



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(21) Numer zgłoszenia: **430023**

(22) Data zgłoszenia: **23.05.2019**

(51) Int.Cl.
C07D 295/023 (2006.01)
C07D 295/037 (2006.01)
A01N 43/48 (2006.01)

(54) **Nowe ciecze jonowe z kationem 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu
oraz anionem pochodzenia naturalnego, sposób ich otrzymywania
oraz zastosowanie jako antyfidanty**

(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, Poznań, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

ANNA TURGUŁA, Poznań, PL
TOMASZ KLEJDYSZ, Poznań, PL
JULIUSZ PERNAK, Poznań, PL
KONRAD STĘSIK, Poznań, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Barbara Urbańska-Łuczak

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są nowe ciecze jonowe z kationem bicyklicznym, będącym alkilową pochodną 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu i anionem pochodzącym od kwasu pelargonowego, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako antyfidanty.

Ochrona zebranych plonów przed szkodnikami stanowi ważny etap ochrony roślin w rolnictwie. Zarówno postaci larwalne, jak i imagines owadów – szkodników magazynowych – zjadają i zanieczyszczają magazynowane zboże wylinkami oraz odchodami. Powoduje to straty bezpośrednie oraz zwiększenie kosztów oczyszczania plonów, ale także niesie ryzyko zagrożenia zdrowia ludzi i zwierząt. Szczególnie narażone są zwierzęta hodowlane żywiące się paszą, której składnikiem są ziarna zbóż.

Obecnie powszechnie stosowanymi środkami do ochrony magazynów przed szkodnikami są różnego rodzaju insektycydy, akarycydy oraz rodentycydy. Ich użycie pozwala na neutralizację szkodników magazynowych. Ze względu na wysoką toksyczność mogą one mieć negatywny wpływ na zwierzęta i ludzi spożywających pokarm poddany zabiegom. Substancje te mogą akumulować się w ich organizmach, powodując uszczerbek na zdrowiu. Z uwagi na powyższe prowadzone są badania mające na celu poszukiwanie nowych substancji o innym mechanizmie działania.

Takimi związkami są deterenty pokarmowe (antyfidanty). Ich aktywność polega na hamowaniu żerowania owadów przy jednoczesnym braku negatywnego wpływu na ich organizm. Ponadto środki te mogą wykazywać selektywność, będąc aktywnym wobec pospolitych szkodników, a nieaktywnym względem organizmów niedocelowych. Jednym z najbardziej skutecznych środków antyfidantnych jest azadirachtyna. Pozyskuje się ją z miodli indyjskiej (łac. *Azadirachta indica*), jednak proces ten jest wysoce kosztowny. Próba znalezienia nowych substancji o podobnej sile działania przyczyniła się powstaniem syntetycznych zamienników w postaci deterentnych cieczy jonowych.

Ciecze jonowe to związki organiczne zbudowane z organicznego kationu i organicznego lub nieorganicznego anionu. Liczbę możliwych struktur, mając na uwadze kombinacje kation-anion, szacuje się na 10^{18} . Biorąc pod uwagę projektowalne właściwości tej grupy związków, wprowadzono pojęcie generacji cieczy jonowych. Każda z generacji określa ściśle właściwości wynikające z doboru odpowiedniego kationu i anionu. Deterentne ciecze jonowe z uwagi na aktywność biologiczną należą do III generacji.

1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan (DABCO) to związek bicykliczny z grupy amin. W literaturze naukowej istnieją przykłady substancji o aktywności biologicznej, których budowa oparta jest na DABCO. Są to m. in. związki o właściwościach bakteriobójczych zarówno względem bakterii gram-dodatnich, jak i gram-ujemnych, co zostało przedstawione w publikacji: L. Yarinich A., E. A. Burakova., B. A. Zakharov., El. V. Boldyreva., I. N. Babkina, N. V. Tikunova, V. N. Silnikov, *European Journal of Medicinal Chemistry* 2015, 9, 563–573.

Kwas nonanowy (kwas pelargonowy) to związek z grupy nasyconych kwasów tłuszczowych występujący naturalnie w kwiatach pelargonii w postaci olejków eterycznych. Ze względu na aktywność chwastobójczą wykorzystywano go w rolnictwie jako herbicyd. W literaturze naukowej opisano deterentne działanie kwasu pelargonowego względem owadów z gatunku skórnika kolczatka (łac. *Dermestes maculatus*) przedstawione w następującej publikacji: E. Cohen, V. Stanić, A. Shulov, *Journal of Applied Entomology* 1974, 76, 303–331.

