

Protonowe ciecze jonowe zawierające herbicydowe fenoksykwasy oraz hydroksyloaminę lub jej pochodne, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako herbicydy

Przedmiotem wynalazku są protonowe ciecze jonowe zawierające herbicydowe fenoksykwasy oraz hydroksyloaminę lub jej pochodne, sposób ich otrzymywania oraz zastosowanie jako herbicydy.

Herbicydy są klasą środków ochrony roślin, które wykazują aktywność biologiczną wobec roślinności niepożądaną w uprawach. Nieregulowana obecność chwastów na polach uprawnych skutkuje znacznym obniżeniem plonów, większym niż w przypadku działalności szkodliwych owadów lub chorób wywoływanych przez grzyby, co opisano w pracy E.-C. Oerke, J. Agric. Sci., 2006, 144, 31–43. Chwasty sprawiają także trudności przy zbiorze plonu oraz przy oczyszczaniu ziarna. Jedyną korzystną ekonomicznie metodą zwalczania roślin niepożądanych jest stosowanie herbicydów o selektywnym mechanizmie działania, które nie są toksyczne dla roślin uprawnych. Przykładowymi związkami chemicznymi o selektywnym działaniu herbicydowym są fenoksykwasy, z których najpopularniejsze są kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy (2,4-D) oraz kwas 4-chloro-2-metylofenoksyoctowy (MCPA). Związki te są stosowane jako herbicydy od pierwszej połowy XX wieku, dowiedziono ponadto, że są one biodegradowalne i relatywnie nietoksyczne wobec organizmów wyższych. Kwasy te najczęściej są używane w postaci soli alkalicznych, np. sodowych lub potasowych, oraz w postaci estrów. Formy te charakteryzują się wysoką lotnością, co może skutkować niszczeniem wrażliwej roślinności na sąsiednich uprawach.

Celem ograniczenia zużycia fenoksykwasów oraz zniwelowania lotności ich form użytkowych opracowano nową postać herbicydów – herbicydowe ciecze jonowe. Są to związki o budowie jonowej, które posiadają temperaturę topnienia poniżej 100°C, oraz w których przynajmniej jeden z jonów wykazuje aktywność herbicydową. Znane są ciecze jonowe z anionem MCPA oraz 2,4-D. Użycie tychże herbicydów w formie cieczy jonowej

skutkowało zwiększeniem aktywności preparatu, co warunkuje możliwość obniżenia dawki substancji czynnej i tym samym ograniczenie przenikania do środowiska naturalnego substancji potencjalnie szkodliwej. Ciecze jonowe są związkami o niemierzalnej lotności, zatem ich użycie w roli herbicydów silnie ogranicza migrację substancji aktywnej w powietrzu. Herbicydowe ciecze jonowe po raz pierwszy opisano w pracy J. Pernak, A. Syguda, D. Janiszewska, K. Materna, T. Praczyk, Tetrahedron, 2011, 67 (26), 4838–4844.

Hydroksyloamina jest najprostszą z hydroksyamin. Jest to związek o charakterze zasadowym, wykazuje również właściwości redukujące. Znane są również metylowe pochodne hydroksyloaminy: *N*-metylohydroksyloamina, *O*-metylohydroksyloamina oraz *O,N*-dimetylohydroksyloamina, które charakteryzują się podobnymi właściwościami do hydroksyloaminy. Związki te z kwasami nieorganicznymi tworzą sole, z których największe znaczenie mają siarczany i chlorowodorki. Ponadto hydroksyloamina jest substancją używaną na skalę przemysłową w syntezie oksymów, które są istotnym półproduktem w reakcji otrzymywania amidów oraz laktamów. Niewielka objętość molowa hydroksyloaminy i jej pochodnych może warunkować polepszenie przenikalności do tkanek rośliny w przypadku zastosowania jej w roli kationu herbicydowej cieczy jonowej.

Jako przykładowe nowe protonowe ciecze jonowe zawierające herbicydowe fenoksykwasy oraz hydroksyloaminę można wymienić:

- 4-chloro-2-metylofenoksyoctan hydroksyloamoniowy
- 2,4-dichlorofenoksyoctan hydroksyloamoniowy
- 4-chloro-2-metylofenoksyoctan *N*-metylohydroksyloamoniowy
- 2,4-dichlorofenoksyoctan *N*-metylohydroksyloamoniowy
- 4-chloro-2-metylofenoksyoctan *O*-metylohydroksyloamoniowy
- 2,4-dichlorofenoksyoctan *O*-metylohydroksyloamoniowy.

