

**Nowe amoniowe ciecze jonowe z kationem tetraalkiloamoniowym i anionem  
2-(2,4-dichlorofenoksy)propionianowym oraz sposób ich otrzymywania i zastosowanie  
jako herbicydy**

Przedmiotem wynalazku są nowe amoniowe ciecze jonowe z kationem tetraalkiloamoniowym i anionem 2-(2,4-dichlorofenoksy)propionianowym oraz sposób ich otrzymywania, mające zastosowanie jako herbicydy.

Cieczami jonowymi (*ang. Ionic Liquids*) nazywamy grupę związków organicznych posiadających budowę jonową, których temperaturę topnienia umownie nie jest wyższa niż temperatura wrzenia wody. Związki te posiadają w swojej strukturze atom centralny, na którym zlokalizowany jest ładunek. W przypadku amoniowych cieczy jonowych ładunek dodatni jest zlokalizowany na atomie azotu, który jest połączony z czterema podstawnikami węglowymi, do których możemy zaliczyć łańcuchy alkilowe, alkoksylalkilowe lub alkiloaromatyczne. Ładunek centralny kationu jest równoważony przez ujemny ładunek anionu. Kation wchodzący w skład cieczy jonowej jest najczęściej bardzo rozbudowany przestrzennie – wysoki stopień asymetrii kationu jest gwarantem uzyskania niskiej temperatury topnienia syntezowanego związku. Aniony wchodzące w skład cieczy jonowych mogą mieć charakter organiczny jak i nieorganiczny, dobór anionu będzie wpływał znacząco na właściwości związków.

Kwas 2-(2,4-dichlorofenoksy)propionianowy jest związkiem o aktywności herbicydowej z grupy fenoksykwasów zarejestrowany w roku 1961, na terenie Polski jego użytkowanie rozpoczęto w roku 1969. Oznaczany jest skrótowo jako 2,4-DP, dichloroprop, dichloroprop-p. Jest to herbicyd selektywny o działaniu układowym w zależności od formy użytkowej wnikał do rośliny poprzez korzenie lub liście. Wywołuje on deformację liści oraz

stopniowe hamowanie wzrostu rośliny, co jest spowodowane przez zakłócenie metabolizmu rośliny – to z kolei przekłada się na niszczenie rośliny. Herbicyd jest trudno rozpuszczalny w wodzie. Wykorzystuje się go w zwalczaniu chwastów jedno- oraz dwuliściennych dla przykładu można wymienić marunę bezwoną, przytulię czepną, niezapominajkę polną, rzepak, rdest.

Wprowadzenie do struktury cieczy jonowej anionu mającego charakter chwastobójczy daje nowe możliwości zastosowania związków jako herbicydy. Po raz pierwszy herbicydowe cieczy jonowe w literaturze pojawiły się w roku 2011 w publikacji J. Pernak, A. Syguda, D. Janiszewska, K. Materna, T. Praczyk, *Tetrahedron* 2011, 67, 4838-4844. Ze względu na ogromny potencjał aplikacyjny przeprowadza się intensywne badania nad możliwościami nowej grupy związków, świadczą o tym licznie pojawiające się publikacje:

T. Praczyk, P. Kardasz, E. Jakubiak, A. Syguda, K. Materna, J. Pernak, *Weed Sci.* 2012, 60, 189-192; J. Pernak, A. Syguda, K. Materna, E. Janus, P. Kardasz, T. Praczyk, *Tetrahedron* 2012, 68, 4267-4273; J. Pernak, M. Niemczak, K. Zakrocka, T. Praczyk, *Tetrahedron* 2013, 69, 8132-8136; J. Pernak, M. Niemczak, K. Materna, K. Marcinkowska, T. Praczyk, *Tetrahedron* 2013, 69, 4665-4669, G. Ding, Y. Liu, B. Wang, D. Punyapitak, M. Guo, Y. Duan, J. Li, Y. Cao, *New J. Chem.* 2014, 38, 5590-5596, M. Niemczak, R. Giszter, K. Czerniak, K. Marcinkowska, F. Walkiewicz, *RSC Advances*, 2015, 5, 15487-15493; J. Pernak, M. Niemczak, J. L. Shamshina, G. Gurau, G. Głowacki, T. Praczyk, K. Marcinkowska and R. D. Rogers, *J. Agric. Food Chem.*, 2015, 63, 3357-3366; J. Pernak, M. Niemczak, K. Materna, K. Żelechowski, K. Marcinkowska, T. Praczyk. *RSC Advances*, 2016, 6, 7330-7338.

oraz patenty:

J. Pernak, J. Shamshina, T. Praczyk, A. Syguda, J. Dominika, M. Smiglak, G. Gurau, D. T. Dały, R. D. Rogers, WO 2012006313 A2; J. Pernak, T. Praczyk, A. Syguda, PL 215636 B1; J. Pernak, T. Praczyk, A. Syguda, M. Urbanek, W. Warchoń, B. Loryś, Leżajsk, J. Peć, Nowa Sarzyna, A. Szałajewicz, PL 211855 B1; J. Pernak, A. Syguda, M. Kukuć, PL 218145 B1; J. Pernak, A. Syguda, M. Kukuć, PL 218425 B1; J. Pernak, M. Niemczak, S. Giertych, PL 218453 B1, J. Pernak, M. Niemczak, S. Giertych, R. Giszter, T. Praczyk, PL 218454 B1, J. Pernak, M. Niemczak, S. Giertych, PL 218511 B1.

Jako przykładowe ciecze jonowe zawierające kation tetraalkiloamoniowy i anion 2-(2,4-dichlorofenoksy)propionianowy możemy wymienić:

- 2-(2,4-dichlorofenoksy)propionian dimetylodii(uwodorniony tallow)amoniowy
- 2-(2,4-dichlorofenoksy)propionian bis(2-hydroksyetylo)metylooleylamoniowy
- 2-(2,4-dichlorofenoksy)propionian benzylodimetylo(uwodorniony tallow)amoniowy
- 2-(2,4-dichlorofenoksy)propionian 2-hydroksyetylotrimetyloamoniowy
- 2-(2,4-dichlorofenoksy)propionian didecylotrimetyloamoniowy
- 2-(2,4-dichlorofenoksy)propionian tetradecylotrimetyloamoniowy
- 2-(2,4-dichlorofenoksy)propionian 2-chloroetylotrimetyloamoniowy
- 2-(2,4-dichlorofenoksy)propionian tetrabutylamoniowy
- 2-(2,4-dichlorofenoksy)propionian oktadecylotrimetyloamoniowy
- 2-(2,4-dichlorofenoksy)propionian dodecylotrimetyloamoniowy

Użyte w patencie nazwy podstawników „uwodorniony tallow” oraz „oleyl” oznaczają:

- uwodorniony tallow - oznacza mieszaninę grup alkilowych nasyconych zawierającą dwanaście atomów węgla (1%), czternaście atomów węgla (4%), szesnaście atomów węgla (31%) oraz osiemnaście atomów węgla (64%).
- oleyl - oznacza mieszaninę podstawników nienasyconych zawierającą: dwanaście atomów węgla (5%), czternaście atomów węgla (1%), szesnaście atomów węgla (14%) oraz osiemnaście atomów węgla (80%).

Istotą wynalazku są Nowe amoniowe ciecze jonowe z kationem tetraalkiloamoniowym i anionem 2-(2,4-dichlorofenoksy)propionianowym o wzorze ogólnym 1, w których R<sup>1</sup> oznacza podstawnik z grupy metyl, lub butyl; R<sup>2</sup> oznacza podstawnik z grupy metyl, lub butyl, lub 2-hydroksyetyl, lub 2-chloroetyl; R<sup>3</sup> oznacza podstawnik z grupy: uwodorniony tallow, lub metyl, lub 2-hydroksyetyl, lub benzyl, lub decyl, lub butyl; R<sup>4</sup> oznacza podstawnik z grupy uwodorniony tallow, lub dodecyl, lub oleyl, lub decyl, lub tetradecyl, lub oktadecyl, lub butyl, lub metyl.

Sposób ich otrzymywania polega na tym, że halogenek tetraalkiloamoniowy w którym R<sup>1</sup> oznacza podstawnik z grupy metyl, lub butyl; R<sup>2</sup> oznacza podstawnik z grupy metyl, lub butyl, lub 2-hydroksyetyl, lub 2-chloroetyl; R<sup>3</sup> oznacza podstawnik z grupy: uwodorniony tallow, lub metyl, lub 2-hydroksyetyl, lub benzyl, lub decyl, lub butyl; R<sup>4</sup> oznacza podstawnik

z grupy uwodorniony tallow, lub dodecyl, lub oleyl, lub decyl, lub tetradecyl, lub oktadecyl, lub butyl, lub metyl, poddaje się reakcji wymiany anionu z roztworem wodorotlenku potasu, lub sodu, lub litu, w stosunku molowym od 1:0,95 do 1:1,05, korzystnie 1:1, w środowisku rozpuszczalnika organicznego z grupy: metanol; etanol; izopropanol; acetonitryl, korzystnie w metanolu, w temperaturze otoczenia przez okres korzystnie 5-10 minut, po czym usuwa się wytrącony osad nieorganiczny, dalej zubożniania powstały wodorotlenek tetraalkiloamoniowy kwasem 2-(2,4-dichlorofenoksy)propionowego w stosunku molowym od 0,95 do 1,05, korzystnie 1:1, a następnie odparowuje się rozpuszczalnik, a produkt suszy się w temperaturze korzystnie 60°C, pod obniżonym ciśnieniem.