Przykładami nowych cieczy jonowych z kationem 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu oraz anionem pelargonowym, **o wzorze ogólnym 1**, są związki:

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

Istotą wynalazku są nowe ciecze jonowe z kationem 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu zawierającym w podstawieniu alkilowym parzystą ilość atomów węgla – od 4 do 18, o wzorze ogólnym 1, w którym A^- oznacza anion kwasu pelargonowego o wzorze 2.

Sposób otrzymywania nowych cieczy jonowych z kationem bicyklicznym określonych zastrzeżeniem 1, polega na tym, że bromek 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu, o wzorze ogólnym 3 rozpuszcza się w wodzie i wprowadza do kolumny wypełnionej silnie zasadową żywicą anionowymienną

oraz wodą, dalej eluat zobojętnia się kwasem pelargonowym, rozpuszczonym uprzednio w metanolu, w stosunku stechiometrycznym wodorotlenek 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu do kwasu pelargonowego 1 : 1, dalej reakcję prowadzi się w wodzie w temperaturze korzystnie 20°C, w czasie od 20 do 30 minut, korzystnie przez 30 minut, po czym rozpuszczalnik odparowuje się pod obniżonym ciśnieniem, a powstały produkt suszy pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze od 50 do 55°C, korzystnie 55°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 i miesza się z roztworem metanolowym 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 60 minut, następnie mieszaninę zobojętnia się roztworem metanolowym kwasu pelargonowego w stosunku stechiometrycznym wodorotlenek 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu do kwasu 1 : 1, reakcję tę prowadzi się w metanolu w temperaturze 20°C, w czasie od 10 do 60 minut, korzystnie przez 60 minut, po czym rozpuszczalnik odparowuje się pod obniżonym ciśnieniem, następnie otrzymany produkt rozpuszcza się w mieszaninie aceton-metanol w stosunku 3 : 1 lub 3 : 2 (v/v), korzystnie 3 : 2 (v/v) w temperaturze od 30 do 50°C, korzystnie 50°C, po czym oddziela się powstały osad, dalej odparowuje rozpuszczalnik, a pozostałość suszy pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze od 45 do 60°C, korzystnie 60°C.

Zastosowanie nowych cieczy jonowych jako antyfidanty.

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

Także korzystnym jest, gdy ciecze jonowe stosuje się w postaci roztworu wodno-metanolowego lub wodno-etanolowego o stężeniu co najmniej 0,05%.

Zastosowanie rozwiązania według wynalazku pozwoliło uzyskać następujące efekty techniczno-ekonomiczne:

- otrzymano nowe ciecze jonowe z kationem będącym pochodną 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu i anionem pochodzącym od kwasu pelargonowego,
- proces otrzymywania opisanych cieczy jonowych przeprowadza się w temperaturze pokojowej, dzięki czemu charakteryzuje się redukcją wydatków energetycznych,
- produkty w postaci cieczy jonowych można w prosty sposób wyizolować z mieszaniny poreakcyjnej, stosując odpowiednią mieszaninę rozpuszczalników,
- otrzymane ciecze jonowe są rozpuszczalne w rozpuszczalnikach polarnych protycznych takich jak np. metanol, czy izopropanol oraz w polarnych aprotycznych takich jak np. aceton,
- uzyskanie wydajnej syntezy opisanych związków,
- otrzymane związki charakteryzują się stabilnością termiczną w szerokim zakresie temperatur,
- produkty syntezy wykazują aktywność antyfidantną (deterentną),
- otrzymane związki mają zastosowanie jako nowe środki ochrony roślin.

Sposób otrzymywania cieczy jonowych z kationem bicyklicznym, będącym alkilową pochodną 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu i anionem pochodzenia naturalnego, charakteryzujących wynalazek, opisują poniższe przykłady:

Przykład 1

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

W kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne umieszczono 2,49 g (0,01 mola) bromku 1-butylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu rozpuszczonego w 25 ml metanolu. Następnie dodano 0,56 g (0,01 mola) wodorotlenku potasu rozpuszczonego uprzednio w 25 ml metanolu. Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przez 45 minut. Mieszaninę zawierającą wodorotlenek 1-butylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu zobojętniono, dodając porcjami 1,58 g (0,01 mola) kwasu pelargonowego rozpuszczonego w 25 ml metanolu. Przebieg reakcji zobojętniania kontrolowano przy użyciu papierków wskaźnikowych. Reakcję prowadzono w temperaturze 20°C przez 10 minut. Rozpuszczalnik odparowano pod obniżonym ciśnieniem. Następnie do otrzymanego związku dodano mieszaniny aceton-metanol w stosunku 3 : 2 (v/v) i odsączono grawitacyjnie wytrącony osad soli nieorganicznej. Rozpuszczalniki odparowano pod obniżonym ciśnieniem, stosując rotacyjną wyparkę próżniową. Otrzymany produkt suszono pod obniżonym ciśnieniem, w temperaturze 50°C. Uzyskano produkt z wydajnością 96%.

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

^1H NMR (Metanol- d_4) δ ppm = 0,88 (m, 6H); 1,30 (m, 12H); 1,59 (m, 2H), 1,77 (m, 2H); 2,15 (t, 2H); 3,21 (t, 6H); 3,26 (m, 2H); 3,40 (t, 6H).

^{13}C NMR (Metanol- d_4) δ ppm = 14,37; 14,52; 22,82; 23,63; 27,20; 27,82; 30,41; 30,54; 30,74; 33,05; 39,20; 46,18 [3C]; 53,48 [3C]; 65,72; 182,48.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_2$ ($M_{\text{mol}} = 326,52$ g/mol): wartości obliczone (%): C = 69,89; H = 11,73; N = 8,58; wartości zmierzone: C = 69,56; H = 11,54; N = 8,33.

Przykład 2

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

W wodzie rozpuszczono 5,54 g (0,02 mola) bromku 1-heksylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu, uzyskując 25% roztwór. Następnie wprowadzono roztwór do kolumny wypełnionej silnie zasadową żywicą anionowymienną oraz wodą. Eluat zawierający wodorotlenek 1-heksylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu umieszczono w kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, uprzednio potwierdzając brak obecności jonów bromkowych. Następnie w celu zobojętnienia dodawano porcjami 3,16 g (0,02 mola) kwasu pelargonowego rozpuszczonego w metanolu. Reakcję prowadzono w temperaturze 20°C przez 20 minut. Rozpuszczalniki odparowano pod obniżonym ciśnieniem, otrzymując ciecz o wysokiej lepkości, którą następnie suszono pod obniżonym ciśnieniem, w temperaturze 50°C. Uzyskano produkt z wydajnością 96%.

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

^1H NMR (Metanol- d_4) δ ppm = 0,92 (m, 6H); 1,32 (m, 16H); 1,59 (m, 2H), 1,77 (m, 2H); 2,15 (t, 2H); 3,20 (t, 6H); 3,25 (m, 2H); 3,41 (t, 6H).

^{13}C NMR (Metanol- d_4) δ ppm = 14,38; 14,54; 22,84; 23,54; 23,76; 27,22; 27,79; 30,46; 30,66; 30,91; 32,44; 33,08; 39,17; 46,15 [3C]; 53,42 [3C]; 65,69; 182,50.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_2$ ($M_{\text{mol}} = 354,57$ g/mol): wartości obliczone (%): C = 71,14; H = 11,94; N = 7,90; wartości zmierzone: C = 71,02; H = 12,15; N = 7,76.

Wyniki te potwierdzają czystość otrzymanego związku.

Przykład 3

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

Rozpuszczono 6,10 g (0,02 mola) bromku 1-oktylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu w 30 ml wody, a następnie uzyskany roztwór wprowadzono do kolumny wypełnionej wodą i silnie zasadową żywicą anionowymienną. Wodorotlenek 1-oktylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu uzyskany w eluacie, w którym nie stwierdzono obecności halogenków, umieszczono w kolbie wyposażonej w mieszadło magnetyczne. Następnie przeprowadzono reakcję zobojętnienia otrzymanego wcześniej wodorotlenku przy użyciu 3,16 g (0,02 mola) kwasu pelargonowego rozpuszczonego uprzednio w metanolu. Zobojętnianie kontrolowano za pomocą papierków uniwersalnych. Reakcję prowadzono w temperaturze 20°C przez 30 minut. Rozpuszczalniki odparowano przy użyciu wyparki rotacyjnej. Osad suszono pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 55°C. Uzyskano produkt z wydajnością 98%.

