

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 243495 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **438634**

(22) Data zgłoszenia: **2021.07.30**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.02.06 BUP 06/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.09.04 WUP 36/2023**

(51) MKP:

C07C 211/63 (2006.01)

C07C 209/12 (2006.01)

C07C 211/62 (2006.01)

C07F 7/02 (2006.01)

A01N 33/12 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA POZNAŃSKA, Poznań, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

MICHAŁ NIEMCZAK, Poznań, PL

WITOLD STACHOWIAK, Poznań, PL

ALEKSANDRA NOWACKA, Luboń, PL

MARCIN WYSOCKI, Swarzędz, PL

(74) Pełnomocnik:

Marcin Walkowiak, Dobra, PL

(54) Tytuł:

Nowe ciecze jonowe z kationem dimetylooktadecylo[3-(trimetoksylilo)propylo]amoniowym, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako emulgatory lub środki hamujące wzrost mikroorganizmów

PL 243495 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są nowe cieczce jonowe zawierające kation dimetylooktadecylo[3-(trimetoksylilo)propylo]amoniowy sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako emulgatory i środki hamujące wzrost mikroorganizmów.

Cieczce jonowe są związkami organicznymi zbudowanymi z jonów, których temperatura topnienia nie przekracza temperatury wrzenia wody. Związki te zbudowane są najczęściej z asymetrycznego kationu organicznego, zawierającego czwartorzędowy atom azotu lub fosforu. Niemal nieograniczona liczba możliwych kombinacji kation-anion daje możliwość zmieniania różnych właściwości fizycznych i chemicznych otrzymywanych soli, co uwydatnia ich wysoki potencjał aplikacyjny. Właściwości takie jak hydrofilowość i hydrofobowość, kwasowość czy zasadowość, zależą głównie od sił wzajemnego oddziaływania kationu i anionu, ich wielkości oraz geometrii jak i delokalizacji ładunku. Najpopularniejsze kationy tworzące cieczce jonowe to jony: amoniowy, fosfoniowy, imidazoliowy, pirydyniowy, morfoliniowy oraz piperydyniowy. Opisane są również w literaturze cieczce jonowe z kationem sulfoniowym czy oksazoliowym. Natomiast w przypadku anionów są to zarówno jony zawierające atom fluoru, takie jak tetrafluoroboranowy, heksafluorofosforanowy czy bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowy; lub aniony pozbawione atomu fluoru, np. azotany, siarczany, mrówczany, octany czy benzoesyany.

Analizując stan techniki stwierdzono, że do tej pory opisano niewielką ilość cieczy jonowych zawierających kation dimetylooktadecylo[3-(trimetoksylilo)propylo]amoniowy. Ich prekursor – chlorek dimetylooktadecylo[3-(trimetoksylilo)propylo]amoniowy (CAS 27668-52-6), ze względu na bardzo wysoką aktywność przeciwdrobnoustrojową, znalazł zastosowanie jako środek dezynfekujący, konserwujący jak i grzybobójczy. Występujące w kationie związku trzy grupy metoksyłowe okazały się bardzo reaktywne, w wyniku czego jest również stosowany jako silanowy środek sprzęgający. W literaturze znane są jedynie metanolan (CAS 127694-67-1; opis patentowy JP01296427) siarczan(VI) (CAS 106415-31-0; opisy US4615882 oraz US5281414), octan (CAS 106415-30-9; publikacja Vincent Harold L., *Chemically Modified Surfaces* 1990, 3, 305–317) oktadekanian (CAS 143675-75-6; publikacja Vincent Harold L., *Chemically Modified Surfaces* 1990, 3, 305–317), tetrafenyloboran (CAS 133921-88-7; patent JP02217867), sól eteru 4-nonylofenylo-3-sulfopropylowego (CAS 2375050-33-0; publikacja Ji, Yongsheng et al., *Electrochimica Acta* 2018, 283, 97–103) oraz 8-hydrokypireno-1,3,6-trisulfonian (CAS2131786-78-0, publikacja WO2017154039). Metody syntezy większości z tych związków nie zostały ujawnione. Znany jest jedynie sposób otrzymywania soli eteru 4-nonylofenylo-3-sulfopropylowego, który polegał na wymianie anionu w układzie metanol:dichlorometan, a produkt uboczny oddzielano ekstrakcją dwufazową, gdzie fazą nieorganiczną była woda. Po rozdzieleniu faz i odparowaniu rozpuszczalników z fazy organicznej otrzymano gotowy produkt (Ji, Yongsheng et al., *Electrochimica Acta* 2018, 283, 97–103).

