

618.183.  
102. G.

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

Ing. *GHEORGHE ILIA*

***CONTRIBUȚII LA CHIMIA ȘI  
APLICAȚIILE FOSFIȚILOR ȘI  
FOSFONAȚILOR***

BIBLIOTECA CENTRALĂ  
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"  
TIMIȘOARA

Conducător științific:

**Prof. dr. ing. RADU VÂLCEANU**

**Prof. dr. CAROL CSUNDERLIK**

1996

# CUPRINS

pagina

INTRODUCERE-----	1
1. DATE DE LITERATURĂ PRIVIND REACȚIILE ÎN CATALIZĂ PRIN TRANSFER INTERFAZIC LA COMPUȘI CU FOSFOR -----	4
1.1. REACȚII DE FOSFORILARE ÎN C.T.L.-----	6
1.1.1. Sinteze de fosfați-----	6
1.1.2. Obținerea unor alchil fosfați micști-----	10
1.1.3. Fosforilarea aminelor-----	12
1.1.4. Obținerea unor dialchilfosfiți micști-----	14
1.2. ALCHILAREA UNOR FOSFINAMIDE ȘI FOSFORAMIDE-----	15
1.3. OBȚINEREA DE FOSFINE ȘI FOSFINOXIZI-----	16
1.4. ALȚI COMPUȘI CU FOSFOR OBȚINUȚI ÎN CONDIȚIILE CATALIZEI PRIN TRANSFER INTERFAZIC-----	17
1.5. FOSFONAȚI ȘI ACIZI FOSFONICI OBȚINUȚI ÎN CONDIȚIILE CATALIZEI PRIN TRANSFER INTERFAZIC-----	20
1.5.1. Fosfonați obținuți prin reacția Michaelis-Becker-----	20
1.5.2. Sinteza unor fosfonați din dialchilfosfiți și compuși cu grupe carbonilice-----	22
1.5.3. Obținerea unor fosfonați prin reacții de alchilare-----	23
1.5.4. Sinteza unor acizi fosfonici-----	25
1.6. REACȚII WITTIG ÎN CATALIZĂ PRIN TRANSFER INTERFAZIC-----	26
1.6.1. Reacții Wittig în sistem lichid - lichid-----	28
1.6.2. Reacții Wittig în sistem lichid - solid-----	31
1.6.3. Polimeri funcționaliizați în reacții Wittig-----	35
1.6.4. Reacții Wittig în condiții neclasice-----	38
1.7. REACȚII HORNER ÎN CATALIZĂ PRIN TRANSFER INTERFAZIC-----	39

1.7.1	Reacții Horner în sistem lichid-lichid	39
1.7.2	Reacții Horner în sistem lichid-solid	42
1.7.3	Alte tipuri de reacții Horner	45
2.	CONTRIBUȚII LA SINTEZA, CARACTERIZAREA ȘI REACȚIILE FOSFONAȚILOR ȘI FOSFIȚILOR	47
2.1.	SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA UNOR FOSFONAȚI	47
2.1.1.	Sinteza și caracterizarea esterilor acidului 2-cloretilfosfonic	47
2.1.1.1.	Sinteza complexului dicloretanului cu tricolorura de fosfor și clorura de aluminiu	48
2.1.1.2.	Obținerea 2-cloretilfosfonatului de bis (2-cloretil)	50
2.1.1.2.1.	<i>Sinteza și caracterizarea esterului obținut din complexul</i> $AlCl_3 \cdot PCl_3 \cdot ClCH_2CH_2Cl$	50
2.1.1.2.2.	<i>Obținerea esterului 2-cloretilic al acidului 2-cloretilfosfonic din</i> <i>tris (2-cloretil )fosfit</i>	57
2.1.1.2.2.1.	<i>Sinteza și caracterizarea</i> <i>tris (2-cloretil )fosfitului</i>	57
2.1.1.2.2.2.	<i>Izomerizarea tris(2-cloretil)fosfitului la fosfonat</i>	62
2.1.1.3.	Acidoliza (hidroliza) 2-cloretilfosfonatului de bis(2-cloretil)	65
2.1.1.3.1.	<i>Acidoliza (hidroliza) la scară semimicro</i>	66
2.1.1.3.2.	<i>Acidoliza (hidroliza) la scară preparativă și semipilot</i>	69
2.1.1.3.3.	<i>Separarea acidului 2-cloretilfosfonic din amestecul de reacție</i>	70
2.1.1.3.4.	<i>Acidul 2-cloretilfosfonic ca</i> <i>fitohormon (teste pe plante)</i>	71
2.1.1.4.	Sinteza diclorurii acidului 2-cloretilfosfonic	72
2.1.1.5	Sinteza și caracterizarea altor esteri ai acidului 2-cloretilfosfonic	73
2.1.1.6.	Studiul comportării gaz-cromatografice a esterilor acidului 2-cloretilfosfonic	78
2.1.1.7.	Sinteza unor săruri cuaternare tip "ONIU" ale esterului di n-propilic al acidului 2-cloretilfosfonic	80
2.1.1.8.	Concluzii	83
2.1.2.	Sinteza și caracterizarea esterilor acidului benzilfosfonic	85

2.1.2.1. Sinteza complexului clorură de benzil, triclorură de fosfor, clorură de aluminiu	85
2.1.2.2. Obținerea esterilor acidului benzilfosfonic	87
2.1.2.3. Determinarea indicilor de retenție Kovats și corelarea acestora cu valorile obținute în cazul esterilor acidului 2-cloretilfosfonic	90
2.1.2.4. Concluzii	92
2.1.3. Polimeri funcționalizați cu grupări fosfonice	93
2.1.3.1. Caracterizarea polimerului sursă	93
2.1.3.1.1. Spectrele I.R. la polimerii tip "gel" utilizați	94
2.1.3.1.2. Determinarea gradului de funcționalizare a copolimerilor S-DVB funcționalizați	95
2.1.3.2. Funcționalizarea cu grupări fosfonice a copolimerilor S-DVB clormetilați	97
2.1.3.3. Concluzii	100
2.2. REACȚII ÎN CATALIZĂ PRIN TRANSFER INTERFAZIC LA COMPUȘI CU FOSFOR	101
2.2.1. Fosforilarea alcoolilor și fenolilor	101
2.2.1.1. Fosforilarea alcoolilor și fenolilor în sistemul lichid-lichid	102
2.2.1.2. Fosforilarea alcoolilor în sistemul lichid-solid	111
2.2.1.3. Determinarea indicilor de retenție a fosfaților micști și corelarea lor cu cei ai fosfonaților sintetizați	113
2.2.1.4. Mecanismul fosforilării alcoolilor și fenolilor în condițiile catalizei prin transfer interfazic.	116
2.2.1.5. Concluzii	121
2.2.2. Fosforilarea compușilor conținând azot	122
2.2.2.1. Fosforilarea în sistemul lichid-lichid	122
2.2.2.2. Fosforilarea benzimidazolului și 5-nitro benzimidazolului	125
2.2.2.3. Concluzii	126
2.2.3. Sinteza unor fosfonați prin reacția Michaelis-Becker În condițiile catalizei prin transfer interfazic	127
2.2.3.1. Concluzii	130
2.2.4. Reacții Wittig-Horner în cataliză prin transfer interfazic	131
2.2.4.1. Benzilfosfonați de alchil în reacții Wittig-Horner	131
2.2.4.2. Polimeri funcționalizați cu grupări fosfonice utilizați în reacții Wittig-Horner	136
2.2.4.3. Concluzii	142



2.3. EXPLICAREA ANOMALIILOR ÎN COMPORTAREA  
GAZ-CROMATOGRAFICĂ A SERIEI OMOLOAGE  
DE ESTERI n-ALCHILICI AI ACIDULUI

2-CLORETILFOSFONIC	143
2.3.1. Cercetarea conformațională prin metoda COSMIC	146
2.3.2. Calcule de mecanică cuantică	147
2.3.2.1. Descrierea metodelor cuantice utilizate	147
2.3.2.2. Performanțe și erori ale metodelor cuantice din pachetul de programe MOPAC	149
2.3.3. Studiul de mecanică moleculară și mecanică cuantică a alchilfosfonaților de dialchil	153
2.3.4. Utilizarea metodei AM1 în calculele de mecanică cuantică pentru 2- alchilfosfonații de di n-alchil	168
2.3.5. Concluzii	188
CONCLUZII GENERALE	190
BIBLIOGRAFIE	198

## INTRODUCERE

Dintre elementele sistemului periodic, se apreciază că, după carbon, fosforul este cel care oferă cele mai mari posibilități de dezvoltare.

Ca o consecință firească s-au inițiat numeroase cercetări privind structura compușilor cu fosfor, corelări structură-reactivitate, elaborându-se mecanisme de reacție, concomitent cu discutarea pe baze teoretice noi a implicațiilor ce apar datorită legăturilor specifice din acești compuși.

Nu numai aspectele teoretice au contribuit la dezvoltarea chimiei fosforului, ci și aplicațiile numeroase și variate ale compușilor lui.

Cercetările efectuate în cadrul prezentei teze, au avut ca scop, în prima parte a lucrării, fundamentarea unor aspecte teoretice privind reacțiile în cataliză prin transfer interfazic care conduc la compuși organici ai fosforului, ca de exemplu: fosforilarea alcoolilor și fenolilor, fosforilarea compușilor conținând azot, dar și obținerea unor compuși organici prin intermediul compușilor fosforului ( reacții Wittig-Horner în cataliză prin transfer interfazic, etc).

O trecere critică în revistă a metodelor de sinteză publicate în ultimii 15 ani a permis confirmarea posibilităților largi teoretice și aplicative, pe care le oferă varianta CTI aplicată la compușii organici ai fosforului.

În partea a doua sunt prezentate cercetările proprii, structurate pe două direcții principale, privind:

*- sinteza și caracterizarea unor esteri fosfonici, în particular, cei ai acidului 2-cloretilfosfonic și ai acidului benzilfosfonic, precum și grefarea unor grupări fosfonice pe polimeri S-DVB clormetilați.*

*- reacții în cataliză prin transfer interfazic la compuși cu fosfor, vizând fosforilarea compușilor hidroxilici (alcooli și fenoli), halogenați și aminici, precum și studiul unor reacții Wittig-Horner.*

Prima direcție de studiu este justificată de datele din literatură ( și în special de cele din literatura de brevete) care indică posibilitatea de utilizare ca fitohormoni a unor acizi haloalchilfosfonici, în particular acidul 2-cloretilfosfonic.

Acest fapt ne-a încurajat în încercările noastre de a obține atât acidul cât și esterii acestuia cu o serie întreagă de componente hidroxilice, precum și obținerea unor săruri cuaternare de tip "oniu". Studiile efectuate au scos în evidență accesul relativ ușor la compuși de acest tip, cu posibilități reale de aplicare în domeniul compușilor cu activitate stimulatorie pentru obținerea unor sporuri semnificative în producția agricolă.

Extinzând aria preocupărilor legate de sinteza acestor compuși și având în vedere că metodologia de sinteză, separare și purificare a acidului 2-cloretilfosonic și a esterilor acestuia a trecut prin toate fazele, începând cu cea de laborator și terminând cu cea de pilot, atenția noastră a fost focalizată spre sinteza esterilor acidului benzilfosonic.

Deoarece literatura ultimilor ani indică o dezvoltare impetuoasă a polimerilor funcționalizați cu compuși ai fosforului, compuși care s-au impus în procese catalitice la scară industrială, beneficiind de experiența acumulată la sinteza, separarea, purificarea și caracterizarea esterilor acizilor mai sus menționați, am realizat o serie de fosfonați grefați pe polimeri stiren-divinilbenzen.

Cea de-a doua direcție de cercetare a vizat studiul reacțiilor de fosforilare a compușilor hidroxilici (alcooli, fenoli), amine și compuși halogenați în condițiile catalizei prin transfer interfazic (CTI). Metodele clasice de fosforilare implică îndeobște condiții drastice de sinteză care, mai ales în cazul compușilor naturali ce conțin și alte grupări funcționale (protejate sau nu), conduc la reacții secundare și compuși nedorți.

Din acest punct de vedere fosforilarea în condiții blânde de reacție (mediu neanhidru, temperatură scăzută, pH convenabil) este binevenită și ea se poate realiza cu succes în condițiile catalizei prin transfer interfazic. Atenția noastră s-a îndreptat spre sinteza fosfaților micști, fosfonaților și fosforamidelor, folosind întreaga gamă de proceduri ale CTI (lichid-lichid, lichid-solid, etc). Fosfații, fosfonații și fosforamidele obținute pot fi considerate drept compuși test în abordarea ulterioară a obținerii lor cu componente alcoolice naturale (steroli, terpenoli), sau componente aminice naturale (aminoacizi, vitamine, etc).

Utilizând benzilfosfonații precum și polimerii funcționalizați cu grupări fosfonice sintetizați, am studiat influența grupelor esterice, în condițiile CTI, asupra reactivității și stereochemiei în reacții Wittig-Horner de obținere a unor alchene.

În final, pornind de la o observație experimentală legată de separarea esterilor acidului 2-cloretilfosonic prin cromatografia de gaze, ce indica o anomalie în comportarea acestora legată de corelarea structurii lor cu indicii de retenție, am încercat explicarea acestor anomalii, pe baza unor analize structurale și conformaționale folosind pachetele de programe COSMIC și MOPAC.

Rezultatele obținute în corelarea momentului de dipol a unor structuri conformaționale optimizate cu indicii de retenție Kovats ne-au permis explicarea anomaliilor observate experimental printr-o analiză elegantă și pertinentă.

Prezenta teză și subiectul ei se înscriu în preocupările școlii timișorene de chimie a fosforului și fluorului, a cărui promotor și animator a fost, mai bine de 35 de ani, prof. dr. ing. **Radu Vâlceanu**, căruia îi aduc pe această cale un ultim omagiu și îi mulțumesc pentru sprijinul și îndrumarea competentă acordată.

Mulțumesc prof. dr. **Carol Csunderlik** pentru înțelegerea și sprijinul acordat în finalizarea acestei lucrări.

Lucrarea de față se dorește o modestă contribuție la studiul fascinant al chimiei fosforului care a beneficiat pe parcursul anilor de exponenți valoroși (unii dintre ei întărind prestigiul școlii timișorene de chimia fosforului prin prezența lor în institute de prestigiu din străinătate) și care și-au realizat tezele de doctorat în atmosfera de înaltă ținută științifică imprimată și menținută de-a lungul întregii perioade, de conducătorul laboratorului de chimie a fosforului și fluorului, dr. ing. **Nicoleta Vâlceanu**. Cu această ocazie țin să-i exprim întreaga mea grațitudine.

O mențiune specială trebuie să o fac pentru dl. conf. dr. Ludovic Kurunczi de al cărui sprijin și sfaturi competente am beneficiat.

Și nu în ultimul rând îmi exprim recunoștința față de doamna Șoimu Petria, cea care în condiții precare de dotare mi-a acordat întregul său sprijin.

Totodată țin să aduc un modest omagiu colegilor și colaboratorilor mei de al căror sprijin m-am bucurat pe parcursul realizării întregii mele lucrări.

Tuturor le mulțumesc.

# 1. DATE DE LITERATURĂ PRIVIND REACȚIILE ÎN CATALIZĂ PRIN TRANSFER INTERFAZIC LA COMPUȘI CU FOSFOR

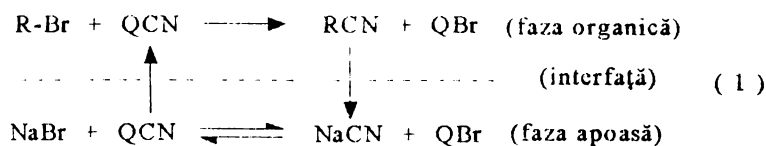
Cataliza prin transfer interfazic reprezintă o metodă modernă și eficientă de realizare a contactului între un substrat neelectrolitic situat într-o fază organică și un reactiv ionic situat într-o fază apoasă aflată în contact cu prima. Transferul reactantului din mediul apos în cel organic este efectuat de așa-numiții catalizatori de transfer, realizându-se în acest mod omogenizarea sistemului<sup>1</sup>.

Cu toate că prima lucrare în care apare terminologia "cataliză prin transfer interfazic" datează din 1947 și aparține lui Wittig și colaboratorii<sup>2</sup>, metoda s-a dezvoltat vertiginos în ultimii 20 de ani, impunându-se prin simplitate, putere de generalizare și economicitate energetică, ca o metodă modernă și de mare perspectivă a chimiei preparative, în general și a chimiei organice experimentale, aplicate și teoretice, în particular.

Cataliza prin transfer interfazic se poate realiza în sistem lichid-lichid sau lichid-solid. În ambele cazuri substratul este în faza lichidă, dizolvat într-un solvent organic sau utilizat uneori ca atare, dacă el însuși este lichid, iar reactivul se adaugă solvit într-o fază apoasă. În sistemul lichid-lichid, sau în stare solidă, în sistemul lichid-solid.<sup>3,4</sup> Cataliza prin transfer interfazic are similitudini cu următoarele sisteme de reacție:

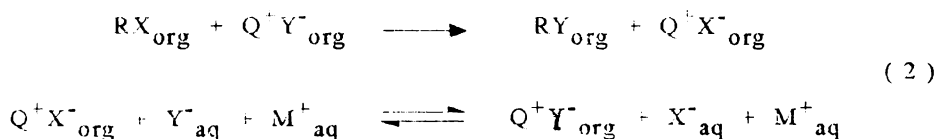
- reacțiile de interfață<sup>5</sup>
- reacțiile în micle<sup>6</sup>
- reacțiile în topituri de săruri cuaternare<sup>7</sup>
- reacțiile catalizate de schimbători de ioni<sup>8</sup>

Mecanismul reacțiilor în cataliză prin transfer de fază (CTI) propus de Starks<sup>9</sup> presupune transportul anionului reactant din faza apoasă în faza organică de către cationul catalizatorului, ultimul reîntorcându-se în faza apoasă pentru a transporta alt anion (1).