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

^1H NMR (Metanol- d_4) δ ppm = 0,90 (t, 6H); 1,33 (m, 20H); 1,57 (m, 2H), 1,77 (m, 2H); 2,16 (t, 2H); 3,17 (t, 6H); 3,23 (m, 2H); 3,38 (t, 6H).

^{13}C NMR (Metanol- d_4) δ ppm = 14,50 [2C]; 22,88; 23,79; 27,23; 27,81; 30,35; 30,40; 30,44; 30,66; 30,72; 30,87; 32,31; 33,15; 39,23; 46,10 [3C]; 53,40 [3C]; 65,64; 182,44.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{23}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_2$ ($M_{\text{mol}} = 382,62$ g/mol): wartości obliczone (%): C = 72,20; H = 12,12; N = 7,32; wartości zmierzone: C = 72,14; H = 11,98; N = 7,05.

Wyniki te potwierdzają powstanie oraz czystość uzyskanej cieczy jonowej.

Przykład 4

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

W kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne rozpuszczono 3,33 g (0,01 mola) bromku 1-decylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu w 30 ml metanolu. Następnie dodano 0,56 g (0,01 mola) wodorotlenku potasu rozpuszczonego w 20 ml metanolu. Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przez 60 minut. Powstały osad oddzielono podczas sączenia grawitacyjnego na lejku wyposażonym w sączek karbowany. Mieszaninę zubożono przy użyciu 1,58 g (0,01 mola) kwasu pelargonowego rozpuszczonego w 30 ml metanolu, kontrolując przebieg reakcji zubożenia przy użyciu papierków wskaźnikowych. Reakcję prowadzono w temperaturze 20°C przez 60 minut. Rozpuszczalnik odparowano pod obniżonym ciśnieniem. Kolejny otrzymany związek oczyszczono mieszaniną aceton-metanol w stosunku 3 : 1 (v/v) w temperaturze 40°C. Ponownie przesączono mieszaninę przez lejek z sączkiem karbowanym. Mieszaninę rozpuszczalników odparowano przy użyciu wyparki rotacyjnej. Osad suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 60°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 = 0,89 (t, 6H); 1,31 (m, 24H); 1,59 (m, 2H), 1,76 (m, 2H); 2,17 (t, 2H); 3,19 (t, 6H); 3,25 (m, 2H); 3,39 (t, 6H).

^{13}C NMR (Metanol- d_4) δ ppm = 14,55 [2C]; 22,89; 23,78; 27,53 [3C]; 30,31 [2C]; 30,47 [2C]; 30,61; 30,66; 30,83; 33,09 [2C]; 38,46; 46,12 [3C]; 53,41 [3C]; 65,71; 181,65.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{25}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_2$ ($M_{\text{mol}} = 410,68$ g/mol): wartości obliczone (%): C = 73,12; H = 12,27; N = 6,82; wartości zmierzone: C = 73,33; H = 12,01; N = 7,11.

Analiza wyników potwierdza strukturę zaprojektowanej cieczy jonowej.

Przykład 5

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

W kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne rozpuszczono 7,23 g (0,02 mola) bromku 1-dodecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu w 25 ml metanolu. Następnie dodano 1,12 g (0,02 mola) wodorotlenku potasu rozpuszczonego w 25 ml metanolu. Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przez 45 minut. Uzyskany roztwór zubożono kwasem pelargonowym w ilości 3,16 g (0,02 mola) w 25 ml metanolu, kontrolując stężenie jonów wodorowych w roztworze papierkami uniwersalnymi. Reakcję prowadzono w temperaturze 20°C przez 20 minut. Rozpuszczalnik odparowano pod obniżonym ciśnieniem, otrzymując mieszaninę osadów: cieczy jonowej i soli nieorganicznej. Następnie do kolby dodano mieszaninę aceton-metanol w stosunku 3 : 1 (v/v), a całość ogrzano do temperatury 30°C. Osad bromku potasu oddzielono za pomocą sączenia grawitacyjnego na lejku z sączkiem karbowanym. Mieszaninę rozpuszczalników usunięto pod obniżonym ciśnieniem. Osad poddano suszeniu w suszarce próżniowej w 45°C. Uzyskano produkt w postaci cieczy o wysokiej lepkości z wydajnością 96%.

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

^1H NMR (Metanol- d_4) δ ppm = 0,89 (t, 6H); 1,31 (m, 28H); 1,59 (m, 2H), 1,75 (m, 2H); 2,17 (t, 2H); 3,19 (t, 6H); 3,24 (m, 2H); 3,38 (t, 6H).

