

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **237908**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **424460**

(22) Data zgłoszenia: **01.02.2018**

(51) Int.Cl.
C07C 211/63 (2006.01)
C07C 59/64 (2006.01)
A01N 33/12 (2006.01)

(54) **Herbicydowa ciecz jonowa z anionem kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego i zawierająca ją mieszanina eutektyczna**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
12.08.2019 BUP 17/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
14.06.2021 WUP 12/21

(73) Uprawniony z patentu:

**PRZEDSIĘBIORSTWO PRODUKCYJNO-
-CONSULTINGOWE ADOB SPÓŁKA
Z OGRANICZONĄ ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ
SPÓŁKA JAWNA, Poznań, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

JULIUSZ PERNAK, Poznań, PL
MICHAŁ NIEMCZAK, Inowrocław, PL
MATEUSZ WÓJCIK, Granowo, PL
AGNIESZKA BIEDZIAK, Wronki, PL
TADEUSZ PRACZYK, Luboń, PL
ADAM NAWROCKI, Poznań, PL
RADOSŁAW OLSZEWSKI, Poznań, PL

(74) Pełnomocnik:

rzec. pat. Jadwiga Sitkowska

PL 237908 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest nowy związek, czwartorzędowa sól kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego z choliną, jego mieszanina eutektyczna 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu choliny z mocznikiem lub kwasem cytrynowym, sposób wytwarzania mieszaniny eutektycznej, oraz ich zastosowanie jako herbicydów.

Kwas 4-chloro-2-metylofenoksyoctowy (nazwa zwyczajowo stosowana MCPA) jest popularnym herbicydem należącym do grupy fenoksykwasów. MCPA jest selektywnym herbicydem mającym aktywność systemiczną podobną do aktywności auksyn, naturalnych regulatorów wzrostu. MCPA jest herbicydem tanim, powszechnie stosowanym w rolnictwie do ochrony różnych roślin, w tym zbóż, ziemniaków i lnu, w sadownictwie, oraz w pielęgnacji użytków zielonych. MCPA łatwo przenika do roślin przez liście, następnie szybko się przemieszcza i kumuluje głównie w strefach wzrostu. Chociaż MCPA odznacza się wysoką skutecznością wobec chwastów wrażliwych, to często w celu zwiększenia jego aktywności chwastobójczej stosuje się go w mieszankach z innymi związkami o aktywności chwastobójczej, takimi jak dichloprop (kwas 2-(2,4-dichlorofenoksy)propionowy), mecoprop (kwas 2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionowy), dicamba (kwas 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesowy), i fluroxypyr (kwas [4-amino-3,5-dichloro-6-fluoro-2-pirydynyloksy]-octowy)].

Jedną z wad MCPA jest to, że ze względu na obecność w jego cząsteczce grupy karboksylowej, może on w środowisku o odpowiednim pH tworzyć stabilne kompleksy cząsteczkami obecnymi w glebie, w tym jonami metalu, takich jak Hg, Co, Pb i Cd. Powoduje to zmianę właściwości tej substancji czynnej. Kompleksy MCPA z jonami metali są nierozpuszczalne i są absorbowane przez glebę, a ich degradacja biologiczna jest wolniejsza. Zatem, możliwość tworzenia kompleksów z metalem stanowi zagrożenie dla środowiska powodowane kumulacją tych związków w roślinach i glebie.

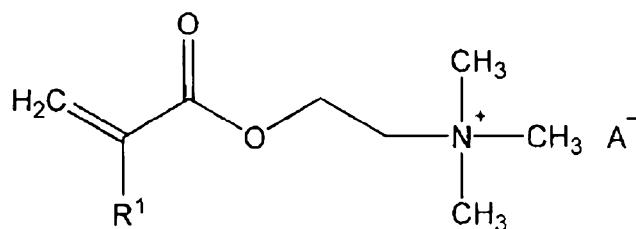
Jako rozwiązanie tego problemu zaproponowano w stanie techniki sole anionu MCPA utworzone z pewnymi czwartorzędowymi kationami amoniowymi. Takie sole, zbudowane z pary składającej się z anionu organicznego lub nieorganicznego i kationu organicznego, należą do grupy związków chemicznych zwanych herbicydowymi cieczami jonowymi. Charakterystyczną cechą, pozwalającą na umieszczenie takiego związku w grupie cieczy jonowych jest jego temperatura topnienia, która umownie nie może przekroczyć 100°C. Związki te, ze względu na swoją dość dużą aktywność, pozwalają znacząco obniżyć efektywną dawkę herbicydu stosowanego na hektar, a także posiadają unikalne właściwości fizykochemiczne m.in. są stabilne termicznie i charakteryzują się niską prężnością par. Brak lotności powoduje, że ich stosowanie staje się bezpieczne dla osoby wykonującej zabieg agrochemiczny jak i również zmniejszeniu ulega ich wpływ na środowisko naturalne.

