

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **235895**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **425876**

(22) Data zgłoszenia: **11.06.2018**

(51) Int.Cl.

C07D 487/08 (2006.01)

A01N 39/04 (2006.01)

A01N 33/12 (2006.01)

A01N 43/60 (2006.01)

A01P 13/00 (2006.01)

(54) **Herbicydowe ciecze jonowe z kationem bicyklicznym, sposób ich otrzymywania
oraz zastosowanie jako herbicydy**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
16.12.2019 BUP 26/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
02.11.2020 WUP 17/20

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA POZNAŃSKA, Poznań, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

JULIUSZ PERNAK, Poznań, PL

TADEUSZ PRACZYK, Luboń, PL

KATARZYNA MARCINKOWSKA, Mosina, PL

DAMIAN KACZMAREK, Izabelin, PL

KONRAD STĘSIK, Poznań, PL

ANNA TURGUŁA, Poznań, PL

PL 235895 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są nowe herbicydowe ciecze jonowe z kationem bicyklicznym, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako herbicydy.

Jednym z największych problemów współczesnego rolnictwa jest zmniejszenie wydajności zbieranych plonów spowodowane m.in. obecnością chwastów. Chwasty oprócz wyraźnej konkurencji o wodę, sole mineralne oraz dostęp do światła względem roślin uprawnych, posiadają także zdolność do produkcji toksycznych substancji, które mogą negatywnie wpłynąć na człowieka i zwierzęta po spożyciu.

Wysoka skuteczność zwalczania chwastów metodami chemicznymi, w porównaniu do metod mechanicznych, jest jedną z przyczyn wzrostu udziału badań nad środkami ochrony roślin w ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat. Jedną z głównych wad metod chemicznych jest ryzyko zalegania środków chwastobójczych w glebie, co może spowodować przeniesienie się herbicydu do wód gruntowych i zanieczyszczenie ich. Również długotrwałe stosowanie herbicydu zawierającego tę samą substancję czynną może doprowadzić do wystąpienia zjawiska zwanego kompensacją chwastów. W takiej sytuacji dalsze korzystanie z tego samego środka chwastobójczego nie tylko nie wyniszczy chwastów, a również sprawi, iż pojawi się coraz więcej roślin niepożądanych w uprawach, odpornych na działanie herbicydu.

Mechanizm uodparniania się chwastów na działanie środków ochrony roślin powoduje, iż konieczne jest szukanie alternatywnych substancji aktywnych. Związek taki musi cechować się wysoką skutecznością, korzystnym profilem środowiskowym i toksykologicznym.

1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan (DABCO) to związek policykliczny z grupy amin. Istnieją przykłady soli oraz liposomów kationowych zawierających kation 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu w swojej strukturze chemicznej. Związki takie cechują się aktywnością biologiczną jako środki przeciwwirusowe, przeciw pasożytnicze czy jako regulatory kanałów jonowych w sercu i mózgu, co zostało przedstawione w publikacji: R. Engel, J. L. I. Rizzo, C. Rivera, M. Ramirez, M. L. Huang, D. Montenegro, C. Copodiferro, V. Behaj, M. Thomas, B. Klaritch-vrana, J. F. Engel, *Chemistry and Physics of Lipids* 2009, **158**, 61–69. W literaturze spotkać można także przykłady związków, których budowa oparta jest na cząsteczce 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu, wykazujących właściwości fungicydowe oraz działanie bakteriobójcze i bakteriostatyczne.

Obecnie ciecze jonowe można podzielić na trzy generacje. Podział ten stosowany jest ze względu na właściwości danej generacji, które warunkowane są przez odpowiednie kationy i aniony, wchodzące w skład cieczy jonowej. Herbicydowe ciecze jonowe należą do III generacji związków, gdyż oprócz wybranych właściwości fizykochemicznych posiadają również aktywność biologiczną. W wyniku syntezy otrzymano nowe bicykliczne, herbicydowe ciecze jonowe, w których chwastobójcze właściwości anionu pochodzącego od kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego wzbogacono obecnością kationu będącego monoalkilową pochodną 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu. Otrzymane związki wykazują się wyższą skutecznością zwalczania roślin niepożądanych w uprawach rolnych, przy zastosowaniu mniejszej dawki substancji aktywnej, w stosunku do komercyjnie stosowanych środków ochrony roślin.