Istotą wynalazku są nowe cieczce jonowe z kationem dimetylooktadecylo[3-(trimetoksylilo)propylo]amoniowym, o wzorze ogólnym 1, w którym A oznacza anion azotanowy(III), azotanowy(V), tetrafluoroboranowy, heksafluorofosforanowy, bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowy, lub tiocyjanianowy.

Istotą wynalazku jest również sposób otrzymywania tychże nowych cieczy jonowych. W sposobie chlorek dimetylooktadecylo[3-(trimetoksylilo)propylo]amoniowy o wzorze ogólnym 2 rozpuszcza się w bezwodnym w metanolu. Dodaje się co najmniej 0,01 cm³ 1% metanolowego roztworu buforu 2,6-dinitrofenolanu tetrabutylamoniowego i 2,6-dinitrofenolu o pH 6,5, po czym dodaje się soli sodowej, potasowej lub litowej kwasu azotowego(III), azotowego(V), tetrafluoroborowego, heksafluorofosforowego, bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowego lub tiocyjanowego, w stosunku molowym czwartorzędowej soli amoniowej do soli nieorganicznej od 1:1 do 1:1,1, korzystnie 1:1, w temperaturze od 0 do 50°C, korzystnie 25°C. Następnie mieszaninę poreakcyjną ochłodzi się do temperatury poniżej 0°C, korzystnie -20°C, odsącza się wytrącony z alkoholu nieorganiczny produkt uboczny, po czym rozpuszczalnik, usuwa się do otrzymania gotowego produktu.

Istotą wynalazku jest również zastosowanie cieczy jonowych jako środek emulgujący lub środek zwalczający mikroorganizmy w stężeniu co najmniej 0,5%.

Jako przykładowe związki z grupy cieczy jonowych z kationem dimetylooktadecylo[3-(trimetoksylilo)propylo]amoniowym, o wzorze ogólnym 1 wymienić można:

- Azotan(V) dimetylooktadecylo[3-(trimetoksylilo)propylo]amoniowy,
- Azotan(III) dimetylooktadecylo[3-(trimetoksylilo)propylo]amoniowy,
- Tetrafluoroboran dimetylooktadecylo[3-(trimetoksylilo)propylo]amoniowy,
- Heksafluorofosforan dimetylooktadecylo[3-(trimetoksylilo)propylo]amoniowy,

- Bis(trifluorometylosulfonyl)imidek dimetylooktadecylo[3-(trimetoksylilo)propylo]amoniowy,
- Tiocyjanian dimetylooktadecylo[3-(trimetoksylilo)propylo]amoniowy.

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

- Opracowano prostą i efektywną metodę otrzymywania nowej grupy amoniowych cieczy jonowych z kationem dimetylooktadecylo[3-(trimetoksylilo)propylo]amoniowym – wydajności prowadzonych syntez przekraczają wartość 90%.
- Opracowana metoda syntezy cieczy jonowych wymaga użycia bezwodnego metanolu ponieważ obecność innych rozpuszczalników, takich jak woda, DMSO, DMF, acetonitryl, etanol czy izopropanol powoduje degradację kationu.
- Opracowany sposób syntezy wymaga obecności roztworu buforowego 2,6-dinitrofenolanu tetrabutylamoniowego i 2,6-dinitrofenolu w metanolu o pH 6,5, celem ochrony ugrupowania metoksylilowego przed degradacją.
- Opracowana metoda nie wymaga zastosowania dodatkowego kroku oczyszczania produktów i gwarantuje wysoką czystość otrzymanych produktów (>98%).
- Opracowana metoda jest szybsza od metody polegającej na ekstrakcji dwufazowej ciecz-ciecz i nie wymaga użycia toksycznych związków, takich jak chloroform czy dichlorometan.
- Zsyntezowane produkty topią się w temperaturze poniżej 100°C, zatem są to nowe ciecze jonowe.
- Ciecze jonowe, z uwagi na obecność wiązania jonowego w swojej strukturze, posiadają niemieszalną prężność par nad swą powierzchnią – są to związki nielotne, które nie stwarzają ryzyka zamieszczenia atmosfery.
- Zsyntezowane amoniowe ciecze jonowe są dobrze rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych, natomiast słabo rozpuszczają się w wodzie.
- Ze względu na obecność długiego podstawnika alkilowego w kationie, otrzymane amoniowe ciecze jonowe mają budowę amfifilową i wykazują właściwości powierzchniowo czynne oraz emulgacyjne.
- Otrzymane ciecze jonowe posiadają reaktywne grupy metoksylowe i mogą być z powodzeniem wykorzystane jako silanowe środki sprzęgające.

