

UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" TIMIȘOARA
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ ȘI INGINERIA MEDIULUI

Ing. POPA ADRIANA

SINTEZE MODERNE ÎN CHIMIA
ORGANICĂ CU AJUTORUL
COMPUȘILOR FOSFORULUI

TEZĂ DE DOCTORAT

620.954
366

Conducător științific

Prof.dr.ing. RADU VÂLCEANU

Prof.dr. CAROL CSUNDERLIK

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

TIMIȘOARA
1997

INTRODUCERE

Odată cu momentul declanșator al utilizării polimerilor în cataliză și în sinteza organică, marcat de către Merrifield, prin "*sinteza în fază solidă a peptidelor*", interesul cercetătorilor s-a îndreptat și spre prepararea altor polimeri cu grupări pendants active. Astfel compușii macromoleculari au fost redescoperiți ca molecule organice, iar studierea reactivității lor în vederea aplicării în reacții polimer-analoge a deschis calea unor investigații în continuă evoluție.

Domeniul fiind practic inepuizabil, lucrarea de față își propune a studia obținerea, caracterizarea și aplicațiile unor noi săruri cuaternare de amoniu, fosfoniu, simple și mixte, grefate pe suporturi de tipul: stiren - 5% divinilbenzen (S - 5% DVB), stiren - 7% divinilbenzen (S - 7% DVB) și polietilenglicol (PEG₁₀₀₀).

Cercetările efectuate au avut ca scop, în prima parte a lucrării, fundamentarea unor aspecte teoretice privind sinteza sărurilor cuaternare de fosfoniu omogene și respectiv grefate pe suporturi polimere. O trecere critică în revistă a literaturii ultimilor 20 de ani a permis confirmarea posibilităților largi aplicative pe care le oferă sărurile cuaternare de fosfoniu grefate pe suporturi polimere, ca spre exemplu: reactanți Wittig, catalizatori-agenți de transfer în cataliza cu transfer interfazic (CTI) și respectiv, agenți antibacterieni policationici.

Având în vedere avantajele rezultate prin grefarea sărurilor cuaternare de tip "oniu" pe suporturi macromoleculare, în cercetările efectuate în teza de doctorat am avut în vedere aprofundarea domeniului prin:

- Sinteza unor săruri cuaternare de tip "oniu", simple și mixte, grefate pe suporturi polimere, prin reacții de cuaternizare și *trans*- cuaternizare polimer-analoge;
- Utilizarea sărurilor cuaternare de trifenilfosfoniu grefate pe suport S-DVB ca și reactanți Wittig în reacții polimer-analoge de modificare chimică, în cataliza cu transfer interfazic;
- Aplicații ale sărurilor cuaternare de amoniu și fosfoniu, simple și mixte, grefate pe copolimeri S- 7%DVB ca și catalizatori-agenți de transfer în reacția de oxidare a alcoolului benzilic cu apă oxigenată;
- Aplicații ale sărurilor cuaternare de amoniu și fosfoniu, simple și mixte, grefate pe suporturi polimere ca și agenți antibacterieni policationici față de *Staphylococcus aureus* și *Escherichia coli*.

I. DATE DE LITERATURĂ PRIVIND SINTEZA, REACTIVITATEA ȘI APLICATIVITATEA UNOR SĂRURI CUATERNARE DE FOSFONIU SIMPLE ȘI GREFATE PE SUPORTURI POLIMERE

I.1. CONSIDERAȚII TEORETICE ASUPRA PREPARĂRII SĂRURILOR CUATERNARE DE FOSFONIU

I.1.1. Reacția fosfinelor terțiare cu halogenuri de alchil

Fosfinele terțiare R_3P , în care cei trei radicali R reprezintă fie catene alchilice, aralchilice sau cicluri arilice, fie resturi mixte din acestea, pot reacționa cu halogenuri de alchil $R'X$, conform cu reacția (I.1.1.).



Viteza acestei reacții depinde atât de natura substituenților fosfinei, cât și de aceea a halogenurii de alchil.

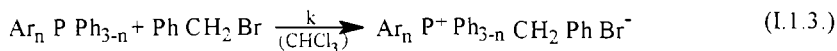
În legătură cu influența naturii substituenților fosfinei asupra vitezei de reacție se pot desprinde unele observații de ordin general. Astfel, trialchilfosfinele participă cel mai ușor la reacție. termenii inferiori ai acestei serii reacționând practic spontan și de asemenea alchilfosfinele sunt alchilate uneori prin simpla amestecare a reactanților [1]. Triarilfosfinele se situează imediat după acestea în ceea ce privește ușurința participării la reacția de alchilare [1].

Reactanți cum sunt trifenilfosfinele suferă o reacție de tip Menshutkin cu halogenurile de alchil, unde halogenul este o grupă potrivită pentru substituție încât să dea săruri de fosfoniu cuaternare stabile, conform cu reacția (I.1.2.).



Reacția se desfășoară într-o varietate de solvenți, caracteristici pentru reacția SN_2 [2].

Natura fosfinei poate determina cursul reacției de alchilare. Astfel, în studiul cinetic al benzilării diferitelor fosfine, s-a arătat că prezența grupelor $MeO-$ și Me_2N- în poziția orto sau para la nucleul fenilic [3], este favorabilă reacției de alchilare, crescând viteza de reacție până la un factor de ordinul 10, conform cu reacția (I.1.3.).



Ar = o- sau p- Me₂N C₆H₄ și o- sau p- MeO C₆H₄

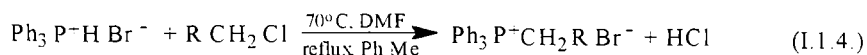
Pentru substituenții în orto, viteza reacției este în general mărită datorită interacțiunii N_{2p}-P^{NV} și a unei valori mai puțin negative a valorii ΔS[#].

Se poate conchide că viteza reacției de alchilare este determinată în măsură considerabilă de bazicitatea moleculelor ce posedă o pereche de electroni neparticipanți. De fapt, însă, nucleofilicitatea acestora este factorul major care trebuie luat în considerare. Deși caracterul nucleofil al compușilor se modifică de cele mai multe ori paralel cu bazicitatea lor, el include în plus efecte sterice, efecte de polarizabilitate, efecte de asociație, interacțiuni electrostatice și efecte de solvatare [4]. Prin intermediul acestor efecte se explică faptul că reacția de alchilare este de asemenea dependentă de mediul de reacție folosit.

Multe săruri de fosfoniu sunt preparate prin cuaternizarea fosfinelor cu halogenuri de alchil potrivite. În general, în reacțiile de S_N2, viteza reacției crește de la clorură la iodură [4]. Viteza de reacție se micșorează, pe de altă parte, odată cu lungirea catenei radicalului alifatic legat la atomul de halogen, în cazul unor resturi alchilice superioare n-octilului, fiind necesară ridicarea temperaturii între 60-100°C [1].

Forțarea condițiilor este necesară pentru cuaternizarea cu halogenuri secundare și acestea pot necesita temperaturi înalte și tuburi etanșe [5].

În cazul alchilării cu cloruri de alchil, simple sau funcționale, condițiile de alchilare pot fi îmbunătățite prin folosirea fosfinei bromhidratate [6], conform cu reacția (I.1.4.).



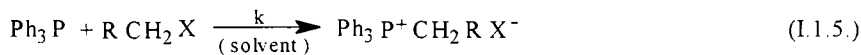
În acest caz este probabil că clorura de alchil este mai întâi transformată *in situ* într-o bromură de alchil, care apoi dă bromura de fosfoniu.

Reacțiile de alchilare ale fosfinelor terțiare simetrice se pot efectua obișnuit într-un mediu de eter etilic sau de diferiți alcooli, în vas închis și la temperatură joasă [1]. În cazul folosirii unui alcool drept solvent, compușii cuaternari de fosfoniu rezultați sunt solubili în mediul de reacție și pentru izolarea lor este necesară fie evaporarea solventului, fie precipitarea sării de fosfoniu cu n-hexan sau eter etilic. La fel se poate proceda în cazul utilizării unor solvenți ca nitrometanul sau cloroformul, al căror pronunțat caracter polar favorizează reacția de alchilare [4].

Solvenții polari, cum sunt acidul formic, dimetilformamida și acetonitrilul favorizează reacția de alchilare și conduc la formarea speciilor ionice [5].

Un studiu cinetic al influenței solventului asupra cuaternizării trifenilfosfinei cu clorura de benzil [7] și respectiv iodura de metil [8], a fost prezentat conform cu

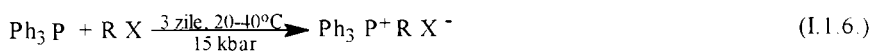
reacția (I.1.5.), iar ordinea relativă a activității solvenților este: MeOH > AcOH > CH₂Cl₂ > Me₂CO > Et₂O > PhH > PhMe.



unde: R = Ph, X = Cl, [7]; R = H, X = I [8]

De multe ori este avantajoasă folosirea unor medii de reacție ca benzenul, toluenul sau xilenul [1], când sarea de fosfoniu insolubilă este separată prin simplă filtrare.

S-a prevăzut că volumul de activare negativ ($\Delta V^\ddagger < 0$) [8] implicat în alchilarea fosfinelor terțiare permite aplicarea tehnologiei de înaltă presiune [9] în scopul realizării reacției de alchilare, la temperatura camerei și sub 15 kbar, chiar când aceeași reactanți sunt inactivi la presiune normală, conform cu reacția (I.1.6.).



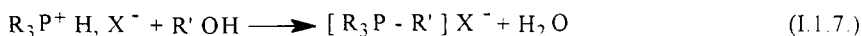
unde: R = n-alchil, sec-alchil;

X = Cl, Br, Oms, Ots.

Este știut că pot crește complicațiile, dacă halogenurile de alchil conțin, în poziția α , grupări atrăgătoare de electroni, care favorizează substituțiile nucleofile la halogen, totuși, produsul poate să nu difere de cel obținut prin substituție directă la carbon.

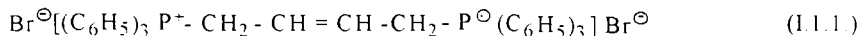
I.1.2. Reacția fosfinelor terțiare cu alcooli

Fosfinele terțiare, sub formă de săruri cu hidracizii, pot reacționa cu alcoolii [6, 10-12], conform cu reacția (I.1.7.).



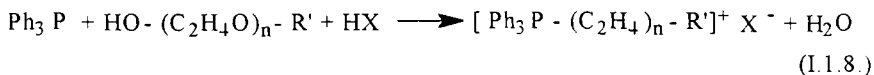
Metoda prezintă inconvenientul unei viteze lente și de a întreține eliberarea unei molecule de apă, care câteodată este dificil a fi eliminată [6].

Reacția dintre alcoolii benzilici cu bromhidratul de trifenilfosfină conduce, cu randament mare, la sarea de fosfoniu corespunzătoare cu îndepărtarea apei formate prin distilare azeotropă [12]. W. Sarnecki și H. Pommer au obținut sarea de fosfoniu (I.1.1.) folosind ca reactivi bromhidratul de trifenilfosfina și 2-buten-1,4-diol [10]:



R. Vâlceanu și A. Venzel au obținut săruri cuaternare de fosfoniu folosind ca reactanți alcoolii grași, acid clorhidric (sub formă de gaz sau soluție concentrată) sau

acid bromhidric (sub formă de soluție concentrată) și trifenilfosfină [11, 13], conform cu reacția (I.1.8.).



unde: $n = 3, 6, 9, 12, 15$; $\text{X} = \text{Cl}$ sau Br .

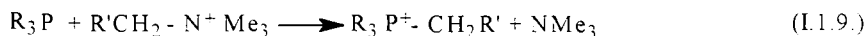
$\text{R}' = -\text{C}_4\text{H}_9$; $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$; $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$; $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}_8\text{H}_{17}$.

Reacția poate fi condusă în topitură sau în mediu dispersant inert, la presiune atmosferică, sub pernă de azot. Temperatura la care se lucrează este cuprinsă între 100°C și 200°C , de preferință 130°C și 170°C . Se lucrează cu un exces de compus polietoxilat, la un mol de fosfină terțiară folosind 1...3 moli compus polietoxilat. Cantitatea de hidracid adăugată în reacție este de 1...3 moli față de 1 mol fosfină terțiară.

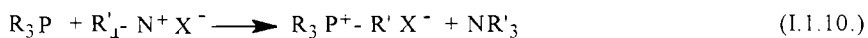
Halogenurile cuaternare de fosfoniu obținute din aceste reacții se separă în stare pură prin precipitare cu un solvent organic.

I.1.3. Reacția de trans-cuaternizare a sărurilor cuaternare de amoniu cu fosfine terțiare

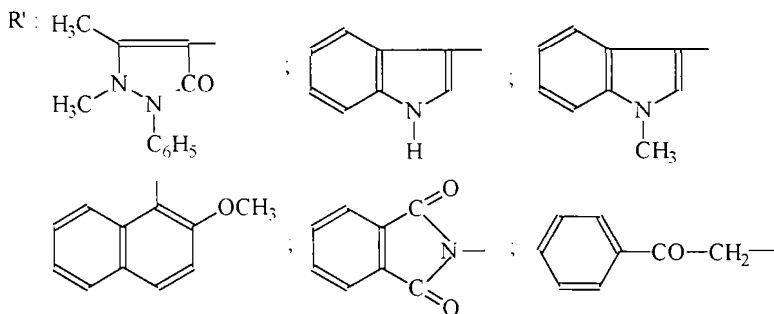
Datorită reactivității puternic nucleofile a fosfinelor, ele substituie ușor și rapid aminele din sărurile cuaternare de amoniu, conform cu reacția (I.1.9.), conducând la săruri cuaternare de fosfoniu [14].



Reacția de trans-cuaternizare poate fi efectuată cu săruri de tetraalchilamoniu și fosfine terțiare [15, 16] conform cu reacția (I.1.10):

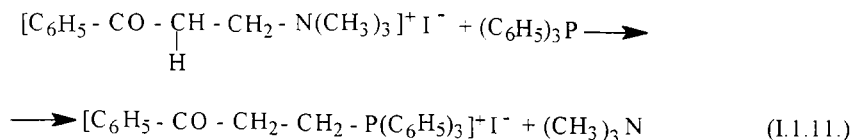


unde: $\text{R} = -\text{C}_6\text{H}_5$; $-\text{C}_2\text{H}_5$; $\text{X} = \text{I}$; CH_3SO_4 .



Bazele Mannich cuaternizate acționează asupra fosfinelor terțiare în dimetilformamidă la cald, când are loc transferarea unui radical și implicit a funcțiunii oniu de la azot la fosfor [16]. Dacă în poziția β față de atomul de azot al bazei cuaternare de amoniu se află un hidrogen mobil, atunci se admite o reacție cu mecanismul de eliminare-adăție.

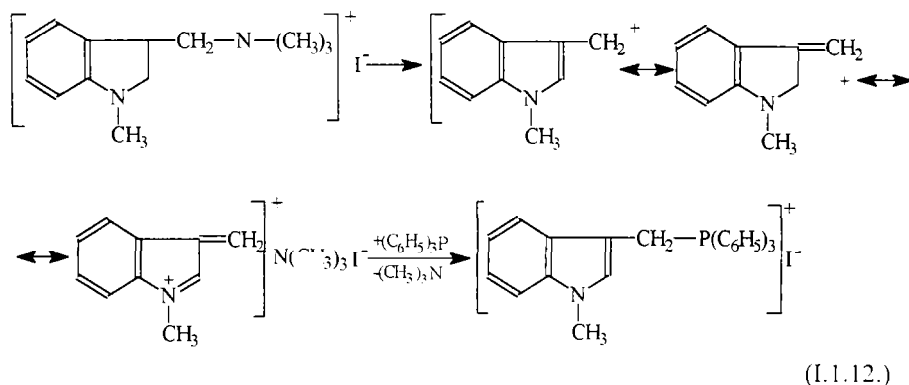
Un astfel de exemplu îl constituie sinteza iodurii de β -benzoil-etil-trifenilfosfoniu plecând de la trifenilfosfină și iodura de β -benzoiletil-trimetilamoniu, conform cu reacția (I.1.11.).



Echilibrul este continuu deplasat spre formarea sării cuaternare de fosfoniu prin distilarea aminei scindate.

Dacă în poziția β amintită mai sus nu se găsește un atom de hidrogen mobil, reacția este considerată a decurge după un mecanism de substituție, cu formarea intermediară a unui ion carbeniu stabilizat. Drept exemplu se poate da prepararea iodurii de N-metilseatiltrifenilfosfoniu prin reacția trifenilfosfinei cu iodura de N-metil-seatiltrimetilamoniu, conform cu reacția (I.1.12).

Tot după acest mecanism sunt prezentate a decurge reacțiile fosfinelor terțiare cu săruri de antipirilmetilentrimetilamoniu, ftalimidometilentrimetilamoniu.

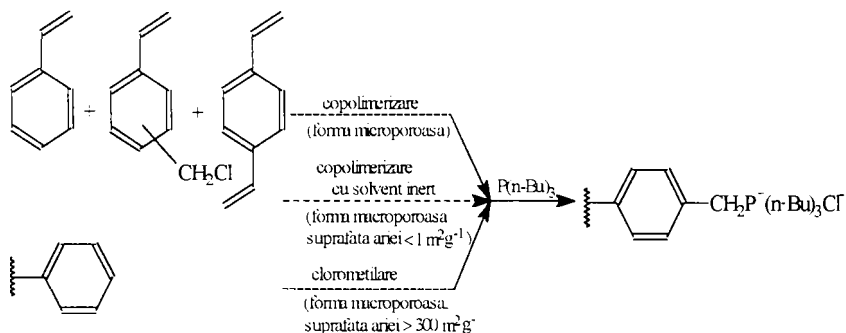


I.2. CONSIDERAȚII TEORETICE ASUPRA METODELOR DE GREFARE A SĂRURILOR CUATERNARE DE FOSFONIU LA SUPORTURI POLIMERE

I.2.1. Obținerea de săruri cuaternare de fosfoniu polimerice prin reacția polimerilor clorometilați cu fosfine terțiare

Una din metodele utilizate pentru introducerea unei grupări funcționale de tip fosfoniu la polimeri clorometilați, constă în alchilarea fosfinelor terțiare cu halogenuri de alchil [17, 37].

Regan și colaboratorii prezintă formarea sărurilor cuaternare de fosfoniu [21] grefate pe polistiren reticulat folosind trei tipuri de rășini: rășină microporoasă, rășină macroporoasă cu suprafață mică și rășină macroporoasă cu suprafață mare, conform cu (Schema I.2.1.).



Schema I.2.1. Obținerea sărurilor cuaternare de fosfoniu.

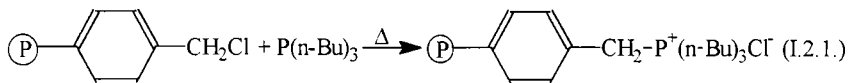
Suspensia de stiren, divinilbenzen și stiren clorometilat copolimerizează în absența unui solvent obținându-se copolimerul sub formă microporoasă. Dacă se folosește un solvent inert, copolimerul se obține într-o formă macroporoasă. Dacă grupările clorometil sunt introduse după copolimerizare se obțin copolimeri în forma macroporoasă care sunt caracterizați printr-o înaltă funcționalitate a suprafeței (330-725 m²·g⁻¹), înaltă densitate de reticulare (>50%) și diametre mici (90Å-40Å).

Reacția de cuaternizare a polimerilor microporoși, reticulați cu 2% sau 1% divinilbenzen s-a realizat la temperatura de 110°C timp de 72 ore, respectiv timp de 120 ore, la cei cu 5% divinilbenzen și timp de 168 ore, pentru copolimerii cu 10% și respectiv 20% divinilbenzen. Cu excepția rășinilor microporoase cu grad de reticulare 20% divinilbenzen unde numai 35-50% din grupările clorometilate s-au supus substituției, gradul de cuaternizare a fost în general mai mare de 80% [21, 22].

Reacția de cuaternizare a copolimerilor macroporoși cu suprafața ariei > 300 m²·g⁻¹, necesită un timp de reacție de 120 ore la temperatura de 90°C [21].

M. Tomoi și colaboratorii [38, 39, 24, 26, 27, 30] au elaborat o metodă de cuaternizare a copolimerului stiren-clorometilstiren-2% divinilbenzen. Un amestec de 10 g (16,4 mmoli grupări -CH₂Cl) "rășină Merrifield" și 1,5 moli de tri-n-butilfosfină, aflat în 125 mL de 1,2-dicloropropan a fost încălzit și agitat mecanic sub azot la reflux timp de 16 ore. Polimerul a fost filtrat și apoi spălat cu metanol tehnic, acetonă și metanol anhidru și uscat sub vacuum la temperatura de 85°C. Conținutul în clorură a fost determinat prin următoarea metodă: o probă de 0,2 g "rășină Merrifield" s-a încălzit în 4 mL de N,N-dimetilformamidă timp de ½ h și apoi s-au adăugat 4 mL de acid azotic concentrat. După două ore amestecul a fost diluat cu 100 mL de apă și titrat prin metoda Volhard. S-a stabilit conținutul în clor de 0,96-1,17 mval/g copolimer, iar randamentul de cuaternizare s-a calculat ca fiind egal cu o valoare cuprinsă în intervalul 79-95%.

În reacția dintre polistirenul clorometilat reticulat (cu 2% sau 4%-divinilbenzen) cu n-tributilfosfină, F. Montanari și colaboratorii [40-42] au obținut sarea cuaternară de fosfoniu grefată pe copolimer, conform cu reacția (I.2.1.).



unde : P : copolimer stiren-divinilbenzen

Bu : -C₄H₉

Această reacție s-a desfășurat în N,N-dimetilformamidă anhidră la temperatura de 110°C într-un timp de 4 zile.

Într-un mod asemănător, L.W. Marth, R.S. Cooper și J.S. Fritz [43] au obținut săruri cuaternare de fosfoniu grefate pe suport macromolecular, utilizate ulterior în cromatografie.

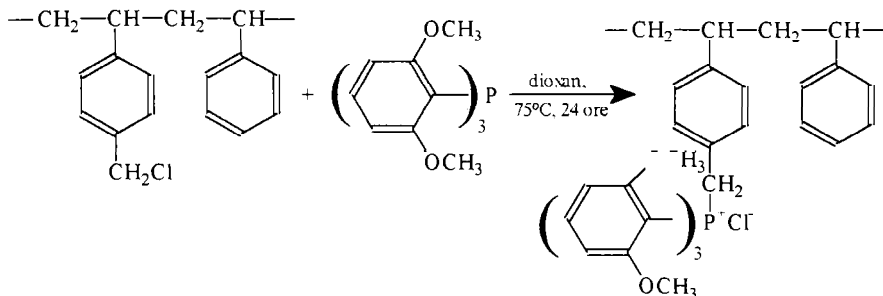
P. Hodge și J. Waterhouse au funcționalizat polistirenul clorometilat reticulat cu (1% sau 2%) divinilbenzen [19, 34] (grad de funcționalizare: 3,57 mmoli grupări clorometil/g copolimer) cu trifenilfosfină. Autorii au lucrat în clorobenzen la reflux timp de 60 ore. Copolimerul funcționalizat cu sarea cuaternară de trifenilfosfoniu a fost filtrat și spălat cu benzen și eter și apoi uscat sub vacuum.

J.M. Frechet și C. Schuerch au funcționalizat copolimerul stiren-2%-divinilbenzen-clorometilat cu trifenilfosfoniu [35] lucrând în dioxan anhidru, la reflux, timp de 6 zile.

V. Janout, P. Cefelin [36] au lucrat cu un copolimer al stirenului reticulat cu 1% divinilbenzen și cu trifenilfosfină la temperatura de 80°C, în dimetilformamidă anhidră, timpul de reacție fiind de 48 ore. Sarea de trifenilfosfoniu grefată pe copolimer a fost filtrată, spălată cu etanol și uscată sub vid.

F. Fujiwara, T. Matsushita, T. Kobayashi și M. Tanaka au prezentat obținerea unei rășini anion schimbătoare prin reacția de cuaternizare a tri-(2,6-metoxifenil)fosfină cu polistirenul clorometilat [23], conform cu Schema I.2.2. Autorii au

lucrat în dioxan la 75°C, timp de 24 ore. Ulterior, solventul a fost separat, polimerul a fost spălat cu dioxan și cu eter etilic și apoi uscat sub vid.



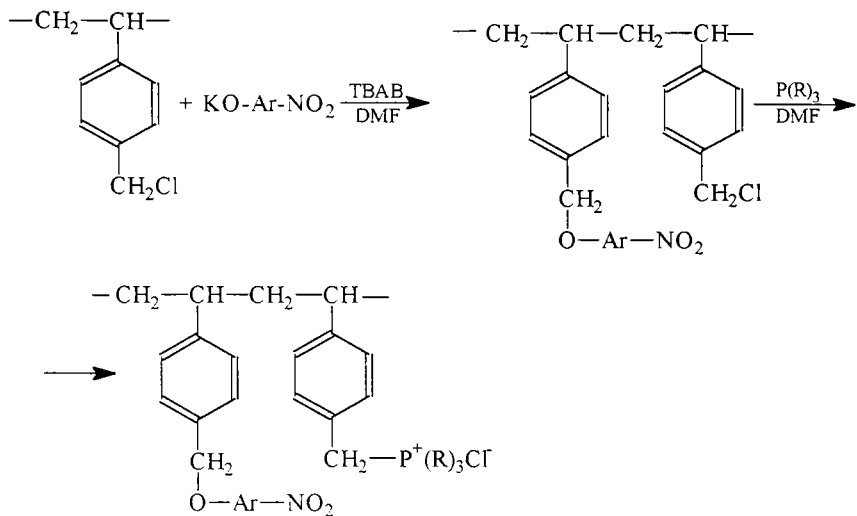
Schema I.2.2. Obținerea rășinii anion-schimbătoare.

Alte săruri cuaternare de fosfoniu au fost funcționalizate de F. Simone și Ferrania Societa per Azioni și brevetate [44-46], fiind aplicate ca mordanți în domeniul fotografiei. Polimerii conținând grupări periodice de fosfoniu se caracterizează printr-o remarcabilă activitate de fixare a coloranților acizi. Această proprietate le redă particularități utile în domeniul fotografiei.

F. Simone a tratat poli(glicidilmetacrilatul) în acetonă cu trietilfosfină, tripropilfosfină sau trifenilfosfină, respectiv acid clorhidric și apă. Astfel acești polimeri obținuți au bune proprietăți hidrofile și de asemenea au o remarcabilă abilitate să fixeze coloranții acizi [46].

Putem să precizăm că Ferrania Societa per Azioni a brevetat un procedeu [44] pentru obținerea unei sări mixte de amoniu și fosfoniu grefate pe suport macromolecular. Autorii au lucrat cu polistiren clorometilat în alcool benzilic și cu trietilamină și au realizat o cuaternizare la 65°C după un timp de 15 ore. Apoi urmează recuperarea polimerului grafat cu sarea cuaternară de trietilamoniu, prin precipitare în eter etilic și apoi uscarea lui sub vid. Se continuă cuaternizarea copolimerului obținut anterior cu trietilfosfină în alcool benzilic la 65°C, iar timpul de perfectare a reacției este de 16 ore. Polimerul cuaternizat cu sare mixtă de “oniu” se recuperează prin precipitare din eter etilic, se filtrează, iar polimerul filtrat, sub formă de pudră, se usucă sub vid.

T. Nishikubo, T. Kawashima, K. Inomatasi și A. Kameyama [33, 47, 48] au realizat reacția de cuaternizare a grupărilor clorometilenice cu 4-nitro-fenoxidul de potasiu și respectiv cu fosfine, conform cu (Schema I.2.3.), conducând la obținerea unor copolimeri multifuncționali fotosensibili.



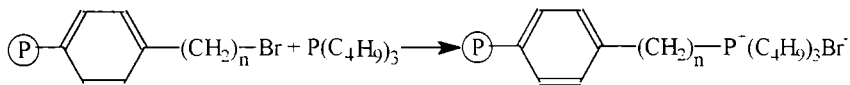
unde : Ar : 1,4-naftilen;
1,4- fenilen
P(R)₃: P(C₃H₇)₃; P(C₄H₉)₃; P(C₆H₁₃)₃

Schema I.2.3. Obținerea unor copolimeri multifuncționali fotosensibili

I.2.2. Grefarea unor săruri cuaternare de fosfoniu pe suport macromolecular de tip stiren-divinilbenzen prin diferite punți de legătură

I.2.2.1. Săruri de fosfoniu grefate pe rășini polistirenice printr-un lanț alchil

M. Tomoi și colaboratorii au obținut săruri cuaternare de fosfoniu grefate pe copolimer stiren-2% divinilbenzen printr-un lanț alchil [24, 26, 30, 39, 49-51], conform cu reacția (I.2.2.).



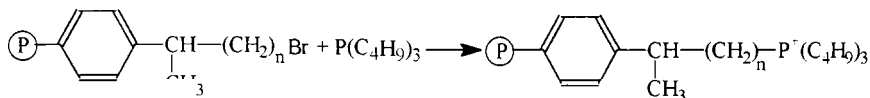
unde : n = 4,7

Ⓟ : copolimer stiren-2% divinilbenzen

(I.2.2.)

Autorii au lucrat în clorobenzen la reflux sub atmosferă inertă de azot un timp de 60 ore. Copolimerul funcționalizat obținut a fost filtrat, spălat cu metanol și acetona și uscat în vacum la 80°C.

M. Tomoi și colaboratorii săi au grefat săruri cuaternare de fosfoniu pe suport macromolecular, conform cu reacția (I.2.3.) utilizând un procedeu similar cu cel descris anterior [24, 26, 27, 30, 39, 49-51].



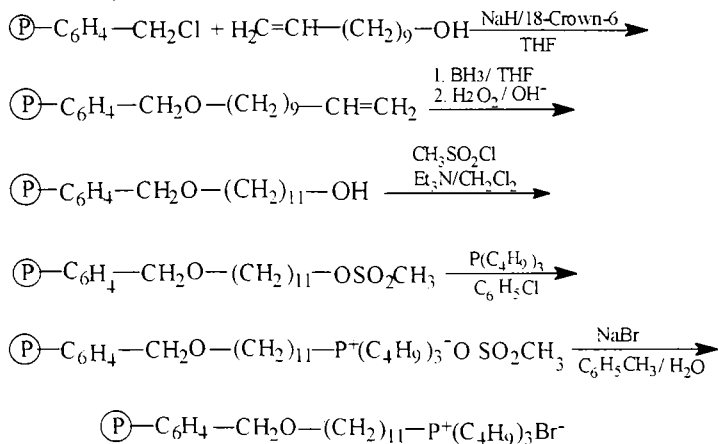
unde: $n = 9, 15, 21$

P : copolimer stiren-2% divinilbenzen (I.2.3.)

Sărurile cuaternare de fosfoniu grefate pe suport macromolecular sunt buni catalizatori în cataliză cu transfer interfazic. Autorii au transformat catalizatorii cu ioni de tip bromură în catalizatori cu ionii de tip clorură prin tratare cu clorură de benzil în exces, la temperatura de 100°C. Introducerea lanțului alchil între copolimer și sarea de fosfoniu conduce la creșterea activității catalitice.

I.2.2.2. Săruri cuaternare de fosfoniu grefate pe rășini polistirenice printr-un lanț oxo-alchil

M. Tomoi, S. Shiiki și H. Hakiuchi au obținut săruri cuaternare de fosfoniu grefate pe polistiren printr-un lanț oxo-alchil între centrul activ și suport [38], conform cu (Schema I.2.4.).

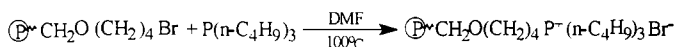


Schema I.2.4. Obținerea sării cuaternare de fosfoniu grefata pe un suport macromolecular printr-un lanț oxo-alchil.

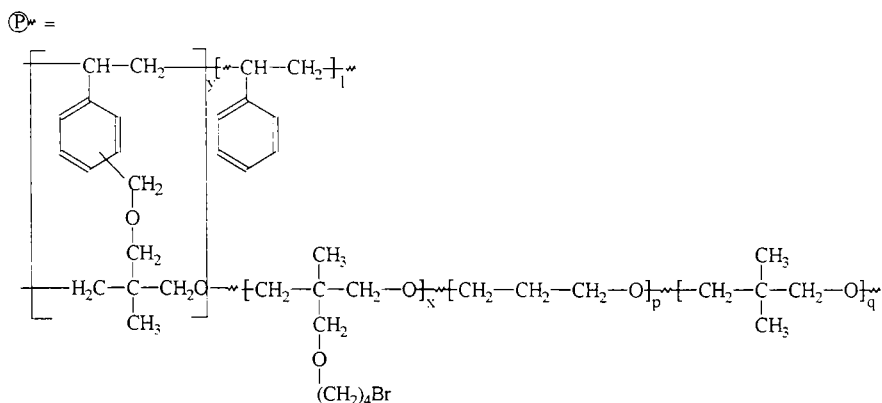
Reacția cu tributilfosfină a copolimerului stiren-11-metilsulfonat-undecil-oximetilen reticulat cu 2% divinilbenzen se desfășoară în clorobenzen la reflux timp de 60 ore sub atmosferă de azot.

Această metodă a fost reprodusă și de T. Nishikubo și colaboratorii [47, 48, 52] în vederea obținerii unor săruri cuaternare de fosfoniu grefate pe suport macromolecular cu o sferă largă de aplicații.

M. Motoi, S. Nagahara, H. Akiyama, M. Horiuchi și S. Kanoh [31] au cuaternizat copolimerii de tip polistiren-polioxo-etan bromoalchilați cu tributilfosfină, conform cu reacția (I.2.4.).



unde :



(I.2.4.)

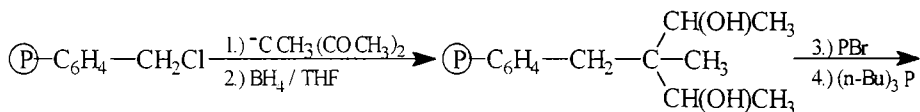
Autorii au lucrat într-un exces molar de tributilfosfină, în N,N-dimetilformamidă, la temperatura de 100°C și timp de 60 ore. Copolimerul obținut după filtrare a fost spălat cu metanol și eter etilic și uscat sub vid.

I.2.2.3. Polimeri funcționalizați cu mai multe grupe fosfoniu

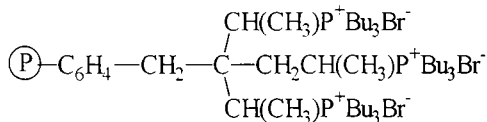
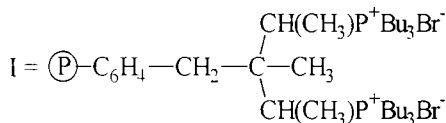
J.P. Idoux și J.T. Gupton [53] au obținut polimeri funcționalizați cu 2 sau 3 grupe fosfoniu, folosiți ca și catalizatori foarte activi.

Conform cu (Schema I.2.5.) se poate urmări modul de obținere a polimerilor cu mai multe grupe fosfoniu. Prima etapă constă în prepararea unui intermediar carbonil pe suport polimeric, care apoi este redus la alcoolul corespunzător grefat pe suport macromolecular prin reacția cu borină în tetrahidrofuran. Etapa a 3-a este cea a substituiri grupărilor hidroxil cu halogenură și respectiv etapa finală este reacția de

cuaternizare. Autorii au folosit în acest procedeu un copolimer de tip stiren-clorometilat reticulat cu 2% divinilbenzen.



unde :



II

[pentru II s-a folosit ca material initial de start $^-\text{C}(\text{COCH}_3)_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$]

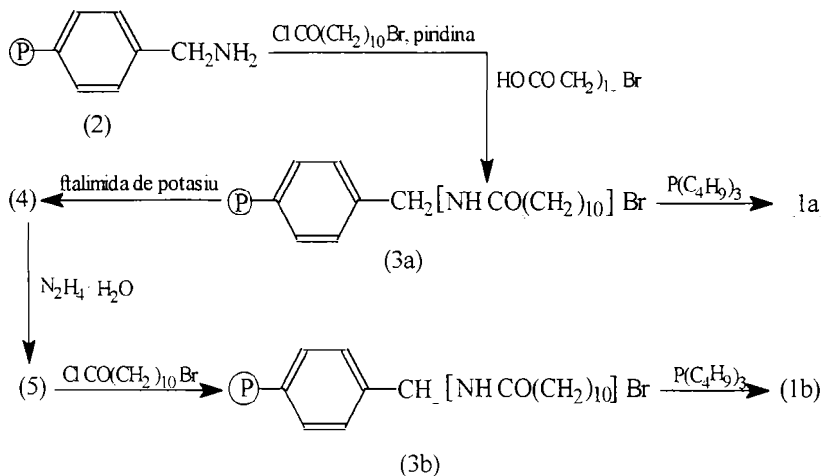
Schema I.2.5. Obținerea de polimeri funcționalizați cu 2 sau 3 grupări fosfoniu

I.2.2.4. Săruri cuaternare de fosfoniu grefate pe suport macromolecular printr-o punte de tip alchilamido

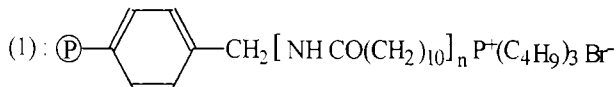
F. Montanari și colaboratorii [40-42] au folosit drept suport macromolecular aminometilpolistirenul, metoda fiind indicată în (Schema I.2.6.).

Cuaternizarea a fost realizată sub agitare continuă timp de 7 zile la temperatura de 65°C, în N,N-dimetilformamidă și sub atmosferă de azot pentru a favoriza penetrarea tributilfosfinei în rășină. Polimerul funcționalizat cu sarea de fosfoniu a fost spălat cu etanol și apă și apoi de trei ori alternativ cu clorură de metilen și eter etilic. Uscarea s-a realizat, sub vid, timp de 3 ore la 60°C.

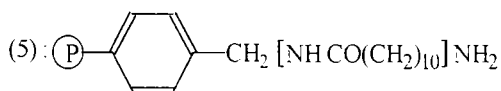
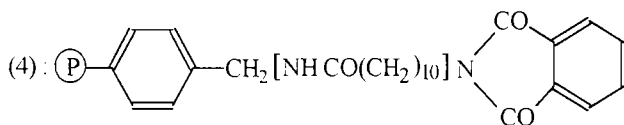
Aceste rășini sunt folosite ca și catalizatori în cataliză cu transfer interfazic.



unde :



(a) n = 1; (b) n = 2

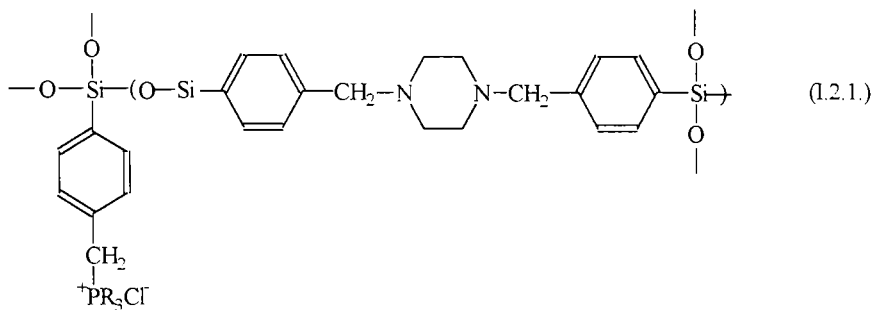


Schema I.2.6. Obținerea sărurilor cuaternare de fosfoniu grefate pe polistiren printr-un lanț alchilamido.

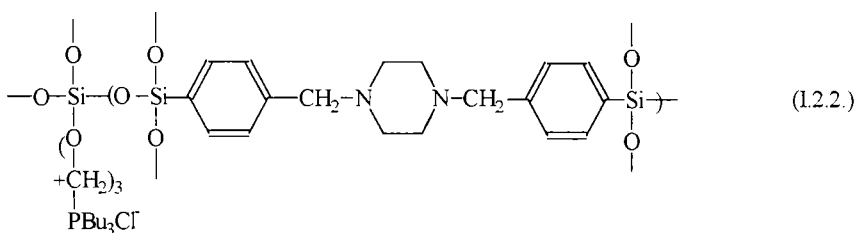
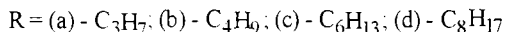
I.2.3. Reacția de grefare a sărurilor cuaternare de fosfoniu pe suporturi de tipul: poliorganosiloxan, silicagel, alumină și celuloză

R. Jin, T. Nishikubo, J. Kurusu au obținut săruri cuaternare de fosfoniu grefate pe poliorganosiloxan [32] cu aplicații ca și catalizatori.

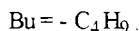
Autorii au folosit două tipuri de suporturi de poliorganosiloxan pe care le-au funcționalizat cu fosfine, obținând polimerii funcționalizați (I.2.1.) și (I.2.2.).



unde :



unde :



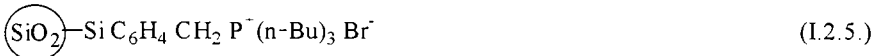
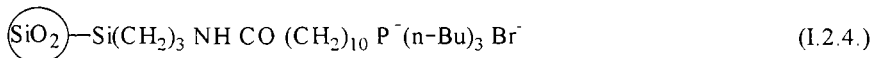
Metoda de lucru folosită de autori pentru prepararea copolimerului (I.2.1.)(b) constă în gonflarea poli-(p-clorometil)fenil-siloxanului (91,5 g) în N,N-dimetilformamidă (16 mL) timp de 5 ore. La acest amestec se adaugă tributilfosfină (3,2 g) și se menține sub agitare timp de 120 ore la temperatura de 80°C. După răcirea amestecului se face filtrarea și spălarea copolimerului cu N,N-dimetilformamidă și acetonă. Uscarea copolimerului se face în vid la temperatura de 60°C timp de 2 zile.

S-a obținut un copolimer (I.2.1.)(b) cu grad de funcționizare de 1,58 mmoli grupări fosfoniu / g copolimer.

Conform cu metoda prezentată mai sus s-au obținut și restul copolimerilor (I.2.1.)(a); (c) și (d).

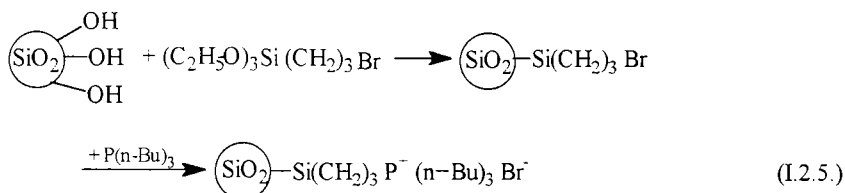
Copolimerul (I.2.2.) a fost obținut de autori lucrând în N,N-dimetilformamidă, la temperatura de 80°C, timp de 72 ore.

Sărurile cuaternare de fosfoniu grefate la silicagel (I.2.3.-I.2.5.) au fost obținute pentru prima dată de P. Tundo[54, 56, 57].

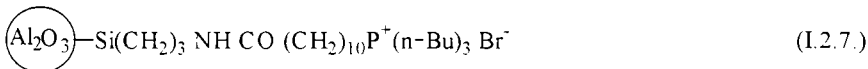


Dezavantajul silicagelului ca suport este acela că se dizolvă în soluții apoase alcaline. Aceasta impune condiția ca ei să se folosească drept catalizatori doar în reacțiile acide.

Sarea de fosfoniu grefată pe silicagel (I.2.3.) s-a obținut conform cu reacția (I.2.5.).



Sărurile de tributilfosfoniu grefate pe alumină (I.2.6. și I.2.7.) au fost obținute după aceeași metodă aplicată de P. Tundo [56] la silicagel.



Celuloza 7% substituită cu resturi de oligozaharide (I.2.8.) a fost folosită ca și catalizator în sisteme solid / solid / lichid [17, 55].



I.2.4. Sinteza unor săruri cuaternare de fosfoniu, cu lanț polietoxi legat la atomul de fosfor și respectiv conținând gruparea epoxi

Interesul pentru prepararea unor săruri de fosfoniu legate la polietilenglicoli a apărut în ultimii ani ca urmare a aplicabilității lor ca și catalizatori-agenți de transfer într-o varietate de reacții.

S. Grinberg și E. Shaubi [58] au obținut săruri cuaternare de fosfoniu legate la polietilenglicoli, după ce ei în prealabil au obținut sărurile cuaternare de amoniu la polietilenglicoli.

conținând grupările epoxi pot fi preparați de la glicidil acrilat, glicidil metacrilat, glicidil crotonat, monoxidul de butadiena, monoxidul de vinil-ciclohexenă.

Masa moleculară a polimerilor și numărul de grupări epoxi poate fi variat într-un domeniu larg, depinzând de scopul folosirii produselor polimerice.

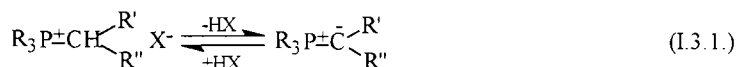
Polimerii rezultați, având o polaritate a grupărilor de fosfoniu cuaternare, sunt caracterizați printr-o bună hidrofilicitate și bună compatibilitate cu coloizii hidrofilici utilizați în produsele fotografice.

Autorul a folosit 15 g poliglicidilmetacrilat și 24 g tripropilfosfină dizolvate în 150 mL acetonă. La acest amestec se adaugă 15 mL acid clorhidric 37% și 25 mL apă distilată și se menține sub agitare timp de 12 ore la 65°C. Apoi se mai adaugă 15 mL apă distilată și amestecul se mai menține sub agitare timp de 8 ore. Soluția finală este răcită, polimerul este precipitat în acetonă, spălat cu acetonă și uscat sub vid la temperatura de 25°C.

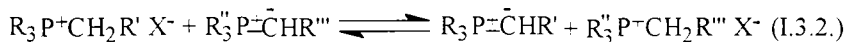
I.3. CONSIDERAȚII TEORETICE ASUPRA REACTIVITĂȚII SĂRURILOR CUATERNARE DE FOSFONIU

I.3.1. Aciditatea sărurilor cuaternare de fosfoniu

Sărurile de fosfoniu cu un hidrogen la carbonul din poziția α față de fosfor sunt acizi conjugați ai ilidelor fosfoniu corespunzătoare (reacția I.3.1.).

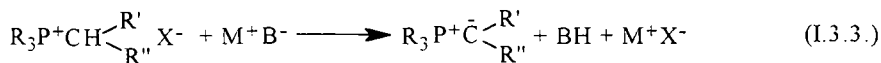


Formarea ilidelor fosfoniu printr-un proces de trans-ilidare este bazată pe echilibrul acid-bază (reacția I.3.2.).



Trans-ilidarea a fost folosită în scopul stabilirii unei scale calitative a acidității relative în cazul celor mai acide săruri de fosfoniu [59, 60] și este încă foarte folosită pentru obținerea diferitelor ilide [61-65]. Cel mai uzual mod pentru prepararea ilidelor fosfoniu este "metoda sării" [66] în care sarea de fosfoniu reacționează cu o bază destul de puternică pentru a schimba întreg echilibrul acid-bază spre partea ilidei fosfoniu, conform cu reacția (I.3.3.).

620.904
366 A



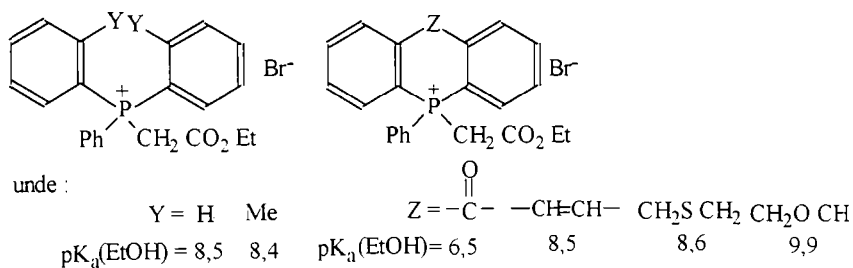
Deci, aciditatea sărurilor cuaternare de fosfoniu este importantă pentru formarea relativ ușor a ilidelor fosfoniu. Este de asemenea importantă pentru indicarea stabilității bazei conjugate, permițând distingerea a trei clase de ilide fosfoniu: “ stabilizate, semi- și ne-stabilizate ” sau “slabe, moderate și reactive”, corespunzând respectiv la săruri de fosfoniu cu aciditate “înaltă, medie și slabă”. Ilidele fosfoniu pot prezenta reactivități foarte diferite, în particular reacția Wittig [67].

În cazul sărurilor de β-cetofosfoniu (I.3.1.) valorile pK_a au fost determinate prin măsurători potențiometrice [67].



Aciditatea sărurilor de fosfoniu (I.3.1.) nu depinde numai de natura grupărilor R și R' ci și de ceilalți substituenți legați la fosfor [68-71].

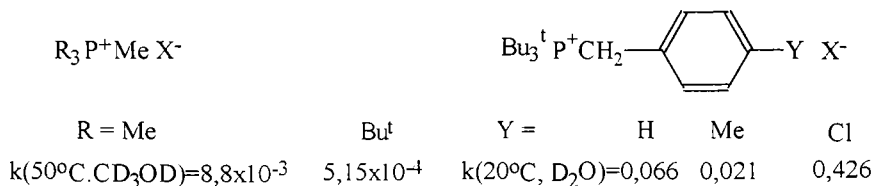
Pentru sărurile de fosfoniu ciclice, valoarea pK_a poate varia semnificativ depinzând de tipul de efect steric sau electronic stabilit la atomul de fosfor [71], conform cu (Schema I.3.1.).



Schema I.3.1. Valorile pK_a pentru saruri de fosfoniu ciclice.

Aciditatea sărurilor de fosfoniu variază în funcție de natura solventului, astfel în cazul unui amestec apă-etanol, aciditatea descrește cu creșterea proporției de etanol [68-71].

Aciditatea cinetică a sărurilor de fosfoniu a fost pentru prima dată studiată prin măsurătorile RMN ale vitezei de schimb hidrogen-deuteriu pentru o serie de săruri de fosfoniu [72], conform cu (Schema I.3.2.).



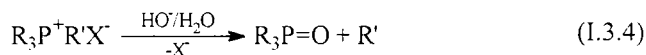
Schema I.3.2. Valorile k pentru o serie de săruri de fosfoniu.

Rezultatele prezentate în schema (I.3.2.) indică faptul că aciditatea cinetică este considerabil mai joasă pentru sărurile de fosfoniu decât pentru nitroalcanii corespunzători, dar nu poate fi corelată cu valorile p*k*_a.

I.3.2. Hidroliza alcalină a sărurilor cuaternare de fosfoniu

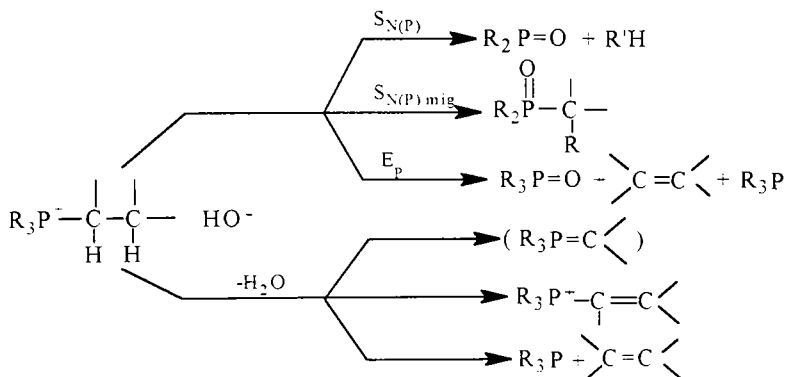
Hidroliza alcalină a sărurilor cuaternare de fosfoniu este una dintre reacțiile cele mai vechi [73, 74] și cele mai bine investigate în chimia compușilor organofosforici.

În marea majoritate a cazurilor hidroliza alcalină a sărurilor de fosfoniu dă fosfinoxizi și hidrocarburi conform cu reacția (I.3.4.).



Reacția prezintă un important interes practic pentru prepararea fosfinoxizilor [5] și de asemenea din punct de vedere teoretic ea a fost studiată ca un model tipic al substituțiilor nucleofile la fosforul tetracoordinat, S_N(P).

Diferitele evoluții posibile pentru hidroliza alcalină a sărurilor de fosfoniu sunt sistematizate și prezentate în (Schema I.3.3.).

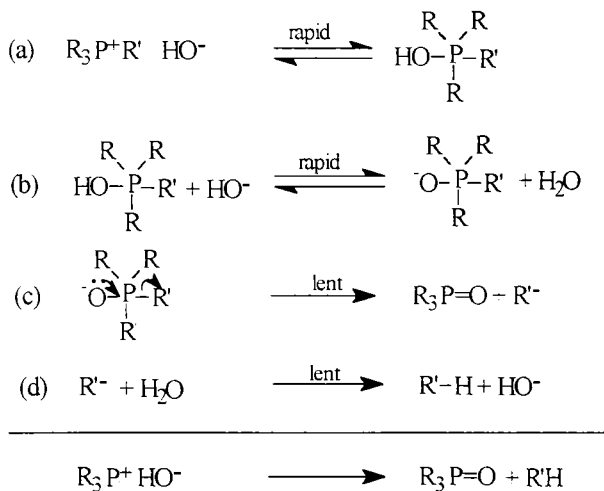


Schema I.3.3. Mecanisme diferite în hidroliza alcalina a sărurilor cuaternare de fosfoniu.

În schema (I.3.3.) pot fi distinse: pe de o parte, reacțiile $S_{N(P)}$, $S_{N(P)ig}$ și E_p , care rezultă din atacul inițial al anionului hidroxil la atomul de fosfor, acționând ca un nucleofil și pe de altă parte, reacțiile $E_{H\alpha}$ și $E_{H\beta}$, care rezultă din atacul inițial al anionului hidroxil la hidrogenul din poziția α sau β la fosfor.

I.3.2.1. Reacția principală în hidroliza alcalină a sărurilor cuaternare de fosfoniu: mecanismul $S_{N(P)}$

În schema (I.3.4.) se prezintă mecanismul $S_{N(P)}$ pentru hidroliza alcalină a sărurilor de fosfoniu, formulat de W.E. McEwen și colaboratorii [75, 76], după o propunere inițială a lui Fenton și Ingold [77].

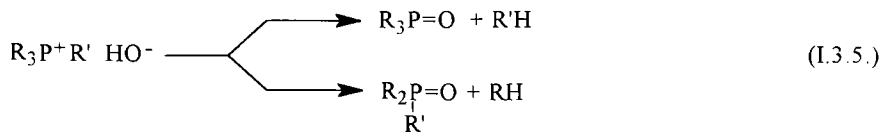


Schema I.3.4. Mecanismul $S_{N(P)}$ pentru hidroliza alcalină a sărurilor de fosfoniu.

a) Natura grupei cedate

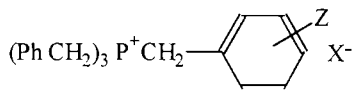
Conform mecanismul de mai sus, s-a scindat o grupă să dea hidrocarbură, în majoritatea cazurilor grupa cedată corespunzând speciilor carbanionice cele mai stabile. Acest lucru s-a stabilit prin două căi diferite de investigare:

- 1.) Prin determinarea raportului produselor în hidroliza alcalină a sărurilor de fosfoniu incluzând grupe diferite legate la fosfor (reacția I.3.5.);
- 2.) Din date cinetice determinate în hidroliza alcalină a ionilor de fosfoniu nesimetrice în care numai grupa R' este scindată (reacția I.3.6.).

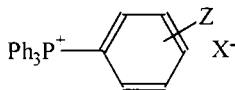


Investigațiile au condus la câteva serii de grupe cedate (Tabelul I.3.1), în care ușurința scindării compară cu exactitate stabilitatea anionului corespunzător.

Seriile în principal urmează ordinea: alil și benzil > aril > alchil.



(I.3.2.)



(I.3.3.)

Tabelul I.3.1. Seria ^a în ordine descrescândă a ușurinței în scindarea grupei cedate.

Nr. crt.	Seria	Referinta
1.	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ și $\text{PhCH}_2 > \text{Ph} > \text{Me} > \text{Et}, \text{n-Pr}, \text{PhCH}_2\text{CH}_2$	78
2.	$\text{Ph} > \text{Alchil}, \text{Me}$	79
3.	$\text{PhCH}_2 > \text{Ph}, \text{Alchil}$	80
4.	$\text{PhCH}_2 > \text{C}_6\text{H}_4 > \text{Ph}$	81
5.	$\text{Me} > \text{Et} > \text{n-C}_{12}\text{H}_{25}$	82
6.	$\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4 > \text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4 > \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4 > \text{C}_6\text{H}_5 >$ $\text{Ph} > \text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4 > \text{MeO}-\text{C}_6\text{H}_4$	83
7.	$\text{Et} > \text{n-Pr} > \text{n-Bu}$	84
8.	$\text{R} \diagdown \text{N} \diagup \text{R}' \text{ --- } (\text{R}' = \text{Alchil}, \text{Ar}, \text{NR}_2') > \text{Ph}$	85, 86
9.	$\text{MeS-} > \text{RO-} > \text{Ph}, \text{Alchil}$	87-89

^a $\text{R} > \text{R}'$, înseamnă că grupele R sunt scindate mult mai ușor decât grupele R', dar într-un mod competitiv.

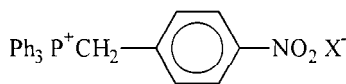
Rezultatele cinetice obținute pentru hidroliza alcalină a sărurilor de fosfoniu (I.3.2.) [90] și (I.3.3.) [91] stabilesc o corelare directă între valorile constantei Hammett pentru substituenții Z și ușurința scindării grupelor substituie: substituenții Z atrăgători de electroni favorizează scindarea, pe câtă vreme substituenții Z respingători de electroni sunt nefavorabili.

b.) Caracteristici cinetice ale reacției

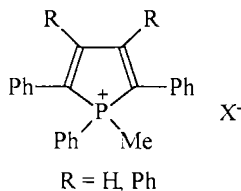
Primele studii cinetice fundamentale ale lui McEwen [75, 90] și respectiv ale lui Hoffmann [91] au arătat că cele mai multe hidrolize alcaline dau cinetici de ordinul trei, (relația I.3.1.).

$$v = k [R_4P^+].[HO^-]^2 \quad (I.3.1.)$$

Acest rezultat a fost confirmat de numeroase alte exemple [84, 92-96] și este în acord cu mecanismul clasic descris în (Schema I.3.4.). Numai câteva exemple de reacții de ordinul doi sunt cunoscute; ele conțin în particular hidroliza alcalină a sărurilor de fosfoniu (I.3.4.) [90, 97] și (I.3.5.) [98].



(I.3.4.)



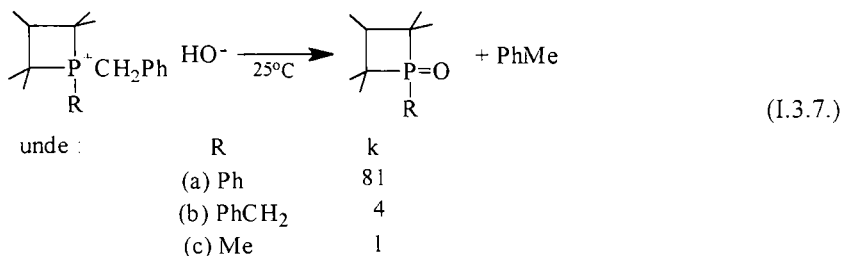
(I.3.5.)

În ambele cazuri, cineticile de ordinul doi sunt foarte probabil un rezultat al “substituiției directe” indusă de stabilitatea foarte înaltă a carbanionului rezultat din scindarea legăturii P-C.

Studiul influenței solventului la cineticile reacției confirmă, în același mod ca ordinul reacției, formarea hidroxifosoranului. Investigațiile cinetice au fost realizate cu amestecuri diferite de solvenți: EtOH-H₂O [93, 98-101], MeOH-H₂O [94], MeO CH₂CH₂OMe-H₂O [75, 90, 102], dioxan-H₂O [91, 103], tetrahidrofuran-H₂O [94, 104], dimetilsulfoxid-H₂O [95] reieșind că viteza de reacție crește cu descreșterea în polaritate a solventului [91, 94]. De asemenea, s-a arătat că ionul hidroxil este efectiv numai nucleofil [100] în reacție, chiar pentru conținuturi foarte scăzute de apă în amestecuri cu etanol, deci numai un mecanism poate avea loc în acest caz.

Influența grupelor legate la fosfor asupra vitezei de reacție diferă depinzând de natura grupei; astfel, grupa cedată este scindată să dea o hidrocarbură, sau o grupă reziduală care este legată la fosfor în fosfinoxidul rezultat. Grupele reziduale exercită influența lor la sarcina pozitivă a speciilor de fosfor existente în cursul reacției; pentru

aceeași grupă cedată, viteza crește cu creșterea abilității grupelor reziduale de a atrage electroni [90, 92, 94, 99-101] (reacția I.3.7.).



Desigur, grupele cedate, exercită aceleași efecte ca grupele reziduale în etapele (a) și (b), dar acest efect este secundar [90] comparativ cu influența directă la etapa (c), care va fi cea mai lentă dacă carbanionul format este stabil.

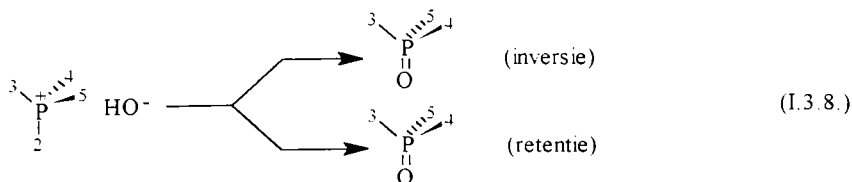
Atât factorii sterici cât și cei electronici își exercită influența asupra vitezei reacției de hidroliză. Împiedicarea sterică a grupelor legate la fosfor este de importanță minoră, chiar dacă în aceleași cazuri [105, 106] a condus la o scădere semnificativă a vitezei.

Valoriile medii ale energiei de activare (E_a) pentru cele mai obișnuite grupe cedate în hidroliza alcalină a sărurilor de fosfoniu sunt: pentru $\text{R}=\text{CH}_2\text{Ph}$ [91, 101] circa $15 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ și respectiv pentru $\text{R}=\text{Ph}$ [91, 99, 100] circa $35 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Energiile de activare variază în funcție de grupele reziduale [100, 101], natura solventului [95, 100, 103] și structura ciclică sau aciclică a sării de fosfoniu [99, 101].

c.) Stereochimia reacției

Reacția de hidroliză alcalină a unui enantiomer, în cazul unei sări de fosfoniu chirale, poate avea loc fie cu inversia configurației fie cu retenție, conform cu reacția (I.3.8.).

Rezultatele stoechiometrice ale reacției depind esențial de calea urmată în desfășurarea reacției, timpul de înjumătățire, posibilitățile izomerizării și calea urmată în realizarea descompunerii intermediarilor pentacoordinați de hidroxifosforan [5].



unde s-au stabilit arbitrar:

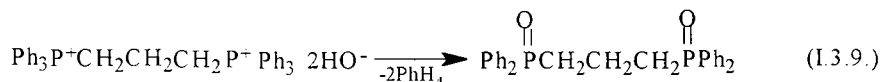
- 1 - la ionul hidroxil,
- 2 - la grupa cedată,
- 3, 4 și 5 - la diferite grupe reziduale.

I.3.2.2. Reacțiile secundare în hidroliza alcalină a sărurilor cuaternare de fosfoniu

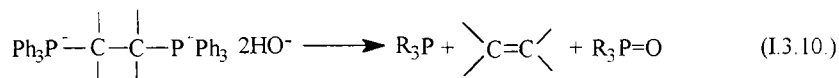
În continuare sunt discutate câteva reacții secundare, din schema (I.3.3.) posibile pentru hidroliza alcalină a sărurilor de fosfoniu.

a.) Hidroliza alcalină a sării de bisfosfoniu cu fragmentare: mecanism E_p.

În general sărurile de bisfosfoniu reacționează ca săruri de monofosfoniu [107] (reacția I.3.9.).

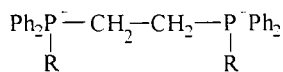


În particular, numai sărurile de bisfosfoniu, P⁺-C-C-P⁺, reacționează cu fragmentarea legăturilor (reacția I.3.10.).