Istotą wynalazku są protonowe ciecze jonowe zawierające fenoksykwasy herbicydowe oraz hydroksyloaminę lub jej pochodne o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza atom wodoru lub grupę metylową, natomiast X oznacza atom chloru lub grupę metylową.

Sposób ich otrzymywania polega na tym, że chlorowodorek hydroksyloaminy, lub *N*-metylohydroksyloaminy, lub *O*-metylohydroksyloaminy o wzorze ogólnym 2 rozpuszcza się w metanolu albo etanolu, po czym dodaje się soli kwasu herbicydowego o wzorze

ogólnym 3 w którym X oznacza grupę metylową lub atom chloru, natomiast M⁺ oznacza kation litu, sodu lub potasu w stosunku molowym od 1:1 do 1:1,1, po czym układ reakcyjny miesza się w czasie od 50 minut do 4 godzin, korzystnie 1 godziny, w temperaturze od 15 do 40°C, korzystnie 20°C, następnie odfiltrowuje się sól nieorganiczną i odparowuje rozpuszczalnik, a pozostałość ługuje się acetonem i odfiltrowuje resztę soli nieorganicznej, dalej odparowuje się aceton a pozostałość suszy korzystnie pod obniżonym ciśnieniem.

Zastosowanie protonowych cieczy jonowych z kationem hydroksyloamoniowym jako herbicydy.

Korzystnym jest, gdy związki stosuje się w postaci czystej.

Także korzystnym jest, gdy związki stosuje się w postaci wodnego lub wodno-etanolowego roztworu o stężeniu od 0,002 do 2%.

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

- opracowano szybką i wydajną metodę otrzymywania nowych protonowych cieczy jonowych z anionem fenoksy kwasów herbicydowego i kationem pochodzącym od hydroksyloaminy,
- wszystkie otrzymane związki są cieczami w temperaturze 100°C, dlatego można je zaliczyć do cieczy jonowych,
- metoda syntezy cieczy jonowych jest prowadzona korzystnie w temperaturze 20°C, nie występują zatem dodatkowe nakłady energetyczne związane ze zmianą temperatury układu,
- rozpuszczalniki odparowane po procesie syntezy charakteryzują się wysoką czystością i mogą zostać użyte ponownie,
- uzyskane ciecze jonowe zachowują aktywność herbicydową prekursorów, mogą być zatem stosowane jako efektywne środki ochrony roślin,
- obecność kationu organicznego o niewielkiej objętości molowej poprawia aktywność herbicydową nowych związków w porównaniu do dostępnych w handlu soli alkalicznych,
- syntezowane substancje charakteryzują się znikomą lotnością, dlatego nie występuje ich przenikanie w powietrzu na sąsiednie uprawy.

Sposób wytwarzania protonowych cieczy jonowych ilustrują poniższe przykłady:

Przykład I

Sposób otrzymania 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu hydroksyloamoniowego

Do kolby wyposażonej w mieszadło magnetyczne wprowadzono 0,01 mol (0,69 g) chlorowodoru hydroksyloaminy, po czym dodano 30 cm³ metanolu i uruchomiono mieszanie. Następnie wprowadzono 0,01 mol (2,39 g) 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu potasu. Układ reakcyjny mieszano w czasie dalszych 50 minut w stałej temperaturze równej 20°C. Po zakończeniu reakcji odparowano rozpuszczalnik, a pozostałość ługowano 20 cm³ acetonu. Odsączono wytrąconą sól nieorganiczną, po czym odparowano aceton, a surowy produkt suszono w warunkach obniżonego ciśnienia. Wydajność reakcji wyniosła 96%.

Założoną strukturę chemiczną syntezowanego związku potwierdzono poprzez analizę widm protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ [ppm] = 2,13 (s, 3H); 4,81 (s, 2H); 7,09 (d, J = 9,05 Hz; 1H); 7,35 (dd, J = 2,71, 9,04 Hz; 1H); 7,56 (d, J = 2,56; 1H); 11,12 (br. s, 3H). ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆) δ [ppm] = 19,5; 65,4; 114,9; 122,3; 124,7; 127,9; 129,3; 152,5; 169,6.

