

## **Ciecze jonowe z anionem askorbinianowym, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako deterenty pokarmowe**

Przedmiotem wynalazku są ciecze jonowe z anionem askorbinianowym, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako deterenty pokarmowe.

Ciecze jonowe składają się z mieszaniny kationów i anionów, przy czym kation jest najczęściej rozbudowanym, organicznym jonem z czwartorzędowym atomem azotu lub fosforu, lub trzeciorzędowym atomem tlenu lub siarki. Anionami mogą być jony pochodzenia nieorganicznego lub organicznego. Ciecze jonowe na ogół charakteryzują się bardzo niską prężnością par, niepalnością oraz chemiczną obojętnością wobec enzymów, dlatego często w literaturze opisywane są jako przyjazne dla środowiska substancje. O pozostałych właściwościach fizycznych i chemicznych decyduje kation i dzięki temu możliwa jest synteza cieczy jonowych specjalnego zastosowania, takiego jak fungicydowe ciecze jonowe, herbicydowe ciecze jonowe, paramagnetyczne ciecze jonowe. Ciecze jonowe stosuje się również jako środki ochrony drewna, związki powierzchniowo czynne, substancje antyelektrostatyczne, zmiękczające, dezynfekujące itd.

Szkodniki zasiedlające magazyny zbożowe podzielić można na kilka grup. Pierwsza z nich to bakterie i grzyby zasiedlające ziarno jeszcze w okresie wegetacji oraz szczepy infekujące materiał w procesie obróbki. Innymi organizmami żywiącymi się ziarnem są pajęczaki, gryzonie oraz ptaki. Gryzonie, głównie myszy i szczury zniszczyć mogą znaczne ilości materiału oraz pozostawiają po sobie dyskwalifikujące go z użycia odchody. Ponadto na powierzchni ciała przenosić mogą bakterie oraz zarodniki grzybów pleśniowych. Poprzez utrudniony dostęp do magazynów, związany z wielkością tych zwierząt, znacznie mniejsze zagrożenie stanowią ptaki. Najtrudniejszym do wyeliminowania zagrożeniem ziaren zbóż są owady: chrząszcze oraz motyle. Powodują one straty poprzez obniżenie masy składowanego ziarna oraz pogarszają wydatnie jego jakość. Najczęściej wykrywanymi owadami są: wolek zbożowy, trojszyk ulec oraz skórek zbożowy. W celu wyeliminowania owadów żerujących na ziarnach zbóż stosuje się wiele zabiegów technicznych takich jak: przewietrzanie, stabilizacja temperatury i wilgotności oraz wprowadza się środki chemiczne mające za zadanie zabezpieczenie ziarna.

Deterenty pokarmowe – antyfidanty, są to substancje lub związki, które częściowo lub całkowicie hamują żerowanie owadów i zazwyczaj są dla nich nietoksyczne, bądź toksyczne tylko w niewielkim stopniu. Mechanizm działania polega na oddziaływaniu

środków antyżywniowych na narządy smaku owadów, powodując zaprzestanie przyjmowania pokarmu, a w konsekwencji śmierć głodową pomimo dostępności pożywienia.

Prace zmierzające do otrzymania związków o działaniu deterentnym trwają od lat pięćdziesiątych ubiegłego wieku. Kuhn badając zwyczajnie żywieniowe stonki ziemniaczanej, jako pierwszy zaobserwował silne działanie deterentne alkaloidów glikozydowych wyekstrahowanych z roślin psiankowatych. Kolejne obszerne publikacje na temat aktywności ekstraktów roślinnych przedstawili: w roku 1966 Jermy oraz w 1978 Jacobson. Badania prowadzone w licznych ośrodkach naukowych doprowadziły do wyizolowania szeregu seskwiterpenów z ugrupowaniem laktonowym, aktywnych wobec szkodników zbożowych m.in. alantolakton i bakkenoid A. Działanie deterentne wykazują także laktony diterpenowe, jak np. ajugaryna, która to po raz pierwszy wyekstrahowana została z drzewa *Ajugaremot*.

W niektórych państwach (np. Holandia) wymagana jest znajomość wszystkich składników produktów rynkowych, czego nie można zagwarantować w przypadku antyfidantów pochodzenia naturalnego. Jest to jeden z powodów, dla których rozpoczęto badania nad uzyskaniem syntetycznych deterentów pokarmowych o znanych już właściwościach antyżywniowych. Przełom w badaniach nad syntetycznymi repelentami smakowymi nastąpił w roku 2006, kiedy to po raz pierwszy do zwalczania szkodników zbóż zastosowano cieczy jonowe. Związkami tymi były, zaliczane do „słodkich” cieczy jonowych, acesulfamy alkoksymetylo(2-hydroksyetylo)dimetyloamoniowe. Są to sole nietotne, nietoksyczne dla organizmów stałocieplnych, a przede wszystkim tanie w produkcji. Aktywność wobec larw skórka zbożowego i chrząszczy trojszyka ulca jest dla acesulfamów zbliżona, a niejednokrotnie wyższa niż dla azadirachtyny. Następstwem wysokiej aktywności deterentnej cieczy jonowych jest szereg ukazujących się patentów, zastrzegających ich zastosowanie jako związki antyżywniowe, m.in. PL 209390 B1, PL 212598 B1 PL 212597 B1, PL 212597 B1, PL 208418 B1, PL 208580 B1, PL 211376 B1, PL 211377 B1, PL 211378 B1.