Drugi sposób otrzymywania polega na tym, że halogenek tetraalkiloamoniowy w którym R<sup>1</sup> oznacza podstawnik z grupy metyl, lub butyl; R<sup>2</sup> oznacza podstawnik z grupy metyl, lub butyl, lub 2-hydroksyetyl, lub 2-chloroetyl; R<sup>3</sup> oznacza podstawnik z grupy: uwodorniony tallow, lub metyl, lub 2-hydroksyetyl, lub benzyl, lub decyl, lub butyl; R<sup>4</sup> oznacza podstawnik z grupy uwodorniony tallow, lub dodecyl, lub oleyl, lub decyl, lub tetradecyl, lub oktadecyl, lub butyl, lub metyl; poddaje się reakcji wymiany anionu z solą sodową, lub potasową, lub litową kwasu 2-(2,4-dichlorofenoksy)propionowego, w stosunku molowym 1:0,95 do 1:1,05, korzystnie 1:1, w czasie korzystnie 10 minut, w środowisku rozpuszczalnika organicznego z grupy: metanol; etanol; izopropanol; acetonitryl, korzystnie w metanolu, po czym odsącza się powstały osad nieorganiczny, z przesączu usuwa się rozpuszczalnik, a produkt suszy się w temperaturze korzystnie 60°C po obniżonym ciśnieniem.

Kolejny sposób otrzymywania polega na tym, że halogenek tetraalkiloamoniowy w którym R<sup>1</sup> oznacza podstawnik z grupy metyl, lub butyl; R<sup>2</sup> oznacza podstawnik z grupy metyl, lub butyl, lub 2-hydroksyetyl; R<sup>3</sup> oznacza podstawnik z grupy: uwodorniony tallow, lub metyl, lub 2-hydroksyetyl, lub benzyl, lub decyl, lub butyl; R<sup>4</sup> oznacza podstawnik z grupy uwodorniony tallow, lub dodecyl, lub oleyl, lub decyl, lub tetradecyl, lub oktadecyl, lub butyl, lub metyl; poddaje się reakcji wymiany anionu solą z kwasu 2-(2,4-dichlorofenoksy)propionowego w wodzie w stosunku molowym od 0,9 do 1,05, korzystnie 1:1, w czasie korzystnie 10 minut, po czym produkt reakcji wydziela się z warstwy wodnej techniką ekstrakcji dwufazowej za pomocą rozpuszczalnika organicznego z grupy:

chloroform, dichlorometan, toluen, octan etylu, heksan, po czym oddziela się fazę organiczną, rozpuszczalnik usuwa, a pozostałość będącą produktem suszy.

Zastosowanie nowych amoniowych cieczy jonowych z kationem tetraalkiloamoniowym i anionem 2-(2,4-dichlorofenoksy)propionianowym jako herbicydy.

Korzystnym jest, gdy ciecze jonowe stosuje się w postaci czystej.

Także korzystnym jest, gdy ciecze jonowe stosuje się w postaci roztworu w dawce substancji aktywnej korzystnie 267g/ha.

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

- opracowano efektywne metody otrzymywania amoniowych cieczy jonowych z anionem 2-(2,4-dichlorofenoksy)propionianowym,
- wydajność reakcji otrzymywania nowych związków mieści się w zakresie od 90 do 97%,
- syntezowane związki charakteryzują się właściwościami herbicydowymi,
- właściwości herbicydowe są regulowane poprzez dobór odpowiedniej kombinacji kation-anion,
- związki zawierający kationy z grupy: dimetylodii(uwodorniony tallow)amoniowy, bis(2-hydroksyetylo)metylooleylamoniowy, benzyldimetylo(uwodorniony tallow)amoniowy, 2-chloroetylotrimetyloamoniowy, dodecylotrimetyloamoniowy, tetradecylotrimetyloamoniowy, oktadecylotrimetyloamoniowysą cieczami w temperaturze pokojowej, co pozwala zaliczyć związki do niskotemperaturowych cieczy jonowych,
- otrzymane związki są dobrze rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych.
- Związki zawierające kationy tetrabutylamoniowy, 2-hydroksyetylotrimetyloamoniowy, 2-chloroetylotrimetyloamoniowy wykazują wysoką rozpuszczalność w wodzie,
- truktury otrzymanych związków zostały potwierdzone analizą widm spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego oraz analizą elementarną.