Ciecze jonowe zawierające anion MCPA są ujawnione w WO2008/140338. WO2008/140338 ujawnia, między innymi, pary jonowe anionu MCPA z kationami metylotri(R)-, dimetylo-di(R)-, i trimetylo(R)amoniowymi, gdzie R może być liniową grupą alkilową zawierającą 1 do 18 atomów węgla lub mieszaniną liniowych łańcuchów alkilowych zawierających 1 do 20 atomów węgla (nazwy zwyczajowe cocoalkil lub uwodorniony tallowalkil), lub grupą polioksyetylenową. Takie pary jonowe są ujawnione jedynie ogólnie, bez podawania przykładu jakiegokolwiek związku mającego taką strukturę. Ciecze jonowe zawierające anion MCPA są ujawnione także w J. Pernak i współp., Tetrahedron 67(2011), 4838–4844. Wśród wielu innych, ujawniono pary jonowe anionu MCPA z czwartorzędowymi kationami di(uwodorniony tallow)dimetyloamoniowym i di(C₁₀H₂₁alkilo)dimetyloamoniowym, to jest odpowiednio 4-chloro-2-metylofenoksyoctan di(uwodorniony tallow)dimetyloamoniowy i 4-chloro-2-metylofenoksyoctan didecylo-dimetyloamoniowy.

Ciecze (pary) jonowe ujawnione w WO2008/140338 mają aktywność herbicydową ze względu na obecność anionu MCPA. Ujawniono ogólnie szereg kolejnych zalet cieczy jonowych zawierających anion MCPA, to jest zmniejszoną lotność i rozprzestrzenianie się podczas i po aplikacji, odporność termiczną i chemiczną, brak reakcji z jonami metali ze względu na nieobecność wolnej grupy karboksylowej i skutkiem tego zahamowanie transportu metalu do gleby, zmniejszoną tendencję do osadzania się w środowisku naturalnym, i przez to większą przyjazność dla środowiska w porównaniu z macierzystym herbicydem MCPA, oraz właściwości powierzchniowo-czynne.

EP2880978 ujawnia ciecze jonowe MCPA z kationem amoniowym o wzorze R(CH₃)₃N⁺, gdzie R oznacza alkil tallow, sojowy lub oleilowy. Są one związkami wielofunkcyjnymi, poza ulepszonymi właściwościami herbicydowymi wykazującymi jednocześnie właściwości powierzchniowo-czynne oraz bakterio- i grzybobójcze, a także charakteryzują się dobrą biodegradowalnością.

Polskie zgłoszenie patentowe nr P.407842 ujawnia ciecze jonowe MCPA z kationem 2-[(meta-kryloiloksy)etylo]trimetyloamoniowym lub 2-[(akryloiloksy)etylo]trimetyloamoniowym, charakteryzujące się ulepszoną aktywnością herbicydową w porównaniu z MCPA o wzorze



PL224 025 ujawnia ciecze jonowe z polimerem poli(diallilodimetyloamoniowym) zawierające dwa aniony herbicydowe – anion MCPA oraz anion drugiego herbicydu z grupy fenoksykwasów, a PL 224 026 ujawnia jednofunkcyjne ciecze jonowe MCPA z polimerem poli(diallilodimetyloamoniowym).

EP3092898 ujawnia ciecze jonowe MCPA z długołańcuchowym kationem zwitterjonowym typu karboksybetainowego. Ciecze jonowe posiadają właściwości biobójcze względem grzybów, wirusów i bakterii. Dla wytworzenia stosowanych do ich otrzymania długołańcuchowe karboksybetainy wymagane jest czwartorzędowanie amin tłuszczowych.

Mimo opisanych korzystnych cech znanych czwartorzędowych cieczy jonowych zawierających anion MCPA, istnieje ciągle zapotrzebowanie na związki herbicydowe mające wysoką aktywność herbicydową.

Ponadto, istnieje ciągle zapotrzebowanie na nowe związki herbicydowe mające wyższą aktywność herbicydową niż związki znane bez utraty innych korzystnych właściwości znanych związków. To pozwoliłoby na obniżenie dawki herbicydu i tym samym chronienie środowiska.

Istnieje także ciągle zapotrzebowanie na nowe związki herbicydowe, które są podatne na degradację biologiczną.

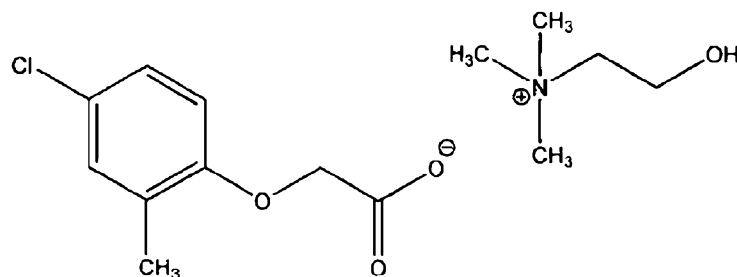
Istnieje także ciągle zapotrzebowanie na herbicydy o konsystencji ułatwiającej ich aplikację.

