

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 247039 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **444047**

(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

MARCELA KARMASZ, Dębno, PL

ALICJA HAŁAS, Murowana Goślina, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Marcin Walkowiak, Dobra, PL

(54) Tytuł:

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

PL 247039 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są nowe amoniowe cieczce jonowe z kationem 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloalkoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowym oraz anionem 2,4-dichlorofenoksyoctanowym oraz sposób ich otrzymywania i zastosowanie jako selektywne herbicydy.

Kwasy 4-chloro-2-metylofenoksyoctowy (MCPA) oraz 2,4-dichlorofenoksyoctowy (2,4-D) z uwagi na właściwości herbicydowe są powszechnie stosowanymi selektywnymi herbicydami z grupy tzw. fenoksykwasów. Substancje z tej grupy wykazują znikomą toksyczność dla roślin uprawnych, którymi najczęściej są rośliny jednoliścienne. Kwasy MCPA i 2,4-D, mogą być stosowane w formie soli nieorganicznych (głównie sodowych lub potasowych) lub soli organicznych (np. dimetyloamoniowych), które pomimo swojej skuteczności, charakteryzują się pewnym oporem związanym z przenikaniem przez obecne na powierzchni roślin hydrofobowe woski. MCPA jak i 2,4-D można stosować również w formie estrów, które są łatwiej biodegradowalne oraz łatwiej przyswajane przez roślinę, jednak charakteryzują się zwiększoną lotnością. W efekcie mogą stanowić potencjalne zagrożenie dla ludzi jak i środowiska, co uwydatnia potrzebę prac naukowych nad opracowaniem form będących jednocześnie efektywnych oraz bezpiecznych w stosowaniu.

W ostatnich latach estry betainy posiadające anion bromkowy scharakteryzowano jako skuteczne kationowe związki powierzchniowo czynne (A. R. Tehrani-Bagha, K. Holmberg, Cationic Ester-Containing Gemini Surfactants: Adsorption at Tailor-Made Surfaces Monitored by SPR and QCM, *Langmuir* 2008, 24, 6140–6145). Znane są również estry betainy z anionami nadchloranowym, tetrafluoroboranowym, mleczanowym oraz dicyjanoamidkowym (Y. De Gaetano, A. Mohamadou, S. Boudesocque, J. Hubert, R. Plantier-Royon, L. Dupont, Ionic liquids derived from esters of Glycine Betaine: Synthesis and characterization, *J. Mol. Liq.* 2015, 207, 60–66). W pracy J. J. Parajó, I. P.E. Macário, Y. De Gaetano, L. Dupont, J. Salgado, J. L. Pereira, F. J. M. Gonçalves, A. Mohamadou, S. P. M. Ventura, Glycine-betaine-derived ionic liquids: synthesis, characterization and ecotoxicological evaluation, *Ecotox. Environ. Safe.* 2019, 184, 109580, przedstawiono estry alkilowe betainy zawierające w anionie tiocyjnian oraz sulfonobursztynian, które otrzymano w reakcji wymiany anionu prowadzonej we wrzącej wodzie wychodząc z metanosulfonianów betainianów alkilu, a produkty ekstrahowano za pomocą octanu etylu.

Znane są również sole jodosulfuronu i betainianów alkilowych o zastosowaniu w renowacji drewna (polski opis wynalazku za P.435407), gdzie odpowiedni chlorek lub bromek betainianu alkilowego i sól sodową lub potasową jodosulfuronu metylowego poddaje się reakcji wymiany w acetonitrylu w podwyższonej temperaturze, ochładza się w celu wydzielenia produktu ubocznego w postaci soli nieorganicznej, sączy, odparowuje rozpuszczalnik i suszy.

