora wyposażonego w mieszadło magnetyczne wprowadzono 25 cm³ izopropanolu w którym rozpuszczono 0,015 mol (4,05 g) bromku butylo[2-(2-hydroksyetoksy)etylo]dimetyloamoniowego. Do układu wprowadzono 0,015 mol (3,08 g) sacharynianu sodu. Zawartość reaktora intensywnie mieszano przez następne 2 godziny w temperaturze 40°C. Wytrącony osad soli nieorganicznej odsączono. Następnie odparowano rozpuszczalnik przy pomocy wyparki rotacyjnej, a jego resztki usunięto w warunkach obniżonego ciśnienia. Uzyskano produkt z wydajnością 86%.

Wykonane widmo magnetycznego rezonansu jądrowego potwierdza strukturę otrzymanego związku:

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 0,90 (m, 3H), 1,33 (m, 2H), 1,73 (t, J = 7,4 Hz, 2H), 3,22 (m, 2H), 3,30 (s, 6H), 3,54 (m, 6H), 3,81 (m, 2H), 4,38 (br. s, 1H), 7,57 (m, 2H), 7,72 (m, 1H), 7,76 (m, 1H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 13,7; 18,8; 21,9; 52,8; 61,3; 64,4; 65,4; 67,4; 70,1; 119,5; 123,1; 131,4; 132,1; 134,3; 144,3; 169,8.

Analiza elementarna CHN dla C₁₇H₂₈N₂O₅S (M_{mol} = 372,48 g/mol): wartości obliczone (%): C = 54,82; H = 7,58; N = 7,52; wartości zmierzone: C = 55,17; H = 7,91; N = 7,18.

Przykład III

Metoda syntezy sacharynianu hekso[2-(2-hydroksyetoksy)etylo]dimetyloamoniowego

W kolbie umieszczono 30 cm³ metanolu oraz 0,01 mol (2,98 g) bromku hekso[2-(2-hydroksyetoksy)etylo]dimetyloamoniowego. Do otrzymanego roztworu dodano 0,011 mol (2,26 g) sacharynianu sodu. Reakcje wymiany prowadzono w temperaturze 15°C w czasie 5 godzin, intensywnie mieszając układ. Po zakończeniu reakcji odsączono wytrącony osad, a z przesączu odparowano rozpuszczalnik. Surowy produkt suszono w warunkach obniżonego ciśnienia. Otrzymano sacharynian hekso[2-(2-hydroksyetoksy)etylo]dimetyloamoniowy z wydajnością 66%.

Wykonano analizę widm magnetycznego rezonansu jądrowego, na podstawie której potwierdzono poprawność struktur chemicznych otrzymanych związków:

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 0,88 (m, 3H), 1,30 (m, 6H), 1,74 (t, J = 7,4 Hz, 2H), 3,25 (m, 2H), 3,31 (s, 6H), 3,57 (m, 6H), 3,81 (m, 2H), 4,42 (br. s, 1H), 7,57 (m, 2H), 7,72 (m, 1H), 7,76

(m, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 13,7; 18,8; 21,9; 22,5; 23,0; 30,9; 52,8; 61,3; 64,4; 65,4; 67,4; 70,1; 119,5; 123,1; 131,4; 132,1; 134,3; 144,3; 169,8.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$ ($M_{\text{mol}} = 400,53$ g/mol): wartości obliczone (%): C = 56,98; H = 8,05; N = 6,99; wartości zmierzone: C = 57,35; H = 8,34; N = 6,57.

Przykład IV

Metoda syntezy sacharynianu oktylo[2-(2-hydroksyetoksy)etylo]dimetyloamoniowego

Do kolby wyposażonej w mieszadło magnetyczne wprowadzono 0,02 mol (6,53 g) bromku oktylo[2-(2-hydroksyetoksy)etylo]dimetyloamoniowego oraz 60 cm^3 etanolu. Następnie dodano 0,02 mol (4,10 g) sacharynianu sodu po czym uruchomiono mieszanie. Reakcję wymiany prowadzono w czasie 30 minut w temperaturze 20°C. Następnie odsączono wytrącony bromek sodu. Z przesączu odparowano rozpuszczalnik, a pozostałość wysuszone. Otrzymano produkt z wydajnością 82%.