Te cele zrealizowano za pomocą nowej cieczy jonowej – soli według wynalazku zawierającej anion MCPA i kation choliny (2-hydroksyetylotrimetyloaminy) oraz zawierających ją mieszanin eutektycznych.

Podsumowanie wynalazku

Nieoczekiwanie okazało się, że MCPA tworzy łatwo stabilną sól – ciecz jonową – z 2-hydroksyetylotrimetyloaminą (choliną). Co więcej, ta ciecz jonowa ma nie tylko zachowane działanie herbicydowe MCPA, ale także dodatkowe właściwości. Te dodatkowe właściwości umożliwiają nie tylko poprawę właściwości formulacyjnych i aplikacyjnych, ale także dodatek innych, korzystnych składników dodatkowych bez utraty swoich właściwości cieczy jonowej. Nieoczekiwanie okazało się, że 4-chloro-2-metylofenoksyoctan 2-hydroksyetylotrimetyloamoniowy posiada zdolność tworzenia mieszanin eutektycznych ze związkami, których dodatek jest korzystny w kompozycjach agrochemicznych.

Przedmiotem wynalazku jest zatem 4-chloro-2-metylofenoksyoctan 2-hydroksyetylotrimetyloamoniowy przedstawiony wzorem strukturalnym (I)



(I)

4-Chloro-2-metylofenoksyoctan 2-hydroksyetylotrimetyloamoniowy jest w niniejszym opisie określany także jako 4-chloro-2-metylofenoksyoctan choliny.

W kolejnym aspekcie przedmiotem wynalazku jest mieszanina eutektyczna, składająca się z 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu 2-hydroksyetylotrimetyloamoniowego jako pierwszego składnika i jako drugiego składnika związku wybranego z grupy składającej się z mocznika i kwasu cytrynowego, w której stosunek molowy pierwszego składnika do drugiego składnika jest zawarty w zakresie od 1:2 do 2:1.

Korzystnie, stosunek molowy pierwszego składnika do drugiego składnika w mieszaninie eutektycznej wynosi 1:1.

W jednym wykonaniu, mieszanina eutektyczna jako drugi składnik zawiera mocznik, korzystnie w stosunku molowym 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu 2-hydroksyetylotrimetyloamoniowego do mocznika równym 2:1.

W innym wykonaniu, mieszanina eutektyczna jako drugi składnik zawiera kwas cytrynowy, korzystnie w stosunku molowym 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu 2-hydroksyetylotrimetyloamoniowego do kwasu cytrynowego równym 1:1.

W jeszcze innym wykonaniu, mieszanina eutektyczna jako drugi składnik zawiera kwas cytrynowy, korzystnie w stosunku molowym 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu 2-hydroksyetylotrimetyloamoniowego do kwasu cytrynowego równym 1:2.

W kolejnym aspekcie przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania mieszaniny eutektycznej takiej jak określona powyżej.

W kolejnym aspekcie przedmiotem wynalazku jest kompozycja agrochemiczna, zawierająca 4-chloro-2-metylofenoksyoctan 2-hydroksyetylotrimetyloamoniowy według wynalazku określony jak powyżej. Korzystnie, kompozycja agrochemiczna zawiera 4-chloro-2-metylofenoksyoctan 2-hydroksyetylotrimetyloamoniowy w postaci mieszaniny eutektycznej.

W kolejnym aspekcie, przedmiotem wynalazku jest zastosowanie 4-chlorometylofenoksyoctanu 2-hydroksyetylotrimetyloamoniowego lub mieszaniny eutektycznej określonej jak powyżej, do zwalczania chwastów.

Szczegółowy opis wynalazku.

4-Chloro-2-metylofenoksyoctan 2-hydroksyetylotrimetyloamoniowy (inaczej 4-chloro-2-metylofenoksyoctan choliny) według pierwszego aspektu wynalazku ma zachowaną aktywność herbicydową MCPA i może znaleźć zastosowanie do zwalczania chwastów.

4-Chloro-2-metylofenoksyoctan 2-hydroksyetylotrimetyloamoniowy ma temperaturę topnienia poniżej 100°C, jest więc cieczą jonową, w której aktywność herbicydowa MCPA jest zachowana. Jako ciecz jonowa posiada znikomą prężność par i jest nielotny, w przeciwieństwie do samego MCPA, jego zwykłych soli i estrów, co ogranicza jego toksyczne działanie podczas zabiegów agrochemicznych.

Kation choliny (2-hydroksyetylotrimetyloamoniowy) jest pochodzenia naturalnego i charakteryzuje się znikomą toksycznością, czyli jest substancją przyjazną środowisku. Jego potencjalnie niekorzystny wpływ na organizmy żyjące w środowisku jest zniwelowany w przeciwieństwie do wielu innych kationów tetraalkiloamoniowych. Najczęściej występuje w postaci chlorku (chlorek choliny), uważanego za niezbędną życiowo substancję witaminopodobną. Stosowany jest do tworzenia soli farmaceutycznych, w suplementach diety i jako dodatek do pasz dla zwierząt.

