

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **240030**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **430024**

(22) Data zgłoszenia: **23.05.2019**

(51) Int.Cl.

C07D 291/06 (2006.01)

C07D 295/023 (2006.01)

C07D 295/037 (2006.01)

A01N 43/18 (2006.01)

A01N 43/48 (2006.01)

(54) **Słodkie ciecze jonowe z kationem bicyklicznym, sposób ich otrzymywania
oraz zastosowanie jako deterenty pokarmowe**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

30.11.2020 BUP 25/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

07.02.2022 WUP 06/22

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

**ANNA TURGUŁA, Poznań, PL
TOMASZ KLEJDYSZ, Poznań, PL
JULIUSZ PERNAK, Poznań, PL
JOANNA RATAJCZAK, Rawicz, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Barbara Urbańska-Łuczak

PL 240030 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są słodkie cieczce jonowe z bicyklicznym kationem 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu i anionem pochodzącym od acesulfamu K, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako deterenty pokarmowe.

Deterenty pokarmowe, zwane też antyfidantami to związki, które czasowo lub trwale ograniczają zdolność szkodników do pobierania pokarmu, tym samym upośledzając ich zdolność do rozmnażania się. Stają się one doskonałą alternatywą dla syntetycznych oraz naturalnych pestycydów. Deterenty syntetyczne przede wszystkim charakteryzują się selektywnością działania, mogą być aktywne tylko wobec szkodliwych owadów, a nie wykazywać działania wobec pożytecznych owadów. Deterenty pokarmowe w końcowym efekcie działania, przy braku innego pokarmu mogą powodować śmierć głodową owada, poprzez zaprzestanie przez niego żerowania.

Jednym ze znanych antyfidantów pochodzenia naturalnego, należącym do grupy limonidów, jest azadirachtyna. Pozyskiwana jest ona na drodze ekstrakcji z miodli indyjskiej (tzw. drzewa Neem). Rośliny umożliwiają otrzymanie małych ilości naturalnych deterentów, dlatego poszukuje się alternatywnych źródeł ich pozyskiwania. Azadirachtynę udało się też zsyntetyzować, jednak jest to proces skomplikowany i drogi. Jako antyfidantów pokarmowych użyć można m.in. słodkich cieczy jonowych, przykładem takich cieczy są acesulfamy alkoksymetylo(2-hydroksyetylo)dimetyloamoniowe, które zostały przedstawione w publikacji: J. Pernak, A. Syguda, I. Mirska, A. Pernak, J. Nawrot, A. Prądzyńska, S. T. Griffin, R. D. Rogers, *Choline-Derivative-Based Ionic Liquids*, Chem. Eur. J. 2007, 13, 6817 – 6827. Wymienione substancje wykazują wysoką aktywność wobec chrząszcza trojszyka ulca oraz larw skórka zbożowego. Ciecze jonowe dzięki mnogości kombinacji kation-anion mogą być projektowane w celu selektywnego działania wobec owadów szkodliwych, będących szkodnikami magazynów zbożowych oraz innych w których przechowuje się surowce lub produkty spożywcze. Zastosowanie wielofunkcyjnych cieczy jonowych w czystej postaci pozwala na ochronę środowiska, w przeciwieństwie do pestycydów, których wykorzystanie często skutkuje przenikaniem do gleby wielu związków wchodzących w skład preparatu.

Przykładami nowych słodkich cieczy jonowych z kationem bicyklicznym oraz anionem acesulfamu są związki:

- acesulfam 1-butylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu,
- acesulfam 1-heksylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu,
- acesulfam 1-oktylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu,
- acesulfam 1-decylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu,
- acesulfam 1-dodecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu,
- acesulfam 1-tetradecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu,
- acesulfam 1-heksadecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu,
- acesulfam 1-oktadecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu.

Istotą wynalazku są słodkie cieczce jonowe z kationem 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu zawierającym w podstawieniu alkilowym parzystą ilość atomów węgla w ilości od 4 do 18, o wzorze ogólnym 1, w którym A⁻ oznacza anion acesulfamu o wzorze 2.