^{13}C NMR (Metanol- d_4) δ ppm = 14,49 [2C]; 22,89; 23,75; 27,51; 27,55; 27,56; 27,58; 27,58; 30,27; 30,44; 30,48; 30,56; 30,62; 30,66; 30,76; 30,81; 33,08; 38,46; 46,17 [3C]; 53,49 [3C]; 65,79; 181,70.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{27}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_2$ ($M_{\text{mol}} = 438,73$ g/mol): wartości obliczone (%): C = 73,92; H = 12,41; N = 6,39; wartości zmierzone: C = 73,80; H = 12,10; N = 6,56.

Otrzymane wartości pozwalają stwierdzić, iż uzyskano pelargonian 1-dodecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu.

Przykład 6

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

W kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne rozpuszczono w 30 ml metanolu 7,79 g (0,02 mola) bromku 1-tetradecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu, po czym dodano 1,12 g (0,02 mola) wodorotlenku potasu rozpuszczonego uprzednio w 30 ml metanolu. Reakcję prowadzono przez 30 minut w temperaturze pokojowej. Uzyskaną mieszaninę zubożono przy użyciu 3,16 g (0,02 mola) kwasu pelargonowego rozpuszczonego w 30 ml metanolu. Reakcję prowadzono w temperaturze 20°C przez 30 minut. Rozpuszczalnik odparowano pod obniżonym ciśnieniem, a do otrzymanego produktu dodano mieszaninę aceton-metanol, w celu oczyszczenia, w stosunku 3 : 2 (v/v) i ogrzano kolbę do temperatury 50°C. Wytrąconą część zanieczyszczeń w postaci soli nieorganicznej usunięto podczas sączenia

grawitacyjnego. Mieszaninę rozpuszczalników odparowano pod obniżonym ciśnieniem. Otrzymany produkt suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 60°C. Uzyskano produkt z wydajnością 98%.

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

^1H NMR (Metanol- d_4) δ ppm = 0,91 (t, 6H); 1,33 (m, 32H); 1,60 (m, 2H), 1,78 (m, 2H); 2,17 (t, 2H); 3,20 (t, 6H); 3,26 (m, 2H); 3,35 (t, 6H).

^{13}C NMR (Metanol- d_4) δ ppm = 14,47 [2C]; 22,88; 23,70; 27,60; 27,62 [2C]; 27,76; 30,30; 30,54; 30,60; 30,78 [2C]; 30,82; 30,90 [3C]; 31,08; 33,10; 33,13; 38,50; 46,25 [3C]; 53,48 [3C]; 65,77; 181,46.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{29}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{O}_2$ ($M_{\text{mol}} = 466,78$ g/mol): wartości obliczone (%): C = 74,62; H = 12,52; N = 6,00; wartości zmierzone: C = 74,98; H = 12,37; N = 6,04.

Wyniki potwierdzają strukturę uzyskanej cieczy jonowej.

Przykład 7

Sposób otrzymywania pelargonianu 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. Dalej dodano 0,56 g (0,01 mola) wodorotlenku potasu rozpuszczonego w 25 ml metanolu. Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przez 60 minut. Uzyskaną mieszaninę zobojętniono przy użyciu 1,58 g (0,01 mola) kwasu pelargonowego rozpuszczonego w 25 ml metanolu. Przebieg reakcji zobojętniania kontrolowano za pomocą papierków wskaźnikowych. Reakcję prowadzono w temperaturze 20°C przez 60 minut. Następnie odparowano rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem. Do uzyskanego produktu dodano mieszaninę rozpuszczalników aceton-metanol w stosunku 3 : 2 (v/v), którą ogrzano do temperatury 50°C, co pozwoliło na wytrącenie tylko soli nieorganicznej. Powstały osad w postaci bromku potasu usunięto z mieszaniny reakcyjnej podczas sączenia grawitacyjnego na lejku z sączkiem karbowanym. Rozpuszczalniki odparowano na wyparce rotacyjnej. Otrzymany związek suszono pod obniżonym ciśnieniem, w temperaturze 60°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 = 0,89 (t, 6H); 1,30 (m, 36H); 1,58 (m, 2H), 1,75 (m, 2H); 2,14 (t, 2H); 3,18 (t, 6H); 3,28 (m, 2H); 3,37 (t, 6H).