Ponadto, cholina jest związkiem o niskiej masie cząsteczkowej, a więc pozwala na utworzenie cieczy jonowej MCPA przy niewielkim wzroście masy cząsteczkowej, a więc niskim obciążeniu masowym formułacji agrochemicznej, w porównaniu z cieczami jonowymi MCPA znanymi ze stanu techniki.

Ponadto, ze względu na właściwości powierzchniowo-czynne choliny, przeprowadzenie MCPA w sól jonową według wynalazku pozwala poprawić aktywność powierzchniową roztworu użytkowego herbicydu.

4-Chloro-2-metylofenoksyoctan 2-hydroksyetylotrimetyloamoniowy według wynalazku jest stabilny chemicznie zarówno w środowisku zasadowym jak i kwasowym, co ułatwia jego łączenie z substancjami o charakterze kwasowym i zasadowym. Jest także stabilny termicznie.

4-Chloro-2-metylofenoksyoctan 2-hydroksyetylotrimetyloamoniowy charakteryzuje się dobrą rozpuszczalnością w wodzie oraz organicznych rozpuszczalnikach polarnych takich jak krótkołańcuchowe alkohole, dimetylosulfotlenek i aceton.

4-Chloro-2-metylofenoksyoctan 2-hydroksyetylotrimetyloamoniowy może być wytworzony w prosty sposób, przez reakcję dostępnego w handlu chlorku choliny z solą, np. solą potasową, kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego. Alternatywnie, może on być wytworzony przez reakcję dostępnej w handlu choliny z kwasem 4-chloro-2-metylofenoksyoctowym, w roztworze wodnym lub alkoholowym.

Reakcje przebiegają w łagodnych warunkach temperaturowych, z wysoką wydajnością i dużą czystością. Zatem korzystnym skutkiem jest możliwość wykorzystania jako źródła kationu amoniowego związku bezpośrednio dostępnego w handlu, bez konieczności jego wytwarzania przez czwartorzędowanie.

Sposób wytwarzania jest szczegółowo opisany poniżej w przykładach.

Szczególnie korzystną właściwością 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu 2-hydroksyetylotrimetyloamoniowego jest jego zdolność do tworzenia mieszanin eutektycznych. W wyniku utworzenia mieszaniny eutektycznej ma miejsce obniżenie temperatury topnienia mieszaniny dwuskładnikowej.

Dzięki temu można dodać do formulacji agrochemicznej MCPA pożądane dodatkowe substancje, to jest mocznik lub cytrynian, uzyskując przy tym praktycznie upłynnienie mieszaniny. Mieszaniny eutektyczne według wynalazku mają postać cieczy o wysokiej lepkości i gęstości. Ma to istotne znaczenie formulacyjne, zwłaszcza w połączeniu z aktywnością powierzchniową cieczy jonowej według wynalazku. Ciecz jest korzystną formą substancji aktywnej, ponieważ eliminuje się wiele problemów związanych ze stałą postacią produktów, w tym zjawisko polimorfizmu, słabą rozpuszczalność lub biodostępność związku czy skłonność do krystalizacji z roztworów.

Jako konkretne mieszaniny eutektyczne według wynalazku można wymienić:

- 4-Chloro-2-metylofenoksyoctan choliny:mocznik (w stosunku molowym 1:2);
- 4-Chloro-2-metylofenoksyoctan choliny:mocznik (w stosunku molowym 1:1);
- 4-Chloro-2-metylofenoksyoctan choliny:mocznik (w stosunku molowym 2:1);
- 4-Chloro-2-metylofenoksyoctan choliny:kwas cytrynowy (w stosunku molowym 1:2);
- 4-Chloro-2-metylofenoksyoctan choliny:kwas cytrynowy (w stosunku molowym 1:1); i
- 4-Chloro-2-metylofenoksyoctan choliny:kwas cytrynowy (w stosunku molowym 2:1).

Mocznik jest to organiczny związek chemiczny, który stosuje się jako nawóz na wszystkich glebach, z wyjątkiem gleb o wysokim odczynie kwaśnym lub zasadowym. Można go stosować na wszystkie rośliny uprawiane na polach, użytki zielone, rośliny warzywnicze, kwiatowe, drzewa i krzewy owocowe oraz trawniki. Jego dodatek pozwala zatem dostarczyć do gleby nie tylko środek chwastobójczy, ale też składniki odżywcze. Jednocześnie, jest on herbicydem dla chwastów.

Kwas cytrynowy to organiczny związek chemiczny, przedstawiciel grupy hydroksy kwasów karboksylowych. Kwas cytrynowy jest powszechnie używany jako regulator kwasowości i przeciwutleniacz w produktach spożywczych. Jest on także znany jako tak zwany naturalny herbicyd. Jego dodatek pozwala zatem na zwiększenie aktywności herbicydowej substancji czynnej.