Rozwinięciem prac nad „słodkimi” deterentami była pierwsza publikacja, w której autorzy opisują syntezę i właściwości antyżywniowe acesulfamów oraz bis(trimetylosulfonylo)imidków alkoksymetylo(2-alkoksyetylo)dimetyloamoniowych - *J. Pernak, A. Syguda, I. Mirska, A. Pernak, J. Nawrot, A. Prądyńska, S. T. Griffin, R. D. Rogers, Chem. Eur. J., 13:6817-6827, 2007*. Modyfikacja struktury kationu doprowadziła do wzmocnienia działania deterentnego oraz dodatkowo spowodowała wprowadzenie właściwości dezynfekcyjnych. Obecność wysoce hydrofobowego anionu bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowego wydatnie obniżyła lepkość cieczy jonowych oraz spowodowała ich bardzo słabą rozpuszczalność w wodzie. Wykazano ponadto wpływ długości łańcucha węglowego obecnego w kationie na właściwości antydrobnoustrojowe oraz deterentne. Pozwala to na precyzyjne projektowanie nowych związków o wzmocnionym działaniu biologicznym.

Powiązanie długości łańcucha węglowego z aktywnością biologiczną skierowało poszukiwania związków bioaktywnych w kierunku soli amoniowych o długich łańcuchach węglowych. Anion został natomiast wykorzystany do nadania związkom specyficznych właściwości fizykochemicznych. W pracy *J. Cybulski, A. Wiśniewska, A. Kulig-Adamiak, L. Lewicka, A. Cieniecka-Rostonkiewicz, K. Kita, A. Fojutowski, J. Nawrot, K. Materna, J. Pernak,*

*Chem. Eur. J.* 14:9305-9311, 2008 autorzy przedstawiają nową grupę repelentów smakowych: L-mleczanów oraz D-mleczanów dialkilodimetyloamoniowych i benzyloalkilodimetyloamoniowych, a także ich mieszaniny racemicznej. Związki te cechują bardzo dobre właściwości detergentne wobec chrząszcza wołka zbożowego i larwy skórka zbożowego oraz dobre wobec chrząszcza trojszyka ulca. Zastosowanie acesulfamów oraz mleczanów amoniowych spowodowało wzrost zainteresowania antyfidantami syntetycznymi. Przeprowadzono również badania nad cieczami jonowymi z kationami: pirydyniowym oraz imidazoliowym. Przeciwnym dla nowych kationów oraz wykorzystanego wcześniej kationu amoniowego był anion cyklaminianowy, który został omówiony w publikacji *J. Pernak, K. Wasiński, T. Praczyk, J. Nawrot, A. Cieniecka-Rosłonkiewicz, F. Walkiewicz, K. Materna, Science China Chemistry; 55;8:1532-1541, 2012.* Okazały się one równie skuteczne, a przy tym bardzo dobrze zabezpieczały ziarno przed bakteriami i grzybami obecnymi w silosach.

Istotą wynalazku są cieczy jonowe z anionem askorbinianowym i kationem amoniowym, o wzorze ogólnym 1, w którym K oznacza kation: dicocodimetyloamoniowy o wzorze ogólnym 2, lub benzylodimetylo(uwodorniony tallow)amoniowy o wzorze ogólnym 3, lub bis(hydroksyetylo)metylooleylamoniowy o wzorze ogólnym 4, lub didecylodimetyloamoniowy o wzorze ogólnym 5, lub dimetylodioctyloamoniowy o wzorze ogólnym 6, lub tetradecylotrimetyloamoniowy o wzorze ogólnym 7, lub heksadecylotrimetyloamoniowy o wzorze ogólnym 8, lub oktadecylotrimetyloamoniowy o wzorze ogólnym 9, lub dokozylo trimetyloamoniowy o wzorze ogólnym 10, gdzie „coco” oznacza nasycony podstawnik alkilowy o ośmiu (5%), dziesięciu (6%), dwunastu (50%), czternastu (19%), szesnastu (10%) i osiemnastu (10%) atomach węgla; „uwodorniony tallow” oznacza nasycony podstawnik alkilowy o dwunastu (1%), czternastu (4%), szesnastu (31%) i osiemnastu (64%) atomach węgla; „oleyl” oznacza nienasycony podstawnik alkilowy o dwunastu (5%), czternastu (1%), szesnastu (14%) i osiemnastu (18%) atomach węgla.

Sposób ich otrzymywania polega na tym, że odpowiedni czwartorzędowy chlorek amoniowy poddaje się reakcji wymiany anionu z wodorotlenkiem potasu w stosunku molowym 1:1, w rozpuszczalniku organicznym z grupy: izopropanol, lub acetonitryl, lub metanol, lub aceton, lub etanol, korzystnie metanol, w temperaturze od 20 do 60°C, korzystnie 40°C, po czym wydzielony produkt uboczny odsącza się, a pozostały w przesączu czwartorzędowy wodorotlenek amoniowy poddaje się reakcji zobojętniania z kwasem askorbinowym w stosunku molowym 1:1, w temperaturze od 20 do 40°C, korzystnie 25°C, w czasie co najmniej 10 minut, następnie odparowuje się rozpuszczalniki, a produkt suszy pod obniżonym ciśnieniem.