Sposób ich otrzymywania polega na tym, że bromek 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu, o wzorze ogólnym 3 oraz acesulfam K o wzorze ogólnym 2, rozpuszcza się w metanolu albo wodzie, w stosunku molowym bromek 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu do acesulfamu K 1:1 albo 1:2, korzystnie 1:1, dalej reakcję prowadzi się w temperaturze pokojowej, w czasie od 24 do 72 godzin, korzystnie przez 48 godzin, następnie odsącza się powstały osad bromku potasu w przypadku stosowania metanolu i odparowuje pod obniżonym ciśnieniem metanol lub wodę, do pozostałości dodaje się acetonu lub mieszaniny aceton-metanol i schładza do temperatury 5°C do wytrącenia zanieczyszczeń nieorganicznych i nieprzereagowanych substratów, po czym wytrącony osad odsącza się, a z przesączu odparowuje się rozpuszczalnik i suszy produkt pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze od 50 do 70°C, korzystnie 60°C.

Zastosowanie słodkich cieczy jonowych z kationem bicyklicznym oraz anionem pochodzącym od acesulfamu K jako deterenty pokarmowe.

Korzystnym jest, gdy cieczce jonowe stosuje się w postaci czystej albo w postaci roztworu metanolowego lub etanolowego o stężeniu co najmniej 0,05%, albo w postaci roztworu wodnego o stężeniu co najmniej 0,05%.

Opisany wynalazek pozwolił na uzyskanie następujących efektów techniczno-ekonomicznych:

- uzyskano nowe słodkie ciecze jonowe z kationem bicyklicznym i anionem pochodzącym od acesulfamu K,
- uzyskane związki wykazują aktywność deterentną,
- opracowana metoda pozwala na zredukowanie wydatków energetycznych, ze względu na brak konieczności prowadzenia reakcji w podwyższonej temperaturze otoczenia,
- otrzymane związki rozpuszczają się zarówno w rozpuszczalnikach aprotycznych, jak i protycznych,
- opisany wynalazek pozwala na uzyskanie związków z wysoką wydajnością.

Sposób otrzymywania cieczy jonowych, charakteryzujących wynalazek opisują poniższe przykłady:

Przykład 1

Sposób otrzymywania acesulfamu 1-butylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu.

Do kolby zaopatrzonej w mieszkadło magnetyczne dodano 2,49 g (0,01 mola) bromku 1-butylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu oraz 2,01 g (0,01 mola) acesulfamu K. Całość rozpuszczono w 50 ml wody. Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przez 48 godzin. Na wyparce próżniowej odparowano rozpuszczalnik, dodano mieszaninę metanol-aceton. Następnie mieszaninę schłodzono do temperatury 5°C. Odsączono powstały osad KBr. Następnie odparowano rozpuszczalniki pod zmniejszonym ciśnieniem stosując rotacyjną wyparkę próżniową. Otrzymany produkt suszono w suszarce próżniowej, w temperaturze 50°C. Uzyskano produkt z wydajnością 92%.

Strukturę związku potwierdzono za pomocą widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądowego:

^1H NMR (DMSO- d_6) δ ppm = 0,93 (t, 3H); 1,31 (m, 2H); 1,64 (m, 2H); 1,91 (s, 3H); 3,02 (m, 6H); 3,19 (m, 2H); 3,29 (m, 6H); 5,30 (s, 1H).

^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ ppm = 13,45; 19,35; 22,98; 30,63; 44,63 [3C]; 51,44 [3C]; 63,01; 102,02; 159,65; 167,74.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ ($M_{\text{mol}} = 331,43$ g/mol): wartości zmierzone (%): C = 50,35; H = 7,31; N = 12,29; wartości obliczone: C = 50,73; H = 7,60; N = 12,68.

Wyniki te potwierdzają czystość otrzymanego związku.

Przykład 2

Sposób otrzymywania acesulfamu 1-heksylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu.

Do kolby zaopatrzonej w mieszkadło magnetyczne dodano 2,77 g (0,01 mola) bromku 1-heksylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu, 2,01 g (0,01 mola) acesulfamu K oraz 30 ml metanolu. Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przez 48 godzin. Następnie odsączono powstały osad KBr oraz odparowano metanol na wyparce próżniowej. Do otrzymanego związku dodano mieszaninę metanol-aceton i schłodzono do temperatury 5°C. Odsączono osad grawitacyjnie. Następnie odparowano mieszaninę metanol-aceton, pod zmniejszonym ciśnieniem, stosując rotacyjną wyparkę próżniową. Otrzymany produkt suszono w suszarce próżniowej, w temperaturze 50°C. Uzyskano produkt z wydajnością 95%.