Q = cationul sării oniu

Landini și colaboratorii<sup>10,11</sup> folosind tehnica membranelor lichide au demonstrat că, cel puțin în cazul în care sărurile de amoniu sunt complet insolubile în apă, schimbul de anioni are loc la interfață, fără transportul concomitent al catalizatorului, după următorul mecanism (2):



Studiile privind CTI în general s-au îndreptat atât spre determinarea factorilor care influențează transferul ionilor din faza apoasă în faza organică,<sup>12-14</sup> cât și cinetica catalizei.<sup>15,16</sup> În ceea ce privește catalizatorii, ei se pot clasifica în patru mari grupe:

- a) săruri cuaternare;
- b) eteri coroană, criptați și compuși aza;
- c) N-alchil fosforamide;
- d) sulfoxizi și fosfinoxizi;

Studii aprofundate s-au efectuat asupra primelor două clase privind: influența structurii,<sup>17,18</sup> influența solventului,<sup>19</sup> a evaluării activității catalitice,<sup>19-21</sup> a tipurilor clasice de catalizatori utilizați.<sup>22-25</sup> De asemenea în ultimii ani au apărut o serie de studii privind CTI în sisteme trifazice<sup>26-29</sup> utilizând catalizatori fixați pe suport polimer,<sup>30-39</sup> elucidându-se mecanismul<sup>40-45</sup> și influența diferiților factori asupra reacției.<sup>46-52</sup> A apărut recent și un nou mod de reacții în CTI- sistemul solid/solid/lichid.<sup>53-58</sup>

## 1.1 REACȚII DE FOSFORILARE ÎN C.T.I.

### 1.1.1 Sinteze de fosfați

Triaril (tio)fosfații<sup>59</sup> și-au găsit aplicații în principal ca plastifianți pentru PVC, acetat de celuloză, ca aditivi pentru uleiuri, ca ignifuganți, ca insecto-fungicide în agricultură. Comercial, triaril(tio)fosfații se obțin prin reacția dintre compușii arilici respectivi cu oxii(tio)clorura de fosfor la 160-250<sup>o</sup> C, în prezența unor catalizatori ca: clorura de aluminiu, clorura de magneziu, etc.<sup>59</sup> Acest procedeu are o serie de inconveniente :

- coroziunea reactoarelor prin eliberare de acid clorhidric,
- formare de produși secundari,
- colorarea produsului la temperaturi înalte.

Aceste inconveniente au fost înlăturate prin utilizarea CTI la obținerea unor (tio)fosfați aromatici.

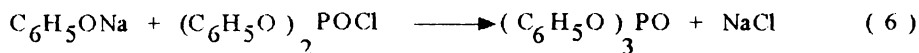
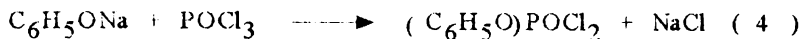
Metoda presupune reacția sărurilor de sodiu a hidroxiaril compușilor, aflate în faza apoasă, cu oxii(tio)clorura de fosfor, aflată în faza organică, în prezența catalizatorilor <sup>60</sup> (reacția 3).



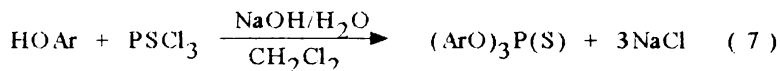
Ionii fenolat sunt transferați de către catalizator din faza apoasă în faza organică, unde reacția se desfășoară lent și aproape cantitativ, iar din faza organică ionii sunt transportați în faza apoasă formându-se clorură de sodiu. Reacția fenolatului de sodiu dizolvat în faza apoasă cu oxiclurura de fosfor dizolvată în cloroform implică reacțiile consecutive ( 4,5,6).

O examinare a acestor reacții consecutive indică faptul că cea de-a treia etapă (reacția 6) ar putea fi cea mai lentă. Oxiclurura de fosfor este electrofilă și în felul acesta facilitează un atac

nucleofil la fosfor. Prin creșterea gradului de substituție acest efect scade gradual, etapa limitativă fiind înlocuirea celui de-al treilea atom de clor cu o grupare aril.



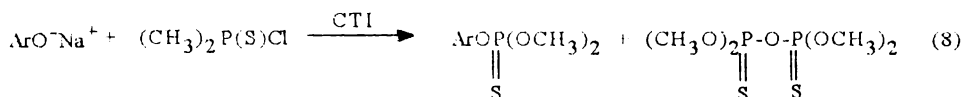
Prin această metodă s-au obținut și triaril tiofosfați<sup>60</sup> conform reacției (7):




unde Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 4 H<sub>3</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2,4(CH<sub>3</sub>)-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 4 Br-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

cu randamente cuprinse între 76 și 88%.

De asemenea, s-au obținut și alți compuși<sup>61</sup> ca în reacția (8):

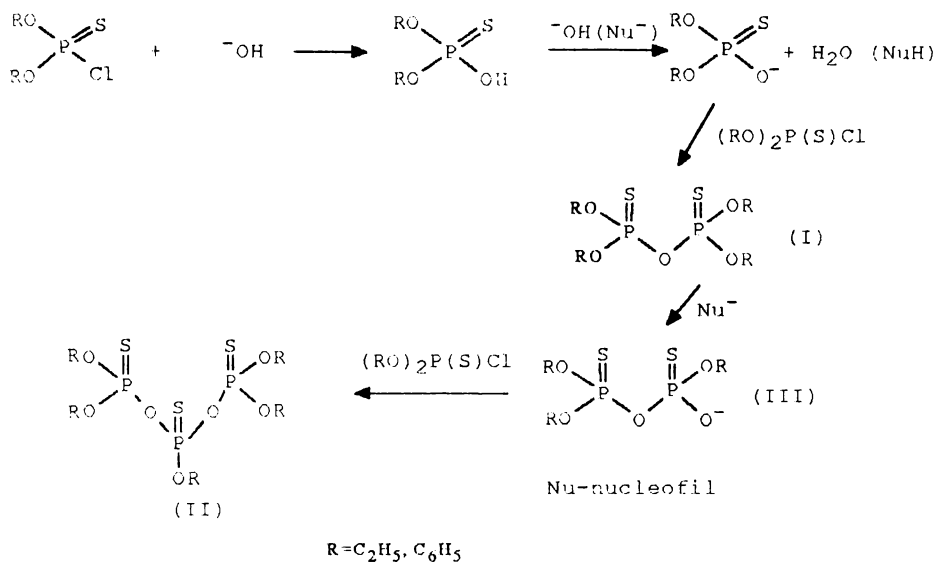


unde Ar = NO<sub>2</sub> —  —

Pe lângă reacțiile principale au loc și reacții secundare<sup>62</sup> când se formează produși de tipul I, II, III. În schema 1 este dată o cale rațională care să explice formarea compușilor I, II, și III. În cazul reacțiilor în sistemul solid-lichid, condițiile sunt optime pentru formarea

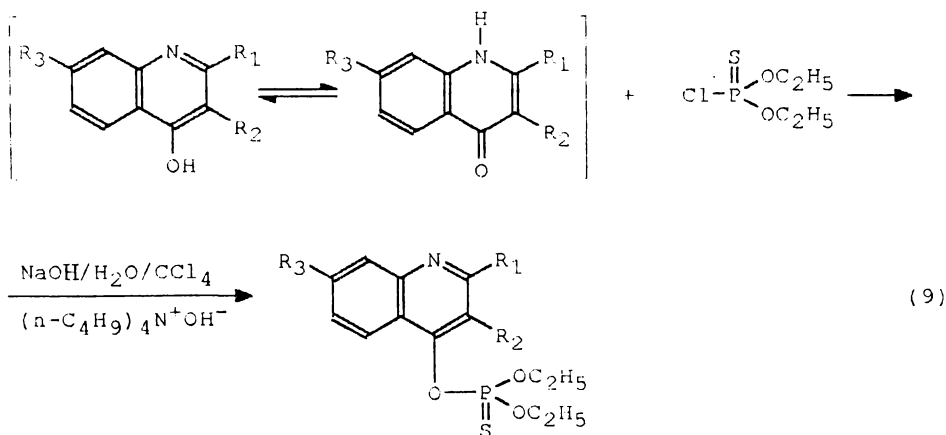


compusului III (prin ruperea lui I cu un nucleofil puternic). În cazul sistemului lichid-lichid anionul III este extras în faza apoasă, deci formarea compusului II este mai puțin probabilă.

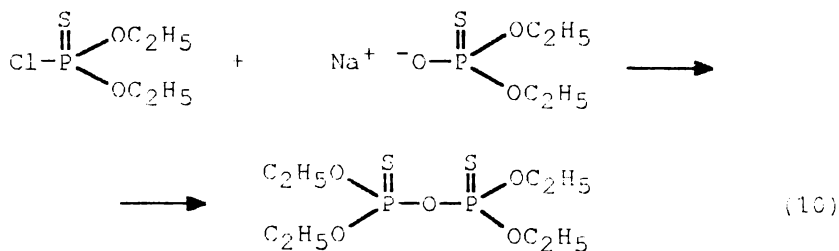


Schema 1

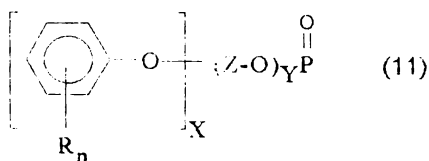
S-a reușit, de asemenea, obținerea O,O-dietil O-(4-chinolinil)fosfotonației<sup>63</sup> prin fosforilarea 4-hidroxicchinolinei în sistemul tetraclorură de carbon/soluție apoasă de hidroxid de sodiu, ca și catalizator utilizându-se hidroxidul de tetrabutilamoniu ( reacția 9 ).



Este de menționat că, pe lângă produsul principal se formează și produși secundari ( reacția 10 ).



Totuși, cel mai studiat proces este cel de obținere a triaril fosfaților în CTT<sup>64-69</sup> obținându-se compuși de tipul ( 11):



prin reacția dintre oxihalogenuri de fosfor, pentahalogenuri de fosfor, diclorurile esterilor acidului fosforic sau clorurile diesterilor acidului fosforic, cu compuși aromatici, unde:

R- reprezintă un atom de hidrogen, un radical alchil cu 1-12 atomi de carbon, o grupă alcoxi conținând 1-20 (preferabil 1-4 atomi) de carbon;

n-reprezintă un număr întreg cuprins între 1 și 5, iar radicalul R poate fi identic sau diferit;

X-reprezintă un număr întreg cuprins între 1 și 3;

Z-reprezintă un radical alchil conținând de la 1 la 20 atomi de carbon sau un radical cu formula  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{R}_n$  definit mai sus;

Y-reprezintă (3-X).

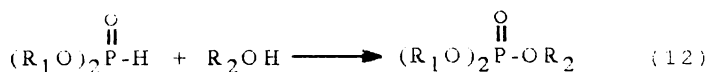
Reacțiile se pot desfășura într-o singură treaptă sau în mai multe trepte. Solvenții utilizați sunt: toluenul, acetona, metil-etil-cetona, metil n-propil cetona, izopropil eter, n-butil eter, 1,4 dioxan, clorofom, clorură de metilen, xilen, dietilbenzen etc.

Într-o singură treaptă s-au obținut compuși<sup>65</sup> cu radicalul : m,p-crezil, p-clorfenil, tribromfenil,  $\alpha$ -naftil, fenil, cu randamente de 92,1-98,9%. Dacă reacția se desfășoară în două

trepte reacțanți se adaugă în două etape în funcție de receptura dorită. Astfel s-au obținut esteri<sup>64</sup> pornind de la crezoli, fenol, izopropil fenol, etc cu randamente de 95-97%. În general, în aceste tipuri de reacții, nu sunt necesari catalizatori de transfer de fază, esterii obținându-se cu randamente foarte bune. În cazuri mai speciale pot fi utilizați catalizatori de transfer de fază ca: clorură de trietil benzilamoniu, clorură de tetrabutilamoniu, bromură de tetrabutilamoniu, bromură de tributil hexadecilfosfoniu în cantități de 0,1-1 mol/mol de compus arilic.

### 1.1.2 Obținerea unor alchil fosfați micști

O versiune a reacției Atherton-Todd este utilă pentru prepararea unor alchil(aril)fosfați în cataliză prin transfer interfazic. Zwierzak<sup>70</sup> a demonstrat că fosforilarea alcoolilor alifatici sau fenolilor cu dialchilfosfiți duce la obținerea unor fosfați micști, reacția putând fi condusă în sistem bifazic: tetraclorură de carbon/hidroxid de sodiu (soluție 50%), în prezență de bromură de tetrabutilamoniu (5% molar) ca și catalizator. Fosforilarea este condusă la temperatura camerei, cu un exces de 25% dialchilfosfit (reacția 12).

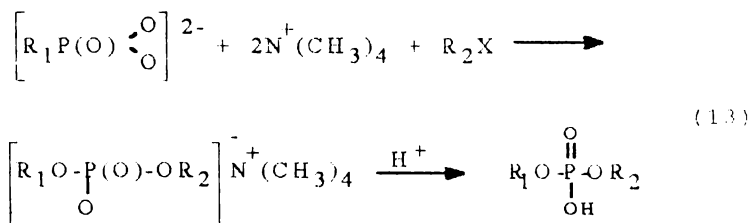


R<sub>1</sub> poate fi: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>,

R<sub>2</sub> poate fi: n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>;      η=35-89%

Această metodă este limitată la alcoolii primari și la dialchilfosfiți cu radical scurt. Alcoolii secundari sau terțiari reacționează cu randamente slabe probabil datorită împiedicărilor sterice. În toate cazurile trialkilfosfați sunt contaminați cu alcoolii formați prin dezalchilarea parțială a fosfitului în mediu alcalin.

Bauman<sup>71</sup> obține dialchilfosfați micști folosind metoda alchilării extractive. Monoalkilfosfați sunt dizolvați într-o soluție metanolică de hidroxid de tetrametilamoniu și convertiți astfel în săruri cuaternare de amoniu care pot fi izolate prin îndepărtarea solventului in vid. Aceste săruri reacționează cu halogenurile de alchil în acetonitril (reacția 13).



Pe lângă dialchilfosfații respectivi se obțin și mono sau trialchilfosfați în funcție de radical. De exemplu: pentru  $\text{R}_1 = \text{C}_8\text{H}_{17}$  și  $\text{R}_2\text{X} = \text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{Cl}$   $\eta_{\text{di}} = 8\%$ ,  $\eta_{\text{mono}} = 3\%$ ,  $\eta_{\text{tri}} = 7\%$ , iar pentru  $\text{R}_1 = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$  și  $\text{R}_2\text{X} = s\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$   $\eta_{\text{di}} = 20\%$ ,  $\eta_{\text{mono}} = 69\%$  și  $\eta_{\text{tri}} = 4\%$ .

În cursul studiilor de fosforilare a alcoolilor s-a observat că această metodă oferă avantaje remarcabile pentru reușita obținerii acizilor di-terțbutilfosforici în stare pură, datorită faptului că alcalinitatea mediului este ținută constantă.<sup>72</sup> Menținerea constantă a valorii pH-ului alcalin este realizată cu ajutorul unui exces corespunzător de tetrahalogenură de carbon. Când di-terțbutilfosfitul reacționează cu un exces de tetraclorură de carbon la 20-25°C în sistem bifazic constând din clorură de metilen/hidroxid de sodiu 20% soluție apoasă, în prezența a cca 5 mol % clorură de trietil benzilamoniu, se formează cu un randament de 88% clorura acidului terț - butil - fosforic. Similar se poate obține și bromura (reacția 14).



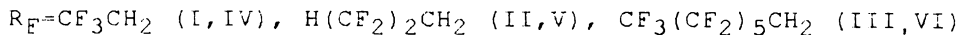
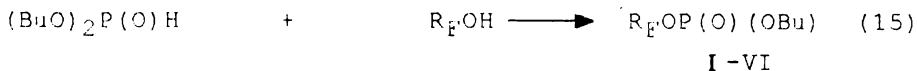
unde dacă:

$\text{X} = \text{Cl}$   $\eta = 88\%$

$\text{X} = \text{Br}$   $\eta = 90\%$

Fosfați de tipul  $(\text{RO})(\text{R}_1\text{X})\text{P}(\text{X}_1)(\text{OR}_2)$  - unde  $\text{R}$ ,  $\text{R}_1 =$  alchil,  $\text{R}_2 =$  fenil substituit, heterocicli,  $\text{X}$ ,  $\text{X}_1 = \text{S}, \text{O}$ - utilizați ca insecticide, acaricide<sup>73,74</sup>, se obțin prin reacția dintre  $(\text{RO})(\text{R}_1\text{X})\text{P}(\text{X}_1)\text{R}_3$  unde  $\text{R}_3 =$  halogen, cu  $\text{R}_2\text{OH}$  în condiții bazice. De exemplu prin reacția  $\text{R}_2\text{OH}$  ( $\text{R}_2 =$  1-(4-clorfenil)-tripirazolil) cu  $(\text{EtO})(\text{PrS})\text{P}(\text{O})\text{Cl}$  în toluen se obține  $(\text{EtO})(\text{PrS})\text{P}(\text{O})(\text{OR}_2)$  cu un randament de 99%.

S-a reușit și obținerea unor fosfați micști cu alcooli perfluorurați<sup>75</sup> cu randamente de 85% (reacția 15).



S-a lucrat în sistemul lichid-lichid, utilizând ca și catalizator  $\text{Et}_3\text{NCH}_2\text{PhCl}$ .

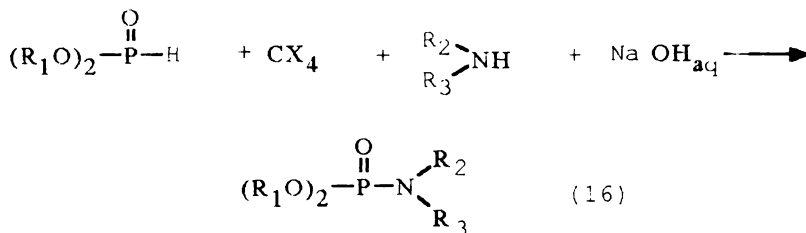
### 1.1.3. Fosforilarea aminelor

Zwierzak<sup>76</sup> a reușit fosforilarea aminelor în condițiile catalizei prin transfer interfazic utilizând clorura de benzil trietilamoniu ca și catalizator (reacția 16).