W opisie patentowym EP 3092898 B1 opisano herbicydowe sole z kationem betainy lub alkilobetainiany lub alkilobetainianu alkilu lub betainianu alkil i lub karnityny lub alkilokarnityny lub alkilokarnitynianu alkilu lub karnitynianu alkilu, w których MCPA lub 2,4-D występują jedynie jako aniony. Związki otrzymywano metodą wymiany w wodzie, krótkołańcuchowym alkoholu z grupy: metanol, etanol, propanol, izopropanol, lub butanol lub mieszaninie wody z odpowiednim alkoholem. Są znane również związki posiadające w kationie kwas 4-chloro-2-metylofenoksyoctowy połączony z choliną poprzez acylowanie odpowiednimi chlorkami kwasowymi (A. Parus, J. Homa, D. Radoński G. Framski, M. Woźniak-Karczewska, A. Syguda, Ł. Ławniczaka, Ł. Chrzanowski, Novel esterquat-based herbicidal ionic liquids incorporating MCPA and MCPA for simultaneous stimulation of maize growth and fighting cornflower, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 2021, 208 111595). Jednakże związki zawierające w kationie kwas 4-chloro-2-metylofenoksyoctowy połączony poprzez wiązanie estrowe z betainą nie zostały do tej pory opisane w literaturze. Należy podkreślić, że obecnie znane są jedynie estryfikowane pochodne betainy zawierające MCPA w kationie, w których przeciwjonem jest anion bromkowy (zgłoszenie wynalazku P.442919). Dlatego też w świetle aktualnego stanu techniki otrzymane i scharakteryzowane związki stanowią nowość naukową.

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

Przykładami tego typu związków są:

- 2,4-dichlorofenoksyoctan 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksybutoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowy;

- 2,4-dichlorofenoksyoctan 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksyheksoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowy;
- 2,4-dichlorofenoksyoctan 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksyoktoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowy;
- 2,4-dichlorofenoksyoctan 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksydekoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowy;
- 2,4-dichlorofenoksyoctan 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksydodekoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowy.

Istotą wynalazku jest także sposób wytwarzania nowych amoniowych cieczy jonowe z kationem 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksyalkoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowym i anionem 2,4-dichlorofenoksyoctanowym 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-metylofenoksyalkoksy)-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 2,4-dichlorofenoksyoctanem sodu lub potasu, w stosunku molowym czwartorzędowej soli amoniowej do soli kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctanowego od 1:0,95 do 1:1,05, korzystnie 1:1, w temperaturze poniżej 100°C, korzystnie 40°C, w bezwodnym krótkołańcuchowym alkoholu z grupy metanol, etanol, propanol lub izopropanol, przy wartości pH mieszaniny reakcyjnej równej lub mniejszej niż 7, korzystnie 6. Następnie z rozpuszczalnika organicznego odsąca się powstały nieorganiczny produkt uboczny, z przesączu odparowuje się rozpuszczalnik, a produkt przemywa się rozpuszczalnikiem z grupy octan etylu, tetrahydrofuran lub ich mieszaniną, po czym produkt reakcji osusza się.

Istotą wynalazku jest również zastosowanie nowych amoniowych cieczy jonowe z kationem 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksyalkoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowym i anionem 2,4-dichlorofenoksyoctanowym o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza nierozgałęziony łańcuch alkilowy o długości od 4 do 12 atomów węgla jako herbicydy. Przy czym wyjątkowo korzystnie cieczy jonowe stosuje się w postaci czystej bądź też w postaci roztworu wodnego, wodno-alkoholowego lub alkoholowego o stężeniu substancji aktywnej co najmniej 0,01%.

Dzięki zastosowaniu rozwiązania według wynalazku uzyskano następujące efekty techniczno-ekonomiczne. Opracowano wydajny sposób syntezy nowej grupy czwartorzędowych bromków amoniowych z kationem będącym pochodną betainy połączoną poprzez łańcuch alkilowy ze strukturą komercyjnego herbicydu – kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego. Nadto opisane syntezy przebiegają z bardzo wysokimi wydajnościami powyżej 95%, a uzyskane bromki czwartorzędowe posiadają wysoką czystość. Istotnym jest też, że sole poddane syntezie jako związki o budowie jonowej mają dobrą rozpuszczalność w wodzie, co ułatwia stworzenie efektywnej formy użytkowej. Dodatkowo należy też zwrócić uwagę, że kontrola pH mieszaniny reakcyjnej w sposobie jest istotnym elementem syntezy, gdyż użycie innych rozpuszczalników inicjuje degradację produktów. Ponadto użycie uwodnionych rozpuszczalników powoduje szybką degradację wiązań estrowych w cząsteczce. Uzyskany kation zawiera w sobie dwa wiązania estrowe, które dzięki podatności na hydrolizę zwiększają jego biodegradowalność, a otrzymane bromki czwartorzędowe charakteryzują się stabilnością termiczną w szerokim zakresie temperatur. Dodatkowo także obecność kationu z długim podstawnikiem alkilowymi powoduje, że część z otrzymanych bromków czwartorzędowych posiada aktywność powierzchniową, są to nowe kationowe związki powierzchniowo czynne. Nadto nowe pary jonowe posiadają herbicyd w kationie jak i w anionie, co umożliwia osiągnięcie synergizmu w ich działaniu biologicznym. Wszystkie zaś otrzymane związki wykazują wysoką aktywność herbicydową i nie wymagają dodatku adiuwantów, które mają na celu poprawienie aktywności biologicznej zastosowanej substancji aktywnej.