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

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 0,86 (m, 3H), 1,25 (m, 10H), 1,64 (t, $J = 7,5$ Hz, 2H), 3,08 (s, 6H), 3,33 (m, 2H), 3,51 (m, 6H), 3,82 (m, 2H), 4,43 (br. s, 1H), 7,57 (m, 2H), 7,72 (m, 1H), 7,76 (m, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 13,7; 22,3; 22,5; 25,9; 28,7; 28,9; 31,4; 52,8; 61,3; 64,4; 65,4; 67,4; 70,1; 119,5; 123,1; 131,4; 132,1; 134,3; 144,3; 169,8.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$ ($M_{\text{mol}} = 428,59$ g/mol): wartości obliczone (%): C = 58,85; H = 8,47; N = 6,54; wartości zmierzone: C = 58,52; H = 8,08; N = 6,99.

Przykład V

Metoda syntezy sacharynianu decylo[2-(2-hydroksyetoksy)etylo]dimetyloamoniowego

W kolbie umieszczono 65 cm^3 metanolu, po czym rozpuszczono w nim 0,022 mol (7,80 g) bromku decylo[2-(2-hydroksyetoksy)etylo]dimetyloamoniowego, a następnie dodano 0,022 mol (4,51 g) sacharynianu sodu. Reakcję prowadzono w temperaturze 25°C w czasie 1 godziny. Wytrącony osad soli nieorganicznej odsączono, a rozpuszczalnik usunięto z użyciem rotacyjnej wyparki próżniowej. Pozostałość suszono w warunkach obniżonego ciśnienia uzyskując produkt z wydajnością 78%.

Analiza pasm obecnych na widmach magnetycznego rezonansu jądrowego potwierdza strukturę otrzymanej cieczy jonowej:

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 0,86 (m, 3H), 1,25 (m, 14H), 1,64 (t, $J = 7,5$ Hz, 2H), 3,08 (s, 6H), 3,33 (m, 2H), 3,51 (m, 6H), 3,82 (m, 2H), 4,43 (br. s, 1H), 7,57 (m, 2H), 7,72 (m, 1H), 7,76 (m, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 13,7; 22,3; 22,5; 25,9; 28,7; 28,9; 29,1; 29,4; 31,4; 52,8; 61,3; 64,4; 65,4; 67,4; 70,1; 119,5; 123,1; 131,4; 132,1; 134,3; 144,3; 169,8.

Wykonano oznaczenie zawartości substancji kationowo czynnych metodą miareczkowania dwufazowego zgodnie z normą PN-EN ISO 2871-1. Czystość produktu wyniosła 99%.

Przykład VI

Metoda syntezy sacharynianu dodecylo[2-(2-hydroksyetoksy)etylo]dimetyloamoniowego

Do reaktora wyposażonego w mieszadło mechaniczne wprowadzono kolejno 0,03 mol (11,47 g) bromku dodecylo[2-(2-hydroksyetoksy)etylo]dimetyloamoniowego, 80 cm^3 izopropanolu i 0,03 mol (6,15 g) sacharynianu sodu. Układ mieszano przez następne 2 godziny w temperaturze 20°C. Wytrącony osad soli nieorganicznej odsączono, a rozpuszczalnik odparowano. Pozostałość wysuszone w warunkach obniżonego ciśnienia, uzyskując produkt z wydajnością 70%.

Strukturę produktu potwierdzono przy pomocy analizy widm magnetycznego rezonansu jądrowego:

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ [ppm]: 0,86 (m, 3H), 1,26 (m, 18H), 1,64 (m, 2H), 3,08 (s, 6H), 3,33 (m, 2H), 3,51 (m, 6H), 3,82 (m, 2H), 4,42 (br. s, 1H), 7,57 (m, 2H), 7,72 (m, 1H), 7,76 (m, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 13,7; 22,3; 22,5; 25,9; 28,7; 28,9; 29,2; 29,4; 31,4; 52,8; 61,3; 64,4; 65,4; 67,4; 70,1; 119,5; 123,1; 131,4; 132,1; 134,3; 144,3; 169,8.