^{13}C NMR (Metanol- d_4) δ ppm = 14,52 [2C]; 22,91; 23,76; 27,64; 27,65 [2C]; 27,82; 30,45; 30,56; 30,65; 30,76 [2C]; 30,83 [3C]; 30,89 [2C]; 30,93 [2C]; 31,11; 33,16; 39,12; 46,24 [3C]; 53,51 [3C]; 65,79; 182,40.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{31}\text{H}_{62}\text{N}_2\text{O}_2$ ($M_{\text{mol}} = 494,83$ g/mol): wartości obliczone (%): C = 75,24; H = 12,63; N = 5,66; wartości zmierzone: C = 75,10; H = 12,42; N = 5,45.

Wyniki te umożliwiają potwierdzenie struktury oraz czystości uzyskanego związku.

Przykład 8

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

W kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne rozpuszczono 8,91 g (0,02 mola) bromku 1-oktadecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu w 25 ml metanolu. Dalej dodano 1,12 g (0,02 mola) wodorotlenku potasu rozpuszczonego w 25 ml metanolu. Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przez 60 minut. Otrzymaną mieszaninę zobojętniono porcjami przy użyciu 3,16 g (0,02 mola) kwasu pelargonowego rozpuszczonego w 25 ml metanolu, a odczyn mieszaniny kontrolowano papierkami uniwersalnymi. Reakcję prowadzono w temperaturze 20°C przez 60 minut. Rozpuszczalnik odparowano pod obniżonym ciśnieniem. Osad pozostały po odparowaniu rozpuszczalnika zalano mieszaniną aceton-metanol w stosunku 3 : 2 (v/v), a następnie całość podgrzano do temperatury 50°C. Wytrącone nieorganiczne zanieczyszczenia oddzielono za pomocą sączenia na lejku z sączkiem karbowanym. W dalszej kolejności odparowano rozpuszczalniki, a uzyskany produkt suszono w temperaturze 60°C pod obniżonym ciśnieniem. Uzyskano produkt w postaci cieczy o wysokiej lepkości z wydajnością 99%.

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

^1H NMR (Metanol- d_4) δ ppm = 0,90 (m, 6H); 1,28 (m, 40H); 1,59 (m, 2H), 1,76 (m, 2H); 2,15 (t, 2H); 3,19 (t, 6H); 3,24 (m, 2H); 3,38 (t, 6H).

^{13}C NMR (Metanol- d_4) δ ppm = 14,63 [2C]; 22,99; 23,88; 27,66; 27,68; 27,69; 27,88; 30,40; 30,58; 30,62; 30,70 [2C]; 30,78 [3C]; 30,89; 30,90; 30,93 [3C]; 31,02; 33,20 [2C]; 39,20; 46,26 [3C]; 53,57 [3C]; 65,86; 182,53.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{33}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{O}_2$ ($M_{\text{mol}} = 522,89$ g/mol): wartości obliczone (%): C = 75,80; H = 12,72; N = 5,36; wartości zmierzone: C = 75,99; H = 12,44; N = 5,23.

Struktura i czystość otrzymanej cieczy jonowej została potwierdzona na podstawie otrzymanych wyników.

Przykładowe zastosowanie

Aktywność deterentna uzyskanych cieczy jonowych została przebadana w dwóch testach: test bez wyboru oraz test z wyborem. Podczas testów używano pszenicznych krążków o średnicy 10 mm i grubości 1 mm. W teście bez wyboru dwa krążki nasączono 1% roztworem badanej cieczy jonowej w metanolu. W teście z wyborem, jeden z krążków nasączono roztworem cieczy jonowej, natomiast drugi krążek, stanowiący próbę kontrolną, nasączono metanolem. Po odparowaniu rozpuszczalnika, krążki zważono, a następnie umieszczono w inkubatorach. Do każdego z inkubatorów wprowadzono owady danego gatunku (w liczbie 10 larw trojszyka ulca lub 10 larw skórka zbożowego lub 20 chrząszczy trojczyka ulca lub 3 chrząszczy wołka zbożowego). Po upływie 5 dni zważono krążki, w celu obliczenia ubytków w ich masie spowodowanych żerowaniem owadów. Dla każdego doświadczenia wykonano pięć powtórzeń. Na tej podstawie wyliczono współczynnik absolutny (A), współczynnik względny (R) oraz współczynnik sumaryczny (T). Określają one aktywność deterentną danej substancji. Współczynnik absolutny odnosi się do testu bez wyboru, natomiast współczynnik względny do testu z wyborem. Wartości obu tych współczynników można obliczyć za pomocą następujących wzorów:

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

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

użyte we wzorach skróty literowe oznaczają odpowiednio:

K – ubytek masy z krążków kontrolnych z wyborem,
 KK – ubytek masy z krążków kontrolnych bez wyboru,
 E – ubytek masy z krążków z testowanym związkiem z wyborem,
 EE – ubytek masy z krążków z testowanym związkiem bez wyboru.