Wynalazek opisano poniżej w odniesieniu do następujących przykładów. Należy rozumieć, że przykłady przedstawiono dla zilustrowania wynalazku i że nie ograniczają one w żaden sposób zakresu wynalazku. Przykładami otrzymanych związków są:

- (1) 2,4-dichlorofenoksyoctan 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksybutoksy)-2-oksoetylo-N,N,-N-trimetyloamoniowy;
- (2) 2,4-dichlorofenoksyoctan 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksyheksoksy)-2-oksoetylo-N,-N,N-trimetyloamoniowy;
- (3) 2,4-dichlorofenoksyoctan 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksyoktoksy)-2-oksoetylo-N,-N,N-trimetyloamoniowy;
- (4) 2,4-dichlorofenoksyoctan 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksydekoksy)-2-oksoetylo-N,N,-N-trimetyloamoniowy;

- (5) 2,4-dichlorofenoksyoctan 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksydodekoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowy.

Przykład 1

Sposób otrzymywania 2,4-dichlorofenoksyoctanu 2-(4-chloro-2-alkofenoksyacetyloksybutoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowego:

Do kolby zawierającej 3,82 g (8,43 mmol) bromku 2-(4-chloro-2-alkofenoksyacetyloksybutoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowego wprowadzono 10 cm³ bezwodnego metanolu oraz 2,05 g (8,43 mmol) 2,4-dichlorofenoksyoctanu sodu. Następnie za pomocą buforu fosforanowego dostosowano pH roztworu do wartości 7. Zawartość kolby ogrzano do 50°C i mieszano przez 36 godzin od chłodnicą zwrotną. Następnie, wytrącony osad odsączono, po czym z przesączu usunięto rozpuszczalnik przy pomocy wyparki rotacyjnej. Otrzymany osad przemyto dwukrotnie octanem etylu i osuszono pod próżnią w temperaturze 70°C przez 4 godziny. Otrzymano produkt w postaci białych kryształów. Wydajność reakcji wyniosła 95%.

Struktura otrzymanego związku została potwierdzona przy pomocy analizy widm protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

¹H NMR (DMSO-*d*₆) δ [ppm] = 1,63-1,72 (m, 4H); 2,20 (s, 3H); 3,33 (s, 9H); 4,11-4,23 (m, 4H); 4,29 (s, 2H); 4,65 (s, 2H); 4,86 (s, 2H); 6,86 (d, *J*=9,0 Hz, 1H); 6,88-6,92 (d, *J*=8,72 Hz, 1H); 7,15-7,20 (dd, *J*_{1,2}=8,72 Hz; *J*_{1,3}=2,66 Hz, 1H); 7,23-7,27 (m, 2H); 7,46 (d, *J*=2,6 Hz, 1H).

¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ [ppm] = 15,7; 24,3; 24,5; 53,0; 62,3; 64,0; 65,1; 65,2; 68,2; 113,1; 115,0; 121,7; 123,2; 124,4; 126,3; 127,6; 128,5; 128,8; 130,0; 153,6; 154,6; 164,9; 168,6; 169,4.

Przykład 2

Sposób otrzymywania 2,4-dichlorofenoksyoctanu 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksyheksoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowego:

W zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne kolbie umieszczono 11,27 mol (5,42 g) bromku 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksyheksoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowego rozpuszczonego w 20 cm³ bezwodnego etanolu. W dalszej kolejności dodano ekwimolarną ilość 2,4-dichlorofenoksyoctanu potasu i za pomocą buforu fosforanowego dostosowano pH roztworu do wartości 5,5. Następnie uruchomiono mieszanie i w czasie 20 minut prowadzono reakcję w stałej temperaturze równej 25°C. Wytrąconą z układu sól nieorganiczną usunięto na drodze sączenia, po czym odparowano rozpuszczalnik, a surowy produkt przemyto tetrahydrofuranem i osuszono. Uzyskano gotowy 2,4-dichlorofenoksyoctan 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksyheksoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowy z wydajnością 98%.