Mieszaniny eutektyczne według wynalazku wytwarza się w bardzo prosty sposób przez zmieszanie 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu 2-hydroksyetylotrimetyloamoniowego z odpowiednio mocznikiem lub kwasem cytrynowym w docelowym stosunku molowym mieszaniny eutektycznej, w zakresie od 1:2 do 2:1, takim jak 2:1, 1:1 lub 2:1, w temperaturze poniżej 100°C.

Tworzenie mieszaniny eutektycznej można przeprowadzać bezrozpuszczalnikowo, albo alternatywnie w rozpuszczalniku, na przykład w rozpuszczalniku wybranym z grupy składającej się z wody, metanolu, etanolu i izopropanolu.

Wynalazek ilustrują bardziej szczegółowo poniższe przykłady:

P r z y k ł a d I

Wytwarzanie 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu 2-hydroksyetylotrimetyloamoniowego

Metoda 1. 3,40 g (0,02 mola) chlorku 2-hydroksyetylotrimetyloamoniowego umieszczono w kolbie okrągłodennej i rozpuszczono w 25 cm³ metanolu. Przy ciągłym mieszaniu dodano stechiometryczną ilość 4,79 g (0,02 mola) soli potasowej kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego. Reakcję prowadzono przez 2 godziny w temperaturze pokojowej. Następnie odsączono wytrąconą sól nieorganiczną (chlorek potasu), a rozpuszczalnik odparowano na wyparce próżniowej rotacyjnej. Gotowy produkt suszono próżniowo w temperaturze 50°C przez 12 godzin. Otrzymano produkt z wydajnością 94%.

Metoda 2. W reaktorze zaopatrzonym w mieszadło magnetyczne umieszczono 18,18 g 20% wodnego roztworu wodorotlenku 2-hydroksyetylotrimetyloamoniowego (0,03 mola). Następnie stopniowo, niewielkimi porcjami dodano 6,02 g (0,03 mola) kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego, kontrolując stężenie jonów wodorowych w roztworze za pomocą pH-metru. Po uzyskaniu całkowitego zobojętnienia jonów wodorotlenkowych rozpuszczalnik odparowano na wyparce pod zmniejszonym ciśnieniem. Produkt suszono za pomocą suszarki próżniowej w temperaturze 40°C przez 6 godzin. Otrzymano produkt z wydajnością 97%.

Metoda 3. Do kolby okrągłodennej wprowadzono 5,27 g 46% metanolowego roztworu wodorotlenku 2-hydroksyetylotrimetyloamoniowego (0,02 mola). Następnie stopniowo, niewielkimi porcjami dodano 13,37 g 30% metanolowego roztworu kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego (0,02 mola) i całość mieszano przez okres 15 minut. W kolejnym kroku z mieszaniny poreakcyjnej odparowano rozpuszczalniki pod zmniejszonym ciśnieniem, po czym produkt suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 40°C przez 6 godzin. Otrzymano produkt z wydajnością 98%.

Strukturę produktu potwierdzono wykonując widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

^1H NMR (DMSO- d_6) δ [ppm] = 2,16 (s, 3H), 3,12 (s, 3H), 3,40 (m, 2H), 3,83 (m, 2H), 4,22 (s, 2H), 6,68 (s, 2H), 7,10 (d, J = 2,0 Hz, 2H), 7,14 (d, J = 2,6 Hz, 2H); ^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ [ppm] = 15,8; 53,1; 55,1; 66,9; 71,5; 112,8; 123,7; 126,1; 129,8; 126,1; 155,0; 176,7. Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{ClNO}_4$: (M_{mol} = 303,78 g/mol): wartości obliczone (%): C = 55,35; H = 7,30; N = 4,61; wartości zmierzone: C = 55,21; H = 7,58; N = 4,89.

Otrzymany 4-chloro-2-metylofenoksyoctan 2-hydroksyetylotrimetyloamoniowy jest krystalicznym, higroskopijnym ciałem stałym o temperaturze topnienia 56–59°C, stabilnym chemicznie w wodnych roztworach kwasów (pH = 2) oraz zasad (pH = 13), stabilnym termicznie w postaci czystej jak i w roztworach wodnych – brak rozkładu w wyniku długotrwałego (24 godzinowego) przechowywania w temperaturze 80°C. W temperaturze 25°C jest dobrze rozpuszczalny (>10%) w wodzie, metanolu, dimetylosulfotlenku, acetonie oraz izopropanolu; średnio rozpuszczalny (3,3÷10,0%) w acetonitrylu; nierozpuszczalny (<3,3%) w octanie etylu, toluenie, chloroformie i heksanie.

Przykład II

Otrzymywanie mieszaniny eutektycznej 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu choliny z mocznikiem, bez rozpuszczalnika w stosunku molowym [CHOL]:[MCPA]:[mocznik] równym 1:2.