Acest procedeu oferă o serie de avantaje față de procedeul omogen prin aceea că :

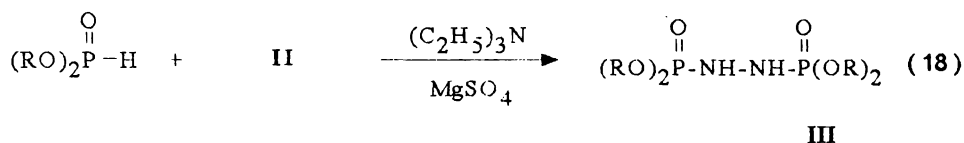
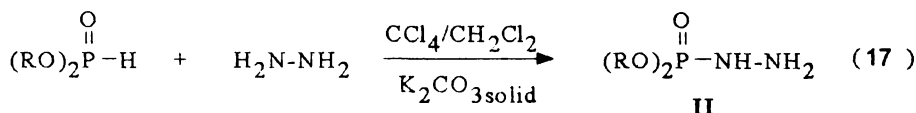
- simplifică separarea produsului ;
- nu se formează produși secundari ;
- este util la un mare număr de amine ;

Datorită timpului scurt de reacție și randamentului în produs finit, tetraclorura de carbon este cea mai utilizată, dar se folosește și tetrabromura de carbon pentru amine mai puțin bazice și când fosfitul utilizat este mai puțin reactiv. Randamentele variază între 70-90 %, în funcție de radicali și tetrahalogenura de carbon. De exemplu, pentru  $\text{R}_1 = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{R}_2 = \text{H}$ ,  $\text{R}_3 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CX}_4 = \text{CCl}_4$   $\eta = 77\%$ ; pentru  $\text{R}_1 = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{R}_2 = \text{H}$ ,  $\text{R}_3 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CX}_4 = \text{CBr}_4$   $\eta = 84\%$ ; pentru  $\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ,  $\text{R}_2 = \text{H}$ ,  $\text{R}_3 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ,  $\text{CX}_4 = \text{CCl}_4$   $\eta = 83\%$ ; iar pentru  $\text{R}_1 = \text{t-C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{R}_2 = \text{H}$ ,  $\text{R}_3 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ,  $\text{CX}_4 = \text{CBr}_4$   $\eta = 92\%$ .



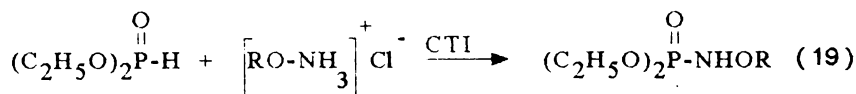
Și formanilidele și cloracetanilidele, incluzând și derivații orto substituți, sunt suficient de stabile și nucleofile, în condițiile reacțiilor în cataliză prin transfer interfazic<sup>77</sup>. Astfel au fost obținuți aril fosforamidați, cu randamente de 62-80%, prin adăugarea dietilfosfitului la o soluție de formanilidă sau cloracetanilidă în tetraclorură de carbon și o soluție de 30% hidroxid de sodiu, utilizând ca și catalizator bromura de benzil trietilamoniu.

De asemenea, Zwierzak și Lutewska<sup>78</sup> fosforilează hidrazina în condițiile catalizei prin transfer interfazic ( reacțiile 17 și 18 ),



randamentele în produși variind între 30% în III când R=i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, și 90% în III când R=n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> și între 41% în II când R=t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> și 98% când R=n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.

Folosind aceeași metodă s-a reușit și fosforilarea O-alchilhidroxilaminelor<sup>79</sup> (reacția19)



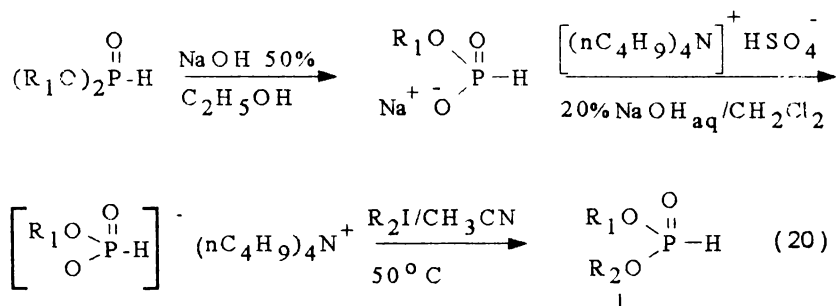
cu randamente între 45% pentru R=n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> și 78% pentru R=CH<sub>3</sub>.

Sulfonil fosforamide de tipul: PhSO<sub>2</sub>N(2,6-diEt-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)P(O)(OEt)<sub>2</sub> se obțin prin tratarea (EtO)<sub>2</sub>POH cu PhSO<sub>3</sub>NHC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Et<sub>2</sub> în CCl<sub>4</sub>, utilizând hidroxid de potasiu solid.<sup>80</sup>

Prin același procedeu s-au obținut N-fosforil dipeptide<sup>81</sup>, ca bază fiind utilizată trietilamina. Ca produși secundari se obțin dialchilfosfat și tetraalchilpirofosfat, care pot fi îndepărtați prin spălarea amestecului de reacție cu dietileter sau acetat de etil.

### 1.1.4 Obținerea unor dialchilfosfiți micști

Dialchilfosfiți micști sunt compuși importanți pentru o serie de sinteze de compuși organici care au un centru chiral. Din studiile efectuate a rezultat că acești compuși se pot obține printr-o serie de metode. O metodă foarte interesantă este cea a CTI când se fosforilează halogenurile de alchil cu sarea de tetrabutilamoniu a acidului fosforos <sup>82</sup>(reacția 20).



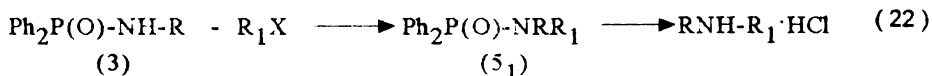
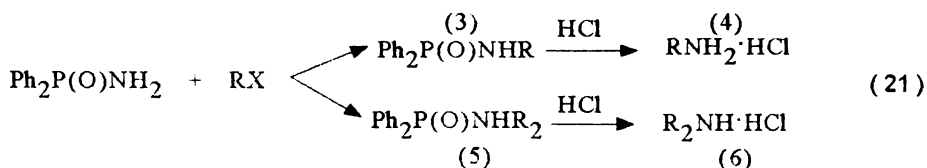
Randamentul lui I este puternic influențat de structura halogenurii de alchil. De exemplu iodura de n-butil este mai reactivă decât bromura de n-butil. Randamentele pentru I utilizând R<sub>2</sub>I variază și în funcție de radicalii R<sub>1</sub> și R<sub>2</sub>:

R <sub>1</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	R <sub>2</sub> = n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	η = 86%
R <sub>1</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	R <sub>2</sub> = n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	η = 73%
R <sub>1</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	R <sub>2</sub> = i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	η = 12%
R <sub>1</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	R <sub>2</sub> =sec-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	η = 15%

În general randamente scăzute se obțin când se utilizează ioduri de alchil secundare.

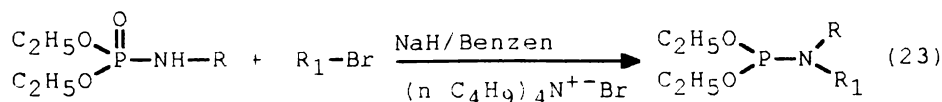
## 1.2 ALCHILAREA UNOR FOSFINAMIDE ȘI FOSFORAMIDE

Zwierzak<sup>83</sup> a găsit că difenilfosfonilamida poate fi mono- sau dialchilată selectiv în condițiile CTI. Drept agenți alchilanți se folosesc practic doar halogenurile de alchil primare. Gruparea protectoare difenilfosfonil sensibilă față de acizi poate, fi scindată<sup>84</sup> aproape cantitativ din producții de alchilare (3), (5) și (5<sub>1</sub>) cu acid clorhidric gazos în tetrahidrofuran la temperatura camerei (reacțiile 21,22).



Randamentele variază, în funcție de radical, între 50-96%. Reacția în două trepte (alchilarea, respectiv scindarea grupării protectoare) se pretează pentru sinteza aminelor primare și secundare. Drept grupare protectoare pentru transformarea aminelor primare și secundare gruparea difenilfosfonil este superioară grupării dietoxifosfori<sup>85</sup>.

Ca o metodă mai generală de alchilare a N-alchilfosforamidaților, Zwierzak<sup>86</sup> arată că aceasta poate avea loc în benzen la fierbere, urmată de deprotonizare, în condiții anhidre, în prezența hidrurii de sodiu (reacția 23).



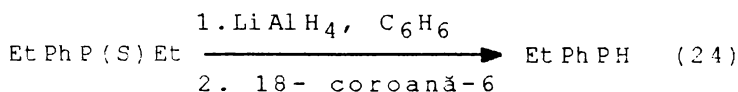
Reactivitatea sării de sodiu a dietil N-alchilfosforamidaților crește foarte mult prin adăugarea unui catalizator, ca de exemplu bromura de tetrabutilamoniu. În prezența acestui catalizator reacția este completă în două ore.



### 1.3 OBȚINEREA DE FOSFINE ȘI FOSFINOXIZI

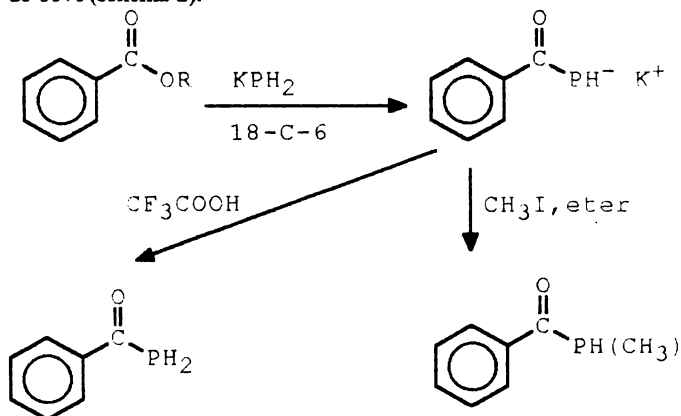
Prin reacția difenilfosfinei cu clorbenzen în dimetilsulfoxid / hidroxid de potasiu soluție apoasă 50%<sup>87</sup> rezultă trifenilfosfină cu randament de 56,6%, sau prin reacția difenilfosfinei cu halogenuri de alchil se obțin fosfine terțiare<sup>88</sup> cu randamente de 83-87%.

Simiașin și colaboratorii<sup>89</sup> au obținut fosfine, din fosfinsulfuri, utilizând ca și catalizatori de transfer de fază eteri coroană, cu randamente de 43-78% (reacția 24).



S-au mai obținut fosfine și prin reacția difenilfosfinei cu bromuri sau cloruri de alchil(aril)<sup>90</sup>.

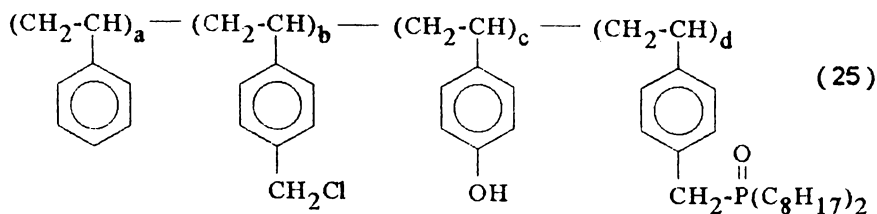
o altă variantă de obținere a unor fosfine<sup>91</sup> este când se pleacă de la  $\text{KPH}_2$  care reacționează cu alchil ori aril benzoați, în benzen, în prezența unui catalizator, când se obțin fosfine cu randamente de 80% (schema 2).



Schema 2

De asemenea se obțin în condițiile CTI și fosfinoxizi:

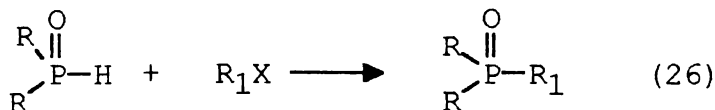
-din dialchilfosfinoxizi cu clorura de benzil <sup>92</sup>, sau polistiren clormetilat<sup>176-178(25)</sup>



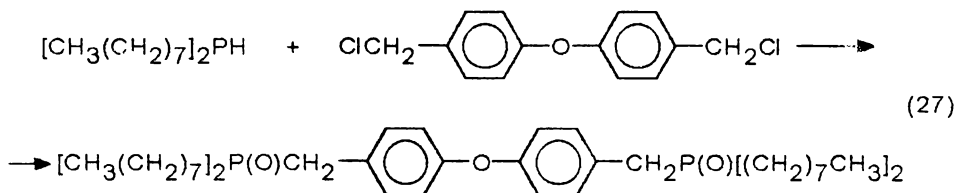
a, b, c, d - gradul de polimerizare;

-prin reacția  $\text{R}_2\text{POH}$  ( $\text{R}=\text{Et, Ph}$ ) cu alchene nesaturate sau 1-3 diene<sup>93</sup>.

-din cloruri, bromuri, ioduri de alchil și dialchil(aryl)fosfinoxizi<sup>94</sup> (reacția 26).



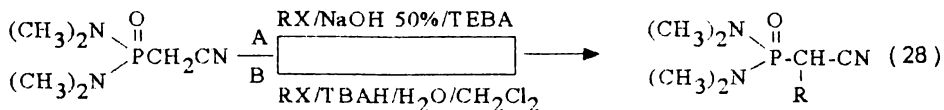
-din compuși diclorurați<sup>95</sup> și dialchilfosfine, când se obțin difosfinoxizi (reacția 27).



#### 1.4. ALȚI COMPUȘI CU FOSFOR OBȚINUȚI ÎN CONDIȚIILE CATALIZEI PRIN TRANSFER INTERFAZIC

În condițiile CTI s-au obținut și fosfonați nesaturarați<sup>96</sup> prin reacția  $(\text{EtO})_2\text{POH}$  cu halogenuri de alchiliden ca de exemplu:  $\text{BrCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  în prezența carbonatului de potasiu, cu randamente de 90%, sau esteri ai ciclofosfazenelor<sup>97-98</sup> prin reacția clorfosfazenelor cu fenol.

Se pot alchila și tetrametil diaminele acidului cianometilfosfonic<sup>111</sup> (reacția 28):

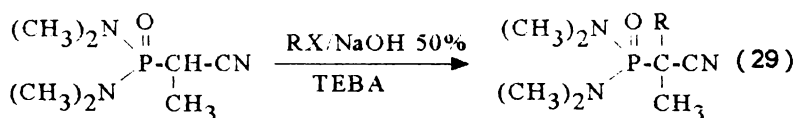


TEBA= clorură de tribenzilamoniu

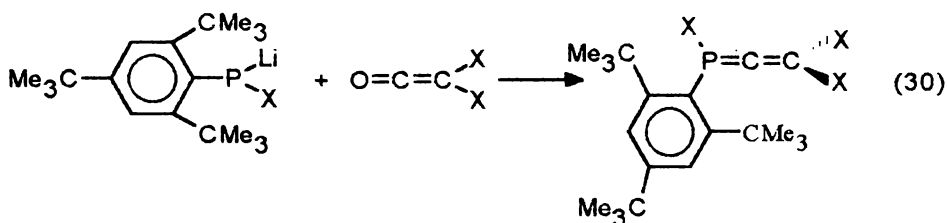
TBAH=hidroxid de tetrabutilamoniu

Prin această metodă se obțin produși puri și nu se formează alți produși de alchilare.

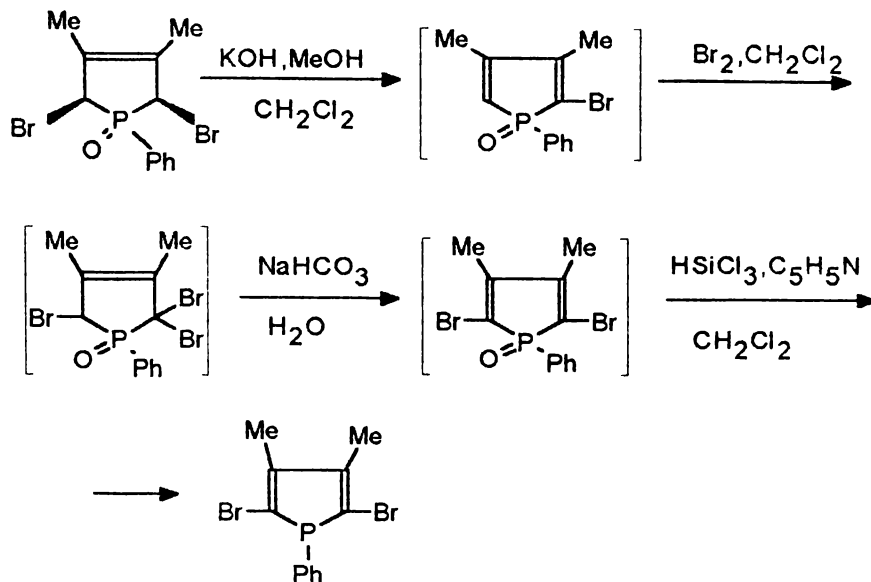
Randamentele sunt mai bune utilizând metoda B:  $\text{RX}=\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$   $\eta=94\%$  față de 71% prin metoda A. O alchilare analogă are loc și cu tetrametilamida acidului 1-cianoetilfosonic (reacția 29)



Se pot obține și cumulene cu fosfor<sup>99</sup> cu randamente de 44% (reacția 30), folosind ca și catalizator eter 18-coroană-6 iar ca bază fluorura de potasiu.