Zastosowanie cieczy jonowych z anionem askorbinianowym jako deterenty pokarmowe cieczy jonowych.

Korzystnym jest, gdy ciecze jonowe stosuje się w postaci czystej albo w postaci roztworu wodnego, albo roztworu etanolowego, albo roztworu metanolowego, albo roztworu wodno-alkoholowego o stężeniu 0,01% -1% korzystnie 0,01%.

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

- możliwość zastosowania cieczy jonowych z anionem askorbinianowym jako detergentów pokarmowych,
- ciecze jonowe z anionem askorbinianowym są efektywnymi detergentami pokarmowymi owadów, o działaniu zbliżonym do standardu - azadirachtyny,
- surowce do produkcji detergentów pokarmowych na bazie cieczy jonowych z anionem askorbinianowym są tanie i łatwo dostępne,
- budowa anionu askorbinianowego jako występującego powszechnie w naturze determinuje niską toksyczność i dobrą biodegradowalność cieczy jonowych go zawierających,
- nowe związki mają budowę jonową, są nietlne i stabilne termicznie,
- otrzymane substancje są inertne wobec metalowych elementów silosów zbożowych i nie przyczyniają się do ich niszczenia.

Opracowano sposób syntezowania nowych amoniowych cieczy jonowych z anionem askorbinianowym. Przeprowadzono następnie szereg badań biologicznych na podstawie, których okazało się, że omawiane ciecze jonowe wykazują silne działanie detergentne.

Wyniki testów biologicznych przeprowadzono według metody opisanej przez J. Nawrota, E. Błoszyka, J. Harmatha, L. Novotnego oraz B. Drożdża (*Acta Entomol. Bohemoslov.* 83:327-335, 1986). Współczynnik względny uzyskany podczas testu z wyboru i współczynnik absolutny otrzymany na podstawie testu bez wyboru wyliczono zgodnie z cytowaną publikacją. Współczynnik sumaryczny wyliczono jako sumę współczynnika względnego i absolutnego. Właściwości detergentne ustalono w następującej skali:

<b><i>bardzo dobry</i></b>	<b>współczynnik sumaryczny 200-151,</b>
<b><i>dobry</i></b>	<b>współczynnik sumaryczny 150-101,</b>
<b><i>średni</i></b>	<b>współczynnik sumaryczny 100-51,</b>
<b><i>słaby</i></b>	<b>współczynnik sumaryczny 50-0.</b>

W toku badań każdorazowo opłatek pszenny został nasączony roztworem odpowiedniej cieczy jonowej. Po odparowaniu rozpuszczalnika wafle użyto w teście oceniającym działanie detergentne. Wyniki aktywności detergentnej da substancji standardowej – azadirachtyny są następujące:

Szkodnik i jego stadium	substancja	współczynnik sumaryczny	aktywność deterentna
chrząszcze wołka zbożowego	azadirachtyna	174,3	bardzo dobra
chrząszcze trojszyka ulca	azadirachtyna	185,0	bardzo dobra
larwy trojszyka ulca	azadirachtyna	188,4	bardzo dobra
larwy skórka zbożowego	azadirachtyna	194,2	bardzo dobra

Przykładowymi antyżywniowymi cieczami jonowymi z anionem askorbinianowym są:

- askorbinian dicocodimetyloamoniowy
- askorbinian benzylodimetylo(uwodorniony tallow)amoniowy
- askorbinian bis(hydroksyetylo)metylooleylamoniowy
- askorbinian didecyloдимetyloamoniowy
- askorbinian dimetylodioktylamoniowy
- askorbinian tetradecylotrimetyloamoniowy
- askorbinian heksadecylotrimetyloamoniowy
- askorbinian oktadecylotrimetyloamoniowy
- askorbinian dokozylotrimetyloamoniowy

Nazwy zwyczajowe podstawników coco, uwodorniony tallow oraz olejl oznaczają:

- coco - oznacza mieszaninę podstawników nasyconych zawierających osiem atomów węgla (5%), dziesięć atomów węgla (6%), dwanaście atomów węgla (50%), czternaście atomów węgla (19%), szesnaście atomów węgla (10%) oraz osiemnaście atomów węgla (10%),
- uwodorniony tallow (hydrogenatedtallow) - oznacza mieszaninę podstawników nasyconych zawierającą dwanaście atomów węgla (1%), czternaście atomów węgla (4%), szesnaście atomów węgla (31%) oraz osiemnaście atomów węgla (64%),
- olejl - oznacza mieszaninę podstawników nienasyconych zawierającą: dwanaście atomów węgla (5%), czternaście atomów węgla (1%), szesnaście atomów węgla (14%) oraz osiemnaście atomów węgla (80%).