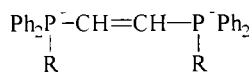


Depinzând de gruparea fosfoniu, reacția (I.3.10.) ar putea fi considerată fie ca o reacție S_{N(P)}, în care carbanionul rezultat este fragmentat prin eliminarea unei grupe cedate (R₃P) din poziția β, sau ca o reacție E_β, în care ionul hidroxil nu atacă la hidrogen, ci la atomul de fosfor din poziția β, la grupa cedată, de fapt această reacție se desfășoară printr-un mecanism E_p, descris în continuare.

Desfacerea sărurilor de bisfosfoniu aciclice (I.3.6.) și (I.3.7.) prin hidroliză alcalină se poate desfășura ținând cont de natura radicalului R, fie printr-un mecanism S_{N(P)} pur, fie printr-un mecanism E_p pur, sau printr-o combinație a celor două mecanisme, conform cu (Schema I.3.5.) [108-110].

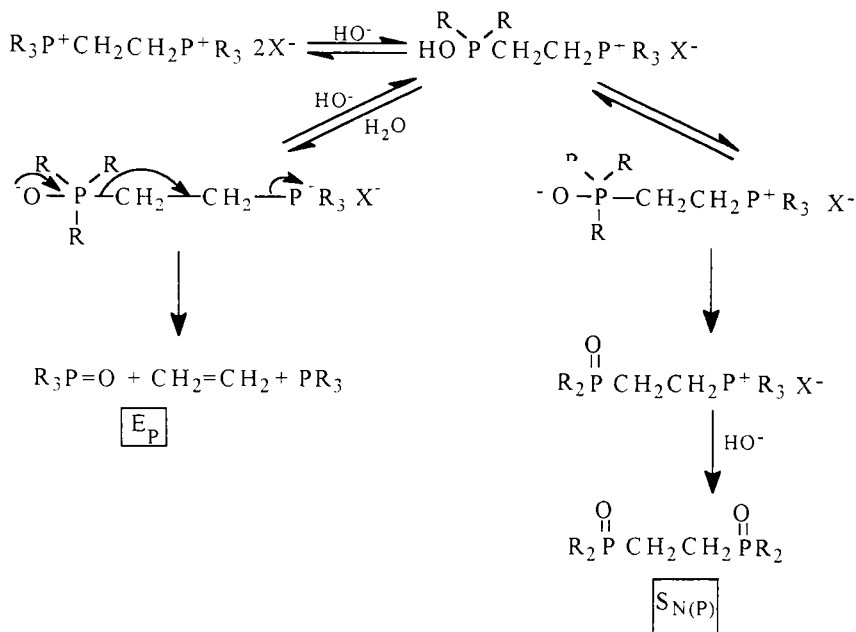
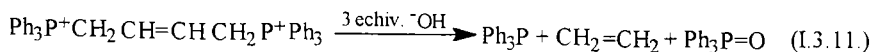


(I.3.6.)



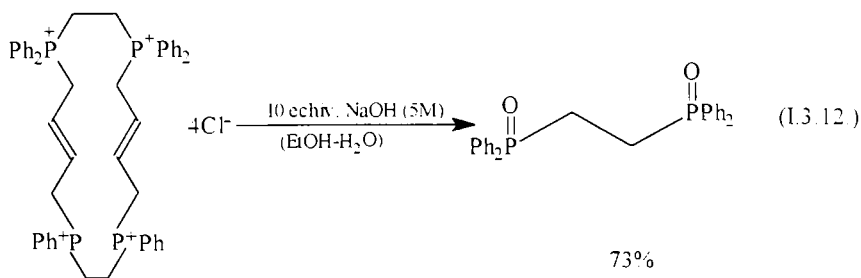
(I.3.7.)

În literatură se prezintă fragmentarea sărurilor de vinilen bisfosfoniu printr-un mecanism E_p [111] (reacția I.3.11.).

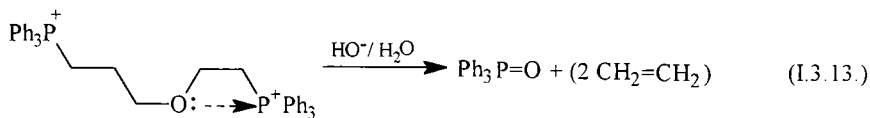


Schema I.3.5. Descompunerea sărurilor ciclice de bisfosfoniu.

În cazul sărurilor de tetrakisfosfoniu, corespunzând sărurilor ciclice saturate, cu punți tetrametilenice, scindarea prin hidroliză alcalină se poate realiza numai printr-un mecanism E_p , [112] conform cu reacția (I.3.12.).

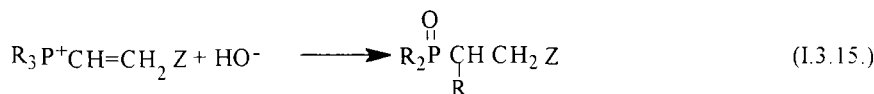
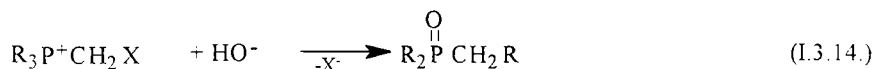


Un alt tip de legătură între două grupe fosfoniu corespunzând lanțului $\text{P}^+-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{P}^+$, este fragmentat la hidroliză alcalină printr-un mecanism E_p [113], conform cu reacția (I.3.13.).

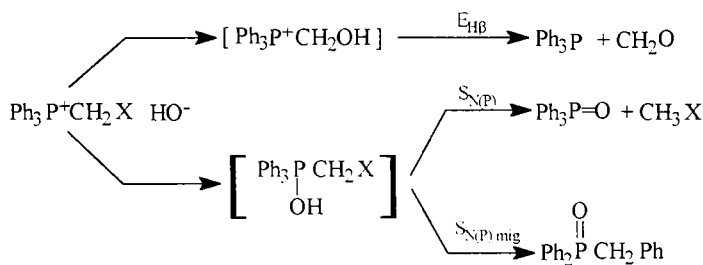


b.) Hidroliza alcalină cu migrare: mecanismul $\text{S}_{\text{N}(\text{P})}$ migrare

Hidroliza alcalină a câtorva săruri de fosfoniu are loc cu migrarea uneia din grupele de la atomul de fosfor la un atom de carbon din poziția α . Aceste săruri sunt de două tipuri: săruri de α -halometilfosfoniu (reacția I.3.14.) și săruri de vinilfosfoniu (reacția I.3.15.).



Hidroliza alcalină a sărurilor de α -halometilfosfoniu se desfășoară, de obicei, cu formarea unui amestec de produse corespunzând competiției a trei mecanisme (Schema I.3.6.). Mecanismul $\text{E}_{\text{H}\beta}$ se desfășoară cu scindarea sării de α -hidroximetilfosfoniu formată printr-o reacție de substituție la carbonul α -metilenic de la fosfor.

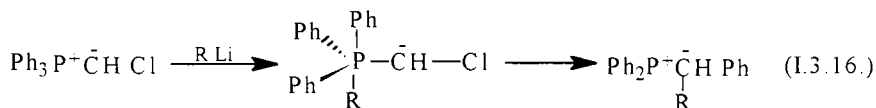


Schema I.3.6. Mecanisme competitive ale sărurilor de α -halometiltrifenilfosfoniu.

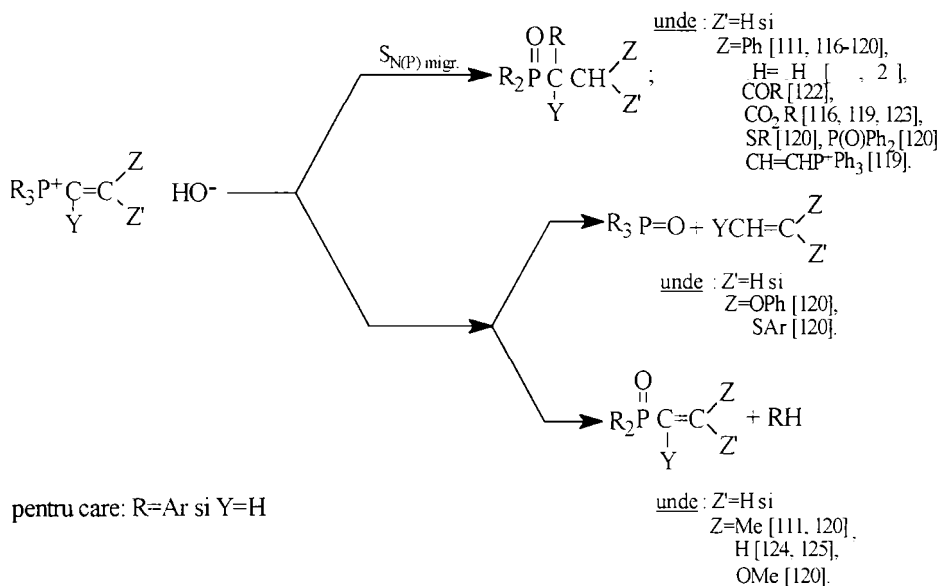
Mecanismul $\text{S}_{\text{N}(\text{P})}$ și $\text{S}_{\text{N}(\text{P})}$ migr. corespund unor căi diferite de scindare a intermediarului de tip hidroxifosforan. Desigur, natura halogenului influențează asupra stabilirii mecanismului [111, 114, 115].

Schlosser [115] a propus un mecanism plecând de la fosforanul (I.3.8.), format de la ilida corespunzătoare și nu din sarea de fosfoniu; forța conducătoare pentru migrare vine de la natura carbenoidă a carbonului din poziția α față de fosfor. Aceasta

este confirmată de natura anionotropică a migrării. Mecanismul este în acord cu o migrare similară de la ilidă, conform cu reacția (I.3.16.).

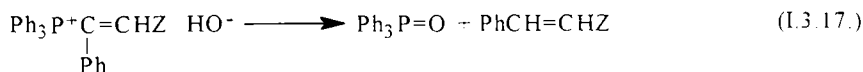


Hidroliza alcalină a sărurilor de vinilfosfoniu conduce la trei fosfinoxizi diferiți depinzând de natura substituenților de la gruparea vinilică (Schema I.3.7.).



Schema I.3.7. Mecanismele hidrolizei alcaline pentru sărurile de vinilfosfoniu.

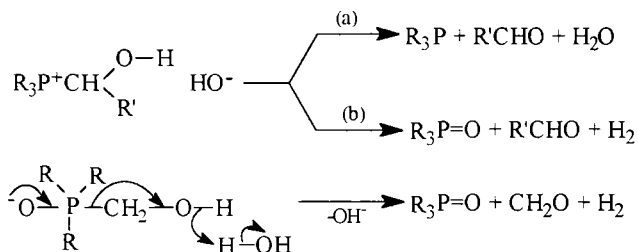
Mecanismul S_N(P) migr. nu se poate produce, chiar pentru grupele atrăgătoare de electroni de tip Z, dacă sărurile de vinilfosfoniu poartă un substituent la carbonul vinilic din poziția α față de fosfor [126, 127-129], conform cu reacția (I.3.17.).



unde : Z= COR [130], CO₂H [130], CO₂R [130] si H [131].

c.) Reacțiile de eliminare Hoffmann: mecanismul E_{Hβ}

Mecanismul eliminării este favorizat de sărurile de α-hidroxiialchilfosfoniu prin aciditatea hidrogenului hidroxilic, în realitate însă există o competiție între mecanismul eliminării (a) și cel al substituției (b) [132, 133] conform schemei (I.3.8.).

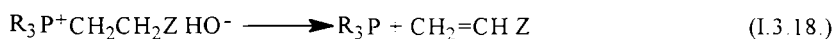


Schema I.3.8. Mecanismele competitive ale sarurilor de α-hidroxiialchilfosfoniu.

Formarea fosfinoxidului împreună cu hidrogen și aldehida corespunzătoare [134-137] corespunde, în particular unei reacții de substituție cu mecanismul E_p în care carbanionul rezultat din hidroxifosforan, suferă fragmentare spontană (Schema I.3.8.).

Studiile referitoare la influența rapoartelor molare între bază și sarea de fosfoniu au dovedit ca reacția de substituție este reacția principală când se folosește un exces dintr-o bază [134-137]. Aceste rezultate nu sunt surprinzătoare dacă se cunoaște faptul că mecanismul de substituție este de ordinul doi [136, 137], depinzând de concentrația ionului hidroxil, pe câtă vreme reacția de eliminare E_{Hβ} este numai de ordinul întâi.

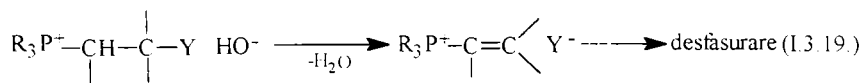
Sărurile de fosfoniu cu o grupă atrăgătoare de electroni participă la o eliminare Hoffmann (reacția I.3.18.), în care ionul hidroxil este agentul de descompunere.



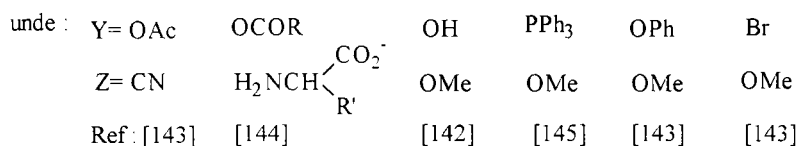
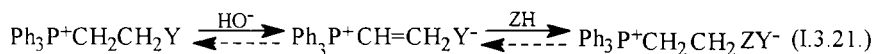
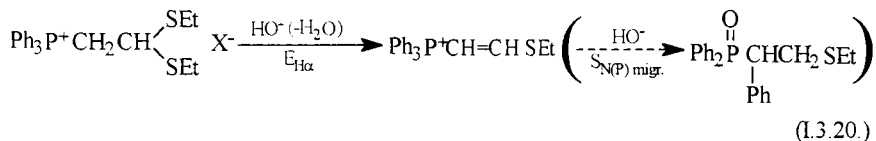
Z = Ar [138, 139]; CO₂R [140]; CN [140]; CONH₂ [140]; COR [141].

d.) Reacțiile de eliminare cu formarea sării de vinilfosfoniu: mecanismul E_{Hα}

Un mecanism E_{Hα} poate fi observat la sărurile de fosfoniu conținând o grupă Y care este substituită de la atomul de carbon din poziția β față de fosfor (reacția I.3.19.).



Mecanismul poate fi promovat fie direct [142], cu izolarea sărurilor de vinilfosfoniu substituie formate ca intermediari, cu întreruperea desfacerii lor la fosfinoxidul corespunzător (reacția I.3.20.), sau indirect [142], când sarea de vinilfosfiniu intermediară nu este substituită în poziția β la fosfor, astfel că ea poate capta un compus ZH cu hidrogen mobil, prin adăție (reacția I.3.21.).



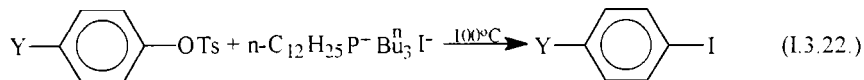
Abilitatea eliminării grupei Y rezultă din competiția a doi factori: pe de o parte, abilitatea cedării specifice a grupei Y și pe de altă parte, posibilitatea interacțiunilor intramoleculare dintre grupa Y și atomul de fosfor. În plus, mecanismul E_{Hα} este favorizat de concentrația joasă a ionului de hidroxil [121, 145].

I.3.3. Reactivitatea anionică

Din cauza caracterului puternic electrofil al orbitalilor d liberi, atomul de fosfor din sărurile cuaternare de fosfoniu este capabil să interacționeze puternic, atât cu anionul reactiv însăși, cât și cu centrele nucleofile puternice ale oricărui substrat, acest lucru poate influența chimio- și regio-selectivitatea reacției anion-substrat.

Anionii sărurilor cuaternare de fosfoniu pot influența stabilitatea sau structura lor proprie, de exemplu: formarea betainelor sau izomerizarea alilfosfoniu la vinilfosfoniu [146, 147].

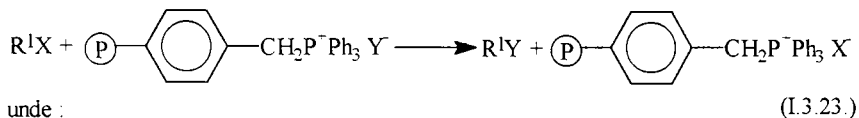
Folosirea sărurilor topite ca surse nucleofile prezintă un efect puternic asupra reacțiilor de substituție aromatică, care a fost atribuit interacțiunii solventului și a sării topite [148] (reacția I.3.22.).



Y(log k) = NO₂ (-5,75), CO₂Et (-6,75), H (-7,27), OMe (-7,39).

Sărurile de fosfoniu polimerice cu anionii de tipul: carboxilat, benzensulfinat și fenoxid au fost folosite în reacțiile de substituție nucleofilice pentru sinteza esterilor

acidului carboxilic, sulfonelor și alchilarea C/O a fenolilor din halogenurile de alchil. Reactantul polimeric pare să crească nucleofilicitatea anionilor [149] și randamentele sunt mai mari decât acelea pentru polimerul corespunzător catalizei cu transfer interfazic (reacția I.3.23.).



unde :

$R^1X = n\text{-octil (Cl, Br, I, OTs sau OMs)}$;

$Y = R \text{ COO (73-95\%), Ph SO}_2 \text{ (55-80\%), ArO}^- \text{ (50-90\%)}$.

Dicromatul de bisfosfoniu $[\text{Ph}_3 \text{P CH}_2 \text{P Ph}_3]^{2+} \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ pare a fi deosebit de blând și selectiv în oxidarea alcoolilor; nici un produs secundar nu s-a format și nici o migrare a legăturii duble sau izomerizare nu s-a produs [150]. Folosirea permanganatilor de fosfoniu, solicită o atenție deosebită pentru evitarea descompunerii termice violente [151].

Sărurile de fosfoniu cuaternare clorometilate $[\text{P-CH}_2\text{PBU}_3]^+ \text{mM Cl}_n^{n-}$ (incluând metale nenobile) au fost folosite ca și complecși metal ionici anorați pentru hidroxilarea alchenelor și alchinelor. Numai catalizatorii conținând metalele grupei platinei au fost găsite a fi destul de active. Rășinile de fosfoniu (I.3.9.) cu capacitate joasă, sunt mult mai potrivite pentru cromatografia anionică [152] decât sărurile de amoniu corespunzătoare.



I.4. CONSIDERAȚII TEORETICE ASUPRA DOMENIILOR DE APLICATIVITATE A SĂRURILOR CUATERNARE DE FOSFONIU GREFATE PE SUPORT POLIMER

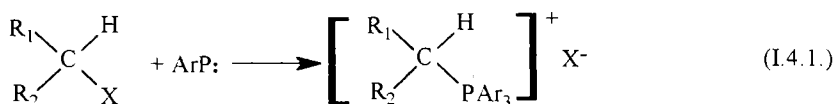
I.4.1. Reactanți în reacții Wittig

I.4.1.1. Reacții Wittig în cataliza prin transfer interfazic

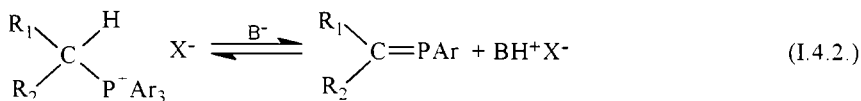
Aplicarea în sinteza organică a ilidelor de tip Wittig, depinde de nucleofilicitatea lor, putând reacționa prin atac nucleofil la atomul de carbon saturat, la cel de oxigen, sulf, halogen sau azot [1].

Formarea ilidei Wittig are loc în două trepte:

1. Atacul nucleofil al reactantului conținând P(III) la halogenura de alchil (reacția I.4.1.) cu formarea sării cuaternare de fosfoniu.

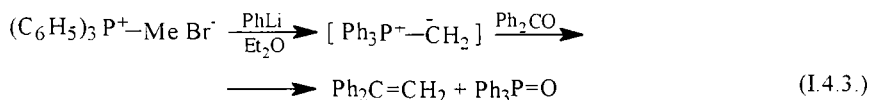


2. Îndepărtarea hidrogenului din poziția α față de carbon în prezența unei baze, de exemplu: amine, piridină, carbonat de sodiu, hidroxid de sodiu, alcoxi de sodiu, alchil-litiu [2] (reacția I.4.2.).



Ilida Wittig este de obicei folosită in situ în soluție sub azot. Alegerea bazei poate fi de mare importanță în decurgerea ulterioară a reacției Wittig [2].

În 1953 Georg Wittig a observat că prin tratarea bromurii de metiltri-fenilfosfoniu cu fenillitiu, s-a format o ilidă [153], care apoi reacționează cu benzofenona și dă fosfinoxid și 1,1'-difeniletilena conform reacției (I.4.3.).



Reacția decurge la temperatura camerei sau apropiată de aceasta, în mediu alcalin. Aceste condiții blânde fac posibilă realizarea olefinării și atunci când metodele clasice sunt greu accesibile sau chiar inaccesibile: cazul sintezei unor produși naturali [154], de exemplu: carotinoide, atractanți.

Stereochimia și mecanismul reacției Wittig au fost foarte mult investigate [155-158].

Pentru început s-a presupus că mecanismul decurge inițial prin formarea unui ciclu de patru atomi (1,2-oxafosfetan), dar curând se acceptă ideea formării unei betaine [159].

Mecanismul reacției Wittig [160-163] se poate exprima în două etape:

1. Atacul nucleofil al ilidei la compusul carbonilic când rezultă o betaină;
2. Descompunerea ireversibilă a betainei la alchenă și fosfinoxid.

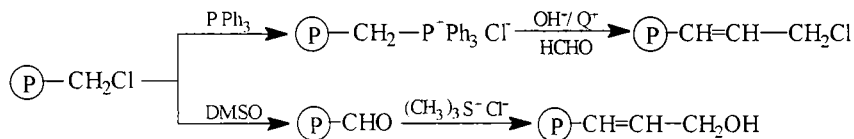
Reacția are loc în solvenți aprotici și în prezența unor baze tari (n-butillitiu, amidură de sodiu sau hidrură de litiu).

Recent s-a descoperit că reacția Wittig poate avea loc și în condițiile catalizei cu transfer interfazic. Principalul avantaj al acestei metode [158, 164] constă în

comoditatea desfășurării reacției. Evident este mai simplu a lucra cu soluții concentrate de alcooli decât cu n-butillitiu sau hidrură de sodiu, iar solvenții ca benzenul sau clorura de metilen se îndepărtează mai ușor decât dimetilsulfoxidul. O particularitate interesantă a reacției Wittig interfazice constă în aceea că decurge cu succes în absența unui catalizator suplimentar.

I.4.1.2. Reacțiile compușilor carbonilici cu reactanți Wittig pe suport polimeric

În 1974 Frechet [165, 166] a obținut polimeri funcționalizați (Schema I.4.1.).



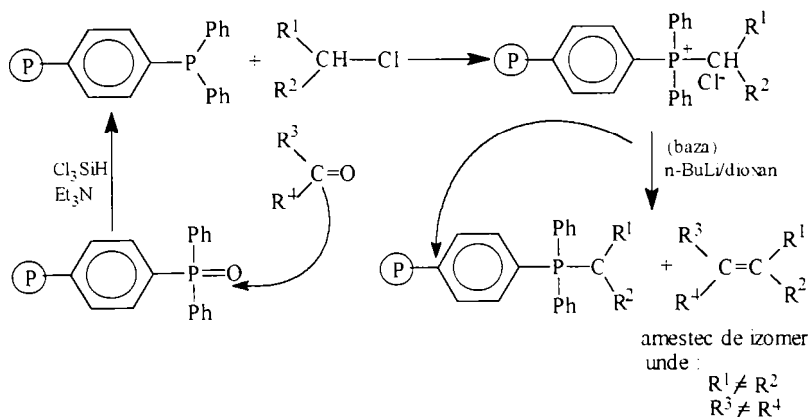
Schema I.4.1.

Avantajul cel mai important al acestui tip de reacții este separarea foarte ușoară a produsului din amestec prin filtrarea polimerului și distilarea solventului.

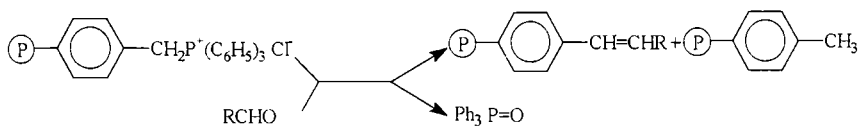
Două tipuri de reacții sunt considerate importante [34, 167-177]:

1. Când fosfina este suportată pe polimer (Schema I.4.2.), și respectiv
2. Când sarea de fosfoniu este suportată pe polimer (Schema I.4.3.).

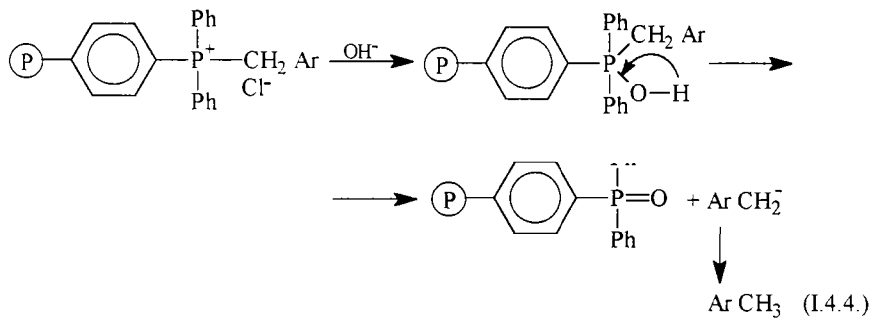
Din schema (I.4.3.) se observă că, în reacția Wittig, o parte din sarea de fosfoniu grefată pe polimer a fost hidrolizată, în acest caz se obține fosfinoxid și toluen (reacția I.4.4.).



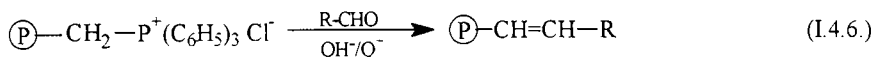
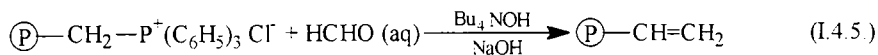
Schema I.4.2.



Schema I.4.3.

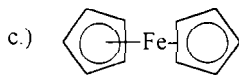
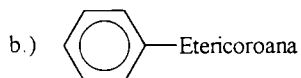
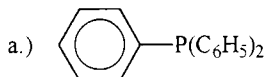


Pe polimer se pot introduce grupări vinil (reacția I.4.5.), grupări fosfinice, eteri coroană, ferocen, etc. (reacția I.4.6.) [176, 178].

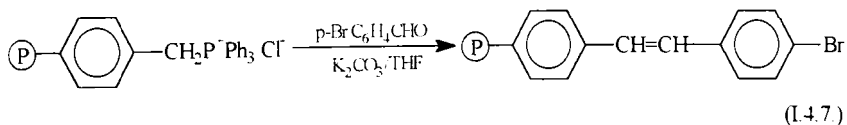


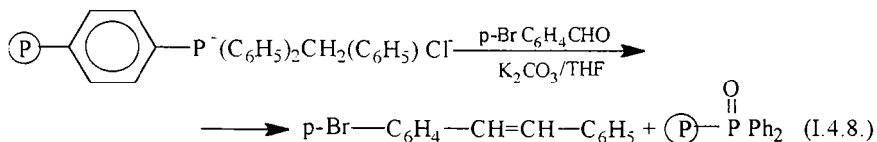
unde :

R =



În cazul utilizării p-bromobenzaldehidei sau ferocencarboxialdehidei nu mai este necesară prezența catalizatorului (reacțiile I.4.7. și I.4.8.).





Avantajele reacției Wittig în cataliza cu transfer interfazic când se utilizează polimeri [164, 179, 180] sunt sintetizate mai jos:

1. Reacțiile nu necesită folosirea unor solvenți anhidri;
2. Grupările introduse sunt stabile;
3. Compușii olefinici se pot separa ușor, prin simpla filtrare;
4. Se pot introduce mai mult de o grupare funcțională pe polimer.

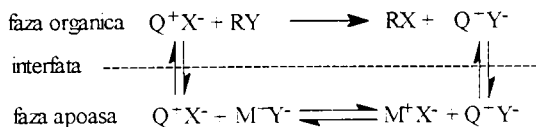
I.4.2. Catalizatori în cataliza cu transfer interfazic

I.4.2.1. Principii generale.

Cataliza trifazică: lichid-lichid-solid.

Cataliza cu transfer interfazic este un proces catalitic cu particularități distincte, determinate de strânsa dependență a actului catalitic de fenomenele de transfer între fazele sistemului.

Cataliza cu transfer interfazic (C.T.I.) se utilizează în reacțiile dintre substraturi neelectrolitice localizate în faza organică și reactanți ionici solubili în apă (Schema I.4.4.). A apărut și s-a dezvoltat în sintezele organice, ca metodă aplicată reacțiilor care implică un anion nucleofil organic sau anorganic într-o etapă determinantă de viteză [179-189].



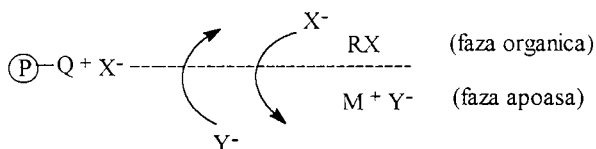
Schema I.4.4. Mecanismul catalizei cu transfer interfazic pentru o reacție $\text{S}_{\text{N}}2$.

Cataliza cu transfer interfazic este un domeniu relativ nou. S-a dezvoltat după 1960 și își are originea în activitatea independentă a trei colective conduse de M. Makosza, C.M. Starks și A. Brandstrom [180-185]. Termenul "Phase-Transfer Catalysis", cunoscut și acceptat în prezent, a fost utilizat pentru prima dată de Starks [181]. În lucrările care au urmat Starks a prezentat scopul, mecanismul și aplicațiile acestor reacții catalitice [181, 183, 186, 187].

După 1975 apar primele mențiuni privind utilizarea cu succes a unor catalizatori de transfer interfazic imobilizați pe suport organic sau anorganic și își au originea în activitatea independentă a trei colective conduse de S.L. Regen [190], J.M. Brow [191] și respectiv F. Montanari și P. Tundo [192-196].

Regen a sugerat termenul de “cataliză trifazică” [190, 197, 198] ca descriptor fenomenologic al procesului, având în vedere faptul că speciile catalitice grefate pe suport macromolecular insolubil pot fi privite ca o a treia fază distinctă prezentă în sistem.

În schema (I.4.5.) s-a prezentat schematizat mecanismul în cataliza trifazică folosind catalizatori de transfer interfazic grefați pe suport polimer;



Schema I.4.5. Interfața la nivelul centrului activ în cataliza trifazică.

unde : $\text{(P)-Q} + \text{X}^-$ - este catalizatorul de tranfer interfazic grefat pe suport polimer;

RX - reactant organic; $\text{M} + \text{Y}^-$ - reactant anorganic;

RY - produs de reacție.

Mecanismul propus de Starks [181] pentru o reacție $\text{S}_{\text{N}}2$ în cataliza cu transfer interfazic unde s-au folosit catalizatori-agenți de transfer solubili, a fost acceptat ca mecanism și pentru catalizatori-agenți de transfer grefați pe suport polimer.

Termenul de cataliză cu tranfer interfazic este folosit datorită faptului că este posibilă ușoara recuperare a catalizatorului după efectuarea completă a ciclului de reacție. F. Svec [199, 200] a descris cataliza cu transfer interfazic ca fiind un fenomen de extracție controlată a anionului reactiv din faza apoasă la faza organică.

Procesul de transport al ionilor la interfață poate avea loc prin mișcări locale ale catenei principale sau a grupărilor pendante ale suportului catalitic polimer.

O reacție în cataliza trifazică (lichid-lichid-solid) poate să se desfășoare cu următoarea succesiune de etape:

1. Difuzia reactantului anorganic din volumul fazei anorganice la suprafața catalizatorului;
2. Difuzia fazei organice dispersate în volumul fazei anorganice în catalizator;
3. Difuzia reactantului organic din faza dispersată în suprafața catalizatorului;
4. Difuzia internă a reactanților în porii catalizatorului;
5. Reacția reactantului anorganic cu moleculele catalizatorului în interiorul porilor din suportul polimer;
6. Reacția reactantului organic cu moleculele catalizatorului cu anionul extras;
7. Difuzia produselor de la interfață în volumul fazelor lichide.

I.4.2.2. Activitatea catalizatorilor suportați pe polimer

Cele mai multe cercetări experimentale au fost efectuate utilizând în calitate de suport macromolecular rășini de tip “gel” stiren-divinilbenzen cu grade de reticulare 1-4% [24, 41, 42, 49, 201]. Se menționează de asemenea utilizarea rășinilor macroporoase [55, 202, 203], a polimerilor “pop corn” [204] sau a unor rășini schimbătoare de ioni de proveniență comercială.

În marea majoritate a cazurilor activitatea catalizatorilor de transfer interfazic heterogenizați prin grefare pe suporturi macromoleculare este comparabilă cu cea a omologilor omogeni, deși există și situații în care eficiența catalitică apare diminuată.

În vederea optimizării activității catalizatorilor de transfer interfazic heterogenizați prin grefare pe matrici polimere insolubile este necesară aprofundarea proceselor fundamentale ce condiționează performanța catalitică a unor astfel de sisteme. Analiza datelor de literatură a permis identificarea a trei procese fundamentale ale mecanismului de acțiune catalitică a catalizatorilor de transfer interfazic grefați, care pot limita viteza globală a reacției [24, 49, 55, 202]: transferul de masă al reactanților din masa de fază lichidă la suprafața catalizatorului heterogenizat, difuzia reactanților de la suprafața catalizatorului la centrele active și reacția în sine la centrul activ. Fiecare dintre aceste etape depinde independent sau simultan de unul sau mai mulți parametri experimentali, așa cum rezultă din datele sintetizate în figura (I.4.1.):

Variabilele ținând de structura catalizatorilor grefați care influențează raportul optim hidrofilicitate/lipofilicitate afectează în egală măsură și activitatea catalitică intrinsecă și procesele de difuzie [24, 49, 55, 202]. Din acest motiv, în cele mai multe cazuri nu este posibilă realizarea unei distincții clare a contribuției fiecărui proces limitativ, prin studii în care se variază structura centrului activ, natura și proprietățile structurale ale suportului polimer și gradul său de funcționalizare cu grupări catalitice active ($G_f\%$).

Dintre avantajele catalizatorilor de transfer interfazic grefați pe suporturi polimere, comparativ cu omologii omogeni se menționează:

- Separarea simplă prin filtrare a catalizatorilor grefați din mediul de reacție și posibilitatea de reutilizare a lor în cicluri catalitice repetate;
- Posibilitatea de a utiliza catalizatori grefați atât în reactoare discontinue cu agitare (“slurry”) cât și în reactoare cu pat fluidizat, cu funcționare continuă;
- Costuri mai reduse ale proceselor ca urmare a faptului că nu este necesară utilizarea unor solvenți anhidri aprotici, costisitori;
- Alterarea proprietăților tensioactive prin grefarea catalizatorilor de transfer interfazic pe un suport macromolecular, poate conduce la eliminarea dificultăților de separare a produșilor de reacție la utilizarea unor săruri de amoniu sau fosfoniu solubile;
- Timpi de reacție mai reduși și/sau temperaturi de regim mai scăzute;
- Prelucrarea mai simplă a amestecului de reacție în vederea separării produșilor utili;
- Observarea modificării selectivității și specificității catalizatorilor;

- Creșterea randamentelor de reacție într-un număr mare de cazuri, ca urmare a diminuării sau chiar suprimării reacțiilor secundare;
- Descoperirea unor reacții care nu sunt catalizate decât în sistemul de cataliză trifazică.

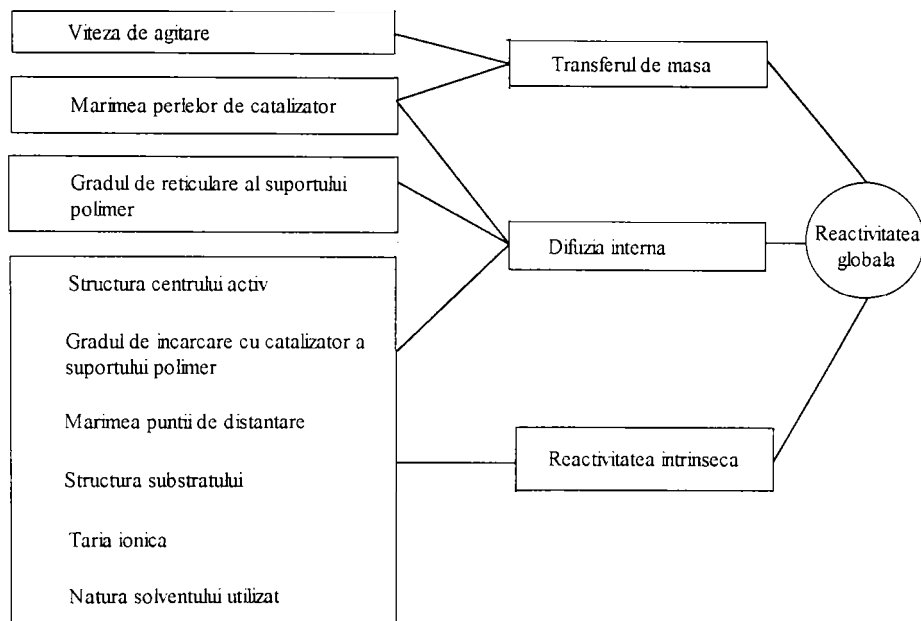


Figura I.4.1. Factorii care afectează activitatea catalizatorilor de transfer interfazic grafați pe suporturi polimere.

Se poate aprecia că dezavantajul rezultat prin costul suplimentar al catalizatorilor interfazici grafați pe suporturi polimere este compensat în cazurile în care este posibilă reutilizarea catalizatorilor heterogenizați.

I.4.3. Produse cu activitate antibacteriană

În mod curent multe substanțe chimice astfel ca ozonul, clorul lichid, hipocloritul de sodiu și cloramina au fost folosite în mare măsură ca și substanțe cu acțiune sterilizantă pentru apă și aer.

Aceste substanțe cer un echipament special și folosirea lor neglijentă poate cauza poluarea mediului. De fapt, formarea carcinogenelor și a trihalometanilor în urma dezinfectării apei cu clor este într-adevăr o problemă serioasă [205-207].

Încorporarea covalentă a agenților antimicrobiali pe suprafețe polimere poate fi o soluție folositoare în această problemă, astfel, contaminarea mediului cu biocide poate fi prevenită [208-215].

Meritele acestor biocide imobilizate, sunt evidente; în primul rând, deoarece la imobilizarea grupărilor active, grupări de tip “oniu” [216-225], contaminarea mediului înconjurător poate fi prevenită, iar în al doilea rând, deoarece, din cauza legăturilor covalente dintre grupările active și suportul macromolecular, biocidele cationice (săruri cuaternare de amoniu și fosfoniu) pot fi regenerate printr-o simplă spălare și sterilizare [205, 206, 208], astfel că ei pot fi folosiți pentru o perioadă lungă.

În multe studii s-a prezentat activitatea antibacteriană a sărurilor cuaternare de amoniu și respectiv fosfoniu grefate pe suporturi polimere solubile [216-224] și doar în două articole se discută despre biocide grefate pe suporturi insolubile [205, 206] astfel că s-a prezentat activitatea antibacteriană a sărurilor cuaternare de amoniu grefate pe suporturi insolubile [206] și respectiv activitatea biocidă a altor grupări astfel ca polietilenglicoli, polietilenamine și polietilenpoliamine grefate pe suport de tip polistiren reticulat cu divinilbenzen [205].

Activitatea antibacteriană a bactericidelor insolubile [206] depinde de următorii parametri:

1. Felul și concentrația grupărilor de tip sare cuaternară de “oniu”;
2. Accesibilitatea centrilor activi;
3. Natura punții de distanțare;
4. Natura suportului.

Centrul țintă al biocidelor cationice [206, 207, 216-225] legate la suport macromolecular este membrana citoplasmatică a bacteriei.

Pentru bactericidele de tipul săruri cuaternare de amoniu și fosfoniu grefate la polimeri solubili [220, 229-238] mecanismul de acțiune este interpretat în următoarea succesiune de procese elementare:

1. Adsorbția pe suprafața celulei bacteriale;
2. Difuzia prin peretele celulei;
3. Adsorbția pe membrana citoplasmatică;
4. Ruperea membranei citoplasmatică;
5. Eliberarea de constituenții citoplasmatici astfel ca ionii de K^+ , DNA și RNA;
6. Moartea celulei.

II. CERCETĂRI ORIGINALE

II.1. CARACTERIZAREA SUPTURILOR MACROMOLECULARE UTILIZATE CA MATERIALE SURSĂ PENTRU OBTINEREA SĂRURILOR CUATERNARE DE TIP "ONIU" POLIMERICE

În scopul utilizării compusului macromolecular în calitate de suport pentru grefarea catalizatorilor sau a reactivilor omogeni, un rol decisiv îl are natura și proprietățile structurale, morfologice și texturale a materialului polimer sursă.

Utilizarea suporturilor macromoleculare grefate cu săruri cuaternare de tip "oniu" în cataliză, în reacții Wittig și respectiv ca o nouă clasă de agenți antibacterieni policationici a condus la concluzia că în multe cazuri comportarea speciilor heterogenizate rămâne nealterată comparativ cu cea în mediu omogen.

Realizarea de săruri cuaternare de tip "oniu" grefate pe polimeri, cu o comportare optimă într-o aplicație dată, este favorizată de informațiile primite din studierea proprietăților suporturilor macromoleculare utilizate. Din acest motiv este necesară caracterizarea detaliată a proprietăților polimerilor utilizați, pentru identificarea factorilor de influență și corelarea cu efectele induse.

În cercetările realizate s-a avut în vedere studierea materialelor polimere utilizate pentru prepararea de compuși macromoleculari funcționalizați cu săruri cuaternare de tip "oniu" prin:

- metode spectroscopice;
- determinarea gradului de funcționalizare și modelarea statistică a unității structurale repetitive, în scopul caracterizării repartiției centrelor active în textura suportului polimer.

Sărurile cuaternare de tip "oniu" grefate pe polimeri au fost obținute prin reacții polimer-analoge de modificare chimică a următoarelor tipuri de suporturi:

- copolimeri S- 5% DVB clorometilați;
- copolimeri S-7% DVB clorometilați;
- polietilenglicol PEG₁₀₀₀ (Merck).

Au fost utilizați în exclusivitate copolimeri stiren-divinilbenzen clorometilați de tip "gel" de proveniență indigenă (Combinatul Chimic Victoria), din producția de serie destinată obținerii rășinilor schimbătoare de ioni.

II.1.1. Caracterizarea prin spectroscopie în infraroșu a polimerilor sursă

II.1.1.1. Spectrele IR ale copolimerilor stiren-divinilbenzen clorometilați

Spectrele IR ale copolimerilor stiren-(5% și respectiv 7%) divinilbenzen clorometilați utilizați în vederea preparării sărurilor cuaternare de tip "oniu" grefate pe polimeri se pot obține utilizând tehnica suspendării în nujol sau cea a pastilării în KBr. În studiile experimentale s-a optat pentru tehnica pastilării în KBr, deoarece indicele de refracție al KBr (1,56) este mai apropiat de cel al copolimerilor S-DVB (1,50-1,60) decât indicele de refracție al nujolului (1,48) ceea ce influențează în mod benefic rezoluția spectrelor obținute. În plus, utilizarea nujolului ar fi dus la mascarea unor domenii spectrale de interes, cum ar fi următoarele: $2850-3000\text{ cm}^{-1}$, $1300-1500\text{ cm}^{-1}$ și $700-800\text{ cm}^{-1}$.

Întrucât copolimerii clorometilați stiren-5% divinilbenzen prezintă spectre perfect comparabile cu cele ale copolimerilor stiren-7% DVB, pentru prezentare s-a ales copolimerul cu grad de reticulare mai mare.

Spectrul IR al copolimerului stiren-7% divinilbenzen clorometilat se prezintă în figura (II.1.).

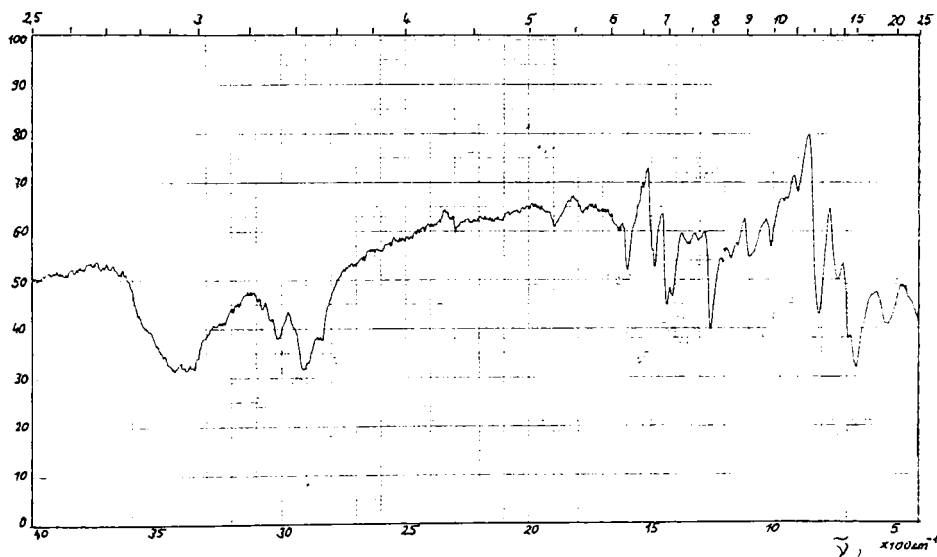


Figura II.1. Spectrul IR al copolimerului S- 7% DVB.

În figura (II.1.) se evidențiază benzile de absorbție caracteristice [226-228] sistemului polimer aromatic: benzile de vibrație de valență ale legăturilor C-H aromatice la $3000-3100\text{ cm}^{-1}$, benzile de deformare în afara planului, ν_{CH} , în domeniul

690-770 cm^{-1} și benzile de schelet aromatic la 1600, 1500, 1490 și 810 cm^{-1} , sensibile la natura și poziția substituenților.

În spectrul IR se prezintă benzile caracteristice vibrațiilor de valență simetrice și asimetrice ale grupărilor $-\text{CH}_2-$, în domeniul 2840-2930 cm^{-1} .

Pentru caracterizarea grupării clorometil, de mare interes sunt benzile de deformare în afara planului, γCH_2 (i), de la 1260 cm^{-1} și de deformare în plan δCH_2 (m), de la 1430 cm^{-1} .

Identificarea principalelor benzi sunt prezentate în tabelul (II.1.1.).

Tabelul II.1.1. Benzile principale din spectrul IR al copolimerilor stiren-divinilbenzen clorometați de tip "gel".

Gruparea	Banda (cm^{-1})	Intensitate	Atribuire	Observații
$-\text{CH}_2\text{Cl}$	1430	m	δCH_2	Bandă parțial suprapusă cu δCH_2 - alifatic. De mare utilitate în controlul gradului de funcționalizare.
	1260	i	γCH_2	
$-\text{CH}_2-$	2910	i	$\nu^{\text{as}} \text{CH}_2$	Mascată de S_k aromatic.
	2850	m	$\nu^{\text{s}} \text{CH}_2$	
	740	s	γCH_2	
$-\text{CH}<$	1360	s	δCH	νCH suprapus în bandă largă cu νCH_2 .
CH aromatic	3000-3100	m,s	νCH	3 benzi la 3020, 3040 și 3080 cm^{-1} . Benzi de suprapunere δCH pentru nuclee aromatice monosubstituite (stiren), cu δCH pentru nuclee p-disubstituite (DVB și unități stirenice clorometilate).
	1000-1300	m,s	δCH	
	1200			
	1180			
	1140			
	1100			
	1080			
	1005			
700, 740	m	$\gamma \text{CH} + S_k$	5H adiacenți în nuclee aromatice monosubstituite (stiren).	
675	i	$\gamma \text{CH} + S_k$		
S_k aromatic	1600	m	S_k	Nuclee aromatice substituite în para.
	1500, 1490	m,i	S_k	
	810	i	$S_k = \gamma$ ciclu	
	550-560	m	$S_k = \gamma$ ciclu	
$-\text{OH}$	3300-3500	s,l	νOH	OH asociat. Banda largă, urme de apă în pastilele de KBr.

II.1.1.2. Spectrele IR ale polietilenglicolului PEG₁₀₀₀ (Merck)

Caracteristicile fizice ale polietilenglicolului sursă sunt date în capitolul (II.1.5), vezi tabelul (II.1.6).

În studiile experimentale s-a utilizat, cu bune rezultate, atât tehnica pastilării în KBr cât și cea a suspendării în nujol.

În lucrare sunt preferate spectrele IR obținute prin tehnica pastilării în KBr întrucât benzile caracteristice sunt clar evidențiate.

Spectrul IR al polietilenglicolului PEG₁₀₀₀ (Merck) se prezintă în figura (II.2.).

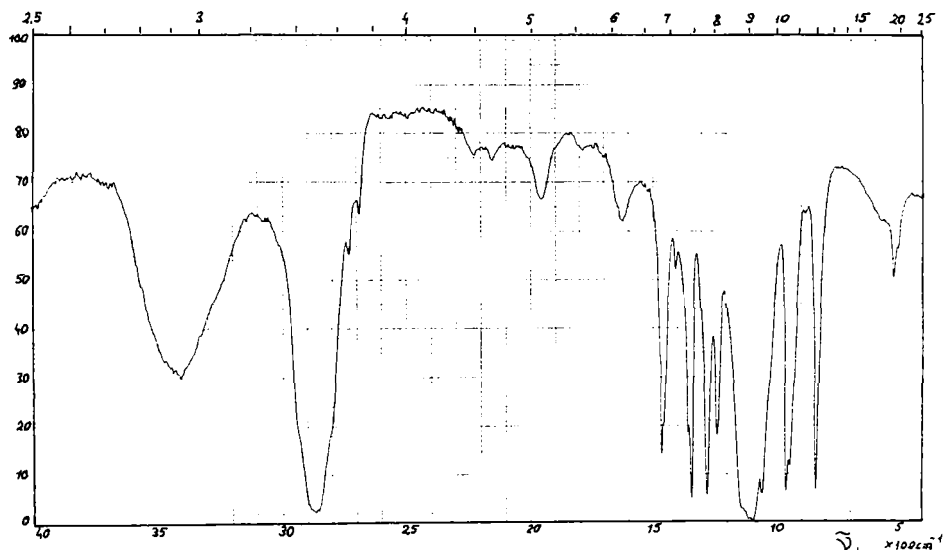


Figura II.2. Spectrul IR al polietilenglicolului (PEG₁₀₀₀).

În spectru se evidențiază benzile caracteristice vibrațiilor de valență (asimetrice și simetrice) ale grupărilor -CH₂-, în domeniu 2970-2850 cm⁻¹, benzile de deformare în plan de la 1460 și respectiv 1390 cm⁻¹ și benzile de deformare în afara planului din domeniul 770-730 cm⁻¹.

Benzile grupării eter (-C-O-C-) sunt net evidențiate în spectrul IR și sunt prezentate în tabelul (II.1.2.).

Tabelul II.1.2. Principalele benzi din spectrul IR al polietilenglicolului (PEG₁₀₀₀).

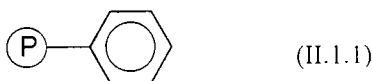
Gruparea	Banda (cm ⁻¹)	Intensitate	Atribuire	Observații
-CH ₂ - alifatic	2970-2843 1460	i,l i	ν^{as}, ν^s CH ₂ δ CH ₂	
-CH ₂ -O-R (H)	1370-1340 1300-1280	i,umăr i,l	δ C-O δ OH+ δ CH ₂	în catene lungi cu grupe terminale polare. în hidroxiderivați.
C-O-C	1160-1065 1065-1000 975 1240	i,l m, umăr m m	ν^{as} C-O-C ν^s C-O(H) ν^s C-O-C ν^{as} C-O-C	în eteri.
-OH	3600-3300 1640-1615	m,l m,l	ν OH δ OH	OH asociat în apa de cristalizare.

II.1.2. Determinarea gradului de funcționare și modelarea statistică a unității structurale repetitive a copolimerului sursă

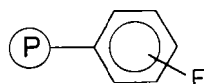
Copolimerii sursă utilizați trebuie să prezinte, în afara proprietăților mecanice, texturale și de stabilitate termică corespunzătoare și grupări funcționale reactive în structură, care să poată fi angrenate în reacții polimer-analoge de modificare chimică în vederea obținerii de catalizatori polimeri, reactivi polimeri sau agenți antibacterieni policationici.

În cercetările efectuate s-au studiat noi metode de funcționare a polimerilor cu grupări funcționale apte să lege covalent specii chimice de tip "oniu", care să prezinte activitate catalitică dovedită în mediu omogen, sau pot fi utilizați ca și reactivi Wittig sau ca noi agenți antibacterieni.

Pentru o simplificare a notațiilor și a formulării ecuațiilor chimice, s-a utilizat o simbolizare a suportului polimer, indicând gruparea funcțională angrenată în reacțiile polimer-analoge. Pentru copolimerii stiren-divinilbenzen s-a adoptat notația:

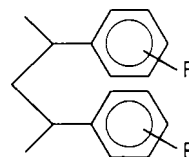


iar pentru copolimerii stiren-divinilbenzen-clorometilati, at:



(II.1.2)

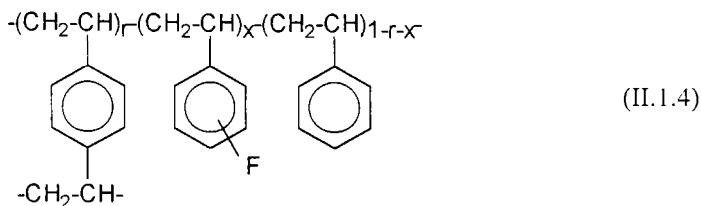
sau



(II.1.3)

unde: în cazul copolimerilor S-DVB clorometilați; F=CH₂Cl.

Fracțiunea de unități stirenice funcționalizate cu grupări pendante clorometil s-a evaluat pe baza conținutului de clor al copolimerului, care s-a determinat utilizând un procedeu derivat din metoda Schöniger [229] și admitând structura statistică a unităților structurale repetitive a copolimerului inițial [230], cu o formulare de tipul (II.1.4).



S-au utilizat notațiile:

r - fracțiunea de unități reticulante, (DVB);

x - fracțiunea de unități stirenice funcționalizate cu gruparea F, (F = CH₂Cl);

M_{DVB} - masa moleculară a unității repetitive de tip divinilbenzen;

M_{SF} - masa moleculară a unității repetitive de tip stiren funcționalizat cu grupări F;

M_{S} - masa moleculară a unității repetitive de tip stiren;

A_{X} - masa atomică a elementului X din gruparea funcțională F;

%X - procentul de element X aflat în gruparea F.

Masa moleculară medie a unității repetitive din structura copolimerului este dată de relația următoare:

$$M_m = r \cdot M_{\text{DVB}} + x \cdot M_{\text{SF}} + (1-r-x) \cdot M_{\text{S}} \quad (\text{II.1.1.})$$

Exprimând procentul de element X , unde X = Cl, cu relația (II.1.2.):

$$\%X = \frac{x \cdot A_{\text{X}}}{M_m} \cdot 100 \quad (\text{II.1.2})$$

se explicitează fracțiunea de unități stirenice funcționalizate, cu relația (II.1.3.):

$$x = \frac{\%X \cdot (1-r) \cdot M_{\text{S}} + r \cdot M_{\text{DVB}}}{100 \cdot A_{\text{X}} - \%X \cdot (M_{\text{SF}} - M_{\text{S}})} \quad (\text{II.1.3})$$

Gradul de funcționalizare s-a calculat cu relația următoare:

$$G_{\text{F}} = \frac{x}{M_m} = \frac{\%X}{100 \cdot A_{\text{X}}} \quad \begin{array}{l} \text{(mmoli grupare funcțională F sau} \\ \text{mmoli de element X/ gram de copolimer)} \end{array}$$

(II.1.4)

Ținând seama că în cazul copolimerilor stiren-divinilbenzen clorometilați avem:

$$M_{DVB} = 130 ; M_S = 104 ; M_{SF} = 152,5 ; A_X = A_{Cl} = 35,5.$$

fracțiunea de unități stirenice funcționalizate cu grupări clorometil se calculează cu relația (II.1.3), iar valorile obținute sunt prezentate în tabelul (II.1.3).

Tabelul II.1.3. Principalele caracteristici ale copolimerilor stiren-divinilbenzen sursă utilizați în reacțiile polimer-analoge.

Copolimerul sursă	Cod	% DVB	% Cl	x	M_m (grame)	G_F (mmoli/gram)
P-C ₆ H ₄ -CH ₂ Cl	A	7	17,86	0,640	137,17	4,72 ^a
P-C ₆ H ₄ -CH ₂ Cl	B	5	15,30	0,575	133,14	4,32 ^a

a - în mmoli de clor (sau grupări clorometil) / gram copolimer.

În cazul copolimerilor clorometilați S-7%DVB, circa 64% din nucleeele aromatice sunt funcționalizate, conform unei distribuții a grupărilor clorometil la circa două treimi din nucleeele aromatice. În mod similar, pentru copolimerii clorometilați S-5%DVB circa 57,5% din nucleeele aromatice sunt funcționalizate corespunzător unei distribuții a grupărilor clorometil la circa două treimi din nucleeele aromatice; statistic, două din trei nucleee sunt funcționalizate.

Ambele rășini de tip "gel" utilizate (S-7%DVB și S-5%DVB) asigură proprietățile necesare utilizării într-o gamă largă de aplicații.

În cercetările efectuate au fost utilizați copolimeri din producția de serie a Combinatului Chimic Victoria, destinată obținerii de rășini schimbătoare de ioni.

II.1.3. Caracteristici fizico-mecanice și texturale ale copolimerilor sursă

Proprietățile fizico-mecanice și texturale ale suportului macromolecular joacă un rol hotărâtor în etapa de modificare chimică prin reacții polimer-analoge de funcționalizare precum și în aplicarea sa ulterioară.

Alegerea unui material polimer corespunzător unei aplicații date necesită cunoașterea unor caracteristici a texturii poroase, a proprietăților de gonflare în mediu de reacție și a distribuției grupelor pendente active în compusul macromolecular.

Principalele proprietăți texturale ale rășinilor sursă utilizate s-au determinat experimental de către producător (Combinatul Chimic Victoria) și sunt prezentate sintetic în tabelul (II.1.4.).

Tabelul II.1.4. Caracteristicile texturale ale copolimerilor clorometilați sursă.

Proprietatea	Copolimer clorometilat sursă	
	S-7% DVB 17,86% Cl	S-5% DVB 15,30% Cl
Cod copolimer	A	B
Volumul adsorbit monomolecular: V_m , cm^3/g	9,227	4,354
Suprafața specifică: S , m^2/g	30	19,09
Volumul total al porilor: V_p , cm^3/g	0,450	0,163
Raza medie a porilor: R_m , Å	170	171
Distribuția porilor %		
0-15 Å	0,93	4,61
15-50 Å	0,15	3,28
50-100 Å	4,75	5,37
100-200 Å	35,13	14,86
200-300 Å	25,61	15,11
> 300 Å	33,43	56,77

Cerița principală care este impusă la utilizarea copolimerilor stiren-divinilbenzen clorometilați constă în existența unei structuri poroase apte să permită o difuzie adecvată a reactivilor la centrele active din structura polimerului, fenomen care depinde de gradul de gonflare sau solvatare al copolimerului în mediu de reacție care controlează mărimea efectivă a porilor și volumul acestora.

De asemenea s-au determinat pentru suporturile macromoleculare folosite următoarele caracteristici fizico-mecanice: densitate aparentă și gradul de gonflare [231] prezentate în tabelul (II.1.5.).

Tabelul II.1.5. Caracteristicile fizico-mecanice ale copolimerilor sursă.

Copolimer sursă	Cod	% DVB	Densitate aparentă (g/cm^3)	Gradul de gonflare (%)
$\text{P-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{Cl}$	A	7	0,979	11,27
$\text{P-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{Cl}$	B	5	0,100	18,75

Gradul de gonflare poate constitui deci un criteriu de stabilitate mecanică, el este cu atât mai mic cu cât gradul de reticulare al rășinii respective este mai mare.

Studiind morfologia și structura poroasă a copolimerilor reticulați A. Guyot și colaboratorii [228, 232, 233], sugerează că mecanismul de formare a structurii poroase implică aglomerarea lanțurilor macromoleculare în nuclei (cu dimensiuni estimate între 5 și 20 nm) urmată de aglomerarea acestora în microsfele reticulate (60-500 nm) și ulterior în perle (10000-100000).

În figura (II.3) se reprezintă schematic structura porozității copolimerului stiren-divinilbenzen [232], pe baza căreia s-a adoptat clasificarea dimensională a

porilor în: micropori, cu diametrul de până la 200 Å, ca interstiții între nucleii din microsferă, pori tranziționali, cu diametre tipice de 200-500 Å, dintre microsferă și macropori cu diametre de 500 Å și mai mari din perle.

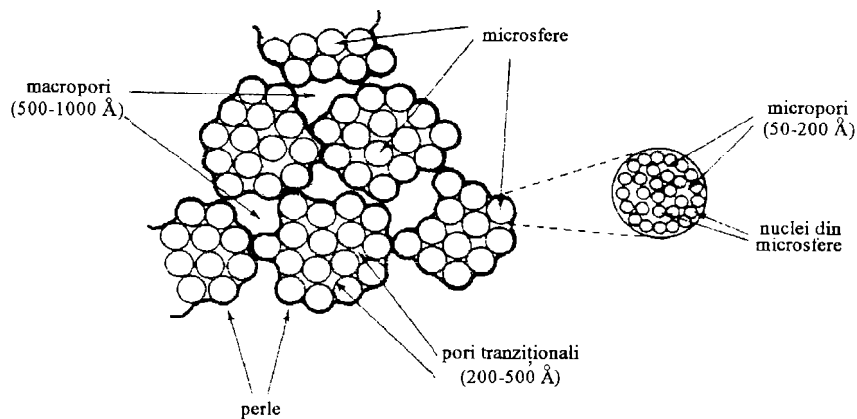


Fig.II.3. Reprezentarea schematică a domeniului macroporos [232].

Datele prezentate în tabelul (II.1.4) se referă la proprietățile texturale ale copolimerilor clorometilați de tip "gel" în stare uscată.

În stare uscată, rășinile sunt microporoase, cu lanțurile macromoleculare separate la distanțe intermoleculare caracteristice stării solide. Structura lor poroasă este temporară, fiind puternic afectată de fenomenele de gonflare sau solvatare mai mult sau mai puțin accentuată în mediu de reacție.

Din datele prezentate în tabelul (II.1.4.) rezultă că polymerul sursă de tip A (S-7%DVB; 17,86% Cl) constituie un sistem cu distribuție largă și polidispersă a porilor. Volumul total al porilor este realizat cu o contribuție de circa 5,83% de micropori (0-100 Å) de circa 60,74% de pori tranziționali (100-300 Å) și cu circa 33,43% de macropori. Această repartitie dimensională, cu contribuție predominantă în domeniu 100-300 Å, conduce la un sistem cu o rază medie a porilor de circa 170 Å. Datorită gradului mai înalt de reticulare, se obține un sistem cu porozitate mult mai ridicată și textura foarte afânată pentru o rășină de tip "gel" în stare uscată, caracteristici reflectate de repartitia procentuală a porilor deplasată spre limita porilor tranziționali și de volumul porilor și suprafața specifică practic dublate comparativ cu copolimerul sursă B, (S-5%DVB; 15,30% Cl), cu grad de reticulare mai redus.

Se constată că rășina B se comportă ca un sistem polidispers, cu o distribuție largă și relativ omogenă a porilor tranziționali și a macroporilor. Volumul total al porilor este realizat cu o contribuție de circa 13,26% de micropori, circa 30% de pori tranziționali și cu o contribuție de 57% a macroporilor. Această repartitie indică o contribuție însemnată a porilor mai mari la volumul total, fapt de altfel reflectat și de valoarea de 171 Å a razei medii a porilor. Volumul cumulat și contribuția procentuală la volumul total al porilor cresc practic liniar, funcție de raza acestora.

Caracteristicile texturale ale copolimerilor clorometilați sursă (A) și respectiv (B) indică faptul că ele pot fi utilizate ca materii prime într-o serie de reacții polimer-analoge de modificare chimică pentru obținerea de catalizatori heterogenizați-agenți de transfer, reactivi Wittig și respectiv agenți antibacterieni policationici.