Przykładami nowych bicyklicznych cieczy jonowych z anionem 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowym o wzorze ogólnym 1 są związki:

- 4-chloro-2-metylofenoksyoctan 1-butylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu,
- 4-chloro-2-metylofenoksyoctan 1-heksylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu,
- 4-chloro-2-metylofenoksyoctan 1-oktylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu,
- 4-chloro-2-metylofenoksyoctan 1-decylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu,
- 4-chloro-2-metylofenoksyoctan 1-dodecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu,
- 4-chloro-2-metylofenoksyoctan 1-tetradecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu,
- 4-chloro-2-metylofenoksyoctan 1-heksadecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu,
- 4-chloro-2-metylofenoksyoctan 1-oktadecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu.

Istotą wynalazku są nowe herbicydowe ciecze jonowe z kationem bicyklicznym zawierającym w podstawieniu alkilowym od 4 do 18 atomów węgla, o wzorze ogólnym 1, w którym A⁻ oznacza anion 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowy 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 rozpuszcza się w wodzie, dalej wprowadza się do kolumny wypełnionej silnie zasadową żywicą anionowymienną oraz wodą, następnie eluat zobojętnia się kwasem 4-chloro-2-me-

tylofenoksyoctowym w stosunku stechiometrycznym wodorotlenku 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu do kwasu 1:1, reakcję tę prowadzi się w metanolu albo wodzie w temperaturze korzystnie 20°C, w czasie od 30 do 45 minut, korzystnie przez 30 minut, po czym rozpuszczalnik odparowuje się pod obniżonym ciśnieniem, a powstały produkt suszy pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze od 70 do 80°C, korzystnie 70°C.

Drugi sposób otrzymywania polega na tym, że bromek 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu, o wzorze ogólnym 3 rozpuszcza się w metanolu lub wodzie i miesza się z roztworem metanolem lub wodnym wodorotlenku potasu, w stosunku molowym bromek 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu do wodorotlenku potasu 1:1, w temperaturze pokojowej, w czasie od 30 do 60 minut, korzystnie 45 minut, następnie mieszaninę zobojętnia się kwasem 4-chloro-2-metylofenoksyoctowym w stosunku stechiometrycznym wodorotlenku 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu do kwasu 1:1, reakcję tę prowadzi się w metanolu albo wodzie w temperaturze 20°C, w czasie od 10 do 60 minut, korzystnie przez 30 minut, po czym rozpuszczalnik odparowuje się pod obniżonym ciśnieniem, następnie otrzymany produkt rozpuszcza się w acetonie albo mieszaninie aceton-metanol w stosunku 5:1 (v/v) w temperaturze od 35 do 45°C, korzystnie 40°C, po czym oddziela się powstały osad, dalej odparowuje rozpuszczalnik, a pozostałość suszy pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze od 50 do 90°C, korzystnie 70°C.

Zastosowanie nowych herbicydowych cieczy jonowych jako herbicydy.

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

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

- uzyskano nowe herbicydowe cieczy jonowe z kationem bicyklicznym i anionem pochodzącym od kwasu herbicydowego,
- syntezę wynalazku przeprowadza się w temperaturze otoczenia, czego skutkiem jest redukcja wydatków energetycznych,
- produkty otrzymane wg opracowanej metody można w łatwy sposób wyizolować z mieszaniny poreakcyjnej,
- uzyskane związki wykazują rozpuszczalność w polarnych rozpuszczalnikach aprotycznych np. aceton lub DMSO oraz protycznych np. metanol,
- opracowana metoda syntetyczna pozwala na uzyskanie związków z wysoką wydajnością,
- otrzymane związki są stabilne w przechowywaniu w szerokim zakresie temperaturowym,
- produkty syntezy wykazują aktywność herbicydową,
- otrzymane związki mają zastosowanie jako nowe środki ochrony roślin.

Sposób otrzymywania cieczy jonowych z kationem bicyklicznym i anionem herbicydowym przedstawiają poniższe przykłady:

Przykład 1

Sposób otrzymywania 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu 1-butylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu.