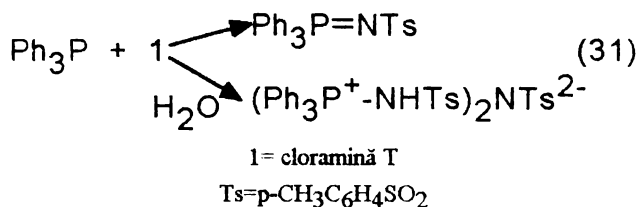


În condițiile CTT s-au obținut și fosfoli sau derivați ai fosfolilor<sup>101</sup> ( schema 3 ).



Schema 3

Trifenilfosfinele pot fi tosilate<sup>102</sup> când se obțin trifenilfosfinimide cu randamente de 85-93% (reacția 31).

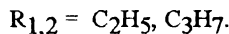
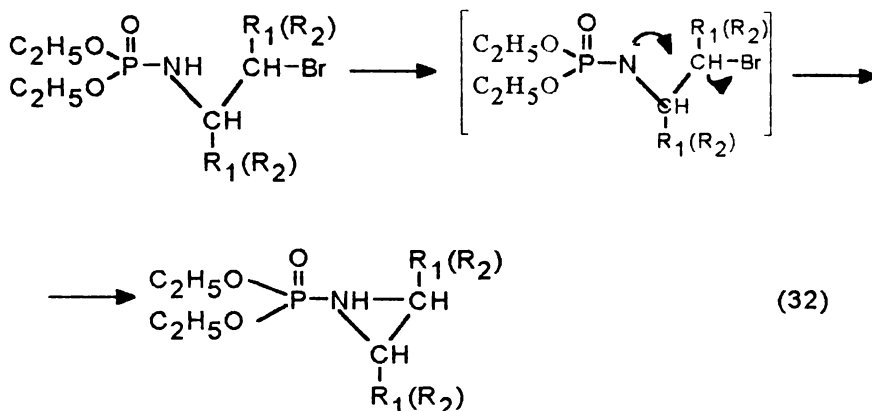


Ruder și Kulkarni<sup>103</sup> au alchilat β-oxifosfonații ciclici cu randamente de 66-77%.

Davidson și Walker<sup>104</sup> au reușit să desulfureze și deselenizeze compușii pentacovalenți ai fosforului și să obțină trialchil fosfiți.

Aziridinele N-fosforilate, care sunt materiale potențiale pentru o varietate de compuși cu azot, au fost sintetizate din dietil N-(β-bromalchil)fosforamidați<sup>100</sup>, în sistemul solid-lichid constând în o pulbere de hidroxid de sodiu/carbonat de sodiu suspendată în benzen, în prezența a 10 mmol% sulfat acid de tetrabutilamoniu ca și catalizator.

Acest sistem s-a dovedit a fi foarte eficient în diferite procese de N-alkilare intramoleculară (reacția 32).

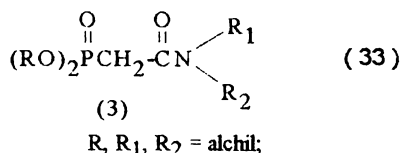
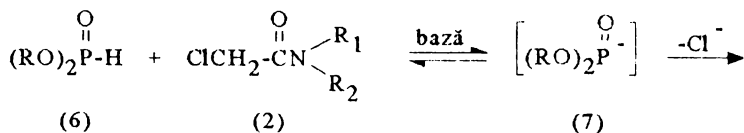


S-a reușit și alchilarea 2-arisulfonil-amido-2-tiono-5,5-dimetil-1,3,2 dioxafosforinanelor cu dialchilsulfaj<sup>105</sup>. Randamente bune se obțin când se lucrează cu o soluție de bicarbonat de sodiu saturată. Dacă se lucrează cu hidroxid de sodiu 50% randamentele sunt doar de 6-20%.

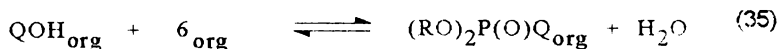
## 1.5 FOSFONAȚI ȘI ACIZI FOSFONICI OBTINUȚI ÎN CONDIȚIILE CATALIZEI PRIN TRANSFER INTERFAZIC

### 1.5.1. Fosfonați obținuți prin reacția Michaelis-Becker

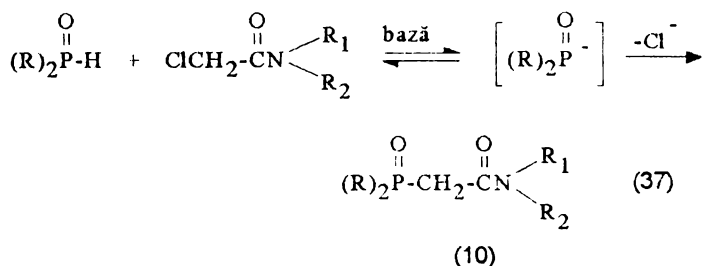
Utilitatea reacției Michaelis-Becker este limitată datorită faptului că dialchilfosfitul necesită o bază puternică în mediu anhidru pentru a forma baza conjugată. Kem și colab.<sup>106</sup> au studiat o metodă utilă de obținere a dialchil(carbamoi)fosfonatului (3), care este un reactiv unic pentru fracționarea radionuclizilor din procesele nucleare, prin extracție<sup>107,108</sup>. Este în general cunoscut că dialchilfosfiții sunt ușor hidrolizați atât în mediu acid cât și în mediu bazic<sup>109</sup>, dar dacă R este suficient de hidrofob ca să permită o bună solubilitate în mediu organic (R=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) se obține o stabilitate rezonabilă în sistemul bifazic organic-apos (reacția 33).



Agitarea sistemului bifazic format dintr-o soluție de hidroxid de sodiu și o fază organică (clorură de metilen) și a reactanților (2) și (6), folosind o sare de amoniu ori fosfoniu drept catalizator (QCl) face posibil schimbul ionic la interfață cu distribuția bazei rezultate QOH în faza organică (reacția 34). Aceasta este o bază suficient de puternică ca să deprotoneze dialchilfosfitul (6) (reacția 35). Ionul dialchilfosfonat reacționează cu (2) pentru formarea produsului (3) (reacția 36).



Ca și catalizatori sunt preferate clorurile, anioni ca  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ , ori  $\text{SO}_3^-$ , sunt asociați mai puternic cu  $\text{Q}^+$  în faza organică și diminuează capacitatea de transfer a ionului hidroxilic, catalizatorul fiind otrăvit. Catalizatorul poate fi fixat și pe un polimer<sup>110</sup> când se îndepărtează mult mai ușor din sistem. S-a mai descoperit de asemenea și o nouă metodă pentru obținerea fosfinoxidului (10) care ar putea fi un mai bun extractant decât (3). Dialchilfosfinoxidul este mai puțin reactiv decât dialchilfosfitul, iar stabilitatea intermediarului și a produsului final permit lucrul la temperaturi mai ridicate (reacția 37).

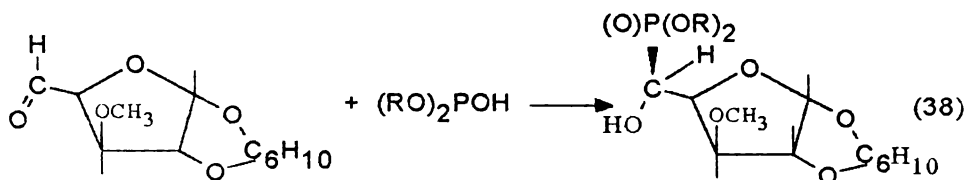


R = etil; R<sub>1,2</sub> = H, alchil;

### 1.5.2. Sinteza unor fosfonați din dialchilfosfiți și compuși cu grupe carbonilice

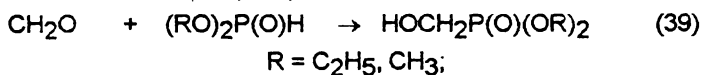
Dialchilfosfiții reacționează cu aldehydele, în prezența fluorurii de sodiu sau de potasiu cu formare de  $\alpha$ -hidroxifosfonați<sup>112</sup>. Dacă fluorura de potasiu este depusă pe alumina, aceasta jucând un rol sinergic, se mărește bazicitatea fluorurii de potasiu.

S-a reușit obținerea unor  $\alpha$ -hidroxifosfonați pornind de la zaharuri<sup>113,114</sup>, care reacționează cu dialchilfosfitul la gruparea carbonilică (reacția 38).

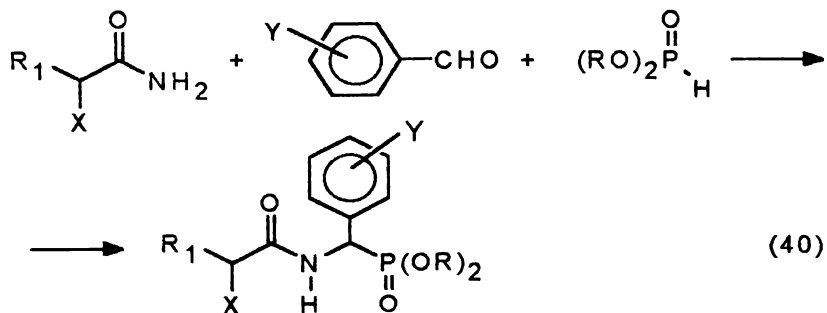


R = etil;

Și din formaldehidă și dialchilfosfit se obțin  $\alpha$ -hidroxifosfonați<sup>115</sup>, în sistemul dicloretan-hidroxid de sodiu în (reacția 39).

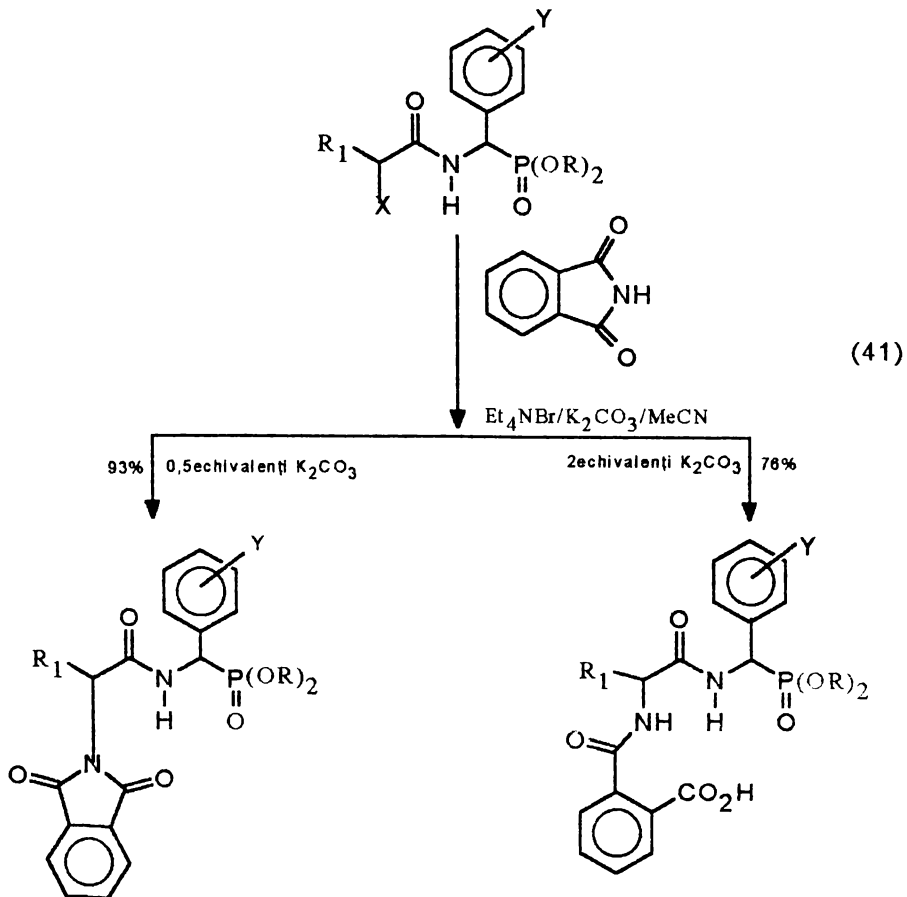


S-a reușit și o modificare a acestor tipuri de reacții<sup>116</sup>, când pe lângă benzaldehidă se utilizează 2-haloalcanamide, când se obțin  $\alpha$ -(2-haloacilamino)dialchil benzilfosfonați substituiți (reacția 40),



R<sub>1</sub> = H, CH<sub>3</sub>; R<sub>2</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; X = Cl, Br; Y = H.

care apoi reacționează cu ftalimidele și se obțin fosfonopeptide (reacția 41).

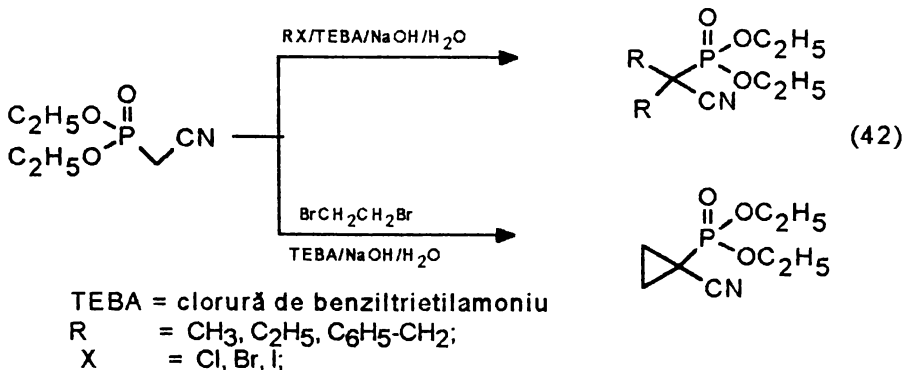


### 1.5.3. Obținerea unor fosfonați prin reacții de alchilare

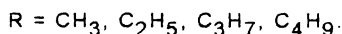
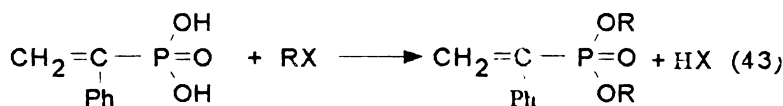
Singh<sup>117</sup> a studiat dialchilarea geminală a dietil cianometilfosfonatului cu halogenuri de alchil (reacția 42).

Cianometilfosfonatul de dietil poate fi alchilat cu monohalogenuri de alchil, în condițiile CTI, când se obțin fosfonați dialchilați cu randamente de 46-88%. Reacția cianoetilfosfonatului de dietil cu 1,2-dibrometan duce la formarea 1-cianociclopropilfosfonatului cu randament de 56%. Trietilfosfonoacetatul nu poate fi ciclizat în aceste condiții.





Alchilări cu halogenuri de alchil se pot realiza și la acizii fosfonici<sup>118</sup> (reacția 43).

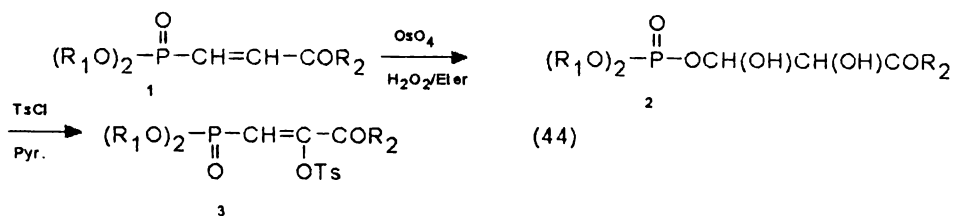


S-a reușit și sinteza, în condițiile CTI, a dialchil(3-oxo-2-tosiloxi-1-alchenil)fosfonaților, care sunt sintoni pentru prepararea (2-ciano-3-oxoalchil)fosfonaților și (2-azido-3-oxoalchil)fosfonaților<sup>119</sup>

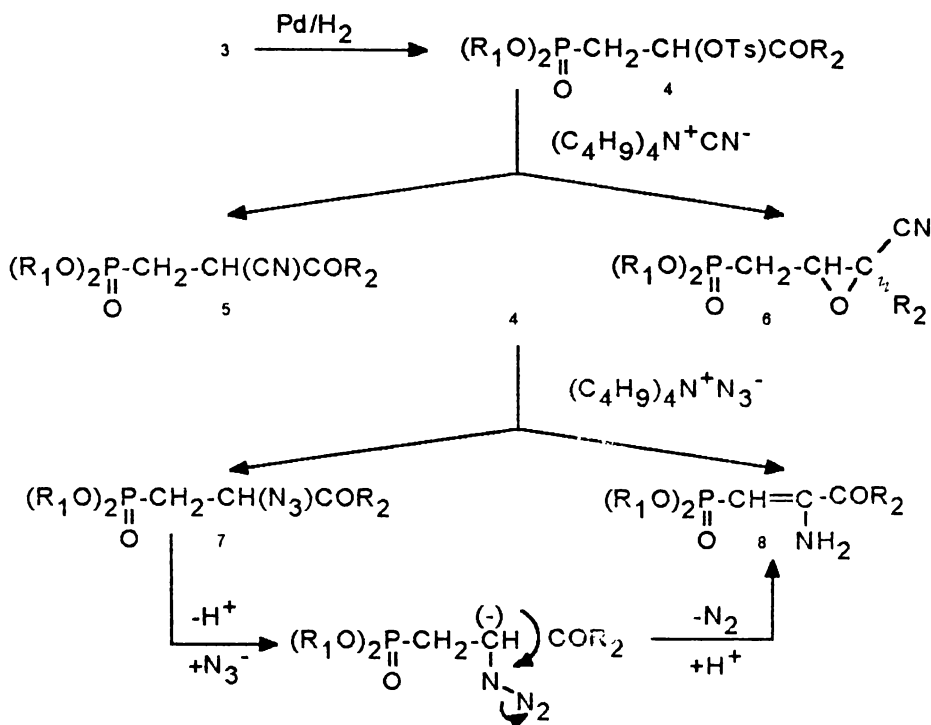
Dialchil (3-oxo-1-alchenil)fosfonații 1 sunt transformați cu tetraoxid de osmiu în glicoli 2. Reacția lui 2 cu doi echivalenți de clorură de tosil duce la enol derivații 3 (reacția 44) care sunt convertiți la dialchi (3-oxo-2-tosilalchil)fosfonații 4 prin hidrogenare catalitică.