Wynalazek ilustrują poniższe przykłady:

### **Przykład 1.**

*Otrzymywanie 2-(2,4-dichlorofenoksy)propionianu dimetylo-di(uwodorniony tallow)amoniowego.*

Do kolby o pojemności 100 cm<sup>3</sup> wprowadzono 7,07 g (0,01 mola) chlorku dimetylo-di(uwodorniony tallow)amoniowego o czystości 76%, 20 cm<sup>3</sup> metanolu oraz dipol magnetyczny. Kolbę z zawartością umieszczono na mieszadle i pozostawiono do wytworzenia jednorodnej mieszaniny. Następnie dodano 10 cm<sup>3</sup> metanolowego roztworu zawierającego 0,4 g (0,01 mola) wodorotlenku sodu. Stosunek substratów wyniósł 1:1 (chlorek dimetylo-di(uwodorniony tallow)amoniowy : wodorotlenek sodu). Po upływie 5 minut kolbę umieszczono w temperaturze otoczenia, na okres 60 minut, po czym osad odsączono. Przesącz umieszczono w kolbie w celu jego zobojętnienia dodano stechiometryczną ilość kwasu (2,4-dichlorofenoksy)propionowego. Po osiągnięciu odczynu obojętnego odparowano rozpuszczalnik, a zawartość suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 60 °C przez 24 godziny. Wydajność procesu wyniosła 93%.

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

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ [ppm] = 0,85 (6H, t, *J* = 7,0 Hz); 1,17 (4H, s); 1,24 (52H, s); 1,37 (4H, d, *J* = 5,0 Hz); 1,61 (3H, s); 2,99 (5H, s); 3,04 (1H, s); 3,10 (1H, s); 3,17 (6H, s); 4,20 (2H, d, *J* = 7,0 Hz); 6,81 (1H, d, *J* = 9,0 Hz); 7,21 (1H, m); 7,42 (1H, d, *J* = 4,0 Hz); <sup>13</sup>C NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ [ppm] = 13,9; 19,1; 21,6; 22,1; 25,7; 28,4; 28,7; 29,1; 32,3; 48,6; 76,9; 115,4; 121,6; 122,5; 127,4; 128,5; 153,7; 171,8.

Miareczkowanie dwufazowe przeprowadzone według normy PN-EN ISO 2871-1:2000 wykazało zawartość substancji kationowo czynnej na poziomie 95%.

### **Przykład 2.**

*Otrzymywanie 2-(2,4-dichlorofenoksy)propionianu bis(2-hydroksyetylo)oleylmetyloamoniowego.*

W kolbie umieszczono 5,23 g (0,013 mola) chlorku bis(2-hydroksyetylo)metylooleylamoniowego o czystości 80,2% rozpuszczonego w 20 cm<sup>3</sup>

izopropanolu. Kolejno do kolby wprowadzono 3,51 g (0,014 mola) soli sodowej kwasu 2-(2,4-dichlorofenoksy)propionowego i pozostawiono na mieszadle przez 10 minut. Stosunek substratów wynosił 1:1,05 (chlorek bis(2-hydroksyetylo)metylooleylamoniowy : 2-(2,4-dichlorofenoksy)propionian sodu). Po upływie tego czasu odparowano rozpuszczalnik, pozostałość rozpuszczono w chloroformie i przeprowadzono ekstrakcję w układzie woda-chloroform w celu usunięcia produktu ubocznego. Fazę organiczną umieszczono w kolbie, po czym odparowano rozpuszczalnik za pomocą wyparki próżniowej. Kolejno umieszczono kolbę z zawartością w suszarce próżniowej w temperaturze 60 °C na okres 24 godzin. Wydajność syntezy wynosiła 97%.

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

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  [ppm] = 0,80 (3H, t,  $J$  = 7,0 Hz); 1,00 (1H, d,  $J$  = 8,0 Hz); 1,18 (20H, s); 1,36 (3H, d,  $J$  = 5,0 Hz); 1,59 (2H, s); 1,92 (3H, d,  $J$  = 5,0 Hz); 3,03 (3H, s); 3,30 (2H, t,  $J$  = 9,0 Hz); 3,39 (8H, s); 3,76 (4H, t,  $J$  = 5,0 Hz); 4,24 (1H, m); 5,27 (1H, t,  $J$  = 4,0 Hz); 6,16 (1H, s); 6,77 (1H, t,  $J$  = 9,0 Hz); 7,19 (1H, m); 7,37 (1H, t,  $J$  = 3,0 Hz);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  [ppm] = 13,9; 19,1; 21,6; 22,1; 25,5; 25,9; 26,6; 28,6; 29,1; 32,3; 32,0; 49,0; 54,7; 62,0; 62,4; 63,3; 76,5; 115,2; 121,8; 122,9; 127,5; 128,7; 129,6; 130,0; 153,6; 173,0.