W kolbie zaopatrzonej w mieszkadło magnetyczne umieszczono 2,49 g (0,01 mola) bromku 1-butylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu rozpuszczonego w 20 ml metanolu. Następnie dodano 0,56 g (0,01 mola) wodorotlenku potasu rozpuszczonego uprzednio w 20 ml metanolu. Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przez 30 minut. Mieszaninę zawierającą wodorotlenek 1-butylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu zobojętniono przy użyciu 2,01 g (0,01 mola) kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego rozpuszczonego w 30 ml metanolu. Reakcję prowadzono w temperaturze 20°C przez 10 minut. Rozpuszczalnik odparowano za pomocą wyparki próżniowej. Następnie do otrzymanego związku dodano mieszaniny aceton-metanol w stosunku 5:1 (v/v) i odsączono grawitacyjnie osad soli nieorganicznej. Rozpuszczalnik odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem stosując rotacyjną wyparkę próżniową. Otrzymany produkt suszono w suszarce próżniowej, w temperaturze 70°C. Uzyskano produkt z wydajnością 99%.

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

^1H NMR (Metanol- d_4) δ ppm = 1,00 (t, 3H); 1,39 (m, 2H); 1,72 (m, 2H); 2,25 (s, 3H); 3,16 (m, 6H); 3,24 (m, 2H); 3,32 (m, 6H); 4,39 (s, 2H); 6,73 (d, $J = 8,57$ Hz, 1H); 7,06 (dd, $J_{1,2} = 2,68$ Hz, $J_{1,3} = 8,57$ Hz, 1H); 7,11 (d, $J = 2,68$ Hz, 1H).

^{13}C NMR (Metanol- d_4) δ ppm = 13,98; 16,54; 20,84; 24,78; 46,12; 53,40; 53,45; 53,49; 65,49; 65,54; 65,58; 69,09; 113,65; 125,86; 127,21; 130,18; 131,16; 157,24; 176,24.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{ClN}_2\text{O}_3$ ($M_{\text{mol}} = 368,90$ g/mol): wartości obliczone (%): C = 61,86; H = 7,92; N = 7,59; wartości zmierzone: C = 61,49; H = 7,56; N = 7,20.

Wyniki te potwierdzają czystość otrzymanego związku.

Przykład 2

Sposób otrzymywania 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu 1-heksylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu.

Rozpuszczono w wodzie 5,54 g (0,02 mola) bromku 1-heksylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu uzyskując 20% roztwór, który wprowadzono do kolumny wypełnionej wodą oraz silnie zasadową żywicą anionowymienną. Eluat zawierający wodorotlenek 1-heksylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu, w którym nie stwierdzono obecności halogenków, umieszczono w kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, a następnie zobojętniono porcjami przy użyciu 4,01 g (0,02 mola) kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego. Reakcję prowadzono w wodzie, w temperaturze 20°C przez 45 minut. Rozpuszczalnik odparowano przy użyciu wyparki próżniowej, otrzymując lepki olej, który suszono w suszarce próżniowej, w temperaturze 80°C . Uzyskano produkt z wydajnością 85%.

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

^1H NMR (Metanol- d_4) δ ppm = 0,99 (t, 3H); 1,37 (m, 6H); 1,72 (m, 2H); 2,19 (s, 3H); 3,20 (m, 6H); 3,25 (m, 2H); 3,31 (m, 6H); 4,41 (s, 2H); 6,78 (d, $J = 8,60$ Hz, 1H); 7,01 (dd, $J_{1,2} = 2,60$ Hz, $J_{1,3} = 8,51$ Hz, 1H); 7,12 (d, $J = 2,70$ Hz, 1H).

^{13}C NMR (Metanol- d_4) δ ppm = 14,01; 16,00; 21,80; 22,71; 25,81; 31,55; 47,13; 52,99; 53,25; 53,58; 65,66; 65,45; 65,85; 72,11; 113,61; 125,79; 127,20; 130,19; 131,15; 157,23; 176,14.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{ClN}_2\text{O}_3$ ($M_{\text{mol}} = 396,96$ g/mol): wartości obliczone (%): C = 63,54; H = 8,38; N = 7,06; wartości zmierzone: C = 63,89; H = 8,76; N = 7,38.

Wyniki te potwierdzają czystość otrzymanego związku.

Przykład 3

Sposób otrzymywania 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu 1-oktylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu.

W kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne rozpuszczono 3,05 g (0,01 mola) bromku 1-oktylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu w 20 ml wody. Następnie dodano 0,56 g (0,01 mola) wodorotlenku potasu rozpuszczonego uprzednio w 20 ml wody. Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przez 45 minut. Uzyskany roztwór zobojętniono porcjami za pomocą 2,01 g (0,01 mola) kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego kontrolując stężenie jonów wodorowych w roztworze wodnym. Reakcję prowadzono w temperaturze 20°C przez 60 minut. Rozpuszczalnik odparowano przy użyciu wyparki próżniowej otrzymując mieszaninę osadów w postaci soli organicznej i nieorganicznej. Następnie do kolby dodano acetonu i ogrzano mieszaninę do temperatury 40°C . Wytrącony osad bromku potasu oddzielono za pomocą sączenia grawitacyjnego. Aceton odparowano używając wyparki próżniowej. Osad suszono w suszarce próżniowej w 70°C . Uzyskano produkt o oleistej konsystencji z wydajnością 89%.

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

^1H NMR (Metanol- d_4) δ ppm = 1,00 (t, 3H); 1,36 (m, 10H); 1,71 (m, 2H); 2,15 (s, 3H); 3,21 (m, 6H); 3,15 (m, 2H); 3,29 (m, 6H); 4,43 (s, 2H); 6,76 (d, $J = 8,59$ Hz, 1H); 6,99 (dd, $J_{1,2} = 2,63$ Hz, $J_{1,3} = 8,49$ Hz, 1H); 7,09 (d, $J = 2,69$ Hz, 1H).

^{13}C NMR (Metanol- d_4) δ ppm = 14,49; 16,21; 22,27; 25,47; 26,55; 30,15; 30,64; 31,22; 46,13; 53,38; 53,43; 53,48; 65,69; 65,72; 65,77; 69,07; 113,61; 125,87; 127,21; 130,15; 131,16; 157,23; 176,20.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{23}\text{H}_{37}\text{ClN}_2\text{O}_3$ ($M_{\text{mol}} = 425,01$ g/mol): wartości obliczone (%): C = 65,00; H = 8,78; N = 6,59; wartości zmierzone: C = 65,41; H = 8,39; N = 6,99.

Wyniki te potwierdzają czystość otrzymanego związku.

Przykład 4

Sposób otrzymywania 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu 1-decylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu.

W kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne rozpuszczono 6,67 g (0,02 mola) bromku 1-decylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu w 30 ml metanolu. Następnie dodano 1,12 g (0,02 mola) wodorotlenku potasu rozpuszczonego w 30 ml metanolu. Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przez 60 minut. Mieszaninę zobojętniono przy użyciu 4,02 g (0,02 mola) kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego rozpuszczonego w 30 ml metanolu. Reakcję prowadzono w temperaturze 20°C przez 30 minut. Rozpuszczalnik odparowano przy użyciu wyparki próżniowej. W dalszej kolejności

do kolby dodano 60 ml mieszaniny aceton-metanol w stosunku 5:1 (v/v). Ponownie przesączono mieszaninę grawitacyjnie przez sączonek karbowany. Rozpuszczalniki odparowano przy użyciu wyparki próżniowej. Osad suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 60°C. Uzyskano produkt z wydajnością 86%.

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

^1H NMR (Metanol- d_4) δ ppm = 0,95 (t, 3H); 1,31 (m, 14H); 1,69 (m, 2H); 2,19 (s, 3H); 3,19 (m, 6H); 3,25 (m, 2H); 3,41 (m, 6H); 4,40 (s, 2H); 6,81 (d, $J = 8,64$ Hz, 1H); 7,11 (dd, $J_{1,2} = 2,61$ Hz, $J_{1,3} = 8,51$ Hz, 1H); 7,11 (d, $J = 2,69$ Hz, 1H).

^{13}C NMR (Metanol- d_4) δ ppm = 14,55; 16,11; 22,21; 25,41; 26,45; 30,11; 30,14; 30,22; 30,33; 30,55; 31,33; 46,23; 53,01; 53,22; 53,29; 65,33; 65,66; 65,71; 65,99; 113,51; 125,86; 127,22; 130,20; 131,23; 157,03; 175,22.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{25}\text{H}_{41}\text{ClN}_2\text{O}_3$ ($M_{\text{mol}} = 453,06$ g/mol): wartości obliczone (%): C = 66,28; H = 9,12; N = 6,18; wartości zmierzone: C = 66,61; H = 8,89; N = 6,49.

Wyniki te potwierdzają czystość otrzymanego związku.

Przykład 5

Sposób otrzymywania 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu 1-dodecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu.

W kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne rozpuszczono 3,61 g (0,01 mola) bromku 1-dodecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu w 25 ml wody. Następnie roztwór wprowadzono do kolumny wypełnionej silnie zasadową żywicą anionowymienną oraz wodą. Eluat zawierający wodorotlenek 1-dodecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu, w którym nie stwierdzono obecności halogenków, umieszczono w kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, a następnie zobojętniono przy użyciu 2,01 g (0,01 mola) kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego. Reakcję prowadzono w temperaturze 20°C przez 30 minut w metanolu. Rozpuszczalnik odparowano przy użyciu wyparki próżniowej. Osad suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 70°C. Uzyskano produkt z wydajnością 92%.

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

^1H NMR (Metanol- d_4) δ ppm = 0,89 (t, 3H); 1,28 (m, 18H); 1,72 (m, 2H); 2,25 (s, 3H); 3,16 (m, 6H); 3,22 (m, 2H); 3,33 (m, 6H); 4,39 (s, 2H); 6,73 (d, $J = 8,76$ Hz, 1H); 7,06 (dd, $J_{1,2} = 2,50$ Hz, $J_{1,3} = 8,45$ Hz, 1H); 7,09 (d, $J = 2,19$ Hz, 1H).

^{13}C NMR (Metanol- d_4) δ ppm = 14,53; 16,59; 22,84; 23,76; 27,52; 27,57; 30,27; 30,47; 30,55; 30,65; 30,74; 33,08; 46,13; 53,38; 53,43; 53,48; 65,69; 65,72; 65,77; 69,07; 113,61; 125,87; 127,21; 130,15; 131,16; 157,23; 176,20.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{ClN}_2\text{O}_3$ ($M_{\text{mol}} = 481,12$ g/mol): wartości obliczone (%): C = 67,40; H = 9,43; N = 5,82; wartości zmierzone: C = 67,00; H = 9,83; N = 6,01.

Wyniki te potwierdzają czystość otrzymanego związku.

Przykład 6

Sposób otrzymywania 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu 1-tetradecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu.

W kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne rozpuszczono 7,79 g (0,02 mola) bromku 1-tetradecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu w 20 ml metanolu, po czym dodano 1,12 g (0,02 mola) wodorotlenku potasu rozpuszczonego uprzednio w 20 ml metanolu. Reakcję prowadzono przez 30 minut w temperaturze pokojowej. Uzyskaną mieszaninę zobojętniono przy użyciu 4,02 g (0,02 mola) kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego rozpuszczonego w 30 ml metanolu. Reakcję prowadzono w temperaturze 20°C przez 60 minut. Rozpuszczalnik odparowano przy użyciu wyparki próżniowej, a do otrzymanego związku dodano acetonu i ogrzano kolbę do temperatury 45°C. Wytrąconą część zanieczyszczeń w postaci soli nieorganicznej usunięto podczas sączenia grawitacyjnego. Rozpuszczalnik odparowano na wyparce próżniowej. Otrzymany produkt suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 90°C. Uzyskano produkt z wydajnością 82%.

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

^1H NMR (Metanol- d_4) δ ppm = 0,89 (t, 3H); 1,29 (m, 22H); 1,69 (m, 2H); 2,22 (s, 3H); 3,26 (m, 6H); 3,34 (m, 2H); 3,39 (m, 6H); 4,55 (s, 2H); 6,63 (d, $J = 8,55$ Hz, 1H); 7,11 (dd, $J_{1,2} = 2,49$ Hz, $J_{1,3} = 8,49$ Hz, 1H); 7,23 (d, $J = 2,22$ Hz, 1H).

^{13}C NMR (Metanol- d_4) δ ppm = 14,54; 17,09; 22,81; 23,81; 27,49; 27,52; 30,37; 30,49; 30,57; 30,69; 30,74; 31,33; 31,65; 33,08; 46,23; 53,21; 53,30; 53,51; 65,71; 65,79; 65,71; 70,07; 113,51; 125,89; 127,36; 130,27; 131,21; 157,20; 176,11.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{29}\text{H}_{49}\text{ClN}_2\text{O}_3$ ($M_{\text{mol}} = 509,17$ g/mol): wartości obliczone (%): C = 68,41; H = 9,70; N = 5,50; wartości zmierzone: C = 67,99; H = 10,01; N = 5,89.