Accești compuși sunt transformați prin reacții de substituție în (2-ciano-3-oxoalchil)fosfonații 5 și (2-azido-3-oxoalchil)fosfonații 7 pe deoparte, iar pe de altă parte în derivați epoxidici 6 sau (2-amino-3-oxo-1-alchenil)fosfonații 8 (schema 4).

Compușii tosilati 4 se mai utilizează și pentru sinteza unor (oxazolimetil)fosfonați sau a unor (tiazolimetil)fosfonați, prin tratare cu amide, tioamide sau tiouree.



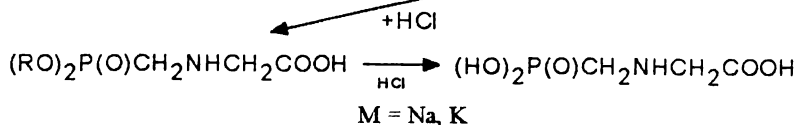
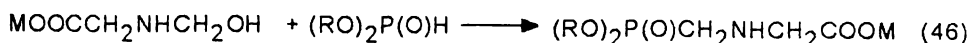
$R_1 = iPr, Et; R_2 = iPr, OMe;$



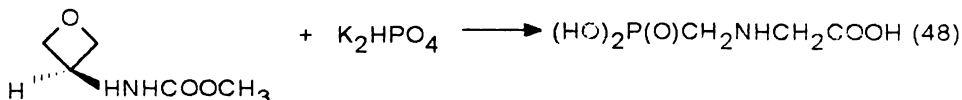
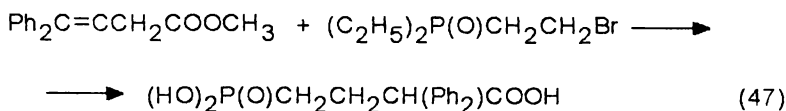
Schema 4

#### 1.5.4. Sinteza unor acizi fosfonici

Golovanov și colaboratorii<sup>120,121</sup> obțin acizii fosfonici corespunzători, în condițiile catalizei prin transfer interfazic, prin condensarea glicinei cu formaldehidă și dialchilfosfiți, urmată de hidroliză cu acid clorhidric (reacțiile 45,46).



S-au obținut acizi fosfonici<sup>122</sup> și pornind de la fosfonați (reacția 47) sau fosfați ai unor metale alcaline (reacția 48).

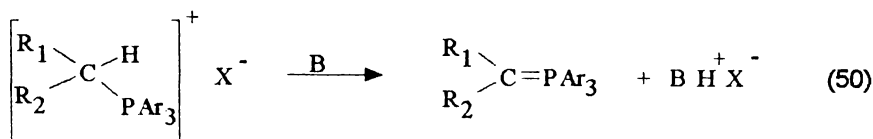


## 1.6 REACȚII WITTIG ÎN CATALIZĂ PRIN TRANSFER INTERFAZIC

Reacția de formare a ilidelor de tip Wittig constituie un exemplu de aplicare în chimia organică a fosfinelor și fosfiilor<sup>123</sup>.

Aplicarea în sinteza organică a acestor reactanți depinde permanent de nucleofilitatea lor, putând reacționa prin atac nucleofil la atomul de carbon saturat, la cel de oxigen, sulf, halogen sau azot. Formarea ilidei Wittig are loc într-un proces în două trepte:

- atacul nucleofil al reactantului conținând P III la halogenura de alchil (reacția 49)
- pierderea protonului din sarea de fosfoniu în prezența unei baze (reacția 50)



$R_{1,2}$  = alchil, aril;  $X = Cl, Br$ ,

Condiția structurală a reacției este existența unui atom de hidrogen la atomul de carbon adiacent celui de fosfor. În 1953 Georg Wittig a descoperit că prin reacția metilenfosforimidei cu 1,1 difenil- acetona în mediu bazic se obține 1,1 difeniletenă (reacția 51).



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

Stereochimia și mecanismul reacției Wittig au fost foarte mult investigate<sup>124 -126</sup> atât privind stabilitatea fosforilcarbanionilor, cât și reacții similare reacției Wittig, reacție ce poate oferi o înaltă selectivitate. Înalta selectivitate pentru (Z-) sau (E-) olefine depinde de circumstanțe particulare cum ar fi : tipul de ilide, tipul de compus carbonilic, ori condițiile de reacție<sup>126,127</sup>. Fosforilidele pot fi clasificate în conformitate cu reactivitatea lor :

a) ilide stabilizate având substituenți cu o conjugare puternică ( COOMe, SO<sub>2</sub>Ph ) care conduc în special la E-alchene ;

b) ilide semistabilizate care conduc la amestecuri de alchene ;

c) ilide nestabilizate care conduc la Z-alchene.

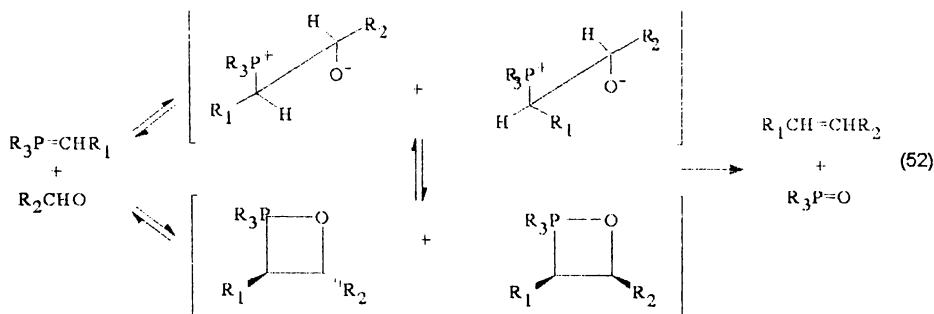
Referitor la mecanism : pentru început se menționează formarea unui ciclu de 4 membri (1-2 oxafosfetan ), dar curând se acceptă ideea formării unei betaine<sup>128</sup> (reacția 52).

Începând cu 1970 mecanismul reacției Wittig se poate exprima în două etape<sup>129,130</sup> :

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- butil litiu, amidură de sodiu, sau hidrură de litiu ).



Recent s-a descoperit că reacția Wittig poate avea loc și în condițiile catalizei prin transfer interfazic. Principalul avantaj al acestei metode<sup>131</sup> pentru reacția Wittig constă în comoditatea desfășurării reacției. Evident că este mai simplu de a lucra cu soluții concentrate de alcalii decât cu n-butil litiu sau hidrură de sodiu, iar solvenți 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. În cazul sării de fosfoniu, transferul protonului trebuie să se producă la limita de separație a fazelor, după care ilida se dizolvă în solventul organic unde intră în reacție Wittig obișnuită.

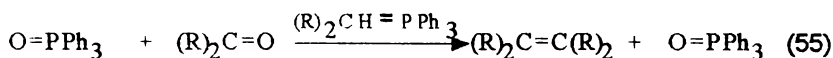
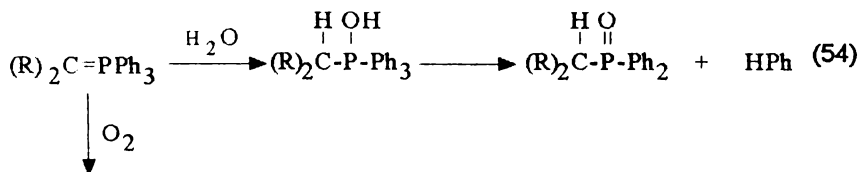
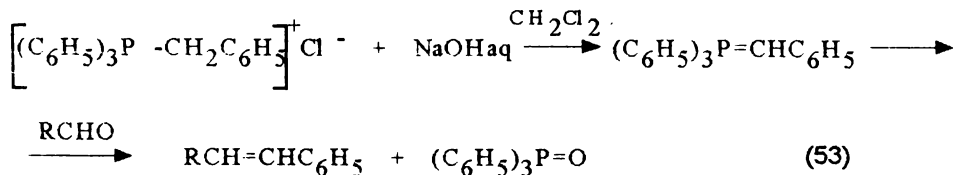
### 1.6.1 Reacții Wittig în sistem lichid - lichid

Mark<sup>132</sup> au arătat că sărurile de alchil trifenilfosfoniu pot genera ilide și în prezența hidroxidului de sodiu soluție apoasă, ca apoi să reacționeze cu alchide, cu toate că  $\alpha$ -deprotonizarea sărurilor de fosfoniu la fosfinalchilene<sup>133</sup> nu prezintă importanță preparativă deoarece se descompun<sup>134</sup> (reacțiile 53-55).

Togaki și colaboratorii<sup>135</sup> au examinat reacția în detaliu încât să obțină randamente maxime în olefine.

Într-o serie de experiențe, cu creșterea concentrației de hidroxid de sodiu crește randamentul în olefină, apoi scade.

Poziția maximului depinde de grupa alchil atașată la sarea de trifenilfosfoniu cât și a anionului inițial atașat sării.

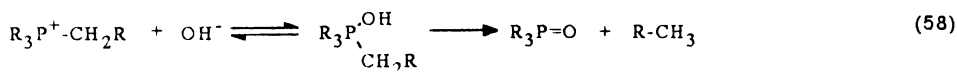
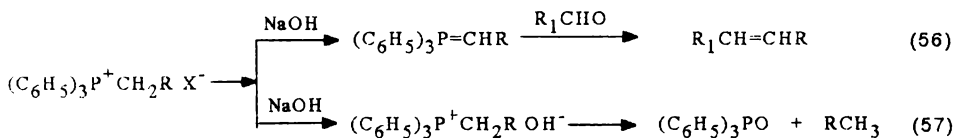


Înainte de maxim o parte din sarea de fosfoniu poate fi recuperată, dar după acest punct ea se consumă datorită reacțiilor concurente (reacțiile 56,57).

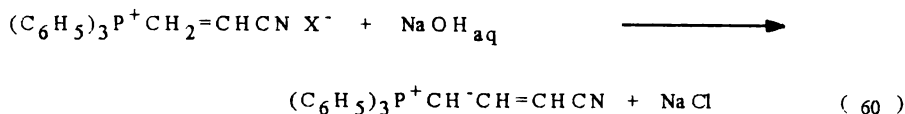
Forța principală pentru formarea hidrocarburilor în soluții alcaline este formarea unui intermediar pentacoordinat și a unei legături P=O puternice (reacția 58).

Descompunerea sării de fosfoniu în soluții concentrate de hidroxid poate fi cauzată de implicarea unui ion hidroxil în descompunerea intermediarului 59.

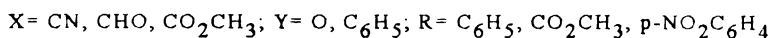
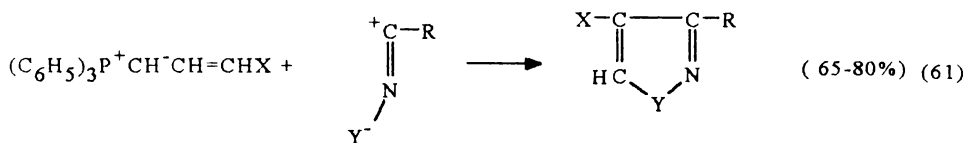
Reacțiile Wittig în sisteme bifazice sunt limitate la aldehide. Nu au fost obținute olefine din acetofenone și au fost detectate doar urme în cazul reacțiilor cu ciclohexanona și 2-hexanona. În ciuda acestei limitări metoda este excepțional de convenabilă pentru prepararea a o serie de olefine cu structura RCH=CHR<sub>1</sub> 136.



Cu câțiva substituenți este posibil să se prepare și să se izoleze fosforilidele prin tratarea sărurilor de fosfoniu cu soluție de hidroxid de sodiu <sup>137</sup> (reacția 60).



Asemenea ilide au fost obținute și când sarea de fosfoniu conține grupele  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ <sup>138</sup> sau  $\text{CHO}$ <sup>139</sup> în loc de gruparea ciano. Acest avantaj a fost utilizat pentru obținerea unor compuși heterociclici<sup>137</sup> (reacția 61).



E. V. Dehmlow și S.S. Dehmlow <sup>134</sup> arată că se lucrează într-o mare varietate de solvenți (tetrahidrofuran, benzen, clorură de metilen) obținându-se randamente de 60-80% în olefine pentru  $[\text{Ph}_3\text{P}-\text{CH}_2-\text{R}_3]^+\text{X}^-$ , când  $\text{R}_3 = \text{aryl}$  și de numai 20-30% când  $\text{R}_3 = \text{CH}_3$ .

Conversia dublă Wittig între glioxal și sărurile de aril metil fosfoniu în prezența soluțiilor apoase de hidroxid de sodiu dau cca. 20% diaril butadiene<sup>140</sup>

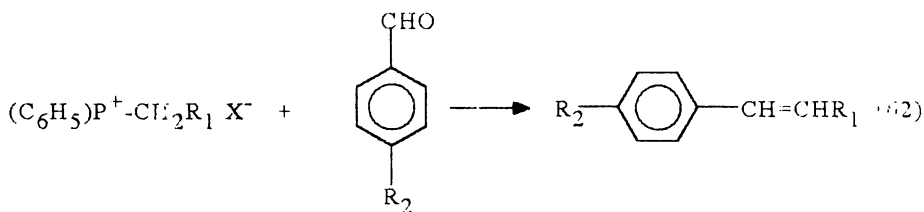
Raportul Z/E în cataliza prin transfer interfazic la reacțiile Wittig este similar cu cel observat la reacția clasică:  $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{R}_3$  și  $\text{R}_1\text{CHO}$  dă Z/E = 1/1 cu  $\text{R}_3 = \text{femil}$  ori  $\text{femil m-}$  sau  $\text{p-}$  substituit. Dacă  $\text{R}_3 = \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-$  sau 9-antraceni procentul de produs Z- descreește la 36% respectiv 0%<sup>132</sup>.

În condițiile CTI lichid-lichid studiile nu sunt numeroase fiind necesare încă multe lucrări pentru a se definitiva toate aspectele teoretice și practice ale reacțiilor, totuși s-au reușit o serie de reacții interesante privind obținerea alchenelor. Astfel s-a reușit introducerea în reacție a formaldehidei<sup>141</sup> și glioxalului<sup>142</sup> sub formă de soluții apoase, nemaifiind necesară anhidricarea lor.

Și alți cercetători s-au ocupat de reacția Wittig în CTI obținând o serie de olefine în sistemul lichid-lichid <sup>143-149</sup> utilizând săruri de fosfoniu de tipul:  $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2-\text{R X}^-$  cu R diferit ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ , etc) în diferiți solvenți (tetrahidrofuran, clorură de metilen, benzen, toluen, etc).

## 1.6.2. Reacții Wittig în sistem lichid - solid

O altă variantă a reacției Wittig este aceea în care se utilizează catalizator solid,<sup>150</sup> când sărurile de trifenil alchil fosfoniu reacționează cu alchide. Se pot utiliza clorurile sau bromurile prin adăugare de fluorură de sodiu ( $\eta=7-22\%$  în olefine), sau fluorură de tetrametil - amoniu ( $\eta=63-69\%$ ). Randamente bune rezultă probabil datorită solubilității mai mari a sării de amoniu în faza organică (reacția 62).



$\text{R}_1 = \text{CN}, \text{OAc}, \text{COCH}_3;$

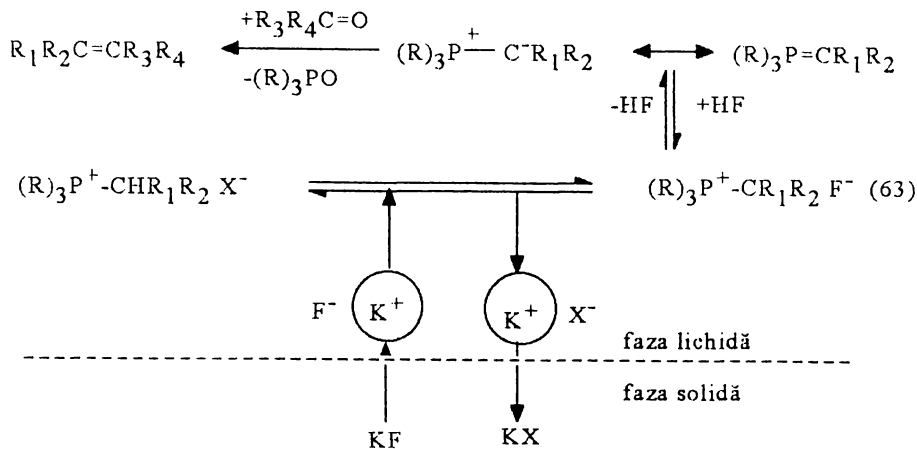
$\text{R}_2 = \text{NO}_2, \text{N}(\text{CH}_3)_2;$

Fluorurile de fosfoniu se pot obține și din alte halogenuri pe schimbători de ioni încărcăți cu ioni fluorură și care se află în echilibru cu ilidele sau ilenele respective.

G.Kossmehl și R. Nuck<sup>151</sup> au găsit o metodă care permite folosirea halogenurilor de fosfoniu (clorură, bromură, iodură) care sunt trecute, în solvenți organici, cu dibenzo-18-coroană-6 drept catalizator, cu un exces de fluorură de potasiu solidă, în fluoruri.

Acestea reacționează apoi direct, foarte repede, cu combinații carbonilice suferind o reacție Wittig cu randamente în general bune (reacția 63).