Strukturę otrzymanego związku potwierdzono, analizując uzyskane widma magnetycznego rezonansu jądrowego:

¹H NMR (DMSO-*d*₆) δ [ppm] = 1,17-1,40 (m, 4H); 1,44-1,65 (m, 4H); 2,16 (s, 3H); 3,30 (s, 9H); 4,04-4,11 (t, *J*=4,87 Hz, 2H); 4,14-4,20 (t, *J*=6,56 Hz, 2H); 4,29 (s, 2H); 4,64 (s, 2H); 4,82 (s, 2H); 6,83-6,88 (m, 2H); 7,13-7,14 (d, *J*=2,62 Hz, 1H); 7,21 (s, 1H); 7,25 (dd, *J*_{1,2}=8,9 Hz; *J*_{1,3}=2,6 Hz, 1H); 7,46 (d, *J*=2,6 Hz, 1H).

¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ [ppm] = 15,7; 24,8; 27,7; 51,8; 52,4; 53,0; 62,4; 64,4; 65,0; 65,1; 65,6; 68,2; 113,1; 115,0; 121,7; 123,2; 124,4; 126,3; 127,6; 128,5; 128,8; 130,0; 153,6; 154,6; 165,0; 168,7; 169,4.

Przykład 3

Sposób otrzymywania 2,4-dichlorofenoksyoctanu 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksyoktoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowego:

W wyposażonym w mieszadło magnetyczne reaktorze umieszczono 12,33 mmol (6,27 g) bromku 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksyoktoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowego, po czym wprowadzono 25 cm³ bezwodnego propanolu i uruchomiono mieszanie. Po rozpuszczeniu substratu do układu dodano 12,33 mmol (3,19 g) soli potasowej kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego i za pomocą buforu fosforanowego dostosowano pH roztworu do wartości 6,0. Reakcję prowadzono w stałej temperaturze równej 20°C. Po upływie 25 minut zakończono mieszanie układu i odsączono wytrącony bromek potasu. Po odparowaniu rozpuszczalnika, przemyciu mieszaniną octan etylu : tetrahydrofuran (1:1, v:v) i wysuszeniu pozostałości uzyskano gotowy produkt w postaci białego wosku z wydajnością 99%.

W oparciu o analizy protonowego i węglowego widma NMR możliwe było potwierdzenie struktury chemicznej otrzymanego związku:

¹H NMR (DMSO-*d*₆) δ [ppm] = 1,15-1,35 (m, 8H); 1,43-1,64 (m, 4H); 2,16 (s, 3H); 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); 4,29 (s, 2H); 4,63-4,69 (d, $J=12,0$ Hz, 2H); 4,79-4,83 (d, $J=3,55$ Hz, 2H); 6,83-6,88 (m, 2H); 7,13-7,14 (d, $J=2,62$ Hz, 1H); 7,21 (s, 1H); 7,25 (dd, $J_{1,2}=8,9$ Hz; $J_{1,3}=2,6$ Hz, 1H); 7,46 (d, $J=2,6$ Hz, 1H).

^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ [ppm] = 15,7; 25,1; 28,0; 28,4; 52,9; 62,3; 64,4; 65,1; 65,6; 68,2; 113,0; 115,0; 121,7; 123,2; 124,4; 126,2; 127,6; 128,4; 128,8; 130,0; 153,6; 154,6; 164,9; 168,6; 169,4.

Przykład 4

Sposób otrzymywania 2,4-dichlorofenoksyoctanu 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksydekoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowego:

Do zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne kolby wprowadzono roztwór 0,012 mol (7,93 g) bromku 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksydekoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowego w 30 cm³ bezwodnego etanolu. Następnie do układu dodano 14,77 mmol (3,59 g) 2,4-dichlorofenoksyoctanu sodu i za pomocą buforu fosforanowego dostosowano pH roztworu do wartości 6,0. W czasie kolejnych 15 minut układ energicznie mieszano w stałej temperaturze równej 35°C. W dalszej kolejności odsączono wytrąconą frakcję stałą produktu ubocznego i odparowano etanol. Pozostałość, po przemyciu octanem etylu osuszono do uzyskania gotowego produktu w postaci białego wosku.