Dla próbki produktu przeprowadzono miareczkowanie dwufazowe według normy PN-EN ISO 2871-1:2000 które wykazało zawartość substancji kationowo czynnej na poziomie 96%.

### **Przykład 3.**

*Otrzymywanie 2-(2,4-dichlorofenoksy)propionianu benzyłodimetylo(uwodorniony tallow)amoniowego.*

Do kolby wprowadzono 5,07 g (0,017 mola) chlorku benzyłodimetylo(uwodorniony tallow)amoniowego czystości 98% oraz 25 cm<sup>3</sup> metanolu. Kolbę wraz z zawartością mieszano, a następnie wprowadzono metanolewy roztworu wodorotlenku potasu zawierający 1,14 g (0,018 mola) substancji o czystości 85%. Stosunek substratów wynosił 1:1,05 (chlorek benzyłodimetylo(uwodorniony tallow)amoniowy : wodorotlenek sodu). Po upływie 5 minut kolbę wraz z zawartością umieszczono w otoczenia na czas 15 minut, odsączono wytrącony osad. Do przesączu wkroplono metanolewy roztwór kwasu

2-(2,4-dichlorofenoksy)propionowego do całkowitego zobojętnienia obecnych jonów hydroksylowych. Po osiągnięciu odczynu obojętnego odparowano metanol oraz powstałą w wyniku reakcji wodę za pomocą wyparki próżniowej. Następnie produkt umieszczono w suszarce próżniowej w temperaturze 60 °C na okres 24 godzin. Wydajność syntezy osiągnęła wartość 94%.

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  [ppm] = 0,86 (3H, t,  $J$  = 5,4 Hz); 1,25 (26H, s); 1,43 (3H, d,  $J$  = 5,7 Hz); 1,75 (2H, s); 2,96 (6H, s); 3,26 (2H, m); 4,32 (1H, m); 4,59 (2H, s); 6,88 (1H, d,  $J$  = 8,5 Hz); 7,20 (1H, m); 7,40 (1H, d,  $J$  = 3,8 Hz); 7,48 (1H, s); 7,50 (1H, s); 7,53 (1H, s); 7,55 (1H, s); 7,57 (1H, s);  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  [ppm] = 13,9; 19,1; 21,9; 22,1; 25,9; 28,4; 28,8; 28,9; 29,1; 31,4; 48,9; 63,3; 66,0; 76,6; 115,3; 121,7; 122,8; 127,4; 128,3; 128,6; 128,8; 130,1; 133,0; 153,6; 172,3.

Miareczkowanie dwufazowe przeprowadzone według normy PN-EN ISO 2871-1:2000 wykazało zawartość substancji kationowo czynnej na poziomie 96%.

#### **Przykład 4.**

*Otrzymywanie 2-(2,4-dichlorofenoksy)propionianu 2-hydroksyetylotrimetyloamoniowego.*

W kolbie umieszczono 2,12 g (0,015 mola) chlorku 2-hydroksyetylotrimetyloamoniowego o czystości 98% oraz 15 cm<sup>3</sup> izopropanolu. Kolbę intensywnie mieszano do powstania jednorodnego roztworu. Kolejno wprowadzono do kolby 4,10 g (0,015 mola) potasowej soli kwasu 2-(2,4-dichlorofenoksy)propionianowego i pozostawiono na 15 minut mieszając. Po upływie tego czasu kolbę z zawartością umieszczono w otoczenia na 30 minut. Po tym czasie odsączono wytrącony osad. Następnie odparowano rozpuszczalnik za pomocą wyparki próżniowej. Kolejno umieszczono kolbę z zawartością w suszarce próżniowej ogrzanej do temperatury 60 °C na czas 48 godzin. Uzyskano 95% wydajność syntezy, otrzymując 4,81 g związku.

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  [ppm] = 1,44 (3H, d,  $J$  = 7,0Hz); 3,13 (9H, s); 3,43 (2H, t,  $J$  = 4,4Hz); 3,83 (2H, s); 4,30 (1H, m); 6,85 (1H, d,  $J$  = 9,2Hz); 7,27 (1H, m); 7,46 (1H, d,  $J$  = 3,6Hz);  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  [ppm] = 19,1; 53,0; 55,0; 67,1; 76,5; 115,2; 121,7; 122,9; 127,5; 128,7; 153,5; 172,8.