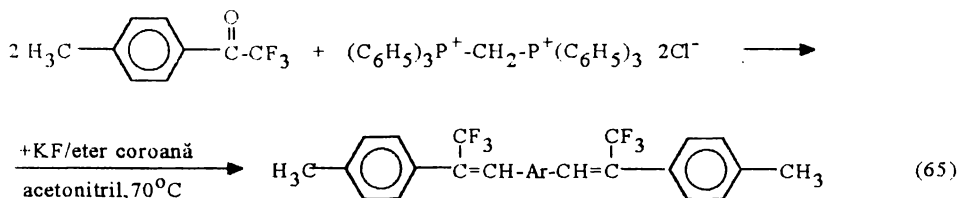
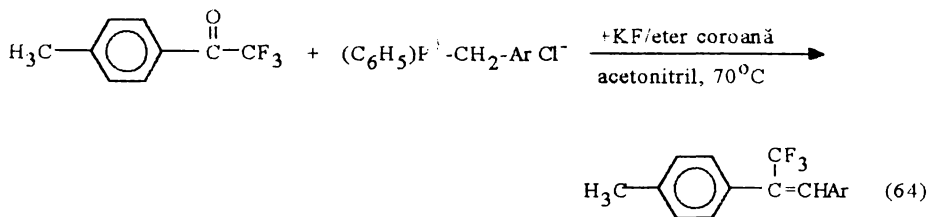


X = Cl, Br, I;

O = dibenzo-18-coroană-6

R = Aril, R<sub>1</sub> = -; R<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R<sub>3</sub> = p-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; R<sub>4</sub> = CF<sub>3</sub>;

Cercetările s-au axat pe reacția ω,ω-trifluor-p-metilacetofenonei cu săruri de fosfoniu (reacțiile 64, 65).



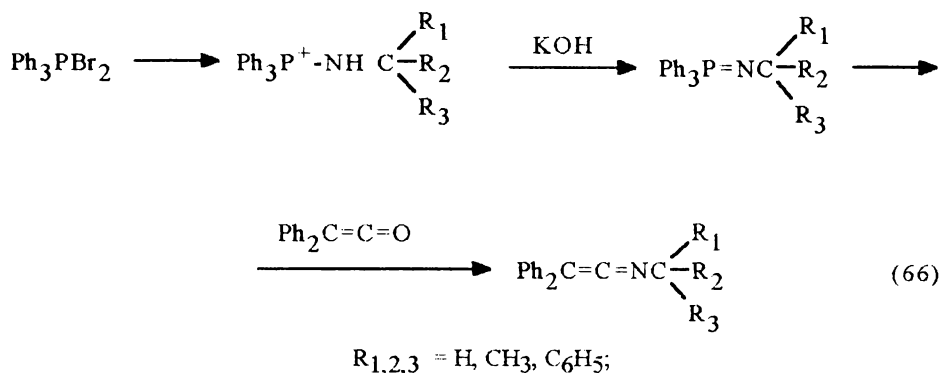
Mecanismul formării ilidelor ar putea fi interpretat astfel: ionul fluorură este transferat ca un contraion al ionului de potasiu din faza solidă în faza organică cu ajutorul eterului coroană, când totodată din halogenura de fosfoniu se formează fluorura de fosfoniu corespunzătoare.

În cazul reacțiilor în sistem solid-lichid a fost urmărit efectul solventului dacă se folosește dibenzo 18- coroană-6/hidroxid de potasiu ori terț-butoxid de potasiu<sup>152</sup>. În reacția

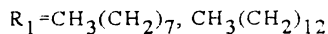
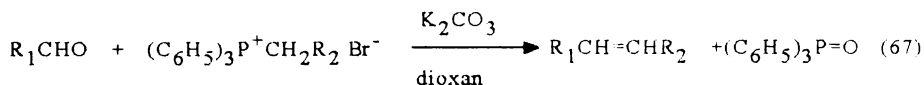
$R_1\text{CHO} + R_2\text{CHP}^+\text{PhX}^-$  cu  $R_1=\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  și  $R_2=\text{C}_6\text{H}_5$ , în tetrahidrofuran sau clorură de metilen, izomerul trans este preponderent, fiind puțin mai mare în clorură de metilen.

În contrast pentru  $R_2=\text{CH}_3$ ,  $R_1=\text{C}_6\text{H}_5$  raportul Z:E a fost 85:15 în tetrahidrofuran și 22:78 în clorură de metilen.

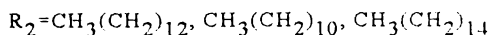
Și legăturile NH adiacente centrului fosforil sunt destul de acide ca să poată fi deprotonate de hidroxidul de potasiu<sup>153</sup> pentru a forma ilide (reacția 66).



Borredan și colaboratorii<sup>193</sup> obțin în sistemul lichid-solid feromoni într-o singură etapă pornind de la aldehide și tetradecanol. Se obțin în majoritatea cazurilor Z-izomeri cu randamente satisfăcătoare fără a fi contaminați cu produși de aldolizare (reacția 67).



randament 71-75%

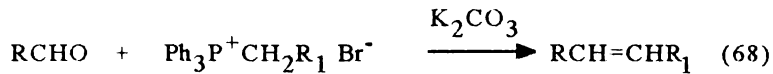


Și Dehmlow<sup>143</sup> studiază reacțiile Wittig în sistemul lichid - solid utilizând ca baze, carbonat de potasiu, terț - butoxid de potasiu, hidroxid de sodiu, clorură de potasiu, obținând olefine cu randamente de 0 - 93%.

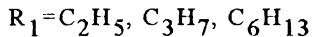
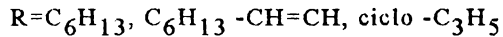
Analiza datelor din literatură permite să se tragă concluzia că varianta interfacică a reacției Wittig a fost elaborată în primul rând pentru sinteza olefinelor seriei aromatice - alifatică. Randamente satisfăcătoare au fost obținute numai în cazurile când componenta aldehydică / sau ilidică conțineau un sistem nesaturat conjugat. Exemple ale reacției Wittig cu aldehide alifatică și săruri de alchil trifenilfosfoniu sunt puține, stereochemia alchenelor care se formează fiind puțin studiată<sup>155</sup>.

Mai complet sunt prezentate rezultatele privind obținerea alchenelor în lucrările 154,156-159.

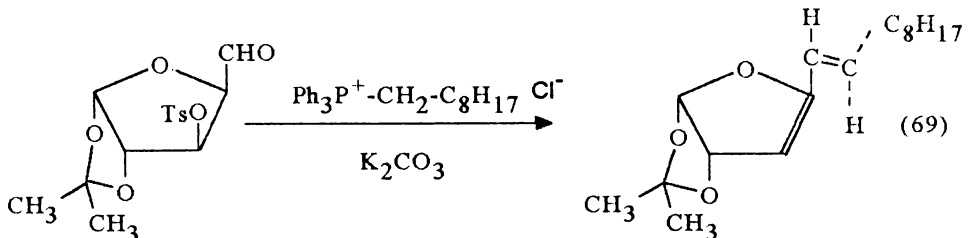
Studii foarte amănunțite asupra reacțiilor Wittig în serie alifatică au efectuat Husid și Kovalev 160 urmărindu-se influența solventului, a sărurilor solide utilizate, a temperaturii asupra randamentului în olefină (reacția 68).



I - XI



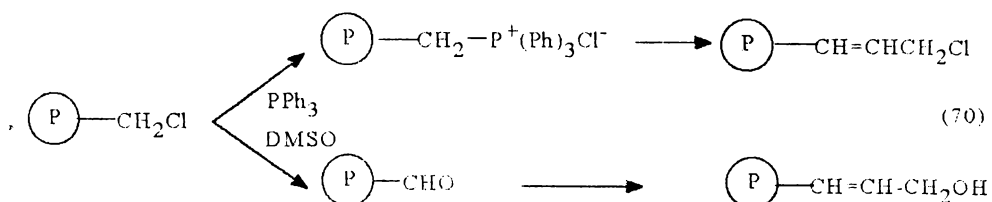
Un rezultat neobișnuit s-a obținut în cazul reacției sării de nonilfosfoniu cu un derivat de furanoză : pe lângă reacția la gruparea carbonil se desprinde gruparea tosil și se formează o dienă substituită ( reacția 69 ).



Aceeași cercetători au arătat că în cazul reacției Wittig cu compuși alifatici, când se formează vinil- acetilene și diene conjugate, reacția este orientată stereo "cis", iar în cazul formării alchenelor este cis - stereo selectivă.

### 1.6.3. Polimeri funcționalizați în reacții Wittig<sup>161</sup>

În 1974 Frechet<sup>162</sup> a obținut polimeri funcționalizați (reacția 70).

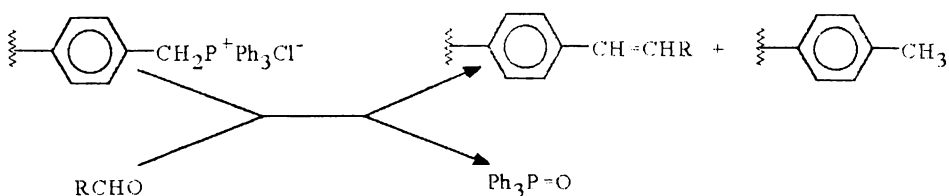


Avantajul cel mai important al acestui tip de reacție este separarea foarte ușoară a produsului din amestec prin filtrarea polymerului și distilarea solventului.

Două tipuri de reacții sunt considerate importante<sup>163</sup> :

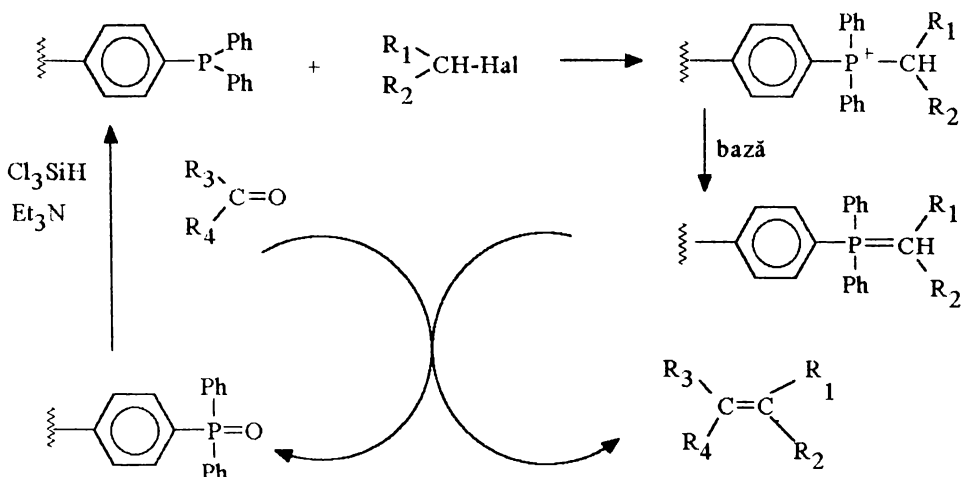
- 1) când fosfina este suportată pe polimer (schema 6);
- 2) când sarea de fosfoniu este suportată pe polimer (schema 5).

De mai puțină importanță este cazul în care compusul carbonilic este suportat pe polimer.



Schema 5

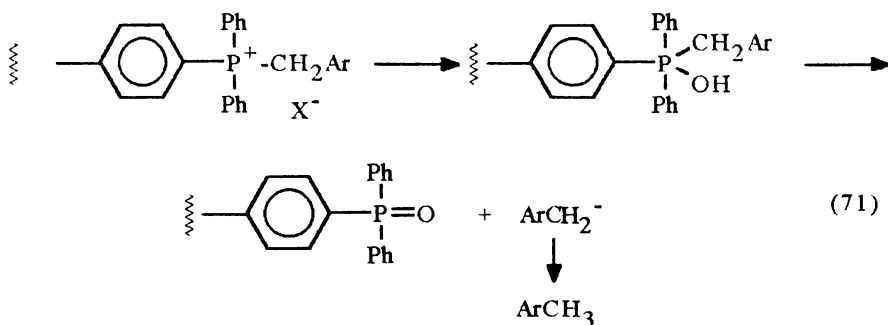
Utilizarea unor polimeri liniari face ca reacția să nu necesite catalizatori, cele cu polimeri reticulați necesitând acești catalizatori (săruri "oniu", eteri coroană).



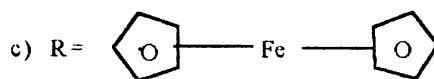
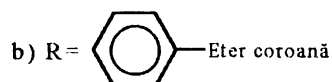
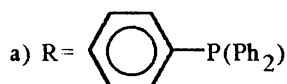
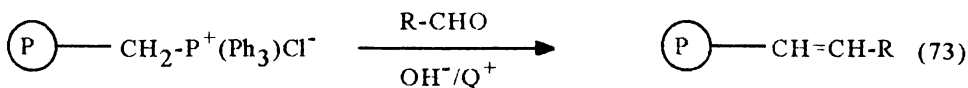
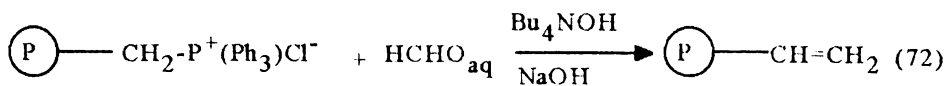
Schema 6

$R_1 = H; R_2 = C_6H_5; R_3 = H; R_4 = C_2H_5, C_6H_5, \text{etc};$

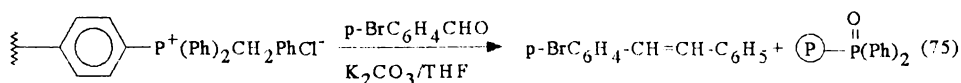
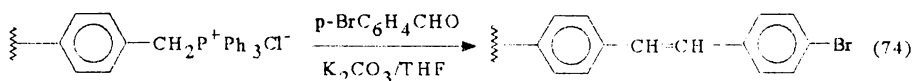
Hidroliza sării de fosfoniu este o reacție concurentă și rezultă fosfinoxid și toluen (reacția 71).



Aceste tipuri de reacții au fost studiate și de alți cercetători<sup>164-168</sup>. Conform schemei 5 pe polimer se pot introduce grupări vinil (reacția 72), grupări fosfinice, eteri coroană, ferocen, etc (reacția 73)<sup>169,170</sup>.



Un caz interesant de reacție este acela când se utilizează polimer funcționat, (schema 6) compus carbonilic în tetrahidrofuran și carbonat de potasiu solid în prezența unor eteri coroană<sup>163</sup>. Aceste reacții sunt în general lente, dar în unele cazuri randamentele sunt bune. În cazul utilizării p-brombenzaldehydei sau ferrocencarboxialdehydei nu a mai fost necesară folosirea catalizatorului (reacțiile 74-75)<sup>171-173</sup>.



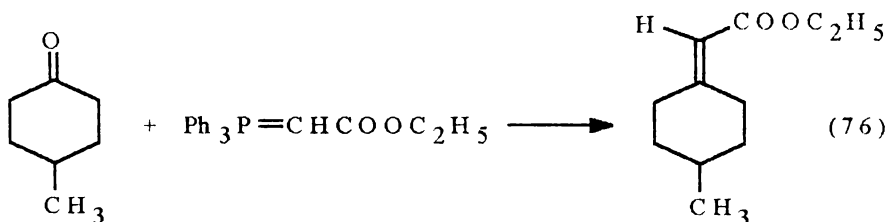
Avantajele reacțiilor Wittig în CTI când se utilizează polimeri modificați sunt următoarele:

- reacțiile nu se desfășoară în solvenți anhidri;
- grupările introduse sunt stabile;
- compușii olefinici se pot separa ușor;
- se poate introduce mai mult de o grupare funcțională pe polimer.

### 1.6.4. Reacții Wittig în condiții neclasice

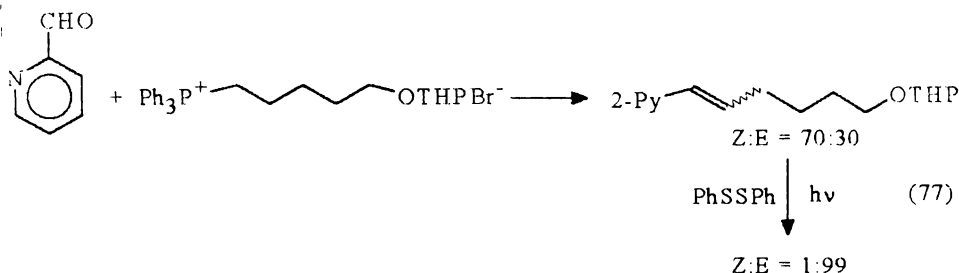
O altă cale de obținere a olefinelor, prin reacții Wittig, este când reacțiile se desfășoară în sistemul solid-solid.

Astfel<sup>174</sup>, prin reacția dintre un complex 1:1 4-metilciclohexanonă : trans-2,3-bis(hidroxidifenilmetil)-5,5-dimetil-1,4-dioxaciclopentan cu (carboximetil)-trifenilfosforan, rezultă un compus optic activ, cu un randament de 42% (reacția 76).



Matikainen și colaboratorii<sup>175</sup> reușesc să realizeze reacția Wittig în condițiile catalizei prin transfer interfazic, prin iradiere cu lumină a amestecului de reacție, maximizând randamentele în (E)-alchene.

Astfel ei au reușit să obțină un compus, similar unui produs natural din mediul maritim, "isopulo'upone" la care una dintre etape implică o reacție Wittig între 2-picolinaldehidă și ilida provenită din sarea de 5-(2-tetrahidropiraniloxi)pentilfosfoniu (reacția 77).



Prin acest procedeu s-au obținut și alți compuși, ca de exemplu feniculina, etc.

## 1.7 REACȚII HORNER ÎN CATALIZĂ PRIN TRANSFER INTERFAZIC

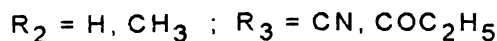
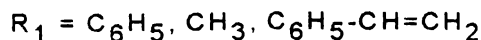
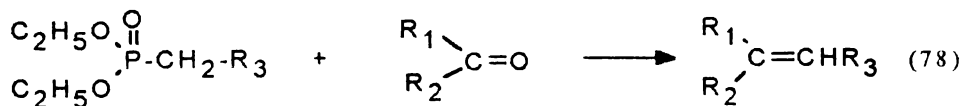
Câțiva ani după descoperirea reacției Wittig, L.Horner a pus în evidență proprietăți similare cu cele ale alchilidenfosforanilor și la alte clase de compuși ca: fosfonații și fosfinoxizii<sup>123</sup>.