Przykład I

Sposób wytwarzania azotanu(III) dimetylooktadecylo[3-(trimetoksylilo)propylo]amoniowego

Do kolby okrągłodennej dodano 24,81 g (0,05 mola) chlorku dimetylooktadecylo[3-(trimetoksylilo)propylo]amoniowego rozpuszczonego w 30 cm³ bezwodnego metanolu. Kolejno przy ciągłym mieszaniu dodano 0,02 cm³ 1% metanolowego roztworu buforu 2,6-dinitrofenolanu tetrabutylamoniowego i 2,6-dinitrofenolu o pH 6,5 oraz stechiometryczną ilość (0,05 mola) azotanu(III) potasu zawieszzonego w 10 cm³ bezwodnego metanolu. Mieszanie kontynuowano przez 5 godzin w temperaturze 50°C, po czym mieszaninę ochłodzono do temperatury -20°C. Następnie, wytrącony osad chlorku potasu oddzielono za pomocą techniki sączenia próżniowego, po czym przesącz zateżono pod obniżonym ciśnieniem. Wydajność przeprowadzonej reakcji wyniosła 95%.

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

¹H NMR (DMSO-*d*₆) δ [ppm] = 0,57 (t, J = 8,2 Hz, 2H); 0,86 (t, J = 6,8 Hz, 3H); 1,26 (m, 30H); 1,66 (m, 4H); 3,05 (s, 6H); 3,28 (m, 4H); 3,51 (m, 9H).

¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ [ppm] = 5,1; 6,2; 13,7; 15,6; 21,5; 22,1; 25,8; 28,5; 28,7; 29,0; 31,4; 47,7; 50,5; 63,30; 64,7; 79,1.

Miareczkowanie dwufazowe przeprowadzone według normy PN-EN ISO 2871-2:2010 wykazało zawartość substancji kationowo czynnej na poziomie 99%.

Przykład II

Sposób wytwarzania azotanu(V) dimetylooktadecylo[3-(trimetoksylilo)propylo]amoniowego

W kolbie reakcyjnej umieszczono 19,85 g (0,04 mola) chlorku dimetylooktadecylo[3-(trimetoksylilo)propylo]amoniowego rozpuszczonego w 20 cm³ bezwodnego metanolu. Następnie dodano małymi porcjami, przy ciągłym mieszaniu 0,01 cm³ 1% metanolowego roztworu buforu 2,6-dinitrofenolanu tetrabutylamoniowego i 2,6-dinitrofenolu o pH 6,5 oraz 3,40 g (0,04 mola) azotanu(V) sodu, rozpuszczonego w 10 cm³ bezwodnego metanolu. Mieszanie kontynuowano przez 3 godziny w temperaturze 40°C, po czym mieszaninę ochłodzono do temperatury -20°C. Następnie, wykorzystując technikę sączenia

próżniowego oddzielono wytrącony osad chlorku sodu. Przesącz zateżono pod obniżonym ciśnieniem otrzymując amoniową ciecz jonową. Wydajność przeprowadzonej reakcji wyniosła 97%.

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

^1H NMR (DMSO- d_6) δ [ppm] = 0,57 (t, J = 8,1 Hz, 2H); 0,87 (t, J = 6,7 Hz, 3H); 1,26 (m, 30H); 1,67 (m, 4H); 3,05 (s, 6H); 3,27 (m, 4H); 3,50 (m, 9H).

^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ [ppm] = 5,1; 6,2; 13,8; 15,7; 21,6; 22,1; 26,0; 28,5; 28,7; 29,1; 31,3; 47,6; 50,2; 63,3; 64,8; 79,2.

Miareczkowanie dwufazowe przeprowadzone według normy PN-EN ISO 2871-2:2010 wykazało zawartość substancji kationowo czynnej na poziomie 98%.

Przykład III

Sposób wytwarzania tetrafluoroboranu dimetylooktadecylo[3-(trimetoksylilo)propylo]amoniowego

W 35 cm³ bezwodnego metanolu rozpuszczono 19,85 g (0,04 mola) chlorku dimetylooktadecylo[3-(trimetoksylilo)propylo]amoniowego. Następnie, przy ciągłym mieszaniu, dodano 4,62 g (0,042 mola) tetrafluoroboranu sodu oraz 0,03 cm³ 1% metanolowego roztworu buforu 2,6-dinitrofenolanu tetrabutylamoniowego i 2,6-dinitrofenolu o pH 6,5. Mieszanie kontynuowano przez 1,5 godziny w temperaturze 25°C. Po ochłodzeniu mieszaniny poreakcyjnej do temperatury -20°C odsączono wydzielony produkt uboczny – chlorek sodu. Następnie, pod obniżonym ciśnieniem odparowano rozpuszczalnik otrzymując amoniową ciecz jonową. Produkt reakcji otrzymano z wydajnością 97%.