Współczynnik sumaryczny wyznaczono ze wzoru:

$$T = A + R$$

Właściwości deterentne określono w następującej skali:

<i>bardzo dobry</i>	współczynnik sumaryczny 200–151,
<i>dobry</i>	współczynnik sumaryczny 150–101,
<i>średni</i>	współczynnik sumaryczny 100–51,
<i>słaby</i>	współczynnik sumaryczny 50–0,
<i>brak właściwości deterentnych (atraktant)</i>	współczynnik sumaryczny poniżej 0

W tabelach 1 – 4 zamieszczono wyniki właściwości antyfidantnych otrzymanych cieczy jonowych. Dla porównania zamieszczono dane literaturowe (J. Pernak, J. Nawrot, M. Kot, B. Markiewicz, M. Niemczak, *RSC Advances*, 3, 2013, 25019–25029) znanego naturalnego środka antyfidantnego/deterentnego – azadirachtyny dla owadów testowych.

Tabela 1. Aktywność antyfidantna wobec larw trojszyka ulca

Związek	Trojszyk ulec - larwa	
	T	Aktywność deterentna
Pelargonian 1-butylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	-11	atraktant
Pelargonian 1-heksylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	22	słaba
Pelargonian 1-oktylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	19	słaba
Pelargonian 1-decylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu,	42	słaba
Pelargonian 1-dodecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	20	słaba
Pelargonian 1-tetradecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	48	słaba
Pelargonian 1-heksadecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	73	średnia
Pelargonian 1-oktadecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	110	dobra
Azadirachtyna	188	bardzo dobra

Tabela 2. Aktywność antyfidantna wobec larw skórka zbożowego

Związek	Skórek zbożowy - larwa	
	T	Aktywność deterentna
Pelargonian 1-butylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	53	średnia
Pelargonian 1-heksylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	45	słaba
Pelargonian 1-oktylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	87	średnia
Pelargonian 1-decylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu,	150	dobra
Pelargonian 1-dodecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	158	bardzo dobra
Pelargonian 1-tetradecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	175	bardzo dobra
Pelargonian 1-heksadecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	159	bardzo dobra
Pelargonian 1-oktadecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	154	bardzo dobra
Azadirachtyna	194	bardzo dobra

Tabela 3. Aktywność antyfidantna wobec chrząszczy trojszyka ulca

Związek	Trojszyk ulec - chrząszcz	
	T	Aktywność deterentna
Pelargonian 1-butylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	-19	atraktant
Pelargonian 1-heksylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	12	słaba
Pelargonian 1-oktylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	21	słaba
Pelargonian 1-decylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu,	51	średnia
Pelargonian 1-dodecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	49	słaba
Pelargonian 1-tetradecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	62	średnia
Pelargonian 1-heksadecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	62	średnia
Pelargonian 1-oktadecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	98	średnia
Azadirachtyna	185	bardzo dobra

Tabela 4. Aktywność antyfidantna wobec chrząszczy wołka zbożowego

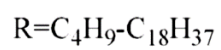
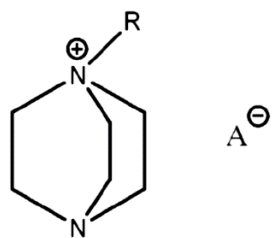
Związek	Wołek zbożowy - chrząszcz	
	T	Aktywność deterentna
Pelargonian 1-butylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	157	bardzo dobra
Pelargonian 1-heksylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	110	dobra
Pelargonian 1-oktylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	155	bardzo dobra
Pelargonian 1-decylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu,	184	bardzo dobra
Pelargonian 1-dodecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	168	bardzo dobra
Pelargonian 1-tetradecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	179	bardzo dobra
Pelargonian 1-heksadecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	191	bardzo dobra
Pelargonian 1-oktadecylo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu	180	bardzo dobra
Azadirachtyna	174	bardzo dobra