Mecanismul reacției Horner <sup>179</sup> este similar reacției Wittig: fosfonatul în prezența unei baze puternice se transformă într-un carbanion fosforil care atacă nucleofil gruparea carbonil, rezultând un intermediar anionic ce se descompune, trecând printr-un intermediar ciclic, într-o olefină.

Reacția Horner se aplică la o serie de alte combinații decât reacția Wittig, cele două metode completându-se foarte bine în scopul lărgirii posibilităților de sinteză a compușilor nesaturați. Fosfonații utilizați au un radical ce stabilizează carbanionul. Și în cazul reacțiilor Horner, ca și în cazul reacțiilor Wittig clasice, în sinteze se utilizează baze tari în solvenți organici anhidri. Ca o dezvoltare a metodei au apărut reacțiile în condițiile catalizei prin transfer interfațic.

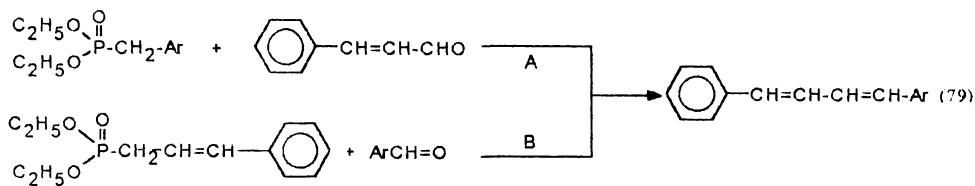
### 1.7.1 Reacții Horner în sistem lichid-lichid


Piechuchi <sup>180</sup> a realizat sinteza Horner în condițiile CTI (NaOH soluție 50% și CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) folosind drept catalizator iodura de tetrabutil amoniu (reacția 78),




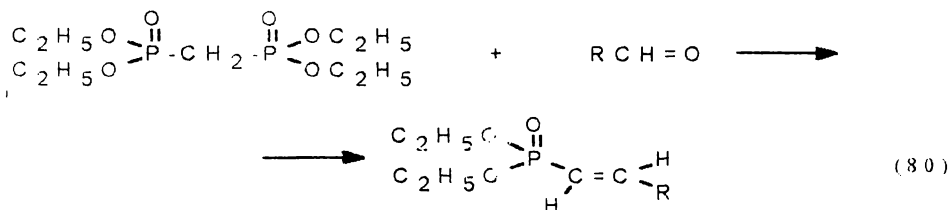


dezvoltând apoi metoda, când utilizează alți fosfonați și compuși carbonilici<sup>181</sup>, folosind ca solvent benzenul, (reacțiile 79 și 80).



Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, p-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  pentru calea A

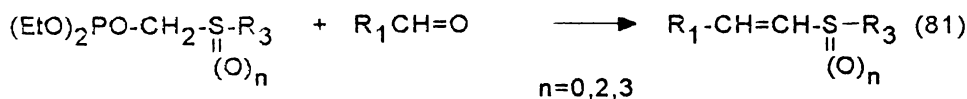
Ar = p-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, , C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH=CH pentru calea B



R = p-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, p-(CH<sub>3</sub>)N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH=CH;

M. Mikolajczik și colaboratorii<sup>182</sup> obțin în condițiile CTI olefine prin reacția unor fosfonați de tipul (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>P(O)CH<sub>2</sub>-X cu aldehide de tipul R-CHO, unde X=CN, C(-O)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, S(=O)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -S-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, p-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, p-Br-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,

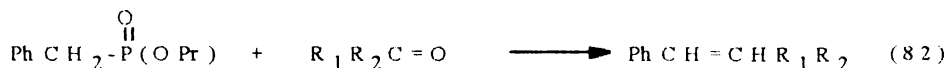
De asemenea Mikolajczik<sup>183</sup> obține olefine și conform reacției :



În sistemul CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/soluție NaOH reacția este specifică pentru aldehidele aromatice; cetonile și aldehidele alifaticе sunt nereactive. Dacă n=1,2 se obțin amestecuri de izomeri cis-trans iar dacă n=3 se obțin compuși trans puri. În cazul în care se utilizează ca și catalizatori cloruri

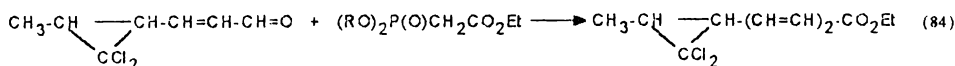
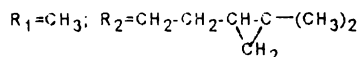
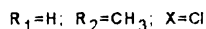
cuaternare de amoniu se obțin cantități aproape egale de Z și E olefine, cu bromuri, ioduri sau eteri coroană se obțin cantități mai mari de E-izomeri.

Dehmlow<sup>184,185</sup> face un studiu comparativ asupra capacității catalitice a eterilor coroană ( reacția 82):



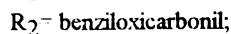
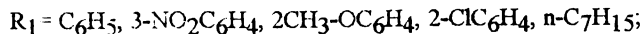
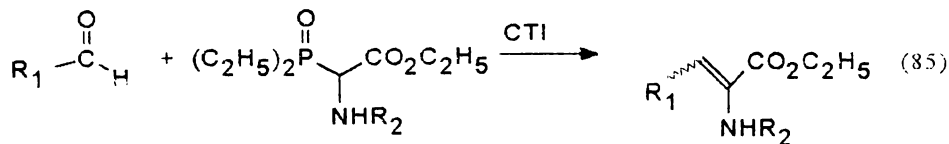
În cazul benzaldehidei randamentul este de 96% dacă se utilizează eter 18-coroană-6 ca și catalizator și 78% fără catalizator; pentru ciclohehanonă randamentul este 52% cu eter 18-coroană-6 și 17% fără catalizator. În toate cazurile în care s-au utilizat eteri coroană randamentele au fost mai mari decât în cazul utilizării sărurilor de amoniu sau fără catalizator. Din varietatea de combinații, combinația benzen/hidroxid de sodiu se pare că este cea mai bună. Aldehidele aromatice dau randamente mai bune, dar și aldehidele și cetonice alifaticе reacționează.

În condițiile CTI se pot obține și unii compuși ciclici<sup>186,187</sup> (reacțiile 83, 84)



randamentele variind între 30 și 77%.

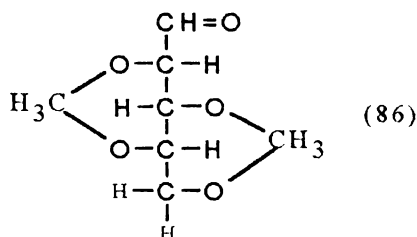
P.G. Ciattini și colaboratorii<sup>188</sup> au reușit să realizeze în condițiile CTI olefinarea aldehidelor cu N-acil-2-(dietoxifosforil) glicinetil esterii obținându-se derivați ai dedihidroamino acidului respectiv ( reacția 85), utilizați în domeniul dehidroproteinelor și a reducerilor omogene asimetrice<sup>192</sup>.



Reacția decurge în absența oricărui catalizator, la temperatura camerei obținându-se un dehidroamino derivat cu randamente relativ bune. Stereoselectivitatea reacției este mai mare decât în cazul reacției clasice. În majoritatea cazurilor izomerul Z este predominant.

Reacția Horner în CTT a fost studiată și de alți cercetători<sup>189-191</sup> utilizându-se alți fosfonați și alți compuși carbonilici.

Zdanov<sup>189</sup> reușește să obțină un derivat olefinic pornind de la diacetalul xilozei (82).

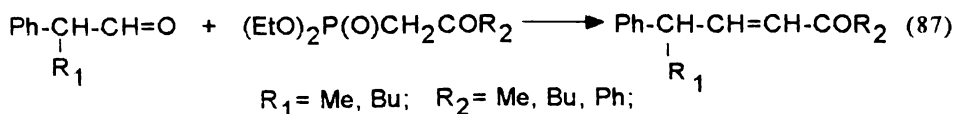


Cu toate că nu se cunosc prea bine mecanismul, influența catalizatorilor, a solventului, etc, metoda este avantajoasă pentru obținerea olefinelor, mai ales datorită condițiilor de sinteză, dar și datorită faptului că produsul secundar de reacție  $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{ONa}$  este solubil în apă iar olefina se poate separa ușor din solventul de lucru.

### 1.7.2. Reacții Horner în sistem lichid -solid

În ultimii ani a apărut o cale nouă privind reacțiile Horner, aceea a utilizării sistemului lichid - solid. Dehmlov<sup>185</sup> folosește KOH solid, NaOH solid,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  solid, KF solid în reacția dintre dipropilesterul acidului benzilfosfonic cu diferiți compuși carbonilici. În cazul utilizării benzaldehidei în  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  cu NaOH solid, randamentul în olefină este de 23% fără catalizator, de 66% cu catalizator TEBA; dacă se utilizează KOH solid în benzen randamentul este de 52% fără catalizator și 78% cu eter 18-coroană-6; în cazul folosirii  $\text{K}_2\text{CO}_3$  sau KF în benzen randamentele sunt 0% cu sau fără catalizator. Din datele de literatură cei mai utilizați catalizatori în sistemul lichid - solid sunt  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ .

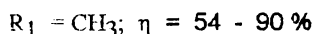
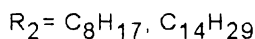
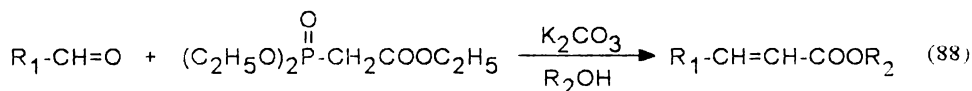
C. Alvarez și J.V. Sinistera<sup>194,195</sup> studiază utilizarea  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 0,8 \text{H}_2\text{O}$  în vederea obținerii unor  $\alpha$ -enone aciclice (reacția 87).



Studiile privind obținerea unor  $\alpha$ -enone au fost extinse în lucrarea<sup>196</sup> urmărindu-se activitatea catalitică a  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  în raport cu alte baze ca:  $\text{NaH}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KF}-\text{Al}_2\text{O}_3$ , arătându-se că utilizarea  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  duce la obținerea unor  $\alpha$ -enone aciclice cu o mare selectivitate și fără reacții secundare. Aceeași cercetători au mai utilizat și trietilfosonoacetatul și dietilcianometilfosfonatul<sup>197</sup>.

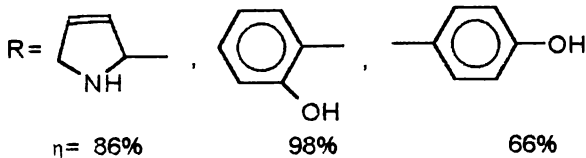
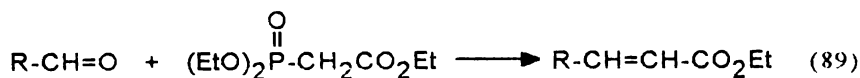
Foucaud și Textier-Boulet<sup>202</sup> utilizează  $\text{KOH}/\text{THF}$  la transformarea alchidelor și cetonelor în esteri și nitrili  $\alpha$ ,  $\beta$ -nesaturați. Aceeași autori<sup>203</sup> îmbunătățesc selectivitatea și controlează hidratarea mediului de reacție prin combinarea  $\text{KF}$  cu  $2\text{-H}_2\text{O}/\text{DMF}$ /bromura de tetrabutilamoniu sau  $\text{KF}$  depusă pe  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>204</sup>. Reacțiile sunt limitate la substraturi aromatice și necesită un catalizator de transfer de fază.

Grupul de cercetători condus de prof. Delmas și prof. Gaset<sup>198-201</sup>, a studiat reacțiile Horner utilizând  $\text{K}_2\text{CO}_3$  în alcoolii grași când reacția de obținere a compușilor etilenici este cuplată cu o reacție de transesterificare (reacția 88).



Aceiași grup de cercetători<sup>199</sup> continuă investigările în această direcție, când utilizează alcoolii primari, secundari și terțiari simpli ca: metanol, etanol, propanol, butanol, izopropanol, terțbutanol. Se mai utilizează și alcoolii nesaturați, dioli, etc.

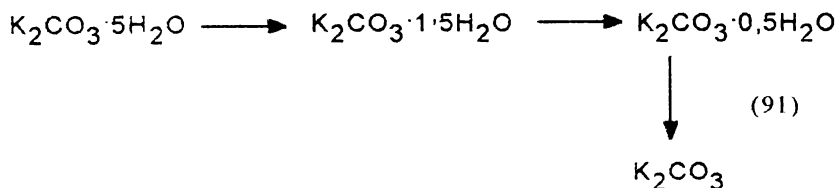
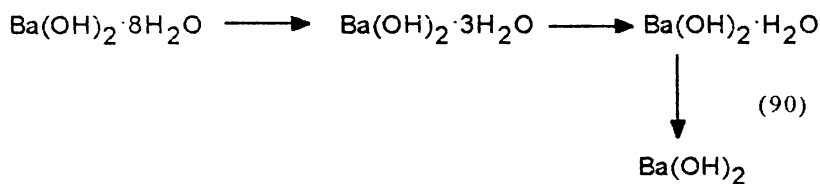
Utilizarea  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ <sup>200</sup> a permis transformarea pirol 2-carboxaldehydei, salicilaldehydei, p-hidroxibenzaldehydei, etc în olefinele corespunzătoare (reacția 89).



Utilizarea  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  face ca reacțiile, în cazul în care substratul prezintă o grupare acidă (p-hidroxibenzalhedida), să aibă loc, alți catalizatori neavând nici un efect ( $\text{Ba}(\text{OH})_2$

$\eta=0\%$ ,  $K_2CO_3$   $\eta=0-15\%$ ). Studii privind influența catalizatorilor au fost continuate în lucrarea<sup>201</sup> urmărindu-se activitatea lor și de asemenea relația activitate catalitică-structură.

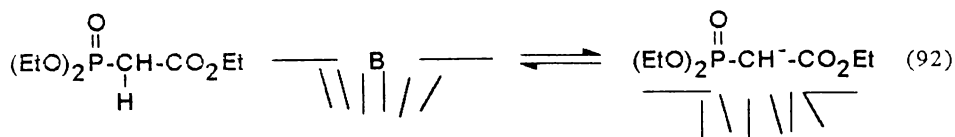
Z.Mouloungui, M. Delmas și A. Gaset<sup>205</sup> studiază conversia furfurohului și benzaldehidei în esteri  $\alpha,\beta$ -nesaturați prin reacția cu trietilfosonoacetat, în prezența :  $Ba(OH)_2 \cdot H_2O$ ,  $K_2CO_3 \cdot 1,5 H_2O$ ,  $Cs_2CO_3 \cdot 3 H_2O$ , fiind interesați în determinarea structurii speciilor carbanionice și efectul apei în formarea acestor carbanioni. Cantitatea de apă necesară pentru o reacție rapidă depinde de natura cationului bazei. Aparent apa scade energia de reticulare a structurii cristaline la nivelul interfeței. Interacțiunea dintre apă și baza solidă corespunde echilibrului solid/lichid în sistem binar (reacțiile 90,91).



Reacția în condițiile prezentate de autori are trei etape distincte :

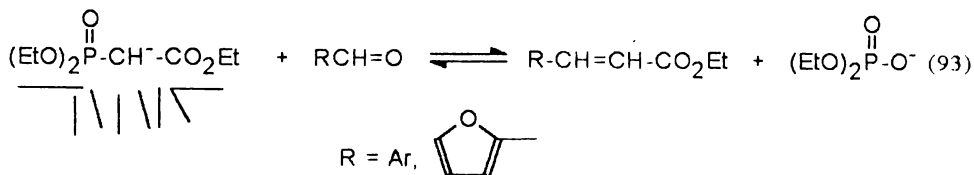
1)absorbția fosfonatului pe centrul activ al bazei cu formarea carbanionului (reacția

92)



2)reacția dintre carbanion și substratul carbonilic cu formarea produsului finit(reacția

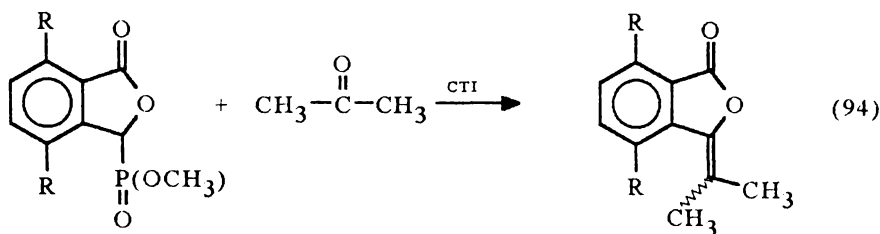
93)



3)desorbția produsului de reacție;

În lucrare se studiază structura speciei carbanionice după absorbție pe bază, studiu RMN a fazei lichide, absorbția furfuroolului pe bază, etc.

În condițiile CTI, în sistemul solid-lichid s-au obținut 3-ilidenfitalide<sup>206</sup>, în sistemul carbonat de cesiu-alcool izopropilic, cu randamente de 8-92% (reacția 94)



### 1.7.3 Alte tipuri de reacții Horner

Reacția Horner se poate desfășura și în sistemul gaz-lichid. E.Anghelci și P. Turido<sup>207</sup> utilizând  $\text{K}_2\text{CO}_3$  solid, într-un vas sub presiune care să asigure vaporizarea reactanților, obține alchene, pornind de la  $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$  și  $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CN}$ . Aldehidele aromatice reacționează cu ambii fosfonați, în timp ce cetonele numai cu ultimul. Activitatea catalitică a  $\text{K}_2\text{CO}_3$  crește dacă se folosește și polietilenglicol. Randamentele în alchene sunt foarte mari.