Wykonano oznaczenie zawartości substancji kationowo czynnych metodą miareczkowania dwufazowego zgodnie z normą PN-EN ISO 2871-1. Czystość produktu wyniosła 98%.

Przykład VII

Metoda syntezy sacharynianu tetradecylo[2-(2-hydroksyetoksy)etylo]dimetyloamoniowego

Do reaktora wyposażonego w mieszadło magnetyczne wprowadzono kolejno 0,01 mol (4,10 g) bromku tetradecylo[2-(2-hydroksyetoksy)etylo]dimetyloamoniowego, 35 cm^3 1-propanolu, oraz 0,0105 mol (2,15 g) sacharynianu sodu, po czym intensywnie mieszano w temperaturze 30°C przez 4 godziny. Osad bromku sodu odsączono, rozpuszczalnik usunięto przy pomocy wyparki próżniowej, a pozostałość wysuszone w warunkach obniżonego ciśnienia. Wydajność reakcji wyniosła 75%.

Struktura związku została potwierdzona poprzez analizę widm protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 0,86 (m, 3H), 1,26 (m, 22H), 1,64 (m, 2H), 3,08 (s, 6H), 3,33 (m, 2H), 3,51 (m, 6H), 3,82 (m, 2H), 4,42 (br. s, 1H), 7,57 (m, 2H), 7,72 (m, 1H), 7,76 (m, 1H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 13,7; 22,3; 22,5; 25,9; 28,7; 28,9; 29,2; 29,3; 29,4; 29,5; 31,4; 52,8; 61,3; 64,4; 65,4; 67,4; 70,1; 119,5; 123,1; 131,4; 132,1; 134,3; 144,3; 169,8.

Wykonano oznaczenie zawartości substancji kationowo czynnych metodą miareczkowania dwufazowego zgodnie z normą PN-EN ISO 2871-1. Czystość produktu wyniosła 97%.

Przykład VIII

Metoda syntezy sacharynianu heksadecylo[2-(2-hydroksyetoksy)etylo]dimetyloamoniowego

Do kolby wyposażonej w mieszadło magnetyczne wprowadzono 50 cm³ metanolu, po czym rozpuszczono w nim 0,018 mol (7,89 g) bromku heksadecylo[2-(2-hydroksyetoksy)etylo]dimetyloamoniowego, a następnie dodano 0,018 mol (3,69 g) sacharynianu sodu. Reakcję prowadzono w temperaturze 50°C przez 1 godzinę. Po zakończeniu reakcji odsączono wytrącony osad soli nieorganicznej, a rozpuszczalnik oddestylowano. Produkt suszono w warunkach obniżonego ciśnienia. Wydajność reakcji wyniosła 70%.

Poprzez analizę widma NMR otrzymanej substancji, ustalono, iż jest to oczekiwany produkt:

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ [ppm]: 0,86 (m, 3H), 1,25 (m, 26H), 1,64 (m, 2H), 3,08 (s, 6H), 3,33 (m, 2H), 3,51 (m, 6H), 3,82 (m, 2H), 4,43 (br. s, 1H), 7,57 (m, 2H), 7,72 (m, 1H), 7,76 (m, 1H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 13,7; 22,3; 22,5; 25,9; 28,7; 28,9; 29,2; 29,3; 29,4; 29,5; 31,4; 52,8; 61,3; 64,4; 65,4; 67,4; 70,1; 119,5; 123,1; 131,4; 132,1; 134,3; 144,3; 169,8.

Analiza elementarna CHN dla C₂₉H₅₂N₂O₅S (M_{mol} = 540,80 g/mol): wartości obliczone (%): C = 64,41; H = 9,69; N = 5,18; wartości zmierzone: C = 64,07; H = 9,95; N = 4,82.