Analiza elementarna CHN dla C₉H₁₂ClNO₄ (M_{mol} = 233,65 g/mol): wartości obliczone (%): C = 46,27; H = 5,18; N = 5,99; wartości zmierzone: C = 45,96; H = 5,51; N = 6,32.

Przykład II

Sposób otrzymania 2,4-dichlorofenoksyoctanu hydroksyloamoniowego

W kolbie wyposażonej w mieszadło magnetyczne umieszczono 0,05 mol (3,47 g) chlorowodoru hydroksyloaminy, po czym wprowadzono 50 cm³ etanolu. Po rozpoczęciu mieszania dodano 0,055 mol (13,37 g) 2,4-dichlorofenoksyoctanu sodu. Reakcję prowadzono w temperaturze równej 40°C w czasie kolejnej 1 godziny. W dalszej kolejności usunięto rozpuszczalnik, a stałą pozostałość poddano ługowaniu porcją 50 cm³ acetonu. Wytrącony chlorek sodu odsączono, a z przesączu odparowano aceton. Uzyskany surowy produkt suszono w warunkach obniżonego ciśnienia. Otrzymano 2,4-dichlorofenoksyoctan hydroksyloamoniowy z wydajnością 98%.

Na podstawie uzyskanych widm magnetycznego rezonansu jądrowego potwierdzono strukturę chemiczną uzyskanego związku:

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 4,79 (s, 2H); 7,06 (d, J = 9,13 Hz; 1H); 7,32 (dd, J = 2,73, 8,87 Hz; 1H); 7,43 (d, J = 2,56; 1H); 11,13 (br. s, 3H). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 65,4; 114,9; 121,9; 123,5; 127,5; 128,9; 153,4; 169,5.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_8\text{H}_9\text{Cl}_2\text{NO}_4$ (M_{mol} = 254,06 g/mol): wartości obliczone (%): C = 37,82; H = 3,57; N = 5,51; wartości zmierzone: C = 38,20; H = 3,84; N = 5,26.

Przykład III

Sposób otrzymania 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu *N*-metylohydroksyloamoniowego

Do kolby zawierającej mieszadło magnetyczne wprowadzono 0,02 mol (1,67 g) chlorowodoru *N*-metylohydroksyloaminy, po czym dodano 20 cm³ metanolu i uruchomiono mieszanie. Po rozpuszczeniu substratu do układu wprowadzono 0,02 mol (4,13 g) 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu litu i rozpoczęto mieszanie układu. Reakcję prowadzono w stałej temperaturze równej 25°C. Po upływie 2 godzin zakończono reakcję i odparowano metanol z użyciem rotacyjnej wyparki próżniowej, a pozostałość ługowano 20 cm³ acetonu. Odsączono wytrąconą sól nieorganiczną i odparowano aceton, a surowy produkt suszono w warunkach obniżonego ciśnienia. Wydajność reakcji wynosiła 95%.

Struktura otrzymanego związku została potwierdzona poprzez analizę widm magnetycznego rezonansu jądrowego:

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 2,13 (s, 3H); 2,78 (s, 3H); 4,81 (s, 2H); 7,08 (d, J = 9,03 Hz; 1H); 7,35 (dd, J = 2,71, 9,03 Hz; 1H); 7,57 (d, J = 2,56; 1H); 11,05 (br. s, 2H). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 19,5; 30,6; 65,4; 114,9; 122,3; 124,7; 127,9; 129,3; 152,5; 169,6.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{ClNO}_4$ (M_{mol} = 247,68 g/mol): wartości obliczone (%): C = 48,50; H = 5,70; N = 5,66; wartości zmierzone: C = 48,74; H = 5,32; N = 5,87.

Przykład IV

Sposób otrzymania 2,4-dichlorofenoksyoctanu *N*-metylohydroksyloamoniowego

W kolbie wyposażonej w mieszadło magnetyczne umieszczono roztwór 0,035 mol (2,92 g) chlorowodoru *N*-metylohydroksyloaminy w 35 cm³ etanolu a następnie do układu dodano 0,035 mol (9,07 g) 2,4-dichlorofenoksyoctanu potasu i włączono mieszanie. Reakcję prowadzono w temperaturze 15°C w czasie 4 godzin. Z układu poreakcyjnego odparowano

rozpuszczalnik, a pozostałą ciecz ługowano porcją 30 cm³ acetonu. Wytrącony osad oddzielono na drodze filtracji, a z frakcji ciekłej odparowano aceton i surowy produkt suszono w warunkach obniżonego ciśnienia. Wydajność reakcji wynosiła 97%.