Wyniki te potwierdzają czystość otrzymanego związku.

Przykład 7

Sposób otrzymywania 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu 1-heksadecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]-oktanu.

W kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne rozpuszczono 4,17 g (0,01 mola) bromku 1-heksadecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu w 25 ml metanolu. Następnie dodano 0,56 g (0,01 mola) wodorotlenku potasu rozpuszczonego w 25 ml metanolu. Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przez 50 minut. Uzyskaną mieszaninę zobojętniono przy użyciu 2,01 g (0,01 mola) kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowego rozpuszczonego w 30 ml metanolu. Reakcję prowadzono w temperaturze 20°C przez 30 minut. Kolejno odparowano rozpuszczalnik przy użyciu wyparki próżniowej. Do uzyskanego produktu dodano 60 ml mieszaniny aceton-metanol w stosunku 5:1 (v/v), którą następnie ogrzano do temperatury 35°C . Wytrącony osad zanieczyszczeń w postaci bromku potasu usunięto z mieszaniny reakcyjnej podczas sączenia grawitacyjnego. Rozpuszczalnik odparowano na rotacyjnej wyparce próżniowej. Otrzymany związek suszono w suszarce próżniowej, w temperaturze 60°C . Uzyskano produkt w postaci oleju z wydajnością 90%.

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

^1H NMR (Metanol- d_4) δ ppm = 0,89 (t, 3H); 1,29 (m, 26H); 1,69 (m, 2H); 2,21 (s, 3H); 3,36 (m, 6H); 3,44 (m, 2H); 3,59 (m, 6H); 4,55 (s, 2H); 6,13 (d, $J = 8,55$ Hz, 1H); 7,01 (dd, $J_{1,2} = 2,49$ Hz, $J_{1,3} = 8,49$ Hz, 1H); 7,13 (d, $J = 2,22$ Hz, 1H).

^{13}C NMR (Metanol- d_4) δ ppm = 14,50; 17,01; 22,61; 23,99; 27,59; 27,53; 30,37; 30,49; 30,57; 30,69; 30,74; 30,99; 31,33; 31,65; 31,99; 33,08; 46,23; 53,21; 53,30; 53,51; 65,71; 65,79; 65,71; 69,95; 113,51; 125,89; 127,35; 130,27; 131,21; 157,21; 176,11.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{31}\text{H}_{53}\text{ClN}_2\text{O}_3$ ($M_{\text{mol}} = 537,23$ g/mol): wartości obliczone (%): C = 69,31; H = 9,94; N = 5,21; wartości zmierzone: C = 69,00; H = 10,36; N = 4,95.

Wyniki te potwierdzają czystość otrzymanego związku.

Przykład 8

Sposób otrzymywania 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu 1-oktadecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]-oktanu.

W kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne rozpuszczono 4,45 g (0,01 mola) bromku 1-oktadecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu w 25 ml metanolu. Kolejno dodano 0,56 g (0,01 mola) wodorotlenku potasu rozpuszczonego w 20 ml metanolu. Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przez 45 minut. Otrzymaną mieszaninę zobojętniono przy użyciu 2,01 g kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowego rozpuszczonego w 30 ml metanolu. Reakcję prowadzono w temperaturze 20°C przez 45 minut. Rozpuszczalnik odparowano przy użyciu wyparki próżniowej. Osad pozostały po odparowaniu rozpuszczalnika zalano 80 ml mieszaniny aceton-metanol w stosunku 5:1 (v/v), a następnie całość podgrzano do temperatury 40°C . Wytrącone nieorganiczne zanieczyszczenia oddzielono przy pomocy sączenia grawitacyjnego. W dalszej kolejności odparowano rozpuszczalnik, a uzyskany produkt suszono w temperaturze 50°C w suszarce próżniowej. Uzyskano produkt z wydajnością 99%.

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

^1H NMR (Metanol- d_4) δ ppm = 0,89 (t, 3H); 1,28 (m, 30H); 1,73 (m, 2H); 2,25 (s, 3H); 3,18 (m, 6H); 3,23 (m, 2H); 3,33 (m, 6H); 4,39 (s, 2H); 6,73 (d, $J = 8,57$ Hz, 1H); 7,05 (dd, $J_{1,2} = 2,98$ Hz, $J_{1,3} = 8,87$ Hz, 1H); 7,09 (d, $J = 2,12$ Hz, 1H).