W kolbie umieszczono 3 g [CHOL]:[MCPA] 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu choliny oraz 1,19 g mocznika. Zawartość kolby mieszano w temperaturze 100°C przy pomocy wyparki rotacyjnej do momentu całkowitego wymieszania obu substancji.

Otrzymano 3,0 g mieszaniny eutektycznej. Wydajność reakcji wynosiła 72%. Otrzymany eutektyk bardzo dobrze rozpuszczał się w wodzie i DMSO. Strukturę produktu potwierdzono wykonując widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego.

[CHOL]:[MCPA] 4-chloro-2-metylofenoksyoctan choliny:

^1H NMR (DMSO- d_6) δ [ppm] = 2,16 (s, 3H), 3,12 (s, 3H), 3,40 (m, 2H), 3,83 (m, 2H), 4,22 (s, 2H), 6,68 (s, 2H), 7,10 (d, J = 2,1 Hz, 2H), 7,14 (d, J = 2,6 Hz, 2H); ^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ [ppm] = 15,8; 53,1; 55,1; 66,9; 71,5; 112,8; 123,7; 126,1; 129,8; 126,1; 155,0; 176,7.

Mocznik: ^1H NMR (DMSO- d_6) δ [ppm] = 5,81 (s, 8H); ^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ [ppm] = 160,3.

Przykład III

Otrzymywanie mieszaniny eutektycznej 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu choliny z mocznikiem w wodzie w stosunku molowym [CHOL]:[MCPA]:[mocznik] równym 1:1.

W kolbie zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne umieszczono 3 g 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu choliny i rozpuszczono w 15 cm³ wody destylowanej. Przy ciągłym mieszaniu dodawano porcjami 0,59 g mocznika rozpuszczonego w 15 cm³ wody destylowanej. Związki mieszano przez 45 minut w temperaturze 100°C. Następnie wodę odparowano na wyparce próżniowej rotacyjnej. Związek otrzymano z wydajnością 93% w postaci cieczy o wysokiej lepkości i gęstości. Ulegał on rozpuszczeniu w DMSO oraz w wodzie. Strukturę produktu potwierdzono wykonując widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

[CHOL]:[MCPA] 4-chloro-2-metylofenoksyoctan choliny:

^1H NMR (DMSO- d_6) δ [ppm] = 2,16 (s, 3H), 3,12 (s, 3H), 3,40 (m, 2H), 3,83 (m, 2H), 4,22 (s, 2H), 6,68 (s, 2H), 7,10 (d, J = 2,0 Hz, 2H), 7,14 (d, J = 2,6 Hz, 2H); ^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ [ppm] = 15,8; 53,1; 55,1; 66,9; 71,5; 112,8; 123,7; 126,1; 129,8; 126,1; 155,0; 176,7.

Mocznik: ^1H NMR (DMSO- d_6) δ [ppm] = 5,81 (s, 4H); ^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ [ppm] = 160,3.

Przykład IV

Otrzymywanie mieszaniny eutektycznej 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu choliny z mocznikiem metanolu w stosunku molowym [CHOL]:[MCPA]:[mocznik] równym 2:1.

W kolbie umieszczono 3 g [CHOL]:[MCPA] 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu choliny rozpuszczonego w 20 cm³ metanolu. Przy ciągłym mieszaniu dodano 0,3 g mocznika rozpuszczonego w 20 cm³ metanolu. Po upływie 30 minut intensywnego mieszania odparowano rozpuszczalnik za pomocą wyparki rotacyjnej. Gotowy produkt suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 50°C. Wydajność

otrzymywania mieszaniny wynosiła 97%. Strukturę produktu potwierdzono wykonując widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego.

[CHOL][MCPA] 4-chloro-2-metylofenoksy octan 2-hydroksyetylotrimetyluamoniowy:

^1H NMR (DMSO- d_6) δ [ppm] = 2,16 (s, 3H), 3,12 (s, 3H), 3,40 (m, 2H), 3,83 (m, 2H), 4,22 (s, 2H), 6,68 (s, 2H), 7,10 (d, J = 2,0 Hz, 2H), 7,14 (d, J = 2,6 Hz, 2H); ^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ [ppm] = 15,8; 53,1; 55,1; 66,9; 71,5; 112,8; 123,7; 126,1; 129,8; 126,1; 155,0; 176,7.

Mocznik: ^1H NMR (DMSO- d_6) δ [ppm] = 5,81 (s, 2H); ^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ [ppm] = 160,1.

Przykład V

Otrzymywanie mieszaniny eutektycznej 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu choliny z kwasem cytrynowym w etanolu w stosunku molowym [CHOL][MCPA]:[cytr] równym 1:2.