Na podstawie przeanalizowanych widm magnetycznego rezonansu jądrowego oczekiwana struktura związku została potwierdzona:

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ [ppm] = 2,78 (s, 3H); 4,79 (s, 2H); 7,06 (d, J = 9,12 Hz; 1H); 7,31 (dd, J = 2,72, 8,87 Hz; 1H); 7,43 (d, J = 2,56; 1H); 11,07 (br. s, 2H). ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆) δ [ppm] = 30,6; 65,4; 114,9; 121,9; 123,5; 127,5; 128,9; 153,4; 169,5.

Analiza elementarna CHN dla C₉H₁₁Cl₂NO₄ (M_{mol} = 268,09 g/mol): wartości obliczone (%): C = 40,32; H = 4,14; N = 5,22; wartości zmierzone: C = 40,60; H = 4,37; N = 4,98.

Przykład V

Sposób otrzymania 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu *O*-metylohydroksyloamoniowego

W wyposażonym w mieszadło magnetyczne reaktorze umieszczono 0,08 mol (6,68 g) chlorowodoru *O*-metylohydroksyloaminy i dodano 60 cm³ metanolu, po czym układ poddano mieszaniu do pełnego rozpuszczenia substratu. Następnie dodano 0,08 mol (17,81 g) 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu sodu. Reakcję prowadzono w temperaturze 35°C w czasie 50 minut. Po zakończeniu reakcji oddestylowano rozpuszczalnik, a pozostałość poddano ługowaniu acetonem w ilości 50 cm³. Osad soli nieorganicznej odsączono z frakcji ciekłej, po czym odparowano aceton, a pozostałość suszono w suszarce próżniowej. Otrzymano

4-chloro-2-metylofenoksyoctan *O*-metylohydroksyloamoniowy z wydajnością 96%.

Wykonana analiza widm protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego pozwala na potwierdzenie struktury otrzymanego produktu:

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ [ppm] = 2,13 (s, 3H); 3,38 (s, 3H); 4,80 (s, 2H); 7,08 (d, J = 9,04 Hz; 1H); 7,35 (dd, J = 2,71, 9,03 Hz; 1H); 7,57 (d, J = 2,56; 1H); 11,08 (br. s, 2H). ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆) δ [ppm] = 19,5; 55,1; 65,4; 114,9; 122,3; 124,7; 127,9; 129,3; 152,5; 169,6.

Analiza elementarna CHN dla C₁₀H₁₄ClNO₄ (M_{mol} = 247,68 g/mol): wartości obliczone (%): C = 48,50; H = 5,70; N = 5,66; wartości zmierzone: C = 48,82; H = 5,87; N = 5,41.

Przykład VI

Sposób otrzymania 2,4-dichlorofenoksyoctanu *O*-metylohydroksyloamoniowego

Do kolby wyposażonej w mieszadło magnetyczne wprowadzono 0,025 mol (1,84 g) chlorowodoru *O*-metylohydroksyloaminy, po czym rozpuszczono naważkę w 35 cm³ metanolu i dodano 0,025 mol (3,98 g) 2,4-dichlorofenoksyoctanu litu. Uruchomiono mieszanie i prowadzono reakcję w temperaturze 20°C w czasie dalszych 2 godzin. Po zakończeniu reakcji odparowano rozpuszczalnik, a pozostałość ługowano porcją acetonu o objętości 30 cm³. Usunięto wytrącony osad nieorganiczny na drodze filtracji, a po odparowaniu acetonu pozostałość suszono w warunkach obniżonego ciśnienia. Uzyskano gotowy produkt z wydajnością 95%.