Przykład zastosowania

W celu określenia aktywności deterentnej użyto dwóch testów: z wyborem oraz bez wyboru. W tym celu przygotowano krążki pszenne o średnicy 1 cm i grubości 1 mm. Krążki testowe zanurzono w 1% roztworze badanej cieczy jonowej w metanolu, a kontrolne w czystym metanolu. Krążki następnie wysuszono, zważono i umieszczono w hodowlarce z owadami. W teście bez wyboru w pojemniku umieszczono dwa krążki testowe, w osobnych pojemnikach umieszczono po dwa krążki kontrolne, natomiast test z wyborem polegał na umieszczeniu jednego krążka testowego i jednego kontrolnego w jednym pojemniku. Testy wykonano na czterech, wybranych z uwagi na duże znaczenie na świecie gatunkach szkodników magazynowych: dorosłych osobnikach trojszyka ulca (*Tribolium confusum* Duv.) po 20 osobników na obiekt oraz larwach skórka zbożowego (*Trogoderma granarium* Ev.) po 10 larw na obiekt. Eksperymenty powtórzono pięciokrotnie wobec każdego gatunku, a wyniki uśredniono. Po upływie 5 dni krążki powtórnie zważono i na podstawie wyznaczonych ubytków masy wyznaczono współczynnik względny (R), współczynnik absolutny (A) oraz współczynnik sumaryczny (T). Współczynniki względny aktywności deterentnej:

$$R = \frac{K - E}{K + E} \cdot 100$$

oraz współczynnik absolutny:

$$A = \frac{K_K - E_E}{K_K + E_E} \cdot 100$$

użyte we wzorach symbole oznaczają odpowiednio:

K – ubytek masy z krążków kontrolnych z wyborem, K_K – ubytek masy z krążków kontrolnych bez wyboru, E – ubytek masy z krążków z testowanym związkiem z wyborem, E_E – ubytek masy z krążków z testowanym związkiem bez wyboru.

Współczynnik sumaryczny wyznaczono ze wzoru:

$$T = A + R$$

Właściwości deterentne ustalono według skali:

Poziom aktywności deterentnej	Zakres współczynnika sumarycznego
<i>bardzo dobry</i>	200-151
<i>dobry</i>	150-101
<i>średni</i>	100-51
<i>słaby</i>	50-0
<i>atraktant</i>	ujemny

W tabelach 1–2 zamieszczono wyniki aktywności deterentnych badanych substancji oraz dla porównania znanego antyfidanta naturalnego – azadirachtyny.

T a b e l a 1. Aktywność deterentna wobec dorosłych osobników trojszyka ulca

liczba atomów węgla w podstawniku alkilowym	A	R	T	Właściwości deterentne
2	-1,5	22,1	20,6	słabe
4	-8,0	20,2	12,2	słabe
6	-1,6	54,3	52,7	średnie
8	-0,5	90,1	89,6	średnie
10	5,3	95,9	101,2	dobre
12	31,4	97,6	129,0	dobre
14	21,7	89,7	111,3	dobre
16	45,5	100,0	145,5	dobre
azadirachtyna	100	85	185	bardzo dobre

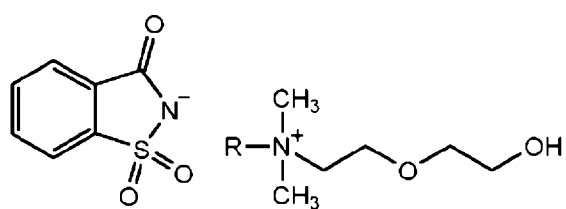
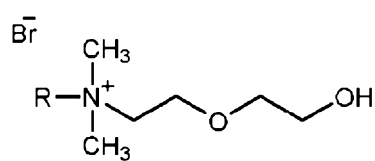
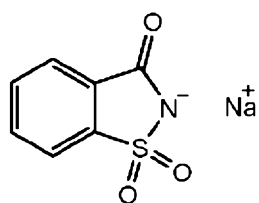
T a b e l a 2. Aktywność deterentna wobec larw skórka zbożowego