II.1.4. Caracteristici principale ale polietilenglicolului sursă

În cercetările care fac studiul acestei lucrări s-a folosit un polietilenglicol (PEG) produs de Merck și s-au studiat noi metode de funcționalizare a polimerului cu grupări apte să lege covalent specii chimice care prezintă activitate catalitică [58, 234] dovedită în mediu omogen.

Ușurința cu care un polietilenglicol poate fi modificat chimic prin reacții polimer-analoge de funcționalizare, precum și reușita în aplicarea sa ulterioară în calitate de agenți antibacterieni policationici depinde în mare măsură de proprietățile fizice, fizico-mecanice și chimice. În tabelul (II.1.6.) sunt prezentate câteva proprietăți ale polimerului sursă.

Tabelul II.1.6. Principalele caracteristici ale polietilenglicolului sursă.

Polietilenglicol sursă	M ^a	n ^b	Interval ^c de temp. (°C)	n _D ^{60,d}	n _D ^{60,e}	% OE ^f (O)	% OE (T)
PEG ₁₀₀₀	1000	22	37-40	1,4567	1,4562	97,9	96.6

unde: (O)- obținut,

(T)- teoretic,

a- masa moleculară medie.

b- număr mediu de grupe oxietilenice,

c- citit la un aparat Boëtius, HMK, Germania,

d- citit la refractometru Abbe tip Carl Zeiss Jena, Germania,

e- referința [235],

f- gradul mediu de polietoxilare determinat prin metoda Siggia [236].

Polietilenglicolul cu masa moleculară medie 1000 are un aspect ceros, slab higroscopic (750 g/l), este netoxic astfel că nu necesită metode deosebite la prelucrare.

În caz că este necesar, polietilenglicolul se poate usca în etuvă la 105°C, până la un conținut de 0,1% apă, iar cu ajutorul unor site moleculare proaspete se poate atinge un conținut în apă de 0,05%, respectiv polietilenglicolii pot fi uscați înainte de folosire prin distilare azeotropă cu benzen sau toluen [58].

Polietilenglicolii (PEG₁₀₀₀) se dizolvă în apă, cloroform, tetraclorură de carbon, clorură de metilen, dicloretan, acetonă, metanol, etanol, benzen și nu se dizolvă în eter etilic.

Polietilenglicolii cu mase moleculare mai mari de 1000 pot fi precipitați cantitativ din benzen, acetonă, acetonitril, metanol sau clorură de metilen prin adăugare de eter etilic [237,238].

II.2. SĂRURI CUATERNARE DE TIP "ONIU" SIMPLE ȘI RESPECTIV MIXTE GREFATE PE SUPORTURI POLIMERE

În cercetările originale ce fac obiectul tezei de doctorat au fost preparate 27 de tipuri de săruri cuaternare de fosfoniu și amoniu simple și mixte grefate pe suporturi polimerice, prin reacții polimer-analoge de funcționalizare a unor copolimeri stiren-divinilbenzen de tip "gel", microporoși, având o textură poroasă temporară și controlabilă prin gradul de gonflare în mediu de reacție. Dintre cele 27 de tipuri de suporturi polimerice preparate, 18 săruri cuaternare de tip "oniu" simple și mixte grefate pe polimeri (Q_4A , Q_5A , Q_6A , Q_7A , R_1Q_1A , R_2Q_2A , R_3Q_3A , R_4Q_4A , R_5Q_5A , R_6Q_6A , R_7Q_7A , R_8Q_1A , R_9Q_2A , $R_{10}Q_3A$, $R_{11}Q_4A$, $R_{12}Q_5A$, $R_{13}Q_6A$, $R_{14}Q_7A$) reprezintă produse noi, nemenționate până în prezent în literatura de specialitate. Celelalte tipuri de polimeri funcționaliizați au fost preparate prin variante de sinteză modificate prin contribuțiile prezentei teze și asigurând randamente de funcționalizare mai mari decât prin procedeele recomandate de literatura de specialitate. Sărurile cuaternare de fosfoniu grefate pe suport macromolecular (Q_1P , Q_2P , Q_3P) au fost preparate în câte două variante, plecând de la copolimeri sursă cu grad de reticulare diferit (5% sau 7% DVB) și având o încărcare diferită cu grupări funcționale pendante.

Procedeele de funcționalizare sunt prezentate sintetic în figurile (II.4. și II.5.).

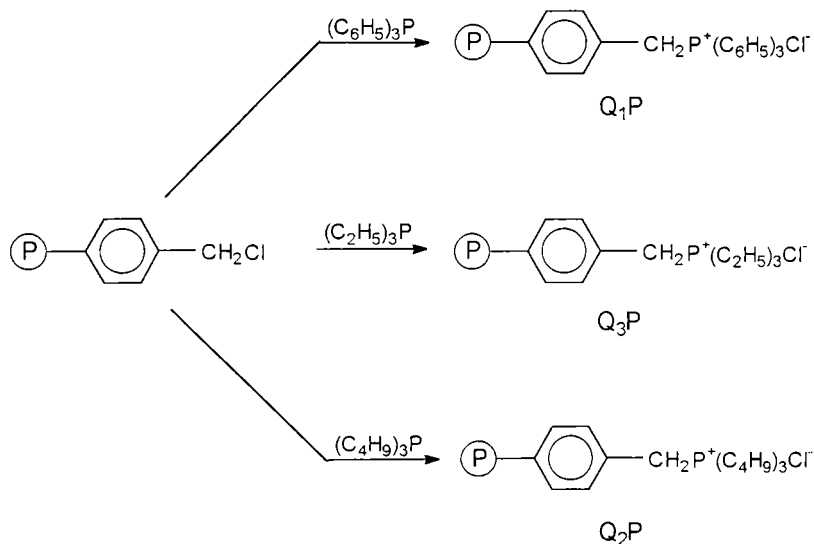
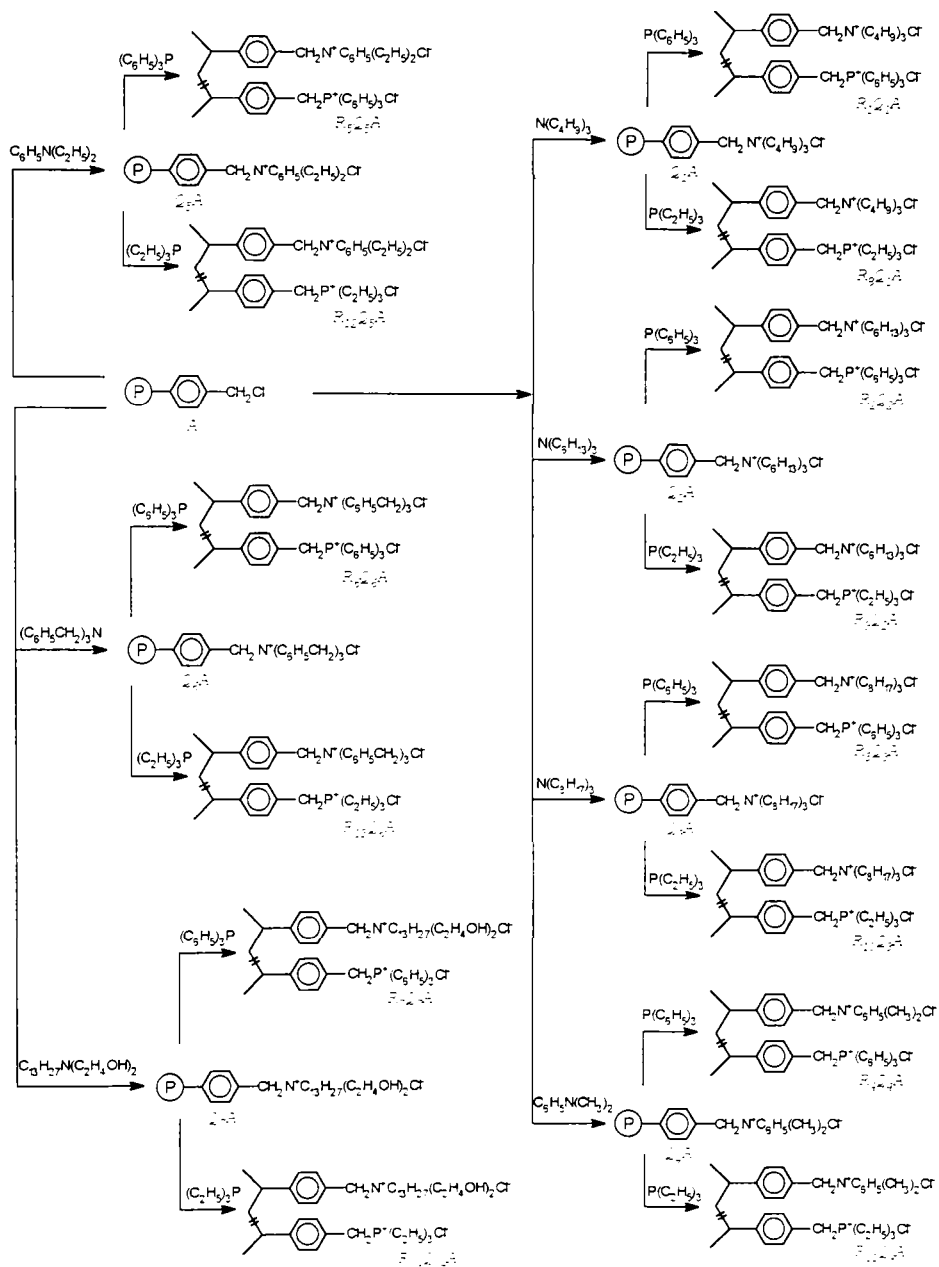


Figura II.4. Săruri cuaternare de tip fosfoniu grefate pe suporturi polimerice prin reacții de cuaternizare polimer-analoge.

Au fost astfel realizate suporturi polimerice cu concentrație ridicată de centre de tip "oniu" pe unitatea de masă de suport, fapt care le conferă un spectru larg de aplicabilitate ca reactivi organici, catalizatori-agenți de transfer și respectiv ca agenți antibacterieni.



II.2.1. Prepararea și caracterizarea suporturilor polimere

Grupele funcționale pendante ale compușilor macromoleculari pot fi angrenate în reacții polimer-analoge de modificare chimică, similare celor ale omologilor monomeri. Datorită reactivității mai scăzute a grupelor funcționale ale copolimerilor macromoleculari, pentru realizarea de randamente de funcționalizare corespunzătoare sunt necesare condiții de reacție mai drastice: temperaturi mai ridicate, prelungirea duratei de reacție și selectarea mediului de reacție optim, care să asigure o solvatare eficientă a polimerului sau cel puțin a segmentelor de lanț macromolecular de funcționalizat.

Deoarece astfel de suporturi macromoleculare grefate cu săruri cuaternare de tip "oniu" simple și mixte sunt destinate utilizării în calitate de reactivi organici în chimia organică, catalizatori-agenți de transfer interfazic și respectiv agenți antibacterieni policationici, este necesară eliminarea completă a agenților de contaminare eventual prezenți în textura polimerului, fie din tehnologia de obținere a acestuia, fie din etape anterioare de funcționalizare, care ar putea masca, deteriora sau duce la concluzii false privind activitatea lor și respectiv impurificarea reactivilor polimerici. Eliminarea contaminanților se realizează prin spălarea polimerilor cu apă și apoi secvențial cu solvenți organici. Procedeele de spălare utilizate au fost detaliate, în fiecare caz în secțiunea experimentală.

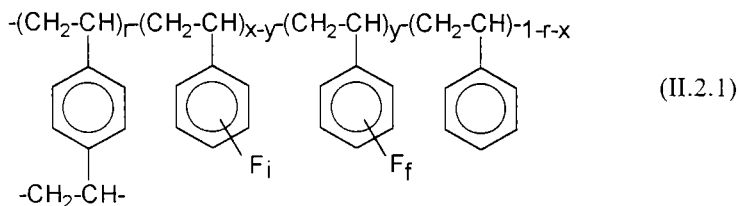
Evoluția reacțiilor de funcționalizare a fost urmărită prin spectroscopie în IR, punându-se în evidență scăderea în intensitate sau chiar dispariția benzilor de absorbție caracteristice grupărilor de funcționalizat, simultan cu apariția benzilor caracteristice grupărilor funcționale nou introduse. Identitatea produselor nu poate fi dovedită și prin alte metode spectroscopice, cum ar fi rezonanță magnetică nucleară (RMN) sau spectroscopie de masă, datorită insolubilității și lipsei presiunii de vapori a polimerilor reticulați utilizați.

Utilizarea polimerilor funcționalizați cu grupări cuaternare de tip "oniu" simple și mixte ca reactivi polimerici, agenți antibacterieni policationici și catalizatori-agenți de transfer interfazic a impus determinarea gradelor de funcționalizare și a randamentelor de funcționalizare, precum și caracterizarea (cel puțin statistică) a repartiției grupărilor funcționale, în structura polimerului.

În acest scop s-a elaborat o metodică de modelare statistică a unității structurale repetitive a polimerului funcționalizat cu grupări de tip "oniu" simple și mixte. Informațiile necesare pentru modelare au fost obținute din date privind copolimerul sursă [230].

Cazul A.

S-a admis structura statistică (II.2.1.) a unităților repetitive a copolimerului modificat chimic prin funcționalizare și că reacția are loc exclusiv la nivelul grupării funcționale F_i a polimerului inițial.



S-au utilizat notațiile:

$x-y$ - fracțiunea de unități stirenice funcționalizate cu gruparea inițială F_i ;

y - fracțiunea de unități stirenice funcționalizate cu gruparea funcțională F_f ;

r - fracțiunea de unități de tip divinilbenzen;

M_{SF_i} - masa moleculară a unității repetitive de tip stiren funcționalizat cu grupări F_i ;

M_{SF_f} - masa moleculară a unității repetitive de tip stiren funcționalizat cu grupări F_f ;

M_{DVB} - masa moleculară a unității repetitive de tip divinilbenzen;

M_S - masa moleculară a unității repetitive de tip stiren;

M_{mi} - masa moleculară medie a unității structurale a polimerului sursă inițial;

M_{mf} - masa moleculară medie a unității structurale a copolimerului funcționalizat;

A_X - masa atomică a elementului X;

A_Y - masa atomică a elementului Y;

$\%X_i$ - procentul de element X în polimerul sursă (elementul X aflat în gruparea funcțională F_i);

$\%X_f$ - procentul de element X în polimerul modificat chimic prin funcționalizare (aflat în gruparea F_i reziduală sau în grupările F_f);

$\%Y$ - procentul de element Y în polimerul modificat chimic prin funcționalizare (aflat în gruparea F_f);

n_Y - număr de element Y în unitatea structurală a copolimerului funcționalizat;

G_f - gradul de funcționalizare a copolimerului;

η_f - randamentul de funcționalizare.

Masa moleculară medie a unității structurale a copolimerului funcționalizat, cu structura statistică (II.2.1.), se calculează cu relația:

$$M_{mf} = M_{mi} + y \cdot (M_{SF_f} - M_{SF_i}) \quad (\text{II.2.1})$$

Fracțiunea de unități funcționalizate cu grupări de tip F_f se calculează prin două variante:

1. Determinarea conținutului unui element chimic caracteristic din polymerul inițial și a conținutului din același element în polymerul final, dacă reacția de funcționalizare nu presupune substituția elementului ci doar o transformare chimică a grupării funcționale inițiale, implicând o variație de masă.

Din procentul inițial de element X și respectiv din procentul rezidual de element X din polymerul funcționalizat:

$$\%X_i = \frac{x \cdot A_x}{M_m} \cdot 100 \quad (\text{II.2.2.})$$

$$\%X_f = \frac{x \cdot A_x}{M_{mf}} \cdot 100 \quad (\text{II.2.3.})$$

rezultă fracțiunea de unități stirenice funcționalizată cu grupări de tip F_f :

$$y = \frac{M_{mf} - M_m}{M_{SFf} - M_{SF_i}} = \frac{(\%X_i - \%X_f)}{\%X_f} \cdot \frac{M_m}{(M_{SFf} - M_{SF_i})} \quad (\text{II.2.4.})$$

2. Determinarea cantitativă a conținutului procentual dintr-un alt element chimic, aparținând grupării funcționale nou introduse în polymerul final prin reacția polimer-analogă.

Din procentul de element Y din polymerul funcționalizat:

$$\%Y = \frac{y \cdot A_y \cdot n_f}{M_m + y \cdot (M_{SFf} - M_{SF_i})} \cdot 100 \quad (\text{II.2.5.})$$

rezultă fracțiunea de unități stirenice funcționalizate cu grupări de tip F_f :

$$y = \frac{\%Y \cdot M_m}{100 \cdot n \cdot A_f - \%Y \cdot (M_{SFf} - M_{SF_i})} \quad (\text{II.2.6.})$$

În aceste condiții poate fi calculat randamentul reacției polimer-analoge de funcționalizare:

$$\eta_F = \frac{y}{x} \cdot 100 \quad (\% \text{ molare}) \quad (\text{II.2.7})$$

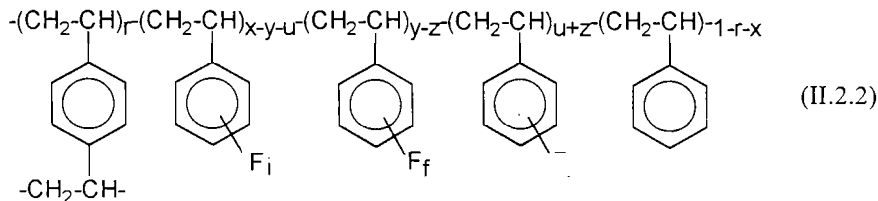
și gradul de funcționalizare cu grupări F_f , al copolimerului modificat chimic:

$$G_{F'} = \frac{y}{M_{mf}} \quad (\text{mmoli grupări } F_f / \text{ gram copolimer}) \quad (\text{II.2.8})$$

Cazul B.

S-a admis structura statistică (II.2.2) a unităților structurale repetitive a copolimerului modificat chimic prin funcționalizare și se admite că reacția are loc atât

la nivelul grupării funcționale F_i a polimerului inițial cât și la grupările funcționale F_f obținute într-o etapă anterioară de funcționalizare printr-o reacție polimer-analogă.



S-au utilizat notațiile:

$x-y-u$ - fracțiunea de unități stirenice funcționalizate cu gruparea inițială F_i ;

$y-z$ - fracțiunea de unități stirenice funcționalizate cu gruparea funcțională F_f ;

z - fracțiunea de unități stirenice funcționalizate cu gruparea funcțională F_f obținute prin reacția de cuaternizare polimer-analogă;

u - fracțiunea de unități stirenice funcționalizate cu gruparea funcțională F_f obținute prin reacția de *trans*-cuaternizare polimer-analogă;

r - fracțiunea de unități de tip divinilbenzen;

M_{DVB} - masa moleculară a unității repetitive de tip divinilbenzen;

M_{SF_i} - masa moleculară a unității repetitive de tip stiren funcționalizat cu grupări F_i ;

M_{SF_f} - masa moleculară a unității repetitive de tip stiren funcționalizat cu grupări F_f ;

M_{SF_f} - masa moleculară a unității repetitive de tip stiren funcționalizat cu grupări F_f ;

M_S - masa moleculară a unității repetitive de tip stiren;

M_{mi} - masa moleculară medie a unității structurale a copolimerului sursă inițial;

M_{mf} - masa moleculară medie a unității structurale a copolimerului funcționalizat;

A_X - masa atomică a elementului X;

A_Y - masa atomică a elementului Y;

A_Z - masa atomică a elementului Z;

G_{F_i} - gradul de funcționalizare cu grupări F_i al copolimerului sursă;

G_{F_f} - gradul de funcționalizare cu grupări F_f al copolimerului funcționalizat;

G_{F_f} - gradul de funcționalizare cu grupări F_f al copolimerului funcționalizat;

$\%X_i$ - procentul de element X în polimerul sursă (elementul X aflat în gruparea funcțională F_i);

$\%X_f$ - procentul de element X în polimerul modificat chimic prin funcționalizare;

$\%Y$ - procentul de element Y în polimerul modificat chimic prin funcționalizare (aflat în gruparea F_i);

$\%Z$ - procentul de element Z în polimerul funcționalizat (aflat în gruparea F_f).

Se admite un sistem din trei ecuații de forma:

$$\%X_f = \frac{x \cdot A_X}{M_{mf}} \cdot 100 \quad (\text{II.2.9})$$

$$\%Y = \frac{(y - z) \cdot A_y}{M_{mf}} \cdot 100 \quad (\text{II.2.10})$$

$$\%Z = \frac{(z + u) \cdot A_z}{M_{mf}} \cdot 100 \quad (\text{II.2.11})$$

Fracțiunile de unități stirenice funcționalizate cu grupări F_f , obținute prin reacția polimer - analogă de cuaternizare și *trans*-cuaternizare s-au stabilit ca fiind:

$$z = y - \frac{\%Y \cdot M_{mf}}{100 \cdot A_y} \quad (\text{II.2.12})$$

$$u = \frac{\%Z \cdot M_{mf}}{100 \cdot A_z} - z \quad (\text{II.2.13})$$

Gradele de funcționalizare cu grupări F_f și cu grupările reziduale F_f și F_i s-au calculat cu relațiile:

$$G_{F_f'} = \frac{z + u}{M_{mf}} \quad (\text{mmoli grupări } F_f' / \text{ gram copolimer}) \quad (\text{II.2.14})$$

$$G_{F_f} = \frac{y - z}{M_{mf}} \quad (\text{mmoli grupări } F_f / \text{ gram copolimer}) \quad (\text{II.2.15})$$

$$G_{F_i} = \frac{x - y - u}{M_{mf}} \quad (\text{mmoli grupări } F_i / \text{ gram copolimer}) \quad (\text{II.2.16})$$

Randamentele reacțiilor polimer-analoge de *trans*-cuaternizare și cuaternizare s-au calculat cu relațiile:

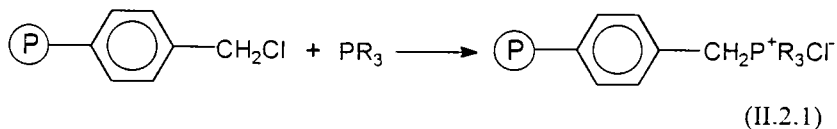
$$\eta_{F_1} = \frac{z}{y} \cdot 100 \quad (\% \text{ molare}) \quad (\text{II.2.17})$$

$$\eta_{F_2} = \frac{u}{x - y} \cdot 100 \quad (\% \text{ molare}) \quad (\text{II.2.18})$$

II.2.1.1. Săruri cuaternare de fosfoniu grefate pe copolimeri de tip stiren-divinilbenzen clorometilați

O primă serie de săruri cuaternare de fosfoniu grefate pe suporturi macromoleculare [239, 240] a fost obținută folosind copolimer stiren- 7% divinilbenzen clorometilat, urmând ca în a doua serie de săruri cuaternare de fosfoniu să fie folosit un copolimer stiren-divinilbenzen de tip "gel" cu grad de reticulare (5%). Agenții de funcționalizare care s-au utilizat sunt: trietilfosfină, tributilfosfină și trifenilfosfină.

Obținerea sărurilor cuaternare de fosfoniu grefate pe suport macromolecular poate fi descrisă prin reacția polimer-analogă de funcționalizare în forma generală:



unde: P = copolimer stiren-divinilbenzen,
 $\text{R} = -\text{C}_2\text{H}_5$; $-\text{C}_4\text{H}_9$; $-\text{C}_6\text{H}_5$;

Pentru o clarificare a modului de producere a reacției au fost efectuate sinteze la raportul molar $-\text{CH}_2\text{Cl} / \text{PR}_3$ de 1:1,5, lucrând la temperatura de reflux pentru dioxan și respectiv la 110 °C pentru *N,N*-dimetilformamidă și hexametilfosforamidă.

Modificarea chimică a copolimerilor stiren-divinilbenzen de tip "gel" clorometilați prin reacții polymer-analoge de cuaternizare și natura produselor de reacție obținute sunt confirmate de datele obținute prin spectroscopie IR. Spectrul IR a copolimerului stiren-7% divinilbenzen funcționalizat cu săruri cuaternare de trifenilfosfoniu este prezentat în figura (II.6).

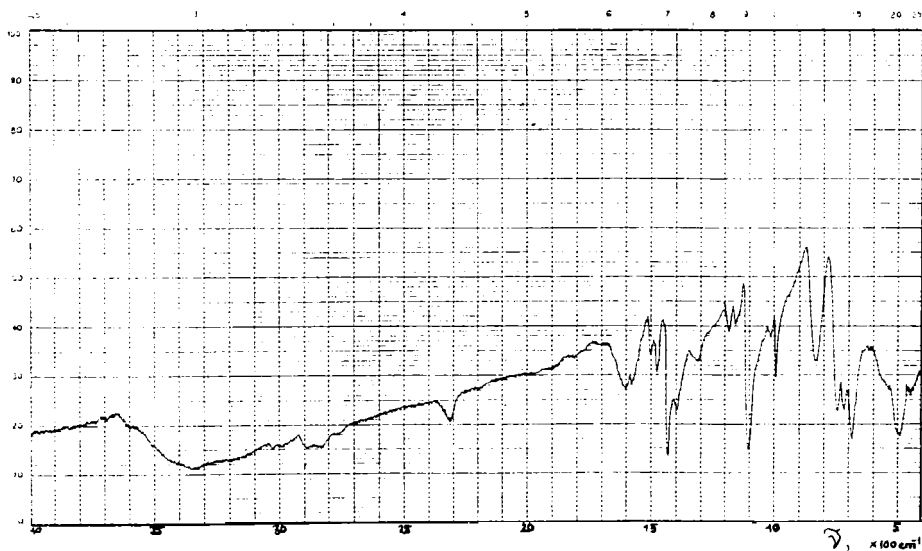


Figura II.6. Spectrul IR al produsului Q₁P.A.

Principalele benzi de absorbție în IR ale copolimerilor funcționalizați cu grupări pendante de tip fosfoniu sunt prezentate în tabelul (II.2.1).

Evoluția reacțiilor de funcționalizare a copolimerilor stiren-divinilbenzen cu săruri cuaternare de trifenilfosfoniu a fost urmărită prin spectroscopie IR, punându-se

în evidență scăderea în intensitate a benzii γ CH₂, din gruparea -CH₂-halogen, de la 1260 cm⁻¹ corespunzătoare grupărilor de funcționalizat și respectiv, se observă creșterea în intensitate a benzii de absorbție de la 1430 cm⁻¹ asociate și vibrației de valență a legăturii P-C(fenil), care dovedesc faptul că reacția de cuaternizare polimer-analogă cu trifenilfosfină are loc la nivelul grupării -CH₂Cl.

Tabelul II.2.1. Benzile principale din spectrul IR a sărurilor cuaternare de fosfoniu grefate pe copolimer stiren-divinilbenzen.

-P ⁺ R ₃ Cl ⁻	Grupa	Banda (cm ⁻¹)	Intensit.	Atribuire	Observații
-P ⁺ (C ₆ H ₅) ₃ Cl ⁻	p-Ø	1430	i	P-C(fenil)	vezi (a) Bandă parțial suprapusă cu δ CH ₂ -halogen și respectiv δ CH ₂ -alifatic din suportul macromolecular.
	CH arom.	1100	i	v C(fenil) - H	vezi (b) vezi (c) Benzi parțial suprapuse cu δ CH pt. nucleu aromatic (mono și p-disubstituite) din polimer.
		1000	m		
		745, 720	s, s	γ CH + S _k	vezi (d)
-P ⁺ (C ₄ H ₉) ₃ Cl ⁻	-CH ₃	2950	i	ν^{as} CH ₃	
		2890	m	ν^s CH ₃	
		1365	m	δ^s CH ₃	
-P ⁺ (C ₂ H ₅) ₃ Cl ⁻	-CH ₃	2970	m	ν^{as} CH ₃	
		2880	m	ν^s CH ₃	
		1370	m	δ^s CH ₃	

Formarea unor săruri cuaternare de fosfoniu conținând atașați radicali aril la atomul de fosfor a permis găsirea următoarelor patru regiuni de benzi [1], foarte folositoare pentru caracterizarea acestor compuși: 1440-1430, 1120-1100, 1003-995 și 730-710 cm⁻¹.

(a) Vibrațiile din domeniul 1440-1430 cm⁻¹ au fost asociate cu legătura P-C(fenil). Dau benzi de la mediu la intens și sunt atribuite vibrațiilor de deformare a ciclului plan al grupei fenil legată la atomul de fosfor.

(b) Benzile din regiunea 1120-1000 cm⁻¹ au fost observate în toate sărurile de fosfoniu care conțin cel puțin o grupă fenil atașată la atomul de fosfor. Ele sunt de intensitate puternică sau foarte puternică, fiind atribuite unei vibrații a legăturii planare C(fenil)-H.

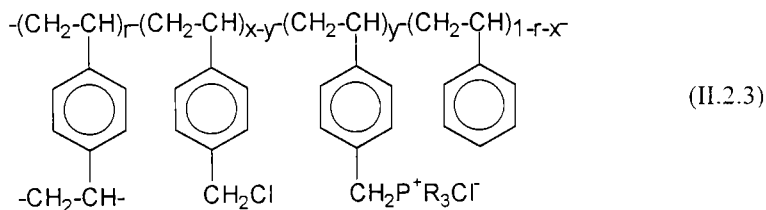
(c) Benzile din regiunea 1003-995 cm⁻¹, cu toate că nu au putut fi corelate cu o anumită vibrație, sunt caracteristice sărurilor de fenilfosfoniu. Ele sunt însă de utilitate

limitată deoarece au intensitate foarte variabilă și sunt situate într-o regiune în care absorb și alte legături ale atomului de fosfor.

(d) Benzile din regiunea $730-710\text{ cm}^{-1}$, a căror origine în sărurile de fenilfosfoniu nu a putut fi bine stabilită, sunt presupuse a fi datorate absorbției dependente de grupa fenil substituită.

În spectrele IR ale polimerilor grefați cu grupări cuaternare de fosfoniu alifatică poate fi observată banda reziduală de intensitate scăzută $\gamma\text{ CH}_2$, din gruparea $-\text{CH}_2\text{-halogen}$, de la 1260 cm^{-1} , indicând o reacție de funcționalizare foarte avansată, dar totuși incompletă. Întrucât sărurile de fosfoniu alifatică nu prezintă benzi caracteristice s-au putut totuși pune în evidență prezența grupărilor cuaternare de fosfoniu prin apariția benzilor corespunzătoare substituenților alchil. Un argument în favoarea funcționalizării este observarea benzilor de absorbție la: $2950-2970$; $2880-2860$; $1380-1370\text{ cm}^{-1}$ datorate vibrațiilor $\nu^{\text{as}}\text{ CH}_3$, $\nu^{\text{s}}\text{ CH}_3$ și $\delta^{\text{s}}\text{ CH}_3$. Datele obținute prin analiza spectrală IR confirmă identitatea produselor de reacție.

În aceste condiții, unitatea structurală repetitivă a copolimerilor funcționalizați cu grupări cuaternare de fosfoniu poate fi modelată statistic sub forma (II.2.3), prezentată în continuare.



Gradele de funcționalizare au fost determinate analitic folosind o variantă modificată a metodei Schöniger [229] pentru determinarea conținutului de clor rezidual din copolimerul modificat chimic sau prin determinarea conținutului de fosfor a produsului prin metoda Schöniger [241]. În limita erorilor experimentale inerente, în tabelul (II.2.2) sunt prezentate rezultatele obținute în caracterizarea copolimerilor funcționalizați, prin determinarea conținutului de fosfor, folosind cazul A, varianta 2. vezi capitolul (II.2.1.) pentru interpretare.

Folosind conținutul de clor, din copolimerul sursă și respectiv funcționalizat, determinat prin metoda Schöniger modificată [229], s-au determinat gradele de funcționalizare cu săruri cuaternare de fosfoniu și randamentele reacției de cuaternizare polimer-analoge, utilizând cazul A, varianta 1, vezi capitolul (II.2.1). Pentru compararea celor două variante de calcul, rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul (II.2.3).

Tabelul II.2.2. Caracterizarea copolimerilor funcționaliizați cu săruri cuaternare de fosfoniu.

Nr. Sinteză	Cod produs ^a	Solvent	Cl _f (%)	P (%)	y	x-y	Mmf (g)	mmoli/g copolimer		η _F (%)
								-P ⁺ R ₃ Cl ⁻	-CH ₂ Cl	
S ₁	Q ₁ P.A	DMF	8,77	6,12	0,56	0,08	284,39	1,98	0,28	86,86
S ₂	Q ₁ P.B	DMF	7,96	5,59	0,47	0,10	256,05	1,84	0,39	83,75
S ₃	Q ₁ P.A	DO	9,85	5,16	0,41	0,23	243,53	1,68	0,94	62,75
S ₄	Q ₁ P.B	DO	9,29	4,74	0,34	0,23	221,99	1,53	1,04	59,68
S ₅	Q ₁ P.A	HMPA	9,20	5,61	0,47	0,17	261,10	1,80	0,65	73,10
S ₆	Q ₁ P.B	HMPA	8,67	5,13	0,39	0,18	235,09	1,66	0,76	69,96
S ₇	Q ₂ P.A	DMF	10,45	3,88	0,23	0,41	183,63	1,25	2,23	35,55
S ₈	Q ₂ P.B	DMF	12,02	3,29	0,18	0,39	207,79	0,87	1,88	32,15
S ₉	Q ₂ P.A	DO	13,11	3,15	0,19	0,45	186,61	1,02	2,41	29,69
S ₁₀	Q ₂ P.A	HMPA	13,48	2,89	0,17	0,47	181,37	0,94	2,59	26,56
S ₁₁	Q ₃ P.A	DMF	11,99	8,56	0,56	0,08	203,83	2,78	0,39	87,64
S ₁₂	Q ₃ P.B	DMF	10,88	7,44	0,45	0,12	186,90	2,41	0,64	79,46
S ₁₃	Q ₃ P.A	DO	12,43	7,46	0,46	0,18	210,74	2,18	0,85	71,87
S ₁₄	Q ₃ P.A	HMPA	12,58	7,64	0,48	0,16	211,06	2,27	0,76	75,10

^a s-a notat: A pentru 7% DVB și respectiv B pentru 5% DVB.

Se constată că, în limita erorilor experimentale inerente, rezultatele sunt concordante, ambele variante prezentate la cazul A, capitoul (II.2.1), putând fi folosite pentru determinarea gradelor de funcționalizare și a randamentelor.

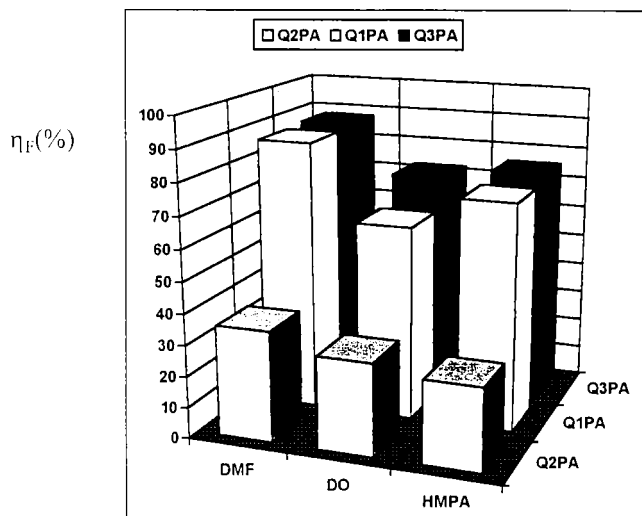
Tabelul II.2.3. Date caracteristice ale sărurilor cuaternare de fosfoniu grefate pe copolimeri S-DVB, obținute pe baza conținutului inițial și final de clor.

Nr. Sinteză	Cod Produs ^a	Cl _i (%)	Cl _f (%)	y	Mmf (g)	mmoli/g copolimer		η _F (%)
						-P ⁺ R ₃ Cl ⁻		
S ₁	Q ₁ P.A	17,86	8,77	0,54	278,35	1,94		83,92
S ₂	Q ₁ P.B	15,30	7,96	0,47	259,67	1,81		81,73
S ₃	Q ₁ P.A	17,86	9,85	0,42	247,06	1,70		65,84
S ₄	Q ₁ P.B	15,30	9,29	0,35	225,81	1,55		61,28
S ₅	Q ₁ P.A	17,86	9,20	0,48	263,74	1,82		76,04
S ₆	Q ₁ P.B	15,30	8,67	0,38	233,13	1,63		67,12
S ₇	Q ₂ P.A	17,86	10,45	0,23	181,10	1,27		35,92
S ₈	Q ₂ P.B	15,30	12,02	0,18	211,76	0,85		30,97
S ₉	Q ₂ P.A	17,86	13,11	0,19	182,69	1,04		30,07
S ₁₀	Q ₂ P.A	17,86	13,48	0,16	175,82	0,91		25,46
S ₁₁	Q ₃ P.A	17,86	11,99	0,56	203,64	2,75		87,13
S ₁₂	Q ₃ P.B	15,30	10,88	0,45	184,43	2,44		80,01
S ₁₃	Q ₃ P.A	17,86	12,43	0,46	208,14	2,21		72,15
S ₁₄	Q ₃ P.A	17,86	12,58	0,48	208,69	2,30		75,69

^a s-a notat: A pentru 7% DVB și respectiv B pentru 5% DVB.

Din datele prezentate în tabelul (II.2.2) rezultă că variantele de sinteză propuse permit obținerea copolimerilor funcționaliizați cu randamente bune sau chiar foarte bune pentru o reacție de cuaternizare polimer-analogă.

Randamentele de funcționizare sunt foarte ridicate în cazul reacției de cuaternizare polimer-analogă cu trietilfosfină și respectiv scăzute pentru tributilfosfină, lucru exemplificat și în schema (II.2.1).



Schema II.2.1. Influența tipului de solvent folosit, în obținerea sărurilor cuaternare de fosfoniu Q₁P.A-Q₃P.A, asupra randamentelor de cuaternizare.

unde: Q₁P.A: R = -C₆H₅; Q₂P.A: R = -C₄H₉; Q₃P.A: R = -C₂H₅.
R = radicalii ionului fosfoniu; A = suport S - 7% DVB.

Justificăm randamentele de funcționizare prin faptul că, chiar admitând o gonflare extensivă a copolimerului sursă, o parte a grupărilor clorometil de funcționizat sunt localizate în microporiile din structura perlelor de copolimer și ca atare ar putea fi inaccesibile pentru agentul de funcționizare relativ voluminos, deci randamentele de funcționizare sunt în corelație directă cu proprietățile texturale și porozimetrice ale copolimerilor clorometilați sursă (tabelele: II.1.3 și II.1.4). Valorile confirmă randamentele de funcționizare mai ridicate la copolimerii cu porozitate mai mare și cu textura mai afânată, deci volumul total și raza medie a porilor mai ridicată.

Randamentele și gradele de funcționizare cu săruri cuaternare de fosfoniu sunt mai ridicate în cazul copolimerilor S-7% DVB (A: S = 30 m²/g; V_p = 0,450 cm³/g și R_m = 170 Å) decât în cazul copolimerilor S-5% DVB (B: S = 19,09 m²/g; V_p = 0,163 cm³/g și R_m = 171 Å), foarte probabil datorită porozității mai pronunțate a copolimerilor cu grade de reticulare mai avansate, ca urmare a extensiei mai mari a rețelei reticulate tridimensionale, generată de proporția mai ridicată de comonomer bifuncțional.

Randamentele sunt foarte probabil condiționate de efecte de exclusiune sterică și de control difuziv, în condițiile utilizării unui agent de funcționizare voluminos și

a unei capacități de solvatare bună și respectiv foarte bună, asigurată de solvenții utilizați ca mediu de reacție.

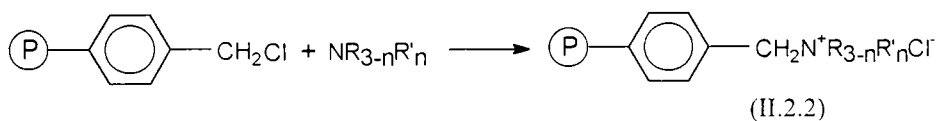
Se constată, conform tabelului (II.2.2) și schemei (II.2.1), că solvenții aprotici dipolari ca dimetilformamida, hexametilfosforamida ($\epsilon > 15$, $\mu > 2,5$) datorită puterii lor de gonflare mai ridicate, reduc restricțiile prin efecte sterice primare, ale agentului de funcționalizare la centru de reacție, permițând obținerea de randamente de funcționalizare mai ridicate. Se observă, de asemenea, că poate fi recomandată folosirea hexametilfosforamidei în calitate de solvent în reacțiile de funcționalizare.

Se poate observa că atât în N,N-dimetilformamidă cât și în hexametilfosforamidă randamentele de funcționalizare sunt sensibil mai ridicate (cu 10-20 %) decât în dioxan, solvent mai puțin polar ($\epsilon > 15$, $\mu = 0 - 2$), recomandat în mai multe procedee standard prezentate în literatură [17, 35, 201].

Se poate concluziona că, prin metodele de funcționalizare propuse, se pot obține copolimeri cu grade de funcționalizare cuprinse între 0,87 și 2,78 mmoli de grupare funcțională / gram de copolimer, asigurând o concentrație suficient de ridicată de centre de ancorare, pe unitatea de masă a suportului polimer. În aceste condiții, randamentele de funcționalizare sunt cuprinse între 26 și 88 %, valori ridicate și chiar foarte ridicate pentru o astfel de reacție.

II.2.1.2. Săruri cuaternare de amoniu grefate pe copolimeri de tip "gel" stiren-divinilbenzen clorometilați

O serie de polimeri funcționalizați cu săruri cuaternare de amoniu a fost preparată [242] prin reacția de cuaternizare a copolimerilor stiren- 7% divinilbenzen clorometilați sursă cu amine de tipul: tributilamină, trihexilamină, trioctilamină, dimetilamină, dietilamină, tribenzilamină și tridecildietanolamină, după schema generală:



unde: (P) = copolimer stiren - 7 % divinilbenzen clorometilat
 $n = 0 ; 2$.
 $\text{R} = -\text{C}_4\text{H}_9 ; -\text{C}_6\text{H}_{13} ; -\text{C}_8\text{H}_{17} ; -\text{C}_6\text{H}_5 ; -\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 ; -\text{C}_{13}\text{H}_{27}$.
 $\text{R}' = -\text{CH}_3 ; -\text{C}_2\text{H}_5 ; -\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$.

Matricea generală a spectrului IR a copolimerilor funcționalizați cu grupări de tip amoniu cuaternare nu a fost puternic modificată în comparație cu spectrul copolimerului stiren - 7% divinilbenzen clorometilat inițial (vezi tabelul II.1.1.).

Principalele benzi din spectrele IR ale copolimerilor funcționalizați cu săruri cuaternare de amoniu sunt prezentate în tabelul (II.2.4).

Tabelul II.2.4. Principalele benzi de absorbție ale substituenților alchil din grupările cuaternare de amoniu.

$-N^+R_{3-n}R'_nCl^-$	Cod Produs	Grupa	Banda, (cm ⁻¹)	Inten.	Atribuire
$-N^+(C_4H_9)_3Cl^-$	Q ₁ A	-CH ₃	2950,2880 1377	i,i m	$\nu^{as}, \nu^s CH_3$ $\delta^s CH_3$
$-N^+(C_6H_{13})_3Cl^-$	Q ₂ A	-CH ₃	2948,2881 1380	i,i m	$\nu^{as}, \nu^s CH_3$ $\delta^s CH_3$
$-N^+(C_8H_{17})_3Cl^-$	Q ₃ A	-CH ₃	2950,2880 1370	i,i m	$\nu^{as}, \nu^s CH_3$ $\delta^s CH_3$
$-N^+C_6H_5(CH_3)_2Cl^-$	Q ₄ A	-CH ₃	2970,2869 1372	i,m m	$\nu^{as}, \nu^s CH_3$ $\delta^s CH_3$
$-N^+C_6H_5(C_2H_5)_2Cl^-$	Q ₅ A	-CH ₃	2951,2879 1375	i,i m	$\nu^{as}, \nu^s CH_3$ $\delta^s CH_3$
$-N^+(C_6H_5CH_2)_3Cl^-$	Q ₆ A	-C=C-	1490	m	S _k
$-N^+C_{13}H_{27}(C_2H_4OH)_2Cl^-$	Q ₇ A	-CH ₃	2950,2881 1370	i,i m	$\nu^{as}, \nu^s CH_3$ $\delta^s CH_3$
		-CH ₂ -	1000-1075	i,l	$\nu C-O$
		OH	3200-3400	s,l	νOH

* banda mascata de γ S_k aromatic.

Spectrul IR a copolimerului S-7% divinilbenzen funcționalizat cu săruri cuaternare de tributilamoniu este prezentat în figura (II.7).

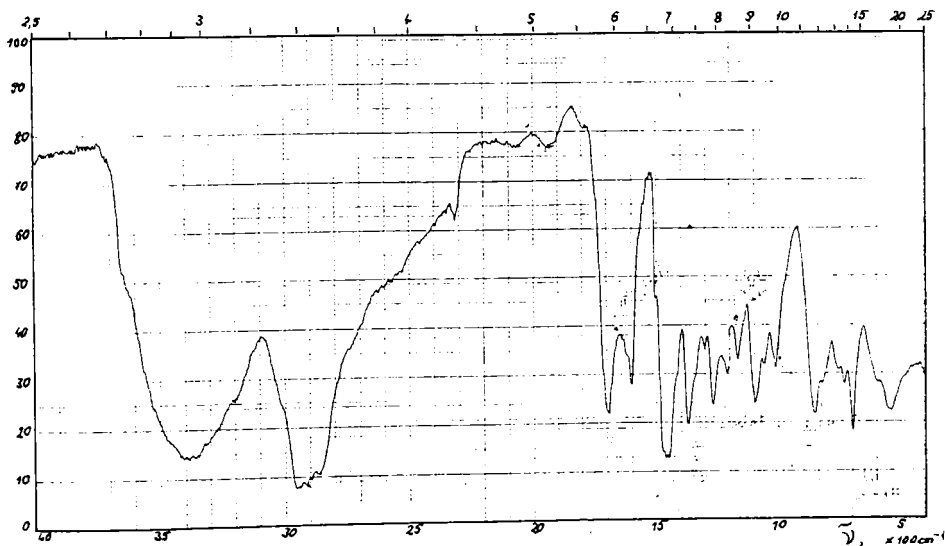


Figura II.7. Spectrul IR al produsului Q₁A.

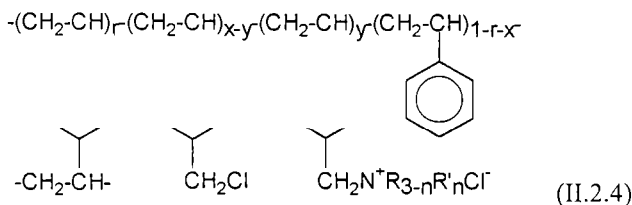
Evoluția reacției s-a urmărit prin spectroscopie IR, punându-se în evidență apariția benzilor corespunzătoare substituenților alchil din grupările cuaternare de amoniu. Un argument în favoarea funcționalizării este observarea benzilor de absorbție la: 2970 - 2950; 2880 - 2860; 1380 - 1375 cm⁻¹ datorate vibrațiilor $\nu^{as} CH_3$, $\nu^s CH_3$ și

δ^s CH₃ și respectiv apariția benzii γ C-O la 1000 -1075 cm⁻¹ pentru grupările hidroxil, ale produsului Q₇A, funcționalizat cu tridecildietanolamoniu.

Indicații clare privind consumarea grupărilor clorometil, sunt date de descreșterea în intensitate a benzii γ CH₂ de la 1260 cm⁻¹, caracteristice grupării -CH₂-halogen, confirmând faptul că reacțiile polimer-analoge au loc la aceste grupări.

Pentru elucidarea modului de producere a sintezei, au fost efectuate sinteze la raport molar -NR_{3-n}R'_n / -CH₂Cl de 1,3 : 1 (S₁-S₁₁, S₁₃-S₁₅) și respectiv 2:1 (S₁₂); lucrând în etanol (S₁-S₉, S₁₁,S₁₂,S₁₄,S₁₅) și respectiv 1,4-dioxan (S₁₀, S₁₃). Spectrele IR ale produselor obținute în reacția pentru același tip de reactanți, dar lucrând la rapoarte diferite și respectiv la alți timpi de reacție, sunt similare.

Confirmată fiind prin spectroscopie IR structura produselor de reacție, s-a modelat statistic unitatea structurală repetitivă în copolimerii funcționalizați cu săruri cuaternare de amoniu sub forma:



Gradele de funcționalizare ale copolimerilor de tip "gel" stiren - 7% divinilbenzen funcționalizați cu săruri cuaternare de amoniu și randamentele reacției polimer-analoge au fost determinate pe baza conținutului de azot în copolimerul funcționalizat. Conținutul de azot a fost determinat prin metoda Kjeldahl [243], folosind cazul A, varianta 2 (cap.II.2.1.) pentru interpretare. Rezultatele sunt prezentate în tab.(II.2.5).

Tabelul II.2.5. Caracteristicile copolimerilor finali obținuți prin reacții polimer-analoge de cuaternizare cu amine

Nr.	Cod	-R _{3-n} R' _n	N (%)	y	x-y	Mmf (g)	mmoli/gram copolimer		η _F (%)
							N ⁺ R _{3-n} R' _n Cl ⁻	-CH ₂ Cl	
S ₁	Q ₁ A	(C ₄ H ₉) ₃	1.06	0.120	0.520	159.08	0.75	3.26	19.25
S ₂	Q ₂ A	(C ₈ H ₁₇) ₃	1.62	0.230	0.410	198.82	1.16	2.06	36.29
S ₃	Q ₃ A	(C ₈ H ₁₇) ₃	1.77	0.290	0.350	237.44	1.24	1.47	44.67
S ₄	Q ₄ A	C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂	3.24	0.440	0.200	190.56	2.30	1.57	69.45
S ₅	Q ₅ A	C ₆ H ₅ (C ₂ H ₅) ₂	1.15	0.128	0.519	155.91	0.82	3.33	20.03
S ₆	Q ₆ A	(C ₆ H ₅ CH ₃) ₃	0.57	0.063	0.584	145.34	0.43	4.02	9.89
S ₇	Q ₇ A	C ₁₃ H ₂₇ (C ₂ H ₅ OH) ₂	1.04	0.129	0.518	154.19	0.84	3.36	20.30
S ₈	Q ₂ A	(C ₆ H ₁₃) ₃	0.12	0.012	0.628	140.07	0.01	3.71	1.87
S ₉	Q ₂ A	(C ₆ H ₁₃) ₃	0.16	0.016	0.624	141.15	0.11	4.42	2.50
S ₁₀	Q ₂ A	(C ₆ H ₁₃) ₃	1.15	0.092	0.548	161.58	0.57	3.39	14.38
S ₁₁	Q ₄ A	C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂	1.96	0.362	0.278	180.63	2.00	1.54	56.64
S ₁₂	Q ₄ A	C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂	1.66	0.270	0.370	169.50	1.59	2.18	42.26
S ₁₃	Q ₄ A	C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂	0.68	0.399	0.241	186.44	2.14	1.29	62.38
S ₁₄	Q ₄ A	C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂	0.22	0.021	0.629	140.90	0.15	4.46	3.28
S ₁₅	Q ₃ A	C ₆ H ₅ (C ₂ H ₅) ₂	0.64	0.072	0.568	147.56	0.49	3.85	11.31

* condițiile de reacție sunt prezentate la capitolul (III.1.1.2).

Din datele prezentate în tabelul (II.2.5) s-a observat că procedeele de sinteză propuse conduc în toate cazurile la produsele dorite, săruri cuaternare de amoniu grefate pe copolimer.

Randamentele reacțiilor de cuaternizare sunt cuprinse între 9,9% și 69,5%, vezi sintezele (S₁-S₇), fiind destul de potrivite pentru o reacție polimer-analogă. Obținerea unor randamente mai mici decât cele din literatură sunt explicabile pe de o parte prin faptul că solventul folosit, etanol ($\epsilon = 25,07$, $\mu = 1,68$), nu realizează o gonflare extensivă a suportului macromolecular cum o fac alți solvenți : benzen, clorbenzen, toluen, tetrahidrofuran, 1,4-dioxan, N,N-dimetilformamidă, 1,2-diclorpropan și pe de altă parte prin faptul că gradul de reticulare al copolimerului folosit este de 7% și este mai mare față de cel al copolimerilor standard (1% sau 2%). Deoarece suportul copolimer nu este gonflat extensiv în etanol, o parte din grupările clorometil inițiale, localizate în microporii rășinii de tip "gel", au fost mult mai puțin accesibili la reactanți de tip amine voluminoase. În aceste condiții limitarea randamentelor reacției este așteptată.

Condițiile de reacție recomandate sunt rezultatul unui studiu preliminar de optimizare, vezi capitolul (III.1.1.2.3). Din datele experimentale rezultă că desfășurarea reacției de funcționizare la temperatura camerei nu conduce la produse cu grade de funcționizare dorite. Temperatura de reacție recomandată este temperatura de reflux a solventului cu un timp optim de 48 ore de agitare. În reacțiile prelungite la temperatura camerei (S₁₅), sub agitare, poate de asemenea să se producă o degradare mecanică a suportului polimer. Temperatura ridicată a stimulat funcționizarea copolimerilor cu grupări cuaternare de amoniu.

Analiza structurii statistice a unității repetitive din copolimerul final prezintă faptul că din cele 64% nuclee aromatice ale copolimerului inițial funcționizate cu grupări pendante clorometil, 6 - 44% din nucleele aromatice poartă grupările cuaternare de amoniu și 20 - 58% sunt funcționizate cu grupările clorometil reziduale.

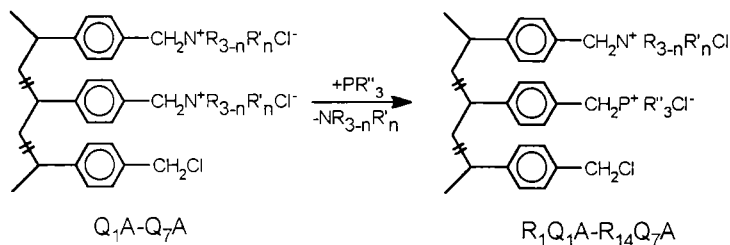
Gradele de funcționizare cu grupări pendante de tip sare cuaternară de amoniu sunt selectiv mari, cuprinse între 0,40 - 2,30 mmoli grupări funcționale / gram de copolimer, asigurând o concentrație suficientă a centrelor active pe unitatea de masă de copolimer.

Se constată că randamentele de funcționizare pentru sintezele efectuate în condiții identice (S₁-S₇) sunt condiționate de natura și structura aminei și cresc în secvența: $N(C_6H_5CH_2)_3 \ll N(C_4H_9)_3 < NC_6H_5(C_2H_5)_2 < NC_{13}H_{27}(C_2H_4OH)_2 < N(C_6H_{13})_3 < N(C_8H_{17})_3 < NC_6H_5(CH_3)_2$. Această ordine este posibil să fie determinată de prezența grupelor de atomi din moleculele reactanților care, deși nu participă direct la reacțiile de cuaternizare polimer-analoge, influențează prin efecte sterice.

Din datele prezentate rezultă că metoda de funcționizare propusă s-a dovedit viabilă, permițând obținerea unor suporturi macromoleculare grefate cu săruri cuaternare de amoniu cu largi aplicații ca reactivi polimerici în sinteza unor săruri mixte de amoniu și fosfoniu, catalizatori-agenți de transfer și respectiv agenți antibacterieni policationici.

II.2.1.3. Săruri mixte de amoniu și fosfoniu grefate pe copolimeri de tip "gel" stiren-7% divinilbenzen clorometilați

Polimerii funcționalizați cu săruri mixte de amoniu și fosfoniu s-au obținut prin reacții de *trans*-cuaternizare polymer-analoge a sărurilor cuaternare de amoniu grefate pe suport macromolecular cu trifenilfosfină [244] și respectiv cu trietilfosfină după schema generală (II.2.2).



unde: $n = 0; 2$

$\text{R}'' = \text{fenil sau etil}$

$\text{R} = \text{alchil sau fenil}$

$\text{R}' = \text{alchil}$

Schema II.2.2. Obținerea sărurilor cuaternare mixte de "oniu" grefate pe polymer prin reacția de *trans*-cuaternizare a unui copolimer stiren-7% divinilbenzen funcționalizat cu grupări cuaternare de amoniu.

Matricea generală a spectrului IR a copolimerilor funcționalizați cu grupări mixte de tip "oniu" nu a fost puternic modificată în comparație cu spectrul copolimerului sursă.

Reacția de *trans*-cuaternizare polymer-analogă cu trifenilfosfină, a copolimerului stiren- 7% divinilbenzen funcționalizat cu grupări amoniu, poate fi urmărită prin spectroscopie IR, prin descreșterea în intensitate a benzilor de absorbție de la: 2950-2970; 2860-2882 și 1377-1383 cm^{-1} corespunzătoare vibrațiilor de valență (simetrice și asimetrice) și respectiv a vibrațiilor de deformare în plan a grupării CH_2 -*alifatic*.

În sistemul de reacție pe lângă reacția principală de *trans*-cuaternizare mai are loc și o reacție secundară de cuaternizare polymer-analogă a grupărilor clorometil reziduale. Desfășurarea acestei reacții este confirmată prin scăderea în intensitate a benzilor γCH_2 de la 1260 cm^{-1} . Deoarece se urmărește formarea grupărilor cuaternare de fosfoniu, această reacție secundară de cuaternizare directă este una folositoare, contribuind la creșterea gradului de funcționalizare cu grupări cuaternare de fosfoniu a copolimerului.

Figura (II.8) prezintă spectrul semnificativ a copolimerului stiren- 7% divinilbenzen funcționalizat cu grupări cuaternare de tip trioctilamoniu și trifenilfosfoniu.

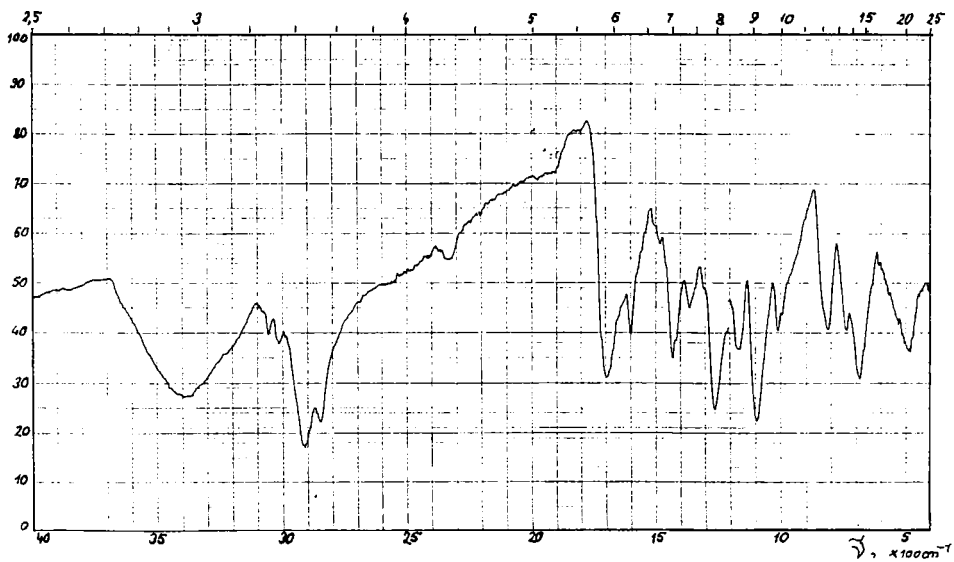


Figura II.8. Spectrul IR al produsului R_3Q_3A .

Figura (II.9) prezintă spectrul semnificativ a copolimerului stiren- 7% divinilbenzen funcționalizat cu grupări cuaternare de tip trioctilamoniu și trietilfosfoniu.

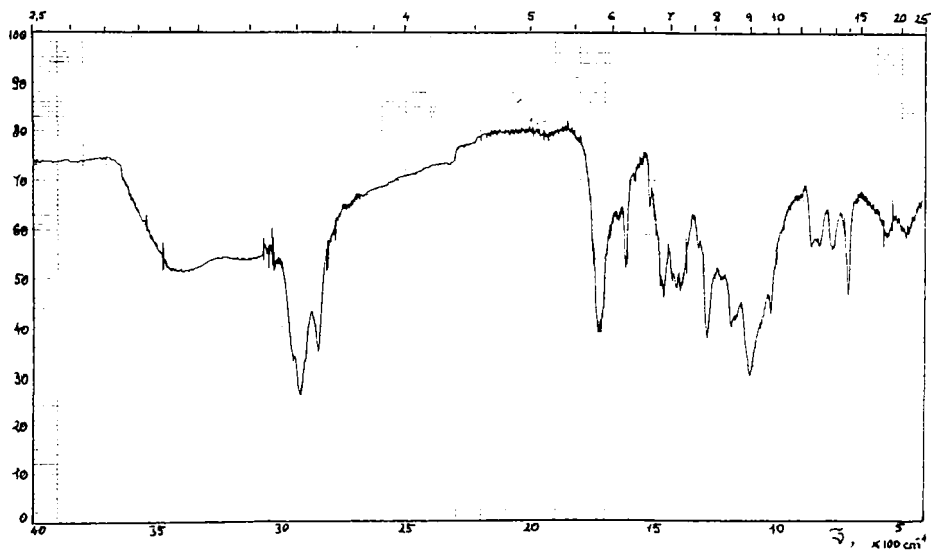


Figura II.9. Spectrul IR al produsului $R_{10}Q_3A$.

În tabelul (II.2.6) sunt prezentate principalele benzi de absorbție din copolimerii funcționalizați cu săruri mixte de amoniu și trifenilfosfoniu.

Tabelul II.2.6. Principalele benzi de absorbție din spectrul IR a copolimerilor funcționalizați cu săruri mixte de amoniu și fosfoniu.

Grupa /Cod Produs	Banda, (cm ⁻¹)	Intensitate	Atribuire	Observații
A. Principalele benzi de absorbție a grupărilor cuaternare de trifenilfosfoniu				
P-Ø	1440-1430	i	P-C(fenil)	vezi tabelul(II.2.1) și punctul (a) de la capitolul(II.2.1.1)
CH aromatic	1120-1100	i	vC(fenil)-H	vezi punctul (b) de la tabelul (II.2.1)
B. Benzile de absorbție a substituenților alchil din grupările cuaternare de amoniu				
(C ₄ H ₉) ₃ / R ₁ Q ₁ A	2950,2865 1377	i,i m	v ^{as} ,v ^s CH ₃ δ ^s CH ₃	
(C ₆ H ₁₃) ₃ / R ₂ Q ₂ A	2936,2879 1380	i,i m	v ^{as} ,v ^s CH ₃ δ ^s CH ₃	
(C ₈ H ₁₇) ₃ / R ₃ Q ₃ A	2949,2880 1370	i,i m	v ^{as} ,v ^s CH ₃ δ ^s CH ₃	
C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂ / R ₄ Q ₄ A	2949,2864 1370	m,m m	v ^{as} ,v ^s CH ₃ δ ^s CH ₃	
C ₆ H ₅ (C ₂ H ₅) ₂ / R ₅ Q ₅ A	2951,2870 1375	i,i m	v ^{as} ,v ^s CH ₃ δ ^s CH ₃	
(C ₆ H ₅ CH ₂) ₃ / R ₆ Q ₆ A	1490	m	S _k C=C	Bandă mascată de γ S _k aromatic
C ₁₃ H ₂₇ (C ₂ H ₄ OH) ₂ / R ₇ Q ₇ A	2950,2881 1370	i,i m	v ^{as} ,v ^s CH ₃ δ ^s CH ₃	
	1075-1000 3400-3200	i,larg m,larg	v C-O v OH	

Datorită reactivității puternic nucleofile a trietilfosfinei ea substituie ușor aminele din sărurile cuaternare de amoniu. Astfel că, în comparație cu spectrele IR a materiilor prime, în spectrele copolimerilor stiren- 7% divinilbenzen funcționalizați cu grupări cuaternare de amoniu și trietilfosfoniu nu apar schimbări semnificative referitoare la intensitatea benzilor corespunzătoare vibrațiilor de valență (simetrice și asimetrice) și respectiv a vibrației de deformare în plan a grupării CH₃-*alifatic*.