^{13}C NMR (Metanol- d_4) δ ppm = 14,53; 16,57; 22,86; 23,77; 27,53; 27,56; 30,28; 30,50; 30,57 [2]; 30,67; 30,76; 30,79; 30,82 [4]; 33,11; 46,14; 53,40; 53,45; 53,49; 65,70; 65,75; 65,79; 69,09; 113,63; 125,90; 127,21; 130,15; 131,16; 157,24; 176,26.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{33}\text{H}_{57}\text{ClN}_2\text{O}_3$ ($M_{\text{mol}} = 565,17$ g/mol): wartości obliczone (%): C = 70,12; H = 10,16; N = 4,96; wartości zmierzone: C = 70,52; H = 10,56; N = 4,56.

Wyniki te potwierdzają czystość otrzymanego związku.

Przykładowe zastosowanie

Oznaczenie aktywności biologicznej wobec chwastów

Ciecz jonową zawierającą monoalkilową pochodną 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu rozpuszczono w mieszaninie wody i etanolu (1:1 v/v), w ilości odpowiadającej 400 g MCPA (kwas 4-chloro-2-metylofenoksyoctowy) w przeliczeniu na 1 ha. Jako substancję odniesienia zastosowano komercyjny środek herbicydowy zawierający MCPA w postaci soli dimetyloamoniowej (300 g w 1 litrze preparatu), który stosowano w tej samej dawce jak syntezowane cieczki jonowe (400 g substancji czynnej na 1 ha).

Nasiona chwastów wysiano do doniczek napełnionych komercyjnym podłożem i umieszczono w szklarni w celu zapewnienia optymalnych warunków dla wzrostu roślin (temperatura $20 \pm 2^\circ\text{C}$, wilgotność powietrza 60%). Po wytworzeniu liścieni dokonano przerywki, pozostawiając po 4 rośliny w każdej doniczce. Zabieg wykonano w fazie 4 liści roślin (BBCH 14) za pomocą opryskiwacza kabineowego wyposażonego w rozpylacze TeeJet 110/02. Opryskiwacz przemieszczał się nad roślinami ze stałą prędkością 3,7 m/s. Odległość rozpylacza od wierzchołków roślin wynosiła 40 cm, ciśnienie cieczy w rozpylaczu wynosiło 0,2 MPa, a wydatek cieczy w przeliczeniu na 1 ha wynosił 200 dm^3 .

Po wykonaniu zabiegu doniczki z roślinami ponownie umieszczono w szklarni, w temperaturze $20 \pm 2^\circ\text{C}$ i wilgotności powietrza 60%. Czas oświetlenia wynosił 16 godzin na dobę. Po upływie 2 tygodni wykonano ocenę skuteczności działania badanych związków. Ich aktywność przedstawiono w skali procentowej, gdzie 0% oznacza brak działania środka, a 100% całkowite zniszczenie roślin. Badanie wykonano w 4 powtórzeniach w układzie całkowicie zrandomizowanym. W tabeli 1 przedstawiono wyniki badań aktywności herbicydowej.

Tabela 1

Nr obiektu	Obiekt	Skuteczność [%]	
		Chaber bławatek	Rzepak ozimy
1	4-chloro-2-metylofenoksyoctan 1-butylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	90,62	72,77
2	4-chloro-2-metylofenoksyoctan 1-heksylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	89,64	75,60
3	4-chloro-2-metylofenoksyoctan 1-oktylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	84,25	78,63
4	4-chloro-2-metylofenoksyoctan 1-decylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	90,70	76,55
5	4-chloro-2-metylofenoksyoctan 1-dodecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	92,36	88,59
6	4-chloro-2-metylofenoksyoctan 1-tetradecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	92,16	81,29
7	4-chloro-2-metylofenoksyoctan 1-heksadecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	93,99	88,30
8	4-chloro-2-metylofenoksyoctan 1-oktadecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	94,82	88,96
9	komercyjny herbicyd zawierający MCPA	90,03	58,09

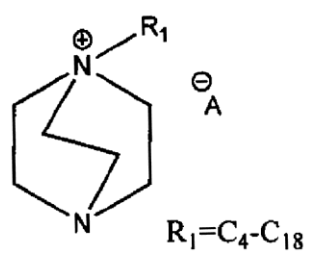
Wszystkie badane preparaty wykazały wysokie skuteczności działania. Cieczki jonowe zadziałały na poziomie komercyjnego herbicydu w przypadku chabra bławatka natomiast w przypadku roślin rzepaku ozimego badane związki zadziałały efektywniej. Wzrost ich aktywności zależał od długości łańcucha alifatycznego w kationie i wynosił od 15 do 31%.