Sposób otrzymywania cieczy jonowych z anionem askorbinianowym ilustrują poniższe przykłady:

### Przykład 1.

#### *Otrzymywanie askorbinianu dicocodimetyloamoniowego*

W kolbie umieszczono w pierwszej kolejności 9,02 g (0,017 mola) chlorku dicocodimetyloamoniowego rozpuszczonego w 20 cm<sup>3</sup> izopropanolu i dodano do kolby 0,95 g (0,017 mola) wodorotlenku potasu w celu przeprowadzenia reakcji wymiany anionu. Całość mieszano w temperaturze 20°C przez 10 minut na mieszadłe magnetycznym. Następnie produkt uboczny odsączono, a następnie małymi porcjami dodano 3,00 g (0,017 mola) kwasu askorbinowego rozpuszczonego w wodzie, ciągle mieszając. Reakcję zobojętniania prowadzono w 20°C przez 10 minut. Rozpuszczalniki odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem z użyciem wyparki próżniowej uzyskując produkt końcowy.

Wydajność reakcji wyniosła 98%. Strukturę produktu sprawdzono wykonując widmo protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego. Poniżej przedstawiono opis widma protonowego i węglowego:

<sup>1</sup>H NMR (DMSO) δ [ppm] = 0,86 (t, 6H, J = 6,53 Hz); 1,25 (s, 36H); 1,28 (s, 4H); 1,66 (s, 4H); 3,01 (s, 6H); 3,17 (s, 2H); 3,24 (m, 4H); 3,51 (s, 1H); 4,02 (m, 4H); <sup>13</sup>C NMR (DMSO) δ [ppm] = 171,5; 167,1; 162,8; 71,5; 69,5; 62,7; 62,0; 50,1; 31,4; 29,1; 28,5; 25,8; 25,4; 22,1; 13,9.

W celu sprawdzenia czystości wykonano analizę elementarną CHN. Uzyskano następujące wyniki:

Analiza elementarna CHN dla C<sub>34,12</sub>H<sub>67,24</sub>NO<sub>6</sub> (M<sub>mol</sub> = 587,58 g/mol):

Wartości obliczone (%): C = 69,54; H = 11,50; N = 2,41.

Wartości zmierzone (%): C = 69,05; H = 11,25; N = 2,78.

Maksimum absorpcji światła UV wystąpiło przy 265 nm.

### Przykład 2.

#### *Otrzymywanie askorbinianu benzylodimetylo(uwodorniony tallow)amoniowego*

Syntezę rozpoczęto reakcją wymiany anionu. W tym celu w kolbie umieszczono 25 cm<sup>3</sup> roztworu zawierającego 6,38 g (0,017 mola) chlorku benzylodimetylo(uwodornionytallow)amoniowego rozpuszczonego w acetonitrylu, a następnie dodano 0,95 g (0,017 mola) wodorotlenku potasu. Następnie przez 20 minut pozostawiono mieszaninę reakcyjną na mieszadłe magnetycznym w temperaturze 30°C. Następnie produkt uboczny odsączono, a następnie małymi porcjami dodano 3,00 g (0,017 mola) kwasu askorbinowego rozpuszczonego w wodzie. Reakcję zobojętniania prowadzono w 25°C przez 20 minut do uzyskania obojętnego pH. Rozpuszczalniki odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem z użyciem wyparki próżniowej uzyskując produkt końcowy. Wydajność reakcji wyniosła 95%.

W celu sprawdzenia czystości wykonano analizę elementarną CHN. Uzyskano następujące wyniki:

Analiza elementarna CHN dla C<sub>32,16</sub>H<sub>10,09</sub>NO<sub>6</sub> (M<sub>mol</sub> = 552,04 g/mol):

Wartości obliczone (%): C = 69,96; H = 10,09; N = 2,54.

Wartości zmierzone (%): C = 69,63; H = 9,88; N = 2,36.

Maksimum absorpcji światła UV wystąpiło przy 219 i 262 nm.

### Przykład 3.

#### *Otrzymywanie askorbinianu bis(hidroksyetylo)metylooleylamoniowego*

Do 6,43 g (0,017 mola) chlorku bis(hidroksyetylo)metylooleylamoniowego rozpuszczonego w 30 cm<sup>3</sup> metanolu dodano 0,95 g (0,017 mola) wodorotlenku potasu – drugiego reagenta w reakcji wymiany anionu. Mieszaninę reakcyjną utrzymywano w temperaturze 40°C przez 30 minut ciągle mieszając. Następnie usunięto produkt uboczny – chlorek potasu przeprowadzając sączenie pod obniżonym ciśnieniem, a następnie małymi porcjami dodano 3,00 g (0,017 mola) kwasu askorbinowego rozpuszczonego w wodzie i mieszano w temperaturze 30°C przez 30 minut. Odczyn był obojętny. Rozpuszczalniki odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem z użyciem wyparki próżniowej uzyskując produkt końcowy. Wydajność reakcji wyniosła 91%. W celu sprawdzenia czystości wykonano analizę elementarną CHN. Uzyskano następujące wyniki:

Analiza elementarna CHN dla C<sub>28,38</sub>H<sub>53,76</sub>NO<sub>8</sub> (M<sub>mol</sub> = 537,05 g/mol):

Wartości obliczone (%): C = 63,43; H = 10,08; N = 2,62.

Wartości zmierzone (%): C = 63,57; H = 10,21; N = 2,41.

Maksimum absorpcji światła UV wystąpiło przy 264 nm.