Analiza elementarna dla  $C_{14}H_{21}Cl_2NO_4$ : wartości obliczone: C 49,72%; H 6,26%; N 4,14%;  
wartości zmierzone: C 49,64%; H 6,42%; N 4,03%

#### Przykład 5.

*Otrzymywanie 2-(2,4-dichlorofenoksy)propionianu didecyldimetyloamoniowego.*

Do kolby wprowadzono 5,43 g (0,015 mola) czystego chlorku didecyldimetyloamoniowego, który rozpuszczono w 25 cm<sup>3</sup> metanolu. Następnie do kolby wprowadzono wcześniej przygotowany roztwór zawierający 0,97 g (0,015 mola) wodorotlenku potasu o czystości 85%, rozpuszczonego w 15 cm<sup>3</sup> alkoholu metylowego. Kolbę umieszczono na okres 20 minut w temperaturze otoczenia, po czym odsączono wytrącony nieorganiczny produkt uboczny. Przesącz zobojętniono metanolem roztworem kwasu 2-(2,4-dichlorofenoksy)propionowego, po czym za pomocą wyparki próżniowej usunięto rozpuszczalnik. Produkt reakcji suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 60 °C przez okres 24 godzin. Wydajność syntezy wynosiła 89%.

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

$^1H$  NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  [ppm] = 0,86 (6H, t,  $J$  = 7,6 Hz); 1,25 (28H, s); 1,40 (4H, d,  $J$  = 6,8 Hz); 1,61 (3H, s); 3,00 (6H, d,  $J$  = 19,9 Hz); 3,23 (4H, m); 4,22 (1H, m); 6,85 (1H, d,  $J$  = 8,9 Hz); 7,21 (1H, m); 7,41 (1H, d,  $J$  = 3,4 Hz);  $^{13}C$  NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  [ppm] = 13,9; 19,4; 21,7; 22,0; 22,1; 25,8; 28,4; 28,5; 28,7; 28,9; 28,9; 29,0; 31,2; 31,3; 49,9; 62,7; 76,9; 115,4; 121,6; 122,6; 127,4; 128,5; 153,7; 171,9.

Analiza elementarna dla  $C_{31}H_{55}Cl_2NO_3$ : wartości obliczone: C 66,41%; H 9,89%; N 2,50%;  
wartości zmierzone: C 66,85%; H 9,39%; N 2,82%

W celu określenia czystości związku przeprowadzono miareczkowanie dwufazowe według normy PN-EN ISO 2871-1:2000 które wykazało zawartość substancji kationowo czynnej na poziomie 98%.

#### Przykład 6.

*Otrzymywanie 2-(2,4-dichlorofenoksy)propionianu tetradecylotrimetyloamoniowego.*

W kolbie umieszczono 4,76 g (0,016 mola) bromku tetradecylotrimetyloamoniowego o czystości 98% oraz 20 cm<sup>3</sup> acetonitrylu. Następnie wprowadzono 0,4 g (0,016 mola) wodorotlenku litu o czystości 98%. Zawartość kolby mieszano przez okres 5 minut. Następnie kolbę ochłodzono i odsączono wytrącony osad bromku litu, po czym dodano stechiometryczną ilość kwasu 2-(2,4-dichlorofenoksy)-propionowego. Po osiągnięciu odczynu obojętnego odparowano rozpuszczalnik za pomocą wyparki próżniowej, po czym kolbę wraz z zawartością umieszczono w suszarce próżniowej w temperaturze 60 °C na okres 24 godzin. Wydajność reakcji wyniosła 93%.

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ [ppm] = 0,85 (3H, t, *J* = 5,2 Hz); 1,23 (22H, s); 1,43 (3H, d, *J* = 5,8 Hz); 1,64 (2H, s); 2,08 (1H, s); 3,05 (9H, s); 3,28 (2H, m); 6,88 (1H, d, *J* = 9,4 Hz); 7,21 (1H, m); 7,43 (1H, d, *J* = 2,9 Hz); <sup>13</sup>C NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ [ppm] = 13,9; 18,9; 22,1; 28,6; 28,7; 28,9; 29,0; 29,01; 31,3; 52,0; 65,1; 76,1; 115,3; 121,8; 123,0; 127,4; 128,7; 153,4; 172,4.

Analiza elementarna dla C<sub>26</sub>H<sub>45</sub>NCl<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>: wartości obliczone: C 63,66%; H 9,25%; N 2,86%; wartości zmierzone: C 63,94%; H 9,01%; N 2,49%.

W celu określenia czystości związku przeprowadzono miareczkowanie dwufazowe według normy PN-EN ISO 2871-1:2000 które wykazało zawartość substancji kationowo czynnej na poziomie 99%.