Strukturę związku potwierdzono za pomocą widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądowego:

^1H NMR (DMSO- d_6) δ ppm = 0,88 (t, 3H); 1,29 (m, 6H); 1,64 (m, 2H); 1,90 (s, 3H); 3,01 (m, 6H); 3,17 (m, 2H); 3,26 (m, 6H); 5,28 (s, 1H).

^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ ppm = 13,77; 19,36; 20,93; 21,81; 25,48; 30,64; 44,64 [3C]; 51,44 [3C]; 63,21; 102,03; 159,66; 167,77.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ ($M_{\text{mol}} = 359,48$ g/mol): wartości zmierzone (%): C = 53,14; H = 7,78; N = 11,31; wartości obliczone: C = 53,46; H = 8,13; N = 11,69.

Wyniki analizy elementarnej potwierdzają czystość otrzymanego związku.

Przykład 3

Sposób otrzymywania acesulfamu 1-oktylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu.

W kolbie z mieszkadłem magnetycznym umieszczono 6,1 g (0,02 mola) bromku 1-oktylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu, 4,02 g (0,02 mola) acesulfamu K oraz 50 ml metanolu. Syntezę prowadzono 48 godzin, w temperaturze pokojowej. Powstały osad KBr, odsączono na lejku Büchnera. Metanol odparowano stosując rotacyjną wyparkę próżniową. Do otrzymanego związku dodano aceton oraz schłodzono do temperatury 5°C. Następnie odsączono powstały osad na lejku Büchnera. Na wyparce próżniowej odparowano aceton. Produkt suszono w temperaturze 60°C, pod obniżonym ciśnieniem. Uzyskano produkt z wydajnością 95%.

Strukturę związku potwierdzono za pomocą widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

^1H NMR (DMSO- d_6) δ ppm = 0,89 (t, 3H); 1,29 (m, 10H); 1,65 (m, 2H); 1,91 (s, 3H); 3,01 (m, 6H); 3,18 (m, 2H); 3,27 (m, 6H); 5,29 (s, 1H).

^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ ppm = 13,87; 19,37; 20,95; 21,84; 25,52; 25,88; 28,52; 30,74; 44,65 [3C]; 51,45 [3C]; 63,22; 102,04; 159,68; 167,78.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ ($M_{\text{mol}} = 387,54$ g/mol): wartości zmierzone (%): C = 55,98; H = 8,19; N = 10,52; wartości obliczone: C = 55,79; H = 8,58; N = 10,84.

Analiza uzyskanych wyników potwierdza strukturę zaplanowanej cieczy jonowej i jej czystość.

Przykład 4

Sposób otrzymywania acesulfamu 1-decylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu.

W kolbie z mieszadłem magnetycznym umieszczono 6,66 g (0,02 mola) bromku 1-decylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu, 4,02 g (0,02 mola) acesulfamu K oraz 30 ml wody. Syntezę prowadzono 72 godziny, w temperaturze pokojowej. Wodę odparowano na wyparce próżniowej. Do otrzymanego związku dodano mieszaninę metanol-aceton, po czym schłodzono do temperatury 5°C. Wytrącony osad KBr, odsączono na lejku Büchnera. Na wyparce próżniowej odparowano mieszaninę metanol-aceton. Produkt suszono w temperaturze 60°C, pod obniżonym ciśnieniem. Uzyskano produkt z wydajnością 89%.

Strukturę związku potwierdzono za pomocą widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

^1H NMR (DMSO- d_6) δ ppm = 0,88 (t, 3H); 1,25 (m, 14H); 1,65 (m, 2H); 1,90 (s, 3H); 3,01 (m, 6H); 3,20 (m, 2H); 3,31 (m, 6H); 5,30 (s, 1H).

^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ ppm = 13,88; 19,35; 20,98; 22,02; 25,43; 25,85; 28,51; 28,68; 28,92; 31,26; 44,64 [3C]; 51,10 [3C]; 63,14; 102,02; 159,59; 167,77.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ ($M_{\text{mol}} = 415,59$ g/mol): wartości zmierzone (%): C = 57,54; H = 8,61; N = 9,82; wartości obliczone: C = 57,80; H = 8,97; N = 10,11.