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

^1H NMR (DMSO- d_6) δ [ppm] = 0,58 (t, J = 8,1 Hz, 2H); 0,86 (t, J = 6,7 Hz, 3H); 1,24 (m, 30H); 1,65 (m, 4H); 2,98 (s, 6H); 3,20 (m, 4H); 3,51 (m, 9H).

^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ [ppm] = 5,2; 6,2; 13,9; 15,6; 21,6; 22,1; 25,9; 28,5; 28,7; 29,0; 31,3; 47,5; 50,0; 63,0; 64,6; 79,2.

^{19}F NMR (CDCl₃) δ [ppm] = -78,3.

Miareczkowanie dwufazowe przeprowadzone według normy PN-EN ISO 2871-2:2010 wykazało zawartość substancji kationowo czynnej na poziomie 99%.

Przykład IV

Sposób wytwarzania heksafluorofosforanu dimetylooktadecylo[3-(trimetoksylilo)propylo]amoniowego

W kolbie umieszczono 19,85 g (0,04 mola) chlorku dimetylooktadecylo[3-(trimetoksylilo)propylo]amoniowego oraz 40 cm³ bezwodnego metanolu, po czym dodano 0,01 cm³ 1% metanolowego roztworu buforu 2,6-dinitrofenolanu tetrabutylamoniowego i 2,6-dinitrofenolu o pH 6,5 oraz małymi porcjami 7,39 g (0,044 mola) heksafluorofosforanu potasu zawieszony w 10 cm³ bezwodnego metanolu. Mieszanie kontynuowano przez 45 minut w temperaturze 50°C, po czym w wyniku reakcji wymiany anionu, z metanolu wypadł biały osad chlorku potasu. Po ochłodzeniu mieszaniny do temperatury -20°C odsączono wytrąconą sól nieorganiczną oraz nadmiar heksafluorofosforanu potasu. Metanolowy przesącz zateżono pod obniżonym ciśnieniem otrzymując amoniową ciecz jonową. Wydajność przeprowadzonej reakcji wyniosła 94%.

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

^1H NMR (DMSO- d_6) δ [ppm] = 0,56 (t, J = 8,2 Hz, 2H); 0,86 (t, J = 6,9 Hz, 3H); 1,25 (m, 30H); 1,66 (m, 4H); 3,08 (s, 6H); 3,29 (m, 4H); 3,50 (m, 9H).

^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ [ppm] = 5,4; 6,1; 14,0; 15,5; 21,6; 22,1; 25,8; 28,8; 28,8; 29,3; 31,3; 47,5; 50,3; 63,1; 64,8; 79,2.

^{19}F NMR (CDCl₃) δ [ppm] = -74,4; -72,5.

Miareczkowanie dwufazowe przeprowadzone według normy PN-EN ISO 2871-2:2010 wykazało zawartość substancji kationowo czynnej na poziomie 99%.

Przykład V

Sposób wytwarzania bis(trifluorometylosulfonylo)imidku dimetylooktadecylo[3-(trimetoksylilo)propylo]amoniowego

W 40 cm³ bezwodnego metanolu rozpuszczono 29,78 g (0,06 mola) chlorku dimetylooktadecylo[3-(trimetoksylilo)propylo]amoniowego. Następnie wprowadzono, przy ciągłym mieszaniu, 0,04 cm³

1% metanolowego roztworu buforu 2,6-dinitrofenolanu tetrabutylamoniowego i 2,6-dinitrofenolu o pH 6,5 oraz stechiometryczną ilość (0,06 mola) bis(trifluorometylosulfonylo)imidku litu. Mieszanie kontynuowano przez 3 godziny w temperaturze 45°C, po czym mieszaninę poreakcyjną ochłodzono do temperatury -20°C. Wytrącony osad chlorku litu odsączono, a z przesączu odparowano rozpuszczalnik. Produkt reakcji otrzymano z wydajnością 98%.