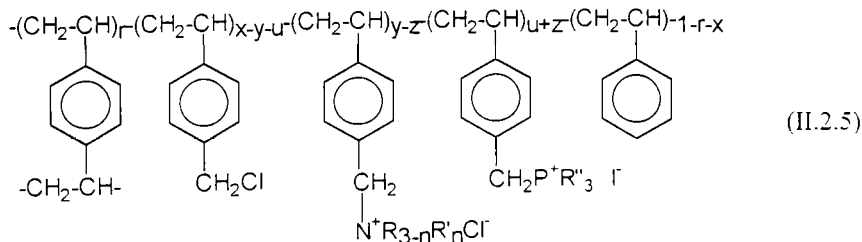
În tabelul (II.2.7) sunt prezentate principalele benzi de absorbție din copolimerii stiren- 7% divinilbenzen funcționalizați cu săruri mixte de amoniu și trietilfosfoniu.

Tabelul II.2.7. Principalele benzi din spectrul IR al copolimerilor stiren- 7% divinilbenzen de tip "gel" funcționalizați cu grupări cuaternare de tip amoniu și trietilfosfoniu.

Grupa/ Cod Produs	Bandă, (cm ⁻¹)	Inten.	Atribuire	Observații
A. Benzi principale de absorbție a suportului polimer.				
-CH ₂ Cl	1260	m	γ CH ₂	Bandă importantă pt. urmărirea reacției secundare
B. Benzile principale a substituenților alchil din grupările de amoniu.				
(C ₄ H ₉) ₃ / R ₈ Q ₁ A	2951,2864 1375	i,i m	v ^{as} ,v ^s CH ₃ δ ^s CH ₃	Benzile grupărilor CH ₃ - <i>alchil</i> din grupările cuaternare de fosfoniu sunt suprapuse cu benzile
(C ₆ H ₁₃) ₃ / R ₉ Q ₂ A	2949,2879 1377	i,i m	v ^{as} ,v ^s CH ₃ δ ^s CH ₃	
(C ₈ H ₁₇) ₃ / R ₁₀ Q ₃ A	2936,2865 1380	i,i m	v ^{as} ,v ^s CH ₃ δ ^s CH ₃	
C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂ / R ₁₁ Q ₄ A	2950,2860 1370	i,i m	v ^{as} ,v ^s CH ₃ δ ^s CH ₃	
C ₆ H ₅ (C ₂ H ₅) ₂ / R ₁₂ Q ₅ A	2946,2870 1375	i,i m	v ^{as} ,v ^s CH ₃ δ ^s CH ₃	
(C ₆ H ₅ CH ₂) ₃ / R ₁₃ Q ₆ A	1485	m	S _k C=C	Bandă mascată de γ S _k aromatic.
C ₁₃ H ₂₇ (C ₂ H ₄ OH) ₂ / R ₁₄ Q ₇ A	2950,2881 1370	i,i m	v ^{as} ,v ^s CH ₃ δ ^s CH ₃	
	1075-1000 3400-3200	i,l m,l	v C-O v OH	

Sintezele au fost efectuate la raport molar, grupări cuaternare de amoniu: fosfină = 1: 1,5 și lucrând în 1,4-dioxan. Acest solvent gonflează copolimerul moderat astfel că reacția de *trans*-cuaternizare polimer-analogă se desfășoară preferențial la suprafața suportului macromolecular și nu în interstiții.

Datele obținute prin analiza spectroscopică IR confirmă identitatea produselor de reacție. În aceste condiții, s-a modelat statistic unitatea structurală repetitivă în copolimerii funcționalizați cu săruri mixte de amoniu și fosfoniu sub forma:



Gradele de funcționizare și randamentele reacției polimer-analoge au fost determinate pe baza conținutului de clor final folosind o variantă a metodei Schöniger [229], a conținutului de azot final determinat prin metoda Kjeldahl [243] și respectiv a conținutului de fosfor determinat prin metoda Schöniger [241] din copolimerul funcționalizat cu săruri cuaternare mixte de amoniu și fosfoniu, folosind pentru interpretare, cazul B, vezi capitolul (II.2.1). Rezultatele sunt prezentate în tabelul (II.2.8).

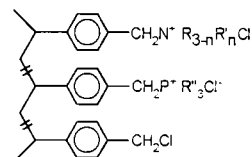
Din datele prezentate în tabelul (II.2.8) s-au putut calcula caracteristicile principale a copolimerilor funcționalizați, prezentate în tabelul (II.2.9).

Din datele prezentate în tabelul (II.2.9) s-a observat că procedeul de sinteză propus conduce în toate cazurile la produsele dorite, săruri cuaternare de amoniu și fosfoniu grefate pe copolimer.

Se constată, conform datelor din tabelul (II.2.9) și schema (II.2.3) că, randamentele reacțiilor de *trans*-cuaternizare în cazul folosirii trifenilfosfinei (vezi sintezele S₁-S₇) sunt cuprinse între 15% și 53%, iar la folosirea trietilfosfinei (vezi sintezele S₈-S₁₄) sunt cuprinse între 8% și 18% fiind relativ bune pentru o reacție polimer-analogă.

Obținerea unor astfel de randamente în reacțiile de *trans*-cuaternizare sunt explicabile prin faptul că 1,4-dioxanul anhidru este un solvent mai puțin polar ($\epsilon > 15$, $\mu = 0-2$) pentru gonflarea suportului macromolecular, astfel că grupările cuaternare de amoniu grefate preferențial la suprafața suportului macromolecular și nu în interstiții, vezi rezultatele din tabelul (II.2.5), sunt mai disponibile reactanților de tip fosfină.

Tabelul II.2.8. Conținutul inițial de clor și azot în copolimerul sursă și respectiv conținutul final de clor, azot și fosfor în copolimerul cu săruri mixte de tip "oniu":



Nr. Sinteza	Cod Produs	R'' ₃	R _{3-n}	R' _n	Cl _i (%)	Cl _f (%)	N _i (%)	N _f (%)	P (%)
S ₁	R ₁ Q ₁ A	(C ₆ H ₅) ₃	(C ₄ H ₉) ₃	-	12,54	5,78	1,06	0,22	1,63
S ₂	R ₂ Q ₂ A	(C ₆ H ₅) ₃	(C ₆ H ₁₃) ₃	-	7,94	4,63	1,62	0,32	1,70
S ₃	R ₃ Q ₃ A	(C ₆ H ₅) ₃	(C ₈ H ₁₇) ₃	-	5,74	4,48	1,77	0,44	1,42
S ₄	R ₄ Q ₄ A	(C ₆ H ₅) ₃	C ₆ H ₅	(CH ₃) ₂	4,18	4,14	3,24	0,53	2,23
S ₅	R ₅ Q ₅ A	(C ₆ H ₅) ₃	C ₆ H ₅	(C ₂ H ₅) ₂	12,75	10,01	1,15	0,62	2,43
S ₆	R ₆ Q ₆ A	(C ₆ H ₅) ₃	(CH ₃ C ₆ H ₅) ₃	-	14,50	10,89	0,57	0,34	3,02
S ₇	R ₇ Q ₇ A	(C ₆ H ₅) ₃	C ₁₃ H ₂₇	(C ₂ H ₄ OH) ₂	11,28	7,79	1,04	0,52	4,14
S ₈	R ₈ Q ₁ A	(C ₂ H ₅) ₃	(C ₄ H ₉) ₃	-	12,54	7,69	1,06	0,47	1,05
S ₉	R ₉ Q ₂ A	(C ₂ H ₅) ₃	(C ₆ H ₁₃) ₃	-	7,94	5,82	1,62	0,67	0,88
S ₁₀	R ₁₀ Q ₃ A	(C ₂ H ₅) ₃	(C ₈ H ₁₇) ₃	-	5,74	4,85	1,77	0,78	1,34
S ₁₁	R ₁₁ Q ₄ A	(C ₂ H ₅) ₃	C ₆ H ₅	(CH ₃) ₂	4,18	4,09	3,24	0,94	1,12
S ₁₂	R ₁₂ Q ₅ A	(C ₂ H ₅) ₃	C ₆ H ₅	(C ₂ H ₅) ₂	12,75	10,41	1,15	0,71	0,92
S ₁₃	R ₁₃ Q ₆ A	(C ₂ H ₅) ₃	(CH ₃ C ₆ H ₅) ₃	-	14,50	11,79	0,57	0,36	0,95
S ₁₄	R ₁₄ Q ₇ A	(C ₂ H ₅) ₃	C ₁₃ H ₂₇	(C ₂ H ₄ OH) ₂	11,28	7,70	1,04	0,52	1,32

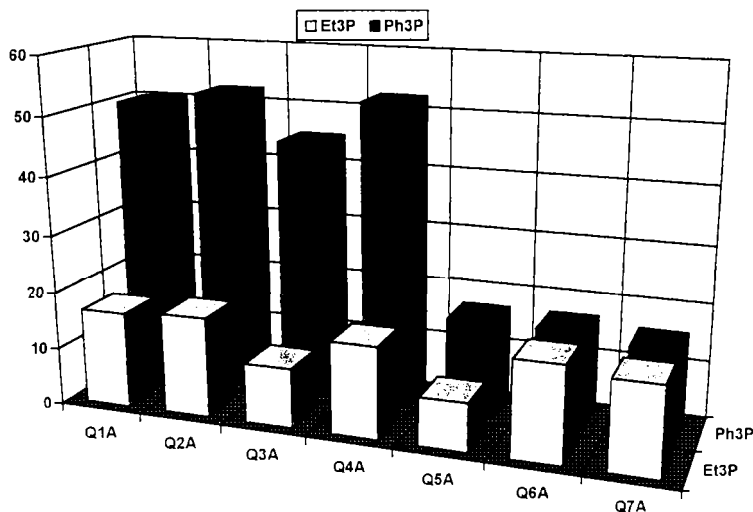
În schimb, o parte din grupările clorometil inițiale localizate în microporiile rășinii de tip "gel" au fost mai puțin accesibile pentru reacții de tip fosfină.

Tabelul II.2.9. Caracteristicile copolimerilor S- 7% DVB funcționaliizați cu săruri mixte de tip "oniu", obținuți prin reacții polimer-analoge cu trietilfosfină și respectiv trifenilfosfină.*

Nr. Sint.	Cod Produs	x-y-u	y-z	z	u	Mmf (g)	mmol/gram copolimer			Rand. (%)	
							P R ₃ Cl ⁻	N R ₃ ,n R _n Cl ⁻	CH ₂ Cl	η _{F1}	η _{F2}
S ₁	R ₁ Q ₁ A	0.38	0.06	0.06	0.14	392,63	0.51	0.15	0.96	50,0	26,9
S ₂	R ₂ Q ₂ A	0.26	0.11	0.12	0.15	490,02	0.55	0.22	0.53	52,2	36,6
S ₃	R ₃ Q ₃ A	0.25	0.16	0.13	0.10	506,43	0.45	0.32	0.49	44,8	28,6
S ₄	R ₄ Q ₄ A	0.04	0.21	0.23	0.16	548,01	0.71	0.38	0.07	52,3	80,0
S ₅	R ₅ Q ₅ A	0.36	0.10	0.02	0.16	226,72	0.79	0.44	1,59	16,66	30,77
S ₆	R ₆ Q ₆ A	0.39	0.05	0.01	0.19	208,40	0.97	0.24	1,87	16,66	32,76
S ₇	R ₇ Q ₇ A	0.14	0.11	0.02	0.37	294,33	1,34	0.38	0.48	15,38	72,55
S ₈	R ₈ Q ₁ A	0.44	0.10	0.02	0.08	295,12	0.34	0.34	1,49	16,67	15,38
S ₉	R ₉ Q ₂ A	0.34	0.19	0.04	0.07	389,94	0.28	0.49	0.87	17,39	17,07
S ₁₀	R ₁₀ Q ₃ A	0.18	0.26	0.03	0.17	467,93	0.43	0.56	0.38	10,34	48,57
S ₁₁	R ₁₁ Q ₄ A	0.07	0.37	0.07	0.13	554,87	0.36	0.67	0.13	15,90	65,0
S ₁₂	R ₁₂ Q ₅ A	0.47	0.11	0.01	0.05	218,00	0.28	0.50	2,16	8,34	9,62
S ₁₃	R ₁₃ Q ₆ A	0.53	0.05	0.01	0.05	192,49	0.31	0.26	0,28	16,67	8,62
S ₁₄	R ₁₄ Q ₇ A	0.40	0.11	0.02	0.11	294,73	0.44	0.37	1,35	15,38	21,56

* vezi condițiile de sinteza de la capitolul (III.1.1.3).

η_{F1}



Schema II.2.3. Influența tipului de fosfină, în reacția de *trans*-cuaternizare a sărurilor cuaternare de amoniu (Q₁A-Q₇A) grefate pe S- 7%DVB, asupra randamentelor de *trans*-cuaternizare.

S-a observat, conform schemei (II.2.3), că în cazul folosirii trifenilfosfinei randamentele reacției de *trans*-cuaternizare sunt mai ridicate față de cazul în care se utilizează trietilfosfină. Această situație poate fi explicată pe baza efectelor electronice (efect inductiv și de conjugare) și respectiv a celor de solvatare, care determină reactivitatea reactanților de tip fosfină.

Pe baza datelor de literatură [16], vezi capitolul (I.1.3), se confirmă pentru reacția de *trans*-cuaternizare un mecanism de substituție nucleofilă cu formarea intermediară a unui ion carbeniu stabilizat, echilibrul fiind deplasat spre formarea sării cuaternare de fosfoniu prin îndepărtarea aminei scindate.

Analiza structurii statistice a unității repetitive din copolimerul final, vezi tabelul (II.2.5), prezintă faptul că din cele 64% nuclee aromatice ale copolimerului S-7% DVB funcționalizate inițial cu grupări pendante clorometil, 5-21 % din nucleele aromatice poartă grupările cuaternare de amoniu, 18-39 % poartă grupările cuaternare de trietilfosfoniu și 4-39 % sunt funcționalizate cu grupări clorometil reziduale (vezi S₁-S₇); și respectiv 6-20 % din nucleele aromatice poartă grupările cuaternare de trietilfosfoniu, 5-37 % poartă grupările cuaternare de amoniu și 7-53 % poartă grupările clorometil reziduale (vezi S₈-S₁₄).

Gradele de funcționalizare cu grupări pendante de tip sare cuaternară de fosfoniu sunt selectiv mari, fiind cuprinse între 0,45- 1,34 mmoli grupări cuaternare de trifenilfosfoniu / gram de copolimer și respectiv 0,28- 0,44 mmoli grupări cuaternare de trietilfosfoniu / gram de copolimer, asigurând o concentrație suficientă a centrelor active pe unitatea de masă de copolimer.

Gradele de funcționalizare cu grupări pendante de tip amoniu sunt cuprinse între 0,15-0,67 mmoli grupări funcționale / gram de copolimer și sunt relativ bune față de gradele de funcționalizare cu grupări cuaternare de amoniu a copolimerilor sursă prezentate în tabelul (II.2.5).

Concluzionăm că metoda de funcționalizare propusă s-a dovedit viabilă, permițând obținerea unor copolimeri grefați cu săruri mixte de amoniu și fosfoniu cu o serie largă de aplicații.

II.3. REACȚII WITTIG POLIMER-ANALOGHE ÎN CATALIZĂ CU TRANSFER INTERFAZIC UTILIZÎND CLORURA DE TRIFENIL-FOSFONIU GREFATĂ PE COPOLIMER STIREN-DIVINILBENZEN DE TIP "GEL"

Se menționează o bibliografie selectivă de lucrări referitoare la reacția Wittig [14, 19, 34, 35, 164, 168, 172, 173, 177, 179, 180] pentru introducerea de grupări cu duble legături alchenice, ca o etapă în obținerea de polimeri cu alte grupări funcționale, prin reacții polimer-analoge.

Reacția sării de trifenilfosfoniu grefată pe polistiren [34] cu diferite aldehide se desfășoară la temperatura ambiantă și nu necesită folosirea de solvenți sau reactanți

anhidri. Unii autori au folosit drept catalizator săruri de amoniu sau eteri coroană [34, 164, 179], iar alți autori au condus reacția în absența catalizatorilor [179].

Cercetările originale ce fac obiectul tezei de doctorat au adus contribuții la obținerea de copolimeri S-DVB funcționaliți cu grupări ce conțin duble legături alchenice prin reacții polimer-analoge de tip Wittig, în cataliză prin transfer interfazic, contribuții constând în extinderea și aplicarea metodei pentru cazul copolimerilor de tip "gel" cu grade de reticulare mai avansate (7% divinilbenzen [245] și respectiv 5% divinilbenzen) și având o încărcare diferită cu grupări funcționale pendante.

Procedeele de funcționizare prin reacții Wittig polimer-analoge în cataliză cu transfer interfazic sunt prezentate sintetic în figura (II.10).

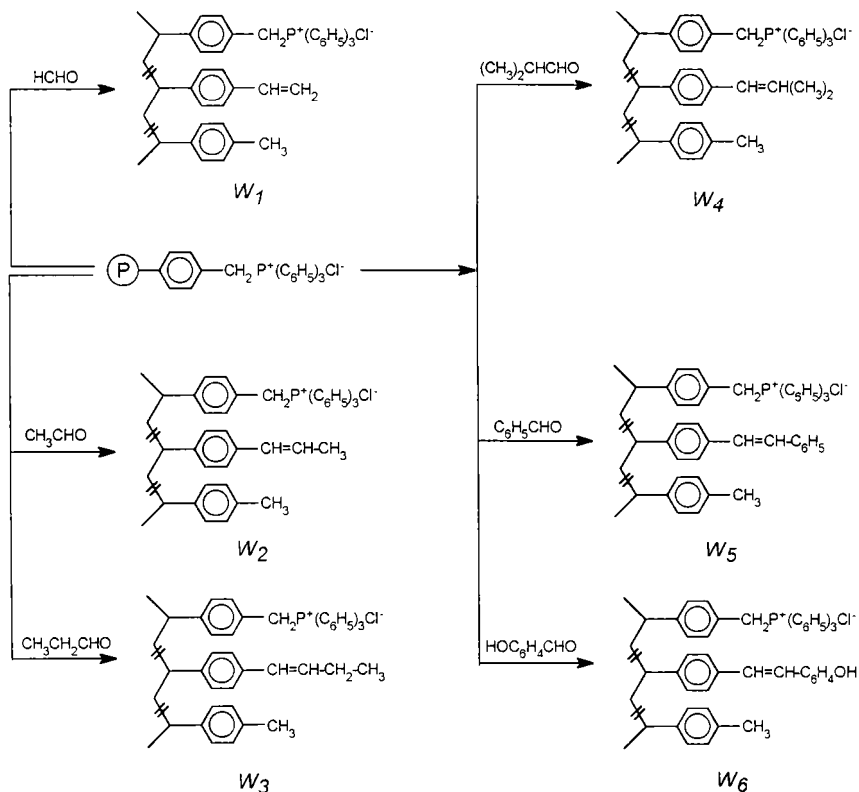


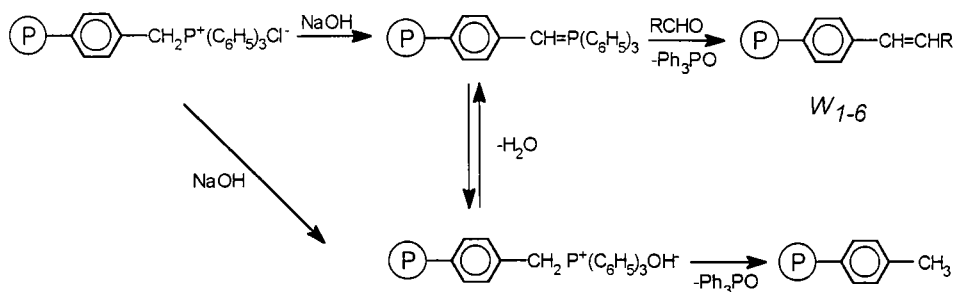
Figura II.10. Copolimeri funcționaliți cu grupări cu duble legături alchenice prin reacții polimer-analoge de tip Wittig.

II.3.1. Modificarea chimică a copolimerului funcționalizat sursă prin reacții Wittig polimer-analoge în cataliză prin transfer interfazic și caracterizarea suporturilor polimerice

Clorura de trifenilfosfoniu grefată pe copolimeri stiren-divinilbenzen (cu grade de reticulare 7% și respectiv 5%) reacționează cu hidroxidul de sodiu 50% cu formare de benzilidentrifenilfosforan grefat pe suport macromolecular, care prin reacție cu aldehida aflată în faza organică, duce la formarea grupării cu duble legături alchenice grefate pe copolimer (vezi capitolul (III.1.2)).

Desfășurarea reacției de formare a grupărilor cu duble legături alchenice grefate pe copolimeri S-DVB este în competiție cu reacția de descompunere sau scindare a hidroxidului de trifenilfosfoniu grefat pe suport macromolecular, cu formare de fosfinoxid și hidrocarbură grefată pe suport macromolecular, conform schemei (II.3.1). Pentru minimalizarea acestei reacții secundare s-a optat pentru efectuarea sintezei în cataliză trifazică (lichid-lichid-solid).

Principalele procese ce intervin în reacția de funcționalizare sunt prezentate sintetic în schema (II.3.1).



unde:



- copolimer stiren-divinilbenzen;

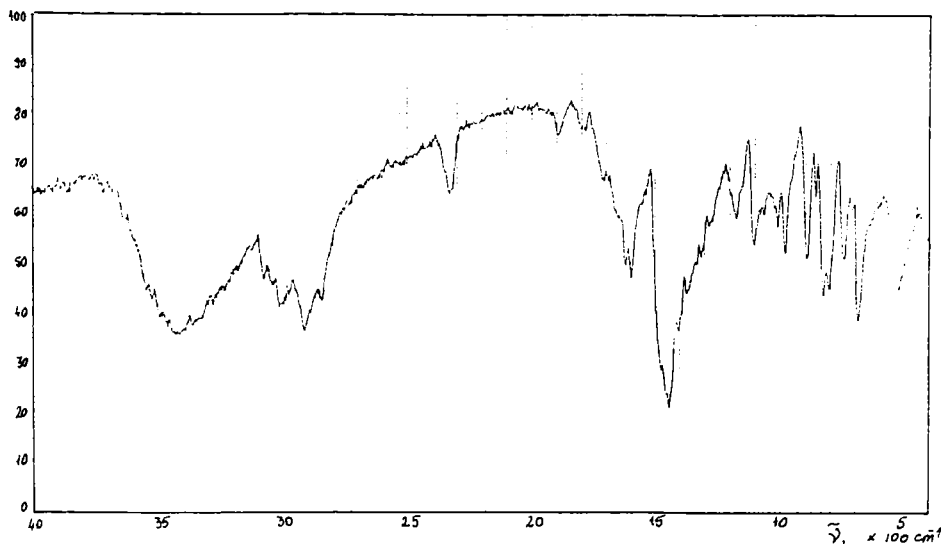
Ph - fenil;

R - radical alchil sau fenil;

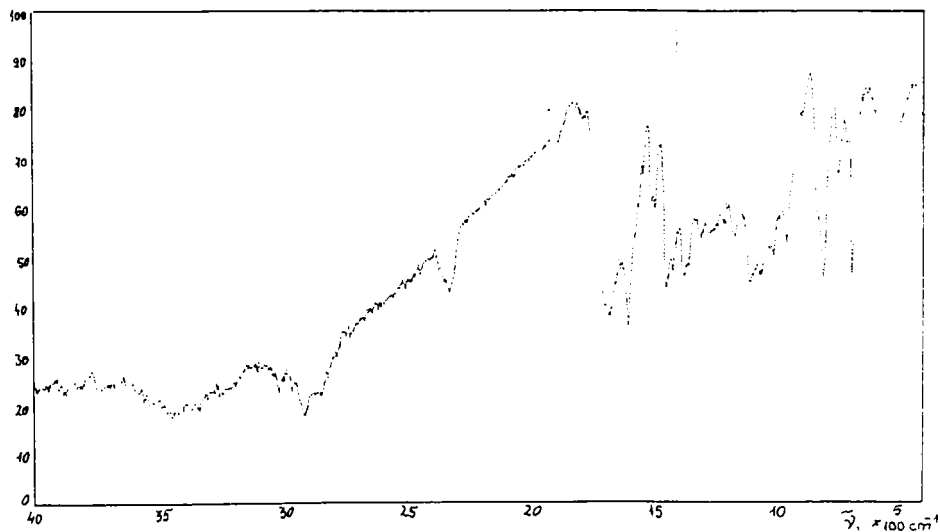
W₁₋₆ - produșii de reacție.

Schema II.3.1. Modificarea chimică a clorurii de trifenilfosfoniu grefată pe suport macromolecular prin reacția Wittig polimer-analogă.

Evoluția reacțiilor de funcționalizare a fost urmărită prin spectroscopie IR, punându-se în evidență scăderea în intensitate a benzilor de absorbție caracteristice grupărilor de funcționalizat, grupările cuaternare de trifenilfosfoniu, simultan cu apariția benzilor caracteristice grupărilor funcționale nou introduse, grupări cu duble legături alchenice. Pentru exemplificare, sunt prezentate în figura (II.11) câteva spectre IR ale produselor obținute prin reacția Wittig polimer-analogă.



spectrul produsului W₁

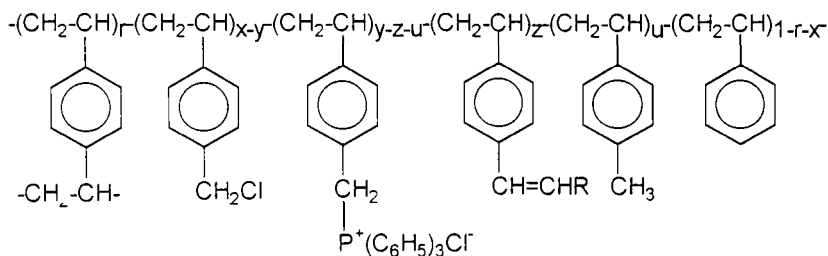


spectrul produsului W₂

Figura II.11. Spectrele IR ale produselor W₁ și W₂ obținute prin reacția Wittig polimer-analogă.

Stabilirea gradului de funcționalizare cu grupări conținând duble legături alchenice s-a efectuat pe baza determinărilor analitice folosind bromură-bromat [246] și utilizând metoda titrării indirecte a excesului de iod cu tiosulfat de sodiu (vezi capitoul III.2.7), iar pentru determinarea randamentelor de funcționalizare s-a folosit și conținutul rezidual de fosfor al produselor Wittig, stabilit prin metoda Schöniger.

S-a admis structura statistică a unității repetitive a copolimerului modificat chimic prin reacția principală de tip Wittig polimer-analogă și respectiv cea concurentă de scindare a hidroxidului de trifenilfosfoniu grefat pe suport macromolecular, sub forma (II.3.1) și că reacțiile se produc exclusiv la nivelul grupării funcționale de tip fosfoniu grefată pe suportul macromolecular.



(II.3.1)

S-au utilizat notațiile:

- x-y- fracțiunea de unități stirenice funcționalizate cu gruparea $-\text{CH}_2\text{Cl}$ (F_i);
- y-z-u - fracțiunea de unități stirenice funcționalizate cu gruparea $-\text{P}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}^-$ (F_p);
- z - fracțiunea de unități stirenice funcționalizate cu gruparea $-\text{CH}=\text{CHR}$ (F_z);
- u - fracțiunea de unități stirenice funcționalizate cu gruparea $-\text{CH}_3$ (F_u);
- r - fracțiunea de unități de tip divinilbenzen;

M_{DVB} - masa moleculară a unității repetitive de tip divinilbenzen;

M_{SF_i} - masa moleculară a unității repetitive de tip stiren funcționalizat cu grupări F_i ;

M_{SF_p} - masa moleculară a unității repetitive de tip stiren funcționalizat cu grupări F_p ;

M_{SF_z} - masa moleculară a unității repetitive de tip stiren funcționalizat cu grupări F_z ;

M_{SF_u} - masa moleculară a unității repetitive de tip stiren funcționalizat cu grupări F_u ;

M_S - masa moleculară a unității repetitive de tip stiren;

M_{mi} - masa moleculară medie a unității structurale a copolimerului sursă inițial;

M_{mf} - masa moleculară medie a unității structurale a copolimerului funcționalizat;

$\%P_{\text{rez}}$ - procentul de fosfor rezidual din copolimerul modificat chimic;

A_p - masa atomică a fosforului;

G_{F_z} - gradul de funcționalizare cu grupări F_z a copolimerului;

G_{F_u} - gradul de funcționalizare cu grupări F_u a copolimerului;

η_{F_z} - randamentul reacției principale de tip Wittig polimer-analogă;

η_{F_u} - randamentul reacției de scindare a hidroxidului de trifenilfosfoniu grefat pe copolimer.

Metoda de calcul se bazează pe rezolvarea unui sistem cu trei ecuații (II.3.1 - II.3.3) cunoscând gradul de funcționalizare cu grupări cu duble legături alchenice, conținutul rezidual de fosfor din copolimerul modificat chimic și respectiv masa moleculară medie a unității structurale repetitive a copolimerului sursă (II.3.4).

$$\%P_{rez} = \frac{(y - z - u) \cdot A_p}{M_{mf}} \times 100 \quad (\text{II.3.1})$$

$$G_{Fz} = \frac{z}{M_{mf}} \quad (\text{II.3.2})$$

$$M_{mf} = M_{mi} + z \cdot (M_{SFz} - M_{SFp}) + u \cdot (M_{SFu} - M_{SFp}) \quad (\text{II.3.3})$$

$$M_{mi} = r \cdot M_{DVR} + (x - y) \cdot M_{SFi} + y \cdot M_{SFp} + (1 - r - x) \cdot M_s \quad (\text{II.3.4})$$

Gradul de funcționalizare cu grupări metil, obținut prin reacția concurentă de descompunere sau scindare, s-a putut calcula cu relația (II.3.5).

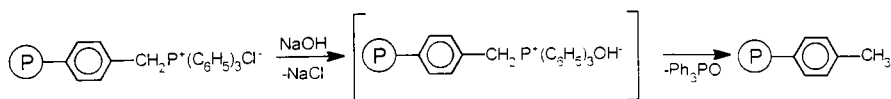
$$G_{Fu} = \frac{u}{M_{mf}} \quad (\text{mmoli grupări } F_u / \text{ gram copolimer}) \quad (\text{II.3.5})$$

Randamentele reacțiilor polimer-analoge de formare a grupărilor cu duble legături alchenice și respectiv a grupărilor metil s-au calculat cu relațiile:

$$\eta_{Fz} = \frac{z}{y} \times 100 \quad (\% \text{ molare}) \quad (\text{II.3.6})$$

$$\eta_{Fu} = \frac{u}{y} \times 100 \quad (\% \text{ molare}) \quad (\text{II.3.7})$$

Pentru o mai bună caracterizare a proceselor care au loc în mediu alcalin, vezi schema (II.3.1), s-a optat pentru un studiu în paralel și a reacției de hidroliză alcalină a sărurilor cuaternare de fosfoniu grefate pe copolimer în absența aldehidei, schema (II.3.2), știut fiind faptul că în prezența ei aceasta devine o reacție concurentă.



Schema II.3.2. Hidroliza alcalină a sărurilor cuaternare de fosfoniu grefate pe copolimer.

Evoluția reacțiilor de hidroliză alcalină a sărurilor cuaternare de fosfoniu grefate pe suport macromolecular Q₁P.A (S₁) și respectiv Q₁P.B (S₂), vezi capitolul (III.1.2.3), a fost urmărită prin spectroscopie IR, punându-se în evidență scăderea în intensitate a benzilor de absorbție caracteristice grupărilor de funcționalizat, grupările cuaternare de trifenilfosfoniu, simultan cu apariția benzilor caracteristice grupărilor funcționale nou introduse, grupări de tip metil. În figura (II.12) este prezentat spectrul IR al produsului reacției de hidroliză alcalină a sărurilor de fosfoniu grefat pe copolimer Q₁P.A (S₁).

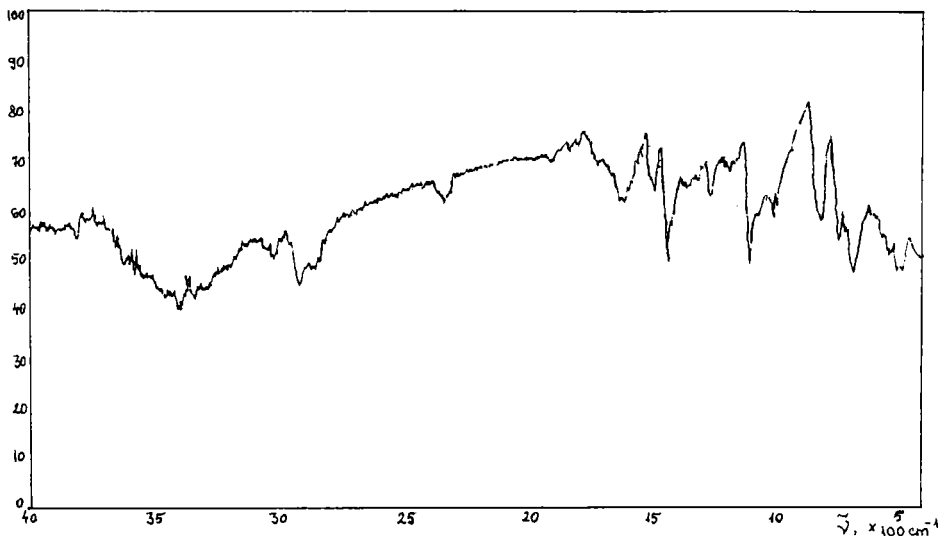
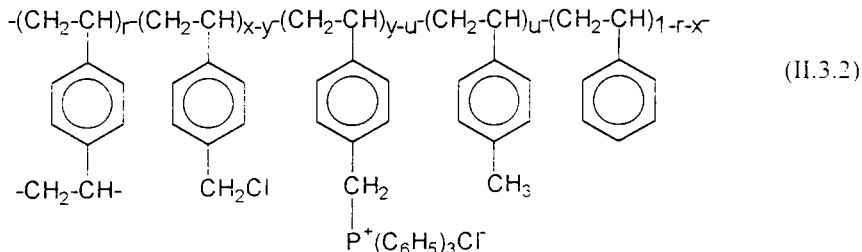


Figura II.12. Spectrul IR al produsului H₂A; (vezi tabelul (II.3.1)).

Determinarea gradului de funcționalizare și a randamentului de funcționalizare cu grupări de tip metil s-au efectuat pe baza conținutului rezidual de fosfor și prin modelarea statistică a unității repetitive a copolimerului modificat chimic sub forma (II.3.2) și admițând că reacția de hidroliză alcalină s-a produs exclusiv la nivelul grupării funcționale de tip clorură de trifenilfosfoniu grefată pe suport macromolecular.



Metoda de calcul se bazează în principal pe determinarea cantitativă a conținutului procentual dintr-un element chimic caracteristic din gruparea de funcționalizat a polimerului inițial și a conținutului procentual rezidual al aceluiași element, în polimerul final, modificat chimic prin reacția polimer-analogă de hidroliză alcalină.

S-au utilizat notațiile:

- x-y - fracțiunea de unități stirenice funcționalizate cu gruparea $-\text{CH}_2\text{Cl}$ (F_i);
- y-u - fracțiunea de unități stirenice funcționalizate cu gruparea $-\text{P}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}^-$ (F_p);
- u - fracțiunea de unități stirenice funcționalizate cu gruparea $-\text{CH}_3$ (F_u);
- r - fracțiunea de unități de tip divinilbenzen;
- M_{DVB} - masa moleculară a unității repetitive de tip divinilbenzen;
- M_{SF_i} - masa moleculară a unității repetitive de tip stiren funcționalizat cu grupări F_i ;
- M_{SF_p} - masa moleculară a unității repetitive de tip stiren funcționalizat cu grupări F_p ;
- M_{SF_u} - masa moleculară a unității repetitive de tip stiren funcționalizat cu grupări F_u ;
- M_s - masa moleculară a unității repetitive de tip stiren;
- M_{mi} - masa moleculară medie a unității structurale a copolimerului sursă inițial;
- M_{mf} - masa moleculară medie a unității structurale a copolimerului funcționalizat;
- $\%P_{\text{rez}}$ - procentul de fosfor rezidual din copolimerul modificat chimic;
- A_p - masa atomică a fosforului;
- G_{F_u} - gradul de funcționalizare cu grupări F_u a copolimerului;
- η_{F_u} - randamentul reacției de hidroliză alcalină.

Fracțiunea de unități stirenice funcționalizate cu grupări de tip F_u a fost calculată cu relația (II.3.8).

$$u = \frac{100 \cdot y \cdot A_p - \%P_{\text{rez}} \cdot M_{\text{mi}}}{100 \cdot A_p + \%P_{\text{rez}} \cdot (M_{\text{SF}_u} - M_{\text{SF}_p})} \quad (\text{II.3.8})$$

unde:

$$M_{\text{mi}} = r \cdot M_{\text{DVB}} + (x - y) \cdot M_{\text{SF}_i} + y \cdot M_{\text{SF}_p} + (1 - r - x) \cdot M_s \quad (\text{II.3.9})$$

În aceste condiții poate fi calculat randamentul reacției polimer-analoge de hidroliză alcalină:

$$\eta_{F_u} = \frac{u}{y} \times 100 \quad (\% \text{ molare}) \quad (\text{II.3.10})$$

și gradul de funcționalizare cu grupări metil, F_u , al copolimerului modificat chimic:

$$G_{F_u} = \frac{u}{M_{\text{mf}}} \quad (\text{mmoli grupări } F_u / \text{ gram copolimer}) \quad (\text{II.3.11})$$

unde:

$$M_{\text{mf}} = M_{\text{mi}} + u \cdot (M_{\text{SF}_u} - M_{\text{SF}_p}) \quad (\text{II.3.12})$$

II.3.1.1. Reacția de hidroliză alcalină a sărurilor cuaternare de fosfoniu grefate pe suport macromolecular

Sărurile cuaternare de fosfoniu grefate pe suport macromolecular $Q_1P.A (S_1)$ și respectiv $Q_1P.B (S_2)$ cu caracteristicile prezentate în tabelul (II.2.2) reacționează cu hidroxidul de sodiu 50% conform schemei (II.3.2) cu scindarea hidroxidului de trifenilfosfoniu la trifenilfosfinoxid și respectiv la grupări de tip metil grefate pe stiren - divinilbenzen.

Reacțiile de hidroliză alcalină s-au desfășurat atât în sistem omogen (H_2O) cât și în sistem eterogen (H_2O/CH_2Cl_2), vezi capitolul (II.1.2.3), unde sarea cuaternară de fosfoniu grefată pe copolimer poate juca simultan atât rolul de substrat cât și cel de agent de transfer interfazic.

Evoluția reacției s-a urmărit prin spectroscopie IR punându-se în evidență apariția benzilor de la 2920, 2880 și respectiv 1340 cm^{-1} , asociate vibrațiilor $\nu^{as}CH_3$, ν^sCH_3 și respectiv δ^sCH_3 .

S-a admis structura statistică a unității repetitive a copolimerului modificat chimic sub forma (II.3.2).

În tabelul (II.3.1) sunt prezentate valorile obținute experimental, prin metoda Schöniger [241], ale conținutului de fosfor inițial și rezidual și respectiv gradele de funcționalizare cu grupări pendante de tip metil și randamentele reacției de hidroliză alcalină polimer-analogă, calculate cu relațiile (II.3.8 - II.3.12).

Tabelul II.3.1. Date caracteristice ale copolimerilor funcționalizați cu grupări pendante de tip metil, obținute prin reacția de hidroliză alcalină polimer-analogă.

Nr. Sint.	Cod ^a prod.	P _{iniț} (%)	P _{rez} (%)	x	y	u	G _{Fu}	M _{mf} (grame)	η_{Fu} (%)
							mmoli/g. copolimer		
S ₁	H ₁ A	6,12	5,71	0,64	0,56	0,08	0,31	260,68	14,21
S ₂	H ₂ A	6,12	2,72	0,64	0,56	0,43	2,74	156,94	76,78
S ₃	H ₁ B	5,59	5,34	0,64	0,47	0,06	0,25	238,26	12,77
S ₄	H ₂ B	5,59	3,15	0,64	0,47	0,30	1,79	167,12	63,83

unde: ^a H₁ - reacția de hidroliză alcalină în sistem omogen;

H₂ - reacția de hidroliză alcalină în sistem eterogen;

A - copolimer stiren - 7% divinilbenzen;

B - copolimer stiren - 5% divinilbenzen.

Modificarea considerabilă a gradelor de funcționalizare cu grupări pendante de tip metil de la 0,31 (S₁) și 0,25 (S₃) la 2,74 (S₂) și 1,79 (S₄) mmoli / gram copolimer și respectiv a randamentelor de funcționalizare de la 14,21 % și 12,77 % la 76,78 % și 63,83 % la adăugarea în sistemul omogen a solventului organic (CH_2Cl_2) dovedește bine intervenția fenomenului de transfer de fază și respectiv confirmă faptul că reacția de hidroliză alcalină polimer-analogă are loc esențial în faza organică.

Pe baza studiului făcut se poate concluziona că reacția de hidroliză alcalină nu poate fi neglijată ca reacție concurentă într-un sistem eterogen (H_2O/CH_2Cl_2) în care există și aldehyde, conform schemei (II.3.1) și unde în principal se urmărește reacția de tip Wittig polimer-analogă.

II.3.1.2 Copolimeri stiren-divinilbenzen funcționalizați cu grupări cu duble legături alchenice prin reacția Wittig polimer-analogă

O primă serie de copolimeri funcționalizați prin reacții Wittig polimer-analoge a fost obținută folosind clorura de trifenilfosfoniu grefată pe stiren- 7% divinilbenzen $Q_1P.A$ (S_1), urmând ca în a doua serie să fie folosită sarea cuaternară de trifenilfosfoniu grefată pe stiren-5% divinilbenzen $Q_1P.B$ (S_2), caracterizate în tabelul (II.2.2). Ca agenți de funcționalizare au fost utilizate aldehyde alifatică și respectiv aromatică de tipul: formaldehidă, acetaldehidă, propionaldehidă, izobutiraldehidă, benzaldehidă și salicilaldehidă (caracteristicile lor fiind prezentate în tabelul (III.1.4) de la capitolul (III.1.2.1)) și s-a admis că reacția s-a produs exclusiv la nivelul grupării de tip sare cuaternară de fosfoniu grefată pe suport macromolecular. Reacția Wittig polimer-analogă este descrisă în schema (II.3.1) alături de reacția concurentă de hidroliză a clorurii de trifenilfosfoniu grefată pe copolimer. Condițiile de lucru sunt prezentate în tabelul (III.1.5) de la capitolul (III.1.2.2).

Matrița generală a spectrului IR a polimerilor funcționalizați prin reacții Wittig polimer-analoge, rămâne practic nemodificată comparativ cu spectrul funcționalizat sursă. Din acest motiv, benzile de absorbție caracteristice suportului polimer nu au mai fost prezentate în detaliu aici, ele fiind prezentate în tabelul (II.1.1).

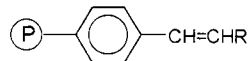
Evoluția reacției s-a urmărit prin spectroscopie IR, punându-se în evidență apariția benzilor de absorbție la $1680 - 1630\text{ cm}^{-1}$ asociate vibrației de valență a legăturii duble $>C=C<$. Benzile de absorbție de la $730 - 650\text{ cm}^{-1}$ și $980 - 965\text{ cm}^{-1}$, asociate vibrațiilor de deformare ale dublei legături nu pot fi decelate deoarece sunt mascate de benzile mult mai intense ale nucleelor aromatice (mono-, di- sau chiar polisubstituite) din structura suportului polimer.

Principalele benzi de absorbție, datorate grupărilor cu duble legături alchenice introduse prin reacția Wittig polimer-analogă sunt prezentate în tabelul (II.3.2).

Indicații clare privind consumarea grupărilor $-P^+(C_6H_5)_3Cl^-$ sunt date și de diminuarea puternică a intensității benzilor de absorbție din domeniile: $1440-1430\text{ cm}^{-1}$ și respectiv $1120 - 1000\text{ cm}^{-1}$ corespunzătoare unor vibrații a legăturii P - C(fenil) și respectiv a legăturii C(fenil) - H, ceea ce dovedește că reacția de funcționalizare a avut loc la nivelul grupărilor pendante de tip fosfoniu.

Datele obținute prin analiza spectrală IR confirmă identitatea produselor de reacție și s-a admis structura statistică a unității repetitive a copolimerului modificat chimic sub forma (II.3.1).

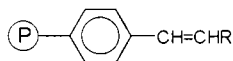
Tabelul II.3.2. Benzi de absorbție relevante în spectrele IR ale produselor de reacție:



Cod produs	R	ν C=C		δ CH	
		(cm^{-1})	Intensitate	(cm^{-1})	Intensitate
W ₁	-H	1620	m	1400	s
W ₂	-CH ₃	1679	m	1410	s
W ₃	-CH ₂ -CH ₃	1653	m	1415	m
W ₄	-CH(CH ₃) ₂	1651	m	1414	m
W ₅	-C ₆ H ₅	1677	m	1407	m
W ₆	-C ₆ H ₅ OH	1651	m	1412	m

În tabelul (II.3.3) sunt prezentate valorile obținute experimental ale conținutului de fosfor inițial și rezidual, determinat prin metoda Schöniger [241].

Tabelul II.3.3. Conținutul de fosfor inițial și rezidual din copolimerul funcționalizat prin reacția Wittig cu grupări cu duble legături alchenice:



Nr. Sint.	Aldehidă	Cod ^a produs	R	P _{iniț} (%)	P _{rez} (%)
S ₁	Formaldehidă	W ₁ .A	-H	6,12	1,78
S ₂	Acetaldehidă	W ₂ .A	-CH ₃	6,12	3,60
S ₃	Propionaldehidă	W ₃ .A	-CH ₂ CH ₃	6,12	4,13
S ₄	Izobutiraldehidă	W ₄ .A	-CH(CH ₃) ₂	6,12	2,52
S ₅	Benzaldehidă	W ₅ .A	-C ₆ H ₅	6,12	3,86
S ₆	Salicilaldehidă	W ₆ .A	-C ₆ H ₄ OH	6,12	2,37
S ₇	Formaldehidă	W ₁ .B	-H	5,59	2,53
S ₈	Acetaldehidă	W ₂ .B	-CH ₃	5,59	3,67
S ₉	Propionaldehidă	W ₃ .B	-CH ₂ CH ₃	5,59	3,04
S ₁₀	Izobutiraldehidă	W ₄ .B	-CH(CH ₃) ₂	5,59	2,72
S ₁₁	Benzaldehidă	W ₅ .B	-C ₆ H ₅	5,59	3,61
S ₁₂	Salicilaldehidă	W ₆ .B	-C ₆ H ₄ OH	5,59	1,79

unde: ^a A- copolimer stiren- 7% divinilbenzen; B- copolimer stiren- 5% divinilbenzen.

În limita erorilor experimentale inerente, în tabelul (II.3.4) sunt prezentate rezultatele obținute la caracterizarea copolimerilor cu grupări cu duble legături alchenice, obținuți prin reacții Wittig polimer-analoge, folosind relațiile (II.3.1 - II.3.7).

Tabelul II.3.4. Date caracteristice ale copolimerilor funcționalizați cu grupări cu duble legături alchenice, obținuți prin reacția Wittig polimer-analogă.

Nr. Sint.	Cod ^a Prod.	x	y	z	u	mmoli/ g. copol.		M _{mf} (grame)	η _F (%)	
						CH=CHR ^b	-CH ₃		CH=CHR	-CH ₃
S ₁	W ₁ .A	0,64	0,56	0,07	0,40	0,48	2,74	145,92	12,5	71,43
S ₂	W ₂ .A	0,64	0,56	0,20	0,14	1,059	0,74	188,81	35,72	25
S ₃	W ₃ .A	0,64	0,56	0,20	0,20	1,15	1,15	173,83	35,71	35,71
S ₄	W ₄ .A	0,64	0,56	0,22	0,20	1,28	1,16	171,78	39,29	35,71
S ₅	W ₅ .A	0,64	0,56	0,26	0,02	1,16	0,09	224,28	46,43	3,57
S ₆	W ₆ .A	0,64	0,56	0,22	0,20	1,20	1,09	182,78	39,30	35,71
S ₇	W ₁ .B	0,57	0,47	0,05	0,28	0,29	1,63	171,53	10,64	59,57
S ₈	W ₂ .B	0,57	0,47	0,15	0,10	0,81	0,54	185,84	31,91	21,28
S ₉	W ₃ .B	0,57	0,47	0,16	0,14	0,92	0,81	173,52	34,04	29,79
S ₁₀	W ₄ .B	0,57	0,47	0,18	0,14	1,05	0,82	170,91	38,29	29,79
S ₁₁	W ₅ .B	0,57	0,47	0,21	0,02	1,02	0,097	206,35	44,68	4,26
S ₁₂	W ₆ .B	0,57	0,47	0,18	0,22	1,15	1,41	156,21	38,30	46,8

unde: ^a A- pentru S- 7% DVB; B - pentru S - 5% DVB.

^b gradul de funcționalizare s-a determinat analitic, vezi capitolul (III.2.7).

Din datele prezentate în tabelul (II.3.4) rezultă că reacțiile Wittig polimer-analoge se desfășoară cu randamente bune la sintezele S₂ - S₄ și respectiv S₈ - S₁₀, când se utilizează alchidele alifaticе (acetaldehidă, propionaldehidă și respectiv izobutiraldehidă) față de sintezele S₁ și S₇, unde s-a lucrat cu formaldehidă și s-au obținut valorile de 12,5 % (S₁) și 10,64 % (S₇) pentru randamentele reacției Wittig polimer-analoge. Aceste valori sunt explicabile pe baza faptului că formaldehida este ușor solubilă în apă, dar cu creșterea radicalului alchilic hidrofoab solubilitatea alchidelor alifaticе în apă scade. În cazul sintezelor S₅, S₁₁ și respectiv S₆, S₁₂, unde s-a lucrat cu benzaldehidă și respectiv salicilaldehidă, s-a constatat o ușoară creștere a randamentelor de funcționalizare cu grupări cu duble legături alchenice față de sintezele în care se lucrează cu acetaldehidă, propionaldehidă și respectiv izobutiraldehidă. Desfășurarea reacțiilor Wittig polimer-analoge depinde și de solubilitatea alchidei în mediu nepolar, știut fiind faptul că reacțiile au loc în clorură de metilen ($\epsilon = 9,08$, $\mu = 1,64$) care asigură o gonflare extensivă a suportului macromolecular și permite alchidei să ajungă la centrele active de tip sare cuaternară de fosfoniu și că solubilitatea crește cu creșterea hidrofoabității alchidei.

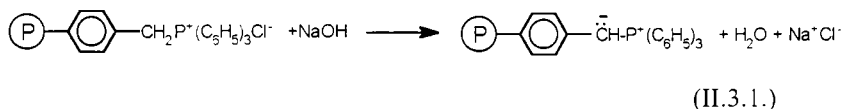
Reacția de hidroliză alcalină a sărurilor de trifenilfosfoniu grefate pe copolimer. reacție concurentă în prezența unei alchide (vezi schema (II.3.1)), nu este obligatoriu să decurgă în aceeași proporție ca și în cazul absenței alchidei, fapt confirmat și de valorile randamentelor prezentate în tabelul (II.3.4) comparativ cu valorile prezentate în tabelul (II.3.1), vezi capitolul (II.3.1.1).

Gradele de funcționalizare cu grupări cu duble legături alchenice sunt mari, pentru o reacție Wittig polimer-analogă variind între 0,81 (S₈) - 1,28 (S₄) mmoli/ gram copolimer, cu excepția valorilor obținute la sintezele (S₁) și respectiv (S₇), 0,48 și respectiv 0,29 mmoli / gram copolimer. când s-a lucrat cu formaldehidă.

Cantitățile de aldehydă utilizate asigură excesul necesar pentru facilitarea reacției Wittig. De asemenea, chiar în prezența hidroxidului de sodiu 50%, probabilitatea unei reacții de tip Cannizzaro (la formaldehydă, salicilaldehydă sau benzaldehydă) și respectiv a unei reacții de condensare crotonică (la propionaldehydă, acetaldehydă sau izobutiraldehydă), care se desfășoară în soluția apoasă, este diminuată, lucru explicabil prin prezența unui metilen mult mai activ legat la fosforul sării cuaternare de fosfoniu și știut fiind faptul că fosforul are o afinitate specială pentru oxigenul carbonilic pe care îl elimină ca fosfinoxid [247].

Natura complexă a mecanismului reacției Wittig a făcut obiectul a numeroase studii [14, 164, 179, 180, 250], randamentul de producere a grupărilor cu duble legături alchenice fiind dependent de condițiile de reacție [1, 14, 248, 249].

Sărurile cuaternare de trifenilfosfoniu grefate pe suport macromolecular cu un atom de hidrogen în poziția α față de fosfor sunt acizi conjugați ai benzilidentrifenilfosforanului grefat pe copolimer de tip stiren-divinilbenzen. Caracterul acid al sărurilor cuaternare de fosfoniu este foarte important pentru formarea relativ ușoară a fosforilidelor. Modul cel mai uzual pentru prepararea fosforilidelor este metoda sării [66] în care sarea de fosfoniu reacționează cu hidroxidul de sodiu, o bază puternică, capabilă să deplaseze întreg echilibrul acid-bază spre partea fosforilidei, vezi reacția (II.3.1) pentru sarea cuaternară de trifenilfosfoniu grefată pe copolimer.



Benzilidentrifenilfosforanul este considerat că face parte din clasa ilidelor - "moderate" și este un carbanion stabilizat prin rezonanță cu orbitalii d ai unui cation de fosfoniu învecinat prin realizarea unei legături ($d\pi - p\pi$) [250]. Astfel că structura electronică a benzilidentrifenilfosforanului grefat pe suport polimer se poate reprezenta formal prin două structuri limită, schema (II.3.3).



unde:

(P) - copolimer stiren-divinilbenzen.

Schema II.3.3. Structuri limită ale benzilidentrifenilfosforanului grefat pe suport macromolecular

Benzilidentrifenilfosforanul grefat pe suport macromolecular reacționează cu aldehida în faza organică, generând prin reacții Wittig polimer-analoge copolimeri funcționalizați cu grupări cu duble legături alchenice, vezi schema (II.3.1).

Cursul reacției Wittig depinde de nucleofilicitatea benzilidentrifenilfosforanului grefat pe stiren-divinilbenzen și de natura și reactivitatea alchidelor.

Transferul interfazic este facilitat de catalizatorii de tip sare cuaternară de amoniu, deși este foarte probabil ca și reactantul folosit, clorura de trifenilfosfoniu grefată pe suport macromolecular, să îndeplinească rolul de agent de transfer interfazic.

II.4. POLIOXIETILENI MODIFICAȚI CHIMIC CU GRUPĂRI TERMINALE DE TIP SARE CUATERNARĂ DE FOSFONIU

În cercetările efectuate în prezenta lucrare s-au preparat 6 tipuri de săruri cuaternare de fosfoniu grefate la un lanț de tip polioxiетен prin reacții polimer-analoge de funcționalizare a polietilenglicolului cu masa moleculară medie ($M = 1000$) cu caracteristicile prezentate în tabelul (II.1.4). Aceste produse au fost preparate prin variante de sinteză modificate prin contribuțiile prezentei teze. Dintre cele 6 săruri cuaternare de fosfoniu grefate la capetele unui lanț de tip polioxiетен, 5 produse (P_1C , P_2C , P_2B , P_3C , P_3B) sunt noi, nementionate până în prezent.

Procedeele de obținere sunt prezentate sintetic în figura (II.13).

II.4.1. Prepararea și caracterizarea sărurilor cuaternare de fosfoniu legate la un lanț de tip polioxiетен

Datorită reactivității mai scăzute a grupelor funcționale (OH) ale polietilenglicolilor sunt necesare condiții de reacție mai drastice: temperaturi mai ridicate, prelungirea duratei de reacție și selectarea mediului de reacție optim, care să asigure o solvatare eficientă a polimerului.

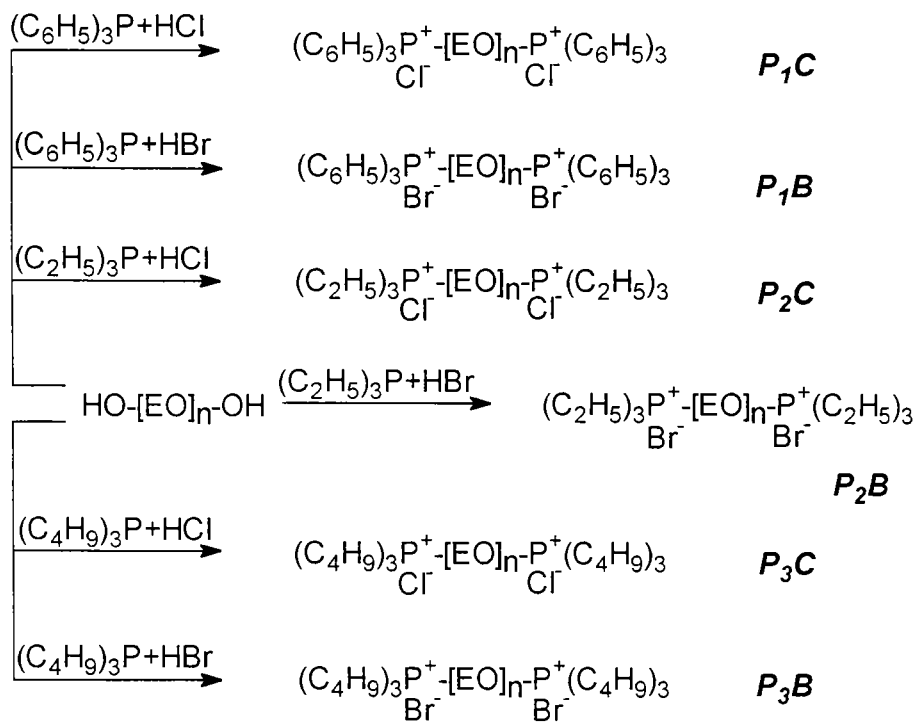


Figura II.13. Modificarea chimică a unor polietilenglicoli prin funcționalizare cu grupări terminale de tip sare cuaternară de fosfoniu.

Evoluția reacțiilor de funcționalizare a fost urmărită printr-o serie de metode fizice astfel ca: spectroscopie în IR, spectroscopie în UV și respectiv metode spectroscopice de tip rezonanță magnetică nucleară (1H RMN). De asemenea, produsele obținute au fost caracterizate prin cromatografie în strat subțire (C.S.S.) și s-au determinat punctele de topire și indicii de refracție.

Posibilitățile de utilizare a sărurilor cuaternare de fosfoniu grefate la capetele unui lanț de tip polioxietilen ca agenți antibacterieni policationici a impus determinarea fracțiunii de unități de tip oxietilen purtând gruparea cuaternară de

fosfoniu și gradul de modificare chimică cu grupări cuaternare de fosfoniu, respectiv randamentul de funcționalizare a grupărilor de tip hidroxil la grupări de tip fosfoniu.

În scopul caracterizării suportului polimer de tip polietilenglicol am elaborat o metodică de modelare statistică; informațiile necesare pentru modelare au fost obținute din date privind copolimerul sursă și din determinarea cantitativă a conținutului procentual dintr-un alt element chimic, aparținând grupării funcționale nou introduse în polimerul final prin reacția polimer-analogă.

S-a admis simbolizarea statistică (II.4.1) și (II.4.2) a polimerului inițial și modificat chimic:

$$(G_i)_{m \cdot x} - ([EO]_n) \quad (II.4.1)$$

$$(G_i)_{m \cdot (x-y)} - ([EO]_n) - (G_f)_{m \cdot y} \quad (II.4.2)$$

S-au utilizat notațiile:

G_i - gruparea inițială de tip hidroxil;

G_f - gruparea finală de tip sare cuaternară de fosfoniu;

x - fracțiunea de unități oxietilenice purtând gruparea inițială G_i , $x=1$;

y - fracțiunea de unități oxietilenice purtând gruparea finală G_f ;

M_{G_i} - masa moleculară a grupării G_i ;

M_{G_f} - masa moleculară a grupării G_f ;

EO - lanțul de tip polioxietilen;

n - numărul mediu de grupe oxietilenice;

M_{EO} - masa moleculară a lanțului de tip polioxietilen;

M_{mi} - masa moleculară medie a polietilenglicolului sursă inițial;

M_{mf} - masa moleculară medie a polietilenglicolului modificat chimic prin reacția polimer-analogă;

m - numărul de grupări G_i în polietilenglicolul inițial și respectiv numărul de grupări G_f în polietilenglicolul modificat chimic, $m=2$;

%Y - procentul de element Y, (P); aflat în gruparea G_f din polietilenglicolul modificat chimic prin reacția polimer-analogă;

A_Y - masa atomică a elementului Y, (P);

G_M - gradul de modificare chimică cu grupări cuaternare de fosfoniu a polietilenglicolului;

η_F - randamentul de funcționalizare.

Fracțiunea de unități oxietilenice purtând gruparea de tip G_f este dată de relația (II.4.1):

$$y = \frac{\%Y \cdot M_m}{100 \cdot m \cdot A_Y - m \cdot \%Y \cdot (M_{G_f} - M_{G_i})} \quad (II.4.1)$$

$$\text{unde: } M_m = M_{EO} + m \cdot x \cdot M_{G_i} \quad (\text{II.4.2})$$

Astfel s-a putut calcula gradul de modificare chimică a grupării de tip sare cuaternară de fosfoniu a polietilenglicolului și respectiv, randamentul de funcționalizare cu relațiile (II.4.3) și (II.4.4).

$$G_M = \frac{y}{M_{mf}} \quad (\text{mmoli de grupări } G_f / \text{gram de polietilenglicol}) \quad (\text{II.4.3})$$

$$\eta_F = \frac{y}{x} \times 100 \quad (\% \text{ molare}) \quad (\text{II.4.4})$$

$$\text{unde: } M_{mf} = M_m + m \cdot y \cdot (M_{G_f} - M_{G_i}) \quad (\text{II.4.5})$$

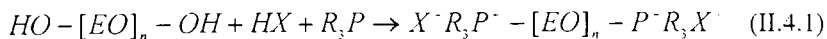
II.4.1.1. Săruri cuaternare de fosfoniu legate la un lanț de tip polioxițilen

Interesul pentru prepararea unor săruri cuaternare de fosfoniu grefate la capetele unui lanț de tip polioxițilen a apărut în ultimii ani ca urmare a interesului lor ca și catalizatori de transfer interfațic în chimia organică [58, 234].

Cererea acestor compuși se datorează costului lor scăzut, disponibilității aplicării lor la scară industrială, lipsei de toxicitate [58], gradului înalt de stabilitate în sistemele de reacție în lucru și faptului că ei atacă ușor la substratul solid insolubil.

Conform datelor de literatură, au fost obținute săruri cuaternare de tip bromură de tributilfosfoniu [58] și respectiv, bromură de trifenilfosfoniu [251, 252] grefată la capetele unui lanț de tip PEG₆₀₀, utilizând proceduri de sinteză diferite de cele investigate în prezenta teză de doctorat.

Având în vedere utilizarea sărurilor cuaternare de fosfoniu grefate la un lanț de tip polioxițilen în calitate de agenți antibacterieni policationici, am investigat posibilitatea de obținere a acestora prin reacția (II.4.1).



$$\text{unde: } [EO]_n = -CH_2CH_2-[OCH_2CH_2]_{n-1}$$

$$X = Cl; Br.$$

$$R = -C_6H_5; -C_2H_5; -C_4H_9.$$

Avansarea reacției s-a urmărit prin spectroscopie IR, punându-se în evidență scăderea în intensitate a benzii caracteristice grupării hidroxil νOH la $3600\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$, simultan cu apariția vibrației de deformare a ciclului plan al grupeii fenil legată la atomul de fosfor $\text{P}-\phi$, vezi tabelul (II.4.1) și respectiv, apariția vibrației de valență a grupării metil νCH_3 , vezi tabelul (II.4.2).

Spectrul IR a sărurilor cuaternare de trifenilfosfoniu legate la un lanț de tip polioxiutilen se prezintă în figura (II.14).