Wyniki te potwierdzają otrzymanie acesulfamu 1-decylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu.

Przykład 5

Sposób otrzymywania acesulfamu 1-dodecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu.

W kolbie z mieszadłem magnetycznym umieszczono 7,23 g (0,02 mola) bromku 1-dodecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu, 8,08 g (0,04 mola) acesulfamu K oraz 120 ml metanolu. Syntezę prowadzono 24 godziny, w temperaturze pokojowej. Wytrącony osad KBr odsączono na lejku Büchnera. Na rotacyjnej wyparce próżniowej odparowano metanol. Następnie dodano mieszaninę metanol-aceton, po czym całość schłodzono do temperatury 5°C. Odsączono powstały osad oraz nadmiar acesulfamu K na lejku Büchnera. Na wyparce próżniowej odparowano mieszaninę metanol-aceton. Produkt suszono w temperaturze 60°C, pod obniżonym ciśnieniem. Produkt otrzymano z wydajnością 95%.

Strukturę związku potwierdzono za pomocą widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

^1H NMR (DMSO- d_6) δ ppm = 0,86 (t, 3H); 1,25 (m, 18H); 1,66 (m, 2H); 1,91 (s, 3H); 3,02 (m, 6H); 3,21 (m, 2H); 3,33 (m, 6H); 5,29 (s, 1H).

^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ ppm = 13,88; 19,35; 20,99; 22,04; 25,41; 25,83; 28,49; 28,66; 28,75; 28,90; 28,98; 31,24; 44,65 [3C]; 51,38 [3C]; 63,12; 102,01; 159,58; 167,76.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{22}\text{H}_{41}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ ($M_{\text{mol}} = 443,64$ g/mol): wartości zmierzone (%): C = 59,14; H = 9,19; N = 9,52; wartości obliczone: C = 59,56; H = 9,32; N = 9,47.

Wyniki te potwierdzają czystość otrzymanego związku.

Przykład 6

Sposób otrzymywania acesulfamu 1-tetradecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu.

Do kolby zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne dodano 7,79 g (0,02 mola) bromku 1-tetradecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu oraz 8,05 g (0,04 mola) acesulfamu K. Substraty rozpuszczono w 100 ml wody. Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej. Po 24 godzinach odparowano rozpuszczalnik na wyparce próżniowej. Do otrzymanej cieczy o wysokiej lepkości dodano ciepłego acetonu, aż do rozpuszczenia. Następnie mieszaninę schłodzono do temperatury 5°C. Wytrącony osad odsączono na lejku Büchnera. Później odparowano rozpuszczalniki pod zmniejszonym ciśnieniem stosując rotacyjną wyparkę próżniową. Otrzymany produkt suszono pod obniżonym ciśnieniem, w temperaturze 60°C. Uzyskano produkt z wydajnością 90%.

Strukturę związku potwierdzono za pomocą widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

^1H NMR (DMSO- d_6) δ ppm = 0,86 (t, 3H); 1,25 (m, 22H); 1,66 (m, 2H); 1,91 (s, 3H); 3,02 (m, 6H); 3,20 (m, 2H); 3,30 (m, 6H); 5,29 (s, 1H).

^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ ppm = 13,89; 19,36; 21,00; 22,07; 25,88; 28,54; 28,70; 28,82; 28,96; 29,02; 29,06; 31,30 [3C]; 44,66 [3C]; 51,44 [3C]; 63,22; 102,03; 159,59; 167,77.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{24}\text{H}_{45}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ ($M_{\text{mol}} = 471,70$ g/mol): wartości zmierzone (%): C = 61,46; H = 9,28; N = 8,54; wartości obliczone: C = 61,11; H = 9,62; N = 8,91.

Wyniki badań NMR potwierdzają strukturę otrzymanego związku.

Przykład 7

Sposób otrzymywania acesulfamu 1-heksadecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu.