### Przykład 4.

#### *Otrzymywanie askorbinianu didecylodimetyloamoniowego*

Pierwszą z dwóch reakcji przeprowadzonych w tej syntezie jest reakcja protonowania wymiany anionu. Mieszaninę reakcyjną zawierającą 6,14 g (0,017 mola) chlorku didecylodimetyloamoniowego rozpuszczonego w 35 cm<sup>3</sup> acetonu umieszczono w kolbie i dodano 0,95 g (0,017 mola) wodorotlenku potasu. Aby uzyskać optymalny stopień przereagowania układ mieszano przy użyciu mieszadła magnetycznego w temperaturze 50°C przez 40 minut, po czym produkt uboczny odsączono. Aby przeprowadzić reakcję zobojętniania małymi porcjami dodano 3,00 g (0,017 mola) kwasu askorbinowego rozpuszczonego w wodzie. Reakcję prowadzono w 35°C przez 40 minut. Rozpuszczalniki odparowano pod obniżonym ciśnieniem. Wydajność reakcji wyniosła 74%. W celu sprawdzenia czystości wykonano analizę elementarną CHN. Uzyskano następujące wyniki:

Analiza elementarna CHN dla C<sub>32</sub>H<sub>63</sub>NO<sub>6</sub> (M<sub>mol</sub> = 557,86 g/mol):

Wartości obliczone (%): C = 67,03; H = 11,05; N = 2,79.

Wartości zmierzone (%): C = 66,54; H = 11,37; N = 3,01.

Maksimum absorpcji światła UV wystąpiło przy 264 nm.

### Przykład 5.

#### *Otrzymywanie askorbinianu dimetylodioaktyloamoniowego*

Do przygotowanego roztworu 5,20 g (0,017 mola) chlorku dimetylodioaktyloamoniowego rozpuszczonego w 35 cm<sup>3</sup> etanolu dodano 0,95 g (0,017 mola) wodorotlenku potasu. Całość mieszano przez 60 minut w temperaturze 60°C. Następnie po zakończeniu reakcji odsączono produkt uboczny. Do przesączu dodano małymi porcjami przy ciągłym mieszaniu 3,00 g (0,017 mola) kwasu askorbinowego. Reakcję zobojętniania prowadzono w temperaturze 40°C przez 50 minut. Rozpuszczalniki z mieszaniny odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem na wyparce próżniowej. Wydajność reakcji wyniosła 85%. Strukturę produktu

sprawdzono wykonując widmo protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego. Poniżej przedstawiono opis widma protonowego i węglowego:

$^1\text{H}$  NMR (DMSO)  $\delta$  [ppm] = 0,86 (t, 6H,  $J$  = 6,88 Hz); 1,26 (s, 16H); 1,28 (s, 4H); 1,63 (s, 4H); 3,01 (s, 6H); 3,18 (s, 4H); 3,25 (m, 2H); 3,51 (s, 1H); 4,38 (m, 4H);  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO)  $\delta$  [ppm] = 176,3; 171,2; 167,4; 72,8; 71,5; 63,5; 62,8; 48,6; 31,4; 28,8; 28,5; 25,8; 22,2; 13,9.

W celu sprawdzenia czystości wykonano analizę elementarną CHN. Uzyskano następujące wyniki:

Analiza elementarna CHN dla  $\text{C}_{24}\text{H}_{47}\text{NO}_6$  ( $M_{\text{mol}} = 501,75$  g/mol):

Wartości obliczone (%): C = 64,69; H = 10,63; N = 3,14.

Wartości zmierzone (%): C = 64,93; H = 10,33; N = 3,51.

Maksimum absorpcji światła UV wystąpiło przy 265 nm.

#### **Przykład 6.**

##### *Otrzymywanie askorbinianu tetradecylotrimetyloamoniowego*

W kolbie umieszczono w pierwszej kolejności 5,73 g (0,017 mola) chlorku tetradecylotrimetyloamoniowego rozpuszczonego w 25 cm<sup>3</sup> etanolu i dodano do kolby 0,95 g (0,017 mola) wodorotlenku potasu w celu przeprowadzenia reakcji wymiany anionu. Całość mieszano w temperaturze 50°C przez 30 minut na mieszadle magnetycznym. Po tym czasie odsączono pod obniżonym ciśnieniem produkt uboczny. Do przesączu małymi porcjami dodano 3,00 g (0,017 mola) kwasu askorbinowego ciągle mieszając. Reakcję prowadzono w 20°C przez 30 minut. Etanol odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem z użyciem wyparki próżniowej uzyskując produkt końcowy. Wydajność reakcji wyniosła 91%. Strukturę produktu sprawdzono wykonując widmo protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego. Poniżej przedstawiono opis widma protonowego i węglowego:

$^1\text{H}$  NMR (DMSO)  $\delta$  [ppm] = 0,86 (t, 3H,  $J$  = 6,89 Hz); 1,26 (s, 20H); 1,27 (s, 2H); 1,66 (s, 2H); 3,08 (s, 9H); 3,17 (s, 2H); 3,31 (m, 2H); 3,50 (s, 1H); 4,13 (m, 4H);  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO)  $\delta$  [ppm] = 175,3; 167,6; 162,5; 72,7; 71,5; 65,2; 63,5; 52,2; 31,3; 29,1; 28,7; 28,6; 25,8; 22,1; 13,9.