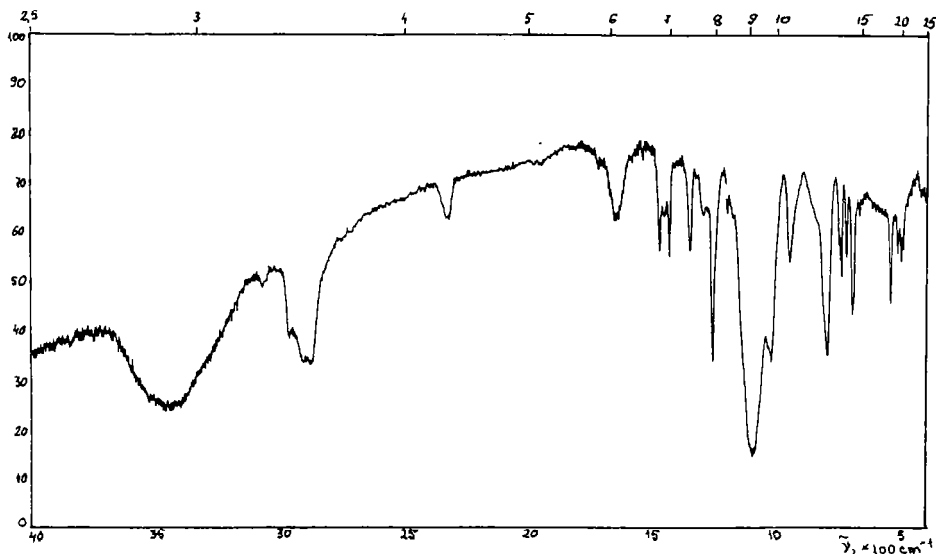


Figura II.14. Spectrul IR al produsului P_1C .

Spectrul IR pentru sarea cuaternară de trietilfosfoniu grefată la capetele unui lanț de tip polioxiutilen este prezentat în figura (II.15).

Prezența ciclurilor benzenice din sărurile cuaternare de fosfoniu legate la un lanț de tip polioxiutilen este dovedită și de spectrul UV al produsului P_1C (S_2), prezentat în figura (II.16). S-a lucrat, în etanol, la un aparat de tip Specord M_{42} și s-a determinat banda B (pentru tranziții $\pi - \pi^*$) la $260,65\text{ nm}$.

Structura produselor este confirmată și de studiul prin spectroscopie de rezonanță magnetică $^1\text{H RMN}$; de exemplu pentru P_1C (S_2) s-au obținut următoarele deplasări chimice: $7,45 - 7,92$ (m, C_6H_5), $3,78$ (m, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), $3,22$ (s, OH).

În tabelul (II.4.1) și tabelul (II.4.2) sunt prezentate principalele benzi din spectrele IR ale sărurilor cuaternare de fosfoniu aromatice și alifatic legate la capetele unui lanț de tip polioxiutilen.

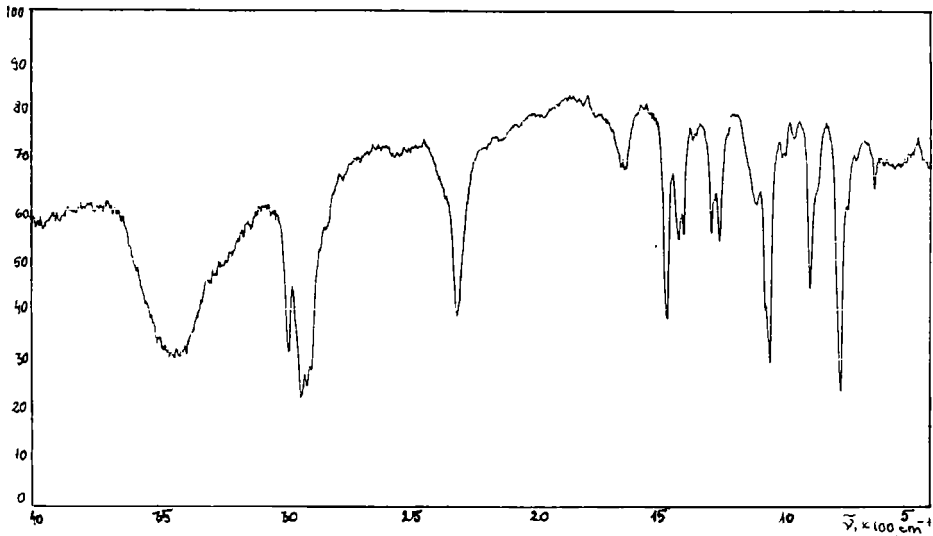


Figura II.15. Spectrul IR al produsului P₂C.

Tabelul II.4.1. Principalele benzi din spectrul IR a lanțului polioxiptilenului grefat la capete cu săruri cuaternare de trifenilfosfonii.

Gruparea	Banda (cm ⁻¹)	Intensitate	Atribuire	Observații
-CH ₂ - alifatic	2960-2850 1440 760-740	i, l m m	v ^{as} , v ^s CH ₂ δCH ₂ γCH ₂	
-CH ₂ -O-(H)	1360 1310-1300	i m, l	δO-C δOH+γCH ₂	Prezentă în catene lungi cu grupe terminale polare.
C-O-C	1120-1090 1020-1000 945 1280	i, l m m m	v ^{as} C-O-C v ^s C-O-(H) v ^s C-O-C v ^{as} C-O	În eteri Umăr
P-Φ	1430	m	P-C(fenii)	Dovedesc ca reacția de cuaternizare are loc.
CH aromatic	3100-3000 1300-1000 705 690	s i, l i i	vCH δCH γCH+S _k γCH-S _k	Banda la 3080 cm ⁻¹ Benzi de suprapunere δCH pentru nuclee aromatice monosubstituite, acoperite de v ^{as} C-O-C. 5 H adiacenți în nuclee aromatice monosubstituite.
S _k aromatic	1490 540-490	m i	S _k S _k =γ _{ciclu}	
-OH	3600-3400 1640-1610	m, l s, l	vOH δOH	OH asociat Din apa de cristalizare

Tabelul II.4.2. Principalele benzi din spectrul IR a lanțului polioxietilen grefat la capete cu săruri cuaternare de fosfoniu alifatic.

Gruparea	Banda (cm ⁻¹)	Intensit.	Atribuire	Observații
-CH ₂ - alifatic	2915-2850 1410 740-720	m-i m i	$\nu^{as}, \nu^s CH_2$ δCH_2 γCH_2	
alifatic-CH ₃	2975 1470	i m	$\nu^{as} CH_3$ $\delta^{as} CH_3$	Dovedește că reacția de cuaternizare se desfășoară.
-CH ₂ -O-(H)	1390 1270 1240	m m m	$\delta O-C$ $\nu C-O$ $\delta OH + \gamma CH_2$	În catene lungi cu grupări terminale polare.
C-O-C	1080-1040 1000 890	i,l s m	$\nu^{as} C-O-C$ $\nu^s C-O-(H)$ $\nu^{as} C-O-C$	în eteri umăr în ciclul
-OH	3500-3300 1640-1610 650	m,l s-m,l i	νOH δOH γOH	În -OH liber și respectiv în apa de cristalizare. -OH asociat

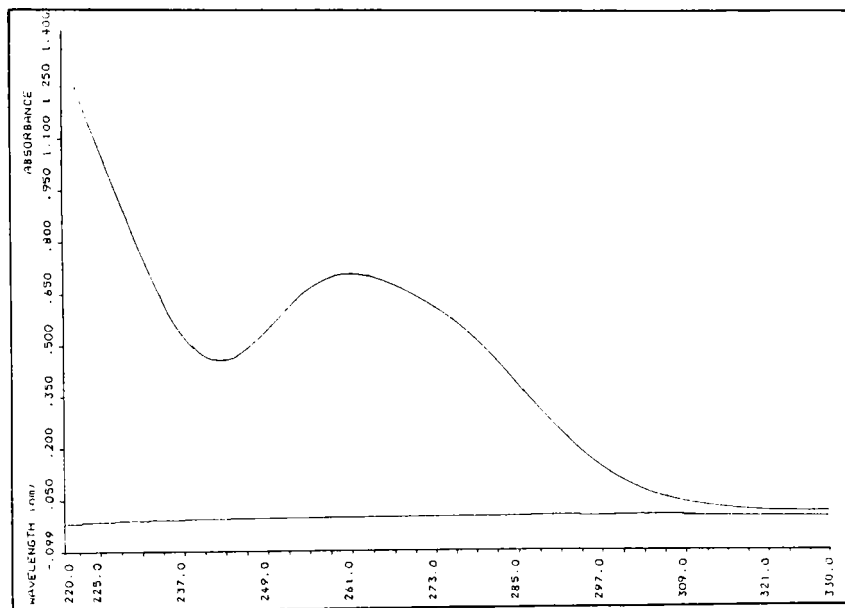


Figura II.16. Spectrul UV al produsului P₁C.

Utilizând un colorant monoazoic acid [253] și folosind ca metodă cromatografică în strat subțire (C.S.S), se confirmă structura produselor P₁C, P₂C și P₃C ca produse polare, care conțin pe de o parte lanțul de tip polioxietilen, iar pe de altă parte restul alchilic sau arilic hidrofob (vezi capitolul III.2.8.).

Analizele fizico-chimice confirmă pe deplin structura produselor obținute și respectiv sunt prezentate în tabelul (II.4.3).

Tabelul II.4.3. Analiza fizico-chimică a sărurilor cuaternare de fosfoniu grefate la capetele unui lanț de tip polioxietilen.

Nr. Sint.	Cod Prod.	XR ₃ P ⁺ -	Cl (%)	P (%)	OE (%)	Domeniu de topire (°C)	n ⁶⁰
S ₁	P ₁ C	Cl(C ₆ H ₅) ₃ P ⁺ -	1,73	1,51	62,75	26-35	1,4670
S ₂	P ₁ C	Cl(C ₆ H ₅) ₃ P ⁺ -	2,07	1,81	62,75	28-35	1,4670
S ₃	P ₁ C	Cl(C ₆ H ₅) ₃ P ⁺ -	2,17	1,90	63,55	28-35	1,4670
S ₄	P ₁ C	Cl(C ₆ H ₅) ₃ P ⁺ -	3,15	2,75	61,79	28-35	1,4671
S ₅	P ₁ B	Br(C ₆ H ₅) ₃ P ⁺ -	-	2,69	57,94	34-45	1,5170
S ₆	P ₂ C	Cl(C ₂ H ₅) ₃ P ⁺ -	5,01	4,85	75,42	163-173	1,4611
S ₇	P ₂ B	Br(C ₂ H ₅) ₃ P ⁺ -	-	4,54	70,14	185-195	1,4600
S ₈	P ₃ C	Cl(C ₄ H ₉) ₃ P ⁺ -	2,41	2,11	65,94	28-36	1,4580
S ₉	P ₃ B	Br(C ₄ H ₉) ₃ P ⁺ -	-	2,28	62,71	30-42	1,4590

Titarea potențiomtrică cu azotat de argint 0,1N, folosind metoda Schöniger [229], arată prezența anionilor de clor, dovedind că acesta este anionul sărurilor cuaternare de fosfoniu grefate la un lanț de tip polioxietilen. Pe baza acestor informații a fost modelat statistic polimerul modificat chimic cu grupări cuaternare de fosfoniu grefate la capetele unui lanț de tip polioxietilen (II.4.2). Gradul de modificare chimică cu grupări cuaternare de fosfoniu și randamentele reacției polimer-analoge au fost calculate prin procedeul dezvoltat la capitolul (II.4.1), pe baza conținutului procentual de fosfor, metoda Schöniger [241], în polimer. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul (II.4.4).

Randamentele reacției polimer-analoge sunt în directă corelare cu nucleofilicitatea, estimată calitativ a fosfinei, care controlează tendința de atac nucleofil la carbonul legat de gruparea hidroxil din polietilenglicol.

Se observă astfel că reacția de cuaternizare decurge cu randament total în cazul sintezelor: P₂C (S₆) și P₂B (S₇). De asemenea, se observă că lucrând la un raport molar HO: R₃P: HCl = 1; 2,5: 5 (vezi sinteza S₄ la P₁C) se obține cel mai bun grad de modificare chimică cu grupări cuaternare de trifenilfosfoniu și respectiv cel mai bun randament al reacției polimer-analoge.

Gradele de modificare chimică cu grupări terminale de tip sare cuaternară de fosfoniu sunt cuprinse între 0,34 - 0,78 mmoli grupări cuaternare de fosfoniu / gram polimer și sunt relativ bune.

Tabelul II.4.4. Caracterizarea sărurilor cuaternare de fosfoniu grefate la un lanț de tip polioxiutilen*.

Nr. Sint.	Cod Prod.	P (%)	y	η_F	M_{mf}	G_M mmoli $R_3P^+X^-$ /gram polimer
S ₁	P ₁ C	1,51	0,282	28,2	1157,04	0,24
S ₂	P ₁ C	1,81	0,349	34,9	1196,30	0,29
S ₃	P ₁ C	1,90	0,370	37,0	1207,57	0,30
S ₄	P ₁ C	2,75	0,590	59,0	1330,99	0,44
S ₅	P ₁ B	2,69	0,604	60,4	1392,60	0,43
S ₆	P ₂ C	4,85	0,993	99,3	1273	0,78
S ₇	P ₂ B	4,54	0,996	99,6	1362	0,73
S ₈	P ₃ C	2,11	0,400	40,0	1176,40	0,34
S ₉	P ₃ B	2,28	0,456	45,6	1238,50	0,37

* condițiile de reacție sunt prezentate la capitolul (III.1.6).

Concluzionăm că metoda de funcționalizare propusă s-a dovedit viabilă, permițând obținerea unor săruri cuaternare de fosfoniu grefate la capetele unui lanț de tip polioxiutilen cu o serie largă de aplicații.

II.5. CATALIZATORI SĂRURI CUATERNARE DE TIP "ONIU", SIMPLE ȘI MIXTE, GREFATE PE SUPORTURI POLIMERE UTILIZAȚI ÎN REACȚIA DE OXIDARE A ALCOOLULUI BENZILIC CU APĂ OXIGENATĂ

Cataliza cu transfer interfazic reprezintă o metodă modernă și eficientă de realizare a contactului între un substrat neelectrolitic situat într-o fază organică și un reactiv ionic situat într-o fază apoasă, în contact cu prima. Transferul reactantului din mediul apos în cel organic este efectuat de așa numiții catalizatori de transfer, realizându-se în acest mod "omogenizarea" sistemului heterogen. Reacțiile chimice sunt deseori inhibitate de imposibilitatea atingerii unei concentrații suficiente a reactanților în faza de reacție datorită solubilității reduse a acestora într-un mediu comun de reacție. Soluția clasică a acestei probleme este utilizarea unui solvent comun ambilor reactanți. Utilizarea solvenților nu este convenabilă de multe ori, în special în aplicații la scară industrială. Deci, o altă soluție privind rezolvarea heterogenității sistemului este cataliza cu transfer interfazic.

Născută ca tehnică de lucru, cataliza cu transfer interfazic reprezintă acum un domeniu de studiu al unor fenomene complexe, rămânând totodată una dintre cele mai generale metode de sinteză dezvoltate în timpul ultimilor 15 ani [179,180,186,189,270]. Se aplică la un număr mare de reacții care implică anioni organici sau anorganici nucleofili în etapa determinantă de viteză [179-189,260].

Metoda este simplă, în scurt timp se ating conversii maxime și ceea ce este foarte important, selectivitățile sunt mult mai ridicate față de cele obținute pentru reacțiile în fază omogenă.

Procesele fundamentale care au loc în timpul reacțiilor catalitice cu transfer interfațic realizate cu catalizatori grefați pe copolimeri și dependențele de parametrii experimentali [55] sunt prezentate în figura (I.4.1), vezi cap.(I.4).

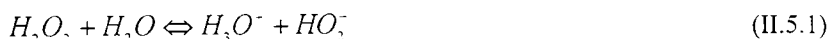
În cataliza cu transfer interfațic (C.T.I) catalizatorul îndeplinește două funcții de bază:

- transferă un reactant din faza în care acesta este solubil în faza în care are loc reacția chimică;
- formează cu reactantul transferat un complex activ, catalizând astfel reacția chimică.

II.5.1. Studiul comportării sărurilor cuaternare de amoniu și fosfoniu, simple și mixte, în procesul de transfer interfațic

II.5.1.1. Gradul de extracție (E) și activitatea (P) catalizatorilor-agenți de transfer în procesul de transfer al apei oxigenate

În cataliza cu transfer interfațic, transferul ionilor se realizează prin extracție iar repartiția lor între faze este consecința echilibrelor de extracție [182, 185, 189]. Apa oxigenată este transferată din faza apoasă în cea organică fie sub forma unui ion pereche $(Q^+HO_2^-)_{org}$ fie sub formă de complex $(Q^+Cl^- \dots H_2O_2)$. Ionul HO_2^- se formează prin ionizarea apei oxigenate. Apa oxigenată fiind un acid mai puternic decât apa, echilibrul de ionizare poate fi scris astfel:



Procesul de transfer se poate caracteriza prin intermediul gradului de extracție, care s-a stabilit, în urma dozării apei oxigenate, prin titrare iodometrică [259], vezi cap. (III.3.1.1) și se calculează astfel:

$$E = \frac{100}{1 + \left(\frac{V_{aq}}{V_{org}} \right) \cdot D} \quad (\%) \quad (II.5.1)$$

unde: V_{aq} - volumul fazei apoase, în l;

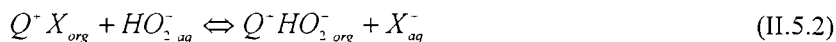
V_{org} - volumul fazei organice, în l;

D - coeficientul global de repartiție, care se calculează cu relația (II.5.2).

$$D = K_{ex} \cdot \frac{[Q^-]_{org}}{[Q^-]_{aq}} \quad (II.5.2)$$

unde: K_{ex} - constanta echilibrului de extracție.

Pentru a calcula valoarea constantei de extracție cu relația (II.5.3) se consideră echilibrul:



$$K_{ex} = \frac{[Q^+ HO_2^-]_{org} \cdot [X^-]_{aq}}{[HO_2^-]_{aq} \cdot [Q^+ X^-]_{org}} \quad (II.5.3)$$

unde: $[Q^+ HO_2^-]_{org}$ - concentrația apei oxigenate din faza organică;
 $[HO_2^-]_{aq}$ - concentrația apei oxigenate din faza apoasă;
 $[Q^+ X^-]_{org}$ - concentrația de catalizator.

Astfel D se poate calcula cu relația (II.5.4):

$$D = \frac{[Q^+ HO_2^-]_{org}}{[HO_2^-]_{aq}} \quad (II.5.4)$$

unde $[Q^+ HO_2^-]_{org}$ și $[HO_2^-]_{aq}$ se pot calcula din cantitățile (în grame) de apă oxigenată din faza organică și respectiv faza apoasă, stabilite în urma dozării apei oxigenate, prin titrare iodometrică [259], vezi capitolul (III.3.1).

Considerând gradul de extracție un parametru local al procesului de transfer, s-a utilizat pentru a compara proprietățile de agent de transfer a sărurilor cuaternare de amoniu și fosfoniu un parametru P [261,262], care s-a definit, cu relația (II.5.5), ca reprezentând numărul de moli de apă oxigenată transferați într-o oră, de un mol de catalizator, într-un volum de un litru de fază organică.

$$P = \frac{n}{t \cdot q \cdot m} \quad (\text{mol} / \text{mol} \cdot \text{h} \cdot \text{l}) \quad (II.5.5)$$

unde:

- n - numărul de moli de apă oxigenată transferați în faza organică în unitatea de volum, (mol/l);
- t - timpul, (h);
- q - cantitatea de suport funcționalizat cu grupări active de tip "oniu", (g);
- m - gradul de funcționalizare cu grupări active de tip fosfoniu și/sau amoniu, (moli grupări de tip "oniu" / g de copolimer).

II.5.1.2. Proprietățile transportoare ale catalizatorilor-agenți de transfer în procesul de transfer interfazic al apei oxigenate

Valorile gradelor de extracție (E, %) și ale activității (P, mol /mol·h·l) ionilor de tip "oniu" sunt prezentate în tabelele (II.5.1) și (II.5.2), și sunt utilizate pentru a descrie proprietățile transportoare ale catalizatorilor-agenți de transfer în procesul de transfer interfazic al apei oxigenate la temperatura de 50 °C, [261,262].

Tabelul II.5.1. Gradul de extracție și activitatea (la 50 °C) sărurilor cuaternare de amoniu și fosfoniu simple și grefate pe copolimer stiren- 7% divinilbenzen în procesul de transfer.

Nr crt.	Cod ^a Prod.	Catalizator ^b	m, x10 ⁻³ (moli grupări de tip "oniu" / gram copolimer)	E (%)	P, x10 ⁻² mol /mol·h·l
1	Q ₁ A	S-N ⁺ (R ₁) ₃ Cl ⁻	0,75	1,62	10,22
2	Q ₂ A	S-N ⁺ (R ₂) ₃ Cl ⁻	1,16	3,61	3,02
3	Q ₃ A	S-N ⁺ (R ₃) ₃ Cl ⁻	1,24	1,2	1,97
4	Q ₄ A	S-N ⁺ (R ₄) ₂ R ₅ Cl ⁻	2,33	5,20	0,82
5	Q ₆ A	S-N ⁺ (R ₆) ₃ Cl ⁻	0,44	4,06	6,24
6	Q ₇ A	S-N ⁺ (R ₈) ₂ R ₉ Cl ⁻	0,84	6,44	7,89
7	Q ₁ P.A	S-P ⁺ (R ₅) ₃ Cl ⁻	1,98	1,60	3,06
8	Q ₃ P.A	S-P ⁺ (R ₇) ₃ Cl ⁻	2,78	1,70	0,60
9	C ₁	N ⁺ (R ₁) ₄ Cl ⁻	-	5,20	14,62
10	C ₂	P ⁺ (R ₁) ₄ Cl ⁻	-	3,20	7,84

unde: ^a Q₁A-Q₇A vezi cap.(II.2.1.2);

- Q₁P.A și Q₃P.A vezi cap. (II.2.1.1);

C₁ și C₂ sunt produse Flucka.

^b S = P-CH₂; P = stiren 7% divinilbenzen clorometilat.

R₁ = -C₄H₉; R₂ = -C₆H₁₃; R₃ = -C₈H₁₇; R₄ = -CH₃; R₅ = -C₆H₅; R₆ = -CH₂C₆H₅;

R₇ = -C₂H₅; R₈ = -CH₂CH₂OH; R₉ = -C₁₃H₂₇.

Rezultatele prezentate în tabelele (II.5.1) și (II.5.2) indică existența mai multor factori, care influențează procesul de transfer al apei oxigenate în faza organică de reacție, astfel ca:

- natura și distribuția ionului de tip "oniu", centru activ;
- imobilizarea pe suport;
- natura radicalilor ionului "oniu";
- asocierea sărurilor de amoniu și fosfoniu pe un suport comun;
- gradul de funcționalizare;
- procentul de grupări fosfoniu existent în cazul sărurilor mixte grefate pe un suport macromolecular comun.

Tabelul II.5.2. Gradul de extracție și activitatea (la 50 °C) sărurilor cuaternare de amoniu și fosfoniu mixte grefate pe copolimer stiren 7% divinilbenzen clorometilat în procesul de transfer interfazic al apei oxigenate.

Nr crt.	Cod ^a Prod.	Catalizator ^b	m, x10 ⁻³ (moli grupări de tip "oniu" / gram copolimer)	E (%)	P, x10 ² mol /mol·h·l
1	R ₁ Q ₁ A	S-N ⁺ (R ₁) ₃ Cl ⁻ -P ⁺ (R ₅) ₃ Cl ⁻	0,51 0,15	2,60	15,40
2	R ₂ Q ₂ A	S-N ⁺ (R ₂) ₃ Cl ⁻ -P ⁺ (R ₅) ₃ Cl ⁻	0,55 0,22	2,80	8,42
3	R ₃ Q ₃ A	S-N ⁺ (R ₃) ₃ Cl ⁻ -P ⁺ (R ₅) ₃ Cl ⁻	0,45 0,32	3,02	7,64
4	R ₄ Q ₄ A	S-N ⁺ (R ₄) ₂ R ₅ Cl ⁻ -P ⁺ (R ₅) ₃ Cl ⁻	0,71 0,38	3,51	5,82
5	R ₇ Q ₇ A	S-N ⁺ (R ₈) ₂ R ₉ Cl ⁻ -P ⁺ (R ₅) ₃ Cl ⁻	0,38 1,34	5,82	6,28
6	R ₈ Q ₁ A	S-N ⁺ (R ₁) ₃ Cl ⁻ -P ⁺ (R ₇) ₃ Cl ⁻	0,34 0,34	6,19	11,62
7	R ₉ Q ₂ A	S-N ⁺ (R ₂) ₃ Cl ⁻ -P ⁺ (R ₇) ₃ Cl ⁻	0,49 0,28	4,7	7,99
8	R ₁₀ Q ₃ A	S-N ⁺ (R ₃) ₃ Cl ⁻ -P ⁺ (R ₇) ₃ Cl ⁻	0,56 0,43	1,62	2,22
9	R ₁₁ Q ₄ A	S-N ⁺ (R ₄) ₂ R ₅ Cl ⁻ -P ⁺ (R ₇) ₃ Cl ⁻	0,67 0,36	9,28	1,16
10	R ₁₃ Q ₆ A	S-N ⁺ (R ₆) ₃ Cl ⁻ -P ⁺ (R ₇) ₃ Cl ⁻	0,26 0,31	4,84	11,63
11	R ₁₂ Q ₅ A	S-N ⁺ (R ₇) ₂ R ₅ Cl ⁻ -P ⁺ (R ₇) ₃ Cl ⁻	0,50 0,28	1,64	2,96
12	R ₁₄ Q ₇ A	S-N ⁺ (R ₈) ₂ R ₉ Cl ⁻ -P ⁺ (R ₇) ₃ Cl ⁻	0,37 0,44	2,07	3,12

unde: ^a R₁Q₁A - R₁₄Q₇A vezi cap. (II.2.1.3);

^b S = P-CH₂; P = stiren 7% divinilbenzen clorometilat.

R₁ = -C₄H₉; R₂ = -C₆H₁₃; R₃ = -C₈H₁₇; R₄ = -CH₃; R₅ = -C₆H₅; R₆ = -CH₂C₆H₅; R₇ = -C₂H₅;
R₈ = -CH₂CH₂OH; R₉ = -C₁₃H₂₇.

În toate cazurile sărurile cuaternare de amoniu s-au dovedit a avea proprietăți transportoare mai bune decât cele de fosfoniu, iar grefarea pe suport are drept consecință, atât pentru sărurile de amoniu cât și pentru cele de fosfoniu, reducerea acestor proprietăți.

După schimbul ionic, anionii sunt reținuți în faza de reacție, deci accesul la substrat este determinat de viteza proceselor de difuzie. Astfel, viteza proceselor de

extracție este determinată de viteza proceselor de difuzie. Prin analogie cu cataliza heterogenă, extracția poate fi considerată similară adsorbției. În interiorul polimerului, procesele de extracție sunt reduse datorită unei suprafețe mici de contact între faze, iar dependența lor de fenomenele de difuzie este foarte mare. Astfel se explică valorile mici ale gradelor de extracție prin imobilizare pe suport macromolecular.

Transferul interfazic al apei oxigenate este rezultatul unor procese de echilibru determinate de caracterul electropozitiv al ionului "oniu" și de liofilicitatea radicalilor organici ai acestuia.

Natura radicalilor organici influențează procesul de transfer interfazic al apei oxigenate. Astfel în figura (II.17) este prezentată variația activității (P) cu lungimea lanțului hidrocarbonat al radicalilor alchil.

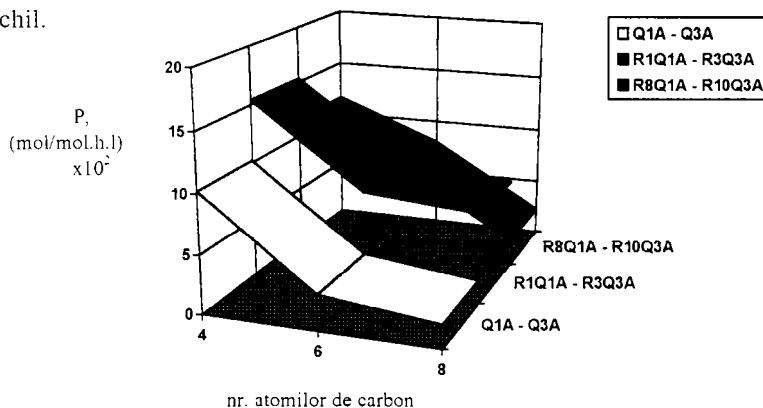


Figura II.17. Efectul numărului atomilor de carbon din radicalii alchil ai ionului amoniu în procesul de transfer interfazic.

Radicalii butil atașați ionului de tip amoniu conferă catalizatorilor - agenți de transfer proprietățile transportoare cele mai bune în procesul de transfer al apei oxigenate în faza organică.

Prezența unor radicali fenil în vecinătatea ionului de amoniu conferă sării cuaternare de amoniu (Q_4A) slabe proprietăți transportoare, spre deosebire de prezența a trei radicali benzil din sarea cuaternară (Q_6A), vezi tabelul (II.5.1). În cazul asocierii sărurilor de tribenzilamoniu cu cele de trietilfosfoniu pe suport comun ($R_{13}Q_6A$) activitatea crește semnificativ, vezi tabelul (II.5.2).

Din seria catalizatorilor de amoniu grețați pe copolimer ($Q_1A - Q_7A$) cele mai ridicate valori ale parametrilor E și P s-au obținut pentru catalizatorul Q_7A , vezi tabelul (II.5.1). Prezența unor grupări OH, din radicalii etil, aflați în vecinătatea ionului de amoniu alături de lanțul hidrocarbonat (C_{13}) a condus la creșterea proprietăților transportoare. Asocierea acestor săruri cuaternare de amoniu cu săruri de fosfoniu pe un suport comun (R_7Q_7A și $R_{14}Q_7A$) nu a condus însă la creșterea valorilor parametrilor E și P ci, contrar, la scăderea lor ($R_{14}Q_7A$), vezi tabelul (II.5.2).

Studiul experimental al procesului de transfer al apei oxigenate din faza apoasă în faza organică a pus în evidență faptul că proprietățile transportoare sunt mai bune la valori mici ale gradelor de funcționalizare (0,4 - 0,7) și în condițiile unui procent mai mic de ioni fosfoniu (25-35%). Natura solventului organic utilizat, dicloretan ($\epsilon = 10,4$, $\mu = 1,75$) influențează de asemenea absorbția reactantului, respectiv concentrația acestuia în zonele de fază organică din interiorul matricei polimere. Astfel, polaritatea scăzută a solventului organic și procentul de substituție scăzut al suportului cu grupări active de tip "oniu" favorizează accesul reactanților spre suprafața catalizatorului.

Comparativ cu sistemele bifazice rolul solventului crește datorită influenței sale asupra suportului. Aceasta se atribuie scăderii caracterului hidrofil al catalizatorului și respectiv a gradului de hidratare a centrilor activi. Gradul de reticulare funcție de natura solventului organic utilizat determină gradul de gonflare a polimerului suport. Gradul de gonflare influențează atât extracția cât și activitatea intrinsecă și difuzia. Echilibrul de extracție este controlat de poziția centrilor activi din matricea polimerului.

Variația gradului de extracție s-a studiat pentru catalizatorii R_1Q_1A , $Q_3P.A$ și Q_3A la temperaturile de 30 °C și 50 °C și respectiv la trei timpi de lucru diferiți (0,5 ; 1 ; 2 ore).

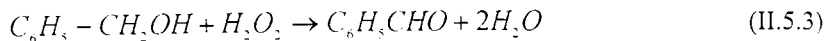
Dintre catalizatorii studiați, clorura de trietilfosfoniu grefată pe copolimer ($Q_3P.A$) a prezentat cele mai mari valori a gradelor de extracție.

Creșterea temperaturii a condus, firesc, la creșterea valorilor gradelor de extracție. Urmărind variația în timp a valorilor gradelor de extracție la 30 °C (vezi, figura II.18) s-au observat următoarele: în cazul catalizatorului ($Q_3P.A$) creșterea este semnificativă în timp ce în cazul catalizatorului de amoniu (Q_3A) și a catalizatorului mixt (R_1Q_1A) se observă o stabilizare după o oră. La temperatura de 50 °C (vezi, figura II.19) s-a observat o stabilizare numai pentru catalizatorul mixt (R_1Q_1A).

II.5.2. Activitatea sărurilor cuaternare de amoniu și fosfoniu, simple și mixte, grefate pe copolimeri în reacția de oxidare a alcoolului benzilic cu apă oxigenată

II.5.2.1. Activitățile (A) catalizatorilor-agenți de transfer în reacția de oxidare a alcoolului benzilic cu apă oxigenată

Reacția de oxidare a alcoolului benzilic cu apă oxigenată atât în sistem bifazic cât și în sistem trifazic este:



Fazele organice rezultate în urma reacției de oxidare s-au analizat cromatografic (vezi, cap. III.3.2) și s-au calculat conversiile:

$$C = \frac{\Delta m}{m_{\text{AlcoolBenz. (inital)}}} \times 100 \quad (\%, \text{ masă}) \quad (\text{II.5.6})$$

unde $\Delta m = m_{\text{Alcool Benz. (inițial)}} - m_{\text{Alcool Benz. (momentul t.)}$, t= timpul.

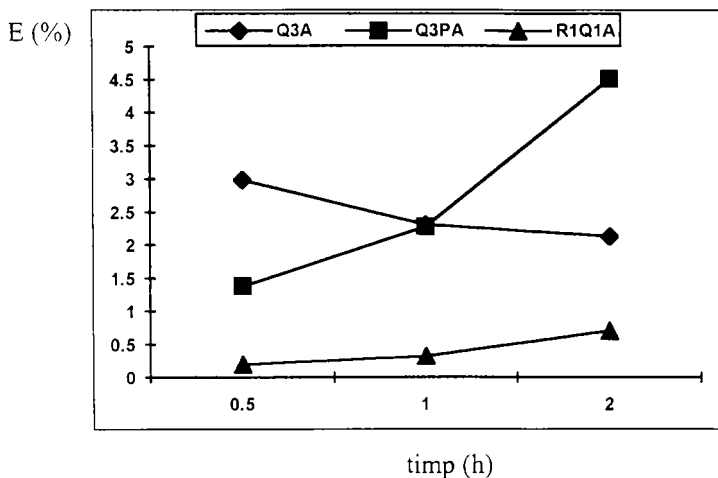


Figura II.18. Variația gradului de extracție în timp, la 30 °C.

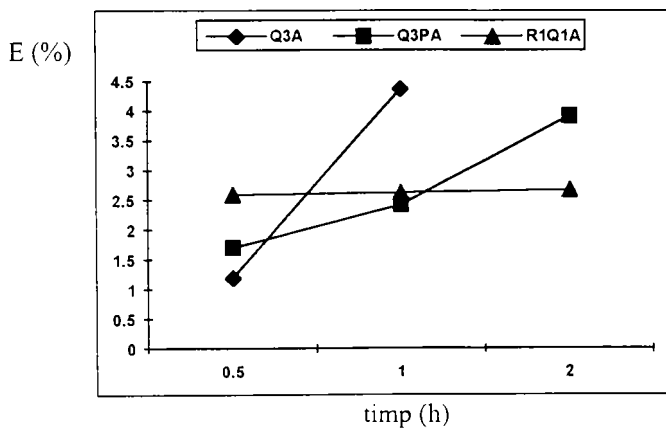


Figura II.19. Variația gradului de extracție în timp, la 50 °C.

Aceste conversii prezentate în tabelele (II.5.3) și (II.5.4) nu pot fi utilizate pentru a estima activitatea catalizatorilor deoarece există diferențe în ceea ce privește gradul de funcționalizare corespunzător fiecărui catalizator și astfel vor apărea erori, dacă se utilizează un studiu comparativ.

Activitatea sărurilor cuaternare de amoniu și fosfoniu, simple și mixte, grefate pe copolimer în procesul de oxidare a alcoolului benzilic cu apă oxigenată, în condițiile catalizei cu transfer interfazic, s-a exprimat cantitativ prin parametrul A [261,262], care reprezintă numărul de moli de alcool transferați în unitatea de timp și volum de către un mol de centru activ de tip "oniu".

Activitatea fiecărui catalizator în reacția de oxidare s-a calculat cu relația (II.5.7) și valorile obținute sunt prezentate în tabelele (II.5.3) și (II.5.4).

$$A = \frac{n}{t \cdot q \cdot m} \quad (\text{mol / mol} \cdot \text{h} \cdot \text{l}) \quad (\text{II.5.7})$$

unde:

- n - numărul de moli de alcool benzilic transferați în unitatea de volum, (mol /l);
- q - cantitatea de catalizator luată în lucru, (g);
- m - gradul de funcționalizare cu grupări active de tip fosfoniu și/sau amoniu, (moli grupări de tip "oniu" / g de copolimer);
- t - timpul, (h).

Tabelul II.5.3. Activitatea catalitică (la 50°C) a sărurilor cuaternare de amoniu și fosfoniu și conversia în reacția de oxidare a alcoolului benzilic cu apă oxigenată.

Nr crt.	Cod ^a Prod.	Catalizator ^b	m, x10 ⁻³ (moli grupări de tip "oniu" / gram copolimer)	C (%)	A, x10 ² mol /mol·h·l
1	Q ₁ A	S-N ⁺ (R ₁) ₃ Cl ⁻	0,75	57,4	8,29
2	Q ₂ A	S-N ⁺ (R ₂) ₃ Cl ⁻	1,16	23,3	2,76
3	Q ₃ A	S-N ⁺ (R ₃) ₃ Cl ⁻	1,24	31,1	4,89
4	Q ₄ A	S-N ⁺ (R ₄) ₂ R ₅ Cl ⁻	2,33	23,1	3,79
5	Q ₅ A	S-N ⁺ (R ₇) ₂ R ₅ Cl ⁻	0,82	16,1	2,40
6	Q ₆ A	S-N ⁺ (R ₆) ₃ Cl ⁻	0,44	68	6,00
7	Q ₇ A	S-N ⁺ (R ₈) ₂ R ₉ Cl ⁻	0,84	33,3	6,60
8	Q ₁ P.A	S-P ⁺ (R ₅) ₃ Cl ⁻	1,98	5,7	1,50
9	Q ₂ P.A	S-P ⁺ (R ₁) ₃ Cl ⁻	1,25	49	8,40
10	Q ₃ P.A	S-P ⁺ (R ₇) ₃ Cl ⁻	2,78	11,8	2,40
11	C ₁	N ⁺ (R ₁) ₄ Cl ⁻	-	74	17,90
12	C ₂	P ⁺ (R ₁) ₄ Cl ⁻	-	63	9,70
13	C ₃	P ⁺ R ₁ (R ₅) ₃ Cl ⁻	-	18,5	2,10
14	C ₄	S ¹ -P ⁺ (R ₁) ₃ Cl ⁻	0,5	21	5,60

unde: ^a Q₁A-Q₇A vezi cap.(II.2.1.2);

Q₁P.A și Q₃P.A vezi cap. (II.2.1.1);

C₁, C₂ și C₃ sunt produse Flucka.

^b S = P-CH₂; P = stiren 7% divinilbenzen clorometilat.

R₁ = -C₄H₉; R₂ = -C₆H₁₃; R₃ = -C₈H₁₇; R₄ = -CH₃; R₅ = -C₆H₅; R₆ = -CH₂C₆H₅; R₇ = -C₂H₅;

R₈ = -CH₂CH₂OH; R₉ = -C₁₃H₂₇.

S¹ = P-(CH₂)₆- . P = stiren -2% divinilbenzen (produs Flucka).

Tabelul II.5.4. Activitatea catalitică (la 50°C) a sărurilor cuaternare de amoniu și fosfoniu mixte grefate pe S -7% DVB și conversia în reacția de oxidare a alcoolului benzilic cu apă oxigenată.

Nr crt.	Cod ^a Prod.	Catalizator ^b	m, x 10 ⁻³ (moli grupări de tip "oniu" / gram copolimer)	C (%)	A, x 10 ² mol / mol·h·l
1	R ₁ Q ₁ A	S-N ⁺ (R ₁) ₃ Cl ⁻ -P ⁺ (R ₅) ₃ Cl ⁻	0,51 0,15	55,7	14,67
2	R ₂ Q ₂ A	S-N ⁺ (R ₂) ₃ Cl ⁻ -P ⁺ (R ₅) ₃ Cl ⁻	0,55 0,22	48,2	10,50
3	R ₃ Q ₃ A	S-N ⁺ (R ₃) ₃ Cl ⁻ -P ⁺ (R ₅) ₃ Cl ⁻	0,45 0,32	51,1	12,54
4	R ₄ Q ₄ A	S-N ⁺ (R ₄) ₂ R ₅ Cl ⁻ -P ⁺ (R ₅) ₃ Cl ⁻	0,71 0,38	26,8	4,72
5	R ₅ Q ₅ A	S-N ⁺ (R ₇) ₂ R ₅ Cl ⁻ -P ⁺ (R ₅) ₃ Cl ⁻	0,44 0,79	34,5	4,20
6	R ₆ Q ₆ A	S-N ⁺ (R ₆) ₃ Cl ⁻ -P ⁺ (R ₅) ₃ Cl ⁻	0,24 0,97	74,5	12,50
7	R ₇ Q ₇ A	S-N ⁺ (R ₈) ₂ R ₉ Cl ⁻ -P ⁺ (R ₅) ₃ Cl ⁻	0,38 1,34	22,2	2,60
8	R ₈ Q ₁ A	S-N ⁺ (R ₁) ₃ Cl ⁻ -P ⁺ (R ₇) ₃ Cl ⁻	0,34 0,34	73,5	17,60
9	R ₉ Q ₂ A	S-N ⁺ (R ₂) ₃ Cl ⁻ -P ⁺ (R ₇) ₃ Cl ⁻	0,49 0,28	54	8,80
10	R ₁₀ Q ₃ A	S-N ⁺ (R ₃) ₃ Cl ⁻ -P ⁺ (R ₇) ₃ Cl ⁻	0,56 0,43	80	9,9
11	R ₁₁ Q ₄ A	S-N ⁺ (R ₄) ₂ R ₅ Cl ⁻ -P ⁺ (R ₇) ₃ Cl ⁻	0,67 0,36	23	2,7
12	R ₁₂ Q ₅ A	S-N ⁺ (R ₇) ₂ R ₅ Cl ⁻ -P ⁺ (R ₅) ₃ Cl ⁻	0,50 0,28	27	4,50
13	R ₁₃ Q ₆ A	S-N ⁺ (R ₆) ₃ Cl ⁻ -P ⁺ (R ₇) ₃ Cl ⁻	0,26 0,31	82,2	10,4
14	R ₁₄ Q ₇ A	S-N ⁺ (R ₈) ₂ R ₉ Cl ⁻ -P ⁺ (R ₇) ₃ Cl ⁻	0,37 0,44	75	11,2

unde: ^a R₁Q₁A - R₁₄Q₇A vezi cap. (II.2.1.3);

^b S = P-CH₂; P = stiren 7% divinilbenzen clorometilat.

R₁ = -C₄H₉; R₂ = -C₆H₁₃; R₃ = -C₈H₁₇; R₄ = -CH₃; R₅ = -C₆H₅; R₆ = -CH₂C₆H₅; R₇ = -C₂H₅;

R₈ = -CH₂CH₂OH; R₉ = -C₁₃H₂₇.

Catalizatorii studiați au prezentat, în condițiile de reacție, unele modificări ale suportului: reducerea dimensiunilor granulelor și schimbarea formei de la cea sferică, obținută prin polimerizare în suspensie, vezi tabelul (II.1.4) și respectiv figura (II.3), la una neregulată. Dimensiunea particulelor influențează transferul de masă și respectiv

difuziunea internă, acționând atât asupra procesului de transfer interfazic cât și în procesul catalitic.

Dacă transferul de masă limitează extracția și respectiv activitatea catalitică, particulele mai mici de catalizator vor fi mult mai active din cauza ariei mai mari a suprafeței lor pe centru activ, iar, dacă difuzia prin matricea polimeră limitează extracția și activitatea catalitică particulele mici vor fi mult mai active din cauză că ele oferă porțiuni de difuzie mai scurte la centrele active [55].

II.5.2.2. Studiu comparativ al activității sărurilor cuaternare de amoniu și fosfoniu în reacția de oxidare a alcoolului benzilic în sistem bi- și trifazic

Valorile parametrului A prezentate în tabelele (II.5.3) și (II.5.4) indică un puternic efect al transferului interfazic asupra reacției din faza organică.

Se observă că activitatea catalizatorilor în procesul catalitic cu transfer interfazic, tabelele (II.5.3) și (II.5.4), variază în majoritatea cazurilor similar cu cea din procesul de transfer interfazic, tabelele (II.5.1) și (II.5.2), și respectiv, factorii care influențează procesul catalitic sunt identici cu cei discutați la procesul de transfer interfazic, vezi cap. (II.5.1.2).

Activitate scade în urma grefării sărurilor cuaternare pe suport macromolecular, comparativ cu activitatea catalizatorilor C_1-C_3 (în sistem bifazic). Această scădere se datorează unei comportări diferite a centrilor activi grefați pe suprafața internă a matricii suport, față de cea a celor de pe suprafața externă. Scăderea accesibilității centrilor activi de tip "oniu" în urma grefării pe suport macromolecular precum și dependența acestora de fenomenele de transfer de masă, determină pentru cele mai multe cazuri scăderea activității catalizatorilor.

În figura II.20 s-a prezentat efectul naturii radicalilor alchil legați la ionul de amoniu asupra activității catalitice de transfer interfazic.

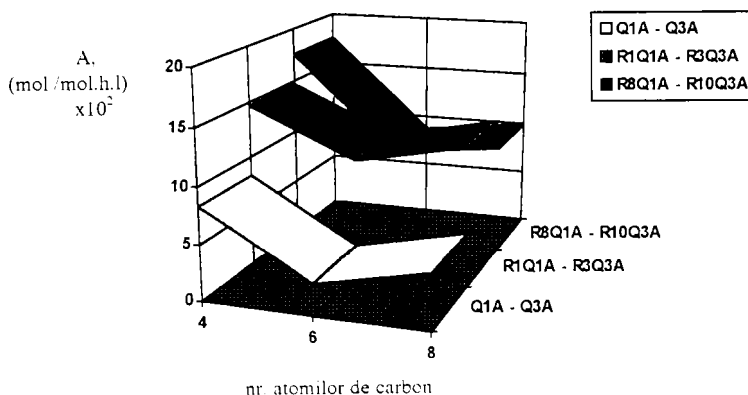


Figura II.20. Efectul naturii radicalilor alchil ai ionului de amoniu asupra activității catalitice de transfer interfazic.

Se observă o activitate catalitică ridicată pentru sărurile cuaternare de amoniu simple și mixte prezentând radicali de tip butil, (Q_1A , R_1Q_1A și R_8Q_1A).

Prezența radicalilor aril în înconjurarea ionului de fosfoniu ($Q_1P.A$, C_3) are un efect negativ asupra activității. Efectul radicalilor aril asupra activității sărurilor cuaternare de amoniu este similar celui observat în cazul proceselor de transfer interfazic.

Dintre catalizatorii de amoniu și fosfoniu grefați pe copolimer (vezi, tabelul II.5.3) activitatea cea mai ridicată o prezintă catalizatorii care au radicalii de tip butil în vecinătatea ionului de amoniu și respectiv fosfoniu (Q_1A și $Q_2P.A$). Diferența de activitate între ionul cuaternar de fosfoniu și amoniu se datorează caracterului mai puțin bazic al primului în comparație cu al celui de-al doilea.

Grefarea pe un suport comun a sărurilor de amoniu și fosfoniu a condus la creșterea semnificativă a activității (vezi, tabelul II.5.4), atât în cazul sărurilor cu trifenilfosfoniu cât și a celor cu trietilfosfoniu alături de grupările cuaternare de amoniu, față de catalizatorii care conțin un singur tip de centru activ "oniu". Activitatea catalizatorilor cu săruri mixte de amoniu și trietilfosfoniu este însă mai mică față de cea a catalizatorilor micști cu amoniu și trifenilfosfoniu, excepție făcând, însă, catalizatorul la care ionul de amoniu conține grupări de tip 2-hidroxietyl asociate cu un radical hidrocarbonat de tip C_{13} .

Pentru a pune în evidență efectul grefării pe un suport comun a sărurilor de amoniu și fosfoniu s-au testat atât sărurile mixte $R_1Q_1A - R_4Q_4A$, (vezi, tabelul II.5.4) cât și sărurile de amoniu și respectiv fosfoniu grefate pe copolimeri și asociate prin amestec fizic (vezi, tabelul II.5.5).

Tabelul II.5.5. Efectul asocierii sărurilor de amoniu și fosfoniu, prin amestec fizic, asupra activității acestora în reacția de oxidare a alcoolului benzilic, (la 50 °C).

Cod A.F	Cod ^a Prod.	Catalizator ^b	Componentă activă.(mmoli)		C (%)	A (mol /mol·h·l)
			grupări P ⁺	grupări N ⁺		
A ₀	C ₁	N ⁺ (R ₁) ₄ Cl ⁻	-	0,3	65,30	10
	C ₂	P ⁺ (R ₁) ₄ Cl ⁻	0,3	-		
A ₁	Q ₁ A	S-N ⁺ (R ₁) ₃ Cl ⁻	-	0,201	34,52	8,65
	Q ₁ P.A	S-P ⁺ (R ₅) ₃ Cl ⁻	0,345	-		
A ₂	Q ₂ A	S-N ⁺ (R ₂) ₃ Cl ⁻	-	0,343	28,30	6,75
	Q ₁ P.A	S-P ⁺ (R ₅) ₃ Cl ⁻	0,857	-		
A ₃	Q ₃ A	S-N ⁺ (R ₃) ₃ Cl ⁻	-	0,521	17,90	5,15
	Q ₁ P.A	S-P ⁺ (R ₅) ₃ Cl ⁻	0,733	-		
A ₄	Q ₄ A	S-N ⁺ (R ₄) ₂ R ₅ Cl ⁻	-	0,264	19,47	4,26
	Q ₁ P.A	S-P ⁺ (R ₅) ₃ Cl ⁻	0,579	-		

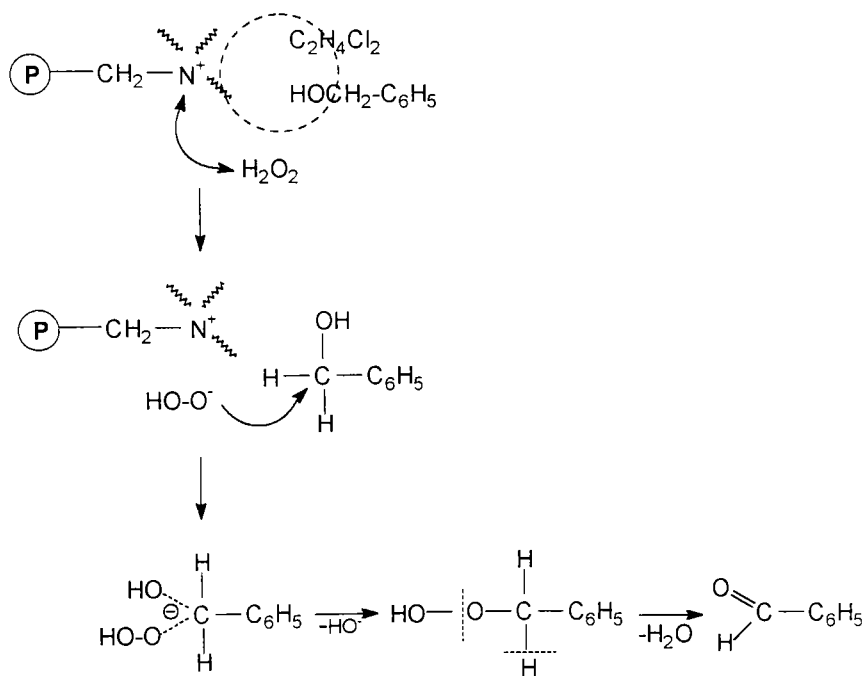
unde: a. C₁, C₂ - produse Flucka; Q₁A-Q₄A- vezi cap. (II.1.2); Q₁P.A- vezi cap. (II.1.1)

b. R₁ = -C₄H₉; R₂ = -C₆H₁₃; R₃ = -C₈H₁₇; R₄ = -CH₃; R₅ = -C₆H₅.

S = P-CH₂; P = stiren 7% divinilbenzen clorometilat.

Aceste studii s-au realizat pe amestecuri fizice de săruri cuaternare de amoniu și respectiv trifenilfosfoniu grefate pe copolimeri și s-au luat în lucru cantități care să respecte conținutul în centri activi de tip "oniu" din sărurile mixte grefate pe suport macromolecular comun.

Se observă, din tabelul (II.5.4) și respectiv (II.5.5), că activitățile și conversiile pentru sărurile mixte de amoniu și fosfoniu grefate pe un suport comun sunt mai mari decât pentru amestecurile fizice (A₁-A₄). Aceste rezultate indică prezența unui efect sinergetic al catalizatorilor-agenți de transfer interfazici, de tipul sărurilor cuaternare mixte de amoniu și fosfoniu grefate pe un suport macromolecular comun, în cazul procesului de oxidare a alcoolului benzilic cu apă oxigenată. În sistemul bifazic nu s-a constatat un efect sinergetic (A₀), prin asocierea fizică a sărurilor cuaternare de tributilamoniu și tributilfosfoniu, ceea ce conduce la ideea că doar prin grefarea pe un suport comun a centrilor activi de tip amoniu și fosfoniu (sistem trifazic) efectul sinergetic este pozitiv. Sinergismul observat, în sistemul trifazic, poate fi explicat prin prezența unor centrii activi acido-bazici învecinați.



Schema II.5.1. Modul de acțiune a centrilor catalitici de tip "oniu" în reacția alcoolului benzilic cu apă oxigenată.

Sărurile de amoniu favorizează formarea complexului activ (vezi, schema II.5.1), iar prezența grupărilor de fosfoniu (centru mai acid) în vecinătatea celor de amoniu favorizează descompunerea lui și formarea aldehidei.

Conversiile obținute în cazul utilizării catalizatorilor grefați pe stiren-7% divinilbenzen sunt în general mai mici decât cele obținute pentru catalizatorii omogeni (în sistem bifazic). Cu toate acestea catalizatorii grefați pe copolimeri sunt destul de utilizați datorită stabilității și posibilității reutilizării lor în cicluri repetate.

Catalizatorul Q_4A s-a utilizat în cicluri repetate, pentru a evidenția posibilitatea de reutilizare [261,262]. În figura (II.21) se observă că valorile conversiei au scăzut simțitor după prima utilizare, dar s-au păstrat aproape constante după a doua utilizare.

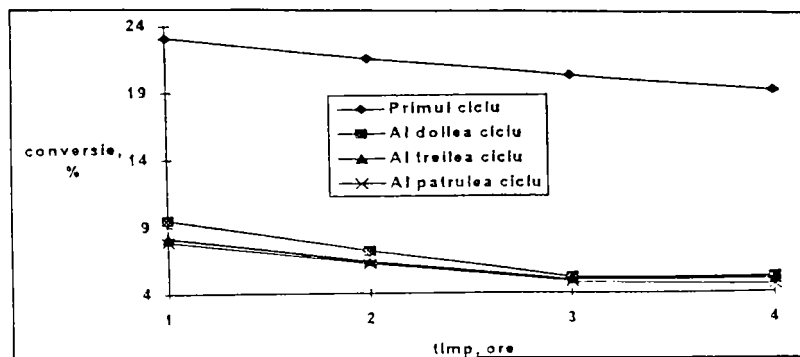


Figura II.21. Variația conversiei funcție de timp în etape succesive de utilizare, catalizator Q_4A .

Studiul variației activității catalitice în reacția de oxidare a alcoolului benzilic cu temperatura [261,262], pentru sărurile cuaternare de tipul Q_3A , R_3Q_3A și $Q_1P.A$, s-a prezentat în figura (II.22). Asocierea sărurilor de amoniu cu cele de fosfoniu pe un suport comun a condus la o creștere a stabilității față de sărurile cuaternare de fosfoniu ($Q_1P.A$), dar activitatea a scăzut cu creșterea temperaturii. Scăderea activității catalitice cu creșterea temperaturii se datorează efectului mediului oxidant asupra ionului de fosfoniu. Prin asocierea sărurilor de fosfoniu cu cele de amoniu pe un suport macromolecular comun, acest efect al temperaturii a fost diminuat.

În cazul sărurilor cuaternare de amoniu grefate pe copolimeri activitatea crește cu temperatura iar în cazul sărurilor de fosfoniu grefate activitatea scade (figura II.22).

În cazul reutilizării sărurilor cuaternare de fosfoniu grefate pe copolimer, după reacția de oxidare la temperatura de $70\text{ }^\circ\text{C}$, sensibilitatea lor față de mediul oxidant creat de atmosfera camerei a crescut și poate avea loc un proces violent de oxidare la P_2O_5 , în cazul uscării lor la temperaturi mai ridicate de $100\text{ }^\circ\text{C}$. Pentru a se evita

autoaprinderea, catalizatorii s-au uscat la 50 °C, în vederea reutilizării și s-au păstrat în dicloretan.

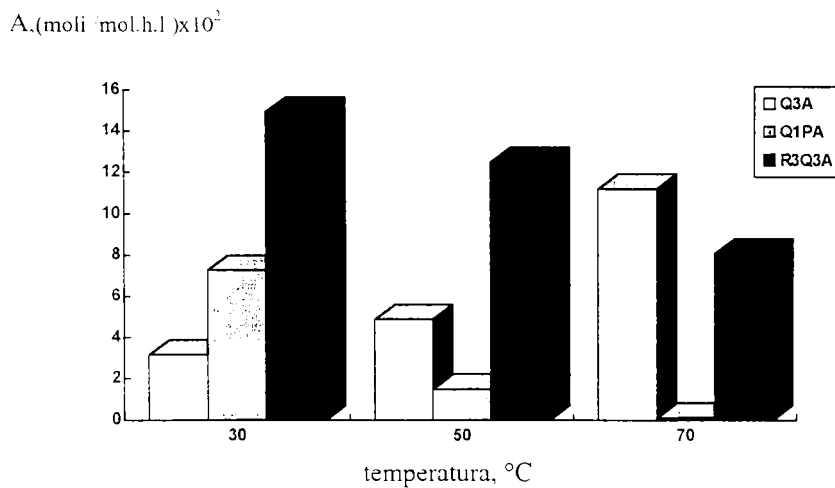


Figura II.22. Efectul temperaturii asupra activității catalitice în reacția de oxidare a alcoolului benzilic.

II.6. SĂRURI CUATERNARE DE TIP "ONIU" GREFATE PE SUPTURURI POLIMERE. NOI AGENȚI ANTIBACTERIENI POLICATIONICI

II.6.1. Studiul activității antibacteriene a sărurilor cuaternare de fosfoniu grefate pe copolimeri de tip "gel" stiren-divinilbenzen asupra *Staphylococcus aureus* și *Escherichia coli*

Activitatea antibacteriană a sărurilor cuaternare de fosfoniu grefate pe copolimeri de tip "gel" stiren-divinilbenzen, vezi tabelele: (III.4.1), (III.4.2) și (III.4.3), asupra bacteriilor Gram-pozitive de tipul *Staphylococcus aureus* și respectiv Gram-negative de tipul *Escherichia coli* s-a determinat prin metoda culturilor în plăci [263], vezi capitolul (III.4.1).

Rezultatele experimentale prezentate în tabelele (II.6.1), (II.6.2) și (II.6.3) confirmă faptul că sărurile cuaternare de trifenilfosfoniu-, tributilfosfoniu- și respectiv trietilfosfoniu- grefate pe copolimerii de tip "gel" stiren-divinilbenzen (Q₁P.A-Q₃P.A și Q₁P.B-Q₃P.B), prezintă activitate antibacteriană față de *S. aureus* și *E. coli*.

Tabelul II.6.1. Numărul de unități formatoare de colonii și rata de reducere a germenilor funcție de timpul de expunere a sărurilor cuaternare de fosfoniu grefate pe S-7% DVB față de *S. aureus*.

Produs testat ^a	Timp [h]	0	1	2	3	4	5	6
Q ₁ P.A	log(UFC)	8,40	7,07	6,64	6,53	6,45	5,97	5,73
	R, [%]	0	15,84	20,93	22,24	23,21	28,94	31,75
Q ₂ P.A	log(UFC)	8,40	7,02	6,26	6,20	6,08	5,65	5,14
	R, [%]	0	16,43	25,57	26,14	27,53	32,78	38,81
Q ₃ P.A	log(UFC)	8,40	7,04	6,50	6,48	6,04	5,72	5,36
	R, [%]	0	15,48	22,52	22,86	22,24	31,94	36,14

unde: ^a radicalii ionului fosfoniu (R): -C₆H₅ (Q₁P.A); -C₄H₉ (Q₂P.A); -C₂H₅ (Q₃P.A).

Activitatea antibacteriană a produselor Q₁P-Q₃P asupra bacteriilor Gram-pozitive de tip *S. aureus* și a celor Gram-negative de tip *E. coli* s-a manifestat la un contact cu mediul de cultură bacteriană de circa o oră, când rata de reducere a germenilor (R, %) scade semnificativ față de proba martor: Q₁P.A: 15,84, Q₂P.A: 16,43, Q₃P.A: 15,48, vezi tabelul (II.6.1); Q₁P.A: 4,77, Q₂P.A: 6,73, Q₃P.A: 6,46 și respectiv Q₁P.B: 6,06, Q₂P.B: 7,13, Q₃P.B: 6,59, vezi tabelul (II.6.2). Ulterior atât log(UFC) cât și rata de reducere a germenilor de tip *S. aureus* și respectiv *E. coli* variază în funcție de timpul de expunere, vezi figura (II.23) și (II.24).

Din rezultatele experimentale obținute s-a putut concluziona faptul că variația log(UFC) cu timpul de expunere, a sărurilor cuaternare de fosfoniu (Q₁P-Q₃P) asupra

S. aureus și *E. coli*. scade progresiv în primele 2 ore (vezi figura II.23) respectiv 3 ore (vezi figura II.24), apoi scade mai puțin, dar este încă în evoluție.

Tabelul II.6.2. Numărul de unități formatoare de colonii (UFC) și rata de reducere a germeilor (R) funcție de timpul de expunere a sărurilor cuaternare de fosfoniu grefate pe S-DVB față de *E. coli*.

Produs testat ^a	Timp [h]	0	1	2	3	4	5	6
Q ₁ P.A	log(UFC)	7,34	6,99	6,87	6,69	6,39	6,00	5,97
	R, [%]	0	4,77	6,40	8,86	13,62	18,26	18,66
Q ₂ P.A	log(UFC)	7,34	6,93	6,68	6,00	5,86	5,69	5,39
	R, [%]	0	6,73	10,09	19,25	21,13	23,42	27,46
Q ₃ P.A	log(UFC)	7,34	6,95	6,78	6,43	5,98	5,95	5,93
	R, [%]	0	6,46	8,75	13,46	19,52	19,92	20,19
Q ₁ P.B	log(UFC)	7,34	6,98	6,85	6,62	6,18	6,08	5,95
	R, [%]	0	6,06	7,81	10,90	16,82	18,17	19,92
Q ₂ P.B	log(UFC)	7,34	6,90	6,57	5,98	5,69	5,51	5,18
	R, [%]	0	7,13	11,57	19,52	23,42	25,84	30,28
Q ₃ P.B	log(UFC)	7,34	6,94	6,72	6,18	5,90	5,88	5,83
	R, [%]	0	6,59	9,55	16,82	20,59	20,86	21,53

^aA= copolimer stiren -7% divinilbenzen; B= copolimer stiren-5% divinilbenzen.

Q₁P: R= -C₆H₅; Q₂P: R= -C₄H₉; Q₃P: R= -C₂H₅; (R - radicalii ionului fosfoniu).

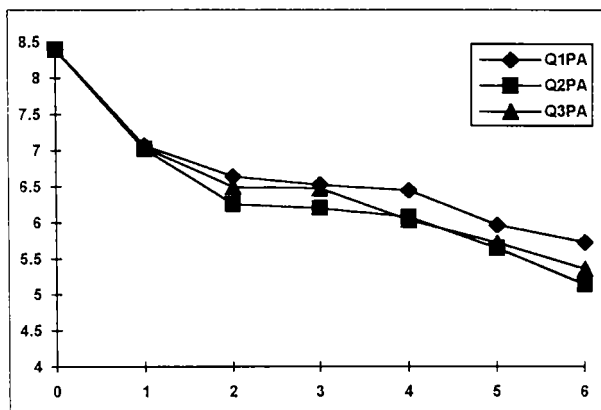
Tabelul II.6.3. Valorile log(N₀/N_t) și a ratei de reducere (R) în celule vii funcție de timpul de expunere, și de concentrația în grupări active de fosfoniu față de bacteriile de tip *S. aureus*.