W kolbie z mieszadłem magnetycznym umieszczono 4,17 g (0,01 mola) bromku 1-heksadecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu, 2,01 g (0,01 mola) acesulfamu K oraz 60 ml metanolu. Syntezę prowadzono 24 godziny, w temperaturze pokojowej. Osad KBr odsączono na lejku Büchnera, metanol odparowano na rotacyjnej wyparce próżniowej. Następnie dodano mieszaninę metanol-aceton i schłodzono do temperatury 5°C. Na lejku Büchnera odsączono powstały osad. Na wyparce próżniowej odparowano mieszaninę metanol-aceton. Produkt suszono w temperaturze 70°C, pod obniżonym ciśnieniem. Produkt otrzymano z wydajnością 96%.

Strukturę związku potwierdzono za pomocą widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

^1H NMR (DMSO- d_6) δ ppm = 0,86 (t, 3H); 1,24 (m, 26H); 1,65 (m, 2H); 1,91 (s, 3H); 3,02 (m, 6H); 3,19 (m, 2H); 3,29 (m, 6H); 5,29 (s, 1H).

^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ ppm = 13,90; 19,37; 21,02; 22,09; 25,89; 28,56; 28,73 [2C]; 28,84; 28,98; 29,04 [2C]; 29,08; 31,31 [3C]; 44,67 [3C]; 51,43 [3C]; 63,20; 102,05; 159,60; 167,78.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{26}\text{H}_{49}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ ($M_{\text{mol}} = 499,75$ g/mol): wartości zmierzone (%): C = 62,14; H = 9,56; N = 8,04; wartości obliczone: C = 62,49; H = 9,88; N = 8,41.

Przykład 8

Sposób otrzymywania acesulfamu 1-oktadecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu.

W kolbie z mieszadłem magnetycznym umieszczono 4,45 g (0,01 mola) bromku 1-oktadecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu, 2,01 g (0,01 mola) acesulfamu K. Całość rozpuszczono w 70 ml metanolu. Syntezę prowadzono 48 godzin, w temperaturze pokojowej. Powstały osad KBr, odsączono na lejku Büchnera. Na rotacyjnej wyparce próżniowej odparowano rozpuszczalnik. Następnie dodano 50 ml acetonu, po czym całość schłodzono do temperatury 5°C. Odsączono powstały osad KBr. Na wyparce próżniowej odparowano aceton. Produkt suszono w temperaturze 50°C, pod obniżonym ciśnieniem. Produkt otrzymano z wydajnością 95%.

Strukturę związku potwierdzono za pomocą widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

^1H NMR (DMSO- d_6) δ ppm = 0,88 (t, 3H); 1,24 (m, 30H); 1,66 (m, 2H); 1,90 (s, 3H); 3,03 (m, 6H); 3,20 (m, 2H); 3,30 (m, 6H); 5,28 (s, 1H).

^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ ppm = 13,89; 19,36; 21,01; 22,07; 25,91; 28,58; 28,75 [2C]; 28,86; 28,97 [2C]; 29,05 [2C]; 29,09; 29,15; 31,33 [3C]; 44,66 [3C]; 51,46 [3C]; 63,22; 102,06; 159,62; 167,76.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{28}\text{H}_{53}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ ($M_{\text{mol}} = 527,80$ g/mol): wartości zmierzone (%): C = 63,47; H = 9,86; N = 7,62; wartości obliczone: C = 63,72; H = 10,12; N = 7,96.

Wyniki te potwierdzają czystość otrzymanego związku.

Przykładowe zastosowanie

Przebadano aktywność deterentną otrzymanych związków z zastosowaniem dwóch testów: testu bez wyboru i testu z wyborem. Celem wykonania testów przygotowano pszeniczne opłatki o wymiarach: średnica 10 mm; grubość 1 mm. W przypadku badania bez wyboru zbożowe krążki nasączono 1% metanolem roztworem danej cieczy jonowej wg wynalazku. Natomiast w teście z wyborem, jeden z krążków nasączono roztworem badanego związku, a drugi opłatek, będący kontrolą, nasączono tylko bezwodnym metanolem. Po odparowaniu rozpuszczalnika, krążki zważono i umieszczono w inkubatorach, do których dodano poszczególne różne gatunki szkodników (w liczbie 5 chrząszczy wołki ryżowego lub 20 chrząszczy trojczyka ulca lub 3 chrząszczy wołki zbożowego lub 10 larw skórka zbożowego). Testy prowadzono 5 dni, w 5 powtórzeniach. Krążki ponownie zważono i obliczono ubytek masy spowodowany żerowaniem owadów, a na tej podstawie wyznaczono współczynnik absolutny (A), współczynnik względny (R) oraz współczynnik sumaryczny (T).