W naczyniu reakcyjnym umieszczono 1,5 g 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu choliny w 15 cm³ etanolu, do którego przy ciągłym mieszaniu dodawano porcjami 1,9 g kwasu cytrynowego rozpuszczonego w 15 cm³ etanolu. Zawartość kolby mieszano 1 godzinę w 70°C, a rozpuszczalnik odparowano na wyparce próżniowej rotacyjnej. Gotowy produkt był cieczą i wysokiej lepkości i gęstości. Rozpuszczał się dobrze w DMSO oraz w wodzie po podgrzaniu. Wydajność reakcji wynosiła 92%. Strukturę produktu potwierdzono wykonując widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego.

[CHOL][MCPA] 4-chloro-2-metylofenoksy octan 2-hydroksyetylotrimetyloamoniowy:

^1H NMR (DMSO- d_6) δ [ppm] = 2,18 (s, 3H), 3,12 (s, 3H), 3,41 (m, 2H), 3,84 (m, 2H), 4,60 (s, 2H), 6,81 (d, J = 8,7 Hz, 2H), 7,16 (s, 2H), 7,20 (m, 2H); ^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ [ppm] = 15,8; 53,1; 55,1; 66,9; 71,5; 112,8; 123,7; 126,1; 129,8; 126,1; 155,0; 176,7.

Kwas cytrynowy: ^1H NMR (DMSO- d_6) δ [ppm] = 2,50 (m, 4H), 2,57 (m, 2H), 3,88 (m, 2H); ^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ [ppm] = 44,2; 66,6; 170,4.

Przykład VI

Otrzymywanie mieszaniny eutektycznej 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu choliny z kwasem cytrynowym w izopropanolu w stosunku molowym [CHOL][MCPA]:[cytr] równym 1:1.

W naczyniu reakcyjnym umieszczono 1,5 g 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu choliny rozpuszczonego w 20 cm³ izopropanolu. Przy ciągłym mieszaniu dodawano stechiometryczną ilość 0,95 g kwasu cytrynowego rozpuszczonego w 20 cm³ izopropanolu. Mieszanie prowadzono godzinę w temperaturze 80°C, a następnie odparowano rozpuszczalnik przy pomocy wyparki rotacyjnej. Mieszanina eutektyczna okazała się być bardzo lepka i gęsta cieczą. Rozpuszczała się dobrze w DMSO oraz w wodzie po podgrzaniu. Wydajność procesu wynosiła 89%. Strukturę produktu potwierdzono wykonując widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

[CHOL][MCPA] 4-chloro-2-metylofenoksy octan 2-hydroksyetylotrimetyloamoniowy: ^1H NMR (DMSO- d_6) δ [ppm] = 2,18 (s, 3H), 3,12 (s, 3H), 3,41 (m, 2H), 3,84 (m, 2H), 4,60 (s, 2H), 6,81 (d, J = 8,7 Hz, 2H), 7,16 (s, 2H), 7,20 (m, 2H); ^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ [ppm] = 15,8; 53,1; 55,1; 66,9; 71,5; 112,8; 123,7; 126,1; 129,8; 126,1; 155,0; 176,7.

Kwas cytrynowy: ^1H NMR (DMSO- d_6) δ [ppm] = 2,50 (m, 2H), 2,57 (m, 1H), 3,88 (m, 1H); ^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ [ppm] = 44,2; 66,6; 170,4.

Przykład VII

Otrzymywanie mieszaniny eutektycznej 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu choliny z kwasem cytrynowym w acetonie w stosunku molowym [CHOL][MCPA]:[cytr] równym 2:1.

Do 20,0 cm³ acetonu wprowadzono 1,5 g 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu choliny. Następnie dodano małymi porcjami, przy ciągłym mieszaniu 0,47 g kwasu cytrynowego. Mieszanie kontynuowano przez 1 godzinę w kolbie umieszczonej w wyparce o temperaturze 100°C. Kolejno odparowano aceton oraz zważono produkt reakcji. Reakcja przebiegała z wydajnością 91%. Mieszanina eutektyczna dobrze rozpuszczała się w DMSO oraz w wodzie. Strukturę produktu potwierdzono wykonując widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego:

[CHOL][MCPA] 4-chloro-2-metylofenoksy octan 2-hydroksyetylotrimetyloamoniowy: ^1H NMR (DMSO- d_6) δ [ppm] = 2,18 (s, 3H), 3,12 (s, 3H), 3,41 (m, 2H), 3,84 (m, 2H), 4,60 (s, 2H), 6,81 (d, J = 8,7 Hz, 2H), 7,16 (s, 2H), 7,20 (m, 2H); ^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ [ppm] = 15,8; 53,1; 55,1; 66,9; 71,5; 112,8; 123,7; 126,1; 129,8; 126,1; 155,0; 176,7.

Kwas cytrynowy: ^1H NMR (DMSO- d_6) δ [ppm] = 2,50 (m, 1H), 2,57 (m, 0,5H), 3,88 (m, 0,5H); ^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ [ppm] = 44,2; 66,6; 170,4.