#### **Przykład 7.**

*Otrzymywanie 2-(2,4-dichlorofenoksy)propionianu tetrabutylamoniowego.*

Do reaktora wprowadzono 20 cm<sup>3</sup> alkoholu etylowego, dipol magnetyczny oraz 5,75 g (0,0175 mola) bromku tetrabutylamoniowego. Kolbę z zawartością ustawiono na mieszadle magnetycznym. Po całkowitym rozpuszczeniu związku do kolby wprowadzono 1,13 g (0,0175 mola) wodorotlenku potasu o czystości 85%. Następnie odsączono wytrącony osad, a otrzymany przesącz zobojętniono etanolowym roztworem kwasu 2-(2,4-dichlorofenoksy)propionowego. Następnie odparowano rozpuszczalnik, a produkt suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 60°C. Wydajność syntezy wynosiła 92%.

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ [ppm] = 0,93 (12H, m); 1,32 (8H, m); 1,41 (3H, d, *J* = 6,6 Hz); 1,57 (8H, m); 3,17 (8H, s); 4,24 (1H, s); 6,86 (1H, d, *J* = 9,4 Hz); 7,21 (1H, m); 7,42 (1H, d, *J* = 2,2 Hz);

$^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  [ppm] = 13,0; 18,6; 18,8; 22,6; 57,1; 76,4; 115,0; 121,2; 122,1; 126,9; 128,1; 153,25; 171,6.

Analiza elementarna dla  $\text{C}_{25}\text{H}_{43}\text{NCl}_2\text{NO}_3$ : wartości obliczone: C 63,01%; H 9,10%; N 2,94%;  
wartości zmierzone: C 63,35%; H 8,79%; N 2,64%.

#### **Przykład 8.**

*Otrzymywanie 2-(2,4-dichlorofenoksy)propionianu oktadecylotrimetyloamoniowego.*

Do kolby wprowadzono 5,50 g (0,015 mola) chlorku oktadecylotrimetyloamoniowego i 15 cm<sup>3</sup> acetonu. Kolbę wraz z zawartością umieszczono na mieszadle i pozostawiono do całkowitego rozpuszczenia substancji. Następnie wprowadzono 0,97 g (0,015 mola) wodorotlenku potasu o czystości 85%. Po upływie 5 minut odsączono wytrącony osad, a do przesączu dodano acetonowy roztwór kwasu 2-(2,4-dichlorofenoksy)propionowego do uzyskania odczynu obojętnego. Następnie odparowano rozpuszczalnik, a produkt reakcji suszono w suszarce próżniowej przez okres 24 godzin.

Analiza elementarna dla  $\text{C}_{30}\text{H}_{53}\text{NCl}_2\text{NO}_3$ : wartości obliczone: C 65,92%; H 9,77%; N 2,56%;  
wartości zmierzone: C 65,61%; H 9,94%; N 2,98%.

W celu określenia czystości związku przeprowadzono miareczkowanie dwufazowe według normy PN-EN ISO 2871-1:2000 które wykazało zawartość substancji kationowo czynnej na poziomie 95%.

#### **Przykład 9.**

*Otrzymywanie 2-(2,4-dichlorofenoksy)propionianu dodecylotrimetyloamoniowego.*

W kolbie umieszczono 5,06 g (0,02 mola) wodorotlenku dodecylotrimetyloamoniowego, 20 cm<sup>3</sup> wody i dipol magnetyczny. Kolbę z zawartością umieszczono na mieszadle magnetycznym i pozostawiono do całkowitego rozpuszczenia soli amoniowej. Następnie dodano stechiometryczną kwasu 2-(2,4-dichlorofenoksy)propionowego w celu przeprowadzenia reakcji zobojętniania. Produkt reakcji wydzielono techniką ekstrakcji dwufazowej za pomocą dichlorometanu, a oddzieloną fazę organiczną przemyto 5-krotnie wodą w celu usunięcia produktu ubocznego. Następnie rozpuszczalnik organiczny dokładnie odparowano, a produkt reakcji suszono w suszarce próżniowej przez 24 godziny. Otrzymano 95% wydajność syntezy.

Analiza elementarna dla  $C_{24}H_{41}NCl_2NO_3$ : wartości obliczone: C 62,33%; H 8,94%; N 3,03%; wartości zmierzone: C 62,70%; H 8,62%; N 3,66%.

Przeprowadzono miareczkowanie dwufazowe według normy PN-EN ISO 2871-1:2000 wykazało zawartość substancji kationowo czynnej na poziomie 94%.