liczba atomów węgla w podstawniku alkilowym	A	R	T	Właściwości deterentne
2	-18,4	63,5	45,1	słabe
4	-10,7	66,0	55,3	średnie
6	18,7	-41,1	-22,4	atraktant
8	-3,6	90,0	86,4	średnie
10	71,1	96,0	167,1	bardzo dobre
12	88,4	100,0	188,4	bardzo dobre
14	93,8	100,0	193,8	bardzo dobre
16	93,8	100,0	193,8	bardzo dobre
azadirachtyna	100	94,2	194,2	bardzo dobre

Aktywność deterentna uzyskanych cieczy jonowych jest zróżnicowana w zależności o długości łańcucha alkilowego w strukturze kationu – w przypadku cieczy jonowych z krótkimi podstawnikami właściwości deterentne są słabe lub średnie, zaś sacharynian heksylo[2-(2-hydroksyetoxy)etylo]dime-tyloamoniowy był atraktantem dla osobników larwalnych skórka zbożowego. Ciecze jonowe zawierające podstawnik alkilowy o ilości atomów węgla większej niż 8 charakteryzowały się dużo wyższą aktywnością biologiczną wobec obu badanych owadów. Aktywność deterentna wszystkich tych związków wobec trojszyka ulca została określona jako dobra, natomiast wobec larw skórka zbożowego jako bardzo dobra. Trzy ciecze jonowe zawierające podstawniki o długości 12, 14 i 16 atomów węgla charakteryzowały się działaniem wobec larw skórka zbożowego porównywalnym do aktywności azadirachtyny.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sacharyniany alkilo[2-(2-hydroksyetoksy)etylo]dimetyloamoniowe o wzorze ogólnym **1**, w którym R oznacza podstawnik alkilowy od 2 do 16 atomów węgla.
2. Sposób otrzymywania sacharynianów określonych zastrzeżeniem 1, **znamienny tym**, że bromek alkilo[2-(2-hydroksyetoksy)etylo]dimetyloamoniowy o wzorze ogólnym **2**, w którym R oznacza podstawnik alkilowy od 2 do 16 atomów węgla, poddaje się reakcji wymiany anionu z sacharynianem sodu o wzorze **3**, w stosunku molowym od 1:1 do 1:1,1 w temperaturze od 15 do 50°C (korzystnie w 20°C) w alkoholu alifatycznym o długości łańcucha węglowego od 1 do 3 atomów węgla w czasie od 30 minut do 5 godzin, korzystnie 1 godziny, następnie odsącza się produkt uboczny w postaci soli nieorganicznej, a z przesącza odparowuje rozpuszczalnik, po czym pozostałość suszy pod obniżonym ciśnieniem.
3. Zastosowanie sacharynianów alkilo[2-(2-hydroksyetoksy)etylo]dimetyloamoniowe o wzorze ogólnym **1**, w którym R oznacza podstawnik alkilowy od 2 do 16 atomów węgla jako deterenty pokarmowe.
4. Zastosowanie według zastrzeżenia 3, **znamiennie tym**, że sacharyniany alkilo[2-(2-hydroksyetoksy)etylo]dimetyloamoniowe o wzorze ogólnym **1**, w którym R oznacza podstawnik alkilowy od 2 do 16 atomów węgla stosuje się w postaci czystej.
5. Zastosowanie według zastrzeżenia 3, **znamiennie tym**, że sacharyniany alkilo[2-(2-hydroksyetoksy)etylo]dimetyloamoniowe o wzorze ogólnym **1**, w którym R oznacza podstawnik alkilowy od 2 do 16 atomów węgla stosuje się w postaci roztworu wodnego, wodno-alkoholowego lub alkoholowego o stężeniu co najmniej 0,01%.

Rysunki**Wzór 1****Wzór 2****Wzór 3**