Strukturę chemiczną uzyskanego produktu potwierdzono, analizując wykonane widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

^1H NMR (DMSO- d_6) δ [ppm] = 1,16-1,42 (m, 12H); 1,50-1,67 (m, 4H); 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); 4,29 (s, 2H); 4,61-4,67 (d, $J=8,4$, 2H); 4,64 (s, 2H); 4,82-4,86 (t, $J=2,20$ Hz, 2H); 4,84 (s, 2H); 6,83-6,88 (m, 2H); 7,13-7,14 (d, $J=2,62$ Hz, 1H); 7,21 (s, 1H); 7,25 (dd, $J_{1,2}=8,9$ Hz; $J_{1,3}=2,6$ Hz, 1H), 7,46 (d, $J=2,6$ Hz, 1H).

^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ [ppm] = 15,7; 25,1; 27,8; 28,0; 28,5; 28,8; 53,0; 62,3; 64,4; 65,1; 65,6; 68,2; 113,0; 115,0; 121,7; 123,2; 124,4; 126,2; 127,6; 128,4; 128,8; 130,0; 153,6; 154,6; 164,9; 168,6; 169,4.

Przykład 5

Sposób otrzymywania 2,4-dichlorofenoksyoctanu 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksydodekoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowego:

W kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne umieszczono 20 cm³ bezwodnego izopropanolu, po czym dodano 9,62 g (17,02 mmol) bromku 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksydodekoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowego oraz stechiometryczną ilość (4,14 g, 17,02 mmol) soli sodowej kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego. Za pomocą buforu fosforanowego dostosowano pH roztworu do wartości 6,5, po czym zawartość reaktora mieszano 5 minut w temperaturze 75°C. Po tym czasie zawartość reaktora schłodzono do temperatury 4°C, odsączono wydzielony bromek sodu, a z przesączu odparowano rozpuszczalnik za pomocą wyparki próżniowej. Powstałe ciało stałe przemyto tetrahydrofuranem i osuszono w warunkach obniżonego ciśnienia. Wydajność reakcji wyniosła 98%, produkt miał postać białego wosku.

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

^1H NMR (DMSO- d_6) δ [ppm] = 1,15-1,40 (m, 16H); 1,44-1,67 (m, 4H); 2,17 (s, 3H); 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); 4,29 (s, 2H); 4,57-4,63 (d, $J=5,78$ Hz, 2H); 4,61 (s, 2H); 4,78-4,85 (t, $J=2,20$ Hz, 2H); 4,81 (s, 2H); 6,83-6,88 (m, 2H); 7,13-7,14 (d, $J=2,62$ Hz, 1H); 7,21 (s, 1H); 7,25 (dd, $J_{1,2}=8,9$ Hz; $J_{1,3}=2,6$ Hz, 1H); 7,46 (d, $J=2,6$ Hz, 1H).

^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ [ppm] = 15,7; 25,2; 27,8; 28,0; 28,6; 28,69; 53,0; 62,3; 64,4; 65,1; 65,7; 68,2; 113,0; 115,0; 121,7; 123,2; 124,4; 126,2; 127,6; 128,4; 128,8; 130,0; 153,6; 154,6; 164,9; 168,6; 169,4.

Przykład zastosowania

Badania aktywności chwastobójczej herbicydowych cieczy jonowych wykonano w warunkach szklarniowych na przykładzie komosy białej (*Chenopodium album*). 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 w ilości odpowiadającej dawce 400 g substancji aktywnej w przeliczeniu na 1 ha. Jako środki porównawcze zastosowano sól potasową MCPA oraz sól potasową 2,4-D.

Po wytworzeniu czterech liści, rośliny opryskiwano roztworami badanych cieczy jonowych za pomocą opryskiwacza kabinowego. Rozpylacz przemieszczał się nad roślinami ze stałą prędkością $3,1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Odległość rozpylacza od wierzchołków roślin wynosiła 40 cm, natomiast ciśnienie cieczy w rozpylaczu – 0,2 MPa. Zużycie cieczy roboczej wyniosło 200 dm^3 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 będących przedmiotem wynalazku.

Numer związku/środek*	Redukcja świeżej masy [%]
	Komosa biała (<i>Chenopodium album</i>)
1	60
2	61
3	61
4	65
5	72
Sól potasowa MCPA	50
Sól potasowa 2,4-D	40

*Dawka w przeliczeniu na substancję aktywną - 400 g/ha.