Timp expu. [h]	log(N ₀ /N _t) ^a			R, [%]		
	mmoli grupări -P ⁺ (C ₄ H ₉) ₃			mmoli grupări -P ⁺ (C ₄ H ₉) ₃		
	1,25;mmol	1,98;mmol	3,75;mmol	1,25;mmol	1,98;mmol	3,75;mmol
0	0	0	0	0	0	0
1	1,21	1,36	1,51	14,40	16,43	17,97
2	1,98	2,13	2,24	23,57	25,57	26,66
3	2,08	2,18	2,43	24,76	26,14	28,93
4	2,27	2,31	2,67	27,02	27,53	31,78
5	2,57	2,73	3,08	30,59	32,78	36,66
6	2,99	3,24	3,38	35,59	38,81	40,23
12	-	3,79	-	-	45,36	-
18	-	4,07	-	-	48,69	-

^a N₀ = numărul inițial de celule bacteriene de *S. aureus*; N_t = numărul de celule bacteriene de *S. aureus* la timpul t, vezi tabelele (III.4.3) și (III.4.5).

Întrucât, în acord cu literatura, o substanță este considerată a fi bactericidă dacă 99,9% din celulele bacteriene însămânțate sunt distruse într-un timp de 18 ore [264], pentru sarea cuaternară de tributilfosfoniu grefată pe S-7%DVB (Q₂P.A) s-a efectuat testarea activității antibacteriene până la un timp de expunere de 18 ore, vezi tabelul(II.6.3).

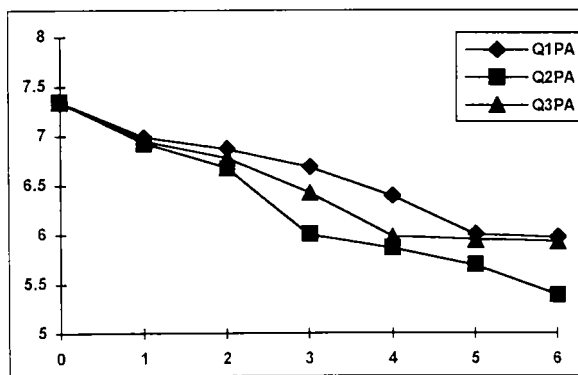
log(UFC)



Timp de expunere, [h]

Figura II.23. Variația log(UFC) funcție de timpul de expunere, folosind săruri cuaternare de fosfoniu grefate pe S-7%DVB față de *Staphylococcus aureus*.

log(UFC)



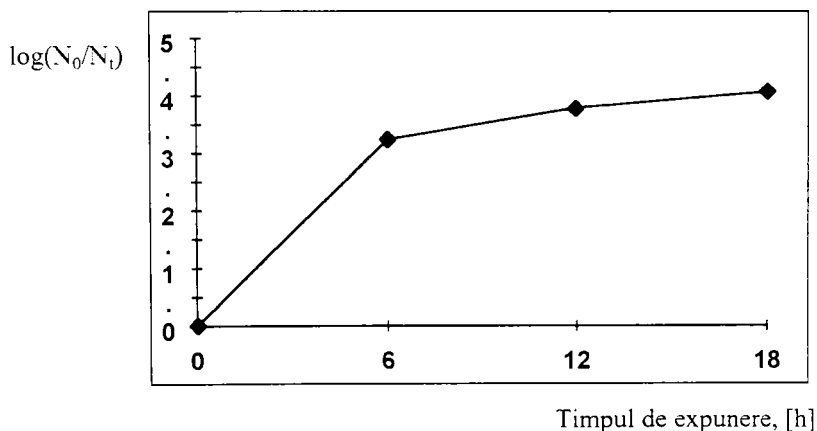
Timp de expunere, [h]

Figura II.24. Variația log(UFC) funcție de timpul de expunere, folosind săruri cuaternare de fosfoniu grefate pe S-7%DVB față de *Escherichia coli*.

Din rezultatele experimentale prezentate în tabelul (II.6.3) s-a putut concluziona faptul că sarea cuaternară de tributilfosfoniu grefată pe S-7%DVB prezintă o rată de reducere a germeilor de 48,69% într-un timp de 18 ore.

Astfel că, se poate vorbi despre o activitate bacteriostatică în cazul sărurilor cuaternare de fosfoniu grefate pe copolimeri de tip "gel" S-DVB și mai puțin de o activitate bactericidă.

Variația $\log(N_0/N_t)$ cu timpul de expunere, până la 18 ore, figura (II.25), arată faptul că acțiunea bacteriostatică a sării cuaternare de tributilfosfoniu, grefată pe copolimer ($Q_2P.A$), față de *S. aureus* poate fi interpretată ca un fenomen de adsorbție.



- Figura II.25 Variația $\log(N_0/N_t)$ funcție de timpul de expunere, folosind produsul $Q_2P.A$ cu un conținut de 1,98 mmoli grupări active de tip fosfoniu asupra *S. aureus*.

Din figura (II.25) se poate urmări cum variază în dinamică efectul bacteriostatic în timp. Inițial procesul este foarte rapid întrucât toate centrele active de tip fosfoniu sunt disponibile, apoi s-a observat un proces de saturare, după atingerea timpului optim de expunere de 6 ore. Astfel, procesul prezintă o evoluție foarte asemănătoare cu a izotermei de adsorbție în strat monomolecular.

În această serie de experiențe testările activității antibacteriene s-au condus până la timpul de expunere de 6 ore.

Activitatea antibacteriană a agenților policationici de tipul sărurilor cuaternare de fosfoniu grefate pe copolimeri stiren-divinilbenzen, s-a studiat ținând cont de următorii factori: natura suportului polimer, natura radicalilor ionului fosfoniu și a conținutului (în mmoli) de centri fosfoniu, activi biologic.

Efectul naturii suportului polimer asupra activității antibacteriene

Efectul structurii suportului polimer de tip "gel" stiren-divinilbenzen la abilitatea capturării bacteriilor de tip *Escherichia coli* din apă a fost urmărit în figura (II.26).

Datorită faptului că activitatea antibacteriană a fost testată în apă, care nu este un solvent bun pentru un copolimer hidrofobic cum este stiren-divinilbenzen, se poate presupune că fixarea celulelor bacteriene are loc la început la centrii activi localizați la suprafață și numai după aceea la centrii activi localizați în porii interni ai copolimerului.

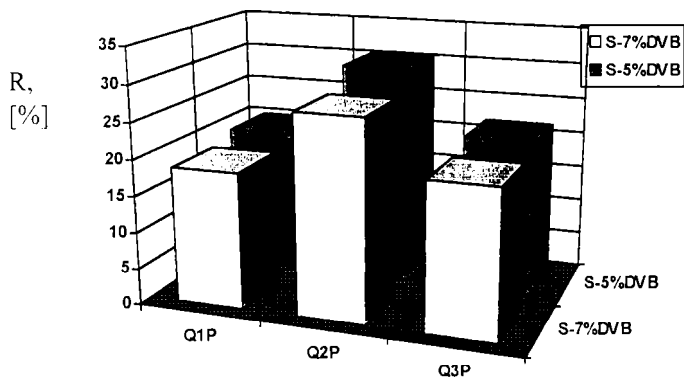


Figura II.26. Influența naturii suportului polimer asupra ratei de reducere în germeni de tip *E. coli*, la un timp de expunere de 6 ore.

unde: Q₁P: R= -C₆H₅; Q₂P: R= -C₄H₉; Q₃P: R= -C₂H₅; (R - radicalii ionului fosfoniu).

În figura (II.26) se poate observa că rata de reducere a germeilor este mai mare în cazul folosirii sărurilor cuaternare de fosfoniu grefate pe suport S-5%DVB și deci au o activitate antibacteriană mai mare față de sărurile cuaternare de fosfoniu grefate pe copolimeri S-7%DVB.

Această comportare poate fi explicată din punct de vedere a proprietăților texturale poroase a copolimerilor de tip "gel" folosiți ca suport. Acești copolimeri nu au o structură poroasă permanentă și ca urmare porozitatea lor este puternic dependentă de solventul folosit și de capacitatea lui de gonflare. Aceste rezultate arată că suportul stiren-5% divinilbenzen cu un grad de reticulare mai mic și deci cu o hidrofobicitate mai mică a matricei polimere prezintă o abilitate mai mare pentru capturarea celulelor bacteriene de tip *E. coli* din apă. În concluzie, activitatea antibacteriană crește cu descreșterea cantității de divinilbenzen din copolimer.

Pentru a putea compara activitatea antibacteriană în funcție de natura radicalilor ionului fosfoniu s-au lucrat cu cantități de săruri cuaternare de fosfoniu grefate pe copolimer stiren-7% divinilbenzen astfel încât să existe același conținut în centri activi de tip fosfoniu (1,98 mmoli grupări de tip fosfoniu).

În figura (II.27) s-a prezentat variația ratei de reducere a germenilor din specia *S. aureus* și *E. coli* funcție de natura radicalilor ionului fosfoniu.

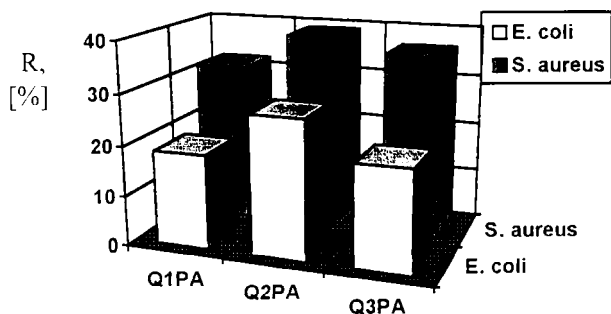


Figura II.27. Influența naturii radicalilor ionului fosfoniu asupra ratei de reducere în germeni de *S. aureus* și *E. coli* la timpul de 6 ore de la expunere.

unde: Q₁P: R= -C₆H₅; Q₂P: R= -C₄H₉; Q₃P: R= -C₂H₅; (R - radicalii ionului fosfoniu). A: sare cuaternară de fosfoniu grefată pe S-7%DVB

Pentru Q₂P.A., care prezintă radicali alifatici de tip butil, s-a obținut cea mai mare rată de reducere a germenilor și de asemenea cea mai mare activitate antibacteriană atât asupra *S.aureus* cât și asupra *E. coli*.

Activitatea antibacteriană crește, în aceeași ordine, funcție de natura radicalilor ionului fosfoniu :-C₆H₅ < -C₂H₅ < -C₄H₉, atât pentru cultura de *S. aureus* cât și pentru cea de *E. coli*.

Astfel, în seria alifatică a radicalului alchil, activitatea antibacteriană crește proporțional cu creșterea hidrofobicității radicalului, în schimb, prezența radicalilor de tip fenil în vecinătatea ionului fosfoniu scade activitatea antibacteriană.

Rata de reducere a germenilor de tip *S. aureus* este mai ridicată în comparație cu cea obținută pentru *E. coli*, figura (II.27), această diferență fiind atribuită structurii diferite a peretelui celulei Gram-pozitive și respectiv Gram-negative. Se știe că peretele celulei bacteriene de *S. aureus* are o structură simplă în comparație cu cea a celulei bacteriene de *E. coli*, rigidă și complexă [265].

Efectul conținutului (în mmoli) de centri activi de tip fosfoniu asupra activității antibacteriene

În figura (II.28) s-a prezentat variația ratei de reducere a germenilor de tip *S. aureus* cu creșterea conținutului (mmoli) de centri de tip fosfoniu pentru sarea cuaternară de tributilfosfoniu grefată pe stiren-7% divinilbenzen ($Q_2P.A$).

La un conținut de 3,78 mmoli fosfoniu ($Q_2P.A$) s-a obținut o rată de reducere a germenilor de *S. aureus* de 40,23 %. Acest rezultat indică rolul important pe care conținutul în ioni de fosfoniu grefați la suportul polimer îl are pentru capturarea bacteriilor de *S. aureus* din apă.

Se presupune că celulele bacteriene de tip *S. aureus* aderă la copolimerii stiren-7% divinilbenzen funcționalizați cu grupări cuaternare de fosfoniu prin interacțiuni de tip electrostatic [266, 267]. Această afirmație se bazează pe faptul că rata de reducere a germenilor de *S. aureus* crește, deci și activitatea antibacteriană crește proporțional cu conținutul în grupări de tip fosfoniu, vezi figura (II.28).

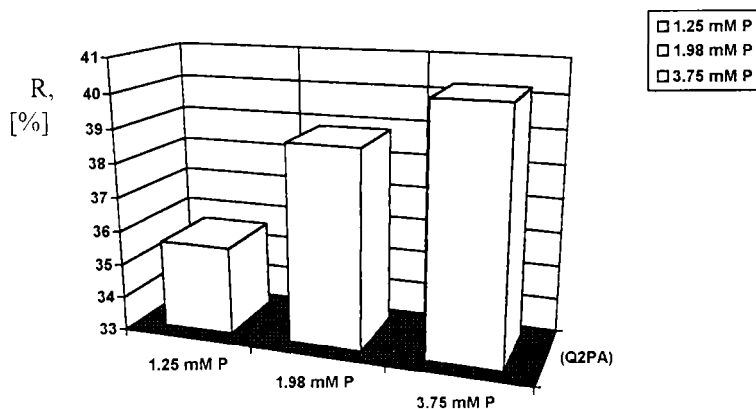


Figura II.28. Variația conținutului în ioni fosfoniu asupra ratei de reducere a germenilor de *S. aureus*, la timpul de 6 ore de la expunere.

Interacțiunile electrostatice dintre sarcina pozitivă a ionilor fosfoniu, grefați pe copolimeri S-DVB și speciile încărcate negativ din membrana citoplasmatică a celulei bacteriene joacă un rol important în adsorbția lor pe membrană și ca urmare duc la oprirea multiplicării celulelor bacteriene de *S. aureus*.

S-a investigat stabilitatea hidrolitică a sărurilor cuaternare de fosfoniu grefate pe S-7%DVB ($Q_1P.A-Q_3P.A$), [268, 269], probele au fost agitate în apă sterilizată timp de 48 ore și după filtrarea materialului insolubil, la soluția rămasă s-a adăugat 1 ml de cultură bacteriană de *S. aureus* (10^8 celule/ml). S-a stabilit numărul de unități formatoare de colonii (UFC) prin metoda culturii în plăci, vezi capitolul (III.4.1) și nu s-a constatat nici o descreștere în numărul de celule vii. Acest lucru a demonstrat că nu

s-a realizat nici o desprindere a grupărilor cuaternare de fosfoniu, acestea fiind legate stabil hidrolitic.

Sărurile cuaternare de fosfoniu grefate pe copolimer S-DVB prezintă o serie de avantaje față de cele solubile:

- pot fi separate ușor din mediul de cultură bacteriană;
- pot fi folosite în cicluri repetate [268,269], păstrându-și activitatea fără contaminarea substratului și fără să necesite procedee de condiționare complicate (fiind necesară numai o sterilizare la 100 °C timp de 24 ore).

II.6.2. Studiul activității antibacteriene a sărurilor cuaternare de fosfoniu grefate la capetele terminale ale unui lanț de tip polioxiptilen

Activitatea antibacteriană a sărurilor cuaternare de fosfoniu polimerice, (P_1C - P_3C), vezi tabelul (III.4.6), asupra germenilor Gram-pozitivi și respecti Gram-negativi a fost determinată prin metoda diluțiilor în medii lichide [263], vezi capitolul (III.4.2). Din rezultatele experimentale prezentate în tabelul (II.6.4) și în figura (II.29) s-a putut concluziona faptul că sărurile cuaternare de trifenilfosfoniu- (P_1C); trietilfosfoniu- (P_2C) și tributilfosfoniu- (P_3C) grefate la capetele unui lanț de tip polioxiptilen prezintă atât activitate bacteriostatică cât și bactericidă față de culturile bacteriene de: *Staphylococcus aureus* și *Escherichia coli*.

Tabelul II.6.4. Concentrațiile minime inhibante (CMI) și bactericide (CMB) pentru sărurile cuaternare de fosfoniu grefate la capetele terminale a unui lanț de tip polioxiptilen asupra speciilor de: *S. aureus* și *E. coli*.

Specie bacteriană	Produs testat	CMI		CMB	
		μg / ml	μmoli(grupări P^+) / ml	μg / ml	μmoli(grupări P^+) / ml
<i>S. aureus</i>	P_1C	375	0,165	1500	0,663
	P_2C	85	0,066	340	0,265
	P_3C	260	0,088	975	0,332
<i>E. coli</i>	P_1C	600	0,265	3000	1,330
	P_2C	850	0,663	1700	1,330
	P_3C	390	0,133	1950	0,663

unde: P_1C : R= $-C_6H_5$; $G_M = 0,44$ mmoli grupări fosfoniu/ gram copolimer.

P_2C : R= $-C_2H_5$; $G_M = 0,78$ mmoli grupări fosfoniu/ gram copolimer.

P_3C : R= $-C_4H_9$; $G_M = 0,34$ mmoli grupări fosfoniu/ gram copolimer.

(R - radicalii ionului fosfoniu; G_M - gradul de modificare chimică).

De asemenea, s-a pus în evidență, vezi figura (II.29), ordinea creșterii efectului bacteriostatic al sărurilor cuaternare de fosfoniu polimerice ($P_1C - P_2C$) împotriva germenilor de *S. aureus* (a) și de *E. coli* (b), astfel:

(a) $P_1C < P_3C < P_2C$; (b) $P_2C < P_1C < P_3C$

și respectiv, ordinea creșterii efectului bactericid al sărurilor cuaternare de fosfoniu legate la capetele unui lanț de tip polioxiptilen ($P_1C - P_3C$) împotriva *S. aureus* (c) și *E. coli* (d), ca fiind:

(c) $P_1C < P_3C < P_2C$; (d) $P_2C \leq P_1C < P_3C$.

Activitatea antibacteriană a produselor ($P_1C - P_3C$) împotriva culturilor bacteriene de tip *S. aureus* și *E. coli* s-a studiat ținând cont de următorii factori: natura suportului polimer, natura radicalilor ionului fosfoniu și concentrația în centri fosfoniu activi biologic.

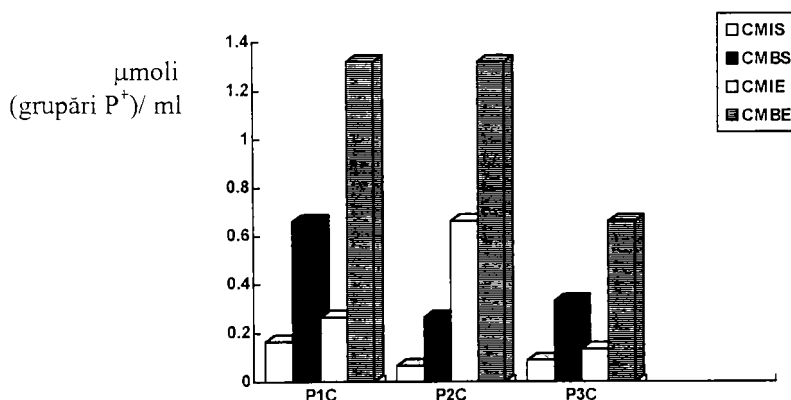


Figura II.29. Concentrațiile minime inhibante (CMI) și respectiv, bactericide (CMB) pentru sărurile cuaternare de fosfoniu polimerice ($P_1C - P_3C$) împotriva *S. aureus* și *E. coli*.

unde: P_1C : R = $-C_6H_5$; P_2C : R = $-C_2H_5$; P_3C : R = $-C_4H_9$; (R - radicalii ionului fosfoniu).

Efectul naturii suportului polimer asupra activității antibacteriene

Lanțul de tip polioxiptilen reprezintă porțiunea hidrofilă, în timp ce, radicalii fenil, butil și etil legați la ionul de tip fosfoniu reprezintă porțiunea hidrofobă a compuşilor: P_1C , P_2C și P_3C .

Natura hidrofilă a produselor ($P_1C - P_3C$), conferă sărurilor cuaternare de fosfoniu polimerice solubilitate în mediul de cultură, spre deosebire de sărurile cuaternare de fosfoniu ($Q_1P.A - Q_3P.A$ și $Q_1P.B - Q_3P.B$) grefate pe suport stiren - divinilbenzen, permițând determinarea prin metoda diluțiilor în medii lichide, (vezi

capitolul (III.4.2)), atât a concentrațiilor minime inhibante (CMI), cât și a concentrațiilor minime bactericide (CMB), vezi figura (II.29).

Acest raport dintre partea hidrofilă și hidrofobă a sărurilor cuaternare de fosfoniu grefate la capetele terminale a unui lanț de tip polioxietilen, poate să contribuie la fixarea celulelor bacteriene [205] la centrii activi de tip fosfoniu, dar nu este un factor major. Interacțiunea electrostatică între sarcina pozitivă a ionilor fosfoniu și încărcarea negativă a suprafeței bacteriene [205] joacă un rol principal în adsorbția celulelor.

Efectul concentrației în centrii de tip fosfoniu asupra activității antibacteriene

Concentrația în grupări de tip fosfoniu joacă un rol important asupra efectului de stagnare a multiplicării celulelor bacteriene de tip *S. aureus* și *E. coli*, iar creșterea concentrației în ioni fosfoniu conferă produselor un efect bactericid împotriva acestor germeni, vezi figura (II.29).

Efectul naturii radicalilor ionului fosfoniu asupra activității antibacteriene

Atât în figura (II.30), cât și în figura (II.31) se poate observa că pentru sărurile cuaternare de fosfoniu ($P_1C - P_3C$) polimere acțiunea antibacteriană față de *S. aureus* și *E. coli* variază în funcție de natura radicalilor.

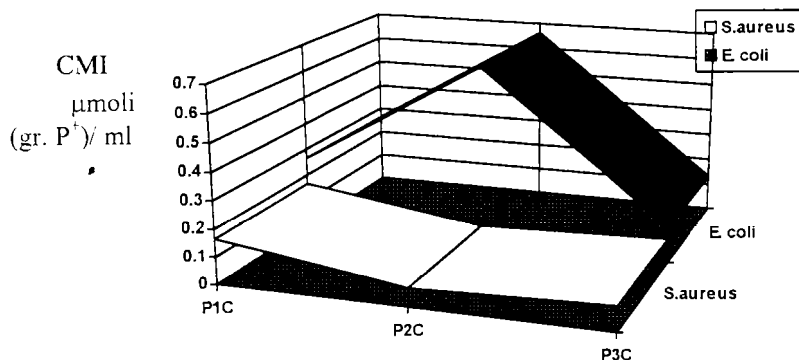


Figura II.30. Influența naturii radicalilor ionului de tip fosfoniu, din produsele ($P_1C - P_3C$), asupra activității antibacteriene, funcție de CMI la culturile de *S. aureus* și *E. coli*.

unde: P_1C : R = $-C_6H_5$; P_2C : R = $-C_2H_5$; P_3C : R = $-C_4H_9$; (R - radicalii ionului fosfoniu).

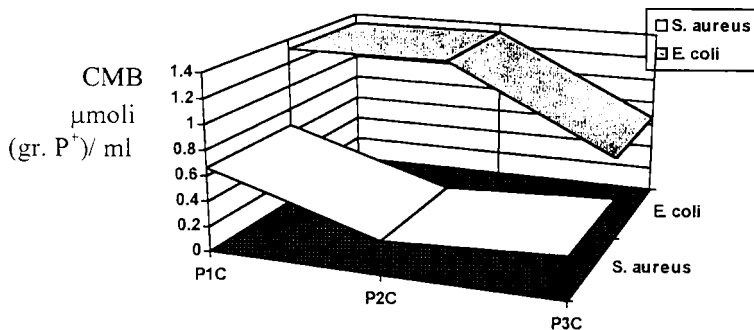


Figura II.31. Influența naturii radicalilor ionului de tip fosfoniu, din produsele (P₁C -P₃C), asupra activității antibacteriene, funcție de CMB la culturile de *S. aureus* și *E. coli*.

unde: P₁C: R= -C₆H₅; P₂C: R= -C₂H₅; P₃C: R= -C₄H₉; (R - radicalii ionului fosfoniu).

S-a constatat că produsul P₂C, cu radicali de tip etil, prezintă o întinsă acțiune bacteriostatică și bactericidă față de *S. aureus*, valorile CMI și CMB fiind cele mai mici. Pentru același produs P₂C, acțiunea bacteriostatică și bactericidă asupra *E. coli* se manifestă invers și respectiv, valorile CMI și CMB sunt mai mari: 0,663 μmoli (grupări fosfoniu) / ml și 1,33 μmoli (grupări fosfoniu) / ml.

Produsul P₃C, cu radicali de tip butil, prezintă acțiune bacteriostatică și bactericidă, valorile CMI și CMB fiind de 0,133 μmoli (grupări fosfoniu) / ml și 0,663 μmoli (grupări fosfoniu) / ml. Prezența radicalilor de tip fenil în vecinătatea ionului de fosfoniu scade atât activitatea bacteriostatică cât și bactericidă.

Modul de acțiune al bacteriilor Gram-pozitive și Gram-negative la interacțiunea cu produsele de tip sare cuaternară de fosfoniu legată la capetele unui lanț de tip polioxietilen

Diferențele care apar în comportarea produselor P₁C -P₃C, ca și agenți antibacterieni policationici asupra culturilor bacteriene de *S. aureus* și *E. coli*, vezi figurile (II.30) și (II.31), sunt atribuite structurii diferite a peretelui celulei G-pozitive față de cea G-negativă [265].

Peretele bacteriilor G-pozitive este mai simplu și are o structură relativ omogenă, densă și compactă. În exteriorul membranei citoplasmatică există un strat

rigid de peptidoglican, care este compus dintr-o rețea plină cu pori, care permit moleculelor străine să pătrundă în celulă fără dificultate.

Pe de altă parte, bacteriile G-negative prezintă un strat subțire de peptidoglican înconjurat de o membrană externă cu o structură similară cu cea a membranei citoplasmice și care este alcătuit în principal din: lipopolizaharide, fosfolipide, proteine etc. Din cauza structurii bistratificate, membrana externă a stratului de peptidoglican, este ca o barieră împotriva moleculelor străine cu masă moleculară mare [265]. Această structură complicată a peretelui bacteriilor G-negative explică de ce la interacțiunea cu produsele polimere ($P_1C - P_3C$) este necesară o concentrație mai mare în grupări active de tip fosfoniu (vezi figurile (II.30) și (II.31)) față de cazul în care aceleași produse interacționează cu bacteriile G-pozitive.

Acțiunea bactericidă a sărurilor cuaternare de fosfoniu ($P_1C - P_3C$) polimere se explică pe baza apariției unor interacțiuni electrostatice între centrele cation-actieve și speciile încărcate negativ prezente în membrana citoplasmatică (astfel ca: fosfolipide și lipoproteine), care conduc la adsorbția lor pe membrană și la ruperea membranei. După această etapă esențială, ruperea membranei citoplasmice, urmează scurgerea constituenților citoplasmatici și moartea celulei bacteriene.

II.6.3. Studiul activității antibacteriene a sărurilor cuaternare de amoniu și fosfoniu simple și mixte grefate pe copolimeri de tip “gel” stiren- 7% divinilbenzen asupra *Stafilococcus aureus*

Activitatea antibacteriană a sărurilor cuaternare de amoniu și fosfoniu, simple și mixte, grefate pe copolimeri de tip “gel” S -7%DVB față de bacteriile Gram-pozitive din specia *S. aureus* s-a determinat prin metoda culturilor în plăci [263], iar modul de lucru este similar cu cel prezentat la capitolul (III.4.1) pentru sărurile cuaternare de fosfoniu grefate pe suport polimeric.

S-au luat în lucru pentru produsele $Q_1A - Q_7A$ cantitățile prezentate în tabelul (III.4.7) iar pentru produsele: $R_1Q_1A, R_7Q_7A, R_8Q_8A, R_{14}Q_7A$, cantitățile prezentate în tabelul (III.4.8), vezi capitolul (III.4.3).

Rezultatele experimentale, prezentate în tabelele (II.6.5) și (II.6.6), confirmă faptul că sărurile cuaternare de amoniu simple și de amoniu și fosfoniu mixte grefate pe suport S -7% DVB prezintă activitate antibacteriană față de *S. aureus*.

Se poate urmări cum variază $\log(UFC)$, în tabelele (II.6.5) și (II.6.6), cu timpul de expunere, până la 6 ore. Se constată că există o similitudine cu variația observată pentru sărurile cuaternare de fosfoniu, vezi tabelul (II.6.1) și figura (II.23).

Tabelul II.6.5. Numărul de unități formatoare de colonii și rata de reducere a germeilor funcție de timpul de expunere a sărurilor cuaternare de amoniu grefate pe S -7% DVB față de *S. aureus*

Produs testat ^a	timp, [h]	0	1	2	3	4	5	6
Q ₁ A	log(UFC)	8,40	7,01	6,60	6,37	6,01	5,94	5,84
	R, [%]	0	16,55	21,43	24,17	28,45	29,29	30,48
Q ₂ A	log(UFC)	8,40	7,21	6,90	6,62	6,45	6,19	6,09
	R, [%]	0	14,17	17,86	21,19	23,21	26,31	27,50
Q ₃ A	log(UFC)	8,40	7,19	6,91	6,75	6,37	6,21	6,15
	R, [%]	0	14,40	17,74	19,64	24,16	26,07	26,79
Q ₄ A	log(UFC)	8,40	7,14	6,93	6,81	6,41	6,15	6,01
	R, [%]	0	15	17,50	18,93	23,69	26,78	28,45
Q ₅ A	log(UFC)	8,40	7,11	6,98	6,75	6,20	6,03	5,99
	R, [%]	0	15,36	16,90	19,64	26,19	28,21	28,69
Q ₆ A	log(UFC)	8,40	7,08	6,93	6,64	6,17	6,07	5,94
	R, [%]	0	15,71	17,50	20,95	26,55	27,74	29,29
Q ₇ A	log(UFC)	8,40	6,99	6,77	6,47	6,05	6,98	5,87
	R, [%]	0	16,79	19,40	22,97	27,98	16,90	30,12

^a Q₁A: R₃ = -(C₄H₉)₃; Q₂A: R₃ = -(C₆H₁₃)₃; Q₃A: R₃ = -(C₈H₁₇)₃; Q₄A: R₃ = (CH₃)₂, -C₆H₅;
 Q₅A: R₃ = -(C₂H₅)₂, -C₆H₅; Q₆A: R₃ = -(CH₂C₆H₅)₃; Q₇A: R₃ = -(C₂H₅OH)₂, -C₁₃H₂₇.
 (R = radicalii ionului amoniu).

Tabelul II.6.6. Numărul de unități formatoare de colonii și rata de reducere a germeilor funcție de timpul de expunere a sărurilor cuaternare de amoniu și fosfoniu mixte grefate pe S- 7% DVB față de *S. aureus*.

Produs testat ^a	timp, [h]	0	1	2	3	4	5	6
R ₁ Q ₁ A	log(UFC)	8,40	6,79	5,98	5,64	5,45	5,04	4,98
	R, [%]	0	19,16	28,76	32,86	35,17	39,91	40,72
R ₇ Q ₇ A	log(UFC)	8,40	6,88	6,15	5,89	5,62	5,34	5,28
	R, [%]	0	18,05	26,74	29,90	33,11	36,41	37,14
R ₈ Q ₁ A	log(UFC)	8,40	6,82	6,19	5,73	5,44	5,03	4,88
	R, [%]	0	18,85	26,34	31,78	35,21	40,17	41,92
R ₁₄ Q ₇ A	log(UFC)	8,40	6,72	6,28	6,07	5,55	5,23	5,13
	R, [%]	0	20,03	25,14	27,72	33,97	37,72	38,95

^a R₁Q₁A: R₃ = -(C₄H₉)₃, R'₃ = -(C₆H₅)₃; R₇Q₇A: R₃ = -(C₂H₅OH)₂, -C₆H₅, R'₃ = -(C₆H₅)₃;
 R₈Q₁A: R₃ = -(C₄H₉)₃, R'₃ = -(C₂H₅)₃; R₁₄Q₇A: R₃ = -(C₂H₅OH)₂, R'₃ = -(C₂H₅)₃.
 (R = radicalii ionului amoniu, R' = radicalii ionului fosfoniu).

Pentru a putea compara activitatea antibacteriană a sărurilor cuaternare de amoniu grefate pe S -7% DVB, în funcție de natura radicalilor ionului amoniu și pentru a putea compara activitatea antibacteriană cu cea a sărurilor cuaternare de fosfoniu și cu sărurile mixte (R_1Q_1A , R_7Q_7A , R_8Q_1A , $R_{14}Q_7A$) s-a lucrat cu cantități de săruri cuaternare astfel încât să existe același conținut în centri activi de tip "oniu" (1,98 mmoli grupări cuaternare de tip "oniu"), vezi tabelele (III.4.7) și (III.4.8).

În figura (II.32) s-a prezentat variația ratei de reducere a germeilor din specia *S. aureus* funcție de natura radicalilor ionului amoniu.

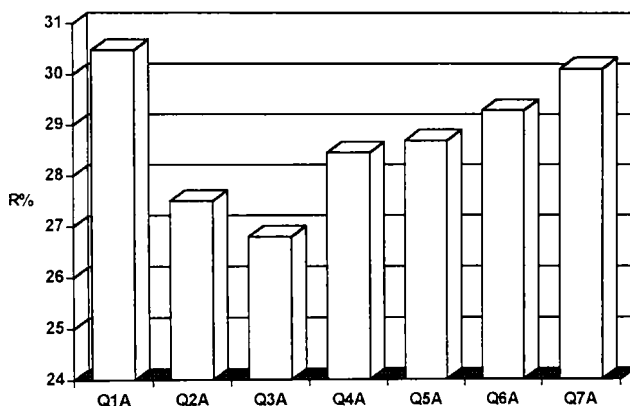
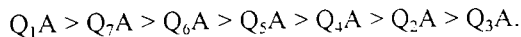


Figura II.32 Influența naturii radicalilor ionului amoniu asupra ratei de reducere în germeni de *S. aureus*, la timpul de 6 ore de la expunere.

unde: Q_1A : $R_3 = -(C_4H_9)_3$; Q_2A : $R_3 = -(C_6H_{13})_3$; Q_3A : $R_3 = -(C_8H_{17})_3$; Q_4A : $R_3 = (CH_3)_2, -C_6H_5$;
 Q_5A : $R_3 = -(C_2H_5)_2, -C_6H_5$; Q_6A : $R_3 = -(CH_2C_6H_5)_3$; Q_7A : $R_3 = -(C_2H_5OH)_2, -C_{13}H_{27}$.
(R = radicalii ionului amoniu).

Activitatea antibacteriană scade pentru sărurile cuaternare de amoniu grefate pe copolimeri funcție de natura radicalilor ionului amoniu, în ordinea:



Pentru produsul Q_1A , care prezintă radicali alifatici de tip butil, s-a obținut cea mai mare rată de reducere în germeni și cea mai mare activitate antibacteriană față de *S. aureus*. Prezența radicalilor benzil legați covalent la amoniu, conferă produsului Q_6A activitate antibacteriană asupra *S. aureus*, mărită față de cea a produselor Q_4A și Q_5A , care prezintă radicali etil și metil alături de cei fenil, vezi figura (II.32).

Produsul Q₇A prezintă rata de reducere în germeni foarte apropiată de cea obținută pentru Q₁A, figurile (II.32) și (II.33). Aceasta se explică prin prezența a doi radicali etil cu grupări hidroxil terminale care conferă produsului o hidrofilicitate mai mare în mediu de cultură, și a unui lanț hidrocarbonat lung (C₁₃H₂₇), care permite mai ușor stabilirea interacțiunilor electrostatice între sarcina pozitivă a ionului amoniu și speciile încărcate negativ din membrana citoplasmatică a celulei bacteriene.

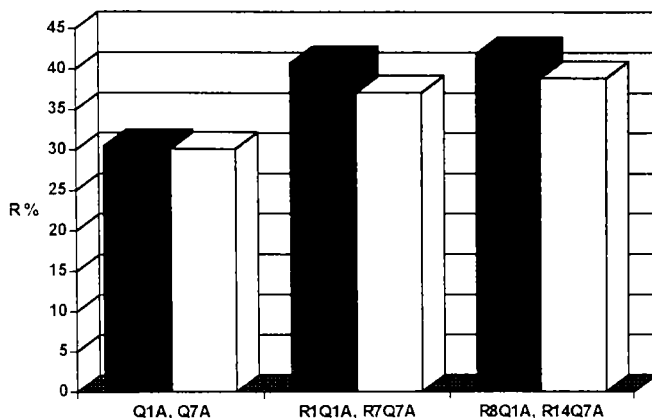


Figura II.33. Influența naturii radicalilor ionului de tip “oniu” din sărurile cuaternare simple și mixte de amoniu și fosfoniu asupra ratei de reducere în germeni de *S. aureus*, la timpul de 6 ore de la expunere.

unde: Q₁A: R₃ = -(C₄H₉)₃; Q₇A: R₃ = -(C₂H₅OH)₂, -C₁₃H₂₇; R₁Q₁A: R₃ = -(C₄H₉)₃, R'₃ = -(C₆H₅)₃;
R₇Q₇A: R₃ = -(C₂H₅OH)₂, -C₆H₅, R'₃ = -(C₆H₅)₃; R₈Q₁A: R₃ = -(C₄H₉)₃, R'₃ = -(C₂H₅)₃;
R₁₄Q₇A: R₃ = -(C₂H₅OH)₂, R'₃ = -(C₂H₅)₃.
(R = radicalii ionului amoniu, R' = radicalii ionului fosfoniu).

Comparând influența naturii radicalilor ionului amoniu, din seria sărurilor cuaternare simple și mixte grefate pe S -7% DVB, figura (II.33), asupra ratei de reducere în germeni de *S. aureus*, s-a constatat că prezența radicalilor butil legați la amoniu este benefică. Cele mai ridicate valori ale ratei de reducere în germeni de *S. aureus* și respectiv ale activității antibacteriene s-au obținut pentru sărurile mixte, R₁Q₁A și R₈Q₁A, la fosfoniu fiind legați covalent radicalii fenil și etil, figura (II.33).

Deci, prezența ionului fosfoniu în vecinătatea celui de amoniu, pe un suport comun, conferă produsului activitate antibacteriană mai mare, decât în cazul sărurilor cuaternare de amoniu și fosfoniu, simple, figura (II.34).

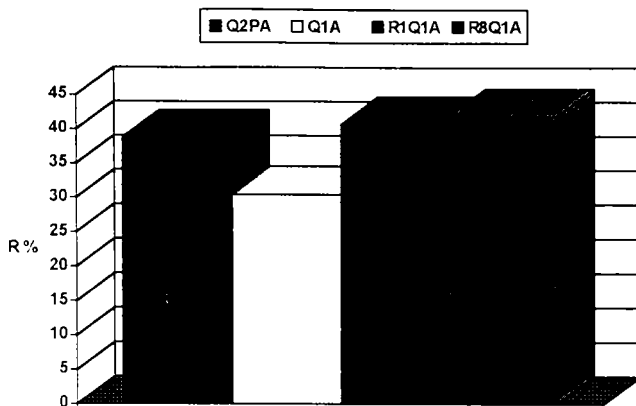


Figura II.34. Influența naturii ionului “oniu” din sărurile cuaternare, simple și mixte, de amoniu și fosfoniu asupra ratei de reducere în germeni din specia *S. aureus*, la un timp de expunere de 6 ore.

unde Q₂P.A: “oniu” - grupare de fosfoniu; Q₁A: “oniu” - grupare de amoniu;
 R₁Q₁A, R₈Q₁A: “oniu” - grupare de amoniu și respectiv, fosfoniu.

Pe baza datelor prezentate atât în tabelul (II.6.1), cât și în tabelul (II.6.5) putem afirma că sărurile cuaternare de fosfoniu grefate pe S- 7% DVB sunt agenți antibacterieni policationici mai buni, asupra *S. aureus*, față de sărurile cuaternare de amoniu grefate pe S- 7% DVB.

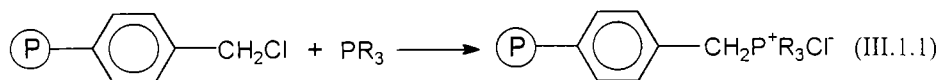
III. SECȚIUNE EXPERIMENTALĂ

III.1. METODE DE FUNCȚIONALIZARE PRIN REACȚII POLIMER-ANALOGE

III.1.1. Sinteza sărurilor cuaternare de amoniu și fosfoniu, simple și mixte, grefate pe copolimeri

III.1.1.1. Reacția fosfinelor terțiare cu grupele clorometil grefate la copolimerii stiren-divinilbenzen de tip "gel"

Sinteza sărurilor cuaternare de trifenilfosfoniu, trietilfosfoniu și tributilfosfoniu grefate pe stiren-divinilbenzen de tip "gel" s-a realizat pe baza reacției de cuaternizare polimer-analogă de tipul (III.1.1):



unde: P = copolimer stiren-divinilbenzen,
 $\text{R} = -\text{C}_2\text{H}_5$; $-\text{C}_4\text{H}_9$; $-\text{C}_6\text{H}_5$.

III.1.1.1.1. Materiale

Trifenilfosfină (Merck, p.a.), trietilfosfină (Aldrich, 68% în izopropanol, $d^{20} = 0,800 \text{ g/cm}^3$), tributilfosfină (Fluka, 85%, $d^{20} = 0,822 \text{ g/cm}^3$), N,N-dimetilformamidă anhidră (Carlo Erba, p.a.), 1,4-dioxan anhidru (Aldrich, p.a.), hexametilfosforamidă (Merck, p.a.), alcool etilic (Reactivul, p.a.), eter etilic (Reactivul, p.a.), clorură de metilen (Reactivul, p.a.) și copolimer stiren-divinilbenzen clorometilat (din producția de serie a Combinatului Chimic Vectoria, grad de reticulare 7% - divinilbenzen (A) - suprafața specifică $30 \text{ m}^2/\text{gram}$, volumul porilor $0,45 \text{ cm}^3/\text{gram}$, raza medie a porilor 170 \AA și conținutul inițial de clor 17,86% și respectiv (B) - suprafața specifică $19,09 \text{ m}^2/\text{gram}$, volumul porilor $0,163 \text{ cm}^3/\text{gram}$, raza medie a porilor 171 \AA și conținutul inițial de clor 15,30%).

III.1.1.1.2. Desfășurarea reacției de cuaternizare polimer-analogă

Într-un balon de 250 ml, cu 4 gături (prevăzut cu: agitator cu KPG, refrigerent ascendent, termometru, barbotare de azot) s-au introdus 50 ml solvent și 5 grame copolimer (A) - 25,2 mmoli Cl și respectiv (B) - 21,6 mmoli Cl și s-au ținut sub

agitare timp de 2 ore, la temperatura camerei pentru solvatare / gonflare. Condițiile de reacție sunt prezentate în tabelul (III.1.1).

Cantitatea necesară de trifenilfosfină dizolvată în 100 ml solvent a fost adăugată în picături într-un interval de 30 minute, iar cantitățile necesare de trietilfosfină, tributilfosfină s-au adăugat în picături peste solventul din balonul de reacție (volumul fiind completat la 150 ml, cu solvent) într-un interval de 30 minute.

Introducerea fosfinei în balonul de reacție s-a făcut sub atmosferă de azot, amestecul de reacție s-a menținut sub agitare timp de 72 ore la temperaturi diferite în funcție de solventul utilizat. După răcire, perlele de copolimer au fost separate prin filtrare și au fost spălate cu alcool etilic (3 x 20 ml), clorură de metilen (3 x 20 ml) și eter etilic (3 x 20 ml).

Copolimerul funcționalizat a fost uscat într-o etuvă de vid (tip SPT200, Polonia) la 50°C timp de 24 ore și presiune remanentă de 2 kPa.

Tabelul III.1.1. Condițiile de desfășurare a reacțiilor polimer-analoge a fosfinelor terțiare cu copolimerii S - DVB.

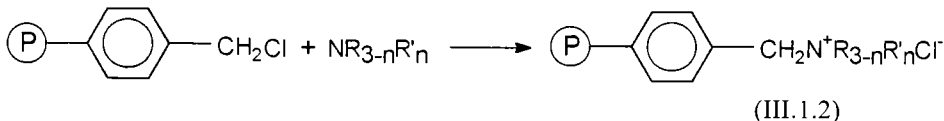
Nr. sinteză	Cod ^a produs	PR ₃	Raport molar Cl : P	Condiții de reacție		
				Solvent ^b	Temp. (°C)	Timp (h)
S ₁	Q ₁ P.A	P(C ₆ H ₅) ₃	1 : 1,5	N,N-DMF	110	72
S ₂	Q ₁ P.B	P(C ₆ H ₅) ₃	1 : 1,5	N,N-DMF	110	72
S ₃	Q ₁ P.A	P(C ₆ H ₅) ₃	1 : 1,5	1,4-DO	102	72
S ₄	Q ₁ P.B	P(C ₆ H ₅) ₃	1 : 1,5	1,4-DO	102	72
S ₅	Q ₁ P.A	P(C ₆ H ₅) ₃	1 : 1,5	HMPA	110	72
S ₆	Q ₁ P.B	P(C ₆ H ₅) ₃	1 : 1,5	HMPA	110	72
S ₇	Q ₂ P.A	P(C ₄ H ₉) ₃	1 : 1,5	N,N-DMF	110	72
S ₈	Q ₂ P.B	P(C ₄ H ₉) ₃	1 : 1,5	N,N-DMF	110	72
S ₉	Q ₂ P.A	P(C ₄ H ₉) ₃	1 : 1,5	1,4-DO	102	72
S ₁₀	Q ₂ P.A	P(C ₄ H ₉) ₃	1 : 1,5	HMPA	110	72
S ₁₁	Q ₃ P.A	P(C ₂ H ₅) ₃	1 : 1,5	N,N-DMF	110	72
S ₁₂	Q ₃ P.A	P(C ₂ H ₅) ₃	1 : 1,5	N,N-DMF	110	72
S ₁₃	Q ₃ P.A	P(C ₂ H ₅) ₃	1 : 1,5	1,4-DO	102	72
S ₁₄	Q ₃ P.A	P(C ₂ H ₅) ₃	1 : 1,5	HMPA	110	72

^a. A - copolimer stiren- 7% divinilbenzen. B- copolimer stiren 5% divinilbenzen.

^b. N,N-dimetilformamidă; 1,4-dioxan; hexametilfosforamidă.

III.1.1.2. Reacția aminelor terțiare cu copolimerii clorometilați stiren-divinilbenzen de tip "gel"

Sinteza unor săruri cuaternare de amoniu grefate pe copolimer stiren-7% divinilbenzen clorometilați s-a realizat conform reacției de mai jos:



unde:

P = copolimer stiren - 7 % divinilbenzen clormetilat,

$n = 0 ; 2$

$\text{R} = -\text{C}_4\text{H}_9 ; -\text{C}_6\text{H}_{13} ; -\text{C}_8\text{H}_{17} ; -\text{C}_6\text{H}_5 ; -\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 ; -\text{C}_{13}\text{H}_{27} .$

$\text{R}' = -\text{CH}_3 ; -\text{C}_2\text{H}_5 ; -\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} .$

III.1.1.2.1. Materiale

Tributilamină (Merck, p.a.), trihexilamină (Merck, p.a.), trioctilamină (Merck, p.a.), dimetilamină (Merck, p.a.), dietilamină (Merck, p.a.), tribenzilamină (Merck, p.a.), tridecildietanolamină (Merck, p.a.), alcool etilic (Reactivul, p.a.), 1,4-dioxan anhidru (Aldrich, p.a.), alcool metilic (Reactivul, p.a.), eter etilic (Reactivul, p.a.) și copolimer stiren-divinilbenzen clorometilat (grad de reticulare 7% divinilbenzen; suprafața specifică 30 m²/ gram, volumul porilor 0,45 cm³/ gram, raza medie a porilor 170 Å și conținutul inițial de clor 17,86%).

III.1.1.2.2. Modul de desfășurare a reacției de cuaternizare polimer-analogă cu obținerea de săruri cuaternare de amoniu grefate pe suport macromolecular

Într-un balon de 250 ml cu trei găuri prevăzută cu : agitator cu KPG, refrigerent ascendent și termometru, s-au introdus 150 ml solvent și 10 grame copolimer clormetilat stiren- 7% divinilbenzen (50,4 mmoli Cl) și s-au menținut sub agitare timp de 1 oră la temperatura camerei pentru gonflarea granulelor de copolimer. Condițiile de desfășurare a reacțiilor sunt prezentate în tabelul (III.1.2).

Cantitățile necesare de amine terțiare au fost adăugate în picături într-un interval de 30 minute.

După expirarea timpului acordat perfectării reacției polimer-analoge, granulele de polimer au fost separate prin filtrare și s-au spălat cu alcool metilic (3 x 20 ml), alcool etilic (3 x 20 ml) și eter etilic (3 x 20 ml) și s-au uscat sub vid la 50 °C timp de 24 ore și presiune remanentă de 2 kPa.

Tabelul III.1.2. Condițiile de desfășurare a reacțiilor polimer-analoge a copolimerilor stiren- 7% divinilbenzen cu aminele terțiare.

Nr. sint.	Cod prod.	NR _{3-n} R' _n	Raport molar Cl : N	Condiții de reacție		
				Solvent	Temp. (°C)	Timp (h)
S ₁	Q ₁ A	N(C ₄ H ₉) ₃	1: 1,37	Etanol	78	48
S ₂	Q ₂ A	N(C ₆ H ₁₃) ₃	1: 1,37	Etanol	78	48
S ₃	Q ₃ A	N(C ₈ H ₁₇) ₃	1: 1,37	Etanol	78	48
S ₄	Q ₄ A	C ₆ H ₅ N(CH ₃) ₂	1: 1,37	Etanol	78	48
S ₅	Q ₅ A	C ₆ H ₅ N(C ₂ H ₅) ₂	1: 1,37	Etanol	78	48
S ₆	Q ₆ A	N(C ₆ H ₅ CH ₂) ₃	1: 1,37	Etanol	78	48
S ₇	Q ₇ A	C ₁₃ H ₂₇ N(C ₂ H ₄ OH) ₂	1: 1,37	Etanol	78	48
S ₈	Q ₂ A	N(C ₆ H ₁₃) ₃	1: 1,37	Etanol	78	12
S ₉	Q ₂ A	N(C ₆ H ₁₃) ₃	1: 1,37	Etanol	78	24
S ₁₀	Q ₂ A	N(C ₆ H ₁₃) ₃	1: 1,37	1,4-Dioxan	100-102	24
S ₁₁	Q ₄ A	C ₆ H ₅ N(CH ₃) ₂	1: 1,37	Etanol	78	24
S ₁₂	Q ₄ A	C ₆ H ₅ N(CH ₃) ₂	1 : 2	Etanol	78	24
S ₁₃	Q ₄ A	C ₆ H ₅ N(CH ₃) ₂	1: 1,37	1,4-Dioxan	100-102	24
S ₁₄	Q ₄ A	C ₆ H ₅ N(CH ₃) ₂	1: 1,37	Etanol	78	12
S ₁₅	Q ₅ A	C ₆ H ₅ N(C ₂ H ₅) ₂	1: 1,37	Etanol	camerei	24

III.1.1.2.3. Studiu preliminar de optimizare pentru reacția de cuaternizare polimer-analogă, cu obținerea de săruri cuaternare de amoniu grefate pe suport macromolecular

Din rezultatele obținute la sintezele S₈ - S₁₅, efectuate și prezentate în tabelul (III.1.2), s-a urmărit optimizarea reacției de cuaternizare polimer-analoge.

Gradele de funcționizare și randamentele pentru sintezele S₈ - S₁₅ s-au determinat pe baza conținutului de azot în copolimerul funcționizat, vezi capitolul (II.2.1.2) și respectiv tabelul (II.2.5). Atât randamentele cât și gradele de funcționizare s-au discutat funcție de parametrii următori:

- timpul de lucru;
- tipul de solvent.

Influența timpului de lucru asupra randamentelor de cuaternizare polimer-analoge și a gradelor de funcționizare

S-a urmărit variația randamentelor de funcționizare cu grupări cuaternare de amoniu atât pentru produsul Q₂A cât și pentru Q₄A, vezi sintezele: S₂, S₄, S₈, S₉, S₁₁, S₁₄, în funcție de timpul de lucru, figura (III.1).

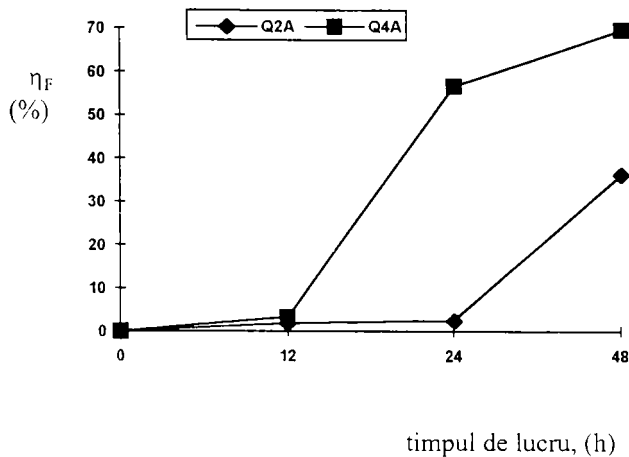


Figura III.1. Influența timpului de lucru asupra randamentului de funcționalizare, la obținerea copolimerilor cu grupări cuaternare de amoniu.

unde: Q₂A: R = -C₆H₁₃; Q₄A: R = -C₆H₅ și -CH₃; (R - radicalii ionului amoniu).
A: copolimer S- 7% DVB.

Se poate concluziona, conform figurii (III.1), că un timp suficient de lucru este cel de 48 de ore.

În figura (III.2.) se poate urmări cum variază gradele de funcționalizare funcție de timpul de lucru.

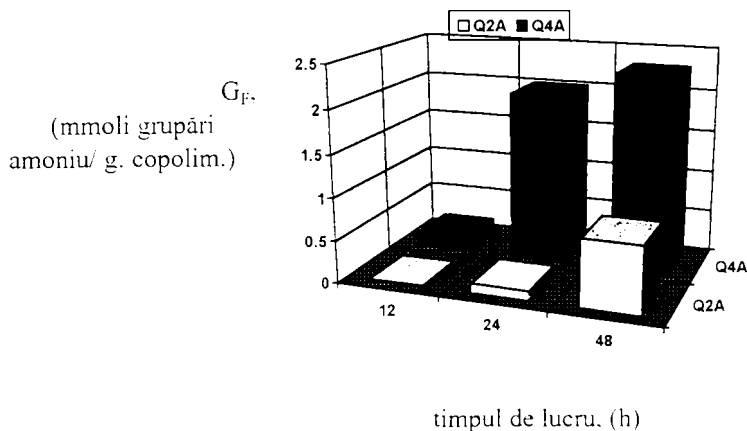


Figura III.2. Influența timpului de lucru asupra gradelor de funcționalizare, la obținerea copolimerilor cu grupări cuaternare de amoniu.

unde: Q₂A: R = -C₆H₁₃; Q₄A: R = -C₆H₅ și -CH₃; (R - radicalii ionului amoniu).
A: copolimer S- 7% DVB.

Atât pentru Q₂A cât și pentru Q₄A se obțin gradele de funcționalizare G_F cele mai ridicate la timpul de 48 ore.

Pentru produsul Q₄A, valorile gradelor de funcționalizare la timpul de 24 ore sunt ridicate, dar nu același lucru se poate observa și pentru Q₂A. În condițiile utilizării unui agent de funcționalizare voluminos este posibil ca randamentele de funcționalizare să fie condiționate și de efectele de excluziune sterică, dimensionale și de control difuziv.

Influența tipului de solvent asupra gradelor de funcționalizare

Solventul folosit, etanol, nu realizează o gonflare extensivă a suportului macromolecular, cum o realizează 1,4-dioxanul și a cărui influență asupra gradelor de funcționalizare este prezentată în figura (III.3).

Deoarece suportul copolimer nu este gonflat extensiv în etanol ($\epsilon = 25,07$, $\mu = 1,68$), o parte din grupările clorometil, localizate în suprafața internă a copolimerilor, au fost mult mai puțin accesibile la reacțanții de tip amine voluminoase.

În schimb, 1,4-dioxanul ($\epsilon > 15$, $\mu = 0 - 2$), solvent cu o putere de gonflare mai avansată, reduce restricțiile prin efecte sterice primare ale agentului de funcționalizare la centru de reacție, permițând obținerea unor produse cu grade de funcționalizare mai mari.

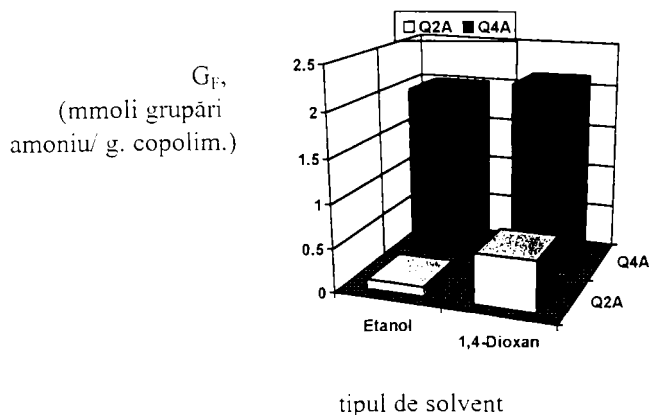


Figura III.3. Influența tipului de solvent asupra gradelor de funcționalizare, cu grupări cuaternare de amoniu.

unde: Q₂A: R = -C₆H₁₃; Q₄A: R = -C₆H₅ și -CH₃; (R - radicalii ionului amoniu).
A: copolimer S- 7% DVB.

Se recomandă utilizarea etanolului în sinteza sărurilor cuaternare de amoniu, ca mediu de reacție, datorită scopului ulterior al aplicației acestor produse: atât ca reactanți în reacțiile de *trans*-cuaternizare, cât și catalizatori, în cataliza cu transfer interfazic.

Cantitatea necesară de trifenilfosfină dizolvată în 100 ml 1,4-dioxan a fost adăugată în picături într-un interval de 30 minute. Cantitatea corespunzătoare de trietilfosfină s-a adăugat în picături peste amestecul din balonul de reacție (copolimer sursă și solvent completat la 150 ml) într-un interval de 30 minute.

Tabelul III.1.3. Condițiile de desfășurare a reacțiilor polimer-analoge a fosfinelor terțiare cu copolimeri S -7% DVB funcționalizați cu grupări cuaternare de amoniu.

Nr. sint.	Cod prod	R _n	R _{3-n}	R' _n	Raport molar N:P	mmoli N'R _{3-n} R' _n	Condiții de reacție		
							Solv.	Temp. (°C)	Timp (h)
S ₁	R ₁ Q ₁ A	(C ₆ H ₅) ₃	(C ₄ H ₉) ₃	-	1:1,5	7,5	1,4-DO	100-102	48
S ₂	R ₂ Q ₂ A	(C ₆ H ₅) ₃	(C ₆ H ₁₃) ₃	-	1:1,5	11,6	1,4-DO	100-102	48
S ₃	R ₃ Q ₃ A	(C ₆ H ₅) ₃	(C ₈ H ₁₇) ₃	-	1:1,5	12,4	1,4-DO	100-102	48
S ₄	R ₄ Q ₄ A	(C ₆ H ₅) ₃	C ₆ H ₅	(CH ₃) ₂	1:1,5	23,0	1,4-DO	100-102	48
S ₅	R ₅ Q ₅ A	(C ₆ H ₅) ₃	C ₆ H ₅	(C ₂ H ₅) ₂	1:1,5	8,2	1,4-DO	100-102	48
S ₆	R ₆ Q ₆ A	(C ₆ H ₅) ₃	(CH ₂ C ₆ H ₅) ₃	-	1:1,5	4,3	1,4-DO	100-102	48
S ₇	R ₇ Q ₇ A	(C ₆ H ₅) ₃	C ₁₃ H ₂₇	(C ₂ H ₄ OH) ₂	1:1,5	8,4	1,4-DO	100-102	48
S ₈	R ₈ Q ₁ A	(C ₂ H ₅) ₃	(C ₄ H ₉) ₃	-	1:1,5	7,5	1,4-DO	100-102	48
S ₉	R ₉ Q ₂ A	(C ₂ H ₅) ₃	(C ₆ H ₁₃) ₃	-	1:1,5	11,6	1,4-DO	100-102	48
S ₁₀	R ₁₀ Q ₃ A	(C ₂ H ₅) ₃	(C ₈ H ₁₇) ₃	-	1:1,5	12,4	1,4-DO	100-102	48
S ₁₁	R ₁₁ Q ₄ A	(C ₂ H ₅) ₃	C ₆ H ₅	(CH ₃) ₂	1:1,5	23,0	1,4-DO	100-102	48
S ₁₂	R ₁₂ Q ₅ A	(C ₂ H ₅) ₃	C ₆ H ₅	(C ₂ H ₅) ₂	1:1,5	8,2	1,4-DO	100-102	48
S ₁₃	R ₁₃ Q ₆ A	(C ₂ H ₅) ₃	(CH ₂ C ₆ H ₅) ₃	-	1:1,5	4,3	1,4-DO	100-102	48
S ₁₄	R ₁₄ Q ₇ A	(C ₂ H ₅) ₃	C ₁₃ H ₂₇	(C ₂ H ₄ OH) ₂	1:1,5	8,4	1,4-DO	100-102	48

În ambele cazuri amestecul de reacție s-a menținut sub agitare timp de 48 ore. sub asigurarea permanentă a unei atmosfere de azot în sistem.

După răcire, perlele de copolimer au fost separate prin filtrare au fost spălate cu alcool etilic (3 x 20 ml), clorură de metilen (3 x 20 ml) și eter etilic (3 x 20 ml).

Copolimerul funcționalizat a fost uscat într-o etuvă de vid la 50 °C timp de 24 ore și presiune remanentă de 2 kPa.

III.1.2. Reacții Wittig polimer-analoge în cataliză prin transfer interfațic utilizând clorura de trifenilfosfoniu legată covalent la copolimerii stiren-divinilbenzen de tip "gel"

III.1.2.1. Materiale

Clorura de trifenilfosfoniu grefată pe copolimer stiren-divinilbenzen (de tip Q₁P.A (S₁) și Q₁P.B (S₂), caracteristicile lor sunt prezentate în tabelul II.2.2) și folosind o serie de aldehide a căror caracteristici sunt prezentate în tabelul (III.1.4), clorura de metilen (Reactivul, p.a.), hidroxid de sodiu (Reactivul, p.a.), bromura de tetrahexilamoniu (Fluka, 99% Br), alcool etilic (Reactivul, p.a.), acetona (Reactivul, p.a.), eter etilic (Reactivul, p.a.), tetraclorură de carbon (Reactivul, p.a.).

Tabelul III.1.4. Caracteristicile alchidelor folosite în reacții Wittig polimer-analoge.

Alchida	Firma producătoare	Proprietățile alchidelor	
		Conc. (% masă)	d^{20} (g/cm ³)
Formaldehidă	Riedel-de-Häen	36,5	1,080
Acetaldehidă	BDH	99	0,778
Propionaldehidă	Fluka	99	0,805
Izobutiraldehidă	Reactivul	99	0,790
Benzaldehidă	Fluka	99	1,050
Salicilaldehidă	UCB	99	1,166

III.1.2.2. Desfășurarea reacției Wittig polimer-analoge în cataliză prin transfer interfazic

Într-un flacon Erlenmayer de 100 ml, prevăzut cu șlif și dop de sticlă, s-au introdus reactanții în următoarea ordine: 1 gram de clorură de trifenilfosfoniu grefată la copolimer stiren-divinilbenzen (A - 1,98 mmoli grupări fosfoniu și respectiv B - 1,84 mmoli grupări de tip fosfoniu), 0,1 grame bromură de tetrahexilamoniu, 25 ml clorură de metilen, 10 ml de hidroxid de sodiu 50% (% masă) și alchidele prezentate în tabelul (III.1.5).