Wartości współczynników obliczono wg wzorów:

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

$$A = \frac{KK - EE}{KK + EE} \cdot 100,$$

$$T = A + R$$

gdzie:

E – ubytek masy z krążków z testowanym związkiem z wyborem,

EE – ubytek masy z krążków z testowanym związkiem bez wyboru,

K – ubytek masy z krążków kontrolnych z wyborem,

KK – ubytek masy z krążków kontrolnych bez wyboru.

Właściwości deterentne określono w następującej skali:

bardzo dobry

współczynnik sumaryczny 200–151,

dobry

współczynnik sumaryczny 150–101,

średni

współczynnik sumaryczny 100–51,

słaby

współczynnik sumaryczny 50–0,

brak właściwości deterentnych (atraktant)

współczynnik sumaryczny poniżej 0.

W tabelach 1 – 4 przedstawiono otrzymane wyniki właściwości deterentnych uzyskanych cieczy jonowych. Celem porównania aktywności związków wobec owadów testowych zamieszczono dane literaturowe (J. Pernak, K. Wasiński, T. Praczyk, J. Nawrot, A. Cieniecka-Rosłonkiewicz, F. Walkiewicz, K. Materna, *Science China Chemistry*, Vol. 55, No. 8, 2012, 1532–1541) znanej substancji wzorcowej pochodzenia naturalnego – azadirachtyny.

T a b e l a 1. Aktywność deterentna wobec chrząszczy wołka zbożowego

Związek	Wołek ryżowy - chrząszcz	
	T	Aktywność deterentna
Acesulfam 1-butylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	103	dobra
Acesulfam 1-heksylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	77	średnia
Acesulfam 1-oktylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	109	dobra
Acesulfam 1-decylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu,	170	bardzo dobra
Acesulfam 1-dodecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	161	bardzo dobra
Acesulfam 1-tetradecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	174	bardzo dobra
Acesulfam 1-heksadecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	167	bardzo dobra
Acesulfam 1-oktadecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	118	dobra
Azadirachtyna	-	-

T a b e l a 2. Aktywność deterentna wobec chrząszczy trojszyka ulca

Związek	Trojszyk ulec - chrząszcz	
	T	Aktywność deterentna
Acesulfam 1-butylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	38	słaba
Acesulfam 1-heksylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	63	średnia
Acesulfam 1-oktylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	111	dobra
Acesulfam 1-decylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu,	119	dobra
Acesulfam 1-dodecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	134	dobra
Acesulfam 1-tetradecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	147	dobra
Acesulfam 1-heksadecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	57	średnia
Acesulfam 1-oktadecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	43	słaba
Azadirachtyna	185	bardzo dobra

T a b e l a 3. Aktywność deterentna wobec chrząszczy wołka zbożowego

Związek	Wołek zbożowy - chrząszcz	
	T	Aktywność deterentna
Acesulfam 1-butylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	41	słaba
Acesulfam 1-heksylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	67	średnia
Acesulfam 1-oktylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	140	dobra
Acesulfam 1-decylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu,	148	dobra
Acesulfam 1-dodecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	169	bardzo dobra
Acesulfam 1-tetradecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	160	bardzo dobra
Acesulfam 1-heksadecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	180	bardzo dobra
Acesulfam 1-oktadecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	143	dobra
Azadirachtyna	174	bardzo dobra

T a b e l a 4. Aktywność deterentna wobec larw skórka zbożowego

Związek	Skórek zbożowy - larwa	
	T	Aktywność deterentna
Acesulfam 1-butylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	41	słaba
Acesulfam 1-heksylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	89	średnia
Acesulfam 1-oktylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	118	dobra
Acesulfam 1-decylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu,	154	bardzo dobra
Acesulfam 1-dodecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	185	bardzo dobra
Acesulfam 1-tetradecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	156	bardzo dobra
Acesulfam 1-heksadecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	139	dobra
Acesulfam 1-oktadecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	106	dobra
Azadirachtyna	194	bardzo dobra