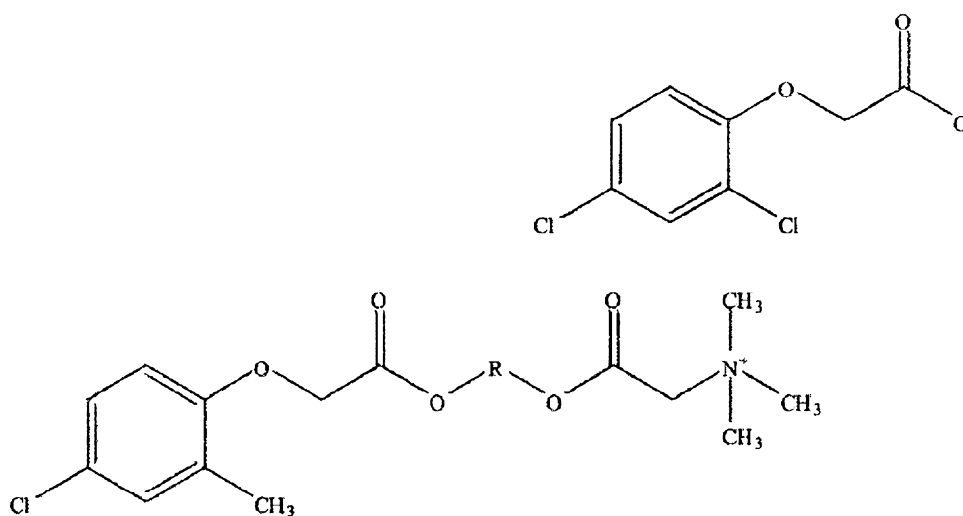
Ukazane wyniki aktywności herbicydowej jednoznacznie wykazują skuteczność związków będących przedmiotem wynalazku w regulacji wzrostu rośliny testowej. We wszystkich przypadkach okazały się efektywniej redukować masę komosy białej w porównaniu z preparatami referencyjnymi (sól potasowa MCPA i sól potasowa 2,4-D). Największą redukcję świeżej masy powodował związek nr 5, a najmniejszą związek nr 1. Związki zweryfikowano również w zastosowaniu w postaci czystej i osiągnięto podobne wyniki.

Zastrzeżenia patentowe

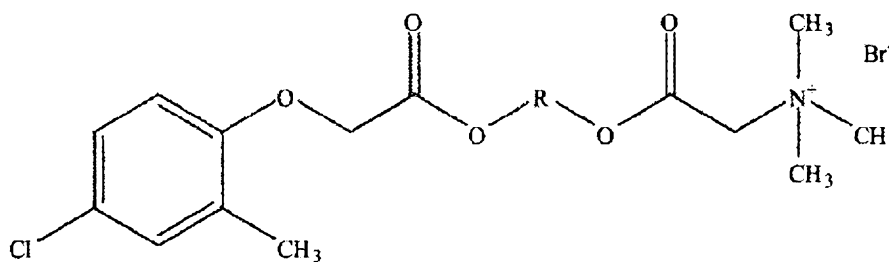
1. Nowe amoniowe cieczy jonowe z kationem 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksyalkoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowym i anionem 2,4-dichlorofenoksyoctanowym o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza nierozgałęziony łańcuch alkilowy o długości od 4 do 12 atomów węgla.
2. Sposób wytwarzania nowych amoniowych cieczy jonowych z kationem 2-(4-chloro-2-metylofenoksyacetyloksyalkoksy)-2-oksoetylo-N,N,N-trimetyloamoniowym i anionem 2,4-dichlorofenoksyoctanowym opisanych w zastrz. 1, **znamienny tym**, że czwartorzędowy bromek 2-(4-chloro-2-metylofenoksyalkoksy)-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 2,4-dichlorofenoksyoctanem sodu lub potasu, w stosunku molowym czwartorzędowej soli amoniowej do soli kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctanowego od 1:0,95 do 1:1,05, korzystnie 1:1, w temperaturze poniżej 100°C , korzystnie 40°C , w bezwodnym krótkołańcuchowym alkoholu z grupy metanol, etanol, 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 przesączu odparowuje się rozpuszczalnik, a produkt przemywa się rozpuszczalnikiem z grupy octan etylu, tetrahydrofuran lub ich mieszaniną, po czym produkt reakcji osusza się.
3. Zastosowanie nowych amoniowych 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 się w postaci roztworu wodnego, wodno-alkoholowego lub alkoholowego o stężeniu substancji aktywnej co najmniej 0,01%.

Rysunki



wzór 1



wzór 2