Przykład VIII

Badania aktywności herbicydowej.

Badania aktywności herbicydowej przeprowadzono w warunkach szklarniowych dla mieszaniny 4-chloro-2-metylofenoksyoctan 2-hydroksyetylotrimetyloamoniowy:kwas cytrynowy w stosunku molowym [CHOL][MCPA]:[cytr] równym 1:2 oraz 4-chloro-2-metylofenoksyoctan 2-hydroksyetylotrimetyloamoniowy:mocznik [CHOL][MCPA]:[mocznik] w stosunku molowym równym 1:2. Rośliną testową był chaber bławatek (*Centaurea cyanus* L). Nasiona wysiano do doniczek wypełnionych glebą na równą głębokość 1 cm. Po wytworzeniu liścieni dokonano przerywki, pozostawiając po 4 rośliny w każdej doniczce. Po wytworzeniu 4 liści rośliny opryskano roztworem zawierającym badane związki za pomocą opryskiwacza kabinowego wyposażonego w rozpylacz. Rozpylacz przemieszczał 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 wynosił 200 L.

Testowane związki rozpuszczono w wodzie w ilości odpowiadającej dawce kolejno 0,425 g, 0,6897 g mieszaniny eutektycznej na 100 ml wody. Jako środek porównawczy zastosowano zarejestrowane w Polsce zawierający MCPA herbicyd Chwastox Extra 300 SL w postaci soli sodowo/potasowych. Po wykonaniu zabiegu opryskiwania doniczki z roślinami ponownie umieszczono w szklarni, w temperaturze 20°C (±2°C) i wilgotności powietrza 60%. Po upływie 2 tygodni rośliny ścięto tuż na glebę i określono ich masę z dokładnością do 0,01 g, oddzielnie dla każdej doniczki. Badanie wykonano w 4 powtórzeniach.

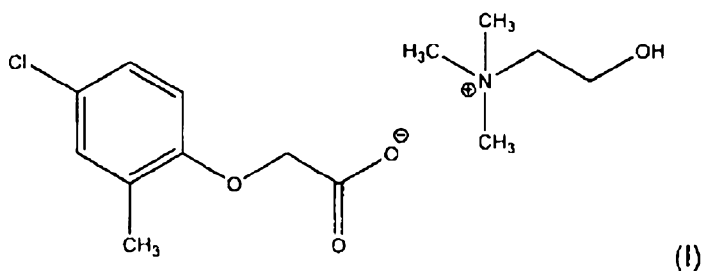
Tabela 1
Wyniki herbicydowej aktywności przykładowych mieszanin eutektycznych

Związek	Redukcja świeżej masy [%]	Ocena wizualna [%]
[CHOL][MCPA]:[mocznik] [1:2]	75	80
[CHOL][MCPA]:[cytr] [1:2]	96	99
Chwastox Extra 300SL- środek porównawczy	82	90

Badania szklarniowe potwierdziły, że utworzenie mieszaniny eutektycznej z herbicydowych cieczy jonowych może spowodować wzrost aktywności herbicydowej w zwalczaniu chabra bławatka w porównaniu do środka komercyjnego jakim jest Chwastox Extra 300 SL, zawierającego MCPA w postaci soli.

Zastrzeżenia patentowe

1. Chloro-2-metylofenoksyoctan 2-hydroksyetylotrimetyloamoniowy przedstawiony wzorem strukturalnym (I)



2. Mieszanina eutektyczna, składająca się z 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu 2-hydroksyetylotrimetyloamoniowego jako pierwszego składnika i jako drugiego składnika związku wybranego z grupy składającej się z mocznika i kwasu cytrynowego, w której stosunek molowy pierwszego składnika do drugiego składnika jest zawarty w zakresie od 1:2 do 2:1.
3. Mieszanina według zastrz. 2, w której stosunek molowy wynosi 1:1.
4. Mieszanina według zastrz. 2, w której stosunek molowy wynosi 2:1.
5. Mieszanina według zastrz. 2, w której stosunek molowy wynosi 1:2.
6. Mieszanina według któregośkolwiek z zastrz. 2 do 5, w której drugim składnikiem jest mocznik.

7. Mieszanina według któregokolwiek z zastrz. 2 do 5, w której drugim składnikiem jest kwas cytrynowy.
8. Kompozycja agrochemiczna, zawierająca 4-chloro-2-metylofenoksyoctan 2-hydroksyetylotrimetyloamoniowy określony jak w zastrz. 1.
9. Kompozycja według zastrz. 8, zawierająca 4-chloro-2-metylofenoksyoctan 2-hydroksyetylotrimetyloamoniowy w postaci mieszaniny eutektycznej określonej jak w którymkolwiek z zastrz. 2 do 7.
10. Zastosowanie 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu 2-hydroksyetylotrimetyloamoniowego według zastrz. 1 lub mieszaniny eutektycznej określonej jak w którymkolwiek z zastrz. 2 do 7 do zwalczania chwastów.