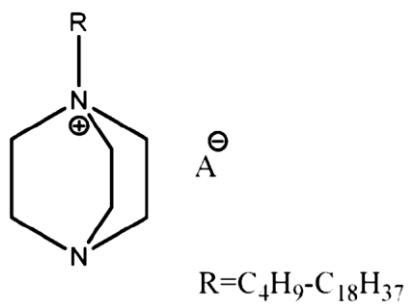
Ciecze jonowe z kationem 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu i anionem pochodzącym od acesulfamu K mają zastosowanie jak deterenty pokarmowe. Otrzymane związki cechowała zróżnicowana aktywność, natomiast żaden nie wykazywał działania atraktantu. Najbardziej wrażliwe na działanie otrzymanych cieczy jonowych były chrząszcze wołka ryżowego. Najwyższą wartość współczynnika sumarycznego, wynoszącą 185, uzyskano dla związku z tetradecylowym podstawieniem alkilowym w strukturze kationu dla owadów testowych, którymi były larwy skórka zbożowego.

Zastrzeżenia patentowe

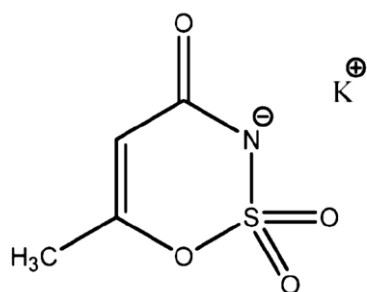
1. Słodkie ciecze jonowe z kationem 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu zawierającym w podstawieniu alkilowym parzystą ilość atomów węgla w ilości od 4 do 18, o wzorze ogólnym 1, w którym A⁻ oznacza anion acesulfamu o wzorze 2.
2. Sposób otrzymywania słodkich cieczy jonowych z kationem bicyklicznym określonych zastrzeżeniem 1, **znamienny tym**, że bromek 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu, o wzorze ogólnym 3 oraz acesulfam K o wzorze ogólnym 2, rozpuszcza się w metanolu albo wodzie, w stosunku molowym bromek 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu do acesulfamu K 1:1 albo 1:2, korzystnie 1:1, dalej reakcję prowadzi się w temperaturze pokojowej, w czasie od 24 do 72 godzin, korzystnie przez 48 godzin, następnie odsącza się powstały osad bromku potasu w przypadku stosowania metanolu i odparowuje pod obniżonym ciśnieniem metanol lub wodę, do pozostałości dodaje się acetonu lub mieszaniny aceton-metanol i schładza do temperatury 5°C do wytrącenia zanieczyszczeń nieorganicznych i nieprzereagowanych substratów, po czym wytrącony osad odsącza się, a z przesączu odparowuje się rozpuszczalnik i suszy produkt pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze od 50 do 70°C, korzystnie 60°C.

3. Zastosowanie słodkich cieczy jonowych z kationem bicyklicznym oraz anionem pochodzącym od acesulfamu K, określonych zastrzeżeniem 1, jako deterenty pokarmowe.
4. Zastosowanie według zastrzeżenia 3, **znamiennie tym**, że ciecze jonowe stosuje się w postaci czystej.
5. Zastosowanie według zastrzeżenia 3, **znamiennie tym**, że ciecze jonowe stosuje się postaci roztworu metanolowego lub etanolowego o stężeniu co najmniej 0,05%.
6. Zastosowanie według zastrzeżenia 3, **znamiennie tym**, że ciecze jonowe stosuje się postaci roztworu wodnego o stężeniu co najmniej 0,05%.
7. Zastosowanie według zastrzeżenia 3, **znamiennie tym**, że ciecze jonowe stosuje się postaci roztworu wodno-metanolowego lub wodno-etanolowego o stężeniu co najmniej 0,05%.

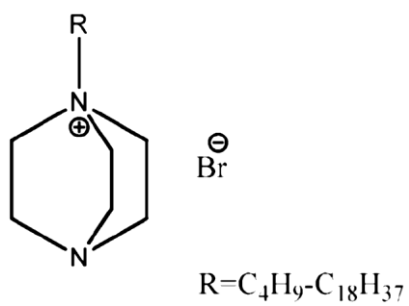
Rysunki



Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3