Uzyskane ciecze jonowe charakteryzowały się selektywną aktywnością antyfidantną wobec szkodników magazynowych. Zastosowane związki wykazywały największą skuteczność działania antyfidantną wobec larw skórka zbożowego i chrząszczy wołka zbożowego. W przypadku larw i chrząszczy trojszyka ulca środki wykazywały tylko słabą, średnią lub dobrą aktywność antyfidantną. Ciecze jonowe o podstawniku butylowym w strukturze kationu określono jako atraktanty pokarmowe względem larw i chrząszczy trojszyka ulca. Przebadane ciecze jonowe o długołańcuchowym podstawniku alkilowym w kationie charakteryzują się lepszym działaniem antyfidantnym niż związki o krótkim podstawieniu alkilowym. Wyjątek stanowią wyniki uzyskane dla chrząszczy wołka zbożowego, gdyż niemal wszystkie środki wykazują bardzo dobrą aktywność antyfidantną, a część z nich lepszą niż substancja wzorcowa – azadirachtyna.

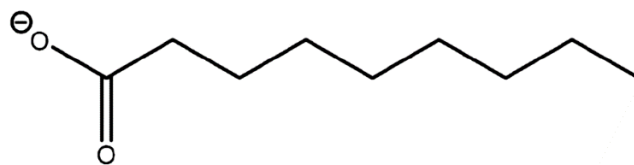
Zastrzeżenia patentowe

1. Nowe ciecze jonowe z kationem 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu zawierającym w podstawieniu alkilowym parzystą ilość atomów węgla – od 4 do 18, o wzorze ogólnym 1, w którym A^- oznacza anion kwasu pelargonowego o wzorze 2.
2. Sposób otrzymywania nowych 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 i wprowadza do kolumny wypełnionej silnie zasadową żywicą anionowymienną oraz wodą, dalej eluat zobojętnia się kwasem pelargonowym, rozpuszczonym uprzednio w metanolu, w stosunku stechiometrycznym wodorotlenek 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu do kwasu pelargonowego 1 : 1, dalej reakcję prowadzi się w wodzie w temperaturze korzystnie 20°C, w czasie od 20 do 30 minut, korzystnie przez 30 minut, po czym rozpuszczalnik odparowuje się pod obniżonym ciśnieniem, a powstały produkt suszy pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze od 50 do 55°C, korzystnie 55°C.
3. Sposób otrzymywania nowych 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 i miesza się z roztworem metanolowym 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 60 minut, następnie mieszaninę zobojętnia się roztworem metanolowym kwasu pelargonowego w stosunku stechiometrycznym wodorotlenek 1-alkilo-1-azonia-4-azabicyklo[2.2.2]oktanu do kwasu 1 : 1, reakcję tę prowadzi się w metanolu w temperaturze 20°C, w czasie od 10 do 60 minut, korzystnie przez 60 minut, po czym rozpuszczalnik odparowuje się pod obniżonym ciśnieniem, następnie otrzymany produkt rozpuszcza się w mieszaninie aceton-metanol w stosunku 3 : 1 lub 3 : 2 (v/v), korzystnie 3 : 2 (v/v) w temperaturze od 30 do 50°C, korzystnie 50°C, po czym oddziela się powstały osad, dalej odparowuje rozpuszczalnik, a pozostałość suszy pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze od 45 do 60°C, korzystnie 60°C.
4. Zastosowanie nowych cieczy jonowych określonych zastrzeżeniem 1, jako antyfidanty (deterenty pokarmowe).
5. Zastosowanie według zastrzeżenia 4, **znamiennie tym**, że ciecze jonowe stosuje się w postaci czystej.
6. Zastosowanie według zastrzeżenia 4, **znamiennie tym**, że ciecze jonowe stosuje się postaci roztworu metanolowego lub etanolowego o stężeniu co najmniej 0,05%.
7. Zastosowanie według zastrzeżenia 4, **znamiennie tym**, że ciecze jonowe stosuje się postaci roztworu wodno-metanolowego lub wodno-etanolowego o stężeniu co najmniej 0,05%.

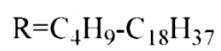
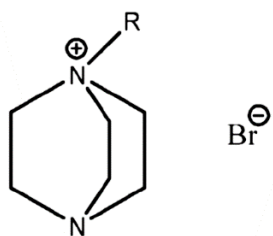
Rysunki



Wzór 1



Wzór 2



Wzór 3