Dla otrzymanego związku wykonano analizę magnetycznego rezonansu jądrowego, na podstawie wyników której potwierdzono strukturę halogenku:

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ [ppm] = 3,38 (s, 3H); 4,79 (s, 2H); 7,06 (d, *J* = 9,14 Hz; 1H); 7,32 (dd, *J* = 2,73, 8,86 Hz; 1H); 7,43 (d, *J* = 2,56; 1H); 11,06 (br. s, 2H). ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆) δ [ppm] = 55,1; 65,4; 114,9; 121,9; 123,5; 127,5; 128,9; 153,4; 169,5.

Analiza elementarna CHN dla C₉H₁₁Cl₂NO₄ (M_{mol} = 268,09 g/mol): wartości obliczone (%): C = 40,32; H = 4,14; N = 5,22; wartości zmierzone: C = 40,15; H = 4,49; N = 5,54.

Przykład zastosowania

Badanie aktywności herbicydowej wobec chwastów w warunkach szklarniowych

Rośliną testową był chaber bławatek (*Centaurea cyanus* L.). Nasiona wysiewano do doniczek napełnionych glebą na równą głębokość 1 cm. Po wytworzeniu liścieni dokonano przerywki, pozostawiając po 5 roślin w każdej doniczce. Po osiągnięciu fazy rozwojowej 4 liścia rośliny opryskiwano cieczą zawierającą badane związki za pomocą opryskiwacza kabinowego wyposażonego w rozpylacz Tee Jet 110/02, przemieszczającego się nad roślinami ze stałą prędkością 3,1 m/s. Odległość rozpylacza od wierzchołków roślin wynosiła 40 cm, ciśnienie cieczy w rozpylaczu wynosiło 0,2 MPa, a wydatek cieczy w przeliczeniu na 1 ha wyniósł 200 dm³.

Ciecze jonowe zastosowano w postaci roztworów wodnych w ilości odpowiadającej 400 g anionu MCPA lub 2,4-D w przeliczeniu na 1 ha. Jako środki porównawcze zastosowano

komercyjne herbicydy zawierające MCPA (300 g s.c. w 1 dm³ preparatu) lub 2,4-D (600 g s.c. w 1 dm³ preparatu).

Po wykonaniu zabiegu doniczki z roślinami ponownie umieszczono w szklarni, w temperaturze 20°C (±2°C) i wilgotności powietrza 60%. Czas oświetlania wynosił 16 godzin na dobę. Po upływie 2 tygodni poddane opryskowi rośliny ścięto przy powierzchni gleby i zważono, a następnie w porównaniu do kontroli wyznaczono redukcję świeżej masy w skali procentowej. Badanie wykonano w czterech powtórzeniach w układzie całkowicie zrandomizowanym. W tabeli 1 oraz w tabeli 2 zestawiono wyniki skuteczności działania protonowych herbicydowych cieczy jonowych wobec chabra bławatka.

Tabela 1

Nr obiektu	Nazwa środka	Redukcja świeżej masy (%)
1	4-chloro-2-metylofenoksyoctan hydroksyloamoniowy	95
2	4-chloro-2-metylofenoksyoctan <i>N</i> -metylohydroksyloamoniowy	95
3	4-chloro-2-metylofenoksyoctan <i>O</i> -metylohydroksyloamoniowy	94
4	Chwastox Extra 300 SL (preparat odniesienia zawierający kwas 4-chloro-2-metylofenoksyoctowy)	80

Tabela 2

Nr obiektu	Nazwa środka	Redukcja świeżej masy (%)
1	2,4-dichlorofenoksyoctan hydroksyloamoniowy	93
2	2,4-dichlorofenoksyoctan <i>N</i> -metylohydroksyloamoniowy	95
3	2,4-dichlorofenoksyoctan <i>O</i> -metylohydroksyloamoniowy	92
4	Aminopielik Standard 600 SL (preparat odniesienia zawierający kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy)	91

Wyniki przeprowadzonych badań wskazują na silną aktywność biologiczną testowanych cieczy jonowych wobec roślin chabra bławatka. Ciecze jonowe zawierające anion 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowy charakteryzowały się wyraźnie lepszymi właściwościami herbicydowymi niż preparat dostępny w handlu. W przypadku soli kwasu

2,4-dichlorofenoksyoctowego, wyniki były mniej zróżnicowane, co oznacza słabszy wpływ kationu w tych solach na aktywność biologiczną.

REKTOR
POLITECHNIKI POZNAŃSKIEJ

prof. dr hab. inż. Tomasz Łodygowicki