Amestecul de reacție a fost menținut sub agitare magnetică timp de 60 ore, sistemul fiind închis etanș după o barbotare prealabilă cu azot. S-a lucrat la temperatura camerei (~ 20 °C). Produsul solid a fost separat prin filtrare și în vederea eliminării eventualelor contaminanți, a fost spălat cu următorii solvenți: clorură de metilen (3 x 20 ml), tetraclorură de carbon (3 x 20 ml), acetonă (3 x 20 ml), alcool etilic (3 x 20 ml) și eter etilic (3 x 20 ml). Produsul de reacție a fost uscat în etuvă de vid la 50 °C, timp de 24 ore și presiune remanentă de 2 kPa.

Tabelul III.1.5. Cantitățile de alchidă luate în lucru.

Tipul de alchidă	mmoli alchidă	Raport molar alchidă: P ⁺ (C ₆ H ₅) ₃ Cl ⁻
Formaldehidă	33,59	17 : 1
Acetaldehidă	33,59	17 : 1
Propionaldehidă	11,86	7 : 1
Izobutiraldehidă	11,86	7 : 1
Benzaldehidă	11,86	7 : 1
Salicilaldehidă	11,86	7 : 1

III.1.2.3. Desfășurarea reacției de hidroliză alcalină a sărurilor cuaternare de fosfoniu grefate pe suport macromolecular

Reacțiile de hidroliză alcalină s-au desfășurat atât în sistem omogen (H_2O) cât și în sistem eterogen (H_2O/CH_2Cl_2).

Într-un flacon Erlenmayer de 100 ml, prevăzut cu șlif și dop de sticlă, s-au introdus reactanții în următoarea ordine: 1 gram clorură de trifenilfosfoniu grefată la copolimer stiren-divinilbenzen, ($Q_1P.A$) conține 1,98 mmoli grupări fosfoniu și respectiv ($Q_1P.B$) cu 1,84 mmoli grupări de tip fosfoniu, 0,1 grame de bromură de tetrahexilamoniu (s-a adăugat doar pentru sistemul eterogen), 25 ml clorură de metilen și 10 ml de hidroxid de sodiu 50% și s-au adăugat 35 ml de hidroxid de sodiu 50% doar pentru sistemul omogen.

Amestecul de reacție a fost menținut sub agitare magnetică timp de 60 ore, sistemul fiind închis etanș după o barbotare cu azot, s-a lucrat la temperatura de circa 20 °C. Produsul solid a fost filtrat și spălat cu următorii solvenți: clorură de metilen (3 x 20 ml), tetraclorură de carbon (3 x 20 ml), acetonă (3 x 20 ml), alcool etilic (3 x 20 ml) și eter etilic (3 x 20 ml). Produsul de reacție a fost uscat în etuva de vid la 50 °C, timp de 24 ore și presiune remanentă de 2 kPa.

III.1.3. Reacția de cuaternizare polimer-analogă cu obținerea sărurilor cuaternare de fosfoniu grefate la capetele unui lanț de tip polioxiolen

III.1.3.1. Materiale

Polietilenglicol 1000 (Merck); trifenilfosfină (Merck, p.a.); trietilfosfină (Aldrich, 68% izopropanol, $d = 0,8 \text{ g/cm}^3$); tributilfosfină (Fluka, 85% tehnică, $d = 0,822 \text{ g/cm}^3$); benzen (Merck, p.a.); acid clorhidric (Reactivul, 33% (% masă), $d = 1,167 \text{ g/cm}^3$); acid bromhidric (Riedel del-Haën, 62% (% masă), $d = 1,730 \text{ g/cm}^3$).

III.1.3.2. Desfășurarea reacției

Balonul de reacție este prevăzut cu patru gături (de capacitate adecvată volumului total de reacție) cu agitator mecanic cu turație reglabilă, KPG cu răcire exterioară cu apă, termometru, refrigerent de reflux cu cot ASTM pentru recoltare și cu sistem pentru barbotare de azot. În acest sistem s-au introdus cantitățile corespunzătoare de polietilenglicol dizolvat anterior într-o cantitate de benzen astfel încât volumul total de reacție să nu depășească 150 ml, urmând să se adauge cantitățile corespunzătoare de fosfine în două variante.

(a) Trifenilfosfina s-a dizolvat într-o cantitate de 50 ml benzen și s-a introdus în sistem.

(b) Trietilfosfina și respectiv tributilfosfina s-au adăugat în picături într-un interval de 15 minute.

Acidul clorhidric sau bromhidric, sub formă de soluție concentrată, s-a adăugat în sistem în trei reprize.

La încălzirea sistemului de la temperatura de 70 °C începe să distile azeotropul apă-benzen, iar în cotul ASTM la condensare se colectează faza apoasă. Când nu mai condensează apă, se răcește balonul la 40 °C, cu admisie concomitentă de azot și se mai adaugă acid clorhidric sau bromhidric, continuând reacția tot până la temperatura de reflux a benzenului. Această operație se repetă de două ori. Cantitățile corespunzătoare de acid clorhidric și bromhidric precum și condițiile de desfășurare a reacțiilor sunt prezentate în tabelul (III.1.6). Când nu mai condensează fază apoasă, după a treia adăugare de acid, se răcește sistemul, reacția se consideră terminată după un timp de 45 ore.

Tabelul III.1.6. Condițiile reacției polimer-analoge a fosfinelor terțiare cu polietilenglicol și cu un acid halogenat.

Nr. sint.	Cod prod.	R ₃ P	Raport molar		PEG ₁₀₀₀ utilizat		V acid (ml)
			HO :R ₃ P:HCl	HO :R ₃ P:HBr	(g)	HO (moli)	
S ₁	P ₁ C	(C ₆ H ₅) ₃ P	1 : 1 : 5	-	10	0,02	1,9:3,8:3,8
S ₂	P ₁ C	(C ₆ H ₅) ₃ P	1 : 1,5 : 5	-	15	0,03	4,2 : 5 : 5
S ₃	P ₁ C	(C ₆ H ₅) ₃ P	1 : 2 : 5	-	5	0,01	1,9:1,4:1,4
S ₄	P ₁ C	(C ₆ H ₅) ₃ P	1 : 2,5 : 5	-	7	0,014	2,65: 2: 2
S ₅	P ₁ B	(C ₆ H ₅) ₃ P	-	1 : 2,5 : 5	7	0,014	2,7:1,3:1,3
S ₆	P ₂ C	(C ₂ H ₅) ₃ P	1 : 2,5 : 5	-	7	0,014	2,65: 2: 2
S ₇	P ₂ B	(C ₂ H ₅) ₃ P	-	1 : 2,5 : 5	7	0,014	2,7:1,3:1,3
S ₈	P ₃ C	(C ₄ H ₉) ₃ P	1 : 2,5 : 5	-	7	0,014	2,65: 2: 2
S ₉	P ₃ B	(C ₄ H ₉) ₃ P	-	1 : 2,5 : 5	7	0,014	2,7:1,3:1,3

Produsele de reacție se recuperează astfel:

- În cazul folosirii trifenilfosfinei, benzenul s-a îndepărtat prin distilare pe evaporatorul rotativ (tip Unipan 350, Polonia) la temperatura de 65 °C pe baia de apă (tip Unipan 365H, Polonia) și vid 30 mmHg. Peste lichidul vâscos rămas s-a adăugat cantitatea corespunzătoare de eter etilic (raport volumic produs vâscos: eter etilic = 1:10) și s-a ținut la temperatura de 5 °C timp de 24 ore pentru precipitare cantitativă. Produsul precipitat s-a filtrat la vid și s-a spălat cu eter etilic (3 x 50 ml). Sarea cuaternară de fosfoniu grefată la capetele terminale ale unui lanț de tip polioxietilen s-a uscat la 25 °C, timp de 24 ore la presiunea remanentă de 2 kPa.
- În cazul folosirii trietilfosfinei la sfârșitul sintezei s-a obținut un precipitat la sfârșitul sintezei. Procedura de filtrare, spălare și uscare este identică cu cea descrisă la punctul (1).
- Pentru obținerea sării de tributilfosfoniu grefată la capetele unui lanț de tip polioxietilen s-a urmărit procedura descrisă la punctul (1).

III.2. METODE DE CARACTERIZARE A SĂRURILOR CUATERNARE DE FOSFONIU ȘI AMONIU SIMPLE ȘI MIXTE GREFATE PE POLIMERI

III.2.1. Spectre IR

Spectrele IR ale sărurilor cuaternare de fosfoniu și amoniu, simple și mixte, grefate pe copolimer stiren-divinilbenzen și respectiv a copolimerului modificat chimic prin reacția Wittig se pot obține utilizând tehnica pastilării în bromură de potasiu.

În studiile experimentale s-a selectat tehnica pastilării în KBr, deoarece indicele de refracție al KBr (1,56) este mai apropiat de cel al copolimerilor S-DVB (1,50 - 1,60) decât de cel al nujolului (1,48), ceea ce influențează în mod benefic rezoluția spectrelor obținute.

Spectrele IR ale sărurilor cuaternare de fosfoniu legate la un lanț de tip poli-oxietilen se pot obține preferând ca tehnică de lucru pastilarea în KBr.

S-a lucrat la un spectrofotometru de infraroșu tip "Specord 75 IR" Carl Zeiss Jena, Germania.

III.2.2. Determinarea conținutului de clor

Pentru determinarea conținutului de clor din produsele de sinteză s-a folosit un procedeu derivat din metoda Schöniger [229].

III.2.2.1. Principiul determinării

Arderea polymerului în atmosferă de oxigen, absorbția gazelor de ardere în soluția de apă oxigenată 3% (% masă) și titrarea potențiomtrică a ionului clorură cu soluția de AgNO_3 0,05 N.

III.2.2.2. Modul de lucru

Într-un vas Erlenmayer de 250 ml, confecționat din sticlă greu fuzibilă termorezistentă cu dop rodat, de care este sudată o spirală din sârmă de platină, se introduc 10 ml apă oxigenată 3% după care se barbotează oxigen timp de 5 minute.

Cantitatea de 10 - 15 mg copolimer cântărită la balanța semimicro analitică (tip Prlta 14, ZP Gdansk, Polonia) se împachetează în hârtia de filtru și se fixează în sârma de platină a dopului de la vas. Se aprinde capătul de jos al hârtiei de filtru și se introduce în vasul Erlenmayer, fixând dopul perfect etanș. Are loc o ardere violentă care duce la încălzirea firului de platină. După ardere se lasă în repaus circa 30 minute pentru absorbția gazelor. Apoi se spală cu 20 ml apă distilată și se titrează potențiomtric cu o soluție de AgNO_3 0,05 N.

Titrarea potențiomtrică se efectuează cu un pH-metru de precizie tip Radelkis OP-208 (RPU), folosind ca electrod de referință un electrod saturat de calomel (Hg , Hg_2Cl_2 , KCl sol sat. KNO_3 , sol. sat.) și ca electrod indicator un electrod de argint.

Măsurarea forței electromotoare (mV), în soluția de analizat, s-a efectuat sub continuă agitare. Ca titrant s-a utilizat soluția de AgNO_3 0,05 N, adăugând câte 0,2 ml.

Avantajul metodei potențimetrice de titrare constă în posibilitatea stabilirii punctului de echivalență, la momentul real al atingerii în cadrul saltului maxim de potențial.

III.2.2.3. Prelucrarea datelor și exprimarea rezultatelor

Metoda Hahn-Weiller [254] de calcul a volumului de AgNO_3 0,05 N și a potențialului de echivalență.

Rezultatele experimentale ale titrării potențimetrice pentru copolimerul stiren-7% divinilbenzen clorometilat sursă (cod A.) și a sării cuaternare de trifenilfosfoniu grefate pe copolimer S-7%DVB (cod Q_1 P.A. (S₁)) sunt prezentate în tabelul (III.2.1).

Tabelul III.2.1. Rezultatele experimentale ale titrării potențimetrice.

Cod Produs A				Cod Produs Q_1 P.A (S ₁)			
V (cm ³)	U (mV)	ΔU (mV)	D (atribuire)	V (cm ³)	U (mV)	ΔU (mV)	D (atribuire)
0	124	-	-	0	125	-	-
0,2	125	1	-	0,2	137	12	-
0,4	127	2	-	0,4	148	11	-
0,6	132	5	-	0,6	171	23	D ₁
0,8	137	5	-	0,8	247	76	D _{max}
1,0	146	9	-	1,0	289	42	D ₂
1,2	161	15	-	1,2	303	14	-
1,4	188	27	D ₁	1,4	315	12	-
1,6	265	77	D _{max}	1,6	322	7	-
1,8	293	28	D ₂	1,8	328	6	-
2,0	306	13	-	2,0	332	4	-
2,2	313	7	-	2,2	336	4	-
2,4	319	6	-	2,4	340	4	-
2,6	323	4	-	2,6	342	2	-
2,8	328	5	-	2,8	344	2	-
3,0	332	6	-	3,0	347	3	-
3,2	336	4	-	3,0	350	3	-
3,4	338	2	-	3,4	352	2	-
3,6	341	3	-	3,6	352	2	-
3,8	344	3	-	3,8	355	1	-
4,0	346	2	-	4,0	356	1	-

Pe baza datelor experimentale din tabelul (III.2.1) și cu ajutorul relațiilor (III.2.1., III.2.2. și III.2.3) s-a determinat concentrația de clor din copolimerul sursă (A) și din cel funcționalizat (Q_1 P.A. (S₁)), valorile fiind prezentate în tabelele (II.1.2.3 și II.2.3).

$$Ve = V_j + \Delta V_{salt} \cdot \frac{\Delta_I}{\Delta_I + \Delta_{II}} \quad (\text{III.2.1})$$

unde:

Ve - volumul de echivalență, în ml;

V_j - volumul de reactiv adăugat până la momentul saltului, în ml;

ΔV_{salt} - volumul de reactiv adăugat la un pas, ml;

$$\Delta_I = D_{\max} - D_1$$

$$\Delta_{II} = D_{\max} - D_2$$

$$m_{Cl} = Ve \cdot c \cdot F \cdot A_{Cl} \cdot 10^{-3} \quad (\text{III.2.2})$$

unde:

m_{Cl} - masa de clor din probă, în mg;

c - concentrația soluției de $AgNO_3$ (0,05 N);

F - factorul soluției de $AgNO_3$ (1,000).

$$\%Cl = \frac{m_{Cl}}{m_p} \cdot 100 \quad (\text{III.2.3})$$

unde:

m_p - masa de probă luată în lucru, în mg;

S-au cântărit: $m(A) = 14,90$ mg, $m(Q_1P.A, (S_1)) = 14,60$ mg; pentru exemplele date în tabelul (III.2.1).

III.2.3. Determinarea conținutului de fosfor

Pentru determinarea conținutului de fosfor din produsele de sinteză, s-a folosit metoda Schöniger [241].

III.2.3.1. Principiul determinării

Metoda constă în arderea în atmosferă de oxigen a unei probe din produsul final, absorbția P_2O_5 format în apă și titrarea volumetrică în prezență de Eriocrom negru T cu soluție de $Ce(III)$ 0,005 M.

III.2.3.2. Modul de lucru

Într-un flacon Erlenmayer cu dop rodat, de care este sudată o spirală din sârmă de platină, se introduc 10 ml apă distilată după care se barbotează oxigen timp de 5 minute. Cantitatea de 6-10 mg copolimer, cântărită la balanța semimicro analitică, se împachetează în hârtie de filtru și se fixează în sârma de platină. Se arde proba în

atmosfera de oxigen, balonul fiind închis etanș. După ardere se lasă în repaus circa 30 minute pentru absorbția gazelor rezultate (P_2O_5). Apoi se spală cu 20 ml apă distilată, se adaugă 1 gram de hexametilentetraamină, apoi se fierbe circa 10 minute. Se adaugă indicator Eriocrom negru T și hexametilentetraamină și se titrează la cald cu soluție de azotat de ceriu și amoniu, ($(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$, 0,005 N). Virajul are loc de la albastru la mov.

III.2.3.3. Prelucrarea datelor și exprimarea rezultatelor

Se calculează concentrația fosforului din probă cu relația:

$$\%P = \frac{VCe^{III} \cdot F \cdot 15,49}{m_p} \quad (III.2.4)$$

unde:

VCe^{III} - volumul soluției de azotat de ceriu și amoniu folosit la titrare, în ml;

F - factorul soluției Ce^{III} (1,0309);

m_p - masa de probă cântărită, în mg.

III.2.4. Determinarea conținutului de azot

Pentru determinarea conținutului de azot din produsele de sinteză s-a folosit metoda Kjeldahl [243].

III.2.4.1. Principiu determinării

Proba supusă analizei a fost dezintegrată cu acid sulfuric concentrat. Azotul absorbit într-o soluție apoasă ca $(NH_4)_2SO_4$ a fost eliberat ca NH_3 cu o soluție apoasă concentrată de NaOH și apoi s-a colectat într-o soluție de HCl cu factorul cunoscut. Excesul de HCl a fost apoi retitrat cu o soluție de NaOH cu factor cunoscut.

III.2.4.2. Modul de lucru

Dezagregarea probei (20 - 25 mg) s-a făcut cu 5 ml de H_2SO_4 (Merck, p.a.) în prezența a 30 mg de catalizator de dezagregare format din: Se (1,5 mg), CH_3COOHg (7,5 mg) și K_2SO_4 (21 mg). Proba se consideră dezagregată când s-a schimbat culoarea la brun-roșcat. Azotul din probă a trecut în soluție ca $(NH_4)_2SO_4$. Amoniacul a fost pus în libertate într-o instalație de tip Parnas-Wagner cu o soluție de NaOH 30% (20 ml) și s-a cules într-o soluție de HCl 0,04 N (10 ml) de factor cunoscut. Excesul de HCl 0,04 N a fost retitrat cu soluție de NaOH 0,04 N de factor cunoscut în prezența indicatorului Kjeldahl. Virajul are loc de la roșu-violet la verde.

III.2.4.3. Prelucrarea datelor și exprimarea rezultatelor

Se calculează concentrația azotului din probă cu relația:

$$\%N = \frac{(n_1 \cdot F_{HCl} - n_2 \cdot F_{NaOH}) \cdot A_N}{25500 \cdot m_p} \times 100 \quad (III.2.5)$$

unde:

m_p - cantitatea de probă supusă dezagregării, în mg;

n_1 - volumul soluției de HCl 0,04 N ($F = 0,97106$), necesar pentru absorbția amoniacului;

n_2 - volumul soluției de NaOH 0,04 N ($F = 1,07620$), necesar pentru retrirarea excesului de HCl după absorbția NH_3 ;

A_N - masa atomică a azotului;

III.2.5. Determinarea conținutului în grupe oxietilenice a sărurilor cuaternare de fosfoniu grefate la un lanț de tip polioxietilen

Pentru determinarea conținutului în grupe oxietilenice din produsele de sinteză s-a folosit metoda Siggia [238].

III.2.5.1. Principiu determinării

Metoda se bazează pe reacția dintre acidul iodhidric cu grupele oxietilenice la 1,2-diiodoetan, compus instabil, care trece în etilenă și iod. Iodul generat se dozează cu soluție de 0,1 N de tiosulfat de sodiu în prezență de amidon.

III.2.5.2. Modul de lucru

Într-un balon de 50 ml, prevăzut cu refrigerent ascendent și cu sistem de menținere a unei atmosfere de gaz inert (CO_2) se introduc 5 ml HI și proba de analizat, conținând circa 0,001- 0,002 moli grupe de C_2H_4O . Se închide balonul și se începe introducerea bioxidului de carbon, astfel încât viteza lui de ieșire să fie de 1-5 bule/s; trecerea gazului se continuă timp de câteva minute (până se asigură creerea unei atmosfere de bioxid de carbon în balon).

Apoi începe încălzirea balonului, treptat până la fierbere, care se continuă timp de 90 minute; se spală refrigerentul cu 15 ml soluție de KI 20% apoi cu apă, după care se transvazează cantitativ conținutul balonului într-un pahar de titrare, unde se dozează iodul în condiții obișnuite (cu soluție 0,1 N de $Na_2S_2O_3$ în prezență de amidon).

III.2.5.3. Prelucrarea datelor și exprimarea rezultatelor

Se calculează concentrația în grupe oxietilenice cu relația:

$$\%OE = \frac{(a - b) \cdot 0,22 \cdot F}{g} \quad (\text{III.2.6})$$

unde:

- a - este soluția de tiosulfat consumată la titrarea probei, în ml;
- b- este soluția de tiosulfat consumată la titrarea probei martor, în ml;
- g- greutatea probei luată în lucru, în grame;
- F- factorul soluției de tiosulfat consumată la titrarea probei martor.

III.2.6. Determinarea densității aparente și a gradului de gonflare al copolimerilor stiren-divinilbenzen sursă

Densitatea aparentă se determină [231] utilizând copolimerul uscat în prealabil până la greutate constantă. Se introduce într-un cilindru gradat o cantitate G de copolimer, cântărită exact, astfel încât înălțimea coloanei să fie de 5 - 6 ori mai mare decât diametrul interior al cilindrului. Se tasează conținutul cilindrului și se citește volumul V al copolimerului. Densitatea aparentă a este valoarea raportului între masa G a copolimerului (în grame) și volumul său tasat V (în cm³).

Gradul de gonflare datorat presiunii osmotice și apreciat prin creșterea procentuală a volumului inițial este cu atât mai mic cu cât gradul de reticulare al rășinii respective este mai mare.

Determinarea gradului de gonflare [231] se face lăsând o cantitate cunoscută de copolimer să stea 24 ore într-un volum de apă cunoscut. După cele 24 de ore se decantează cu grijă apa de deasupra stratului de copolimer. Diferența între volumul apei turnate și volumul apei decantate după 24 de ore reprezintă volumul inițial al copolimerului plus volumul său de gonflare.

Se scoate, cantitativ, copolimerul din cilindru și se usucă, așezând granulele într-un strat subțire pe o hârtie de filtru; pierderea de greutate (în grame) a copolimerului uscat în acest fel, reprezintă volumul său interstițial (cm³). Prin diferență se determină volumul de gonflare.

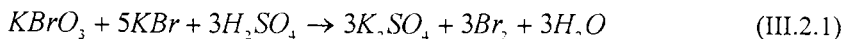
Pentru o bună comportare a copolimerului este necesar ca volumul rășinii în stare gonflată să nu depășească cu mai mult de 30% volumul său inițial, în stare uscată.

III.2.7. Determinarea conținutului în grupe cu duble legături alchenice a produselor obținute în reacțiile Wittig polimer-analoge

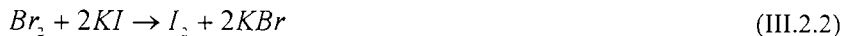
III.2.7.1. Principiu determinării

Pentru determinarea conținutului în grupe cu duble legături alchenice s-a folosit metoda de adiție a bromului la dubla legătură " $>C=C<$ " [246].

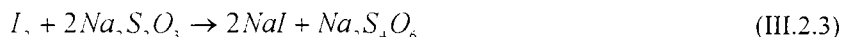
Bromul necesar se pune în libertate prin tratarea soluției bromură-bromat (0,1N: f=1,0; 1 echiv-gram KBrO₃= 27,835 g) cu acid sulfuric 10% (% masă).



Apoi bromul în exces pune în libertate iodul din iodura de potasiu:



care apoi este titrat cu tiosulfat de sodiu (0,1N, f=1,0; 1 echiv-gram $Na_2S_2O_3 = 248,19$ g) în prezență de amidon (viraj de la albastru la incolor), cu formare de tetracionat de sodiu.



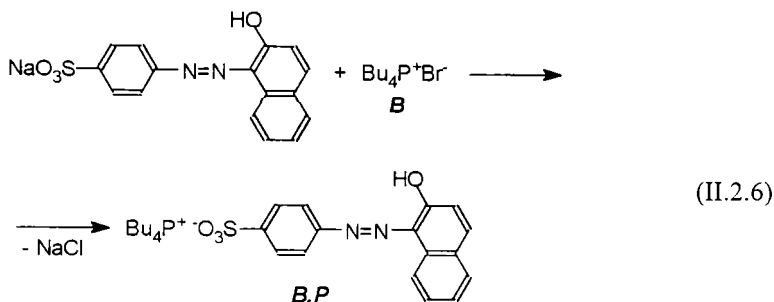
III.2.7.2. Modul de lucru

Într-un flacon Erlenmayer de 250 ml cu dop rodat se introduce o cantitate exact cântărită de probă (100 - 200 mg). Se adaugă 10 ml tetracolorură de carbon, 10 ml apă distilată, 20 ml soluție $KBrO_3 - KBr$ (0,1N; f= 1,0; 1 ml din această soluție conține 0,008 g Br_2) și 10 ml H_2SO_4 10%. Sistemul de reacție este menținut permanent sub agitare magnetică.

Timpul necesar pentru perfectarea reacției este de aproximativ 2 ore, până ce culoarea galben-brună a bromului format inițial dispăre. Atunci se mai adaugă 2 ml soluție de bromură-bromat și 1 ml H_2SO_4 și se repetă operația până când culoarea persistă circa 10 minute de la adăugare. Se adaugă apoi 10 ml soluție KI 20% pentru a înlocui excesul de brom mai puțin volatil (timpul pentru perfectarea reacției fiind de circa 20 minute). Iodul pus în libertate se titrează cu soluție 0,1N de $Na_2S_2O_3$ până ce culoarea galben-brună trece în galben-pai atunci se adaugă 0,5 ml soluție de amidon 1% și se continuă titrarea cu tiosulfat până la decolorare.

III.2.8. Utilizarea cromatografiei în strat subțire (C.S.S.) la identificarea sărurilor cuaternare de fosfoniu grefate la capetele terminale a unor polimeri (PEG₁₀₀₀)

Pentru identificarea sărurilor cuaternare de fosfoniu grefate la capetele terminale a unui lanț de tip polioxiptilen prin cromatografie în strat subțire s-a folosit un procedeu derivat din metoda lui Few și Ottwill și preluată și de Scott, care are la bază reacția în raport stoechiometric 1:1 dintre sarea cuaternară de amoniu și un colorant acid portocaliu și extracția precipitatului format din soluția apoasă în cloroform [253].



III.2.8.2. Modul de lucru

Prepararea soluțiilor

Soluția de colorant monoazoic acid Oranj II s-a preparat din 0,5 g colorant dizolvat la 1 litru de apă distilată. Colorantul folosit la obținerea soluției are extincția specifică $^{484}_{1\text{cm}}\epsilon = 48,74$ și o concentrație $c = 76,4\%$.

Soluțiile de sare cuaternară de fosfoniu grefate la capetele terminale al unui lanț de tip polioxiutilen s-au preparat din 1,0 g (P_1C , P_2C și P_3C) dizolvate la 100 ml apă distilată.

Soluțiile de bromură de butiltrifenilfosfoniu și respectiv tetrabutilfosfoniu s-au preparat din 0,01076 g dizolvate la 50ml apă distilată.

Soluția tampon de bicarbonat de sodiu 0,2M, pentru realizarea unui $\text{pH} = 9,5$, s-a obținut din 1,06 g dizolvate la 50 ml apă distilată.

Desfășurarea reacției între colorantul Oranj II și grupările cuaternare de fosfoniu

Într-un flacon Erlenmayer de 100 ml prevăzut cu dop cu șlif s-au introdus 10 ml soluție de colorant Oranj II și 10 ml din soluția de sare cuaternară de fosfoniu (P_1C - P_3C , BP și B). Se obține un precipitat portocaliu care se extrage în 20 ml cloroform (p.a., Merck). Pentru realizarea unei extracții cât mai complete se recomandă o agitare magnetică, iar în cazul sărurilor cuaternare de fosfoniu de tipul (P_1C - P_3C), realizarea unui pH - bazic, prin folosirea unei soluții tampon de bicarbonat de sodiu 0,2M (5 ml).

După extragerea precipitatului portocaliu în cloroform se observă o decolorare a fazei apoase chiar până la incolor (cum este cazul sărurilor de tipul BP și B).

După separarea fazelor, folosind o pâlnie de separare, extractul cloroformic se folosește în analiza cromatografică în strat subțire.

Identificarea grupărilor cuaternare de fosfoniu din produsele de reacție

Pentru identificarea grupărilor cuaternare de fosfoniu din produsele de reacție ($P_1C.P - P_3C.P$), (BP.P) și (B.P), prin analiza cromatografică în strat subțire, s-au folosit următoarele:

- plăci cu fluorescență de tip Merck 60F₂₅₄, suport de silicagel, având dimensiunile 5x10 cm;
- timp de eluare: 30 minute;
- temperatura camerei;
- citirea în vizibil și respectiv UV ($\lambda = 254$ nm);
- eluentul optim $CHCl_3: CH_3OH = 9:1$.

III.2.8.3. Prelucrarea datelor și interpretarea rezultatelor

Cromatografia în strat subțire este o metodă de analiză foarte utilizată în chimia organică [255-258] unde analizele se fac cu cantități mici de substanță. Nu este necesară prezentarea detaliilor acestei tehnici fiind foarte cunoscută, trecând în revistă doar etapele principale:

- depunerea substanței de analizat;
- dezvoltarea cromatogramei;
- identificarea spoturilor;
- calcularea R_f -urilor.

Importanța depunerii substanței joacă un rol important asupra R_f -ului. O cantitate prea mare de substanță la start stânjenește analiza cromatografică deoarece petele trenează și difuzează pe cromatogramă. Este bine să se realizeze o depunere de (10-20 μ g) pentru a avea o separare cât mai fină.

Determinarea eluentului optim s-a stabilit în urma unei serii de încercări în care s-au folosit următorii eluenți:

1. $n-C_4H_9OH: CH_3OH: sol\ NH_3\ 25\%: piridină = 4:1:3:2$; eluentul scoate produsul și colorantul de pe linia de start.
2. $CHCl_3$ ($\epsilon = 4,806\ D$); sărurile cuaternare de fosfoniu legate de colorant rămân pe linia de start.
3. $CHCl_3: CH_3COCH_3 = 9:1$; se manifestă același efect ca și în cazul 2.
4. $CHCl_3: C_2H_5OH = 9:1$; valorile R_f -urilor sunt prezentate în tabelul (III.2.2).

Tabelul III.2.2. Valorile R_f .

$P_1C.P$		$P_2C.P$		$P_3C.P$		BP.P		B.P	
R_f (viz)	R_f (uv)	R_f (viz)	R_f (uv)	R_f (viz)	R_f (uv)	R_f (viz)	R_f (uv)	R_f (viz)	R_f (uv)
0,111	0,698	0,126	0,634	0,130	0,569	0,222	-	0,444	-

5. $\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{OH} = 9:2$; valorile R_f -urilor sunt prezentate în tabelul (III.2.3).

Tabelul III.2.3. Valorile R_f .

P ₁ C.P		P ₂ C.P		P ₃ C.P		BP.P		B.P	
R_f (viz)	R_f (uv)	R_f (viz)	R_f (uv)	R_f (viz)	R_f (uv)	R_f (viz)	R_f (uv)	R_f (viz)	R_f (uv)
0,266	0,773	0,146	0,626	0,160	0,615	0,706	-	0,653	-

6. $\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{OH} = 9:1$; valorile R_f -urilor sunt prezentate în tabelul (III.2.4).

Tabelul III.2.4. Valorile R_f .

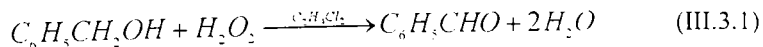
P ₁ C.P		P ₂ C.P		P ₃ C.P		BP.P		B.P	
R_f (viz)	R_f (uv)	R_f (viz)	R_f (uv)	R_f (viz)	R_f (uv)	R_f (viz)	R_f (uv)	R_f (viz)	R_f (uv)
0,138	0,753	0,126	0,634	0,130	0,600	0,230	-	0,353	-

Folosind eluentul $\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{OH} = 9:1$ se poate identifica sarea cuaternară de fosfoniu legată de colorant (BP.P și B.P) și grupările cuaternare de fosfoniu grefate la capetele terminale a unui lanț de tip polioxi-etilen legate de colorant (P₁C.P -P₃C.P) sub formă de pată individuală, de culoare portocalie. Analizând valorile R_f prezentate în tabelul (III.2.4) s-a putut pune în evidență existența unui ordin de migrare în funcție de natura (alifatică sau aromatică) a radicalilor din sărurile cuaternare de fosfoniu suportate sau nesuportate.

Metoda C.S.S. folosită pentru punerea în evidență a sărurilor cuaternare de fosfoniu, utilizând un colorant adecvat (în cazul acesta Oranj II), s-a dovedit a fi rapidă, practică și accesibilă.

III.3. OXIDAREA ALCOOLULUI BENZILIC CU APĂ OXIGENATĂ ÎN PREZENȚA SĂRURILOR CUATERNARE DE TIP "ONIU", SIMPLE ȘI MIXTE, GREFATE PE COPOLIMERI STIREN-7% DIVINILBENZEN

Reacțiile de oxidare a alcoolului benzilic cu apă oxigenată, reacția (III.3.1), s-au efectuat în colaborare cu laboratorul Institutului de Chimie Fizică "I.G. Murgulescu" București.



Atât în sistem bifazic cât și în sistem trifazic procesul catalitic cu transfer interfazic se realizează în două etape principale:

- transferul interfazic al apei oxigenate;
- reacția chimică în fază organică.

III.3.1. Transferul interfazic al apei oxigenate realizat de către catalizatorii de tip "oniu", simpli și micști, grefați pe suport macromolecular

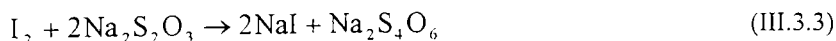
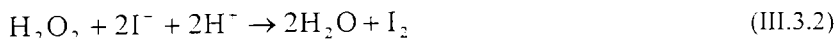
S-a urmărit procesul de transfer al apei oxigenate din faza apoasă în faza organică și aceasta a constat într-un proces de agitare continuă timp de 30 minute (și la un timp de 2 ore) în reactorul de sticlă, termostatat, a amestecului format dintr-o fază apoasă conținând apă oxigenată (H_2O_2 33%) și o fază organică conținând numai solvent (dicloretan), păstrând același raport volumetric al fazelor apoasă și organică, adică 1:1, agitarea având loc în prezența catalizatorilor- agenți de transfer.

Procesul de transfer s-a urmărit la temperaturi cuprinse între 30 - 70 °C. S-au luat probe atât din faza apoasă cât și din faza organică și s-au analizat chimic prin iodometrie. Valorile concentrației apei oxigenate, determinate în cele două faze, au permis calculul coeficientului total de repartiție (D), a gradului de extracție (E) și a parametrului (P), vezi capitolul (II.5.1.1).

III.3.1.1. Dozarea apei oxigenate

S-au luat 10 ml probă din faza care se studiază, în cazul fazei apoase de apă oxigenată s-a adus în prealabil la o concentrație de 10^{-1} N. În continuare s-au adăugat 10 ml H_2SO_4 4N și 10 ml soluție apoasă de KI (s-au dizolvat 1-2 g KI în 10 ml apă distilată). După 5 minute se titrează cu tiosulfat de sodiu (0,1 N; F = 0,98376), în prezența amidonului 1%, cu viraj de la albastru-indigou la incolor.

Reacțiile care au loc sunt prezentate mai jos:



Cantitatea de apă oxigenată din proba analizată va fi:

$$m_{H_2O_2} = 16,75 \cdot V_{Na_2S_2O_3} \cdot F_{Na_2S_2O_3} \cdot 10^{-4} \quad (III.3.1)$$

unde: V - volumul de tiosulfat de sodiu (0,1 N) folosit la titrare, ml;

F - factorul soluției de tiosulfat;

cantitate de H_2O_2 din 0,1 ml (H_2O_2) = $284,8 \times 10^{-4}$ (grame).

III.3.2. Reacția chimică în faza organică în prezența catalizatorilor-agenți de transfer

Reacția de oxidare a alcoolului benzilic cu apă oxigenată, (reacția III.3.1.), are loc atât în sistem bifazic cât și în sistem trifazic utilizând un exces de apă oxigenată pentru că o parte din ea se descompune, conform reacției (III.3.4).



S-a lucrat într-un reactor static de 100 ml, din sticlă, termostatat, sub agitare continuă la temperaturi cuprinse între 30 - 70 °C. S-a utilizat dicloretan ca mediu de reacție.

În sinteze s-a folosit un amestec de reacție având următoarea proporție (în volume) alcool benzilic : dicloretan : apă oxigenată = 1:2:3. Cantitatea de catalizator utilizat a variat între 0,5 - 2 g, asigurând o concentrație în centri activi de $0,6 \cdot 10^{-2}$ mol/l. Acești reactanți au fost adăugați în primele 30 de minute și amestecul a fost agitat mecanic într-un interval de (1- 4) ore. Din oră în oră produșii de reacție din faza organică s-au analizat cromatografic și s-a calculat conversia, vezi cap.(II.5.2.1). Activitatea catalizatorilor-agenți de transfer în procesul de transfer și catalitic s-a calculat după o oră de la agitatea amestecului de reacție, modul de calcul este prezentat la capitolul (II.5.1.1) și (II.5.2.1).

S-a lucrat pe un cromatograf de tip Pye Series 104, Unicam și cu înregistrator tip 1040, MTA Kutesz, Ungaria. S-au folosit următoarele:

- detector cu ionizare în flacără;
- coloană Silar 5%/ cromosorb W (f. staționară);
- SP₃₀ și OV₁ (f. mobilă);
- gaz purtător argon;
- gaz de ardere hidrogen în aer;
- temperatura coloană cromatografică = 180 °C;
- temperatura detector = 200 °C;
- injectare probelor se face cu o microsiringă în volume de 1 μl, pentru o bună evidențiere a timpilor de retenție.

III.4. DETERMINAREA ACTIVITĂȚII ANTIBACTERIENE A SĂRURILOR CUATERNARE DE TIP "ONIU" GREFATE PE POLIMERI

Testările activității antibacteriene a sărurilor cuaternare de fosfoniu grefate pe polimeri asupra *Staphylococcus aureus* și *Escherichia coli* s-au făcut în colaborare cu laboratorul Disciplinei de Microbiologie de la Facultatea de Medicină Veterinară. U.S.A.M.V. "Banat", din Timișoara.

III.4.1. Agenți antibacterieni policationici de tipul sărurilor cuaternare de fosfoniu grefate pe copolimeri stiren-divinilbenzen

Pentru o bună punere în evidență a activității antibacteriene a sărurilor cuaternare de fosfoniu grefate pe copolimeri de tipul stiren-divinilbenzen s-au încercat două variante de lucru: folosind ca strat fix suportul macromolecular funcționalizat cu

săruri cuaternare de fosfoniu [268, 269] și metoda în sistem baie care este mult mai ușor de realizat.

**Metoda de lucru,
în sistem baie**

Într-un flacon Erlenmayer, prevăzut cu un sistem de agitare magnetică, s-a introdus cantitatea corespunzătoare de produs, vezi tabelul (III.4.1). Pentru sărurile cuaternare de fosfoniu grefate pe stiren-divinilbenzen și respectiv, pentru sarea cuaternară de tributilfosfoniu grefată pe copolimer stiren-divinilbenzen (Q₂P.A) s-au introdus cantitățile prezentate în tabelul (II.4.2), astfel încât să se urmărească variația cantitativă (în mmoli) de grupări active de tip fosfoniu.

Tabelul III.4.1. Cantitățile de săruri cuaternare de fosfoniu grefate pe copolimeri S-DVB utilizate în testările antibacteriene.

Nr. crt.	Cod Produs	Cantitate (grame)	Conținut (în grupări P ⁺) (mmoli)	Grad de funcționalizare mmoli/gram de copolimer
1	Q ₁ P.A (S ₁)	1	1,98	1,98
2	Q ₂ P.A (S ₂)	1,59	1,98	1,25
3	Q ₃ P.A (S ₁₁)	0,72	1,98	2,78
4	Q ₁ P.B (S ₂)	1,08	1,98	1,84
5	Q ₂ P.B (S ₃)	2,28	1,98	0,87
6	Q ₃ P.B (S ₁₂)	0,83	1,98	2,41

unde: Q₁P.A-Q₃P.A și Q₁P.B-Q₃P.B sunt produse sintetizate și caracterizate, vezi cap. (II.2.1.1) și cap. (III.1.1.1). A= copolimer S-7%DVB; B- copolimer stiren-5%DVB. Q₁P: R= -C₆H₅; Q₂P: R= -C₄H₉; Q₃P: R= -C₂H₅; (R - radicalii ionului fosfoniu).

Tabelul III.4.2. Cantitățile utilizate în testările antibacteriene de săruri cuaternare de tributilfosfoniu grefate pe copolimeri S-7%DVB (Q₂P.A).

Nr. crt.	Cantitate : (grame)	Conținut, în grupări P ⁺ ; (mmoli)
1	1	1,25
2	3	3,75

Peste cantitatea de copolimer se adaugă cantitatea de 29 ml de apă sterilizată și timp de o oră se agită sistemul.

Cultura de *S. aureus* și respectiv *E. coli* s-a obținut astfel: pe o placă Petri cu geloză nutritivă s-au făcut însămânțări cu ansa bacteriologică pentru obținerea de colonii izolate. După o incubare la termostat timp de 24 ore la 37 °C, s-a preluat o colonie cu o ansă bacteriologică, care s-a trecut în 10 ml bulion (mediu de cultură lichid, compus din: peptonă; 10 g; NaCl 5,0 g; extras de carne 5,0 g în 1000 ml de apă distilată sterilă; pH= 6,8). Tubul cu bulion s-a incubat la termostat 24 ore la 37 °C, obținându-se o cultură cu un conținut de 10⁷ - 10⁸ (celule bacteriene /ml).

Din cultura bacteriană de *S. aureus* (10^8 celule / ml) și de *E. coli* (10^7 celule / ml) s-a adăugat în sistem 1 ml și s-a continuat agitarea la temperatura camerei, timp de 18 ore. Din oră în oră, în intervalul 0- 6 ore, s-au determinat numărul de celule bacteriene, iar ulterior la 12 și 18 ore.

Determinarea numărului de celule bacteriene (UFC) s-a făcut prin metoda diluțiilor zecimale în apă distilată sterilă (1 ml soluție din sistem la 9 ml apă distilată sterilă; agitare după care se preia un mililitru din prima diluție și se trece în cea de-a doua eprubetă cu 9 ml apă distilată sterilă, ș.a.m.d., până la sfârșitul seriei de 10 eprubete, cu schimbarea pipetei la fiecare diluție).

Din fiecare diluție s-au făcut însămânțări de câte 1 ml într-o placă Petri, cu mențiunea că s-au însămânțat câte 2 plăci pentru fiecare diluție.

Peste acest 1 ml însămânțat în placă Petri s-a turnat 10 ml de geloză nutritivă topită și răcită la 45 °C. S-a omogenizat bine prin agitare, pentru dispersarea soluției de analizat în geloză nutritivă și s-au lăsat la temperatura camerei pentru solidificare. Pe fiecare placă Petri s-a notat titrul diluției și codul probei.

Plăcile astfel însămânțate s-au incubat la termostat timp de 24 ore la 37 °C, după care se face citirea prin numărarea coloniilor dezvoltate pe fiecare placă, cunoscut fiind faptul că, din fiecare celulă bacteriană vie rezultă prin multiplicare o colonie vizibilă cu ochiul liber sau cu lupa [265]. Numărul obținut s-a înmulțit cu titrul diluției și s-a făcut media pe cele două plăci.

În calcul s-au utilizat trei probe consecutive care au respectat ordinea diluției, după care se face media aritmetică pe cele trei probe, rezultând astfel numărul de colonii / ml sau celule bacteriene / ml. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelele (III.4.3), (III.4.4) și (III.4.5).

Tabelul III.4.3. Variația în timp a numărului de celule bacteriene, de *S.aureus*/ml.

Timp de expunere (ore)	celule bacteriene / ml		
	Q ₁ P.A	Q ₂ P.A	Q ₃ P.A
martor	243000000	243000000	243000000
1	11800000	10400000	11000000
2	4400000	1800000	3200000
3	3400000	1600000	3000000
4	2800000	1200000	1100000
5	930000	450000	530000
6	540000	140000	230000
12	-	39500	-
18	-	20500	-

unde: Q₁P: R= -C₆H₅; Q₂P: R= -C₄H₉; Q₃P: R= -C₂H₅; (R - radicalii ionului fosfoniu).
A= copolimer S-7%DVB.

Tabelul III.4.4. Variația în timp a numărului de celule bacteriene (de *E. coli*)/ml.

Timp exp. (ore)	celule bacteriene / ml					
	Q ₁ P.A	Q ₂ P.A	Q ₃ P.A	Q ₁ P.B	Q ₂ P.B	Q ₃ P.B
martor	22000000	22000000	22000000	22000000	22000000	22000000
1	9700000	8500000	9000000	9500000	8000000	8700000
2	7500000	4750000	6000000	7000000	3700000	5200000
3	5000000	1000000	2700000	4200000	950000	1500000
4	2500000	720000	950000	1500000	500000	800000
5	1000000	500000	900000	1200000	320000	750000
6	950000	250000	870000	900000	150000	670000

unde: A= copolimer S-7%DVB; B- copolimer stiren-5%DVB. Q₁P: R= -C₆H₅; Q₂P: R= -C₄H₉;
Q₃P: R= -C₂H₅; (R - radicalii ionului fosfoniu).

Tabelul II.4.5. Variația în timp a numărului de celule bacteriene, (*S.aureus*) / ml.^a

Timp exp. (ore)	celule bacteriene / ml	
	Q ₂ P.A (1,25 mmoli P ⁺)	Q ₂ P.A (3,75 mmoli P ⁺)
martor	243000000	243000000
1	15000000	7500000
2	2500000	1400000
3	2000000	900000
4	1300000	500000
5	650000	200000
6	250000	100000
12	80000	28000
18	40000	15000

^a s-au folosit sărurile cuaternare de fosfoniu date în tabelul (III.4.2).

III.4.2. Agenți antibacterieni policationici de tipul sărurilor cuaternare de fosfoniu grefate la capetele terminale ale unui lanț de tip polioxiptilen. Stabilirea concentrației minime inhibante (CMI) și a concentrației minime bactericide (CMB)

Metoda de lucru

Din soluțiile de cercetat P₁C, P₂C și P₃C, în concentrații de: 30000 μg / ml; 17000 μg / ml și 39000 μg / ml (astfel preparate încât concentrația în grupări active de tip fosfoniu să fie aceeași: 13,26 μmoli P⁺), s-au făcut diluții în bulion (mediu de cultură lichid), iar rapoartele luate în lucru sunt prezentate în tabelul (III.4.6).

Apoi, în fiecare diluție s-a însămânțat cu ajutorul unei anse calibrate o picătură din cultura de 24 ore de *Staphylococcus aureus* și *Escherichia coli* (a căror concentrație a fost de $10^7 - 10^8$ celule / ml).

Tabelul III.4.6. Rapoarte luate în lucru de volum, și respectiv concentrația în centrul cationici-activi.

Nr. crt.	V (ml) S.anal.	V (ml) bulion	Raport diluție	P ₁ C ^a		P ₂ C ^b		P ₃ C ^c	
				μg/ml	μmP ⁺ /ml	μg/ml	μmP ⁺ /ml	μg/ml	μmP ⁺ /ml
0	-	-	-	30000	13,26	17000	13,26	39000	13,26
1	4,5 (0)	4,5	1/2	15000	6,63	8500	6,63	19500	6,63
2	1 (0)	9	1/10	3000	1,33	1700	1,33	3900	1,33
3	4,5 (2)	4,5	1/20	1500	0,663	850	0,663	1950	0,663
4	4,5 (3)	4,5	1/40	750	0,33	425	0,33	975	0,33
5	1 (2)	4	1/50	600	0,265	340	0,265	780	0,265
6	4,5 (4)	4,5	1/80	375	0,166	213	0,166	487,5	0,166
7	0,5 (2)	4,5	1/100	300	0,133	170	0,133	390	0,133
8	1,5 (5)	4,5	1/150	200	0,088	113	0,088	260	0,088
9	4,5 (7)	4,5	1/200	150	0,066	85	0,066	195	0,066
10	1,5 (5)	7,5	1/250	150	0,053	68	0,053	156	0,053
11	4,5 (8)	4,5	1/300	100	0,044	56	0,044	130	0,044

^a P₁C: R = -C₆H₅; G_M = 0,44 mmoli grupări fosfoniu/ gram copolimer.

^b P₂C: R = -C₂H₅; G_M = 0,78 mmoli grupări fosfoniu/ gram copolimer.

^c P₃C: R = -C₄H₉; G_M = 0,34 mmoli grupări fosfoniu/ gram copolimer.

(R - radicalii ionului fosfoniu; G_M - gradul de modificare chimică).

Eprubetele însămânțate s-au incubat la termostat timp de 24 ore la 37 °C.

Aprecierea concentrației minime inhibante (CMI) s-a făcut în funcție de diluția maximă (concentrație minimă) în care nu s-a dezvoltat cultura bacteriană.

Pentru determinarea concentrației minime bactericide (CMB) s-au făcut însămânțări pe geloză nutritivă înclinată din câte două diluții mai mici față de diluția maximă în care nu s-a dezvoltat cultura bacteriană (CMB). Eprubetele însămânțate s-au incubat la termostat timp de 24 ore la 37 °C.

Aprecierea concentrației minime bactericide (CMB) s-a făcut luând în considerare diluția maximă (concentrația minimă) în care nu s-a dezvoltat cultură bacteriană.

III.4.3. Agenți antibacterieni policationici de tipul sărurilor cuaternare simple de amoniu și respectiv mixte de amoniu și fosfoniu grefate pe copolimeri stiren - 7% divinilbenzen

Pentru punerea în evidență a activității antibacteriene a sărurilor cuaternare de amoniu și a sărurilor cuaternare mixte de amoniu și fosfoniu grefate pe copolimeri S-

7% DVB, asupra *S. aureus*, s-a folosit metoda în sistem baie, prezentată la capitolul (III.4.1).

În tabelul (III.4.7) sunt prezentate cantitățile luate în lucru, astfel încât să se realizeze același conținut în grupări active de tip amoniu.

Tabelul III.4.7. Cantitățile de săruri cuaternare de amoniu grefate pe S- 7% DVB utilizate în testările antibacteriene.

Nr. crt.	Cod ^a produs	Cantitate (grame)	Conținut mmoli N ⁺	Grad de funcționalizare mmoli N ⁺ /gram copolimer
1	Q ₁ A (S ₁)	2,64	1,98	0,75
2	Q ₂ A (S ₂)	1,70	1,98	1,16
3	Q ₃ A (S ₃)	1,60	1,98	1,24
4	Q ₄ A (S ₄)	0,86	1,98	2,30
5	Q ₅ A (S ₅)	2,41	1,98	0,82
6	Q ₆ A (S ₆)	4,60	1,98	0,43
7	Q ₇ A (S ₇)	2,35	1,98	0,84

^a Q₁A-Q₇A sunt produse sintetizate și caracterizate, vezi cap. (II.2..1.2) și cap. (III.1.1.2).

În tabelul (III.4.8) sunt prezentate cantitățile luate în lucru din sărurile cuaternare de amoniu și fosfoniu mixte grefate pe S- 7% DVB, astfel încât să se realizeze un conținut în grupări de tip "oniu" de 1,98 mmoli.

Tabelul III.4.8. Cantitățile de săruri cuaternare mixte de amoniu și fosfoniu grefate pe S- 7% DVB utilizate în testările antibacteriene.

Nr. crt.	Cod ^a produs	Cantitate (grame)	Grad de funcționalizare mmoli grupări "oniu"/ gram de copolimer
1	R ₁ Q ₁ A	3	0,51 0,15
2	R ₇ Q ₇ A	2,90	0,34 0,34
3	R ₈ Q ₁ A	1,15	0,38 1,34
4	R ₁₄ Q ₇ A	2,44	0,37 0,44

^a produsele: R₁Q₁A, R₇Q₇A, R₈Q₁A și R₁₄Q₇A sunt sintetizate și caracterizate, vezi cap. (II.2.1.3) și cap. (III.1.1.3).

IV. CONCLUZII GENERALE

Cercetările abordate în teza de doctorat cuprind două direcții:

1. Fundamentarea unor aspecte teoretice privind sinteza sărurilor cuaternare de fosfoniu omogene și respectiv grefate pe suporturi polimere, precum și aplicațiile acestora, cum ar fi : hidroliza alcalină, cu prezentarea unor variante de mecanism, reactanți Wittig în cataliză cu transfer interfazic, catalizatori-agenți de transfer interfazic și agenți antibacterieni policationici. S-a făcut o trecere critică în revistă a datelor publicate în literatură, în ultimii 15 - 20 ani, permițând confirmarea posibilităților teoretice și practice pe care le oferă sinteza unor săruri cuaternare de tip "oniu" grefate pe suporturi polimere și larga gamă de aplicații a lor.

2. Cercetări originale, structurate pe patru direcții principale, privind:

- Sinteza unor săruri cuaternare de tip "oniu", simple și mixte, grefate pe suporturi polimere, prin reacții de cuaternizare și *trans*- cuaternizare polimer-analoge, în particular, utilizând suporturi de tipul: stiren - 5% divinilbenzen, stiren - 7% divinilbenzen și polietilenglicol (PEG₁₀₀₀);
- Utilizarea sărurilor cuaternare de trifenilfosfoniu grefate pe suport S-DVB ca și reactanți Wittig în reacții polimer-analoge de modificare chimică, în cataliza cu transfer interfazic;
- Aplicații ale sărurilor cuaternare de amoniu și fosfoniu, simple și mixte, grefate pe copolimeri S- 7% DVB ca și catalizatori-agenți de transfer în reacția de oxidare a alcoolului benzilic cu apă oxigenată;
- Aplicații ale sărurilor cuaternare de amoniu și fosfoniu, simple și mixte, grefate pe suporturi polimere ca și agenți antibacterieni policationici.

Rezultatele cercetărilor întreprinse fac obiectul unui număr de 6 lucrări publicate [239,242,244,245,261,268] sau în curs de publicare în reviste de specialitate din țară și din străinătate și a unui număr de 5 lucrări comunicate și publicate în volumele [240,260,262,269,270] unor manifestări științifice cu participare națională sau internațională.

Cercetările prezentate în această teză cuprind contribuțiile originale de natură teoretică sau aplicativă, discutate în cele ce urmează.

IV.1. Suporturi polimere funcționalizate cu săruri cuaternare de tip "oniu"

1. Matricea polimeră schelet. de tipul copolimerilor: S - 5% DVB și S - 7% DVB, utilizată pentru sinteza de săruri cuaternare de amoniu și fosfoniu, simple și mixte, prezintă următoarele însușiri:

a. Caracteristici fizico-mecanice bune în vederea utilizării ca material suport, vezi tabelul (II.1.5);

b. Caracteristici texturale și porozimetrice bune, în condițiile de utilizare, vezi tabelul (II.1.4). Astfel că, materialele polimere utilizate prezintă comportare caracteristică unor copolimeri S -DVB de tip "gel" chiar în stare uscată. Proportia de macropori, care este esențială și decisivă pentru fenomenele de transport este importantă pentru evoluția proceselor catalitice și se încadrează în limita de 30 -50 %, de la care se apreciază [17, 201] că un catalizator- agent de transfer devine activ. Evident însă, distribuția razei porilor este doar unul din factorii ce determină activitatea catalitică, dar corelația este greu de evaluat cantitativ.

Textura poroasă a copolimerilor S - DVB de tip "gel" fiind temporară, ca urmare a solvării matricii polimere în mediul de reacție, conducând la gonflarea materialului suport (la utilizarea unor solvenți cu compatibilitate foarte bună și/sau bună cu copolimerul cum sunt: N,N-dimetilformamidă, hexametilfosforamidă și 1,4-dioxan), se generează structuri mult mai afânate. În aceste condiții, prin solvatarea controlată a suportului funcționalizat cu săruri cuaternare de tip "oniu", se pot induce efecte de specificitate sau de selectivitate dimensională, sterică, conformațională sau de ordin difuziv, ca urmare a gradientilor de polaritate între suportul polimer, centru activ și substratul din masa de reacție, efecte neobservate în cazul omologilor omogeni și care se bucură în prezent de un interes deosebit [17,201,228];

c. Stabilitate termică suficientă, care în cazul copolimerilor reticulați de tip "gel" (S - 2% DVB) convenționali este apreciată la 150 °C [17,201]. Deoarece stabilitatea termică a suportului crește odată cu creșterea gradului de reticulare, pentru copolimerii S- 5% DVB și S- 7% DVB, stabilitatea termică este chiar mai ridicată. Analizele termogravimetrice realizate la copolimerul S - 7% DVB (A) și la sarea cuaternară de trifenilfosfoniu grefată pe S - 7% DVB (Q1P.A), confirmă datele de literatură, astfel produsele sunt stabile și pot fi utilizate în aplicații până la circa 200 °C. Se are în vedere stabilitatea termică a punții de ancorare suport- specie grefată, exemplu Q₁P.A, pentru a evita pierderea de material heterogenizat în proces sau la reciclarea produselor suportate.

2. Suportul polimer de tip polietilenglicol (PEG₁₀₀₀), utilizat pentru sinteza de săruri cuaternare de fosfoniu legate la un lanț de tip polioxietilen, prezintă următoarele însușiri:

a. Caracteristici fizico-mecanice și chimice bune, vezi tabelul (II.1.2), astfel că nu necesită metode deosebite la prelucrare;

b. PEG₁₀₀₀ poate fi precipitat cantitativ din benzen, acetonă, metanol sau clorură de metilen prin adăugare de eter etilic [237,238];

c. În caz că este necesar, polietilenglicolul se poate usca în etuvă la 105 °C până la un conținut de 0,1 % apă, iar cu ajutorul unor site moleculare se poate atinge un conținut de 0,05 % apă.

IV.2. Sinteza unor săruri cuaternare de tip amoniu și fosfoniu, simple și mixte, grefate pe suporturi polimere prin reacții polimer- analoge

A. Prepararea și caracterizarea sărurilor cuaternare de amoniu și fosfoniu, simple și mixte, grefate pe copolimeri stiren-divinilbenzen, vezi capitolele (II.2), (III.1.1) și (III.2.1 - III.2.4), prezintă o serie de contribuții, discutate în cele ce urmează.

1. Au fost preparate 27 de tipuri de săruri cuaternare de amoniu și fosfoniu, simple și mixte, prin reacții polimer-analoge de funcționalizare, pe suporturi polimere de tip stiren - divinilbenzen de tip "gel", microporoși, având o textură poroasă temporară și controlabilă prin extensia gradului de gonflare în mediul de reacție.

a. Dintre cele 27 de tipuri de suporturi preparate, 18 (Q_4A , Q_5A , Q_6A , Q_7A , R_1Q_1A , R_2Q_2A , R_3Q_3A , R_4Q_4A , R_5Q_5A , R_6Q_6A , R_7Q_7A , R_8Q_1A , R_9Q_2A , $R_{10}Q_3A$, $R_{11}Q_4A$, $R_{12}Q_5A$, $R_{13}Q_6A$, $R_{14}Q_7A$) sunt săruri cuaternare de amoniu și fosfoniu, simple și mixte, nemenționate până în prezent în literatura de specialitate.

b. Sărurile cuaternare de amoniu și fosfoniu, simple ($Q_1P.A$, $Q_1P.B$, $Q_2P.A$, $Q_2P.B$, $Q_3P.A$, $Q_3P.B$, Q_1A , Q_2A , Q_3A), grefate pe suporturi de tip stiren - divinilbenzen, au fost obținute prin variante de sinteză modificate prin contribuțiile prezentei teze.

c. Sărurile cuaternare de fosfoniu grefate pe suporturi de tip stiren - divinilbenzen ($Q_1P.A$, $Q_2P.A$, $Q_1P.B$, $Q_2P.B$, $Q_3P.A$, $Q_3P.B$) au fost preparate în câte două variante, plecând de la copolimeri sursă cu grad de reticulare diferit (5% și 7% DVB) și având o încărcare diferită cu grupări funcționale pendante.

2. Prin reacțiile de cuaternizare polimer-analoge s-au realizat suporturi polimere cu concentrație ridicată de centre de ancorare de tip "oniu" pe unitatea de masă de suport și respectiv, suporturi cu concentrație scăzută de centre de ancorare de tip "oniu" (amoniu sau fosfoniu), mimetizând cazurile de "diluție infinită" a catalizatorului agent de transfer și minimalizând interacțiunile mutuale între speciile catalitice active, interacțiuni care în mediu omogen pot duce la plafonarea activității catalitice peste o anumită concentrație limită de catalizator în mediu de reacție.

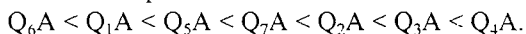
3. Prezenta teză aduce ca noutate sinteza unor săruri mixte de amoniu și fosfoniu grefate pe un suport comun de tip S -7% DVB, prin reacții de *trans*-cuaternizare polimer-analoge. S-au folosit sărurile cuaternare de amoniu grefate pe copolimeri S - 7% DVB ca materii prime suport și trifenilfosfina, respectiv trietilfosfina ca reactant pentru *trans*-cuaternizare.

4. Randamentele de funcționalizare obținute prin procedeele propuse sunt:

a. În cazul sintezei sărurilor cuaternare de fosfoniu grefate pe S-DVB randamentele obținute sunt foarte bune și/sau bune când s-a folosit ca mediu de reacție N,N-dimetilformamidă. S-a constatat că valoarea lor diferă în funcție de natura

mediului de reacție (1,4-dioxan sau hexametilfosforamidă) folosit la cuaternizarea polimer-analogă;

b. În cazul sintezei sărurilor cuaternare de amoniu grefate pe S -7% DVB s-a optat pentru utilizarea ca solvent a etanolului ($\epsilon = 25,07$, $\mu = 1,68$), deci limitarea randamentelor reacției au fost de așteptat. Randamentele variază în ordine crescătoare pentru următoarele produse:



Această ordine este posibil a fi determinată de prezența grupelor de atomi din moleculele reactanților care, deși nu participă direct la reacțiile de cuaternizare polimer-analoge, influențează prin efecte sterice. Utilizare etanolului s-a recomandat datorită scopului ulterior de aplicație al produselor, atât ca și reactanți în reacțiile de *trans*-cuaternizare, catalizatori în cataliza cu transfer interfazic, cât și agenți antibacterieni policationici în testările față de *Staphylococcus aureus*;

c. Randamentele reacțiilor de *trans*-cuaternizare polimer-analoge sunt acceptabile pentru o reacție de acest tip, care se desfășoară în 1,4-dioxan, solvent mai puțin polar ($\epsilon > 15$, $\mu = 0 - 2$).

5. Caracterizarea sărurilor cuaternare de amoniu și fosfoniu, simple și mixte, grefate pe copolimeri S - DVB s-au realizat prin:

a. Spectroscopie IR; identitatea produselor nu poate fi dovedită și prin alte metode spectroscopice, datorită insolubilității și a lipsei presiunii de vapori a copolimerilor reticulați;

b. Modelarea statistică a unității structurale repetitive a copolimerilor funcționalizați, în vederea determinării randamentelor reacțiilor polimer - analoge de modificare chimică și a gradelor de funcționalizare și respectiv, caracterizarea distribuției centrelor de ancorare în textura suportului polimer;

c. Pentru calcularea gradului de funcționalizare s-a determinat conținutul de fosfor, clor și azot, fiind folosite metode mai simple și aplicabile în orice laborator de determinare cantitativă, fără a implica necesitatea unei aparaturi prea sofisticate.

B. Prepararea și caracterizarea sărurilor cuaternare de fosfoniu grefate la capetele terminale a unui lanț de tip polioxietilen, vezi capitolele (II.4), (III.1.3), (III.2.1 - III.2.3), (III.2.5) și (III.2.8), prezintă următoarele contribuții:

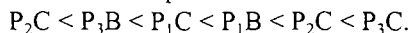
1. S-au preparat 6 tipuri de săruri cuaternare de fosfoniu, grefate la capetele terminale a unui lanț de tip polioxietilen, cu următoarele caracteristici:

a. Sărurile cuaternare de fosfoniu legate la capetele unui lanț de tip polioxietilen, vezi figura (II.13), s-au obținut prin variante de sinteză modificate prin contribuțiile prezentei teze;

b. 5 produse (P_1C , P_2C , P_2B , P_3C , P_3B) sunt noi, nemenționate până în prezent în literatura de specialitate.

2. Prin reacțiile polimer-analoge de modificare chimică s-au realizat suporturi polimerice cu concentrație mare de centre de ancorare pe unitatea de masă de suport.