W celu sprawdzenia czystości wykonano analizę elementarną CHN. Uzyskano następujące wyniki:

Analiza elementarna CHN dla  $\text{C}_{23}\text{H}_{45}\text{NO}_6$  ( $M_{\text{mol}} = 431,61$  g/mol):

Wartości obliczone (%) C = 64,00; H = 10,51; N = 3,25.

Wartości zmierzone: (%) C = 63,95; H = 10,82; N = 3,11.

Maksimum absorpcji światła UV wystąpiło przy 265 nm

#### **Przykład 7.**

##### *Otrzymywanie askorbinianu heksadecylotrimetyloamoniowego*

Aby przeprowadzić wymianę anionu w kolbie umieszczono w pierwszej kolejności 5,45 g (0,017 mola) chlorku heksadecylotrimetyloamoniowego rozpuszczonego w 25 cm<sup>3</sup> metanolu i dodano 0,95 g (0,017 mola) wodorotlenku potasu w celu przeprowadzenia reakcji wymiany anionu. Całość mieszano w temperaturze 45°C przez 40 minut na mieszadle magnetycznym, po czym odsączono pod obniżonym ciśnieniem produkt uboczny. Następnie małymi porcjami dodano 3,00 g (0,017 mola) kwasu askorbinowego rozpuszczonego w wodzie, ciągle mieszając. Reakcję prowadzono w 25°C przez 35 minut. Rozpuszczalniki odparowano pod

zmniejszonym ciśnieniem z użyciem wyparki próżniowej uzyskując produkt końcowy. Wydajność reakcji wyniosła 99%. Strukturę produktu sprawdzono wykonując widmo protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego. Poniżej przedstawiono opis widma protonowego i węglowego:

$^1\text{H}$  NMR (DMSO)  $\delta$  [ppm] = 0,86 (t, 3H,  $J = 6,87$  Hz); 1,24 (s, 24H); 1,27 (s, 2H); 1,66 (s, 2H); 3,06 (s, 9H); 3,17 (s, 2H); 3,29 (m, 2H); 3,51 (s, 1H); 3,90 (m, 4H);  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO)  $\delta$  [ppm] = 175,3; 167,6; 162,6; 72,8; 69,3; 65,3; 64,5; 52,1; 31,4; 29,1; 28,8; 28,6; 25,8; 22,2; 13,9.

W celu sprawdzenia czystości wykonano analizę elementarną CHN. Uzyskano następujące wyniki:

Analiza elementarna CHN dla  $\text{C}_{25}\text{H}_{49}\text{NO}_6$  ( $M_{\text{mol}} = 459,36$  g/mol):

Wartości obliczone (%) C = 65,32; H = 10,75; N = 3,05.

Wartości zmierzone: (%) C = 65,04; H = 10,67; N = 3,41.

Maksimum absorpcji światła UV wystąpiło przy 269 nm.

### **Przykład 8.**

#### *Otrzymywanie askorbinianu oktadecylotrimetyloamoniowego*

W pierwszym etapie do 5,93 g (0,017 mola) chlorku oktadecylotrimetyloamoniowego rozpuszczonego w 25 cm<sup>3</sup> izopropanolu i dodano 0,95 g (0,017 mola) wodorotlenku potasu w celu przeprowadzenia reakcji wymiany anionu. Całość mieszano w temperaturze 30°C przez 60 minut na mieszadle magnetycznym. Następnie odsączono pod obniżonym ciśnieniem produkt uboczny. W drugim etapie do przesączonej mieszaniny poreakcyjnej małymi porcjami dodano 3,00 g (0,017 mola) kwasu askorbinowego rozpuszczonego w wodzie. Reakcję prowadzono w 20°C przez 20 minut. Rozpuszczalniki odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem z użyciem wyparki próżniowej uzyskując produkt końcowy. Wydajność reakcji wyniosła 99%. W celu sprawdzenia czystości wykonano analizę elementarną CHN. Uzyskano następujące wyniki:

Analiza elementarna CHN dla  $\text{C}_{27}\text{H}_{53}\text{NO}_6$  ( $M_{\text{mol}} = 487,72$  g/mol):

Wartości obliczone (%) C = 66,49; H = 10,95; N = 2,87.

Wartości zmierzone: (%) C = 66,13; H = 10,41; N = 2,63.

Maksimum absorpcji światła UV wystąpiło przy 265 nm.

### **Przykład 9.**

#### *Otrzymywanie askorbinianu dokozylotrimetyloamoniowego*

Do 3,51 g (0,011 mola) chlorku dokozylotrimetyloamoniowego rozpuszczonego w 30 cm<sup>3</sup> metanolu dodano 0,95 g (0,017 mola) wodorotlenku w celu wymiany anionu chlorkowego. Mieszaninę reakcyjną utrzymywano w temperaturze 50°C przez 20 godzin ciągle mieszając. Następnie wytrącony chlorek potasu, który jest w tej reakcji produktem ubocznym, odsączono z użyciem wyparki próżniowej. Następnie w celu zobojętnienia mieszaniny dodano 3,00 g (0,017 mola) kwasu askorbinowego. Reakcję prowadzono przez 30 minut w temperaturze 30°C przy ciągłym mieszaniu. Metanol odparowano za pomocą wyparki próżniowej w celu osuszenia produktu końcowego. Wydajność reakcji wyniosła 93%.