*Zastosowanie nowych amoniowych cieczy jonowych z kationem tetraalkiloamoniowym i anionem 2-(2,4-dichlorofenoksy)propionianowym jako herbicydów, badania aktywności chwastobójczej w warunkach szklarniowych.*

Biologiczną aktywność nowych herbicydowych cieczy jonowych potwierdzono w badaniach szklarniowych przeprowadzonych na dwóch gatunkach roślin (komosa biała, chaber bławatek). Nasiona zostały wysiane w doniczkach wypełnionych podłożem do uprawy roślin i umieszczono w szklarni w temperaturze 20 °C ( $\pm 2$ ). Rośliny były oświetlane przez 16 godzin na dobę, w wilgotności wynoszącej 60%. Po wytworzeniu 2 liści dokonano przerywki, pozostawiając po 4 rośliny w każdej doniczce. Otrzymane związki rozpuszczono w mieszaninie wody i etanolu (1:1) i zastosowano w dawce odpowiadającej 266,7 g 2,4-DP na 1 ha. Herbicyd standardowy zastosowano w dawce odpowiadającej 400 g substancji czynnej na 1 ha. Zabieg wykonano, gdy rośliny były w fazie 4 liści właściwych za pomocą opryskiwacza kabinowego wyposażonego w rozpylacz TeeJet 1102. Ciśnienie cieczy w rozpylaczu wynosiło 0,2 MPa, a wydatek cieczy - 200 litrów w przeliczeniu na 1 ha. Rozpylacz opryskiwacza przemieszczał się nad roślinami na wysokości 40 cm od ich wierzchołków, ze stałą prędkością 3,1 m/s. Rośliny kontrolne opryskiwano mieszaniną wody i etanolu (1:1). Badanie wykonano w układzie całkowicie losowym w 4 powtórzeniach. Po zabiegu rośliny ponownie umieszczono w szklarni o tych samych warunkach środowiskowych, jak wyżej opisane.

Efekty działania badanych związków oceniano metodą wizualną porównując stan roślin opryskiwanych herbicydami oraz roślin kontrolnych. Skuteczność działania badanych związków wyrażono w procentach, gdzie 100% oznacza całkowite zniszczenie roślin, a 0% oznacza brak działania herbicydowego, wyniki doświadczenia przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Związek	Napięcie powierzchniowe cieczy użytkowych [mN/m]	Kąt zwilżania [°]	Komosa biała	Chaber bławatek
			zniszczenie roślin (%)	
1	28,52	43,3	80	50
2	29,11	63,2	80	80
3	28,91	48,2	82	55
4	28,40	63,4	80	77
5	27,13	48,1	80	80
6	28,61	56,8	80	80
8	29,24	61,0	80	45
9	28,66	52,2	80	85
10	28,02	51,5	80	88
Herbicyd standardowy	34,15	65,7	77	95

Wszystkie badane związki wykazały aktywność biologiczną. Zastosowana niższa dawka substancji aktywnej w przeliczeniu na hektar, w przypadku części cieczy jonowych okazała się wystarczająca do efektywnej redukcji zachwaszczenia. Tak duże zmniejszenie dawki substancji aktywnej skutkuje szeregiem korzyści ekologicznych, takich jak zmniejszenie ryzyka skażenia gleby oraz wód gruntowych w wyniku akumulacji preparatu w środowisku. Związki przebadano także określając ich właściwości powierzchniowe. Wykorzystano analizator kształtu kropli DSA 100E firmy Krüss. Roztwory wodno-metanolowe otrzymanych związków wykazały niższe napięcie powierzchniowe niż herbicyd standardowy, którym był Aminopielik Standard 600 SL. Obniżenie napięcia powierzchniowego poskutkowało również zmniejszeniem wartości kąta zwilżania, co w przypadku komosy białej mogło mieć wpływ na uzyskanie lepszych wyników aktywności chwastobójczej, poprzez większą powierzchnię przenikania substancji aktywnej przez liść.

Wyniki badań prezentują, że herbicydowe cieczy jonowe wykazują zbliżoną lub wyższą aktywność biologiczną niż komercyjne preparaty. Wykorzystanie długiego podstawnika alkiilowego znacznie zmniejsza mobilność związków w glebie. Jednocześnie podczas zabiegów dolistnych obserwuje się obniżone napięcie powierzchniowe roztworów, przez co zwilżalność liści chwastów jest o wiele lepsza. Należy również zwrócić uwagę na

niemierzalnie niską lotność charakteryzującą ciecze jonowe. W efekcie nie stwarzają one zagrożenia związanego z przemieszczaniem się preparatu i uszkodzeniami sąsiadujących upraw.

REKTOR  
POLITECHNIKI POZNAŃSKIEJ

*prof. dr hab. inż. Tomasz Łodygowski*