3. Randamentele reacției polimer-analoge de modificare chimică sunt bune și cresc, pentru produsele sintetizate, în ordinea prezentată:



a. Randamentele reacției polimer - analoge sunt în directă corelare cu nucleofilicitatea, estimată calitativ a fosfinei, care controlează tendința de atac nucleofil la carbonul legat de gruparea hidroxil din polietilenglicol.

b. S-a constatat că reacția de cuaternizare decurge cu randament total în cazul sintezelor P_2C și P_2B . De asemenea, s-a constatat că lucrând la raportul molar $HO' : R_3P : HCl = 1 : 2,5 : 5$, vezi sinteza S_4 la P_1C , se obține cel mai mare grad de modificare chimică cu grupări cuaternare de trifenilfosfoniu și cel mai bun randament al reacției polimer-analoge.

4. Caracterizarea sărurilor cuaternare de fosfoniu grefate la capetele unui lanț de tip polioxiетен, s-a realizat prin:

a. spectroscopie IR;

b. spectroscopie UV;

c. spectroscopie de rezonanță magnetică nucleară (1H RMN);

d. s-a pus la punct o metodă analitică de identificare a grupărilor cuaternare de fosfoniu prin cromatografie în strat subțire (C.S.S), folosind un colorant monoazoic acid (Portocaliu acid concentrat sau Oranj II, C. I. 15510);

e. determinarea domeniilor de topire;

f. determinarea indicilor de refracție;

g. s-a elaborat o metodă de modelare statistică a produselor sintetizate în vederea determinării randamentelor reacțiilor polimer-analoge de modificare chimică și a gradelor de funcționalizare, informațiile necesare pentru modelarea statistică fiind obținute din determinarea cantitativă a conținutului procentual de fosfor.

IV.3. Reacții Wittig polimer-analoge în cataliză cu transfer interfazic utilizând clorura de trifenilfosfoniu grefată pe copolimeri stiren-divinilbenzen de tip "gel"

1. Prin contribuțiile prezentei teze au fost utilizate sărurile cuaternare de trifenilfosfoniu $Q_1P.A (S_1)$ și $Q_1P.B (S_2)$ grefate pe copolimeri stiren-divinilbenzen (cu grade de reticulare 7% și 5% DVB) ca și reactivi Wittig în cataliză cu transfer interfazic, în reacții polimer-analoge de modificare chimică cu grupări ce conțin în principal duble legături alchenice, vezi capitolele: (II.3), (III.1.2) și (III.2.7).

2. Pentru o bună caracterizare a proceselor care au loc în mediu alcalin s-a optat pentru un studiu în paralel a reacției de hidroliză alcalină a sărurilor cuaternare de fosfoniu

grefate pe copolimeri de tip S - 7% DVB și S - 5% DVB, în absența aldehidei și lucrând atât în sistem omogen, cât și în sistem eterogen (H_2O / CH_2Cl_2).

a. Modificarea considerabilă a gradelor de funcționalizare cu grupări pendante și a randamentelor de funcționalizare, la trecerea de la sistemul omogen la cel eterogen, dovedește bine intervenția fenomenului de transfer de fază și confirmă faptul că reacția de hidroliză alcalină polimer- analogă are loc esențial în faza organică.

b. Evoluția reacțiilor de funcționalizare a fost urmărită prin:

- Spectroscopie IR; identitatea produselor nu poate fi dovedită și prin alte metode spectroscopice, datorită insolubilității și a lipsei presiunii de vapori a copolimerilor reticulați;

- S-a admis, prin modelare statistică, structura unității repetitive a copolimerului modificat chimic și s-au calculat gradele de funcționalizare cu grupări pendante de tip metil și randamentele de funcționalizare pe baza conținutului rezidual de fosfor.

3. Pe baza studiului făcut se poate concluziona:

a. Reacția de hidroliză alcalină nu poate fi neglijată ca reacție concurentă într-un sistem eterogen (H_2O / CH_2Cl_2) în care există și aldehide și unde în principal se urmărește reacția de tip Wittig polimer-analogă;

b. Reacția de hidroliză alcalină a sărurilor cuaternare de trifenilfosfoniu grefate pe copolimer, reacție concurentă, în prezența unei aldehide, nu este obligatoriu să decurgă în aceeași proporție ca și în cazul absenței ei, fapt confirmat și de valorile randamentelor de reacție obținute.

4. Caracterizarea produselor cu duble legături alchenice grefate pe suport S-DVB s-a realizat prin:

a. Spectroscopie IR;

b. Stabilirea gradului de funcționalizare cu grupări conținând duble legături alchenice, folosind metoda de adiție a bromului la dubla legătură, apoi reacția excesului de brom cu iodura de potasiu, urmând ca excesul de iod să fie titrat cu tiosulfat de sodiu;

b. S-a admis prin modelare statistică structura unității repetitive a copolimerului modificat chimic și s-au calculat gradele de funcționalizare cu grupări cu duble legături alchenice și randamentele de funcționalizare.

5. Gradele de funcționalizare cu grupări cu duble legături alchenice sunt mari pentru o reacție Wittig polimer-analogă, fiind cuprinse între: 0,81 - 1,28 mmoli gram copolimer, cu excepția valorilor obținute când s-a utilizat formaldehidă. Acest lucru s-a explicat pe baza faptului că desfășurarea reacțiilor Wittig polimer - analoge depinde de solubilitatea aldehidei în mediu nepolar. Știut fiind faptul că reacțiile au loc în clorură de metilen ($\epsilon = 9,08$, $\mu = 1.64$) care asigură o gonflare extensivă a suportului macromolecular și permite aldehidei să ajungă la centrele active de tip sare cuaternară de fosfoniu și că solubilitatea crește direct proporțional cu hidrofobicitatea aldehidei.

6. Natura complexă a mecanismului reacției Wittig a făcut obiectul a numeroase studii, [14,164,179,180,250] randamentul de funcționalizare cu grupări cu duble legături alchenice fiind dependent de condițiile de reacție [1,14,248,249].

a. Caracterul acid a sărurilor cuaternare de trifenilfosfoniu este foarte important pentru formarea relativ ușoară a fosforilidelor.

b. Pentru prepararea fosforilidei s-a ales modul cel mai simplu, metoda sării [66], în care caz sarea cuaternară de trifenilfosfoniu reacționează cu hidroxidul de sodiu, o bază puternică, capabilă să schimbe întreg echilibrul acid - bază spre formarea ei, vezi reacția (II.3.1) și schema (II.3.3).

c. Benzilidtrifenilfosforanul grefat pe suport macromolecular reacționează cu aldehida în faza organică, generând prin reacții Wittig polimer - analoge copolimeri funcționaliizați cu grupări cu duble legături alchenice.

d. Cursul reacției Wittig depinde de nucleofilicitatea benzilidtrifenilfosforanului grefat pe stiren - divinilbenzen și de natura și reactivitatea aldehidei.

IV.4. Aplicații ale sărurilor cuaternare de amoniu și fosfoniu, simple și mixte, grefate pe suport S - 7% DVB ca și catalizatori - agenți de transfer în reacția de oxidare a alcoolului benzilic cu apă oxigenată

1. Prin contribuțiile prezentei teze au fost utilizate sărurile cuaternare de amoniu și fosfoniu, simple și mixte, grefate pe copolimeri stiren-7%divinilbenzen ca și catalizatori - agenți de transfer și putem menționa că aceste tipuri de catalizatori, grefați pe suporturi de tip "gel" S-7%DVB, nu au mai fost discutate în literatura de specialitate.

2. În cataliza cu transfer interfazic (C.T.I) catalizatorul îndeplinește două funcții de bază:

a. Transferă un reactant din faza în care acesta este solubil în faza în care are loc reacția chimică;

b. Formează cu reactantul transferat un complex activ, catalizând astfel reacția chimică.

3. S-au definit și calculat doi parametri de bază pentru a putea compara comportarea sărurilor cuaternare de amoniu și fosfoniu, simple și mixte, grefate pe S - 7% DVB în procesul de transfer interfazic:

a. Gradul de extracție (E, %) ;

b. Activitatea (P), reprezentând numărul de moli de apă oxigenată transferați într-o oră, de un mol de catalizator, într-un volum de un litru de fază organică.

4. Catalizatorii - agenți de transfer au fost grefați pe suporturi macromoleculare reticulate, insolubile în mediu de reacție, spre deosebire de majoritatea covârșitoare a catalizatorilor studiați în literatură, care sunt polimeri liniari și deci solubili în solvenți potriviți. Aceasta implică toate avantajele rezultate din utilizarea unui suport polimer

insolubil: separarea ușoară din mediul de reacție prin simplă filtrare, puritatea mai avansată a produselor de reacție, posibilitatea de reutilizare a catalizatorilor în cicluri repetate, etc.

5. Pentru a putea compara activitatea sărurilor cuaternare de amoniu și fosfoniu, simple și mixte, grefate pe copolimeri, în procesul de oxidare a alcoolului benzilic cu apă oxigenată, în condițiile catalizei cu transfer interfazic, s-a definit parametrul A, care reprezintă numărul de moli de alcool transferați în unitatea de timp și volum de către un mol de centru activ de tip "oniu".

6. Cercetările au confirmat că toate sărurile cuaternare de amoniu și fosfoniu, simple și mixte, prezintă proprietăți transportoare și activitate catalitică bună sau chiar foarte bună, depinzând de următorii factori:

- a. natura și distribuția ionului "oniu", centru activ;
- b. imobilizarea pe suport;
- c. natura radicalilor ionului "oniu";
- d. asocierea sărurilor de amoniu și fosfoniu pe un suport comun;
- e. gradul de funcționalizare cu grupări de tip "oniu" active;
- f. procentul de grupări fosfoniu existent în cazul sărurilor mixte pe un suport macromolecular comun;
- g. ceilalți factori potențiali de influență : pH-ul, tăria ionică, natura mediului de reacție s-au menținut constanți.

7. S-a făcut un studiu comparativ al activității sărurilor cuaternare de amoniu și fosfoniu, în reacția de oxidare a alcoolului benzilic, în sistem bi- și trifazic.

a. Grefarea pe suport are drept consecință pentru sărurile de amoniu și fosfoniu, simple și mixte, reducerea proprietăților transportoare și a activității catalitice, dar acest lucru este compensat de posibilitatea recuperării catalizatorilor grefați pe suport macromolecular, din mediul de reacție, prin procedee simple și reutilizarea lor în cicluri repetate; studiul făcut pe catalizatori recuperați și utilizarea fără nici o recondiționare au confirmat posibilitatea folosirii lor până la 4 cicluri repetate.

b. Activitatea mai scăzută a catalizatorilor grefați poate fi atribuită unor posibile restricții de ordin difuziv și explicată prin faptul că menținerea acelorași condiții ca și în cazul omologilor omogeni (pentru a permite compararea directă) nu reprezintă cu certitudine varianta optimă, având în vedere caracterul hidrofob conferit catalizatorilor grefați pe suport polimer, fapt ce constituie un dezavantaj evident în mediu de reacție preponderent apos.

c. Chiar în condițiile unei activități catalitice mai scăzute, avantajele induse prin grefarea sărurilor cuaternare de amoniu și fosfoniu, simple și mixte, pe copolimeri S - 7% DVB, rămân argumente importante în favoarea utilizării lor ca și catalizatori - agenți de transfer.

8. Grefarea pe suport comun a sărurilor cuaternare de amoniu și fosfoniu a condus la creșterea semnificativă a activității față de cazul utilizării catalizatorilor conținând doar un singur tip de grupări "oniu". Acest lucru indică prezența unui efect sinergetic în cazul catalizatorilor cu grupări de tip "oniu" mixte grefate pe stiren - divinilbenzen.

9. S-a făcut un studiu comparativ între sărurile cuaternare de tip "oniu" mixte grefate pe suport comun și sărurile cuaternare de amoniu și fosfoniu simple grefate pe suport S - DVB și luate în amestec fizic, astfel încât conținutul în centre active de tip "oniu" să fie identic cu cel al copolimerilor cu săruri mixte de tip "oniu" și s-a făcut un studiu identic și pentru sărurile de amoniu și fosfoniu omogene constatându-se următoarele:

a. În sistemul bifazic, prin asocierea fizică a sărurilor cuaternare de tributilamoniu și tributilfosfoniu, nu s-a observat un efect sinergetic. Ceea ce conduce la ideea că doar prin grefare pe un suport comun a centrilor activi de tip amoniu și fosfoniu (sistem trifazic) efectul sinergetic este pozitiv;

b. Sinergismul observat, în sistem trifazic, este posibil a fi explicat prin prezența unor centri activi acido-bazici învecinați. Aprofundarea studiului unor astfel de sisteme catalitice și a relației structură-activitate catalitică ar putea permite "proiectarea" unor catalizatori cu grupări de tip "oniu" mixte grefate pe suport S-DVB cu funcționalizare optimă în aplicația studiată.

IV.5. Aplicații ale sărurilor cuaternare de tip "oniu" grefate pe suporturi polimere ca și agenți antibacterieni policationici

1. Studiul activității antibacteriene a sărurilor cuaternare de amoniu și fosfoniu, simple și mixte, grefate pe stiren - divinilbenzen s-a făcut atât față de *S. aureus* cât și față de *E. coli*.

2. Activitatea antibacteriană a agenților policationici de tipul sărurilor cuaternare de fosfoniu grefate pe S - DVB s-a studiat în funcție de următorii factori:

a. natura suportului polimer;

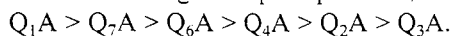
b. natura radicalilor ionului de tip "oniu";

c. conținutul (în mmoli) de centri activi biologic, de tip "oniu".

3. Datorită faptului că activitatea antibacteriană a fost testată în apă, care nu este un solvent bun pentru un copolimer hidrofob, s-a constatat că suportul stiren - 5% divinilbenzen funcționalizat cu grupări cuaternare de fosfoniu prezintă o abilitate mai mare pentru capturarea celulelor bacteriene de tip *E. coli* față de suportul de tip S - 7% DVB funcționalizat cu aceleași grupări cuaternare.

4. Activitatea antibacteriană crește, în aceeași ordine, funcție de natura ionului fosfoniu: $-C_6H_5 < -C_2H_5 < -C_4H_9$, atât pentru cultura de *S. aureus*, cât și pentru cea de *E. coli*.

Ordinea de creștere a activității antibacteriene față de *S. aureus* pentru sărurile cuaternare de amoniu grefate pe copolimeri, este prezentată în secvența:



5. S-a dovedit că activitatea antibacteriană a sărurilor cuaternare de tributilfosfoniu grefate pe S - 7% DVB crește proporțional cu conținutul în grupări de tip fosfoniu.

6. Prezența ionului de fosfoniu în vecinătatea celui de amoniu, pe un suport comun, conferă produsului activitate antibacteriană mai mare decât în cazul sărurilor cuaternare de amoniu și fosfoniu simple, grefate pe copolimeri S - 7% DVB.

7. S-a investigat stabilitatea hidrolitică a sărurilor cuaternare de fosfoniu grefate pe S - 7% DVB (Q1P.A - Q3P.A) și s-a constatat că nici o desprindere a grupărilor cuaternare de fosfoniu nu are loc, acestea fiind legate stabil hidrolitic.

8. Sărurile cuaternare de fosfoniu grefate pe copolimer S - DVB prezintă o serie de avantaje față de cele solubile:

a. pot fi separate ușor din mediul de cultură bacteriană;

b. pot fi folosite în cicluri repetate, păstrându-și activitatea fără contaminarea substratului și fără să necesite procedee de condiționare complicate (numai o sterilizare la 100 °C timp de 24 ore, fiind necesară).

9. Activitatea antibacteriană a produselor P₁C - P₃C față de culturile bacteriene de *S. aureus* și *E. coli* s-a studiat ținând cont de următorii factori:

a. natura suportului polimer;

b. natura radicalilor ionului fosfoniu;

c. concentrația în centri activi de tip fosfoniu.

10. Se poate afirma că sărurile cuaternare de trifenilfosfoniu- (P₁C), trietilfosfoniu- (P₂C) și tributilfosfoniu- (P₃C), grefate la capetele terminale a unui lanț de tip polioxietilen, prezintă atât activitate bacteriostatică cât și bactericidă față de culturile bacteriene de tip *S. aureus* și *E. coli*.

11. S-a pus în evidență atât ordinea creșterii efectului bacteriostatic al sărurilor cuaternare de fosfoniu asupra *S. aureus* (a) și respectiv *E. coli* (b):

(a) P₁C < P₃C < P₂C, (b) P₂C < P₁C < P₃C;

cât și ordinea creșterii efectului bactericid al produselor față de *S. aureus* (c) și *E. coli*

(d), fiind: (c) P₁C < P₃C < P₂C, (d) P₂C ≤ P₁C < P₃C.

12. Se poate concluziona că interacțiunea electrostatică între sarcina pozitivă a ionilor de tip "oniu" și încărcarea negativă a suprafeței bacteriene joacă un rol principal în adsorbția celulelor de *S. aureus* și *E. coli*.

BIBLIOGRAFIE

1. Purdela, D. și Vâlceanu, R., "*Chimia compușilor organici ai fosforului și ai acizilor lui*", Ed. Academiei, București, 1965, p.176-216.
2. Cadogan, J.I.G., "*Organophosphorus Reagents in Organic Synthesis*", Academic Press, London, 1979, p. 1-15.
3. Cairns, S.M. și McEwen, W.E., *Heteroatom Chem.*, 1, 9 (1990).
4. Kosolapoff, G.M., "*Organophosphorus Compounds*", John Wiley & Sons Ltd., New-York, 1950.
5. Cristau, H.J. și Plenat, F., în "*The Chemistry of organophosphorus compounds*", vol.3, John Wiley & Sons Ltd., New-York, 1994, p. 45-183.
6. Hercouet, A. și Le Corre, M., *Phosphorus Sulfur*, 29, 111 (1986).
7. Wang, M.L., Liu, A.H. și Jwo, J.J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 555 (1988).
8. Kondo, Y., Zanka, A. și Kusabayashi, S., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (1985), 827.
9. Dauben, W.G., Gerdess, J.M. și Bunce, R.A., *J. Org. Chem.*, 49, 4293 (1984).
10. Sarnecki, W. și Pommer, H., Brevet Germania 1046046/ 1956, (Chem. Zentr., 1959, 13003).
11. Vâlceanu, R. și Venczel, A., *Revista de Chimie*, 31(11), 1062 (1980).
12. Zhang, J.X., Dubois, P. și Yerome, R., *Syn. Commun.*, 26(16), 3091 (1996).
13. Vâlceanu, R. și Venczel, A., Brevet România, 57360 (C07f9/54)/1974.
14. Hudson, R.F., în "*Structure and Mechanism in Organo-Phosphorus Chemistry*" Blomquist, A.T. (editor), Academic Press, London, 1965, p.204-249.
15. Corbridge, D.E.C., "*Studies in Inorganic Chemistry 2, Phosphorus An Outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology*", (ediția a 2-a), Elsevier Scientific Publishing Company, New York, 1980, p.177-180.
16. Hellmann, H. și Schumacher, O., *Liebigs Ann.Chem.*, 640, 79 (1961).
17. Mathur, N.K., Narang, C.K. și Williams, R.E., "*Polymers as Aids in Organic Chemistry*", Academic Press, New York, 1980.
18. Akelah, A. și Sherrington, D.C., *Chem.Rev.*, 81, 557 (1981).
19. Hodge, P., *Annual Reports, Organic Chemistry*, 38B, 283 (1986).
20. Montheard, J.P., Chatzopoulos, M. și Camps, M., *J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol.* 28C(3&4), 503 (1988).
21. Regen, S.L., Bolikal, D. și Barcelon, C., *J. Org. Chem.*, 46, 2511 (1981).
22. Ford, W.T., Chandran, R. și Turk, H., *Pure Appl. Chem.*, 60, 395 (1988).
23. Fujiwara, M., Matsushitha, T., Kobayashi, T., Yamashoji, Y. și Tanaka, M., *Anal. Chim. Acta*, 274, 293 (1993).
24. Tomoi, M. și Ford, W.T., *J. Amer. Chem. Soc.*, 103, 3821 (1981).
25. Tundo, P., *Synthesis*, 4, 315 (1978).
26. Tomoi, M., Ogawa, E., Hosokawa, J. și Kakiuchi, H., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 20, 3015 (1982).
27. Tomoi, M., Kori, N. și Kakiuchi, H., *Makromol. Chem.*, 187, 2753 (1986).
28. Cinouini, M., Colonna, S., Molinari, H. și Montanari, F., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1976), 394.

29. Kato, J.H.N., Kakamu, Y. și Shioiri, T., *Chem. Pharm. Bull. Tokyo*, 29(8), 2246 (1981).
30. Tomoi, M., Kori, N. și Kakiuchi, H., *React. Polym.*, 3, 341 (1985).
31. Motoi, M., Nagahara, S., Akiyama, H., Horiuchi, M. și Kanoh, S., *Polym. J.*, 21(12), 987 (1989).
32. Jin, R., Nishikubo, T. și Kurusu, Y., *React. Polym.*, 17, 219 (1992).
33. Nishikubo, T., Kawashima, T., Inomata, K. și Kameyoma, A., *Macromolecules*, 25, 2312 (1992).
34. Hodge, P. și Waterhouse, J., *Polymer*, 22, 1153 (1981).
35. Frechet, J.M. și Schuerch, C., *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 492 (1971).
36. Janout, V. și Čefelin, P., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 47, 1818 (1982).
37. Grubbs, R.H., Gibbons, C., Kroll, L.C., Bonds, W.D. Jr. și Brubaker, C.H.Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 2373 (1973).
38. Tomoi, M., Shiiki, S. și Kakiuchi, H., *Makromol. Chem.*, 187, 357 (1986).
39. Tomoi, M., Hasegawa, T., Ikeda, M. și Kakiuchi, H., *Bull. Chem. Soc. JPN.*, 52(6), 1653 (1979).
40. Montanari, F., Quici, S. și Anelli, *Brit. Polym. J.*, 16, 212 (1984).
41. Molinari, H., Montanari, F. și Tundo, P., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1977), 639.
42. Molinari, H., Montanari, F., Quici, S. și Tundo, P., *J. Amer. Chem. Soc.*, 101, 3920 (1979).
43. Warth, L.M., Cooper, R.S. și Fritz, J.S., *J. Chromatogr.*, 401,479 (1989).
44. Brevet Franța, 1.477.003 (C08g/G03c), 1967, (C.A. 68, 81868 g, 1968).
45. Brevet Franța, 1.477.002 (C260-8; C08f), 1967, (C.A. 68, 83105 r, 1968).
46. Brevet S.U.A., 3.429.839 (C08f3/66,29/50), 1969, (C.A. 70, 78545 w, 1969).
47. Nishikubo, T., Kondo, T. și Inomata, K., *Macromolecules*, 22, 3827 (1989).
48. Nishikubo, T., Kato, T., Sugimoto, Y., Tomoi, M. și Ishigaki, S., *Macromolecules*, 23, 3406 (1990).
49. Tomoi, M. și Ford, T., *J. Amer. Chem. Soc.*, 103, 3828 (1981).
50. Tomoi, M., Ogawa, E., Hosokawa, Y. și Kakiuchi, H., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 20, 3421 (1982).
51. Tomoi, M., Hosokawa, Y. și Kakiuchi, H., *Makromol. Chem.-Rap. Comm.*, 4, 227 (1983).
52. Tomoi, M. și Ford, T. în "*Syntheses and Separations Using Functional Polymers*". Scherrington, D.C. și Hodge, P. (editori), John Wiley & Sons LTD, London, 1988, p.181-207.
53. Idoux, J.P. și Gupton, J.T. în "*Phase-Transfer Catalysis. New Chemistry Catalysts and Applications*", Starks, C.M. (editor), American Chemical Society, Washington, 1987, p.169-184.
54. Tundo, P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1977), 641.
55. Ford, W.T. și Tomoi, M., "*Advances in Polymer Science*", Ed. Springer-Verlag, Berlin, 55, 1984, p.49-104.
56. Tundo, P. și Venturello, P., *J. Amer. Chem. Soc.*, 101, 6606 (1979).
57. Tundo, P., Venturello, P. și Angeletti, E., *J. Amer. Chem. Soc.*, 104, 6551 (1982).
58. Grinberg, S. și Shaubi, E., *Tetrahedron Lett.*, 47, 2895 (1991).

59. Bestmann, H.J., *Chem. Ber.*, 95, 58 (1962).
60. Issleib, K. și Lindner, R., *Liebigs Ann. Chem.*, 707, 112 (1967).
61. Bowmaker, G.A., Herr, R. și Schmidbauer, H., *Chem. Ber.*, 116, 3567 (1983).
62. Schmidbauer, H. și Deschler, U., *Chem. Ber.*, 116, 1386 (1983).
63. Abdon, W.M., El-Rahman, N.M.A. și Ganoub, N.A.F., *Phosphor. Sulfur Silicon*, 61, 283 (1991).
64. Schmidbauer, H. și Costa, T., *Z.Naturforsch Sect.B*, 37, 677 (1982).
65. Schmidbauer, H. și Mörtl, A., *J. Organometal Chem.*, 250, 171 (1983).
66. Bestmann, H.J. și Zimmermann, R. în "*Organic Phosphorus Compounds*", Kosolapoff, G.M. și Maier, L. (editori), vol. 5, Wiley-Inter-Science, New York, 1972, p.3, (din 5).
67. Gosney, I. și Rowley, A.G. în "*Organophosphorus Reagents in Organic Synthesis*", Cadogan, J.I.G. (editor), Academic Press, London, 1979, p.17-142.
68. Aksnes, G. și Songstad, J., *Acta Chem. Scand.*, 18, 655 (1964).
69. Speziale, A.J. și Ratts, K.W., *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 2790 (1963).
70. Fliszar, S., Hudson, R.F. și Salvador, G., *Helv. Chim. Acta*, 46, 1580 (1963).
71. Chauzov, V.A., Agafonov, S.V. și Lebedeva, N.Yu., *Zh. Obshch. Khim.*, 53, 364 (1983).
72. Aluni, S., *J. Chem. Res.-S*, (1986), 231.
73. Cahours, A. și Hoffmann, A.W., *Liebigs Ann. Chem.*, 104, 32 (1857).
74. Michaelis, A. și Soden, H.V., *Liebigs Ann. Chem.*, 229, 316 (1885).
75. Zanger, M., Vander Werf, C.A. și McEwen, W.E., *J.Amer. Chem. Soc.*, 81, 3806 (1959).
76. McEwen, W.E., Kumli, K.F., Blade-Font, A., Zanger, M. și Vander Werf, C.A., *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 2378 (1964).
77. Fenton, G.W. și Ingold, C.K., *J. Chem. Soc.*, (1929), 2342.
78. Meisenheimer, J., Casper, J., Höring, M., Lauter, W., Lichtenstadt, L. și Samuel, W., *Liebigs Ann. Chem.*, 449, 213 (1926).
79. Valentine, D., John, J., Blount, F. și Toth, K., *J. Org. Chem.*, 45, 3691 (1980).
80. Bourson, J., Guillon, T.G. și Juge, S., *Phosphorus Sulfur*, 14, 347 (1983).
81. Corfield, J.R., De'Ath, N.J. și Trippett, S., *J. Chem. Soc. C*, (1971), 1930.
82. Hays, H.R. și Laughlin, R.G., *J. Org. Chem.*, 32, 1060 (1962).
83. Marsi, K.L. și Oberlander, J.E., *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 200 (1973).
84. Horner, L., Hoffmann, H., Wippel, H.G. și Hassel, G., *Chem. Ber.*, 91, 52 (1958).
85. Cristau, H.J., Chabaud, B., Chene, A. și Christol, H., *Phosphorus Sulfur*, 11, 55 (1981).
86. Cristau, H.J., Garcia, C., Kadoura, J. și Torreilles, E., *Phosphor. Sulfur Silicon*, 49-50, 151 (1990).
87. DeBruin, K.E. și Petersen, J.R., *J. Org. Chem.*, 37, 2272 (1972).
88. De'ath, N.J., Ellis, K., Smith, D.J.H. și Trippett, S., *Chem. Commun.*, (1971), 714.
89. DeBruin, K.E. și Johnson, D.M., *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 4675 (1973).
90. McEwen, W.E., Axelrad, G., Zanger, M. și VanDer Werf, C.A., *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 3948 (1965).
91. Hoffmann, H., *Liebigs Ann. Chem.*, 634, 1 (1960).
92. Allen, D.W., *J. Chem. Soc. B*, (1970), 1490.
93. Allen, D.W. și Hutley, B.G., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (1972), 67.

94. Dawber, J.G., Tebby, J.C. și Waite, A.A.C., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (1983), 1923.
95. Khalil, F.Y., Hanna, M.T., Abdel-Halim, F.M. și ElBatouti, M., *Rev. Roum. de Chim.*, 30, 571 (1985).
96. Isaacs, N.S. și Abed, O.H., *Tetrahedron Lett.*, 27, 1209 (1986).
97. Aksnes, G. și Songstad, J., *Acta Chem. Scand.*, 16, 1426 (1962).
98. Berrgesen, K., *Acta Chem. Scand.*, 20, 899 (1966).
99. Aksnes, G. și Bergesen, K., *Acta Chem. Scand.*, 19, 931 (1965).
100. Aksnes, G. și Brudvick, L.J., *Acta Chem. Scand.*, 17, 1616 (1963).
101. Cremer, S.E., Trivedi, B.C. și Weitzel, F.L., *J. Org. Chem.*, 36, 3226 (1971).
102. Reilly, G.J. și McEwen, W.E., *Tetrahedron Lett.*, (1968), 1231.
103. Khalil, F.Y. și Aksnes, G., *Acta Chem. Scand.*, 27, 3832 (1973).
104. Schnell, A. și Tebby, J.C., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1975), 134.
105. Minami, T., Chikugo, T. și Hanamoto, T., *J. Org. Chem.*, 51, 2210 (1986).
106. De'ath, N.J. și Trippett, S., *Chem. Commun.*, (1969), 172.
107. Horner, L., Hoffmann, H., Klink, W., Ertel, H. și Toscano, V.G., *Chem. Ber.*, 95, 581 (1962).
108. Gurusany, N., Berlin, K.D., VanDer Helm, D. și Hossain, M.B., *J. Amer. Chem. Soc.*, 104, 3107 (1982).
109. Christol, H., Cristau, H.J. și Joubert, J.P., *Bull. Chim. Fr.*, (1974), 1421.
110. Aguiar, A.M. și Aguiar, H., *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 4090 (1966).
111. Brophy, J.J., Freeman, K.L. și Gallagher, M.J., *J. Chem. Soc. C*, (1968), 2760.
112. Vincens, M., Grimaldo, J.T., Pasqualini, R. și Vidal, M., *Tetrahedron Lett.*, 28, 1259 (1987).
113. Cristau, H.J., Chiche, L., Fallouh, F., Hullot, P., Renard, G. și Christol, H., *Nouv. J. Chim.*, 8, 191 (1984).
114. Hellmann, H. și Bader, J., *Tetrahedron Lett.*, (1961), 724.
115. Schlosser, M., *Angew. Makromol. Chem.*, 74, 291 (1962).
116. Richards, E.M. și Tebby, J.C., *J. Chem. Soc. C*, (1971), 1059.
117. Allen, D.W., Heathey, P., Hutley, B.G. și Mellor, M.T., *Tetrahedron Lett.*, (1974), 1787.
118. Trippett, S. și Walker, B.J., *J. Chem. Soc. C*, (1966), 887.
119. Richards, E.M. și Tebby, J.C., *J. Chem. Soc. D*, (1969), 494.
120. Christol, H., Cristau, H.J. și Soleiman, M., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1976), 161.
121. Cristau, H.J., Plenat, F. și Guida-Pietrasanta, F., *Phosphorus Sulfur*, 34, 75 (1987).
122. Zbiral, E. și Werner, E., *Liebigs Ann. Chem.*, 707, 130 (1967).
123. Richards, E.M. și Tebby, J.C., *J. Chem. Soc. C*, (1971), 1064.
124. Shutt, J.R. și Trippett, S., *J. Chem. Soc. C*, (1969), 2038.
125. Jaeger, D.A. și Bokilal, D., *J. Org. Chem.*, 51, 1350 (1986).
126. Ohmori, H., Takanami, T. și Masui, M., *Tetrahedron Lett.*, (1985), 2199.
127. Schweizer, E.E., Minami, T. și Crouse, D.M., *J. Org. Chem.*, 36, 4029 (1971).
128. Bestmann, H.J., Engler, R. și Hartung, H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 5, 1040 (1966).
129. Bredereck, H., Simchen, G. și Griebenow, W., *Chem. Ber.*, 106, 3722 (1973).
130. Schweizer, E.E. și Wehman, A.T., *J. Chem. Soc. C*, (1970), 1901.
131. Savage, M.P. și Trippett, S., *J. Chem. Soc. C*, (1968), 591.

132. Allen, D.W. și Millar, I.T., *J. Chem. Soc. C*, (1969), 252.
133. Trippett, S., *J. Chem. Soc.*, (1961), 2813.
134. Hoffmann, A., *J. Amer. Chem. Soc.*, 43, 1684 (1921).
135. Hoffmann, A., *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 2995 (1930).
136. Vullo, W.J., *J. Org. Chem.*, 33, 3665 (1968).
137. Grayson, M., *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 79 (1963).
138. Bestmann, H.J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 4, 645 (1965).
139. Fenton, G.W. și Ingold, C.K., *J. Chem. Soc.*, (1929), 2342.
140. Hoffmann, H., *Chem. Ber.*, 94, 1331 (1961).
141. Welcher, R.P. și Day, N.E., *J. Org. Chem.*, 27, 1824 (1962).
142. Christol, H., Cristau, H.J. și Soleiman, M., *Tetrahedron Lett.*, 1381 (1975).
143. Cristau, H.J., Christol, H. și Soleiman, M., *Phosphorus Sulfur*, 4, 287 (1978).
144. Kunz, H., *Chem. Ber.*, 109, 2670 (1976).
145. Christol, H., Cristau, H.J. și Soleiman, M., *Tetrahedron Lett.*, (1975), 1385.
146. McIntosh, J.M., Goobrand, H.B. și Masse, G.M., *J. Org. Chem.*, 39, 202 (1974).
147. Khachartryan, R.A., Torgomyan, A.M., Ovakimyan, M.Zh. și Indzhikyan, M.G., *Arm. Khim. Zh.*, 27, 682 (1974); (C.A. 83, (1975), 28334z).
148. Fry, S.E. și Pienta, N.J., *J. Amer. Chem. Soc.*, 107, 6399 (1985).
149. Hassanein, M., Akelah, A. și Abdel Galil, F., *Eur. Polym. J.*, 21, 475 (1985).
150. Cristau, H.J., Torreilles, E., Morand, P. și Christol, H., *Tetrahedron Lett.*, (1986), 1775.
151. Karaman, H., Barton, R.J., Robertson, B.E. și Lee, D.G., *J. Org. Chem.*, 49, 4509 (1984).
152. Pomaville, R.M., Poole, S.K., Davis, L.D., Poole, C.F., *J. Chromatogr.*, 438, 1 (1988).
153. Wittig, G. și Geissler, G., *Annalen*, 580, 44 (1953).
154. Bestmann, H.J., *Proc. Symp. Karachi, Pakistan*, 4, 1988, p.553-578.
155. Gosney, I. și Rowley, A.G. în "*Organophosphorus Reagents in Organic Synthesis*", Cadogan, J.I.G. (editor), Academic Press, New York, 1979, p.17-41.
156. Gilheany, D.G. în "*The Chemistry of Organophosphorus Compounds*", Hartley, F.R. (editor), vol. 3, John Wiley & Sons Ltd, London, 1994, p.1-44.
157. Dankowski, M., în "*The Chemistry of Organophosphorus Compounds*", Hartley, F.R. (editor), vol. 3, John Wiley & Sons Ltd, London, 1994, p.325-343.
158. Kologiajnii, O.I., "*Himia ilidov fosfora*", Academia Națională Ucraina, Kiev, 1994, p.146-157.
159. Schlosser, M., *Liebigs Ann. Chem.*, 1, 708 (1967).
160. Schneider, W.P., *Chem. Commun.*, (1969), 785.
161. Vedejs, E.J., *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 5778 (1973).
162. McEwen, W.E., Mari, F., Lahti, P.M., Baughman, L.L. și Ward, Jr. W.J. în "*Phosphorus Chemistry: Developments in American Science*", Walsh, E.N., Griffith, E.J., Quin, L.D. și Parry, R.W. (editori), ACS Symposium Series 486, Washington, 1992, p.149-161.
163. Mari, F., Lahti, P.M. și McEwen, W.E., *Heteroatom. chemistry*, 2(2), 265 (1991).
164. Weber, W.P., Gokel, G.W., "*Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis*", Ed: Mič, Moscow, 1980, p. 280.
165. Frechet, J.M.J., *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 492 (1974).



166. Frechet, J.M.J., Amaratunga, W., Halgas, J., *Nouveau J. Chim.*, 12, 609 (1982).
167. Clarke, S.D., Harrison, C.R. și Hodge, P., *Tetrahedron Lett.*, (1980), 1375.
168. Heitz, W. și Michels, R., *J.Liebigs Ann. Chem.*, (1973), 227.
169. Takagi, W., Inoue, I., Yano, Y. și Okonogi, T., *Tetrahedron Lett.*, (1974), 2587.
170. Märkl, G. și Merz, A., *Synthesis*, (1973), 295.
171. McKinley, S.V. și Rakshys, J.W., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1972), 134.
172. Campa, C., Font, J., Sanchez-Ferrando, F. și Virgili, A., *An. Quim.*, 82C, 46 (1986).
173. Camps, F., Castells, J., Front, J. și Vela, J., *Tetrahedron Lett.*, (1971), 1715.
174. Castells, J. și Front, J., *J. Chem. Soc., Perkin Trans.1*, (1971), 1.
175. Heitz, W. și Michels, R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 11, 298 (1972).
176. Frechet, J.M.J. în "*Chemical Modification of Polymers via Phase Transfer Catalysis*", Mathias, J. și Charles, E.(editors), Plenum Press, New York, 1984, p.14-17.
177. Harrison, C.R., Hodge, P., Hunt, B.J., Khoshdel, E. și Waterhouse, J., "*Phase Transfer Catalysed Polymer- Supported Wittig Reactions*", Mathias, J. și Charles, E. (editori), Plenum Press, New York, 1984, p.35-45.
178. Schutter, J.H., VanHastenbergh, C.H., Piet, P. și German, A.L., *Makromol. Chem.*, 89, 201 (1980).
179. Dehmlow, E.V. și Dehmlow, S.S., "*Phase Transfer Catalysis*", Ed. Mir, Moscow, 1987, p. 250.
180. Starks, C.M. și Liotta, C., "*Phase Transfer Catalysis Principles and Techniques*", Academic Press, New York, 1978, p.288.
181. Starks, C.M., *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 195 (1971).
182. Brändström, A. în "*Advances in Physical Chemistry*", Gold, V. și Bethell, D. (editori). vol.15, Academic Press, New York, 1977, p.267-330.
183. Starks, C.M. și Owens, R.M., *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 3613 (1973).
184. Makosza, M. și Wawrzyniewicz, *Tetrahedron Lett.*, (1969), 4659.
185. Gustavii, K., Brändström, A. și Allansson, S., *Acta Chem. Scand.*, 25, 77 (1971).
186. Starks, C.M., în "*Phase-Transfer Catalysis. New Chemistry, Catalysts and Applications*", Starks, C.M. (editor), ACS Symposium Series 326, Washington, 1987, p.1-7.
187. Starks, C.M., *Chem Tech*, (1980), 110.
188. Dehmlow, E.V., *Angew. Chem.*, 89, 521 (1977).
189. Vlăsa, M., Străjescu, M., Kezdi, M. și Teodor, T., "*Cataliza prin transfer interfațic. Aplicații în chimia organică*", Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1983.
190. Regen, S.L., *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 5956 (1975).
191. Brown, J.M. și Jenkins, J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1976), 458.
192. Cinquini, M., Colonna, S., Molinari, H., Montanari, F. și Tundo, P., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1976), 394.
193. Montanari, F., Landini, D. și Rolla, F. în "*Topics in Current Chemistry 101*" . Boschke, F.L. (editor), Springer-Verlag, Berlin, 1982. p.147-200.
194. Montanari, F., Quici, S. și Tundo, P., *J. Org. Chem.*, 48, 199 (1983).
195. Anelli, P.L., Montanari, F. și Quici, S., *J. Chem. Soc., Perkin Trans.2.*, (1983), 1827.
196. Tundo, P., Venturello, P. și Angeletti, E., *Israel J. Chem.*, 26, 283 (1985).
197. Regen, S.L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 18, 421 (1979).
198. Regen, S.L., *J. Org. Chem.*, 42, 875 (1977).

199. Svec, F., *Pure & Appl. Chem.*, **60**, 377 (1988).
200. Svec, F., *Lat. Amer. Appl. Res.*, **19**, 1 (1989).
201. Hodge, P. și Sherrington, D.C., "*Polymer-Supported Reactions in Organic Synthesis*", John Wiley&Sons Ltd, New York, 1980.
202. Tomoi, M., Hosokawa, J. și Kakiuchi, H., *J. Polym. Sci.*, **22**, 1243 (1984).
203. Ford, W.T., *Chem Tech*, (1984), 436.
204. Regen, S.L., *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 6270 (1976).
205. Tashiro, T., *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 1369 (1991).
206. Augusta, S., Gruber, H.F. și Streichsbier, F., *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 1149 (1994).
207. Kanazawa, A., Ikeda, T. și Endo, T., *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 1305 (1994).
208. Hüttinger, K.J., Müller, H. și Bomar, M.T., *J. Colloid Interface Sci.*, **88**, 274 (1982).
209. Hüttinger, K.J., *Chemiker-Zeitung*, **106**, 415 (1982).
210. Hüttinger, K.J., *Chemiker-Zeitung*, **111**, 213 (1987).
211. Ikeda, T., Hirayama, H., Yamaguchi, H., Tazuke, S. și Watanabe, M., *Antimicrob. Agents Chemother.*, **30**, 132 (1986).
212. Ikeda, T., Yamaguchi, H. și Tazuke, S., *J. Bioact. Compat. Polym.*, **5**, 31 (1990).
213. Tashiro, T., *Angew. Makromol. Chem.*, **207**, 31 (1993).
214. Nurdin, N., Helary, G. și Sauvet, G., *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 663 (1993).
215. Nurdin, N., Helary, G. și Sauvet, G., *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 671 (1993).
216. Kanazawa, A., Ikeda, T. și Endo, T., *J. Polym. Sci. A-Polym. Chem.*, **31**, 335 (1993).
217. Kanazawa, A., Ikeda, T. și Endo, T., *J. Polym. Sci. A-Polym. Chem.*, **31**, 1441 (1993).
218. Kanazawa, A., Ikeda, T. și Endo, T., *J. Polym. Sci. A-Polym. Chem.*, **31**, 1467 (1993).
219. Kanazawa, A., Ikeda, T. și Endo, T., *J. Polym. Sci. A-Polym. Chem.*, **31**, 3031 (1993).
220. Kanazawa, A., Ikeda, T. și Endo, T., *J. Polym. Sci. A-Polym. Chem.*, **31**, 3003 (1993).
221. Kanazawa, A., Ikeda, T. și Endo, T., *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 641 (1994).
222. Kanazawa, A., Ikeda, T. și Endo, T., *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 1237 (1994).
223. Kanazawa, A., Ikeda, T. și Endo, T., *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 1245 (1994).
224. Kanazawa, A., Ikeda, T. și Endo, T., *J. Polym. Sci. A-Polym. Chem.*, **32**, 1997 (1994).
225. Ikeda, T. și Tazuke, S., *Makromol. Chem.-Rap. Comm.*, **4**, 459 (1983).
226. Bacaloglu, R., Csunderlik, C., Cotarcă, L. și Glatt, H.-H., "*Structura și proprietățile compușilor organici*", Ed. Tehnică, București, vol.I, 1985.
227. Balaban, A.T., Banciu, M., Pogany, I., "*Aplicații ale metodelor fizice în chimia organică*", Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1983.
228. Guyot, A. și Bartholin, M., *Prog. Polym. Sci.*, **8**, 272 (1982).
229. Schöniger, W., *Mickrochim. Acta*, (1959), 670.
230. Davidescu, C.M.: Teza de doctorat: "*Aplicații ale polimerilor în cataliză. Heterogenizarea catalizatorilor omogeni prin grefarea pe matrici polimerice*". Universitatea Tehnică Timișoara, 1992.
231. Ionescu, T.D., "*Șchimbători de ioni*", Ed. Tehnică, București, 1964, p.123.
232. Guyot, A., în "*Syntheses and Separations using Functional Polymers*". Scherrington, D.C. și Hodge, P. (editori), John Wiley & Sons Ltd, London, 1988, p.1-42.
233. Revillon, A., Guyot, A., Yuan, Q. și daPrato, P., *Reactive Polymers*, **10**, 11 (1989).
234. Przemyslaw, K., Tadeusz, B., *Reactive & Functional Polymers*, **27**, 327 (1995).
235. Töke, L., Szabó, G.T., Aranyosi, K., *Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae*, **100**(1-4), 257 (1979).

236. Anastasiu, S. și Jelescu, E., *"Detergenți și alți agenți de suprafață"*, Ed. Tehnică, București, 1968, p.367.
237. Harris, J.M., Hundley, N.H., Shannon, T.G. și Struck, E.C., *J. Org. Chem.*, 47, 4789 (1982).
238. Harris, J.M. și Case, M.G., *J. Org. Chem.*, 48, 5390 (1983).
239. Vâlceanu, R., Davidescu, C.-M. și Popa, A., *Revista de Chimie*, 15(7), 560 (1994).
240. Vâlceanu, R., Popa, A. și Davidescu, C.-M., în *"Zilele Academice Timișene"* vol II, 25-27 Mai 1995, p.169-173.
241. Albert, F., Bărbulescu, N., Holszky, C. și Greffs, C., *"Analiză chimică organică"*, Ed. Tehnică, București, 1970, p.83.
242. Davidescu, C.M.și Popa, A., *Chem. Bull. "Politehnica" Univ (Timișoara)*, 41(55), 43 (1996).
243. vezi referința [241], p.71.
244. Davidescu, C.M., Popa, A. și Vâlceanu, R., *Chem. Bull. "Technical University" (Timișoara)*, 40(54), 63 (1995).
245. Popa, A., Davidescu, C.M. și Vâlceanu, R., *Materiale Plastice* 32(3-4), 191, 1995.
246. vezi referința [241], p.129.
247. Hendrickson, J.B., Cram, D.J., Hammond, G.S., *"Chimie Organică"*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1976, p.581 și 751.
248. Cristau, H.J., Long, A. și Christol, H., *Tetrahedron Lett.*, (1979), 349.
249. Landini, D., Maia, A. și Rampoldi, A., *J.Org.Chem.*, 51, 3187 (1986).
250. March, J., *"Advances Organic Chemistry Reactions, Mecanisms and Structure"*, (ediția a 2-a), Mc.Graw-Hill International, Tokyo, 1977, p.864.
251. Prezmyslaw, K., Tadensz, B., *Macromol.Chem.Phys.*, 197, 19 (1996).
252. Prezmyslaw, K., Tadensz, B., *Macromol.Chem.Phys.*, 197, 31 (1996).
253. Scott, G.V., *Analytical Chem.*, 40, 769 (1968).
254. Buliga, E. și Unc, R., *"Chimie Analitică și Analiză Instrumentală, Titrimetrie"*, Univ. "Politehnica", Timișoara, 1996.
255. Pelloni Tamaș, V., Johan, F., *"Cromatografia în strat subțire"*, Ed. Tehnică, București, 1971.
256. Sanielevici, H. și Urseanu, F., *Analize de intermediari aromatici și de coloranți organici"*, Ed. Tehnică. București, 1985.
257. Brumer, A. , *"Analyse der Azoforbstoffe"*, Verlag Springer, Berlin. 1929, p.8 și 22-23.
258. Venkataraman, K., *"The Analytical Chemistry of Synthetic Dyes"*, National Chemical Laboratory, Poona India, 1977, p.364.
259. Dehmlow, E.D. și Stopianko, M., *Chem. Ber.* 112, 2768 (1979).
260. Popa Adriana, Iliescu, S., Dehelean, Gh., *Analele Universității Oradea*, Fascicola de Chimie, Oradea,(1995). 327.
261. Pârvolescu, V., Popa Adriana, Davidescu, C.M., Vâlceanu, R., Vass, M., Luca, C., *React&Polym.*, 1997 (în curs de publicare).
262. Pârvolescu, V., Popa Adriana, Davidescu, C.M., Vâlceanu, R., Vass, M., Luca, C., în *"7th International Conference on Polymer Supported Reactions in Organic Chemistry"* (POC '96), Wroclaw, Poland, 1996, p.195.
263. Răducănescu, H., Bica-Popii, V., *"Bacteriologie Veterinară"*, Ed. Ceres, București, 1986, p.337.

264. Süßmuth, R., Eberspächer, J., Haag., R. și Springer, W., *"Biochemisches-mikrobiologisches Praktikum"*, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1987.
265. Trif, R. și Popa, O., *"Bacteriologie Generală"*, Ed. Brumar, Timișoara, 1996, p. 34-64.
266. Berkeley, R.C.W., Lynch, L.M., Melling, J., Rutter, P.R. și Vincent, B. (Editori), *"Microbial Adhesion to Surfaces"*, Ellis Horwood, Chichester, 1980, p.79-92 și p.163-186.
267. Daniels, S.L., *"Adsorption of Microorganism to Surfaces"*, Gitton, G. și Marshall, K.C. (Editori), Willey, New York, 1980, cap.2., p.2-58.
268. Davidescu, C.M., Popa Adriana, Trif, R. și Csunderlik, C., *Chem. Bull. "Politehnica" Univ. (Timișoara)*, 41(55), 50 (1996).
269. Popa Adriana, Davidescu, C.M., Trif, R., Csunderlik, C., în *"XI-International Conference on Chemistry of Phosphorus Compounds"* (ICCP-CX), Kazan, Rusia, 1996, p.296.
270. Iliescu, S., Dehelean, Gh., Popa Adriana, *Analele Universității Oradea*, Fascicola de Chimie, Oradea, (1995), 337.

CUPRINS

INTRODUCERE.....	I
I. DATE DE LITERATURĂ PRIVIND SINTEZA, REACTIVITATEA ȘI APLICATIVITATEA UNOR SĂRURI CUATERNARE DE FOSFONIU SIMPLE ȘI GREFATE PE SUPORTURI POLIMERE.....	1
I.1. Considerații teoretice asupra preparării sărurilor cuaternare de fosfoniu.....	1
I.1.1. Reacția fosfinelor terțiare cu halogenuri de alchil.....	1
I.1.2. Reacția fosfinelor terțiare cu alcooli.....	3
I.1.3. Reacția de <i>trans</i> -cuaternizare a sărurilor cuaternare de amoniu cu fosfine terțiare.....	4
I.2. Considerații teoretice asupra metodelor de grefare a sărurilor cuaternare de fosfoniu la suporturi polimere.....	6
I.2.1. Obținerea de săruri cuaternare de fosfoniu polimerice prin reacția polimerilor clorometilați cu fosfine terțiare.....	6
I.2.2. Grefarea unor săruri cuaternare de fosfoniu pe suport macromolecular de tip stiren-divinilbenzen prin diferite punți de legătură.....	9
I.2.2.1. Săruri de fosfoniu grefate pe rășini polistirenice printr-un lanț alchil.....	9
I.2.2.2. Săruri cuaternare de fosfoniu grefate pe rășini polistirenice printr-un lanț oxo-alchil.....	10
I.2.2.3. Polimeri funcționalizați cu mai multe grupe fosfoniu.....	11
I.2.2.4. Săruri cuaternare de fosfoniu grefate pe suport macromolecular printr-o punte de tip alchilamido.....	12
I.2.3. Reacția de grefare a sărurilor cuaternare de fosfoniu pe suporturi de tipul: poliorganosiloxan, silicagel, alumină și celuloză.....	13
I.2.4. Sinteza unor săruri cuaternare de fosfoniu, cu lanț polietoxi legat la atomul de fosfor și respectiv conținând gruparea epoxi.....	15
I.3. Considerații teoretice asupra reactivității sărurilor cuaternare de fosfoniu.....	17
I.3.1. Aciditatea sărurilor cuaternare de fosfoniu.....	17
I.3.2. Hidroliza alcalină a sărurilor cuaternare de fosfoniu.....	19
I.3.2.1. Reacția principală în hidroliza alcalină a sărurilor cuaternare de fosfoniu: mecanismul $S_N(P)$	20

I.3.2.2. Reacțiile secundare în hidroliza alcalină a sărurilor cuaternare de fosfoniu.....	24
I.3.3. Reactivitatea anionică.....	29
I.4. Considerații teoretice asupra domeniilor de aplicativitate a sărurilor cuaternare de fosfoniu grefate pe suport polimer.....	30
I.4.1. Reactanți în reacții Wittig.....	30
I.4.1.1. Reacții Wittig în cataliza prin transfer interfazic.....	30
I.4.1.2. Reacțiile compușilor carbonilici cu reactanți Wittig pe suport polimeric.....	32
I.4.2. Catalizatori în cataliza cu transfer interfazic.....	34
I.4.2.1. Principii generale. Cataliza trifazică: lichid-lichid-solid.....	34
I.4.2.2. Activitatea catalizatorilor suportați pe polimer.....	36
I.4.3. Produse cu activitate antibacteriană.....	37
II. CERCETĂRI ORIGINALE.....	39
II.1. Caracterizarea suporturilor macromoleculare utilizate ca materiale sursă pentru obținerea sărurilor cuaternare de tip "oniu" polimerice.....	39
II.1.1. Caracterizarea prin spectroscopie în infraroșu a polimerilor sursă.....	40
II.1.1.1. Spectrele IR ale copolimerilor stiren-divinilbenzen clorometilați.....	40
II.1.1.2. Spectrele IR ale polietilenglicolului PEG ₁₀₀₀ (Merck).....	42
II.1.2. Determinarea gradului de funcționalizare și modelarea statistică a unității structurale repetitive a copolimerului sursă.....	43
II.1.3. Caracteristici fizico-mecanice și texturale ale copolimerilor sursă.....	45
II.1.4. Caracteristici principale ale polietilenglicolului sursă.....	48
II.2. Săruri cuaternare de tip "oniu" simple și respectiv mixte grefate pe suporturi polimere.....	49
II.2.1. Prepararea și caracterizarea suporturilor polimere.....	51
II.2.1.1. Săruri cuaternare de fosfoniu grefate pe copolimeri de tip stiren-divinilbenzen clorometilați.....	55
II.2.1.2. Săruri cuaternare de amoniu grefate pe copolimeri de tip "gel" stiren-divinilbenzen clorometilați.....	61
II.2.1.3. Săruri mixte de amoniu și fosfoniu grefate pe copolimeri de tip "gel" stiren-7% divinilbenzen clorometilați.....	65
II.3. Reacții Wittig polimer-analoge în cataliză cu transfer interfazic utilizând clorura de trifenil-fosfoniu grefată pe copolimer stiren-divinilbenzen de tip "gel".....	71
II.3.1. Modificarea chimică a copolimerului funcționalizat sursă prin reacții Wittig polimer-analoge în cataliză prin transfer interfazic și caracterizarea suporturilor polimere.....	73

II.3.1.1. Reacția de hidroliză alcalină a sărurilor cuaternare de fosfoniu grefate pe suport macromolecular.....	79
II.3.1.2. Copolimeri stiren-divinilbenzen funcționalizați cu grupări cu duble legături alchenice prin reacția Wittig polimer-analogă.....	80
II.4. Polioxietileni modificați chimic cu grupări terminale de tip sare cuaternară de fosfoniu.....	84
II.4.1. Prepararea și caracterizarea sărurilor cuaternare de fosfoniu legate la un lanț de tip polioxietilen.....	84
II.4.1.1. Săruri cuaternare de fosfoniu legate la un lanț de tip polioxietilen.....	87
II.5. Catalizatori săruri cuaternare de tip "oniu", simple și mixte, grefate pe suporturi polimere utilizați în reacția de oxidare a alcoolului benzilic cu apă oxigenată.....	92
II.5.1. Studiul comportării sărurilor cuaternare de amoniu și fosfoniu simple și mixte în procesul de transfer interfazic.....	93
II.5.1.1. Gradul de extracție (E) și activitatea (P) catalizatorilor-agenți de transfer în procesul de transfer al apei oxigenate.....	93
II.5.1.2. Proprietățile transportoare ale catalizatorilor-agenți de transfer în procesul de transfer interfazic al apei oxigenate.....	95
II.5.2. Activitatea sărurilor cuaternare de amoniu și fosfoniu simple și mixte grefate pe copolimeri în reacția de oxidare a alcoolului benzilic cu apă oxigenată.....	98
II.5.2.1. Activitățile (A) catalizatorilor-agenți de transfer în reacția de oxidare a alcoolului benzilic cu apă oxigenată.....	98
II.5.2.2. Studiu comparativ al activității sărurilor cuaternare de amoniu și fosfoniu în reacția de oxidare a alcoolului benzilic în sistem bi- și trifazic.....	102
II.6. Săruri cuaternare de tip "oniu" grefate pe suporturi polimere. Noi agenți antibacterieni policationici.....	107
II.6.1. Studiul activității antibacteriene a sărurilor cuaternare de fosfoniu grefate pe copolimeri de tip "gel" stiren-divinilbenzen asupra <i>Staphylococcus aureus</i> și <i>Escherichia coli</i>	107
II.6.2. Studiul activității antibacteriene a sărurilor cuaternare de fosfoniu grefate la capetele terminale a unui lanț de tip polioxietilen.....	114
II.6.3. Studiul activității antibacteriene a sărurilor cuaternare de amoniu și fosfoniu simple și mixte grefate pe copolimeri de tip "gel" stiren- 7% divinilbenzen asupra <i>Stafilococcus aureus</i>	118
III.SECȚIUNE EXPERIMENTALĂ.....	123
III.1. Metode de funcționalizare prin reacții polimer-analoge.....	123
III.1.1. Sinteza sărurilor cuaternare de amoniu și fosfoniu simple și mixte grefate pe copolimeri.....	123

III.1.1.1. Reacția fosfinelor terțiare cu grupele clorometil grefate la copolimerii stiren-divinilbenzen de tip "gel".....	123
III.1.1.1.1. Materiale.....	123
III.1.1.1.2. Desfășurarea reacției de cuaternizare polimer-analogă.....	123
III.1.1.2. Reacția aminelor terțiare cu copolimerii clorometilați stiren-divinilbenzen de tip "gel".....	124
III.1.1.2.1. Materiale.....	125
III.1.1.2.2. Modul de desfășurare a reacției de cuaternizare polimer-analogă cu obținerea de săruri cuaternare de amoniu grefate pe suport macromolecular.....	125
III.1.1.2.3. Studiu preliminar de optimizare pentru reacția de cuaternizare polimer-analogă, cu obținerea de săruri cuaternare de amoniu grefate pe suport macromolecular.....	126
III.1.1.3. Reacția trifenilfosfinei și respectiv a trietilfosfinei cu copolimeri stiren- 7% divinilbenzen funcționalizați cu săruri cuaternare de amoniu.....	129
III.1.1.3.1. Materiale.....	129
III.1.1.3.2. Desfășurarea reacției polimer-analoge de obținere a sărurilor mixte de amoniu și fosfoniu grefate pe copolimer.....	129
III.1.2. Reacții Wittig polimer-analoge în cataliză prin transfer interfazic utilizând clorura de trifenilfosfoniu legată covalent la copolimerii stiren-divinilbenzen de tip "gel".....	130
III.1.2.1. Materiale.....	130
III.1.2.2. Desfășurarea reacției Wittig polimer-analoge în cataliză prin transfer interfazic.....	131
III.1.2.3. Desfășurarea reacției de hidroliză alcalină a sărurilor cuaternare de fosfoniu grefate pe suport macromolecular.....	132
III.1.3. Reacția de cuaternizare polimer-analogă cu obținerea sărurilor cuaternare de fosfoniu grefate la capetele unui lanț de tip polioxițilen.....	132
III.1.3.1. Materiale.....	132
III.1.3.2. Desfășurarea reacției.....	132
III.2. Metode de caracterizare a sărurilor cuaternare de fosfoniu și amoniu simple și mixte grefate pe polimeri.....	134
III.2.1. Spectre IR.....	134
III.2.2. Determinarea conținutului de clor.....	134
III.2.2.1. Principiul determinării.....	134
III.2.2.2. Modul de lucru.....	134
III.2.2.3. Prelucrarea datelor și exprimarea rezultatelor.....	135
III.2.3. Determinarea conținutului de fosfor.....	136
III.2.3.1. Principiul determinării.....	136
III.2.3.2. Modul de lucru.....	136
III.2.3.3. Prelucrarea datelor și exprimarea rezultatelor.....	137
III.2.4. Determinarea conținutului de azot.....	137
III.2.4.1. Principiu determinării.....	137
III.2.4.2. Modul de lucru.....	137
III.2.4.3. Prelucrarea datelor și exprimarea rezultatelor.....	138

III.2.5. Determinarea conținutului în grupe oxietilenice a sărurilor cuaternare de fosfoniu grefate la un lanț de tip polioxietilen.....	138
III.2.5.1. Principiu determinării.....	138
III.2.5.2. Modul de lucru.....	138
III.2.5.3. Prelucrarea datelor și exprimarea rezultatelor.....	138
III.2.6. Determinarea densității aparente și a gradului de gonflare al copolimerilor stiren-divinilbenzen sursă.....	139
III.2.7. Determinarea conținutului în grupe cu duble legături alchenice a produselor obținute în reacțiile Wittig polimer-analoge.....	139
III.2.7.1. Principiu determinării.....	139
III.2.7.2. Modul de lucru.....	139
III.2.8. Utilizarea cromatografiei în strat subțire (C.S.S.) la identificarea sărurilor cuaternare de fosfoniu grefate la capetele terminale a unor polimeri (PEG ₁₀₀₀).....	140
III.2.8.1. Principiu determinării.....	141
III.2.8.2. Modul de lucru.....	142
III.2.8.3. Prelucrarea datelor și interpretarea rezultatelor.....	143
III.3. Oxidarea alcoolului benzilic cu apă oxigenată în prezența sărurilor cuaternare de tip "oniu", simple și mixte, grefate pe copolimeri stiren-7% divinilbenzen.....	144
III.3.1. Transferul interfazic al apei oxigenate realizat de către catalizatorii de tip "oniu" simpli și micști grefați pe suport macromolecular.....	145
III.3.1.1. Dozarea apei oxigenate.....	145
III.3.2. Reacția chimică în faza organică în prezența catalizatorilor-agenti de transfer.....	145
III.4. Determinarea activității antibacteriene a sărurilor cuaternare de tip "oniu" grefate pe polimeri.....	146
III.4.1. Agenți antibacterieni policationici de tipul sărurilor cuaternare de fosfoniu grefate pe copolimeri stiren-divinilbenzen.....	146
III.4.2. Agenți antibacterieni policationici de tipul sărurilor cuaternare de fosfoniu grefate la capetele terminale a unui lanț de tip polioxietilen. Stabilirea concentrației minime inhibante (CMI) și respectiv a concentrației minime bactericide (CMB).....	149
III.4.3. Agenți antibacterieni policationici de tipul sărurilor cuaternare simple de amoniu și respectiv mixte de amoniu și fosfoniu grefate pe copolimeri stiren - 7% divinilbenzen.....	150
IV. CONCLUZII GENERALE.....	152
IV.1. Suporturi polimere funcționalizate cu săruri cuaternare de tip "oniu".....	152
IV.2. Sinteza unor săruri cuaternare de tip amoniu și fosfoniu, simple și mixte, grefate pe suporturi polimere prin reacții polimer- analoge.....	154

IV.3. Reacții Wittig polimer-analoge în cataliză cu transfer interfazic utilizând clorura de trifenilfosfoniu grefată pe copolimeri stiren- divinilbenzen de tip "gel".....	156
IV.4. Aplicații ale sărurilor cuaternare de amoniu și fosfoniu, simple și mixte, grefate pe suport S - 7% DVB ca și catalizatori - agenți de transfer în reacția de oxidare a alcoolului benzilic cu apă oxigenată.....	158
IV.5. Aplicații ale sărurilor cuaternare de tip "oniu" grefate pe suporturi polimere ca și agenți antibacterieni policationici.....	160
BIBLIOGRAFIE	162