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

^1H NMR (DMSO- d_6) δ [ppm] = 0,55 (t, J = 8,2 Hz, 2H); 0,88 (t, J = 6,8 Hz, 3H); 1,28 (m, 30H); 1,68 (m, 4H); 3,05 (s, 6H); 3,29 (m, 4H); 3,51 (m, 9H).

^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ [ppm] = 5,5; 6,3; 13,8; 15,5; 21,8; 22,1; 25,5; 28,6; 28,9; 29,2; 31,2; 47,4; 50,4; 63,1; 64,9; 79,0; 114,8; 118,0; 121,1; 124,3.

^{19}F NMR (CDCl₃) δ [ppm] = -78,3.

Miareczkowanie dwufazowe przeprowadzone według normy PN-EN ISO 2871-2:2010 wykazało zawartość substancji kationowo czynnej na poziomie 99%.

Przykład VI

Sposób wytwarzania tiocyjanianu dimetylooktadecylo[3-(trimetoksylilo)propylo]amoniowego

Do kolby okrągłodennej dodano 14,89 g (0,03 mola) chlorku dimetylooktadecylo[3-(trimetoksylilo)propylo]amoniowego rozpuszczonego w 20 cm³ bezwodnego metanolu. Kolejno przy ciągłym mieszaniu dodano 0,02 cm³ 1% metanolowego roztworu buforu 2,6-dinitrofenolanu tetrabutylamoniowego i 2,6-dinitrofenolu o pH 6,5 oraz stechiometryczną ilość (0,03 mola) tiocyjanianu potasu. Mieszanie kontynuowano przez 3 godziny w temperaturze 50°C, po czym mieszaninę ochłodzono do temperatury -20°C. Następnie, wytrącony osad chlorku potasu oddzielono za pomocą techniki sączenia próżniowego, po czym przesącz zatężono pod obniżonym ciśnieniem. Wydajność przeprowadzonej reakcji wyniosła 92%.

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

^1H NMR (DMSO- d_6) δ [ppm] = 0,59 (t, J = 8,0 Hz, 2H); 0,86 (t, J = 6,5 Hz, 3H); 1,27 (m, 30H); 1,65 (m, 4H); 3,05 (s, 6H); 3,28 (m, 4H); 3,51 (m, 9H).

^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ [ppm] = 5,6; 6,2; 13,9; 15,4; 21,6; 22,2; 25,4; 28,7; 28,5; 29,0; 31,0; 47,4; 50,5; 63,2; 64,9; 79,1; 131,2.

Miareczkowanie dwufazowe przeprowadzone według normy PN-EN ISO 2871-2:2010 wykazało zawartość substancji kationowo czynnej na poziomie 99%.

Przykładowe zastosowanie:

Do sporządzenia modelowych układów emulsyjnych wykorzystano jako fazę olejową mieszaninę oleju parafinowego (Shell Ondina 934) i wosku kosmetycznego (KahlWax 7475 Micro) w stosunku wagowym 9:1. Następnie, tetrafluoroboran dimetylooktadecylo[3-(trimetoksylilo)propylo]amoniowy w ilości 0,55 g (0,001 mol) rozpuszczono w 50 cm³ fazy olejowej, do której dodano 50 cm³ wody destylowanej. W dalszym etapie mieszaninę homogenizowano przy pomocy homogenizatora mechanicznego do otrzymania jednolitej emulsji, przelewano do butelek, szczelnie zamykano i przechowywano bez dostępu światła w temperaturze 20°C. Próba wykonana bez dodatku emulgatora rozdzieliła się po 3 godzinach od emulsyfikacji. Dodatek badanego związku utrwalił wytworzone emulsje na okres co najmniej 6 miesięcy. Ponadto, w próbce z cieczą jonową nie zaobserwowano depozytów mikroorganizmów w postaci zielonego nalotu, które były obecne w próbce bez dodatku emulgatora. Wykonane badania potwierdzają skuteczność otrzymanych związków jako emulgatory oraz środki hamujące wzrost mikroorganizmów.

Zastrzeżenia patentowe

1. Nowe ciecze jonowe z kationem dimetylooktadecylo[3-(trimetoksylilo)propylo]amoniowym, o wzorze ogólnym 1, w którym A oznacza anion azotanowy(III), azotanowy(V), tetrafluoroboranowy, heksafluorofosforanowy, bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowy, lub tiocyjanianowy.
2. Sposób otrzymywania cieczy jonowych określonych zastrz. 1 **znamienny tym**, że chlorek dimetylooktadecylo[3-(trimetoksylilo)propylo]amoniowy o wzorze ogólnym 2 rozpuszcza się