Najwyższą aktywnością biologiczną charakteryzował się związek 4-chloro-2-metylofenoksyoctan 1-oktadecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu.

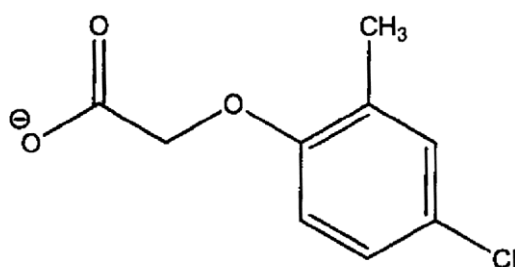
Zastrzeżenia patentowe

1. Herbicydowe ciecze jonowe z kationem bicyklicznym zawierającym w podstawieniu alkilowym od 4 do 18 atomów węgla, o wzorze ogólnym 1, w którym A⁻ oznacza anion 4-chloro-2-metylofenoksyooctanowy o wzorze 2.
2. Sposób otrzymywania herbicydowych 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 rozpuszcza się w wodzie, dalej wprowadza się do kolumny wypełnionej silnie zasadową żywicą anionowymienną oraz wodą, następnie eluat zobojętnia się kwasem 4-chloro-2-metylofenoksyooctowym w stosunku stechiometrycznym wodorotlenku 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu do kwasu 1:1, reakcję tę prowadzi się w metanolu albo wodzie w temperaturze korzystnie 20°C, w czasie od 30 do 45 minut, korzystnie przez 30 minut, po czym rozpuszczalnik odparowuje się pod obniżonym ciśnieniem, a powstały produkt suszy pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze od 70 do 80°C, korzystnie 70°C.
3. Sposób otrzymywania herbicydowych 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 rozpuszcza się w metanolu lub wodzie i miesza się z roztworem metanolowym lub wodnym wodorotlenku potasu, w stosunku molowym bromek 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu do wodorotlenku potasu 1:1, w temperaturze pokojowej, w czasie od 30 do 60 minut, korzystnie 45 minut, następnie mieszaninę zobojętnia się kwasem 4-chloro-2-metylofenoksyooctowym w stosunku stechiometrycznym wodorotlenku 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu do kwasu 1:1, reakcję tę prowadzi się w metanolu albo wodzie w temperaturze 20°C, w czasie od 10 do 60 minut, korzystnie przez 30 minut, po czym rozpuszczalnik odparowuje się pod obniżonym ciśnieniem, następnie otrzymany produkt rozpuszcza się w acetonie albo mieszaninie aceton-metanol w stosunku 5:1 (v/v) w temperaturze od 35 do 45°C, korzystnie 40°C, po czym oddziela się powstały osad, dalej odparowuje rozpuszczalnik, a pozostałość suszy pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze od 50 do 90°C, korzystnie 70°C.
4. Zastosowanie nowych herbicydowych cieczy jonowych określonych zastrzeżeniem 1, jako herbicydy.
5. Zastosowanie według zastrzeżenia 4, **znamiennie tym**, że herbicydowe ciecze jonowe stosuje się w postaci czystej.
6. Zastosowanie według zastrzeżenia 4, **znamiennie tym**, że herbicydowe ciecze jonowe stosuje się w postaci roztworu wodno-metanolowego lub wodno-etanolowego o stężeniu co najmniej 0,05%.
7. Zastosowanie według zastrzeżenia 4, **znamiennie tym**, że herbicydowe ciecze jonowe stosuje się w postaci roztworu wodnego o stężeniu co najmniej 0,05%.
8. Zastosowanie według zastrzeżenia 4, **znamiennie tym**, że herbicydowe ciecze jonowe stosuje się w postaci roztworu metanolowego lub etanolowego o stężeniu co najmniej 0,05%.

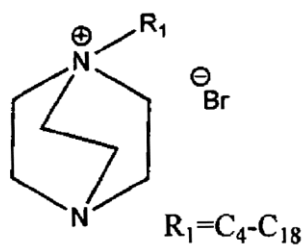
Rysunek



Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3