W celu sprawdzenia czystości wykonano analizę elementarną CHN. Uzyskano następujące wyniki:

Analiza elementarna CHN dla  $C_{31}H_{61}NO_6$  ( $M_{mol} = 543,83$  g/mol):

Wartości obliczone (%): C = 68,47; H = 11,31; N = 2,58.

Wartości zmierzone (%): C = 68,83; H = 11,09; N = 2,76.

Aktywność nowych deterentnych cieczy jonowych z anionem askorbinianowym ilustrują poniższe przykłady:

### Przykład 1.

Opłatek pszenny został nasączony askorbinianem dicocodimetyloamoniowym jako gotowym preparatem z [Arq2C][Asc]. Następnie użyto go w teście oceniającym działanie deterentne:

Szkodnik i jego stadium	ciecz jonowa	współczynnik względny	współczynnik absolutny	współczynnik sumaryczny	aktywność deterentna
chrząszcze wołka zbożowego	[Arq2C][Asc]	82,0	93,6	175,6	bardzo dobra
chrząszcze trojszyka ulca	[Arq2C][Asc]	71,6	94,6	166,2	bardzo dobra
larwy trojszyka ulca	[Arq2C][Asc]	59,6	100,0	159,6	bardzo dobra
larwy skórka zbożowego	[Arq2C][Asc]	71,4	68,4	139,7	dobra

### Przykład 2.

Roztwór przygotowano poprzez dodanie 1 g askorbinianu benzylodimetylo(uwodornionytalloy)amoniowego do 99 g etanolu. Układ mieszano przez 25 minut w temperaturze otoczenia, otrzymując gotowy preparat. Opłatek pszenny został nasączony otrzymanym preparatem z [BA][Asc]. Po odparowaniu rozpuszczalnika użyto go w teście oceniającym działanie deterentne:

Szkodnik i jego stadium	ciecz jonowa	współczynnik względny	współczynnik absolutny	współczynnik sumaryczny	aktywność deterentna
chrząszcze wołka zbożowego	[BA][Asc]	45,1	66,4	111,4	dobra
chrząszcze trojszyka ulca	[BA][Asc]	51,8	96,4	148,2	dobra
larwy trojszyka ulca	[BA][Asc]	50,7	93,8	144,5	dobra
larwy skórka zbożowego	[BA][Asc]	74,2	99,4	173,7	bardzo dobra

### Przykład 3.

Kolejno 0,5 g askorbinianu bis(hydroksyetylo)metylooleylamoniowego wprowadzono do naczynia zawierającego 99,5 cm<sup>3</sup> rozgrzanej do temperatury 40°C wody destylowanej. Całość mieszano przez 15 minut i po ostudzeniu do temperatury otoczenia otrzymano gotowy

preparat. Opłatek pszenny został nasączony otrzymanym preparatem z [EtqO12][Asc]. Po odparowaniu rozpuszczalnika użyto go w teście oceniającym działanie deterentne:

Szkodnik i jego stadium	ciecz jonowa	współczynnik względny	współczynnik absolutny	współczynnik sumaryczny	aktywność deterentna
chrząszcze wołka zbożowego	[EtqO12][Asc]	4,2	84,5	88,8	średnia
chrząszcze trojszyka ulca	[EtqO12][Asc]	19,1	86,5	105,6	dobra
larwy trojszyka ulca	[EtqO12][Asc]	49,3	94,7	144,0	dobra
larwy skórka zbożowego	[EtqO12][Asc]	51,1	88,9	140,0	dobra

#### Przykład 4.

Do naczynia zaopatrzonego w chłodnicę zwrotną wprowadzono 60 g metanolu. Następnie dodano 2,5 g askorbinianu didecyldimetyloamoniowego i całość mieszano energicznie przez 3 minuty, po czym dodano 37,5 g wody destylowanej, otrzymując gotowy preparat. Opłatek pszenny został nasączony otrzymanym preparatem z [DDA][Asc]. Po odparowaniu rozpuszczalników, opłatek użyto w teście oceniającym działanie deterentne:

Szkodnik i jego stadium	ciecz jonowa	współczynnik względny	współczynnik absolutny	współczynnik sumaryczny	aktywność deterentna
chrząszcze wołka zbożowego	[DDA][Asc]	80,3	100,0	180,3	bardzo dobra
chrząszcze trojszyka ulca	[DDA][Asc]	57,0	96,6	153,7	bardzo dobra
larwy trojszyka ulca	[DDA][Asc]	65,9	100,0	165,9	bardzo dobra
larwy skórka zbożowego	[DDA][Asc]	71,9	98,0	169,9	bardzo dobra

#### Przykład 5.

Do kolby wprowadzono 60 g etanolu. Następnie dodano 0,01 g askorbinianu dimetylodioktyloamoniowego i mieszano aż do rozpuszczenia związku, po czym dodano 39,99 g wody destylowanej, otrzymując gotowy preparat. Opłatek pszenny został nasączony otrzymanym preparatem z [DODMA][Asc]. Po odparowaniu obu rozpuszczalników użyto go w teście oceniającym działanie deterentne:

Szkodnik i jego stadium	ciecz jonowa	współczynnik względny	współczynnik absolutny	współczynnik sumaryczny	aktywność deterentna
chrząszcze wołka zbożowego	[DODMA][Asc]	78,2	100,0	178,2	bardzo dobra
chrząszcze trojszyka ulca	[DODMA][Asc]	70,4	100,0	170,4	bardzo dobra
larwy trojszyka ulca	[DODMA][Asc]	54,5	98,3	152,8	bardzo dobra
larwy skórka zbożowego	[DODMA][Asc]	60,3	94,6	154,8	bardzo dobra

### Przykład 6.

W celu przygotowania preparatu rozpuszczono 0,01 g askorbinianu tetradecylotrimetyloamoniowego w 99,99 g metanolu, po czym układ mieszano przez 10 minut otrzymując gotowy preparat. Opłatek pszenny został nasączony otrzymanym preparatem z [C<sub>14</sub>TMA][Asc]. Po odparowaniu rozpuszczalnika, opłatek użyto w teście oceniającym działanie deterentne:

Szkodnik i jego stadium	ciecz jonowa	współczynnik względny	współczynnik absolutny	współczynnik sumaryczny	aktywność deterentna
chrząszcze wołka zbożowego	[C <sub>14</sub> TMA][Asc]	15,8	90,3	106,0	dobra
chrząszcze trojszyka ulca	[C <sub>14</sub> TMA][Asc]	24,4	71,0	95,3	średnia
larwy trojszyka ulca	[C <sub>14</sub> TMA][Asc]	23,5	95,6	119,0	dobra
larwy skórka zbożowego	[C <sub>14</sub> TMA][Asc]	63,5	84,2	147,7	dobra

### Przykład 7.

Naważono 0,01 g askorbinianu heksadecylotrimetyloamoniowego, a następnie zalano związek 99,99 g etanolu i mieszano energicznie przez 10 minut aż do rozpuszczenia otrzymując gotowy preparat. Opłatek pszenny został nasączony otrzymanym preparatem z [C<sub>16</sub>TMA][Asc]. Po odparowaniu rozpuszczalnika, opłatek użyto w teście oceniającym działanie deterentne:

Szkodnik i jego stadium	ciecz jonowa	współczynnik względny	współczynnik absolutny	współczynnik sumaryczny	aktywność deterentna
chrząszcze wołka zbożowego	[C <sub>16</sub> TMA][Asc]	26,2	95,9	122,2	dobra
chrząszcze trojszyka ulca	[C <sub>16</sub> TMA][Asc]	44,0	76,7	120,8	dobra
larwy trojszyka ulca	[C <sub>16</sub> TMA][Asc]	52,0	94,8	146,8	dobra
larwy skórka zbożowego	[C <sub>16</sub> TMA][Asc]	68,2	78,6	146,8	dobra

### Przykład 8.

Aby przeprowadzić test aktywności deterentnej 0,5 g askorbinianu oktadecylotrimetyloamoniowego wprowadzono do naczynia zawierającego 99,5 cm<sup>3</sup> rozgrzanej do temperatury 40°C wody destylowanej. Całość mieszano przez 15 minut i po ostudzeniu do temperatury otoczenia otrzymano gotowy preparat. Opłatek pszenny został nasączony otrzymanym preparatem z [C<sub>18</sub>TMA][Asc]. Po odparowaniu rozpuszczalnika użyto go w teście oceniającym działanie deterentne:

Szkodnik i jego stadium	ciecz jonowa	współczynnik względny	współczynnik absolutny	współczynnik sumaryczny	aktywność deterentna
chrząszcze wołka zbożowego	[C <sub>18</sub> TMA][Asc]	40,5	81,0	121,6	dobra
chrząszcze trojszyka ulca	[C <sub>18</sub> TMA][Asc]	81,4	93,1	174,4	bardzo dobra
larwy trojszyka ulca	[C <sub>18</sub> TMA][Asc]	89,6	100,0	189,6	bardzo dobra
larwy skórka zbożowego	[C <sub>18</sub> TMA][Asc]	58,1	80,9	139,0	dobra

### Przykład 9.

W celu przygotowania preparatu rozpuszczono 0,01 g askorbinianu dokozylotrimetyloamoniowego w 99,99 g metanolu, po czym układ mieszano przez 10 minut otrzymując gotowy preparat. Opłatek pszenny został nasączony otrzymanym preparatem z [C<sub>22</sub>TMA][Asc]. Po odparowaniu rozpuszczalnika, opłatek użyto w teście oceniającym działanie deterentne:

Szkodnik i jego stadium	ciecz jonowa	współczynnik względny	współczynnik absolutny	współczynnik sumaryczny	aktywność deterentna
chrząszcze wołka zbożowego	[C <sub>22</sub> TMA][Asc]	24,4	71,7	96,1	średnia
chrząszcze trojszyka ulca	[C <sub>22</sub> TMA][Asc]	92,5	100,0	192,5	bardzo dobra
larwy trojszyka ulca	[C <sub>22</sub> TMA][Asc]	98,4	100,0	198,4	bardzo dobra
larwy skórka zbożowego	[C <sub>22</sub> TMA][Asc]	64,8	68,0	132,8	dobra

Barbara Urbanińska-Luczak  
  
rzecznik patentowy