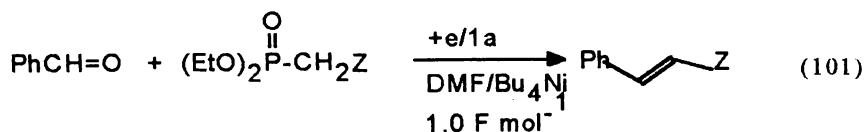
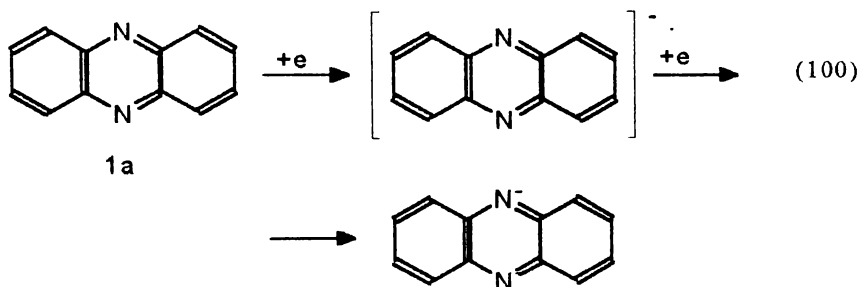
Recent A. P. Bettencourt și colaboratorii<sup>208</sup> reușesc să obțină compuși nesaturați cu ajutorul unor baze generate electrochimic. Compușii care formează baze prin electroreducere sunt

cunoscute ca probaze (PB). Următorul mecanism este propus pentru reacție în cazul în care se folosește ca probază azobenzenul (reacțiile 95-99).



S-au mai utilizat ca probaze și derivați de fluoren 9-iliden metan și fuxonă.

De asemenea s-a utilizat fenazina ca probază pentru inducerea reacției Horner<sup>209</sup> (reacțiile 99,100).



Când  $Z=\text{CN}$   $\eta=59\%$  iar când  $Z=\text{Ph}$   $\eta=62\%$ . Formarea olefinelor s-a remarcat și în cazul utilizării ciclohexanonei. Reacția nu are loc dacă  $Z= n\text{-propil}$ .

## 2. CONTRIBUȚII LA SINTEZA, CARACTERIZAREA ȘI REACȚIILE FOSFONAȚILOR ȘI FOSFIȚILOR

### 2.1. SINTEZA SI CARACTERIZAREA UNOR FOSFONAȚI

Fosfonați ocupă un loc important în chimia fosforului datorită aplicațiilor deosebite într-o serie de domenii . Studiile privind sinteza și caracterizarea fosfonaților s-au dezvoltat mai ales datorită obținerii unor derivați cu acțiune biologică deosebită, dar și utilizarea lor în reacții de cataliză prin transfer interfazic

#### 2.1.1. Sinteza și caracterizarea esterilor acidului 2-cloretilfosfonic

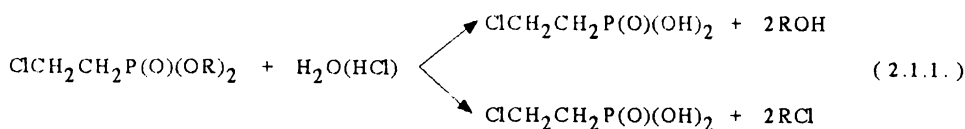
Acidul 2-cloretilfosfonic este componenta biologic activă din produsele de tip "ETHREL". El pune în libertate etena direct în țesuturile plantelor, producând o serie de efecte fiziologice pentru reglarea dezvoltării lor. Acțiunea biologică se manifestă practic în toate stadiile de dezvoltare a plantelor, fiind posibilă fie accelerarea germinării semințelor, a creșterii, a înfloririi plantelor și coacerii fructelor, fie încetinirii acestora, funcție de doza și momentul aplicării. Principalele domenii de aplicare ale acestor compuși sunt în special legumicultura, pomicultura.

Procedeul cel mai utilizat pentru obținerea acidului 2-cloretilfosfonic este cel al hidrolizei esterilor acidului 2-cloretilfosfonic. Hidroliza are loc în mediu acid (HCl-soluție, HCl-gazos) când are loc concomitent și o acidoliză <sup>210-218</sup> (reacția 2.1.1.).

Esterii acidului 2-cloretilfosfonic se pot obține prin mai multe procedee<sup>219,220</sup> fiecare din aceste procedee având avantajele și dezavantajele lor. În lucrările efectuate s-a sintetizat o serie de esteri ai acidului 2-cloretilfosfonic pornind de la reacția Kinnear-Perren-Clay<sup>221,222</sup> când se obține un complex al unei cloruri de alchil cu triclorură de fosfor și clorură de aluminiu care apoi se tratează



cu un alcool<sup>223</sup>. Esterul 2-cloretilic al acidului 2-cloretilfosfonic s-a mai sintetizat și prin izomerizarea tris(2-cloretil)fosfitului.



#### 2.1.1.1. Sinteza complexului diclorețanului cu tricolorura de fosfor și clorura de aluminiu

Prin reacția dintre clorurile de alchil cu tricolorură de fosfor în prezența clorurii de aluminiu se formează un complex (reacția 2.1.2)



Modul de lucru în sintezele efectuate a fost următorul: într-un balon uscat în prealabil și protejat de umiditatea atmosferică, prevăzut cu agitare, termometru, refrigerent de reflux se introduce tricolorura de fosfor, apoi sub agitare, clorura de aluminiu și diclorețanul, după care amestecul se menține la diferite temperaturi timp de o oră.

Excesul de tricolorură de fosfor se îndepărtează prin distilare.

Pentru stabilirea raportului optim între reactanți în vederea obținerii unui randament maxim în complex s-a efectuat o serie de sinteze<sup>221,222</sup>. Randamentele au fost calculate față de tricolorura de fosfor distilată.

În tabelul 2.1.1. se prezintă condițiile de reacție și randamentele obținute.

Tab. 2.1.1. Condițiile de sinteză și randamentul în complex, utilizând dicloretan

Sinteza	Reactanți, moli			Temp. de reacție, °C	Timp de reacție, minute	PCl <sub>3</sub> distilat, moli	Randament %
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	PCl <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub>				
C <sub>1</sub>	1	1	1	reflux	60	0,61*	40
C <sub>2</sub>	1	1,5	1	reflux	60	0,85*	65
C <sub>3</sub>	1	2	1	reflux	60	1,30*	70
C <sub>4</sub>	1	1,5	1,5	reflux	60	0,64	86
C <sub>5</sub>	1	1,5	2	reflux	60	0,60	90
C <sub>6</sub>	1	2	2	reflux	60	1,04	96**
C <sub>7</sub>	1	2	2,2	reflux	60	1,02	98
C <sub>8</sub>	1	2	2,2	reflux	60	1,50	50***

\* -pe lângă tricolorură de fosfor mai distilă și dicloretan;

\*\* -conform datelor din literatură<sup>222</sup>;

\*\*\* -s-a lucrat cu clorură de aluminiu tehnică.

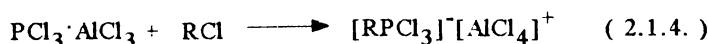
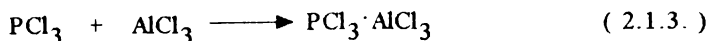
Pentru a realiza un randament cât mai mare în complex este necesar ca se țină seama de următoarele:

a) clorura de aluminiu să fie anhidră și fără urme de fier. Apa reacționează atât cu tricolorura de fosfor cât și cu clorura de aluminiu, randamentul în complex scăzând drastic. Fierul reduce puterea de complexare a clorurii de aluminiu<sup>223</sup>, randamentul în complex scăzând la 50% (vezi sinteza C<sub>8</sub>);

b) tricolorura de fosfor trebuie să fie proaspăt distilată deoarece urmele de oxicolorură de fosfor formează un complex solid cu clorura de aluminiu ceea ce reduce randamentul în complexul util;

c) instalația trebuie să fie protejată de umiditatea atmosferică;

d) ordinea de adăugare a reactanților este foarte importantă. Se adaugă întâi tricolorura de fosfor după care, sub agitare, se adaugă clorura de aluminiu când se formează un precomplex (reacția 2.1.3.), apoi se adaugă clorura de alchil (reacția 2.1.4.)<sup>223</sup>



După cum rezultă din tabelul 2.1.1. în sinteza C<sub>7</sub> se obține randamentul maxim în complex care presupunem că are formula:  $[\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PCl}_3]^+ [\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ . Complexul obținut este de culoare maronie, vâscos, și nu cristalizează la rece. El s-a analizat prin analiză elementară (pentru o cât mai bună îndepărtare a triclorurii de fosfor în exces produsul s-a menținut sub vid până la greutate constantă).

Rezultatele analizei elementare indică următorul conținut în elemente (raportat la valorile teoretice):

	C	H	Cl	P
găsit %	6,07	0,68	77,67	6,07
calculat %	6,15	0,79	77,57	6,15

Din datele obținute rezultă că structura complexului este:



Timpul de reacție a fost egal cu timpul în care toată clorura de aluminiu se dizolvă complet în amestecul de reacție. La rapoarte optime între reactanți (sinteza C<sub>7</sub>) după dizolvarea completă a clorurii de aluminiu, mărirea timpului de reacție nu duce la o creștere semnificativă a randamentului și, oricum creșteri de cca 0.05 - 0.1 % nu sunt semnificative.

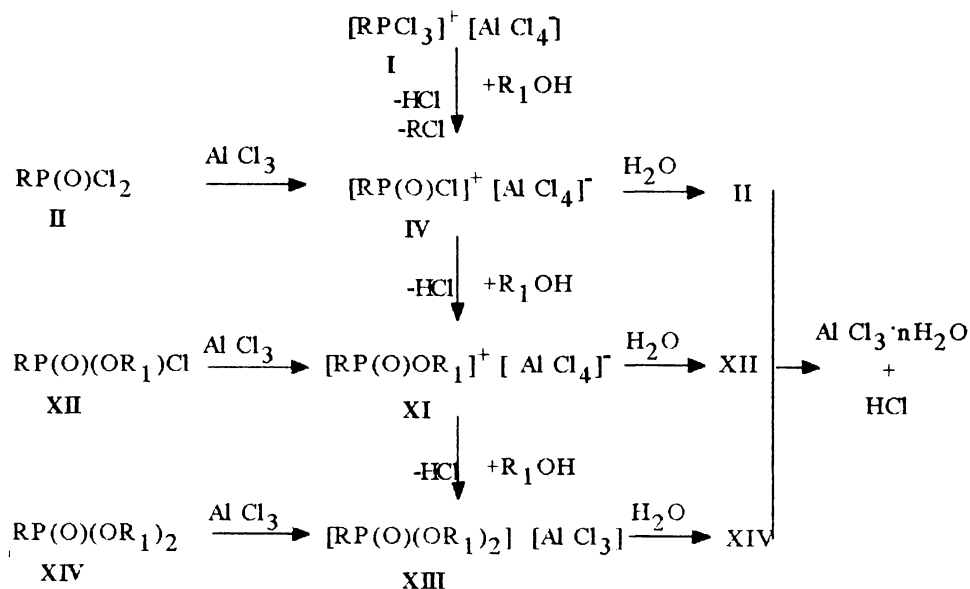
### 2.1.1.2. Obținerea 2-cloretilfosfonatului de bis (2-cloretil)

#### 2.1.1.2.1. Sinteza și caracterizarea esterului obținut din complexul $\text{AlCl}_3 \cdot \text{PCl}_3 \cdot \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ <sup>224</sup>

Complexul obținut conform 2.1.1.1. este diluat cu un solvent și apoi tratat cu un alcool pentru a obține esterul acidului 2-cloretilfosfonic. Se utilizează clorura de metilen ca solvent și 2-cloretanol ca alcool. Procesul se desfășoară conform schemei 2.1.1.<sup>223</sup>

Prima etapă a alcoolizei compusului I (cât și a hidrolizei) este conversia la compusul IV cu înlocuirea a doi atomi de clor printr-un atom de oxigen cu formarea clorurii de alchil

respectiv a acidului clorhidric. Reacția are loc prin înlocuirea nucleofilă a ionului de clor de la fosfor prin ionul alcoxid urmată de eliminarea clorurii de alchil respective.



Schema 2.1.1. Esterificarea complexului cu alcool

Repetarea reacției cu încă un mol de alcool duce la formarea cationului  $[\text{RP}(\text{O})(\text{OR}_1)]^+$  (XI). Rolul bazei este preluat în sistemul IV -  $\text{R}_1\text{OH}$  de ionul  $\text{Cl}^-$  înlocuit, care preia protonul ca acid clorhidric.

O situație similară este și pentru alcooliza lui XI la XIII, doar că atacul nucleofil al ionului alcoxid la atomul de fosfor duce la formarea moleculei XIV neutră, care formează un complex neionic cu clorura de aluminiu. Ionul clorură eliberat din anionul  $[\text{AlCl}_4]^-$  respectiv  $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$  este preluat de protonul provenit din alcool.

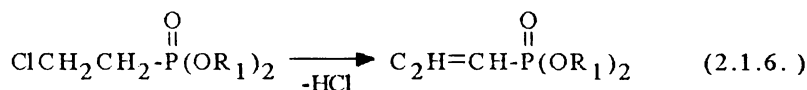
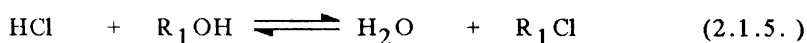
Modul de lucru a fost următorul: complexul obținut conform 2.1.1.1. este diluat cu clorură de metilen, apoi amestecul este răcit la o anumită temperatură și sub agitare se adaugă în picături 2-clorețanolul, amestecul menținându-se într-un interval de temperatură prestabilit.

Pentru definitivarea reacției, după terminarea adăugării alcoolului, amestecul se mai menține sub agitare un timp dat la o anumită temperatură.

La terminarea reacției de esterificare clorura de aluminiu se hidrolizează cu apă sau /și soluție de acid clorhidric 6n, se separă straturile (stratul apos se spală cu clorură de metilen care se colectează împreună cu stratul organic), apoi stratul organic se distilă pentru îndepărtarea solventului și clorurii de alchil formată.

Pentru obținerea esterului pur, amestecul se distilă la vid. Pentru esterificarea completă, teoretic sunt necesari 3 moli de alcool la un mol de complex, deci toate cercetările au pornit de la acest raport.

Pe lângă reacțiile principale prezentate în schema 2.1.1. mai pot avea loc și reacții secundare (reacțiile 2.1.5.-2.1.6.)



În prezența acidului clorhidric alcoolul se transformă în clorură de alchil și apă. Apa produce o serie de reacții secundare, cum ar fi hidroliza clorurii de aluminiu și formarea unor derivați acizi.

Acest proces este accelerat cu creșterea temperaturii, de aceea studiile privind stabilirea condițiilor optime de sinteză au pornit de la temperaturi scăzute de desfășurare a reacției, pentru a reduce la minim formarea de produse secundare.

O primă evaluare a parametrilor de sinteză s-a făcut asupra raportului optim alcool : complex ( respectiv triclorură de fosfor). Determinarea 2-cloretilfosfonatului de bis(2-cloretil) s-a făcut gaz-cromatografic în următoarele condiții:

- coloană de sticlă sau oțel inoxidabil cu lungimea de 2m și diametrul interior de 4 mm; umplută cu 10% DC 200 pe Chromosorb W-AW 80-100 mesh;
- temperatura injectorului : 280 °C;
- temperatura detectorului : 250°C;
- temperatura coloanei : 220°C;
- gaz purtător : hidrogen (presiune 1at, debit 60 ml/min);
- injectarea probelor se face cu o microsiringă de 60 μl.

Concentrația fosfonatului se calculează cu formula 2.1.7.

$$\% \text{ fosforat} = \frac{m_c \cdot h_p}{m_p \cdot h_c} \times 100 \quad (2.1.7.)$$

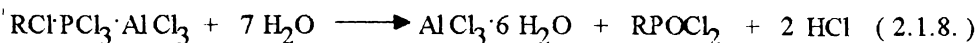
$m_c$  = greutatea etalonului

$m_p$  = greutatea probei

$h_p$  = înălțimea picului probei

$h_c$  = înălțimea picului etalonului

Conform schemei 2.1.1. sunt necesari trei moli alcool pentru un mol complex când se formează esterul acidului 2-cloretilfosfonic, cu toate că Clay și Kinnear<sup>221,222</sup> arată că, dacă se utilizează numai apă, se poate obține și diclorura acidului fosfonic respectiv. Ei propun următorul mecanism pentru reacția complexului cu apa (reacția 2.1.8.):



În cazul utilizării apei reacția trebuie condusă la  $-20^\circ\text{C}$  când se formează un complex al clorurii de aluminiu cu apa, greu filtrabil și de aceea am optat pentru reacția de esterificare cu 2-cloretanol.

În tabelul 2.1.2. se prezintă influența raportului molar 2-cloretanol - complexul 2-cloretihalofosforan : clorură de aluminiu asupra randamentului în ester.

Raportul variază între 3-1 și 6-1 și se remarcă că randamentul în ester crește cu creșterea raportului obținându-se randamente maxime când raportul este de 6-1, în condiții similare de reacție.

Pornind de la aceste date preliminare s-a studiat influența timpului de adăugare a alcoolului asupra randamentului.

S-a urmărit ca temperatura amestecului să nu depășească  $50^\circ\text{C}$ . Dacă timpul de adăugare este sub 1,5 ore, temperatura amestecului nu se poate menține între 0 și  $50^\circ\text{C}$ , iar mărirea timpului de adăugare la peste două ore nu mărește substanțial randamentul.

Timpul de definitivare are de asemenea o influență considerabilă asupra randamentului (figura 2.1.1.)

Tab. 2.1.2. Influența raportului molar 2-cloretanol : complex asupra randamentului (temperatura de adăugare a alcoolului 0°C, temperatura de definitivare 20°C )

Sinteza	Complex moli	2-cloretanol moli	Timp de adăugare ore	Timp de definitivare ore	Randament %
E <sub>1</sub>	1	3	1,5	3	50
E <sub>2</sub>	1	3,5	1,5	3	52
E <sub>3</sub>	1	4	1,5	3	67
E <sub>4</sub>	1	4,5	1,5	3	73
E <sub>5</sub>	1	5	1,5	3	79
E <sub>6</sub>	1	5,5	1,5	3	85
E <sub>7</sub>	1	6	1,5	3	88

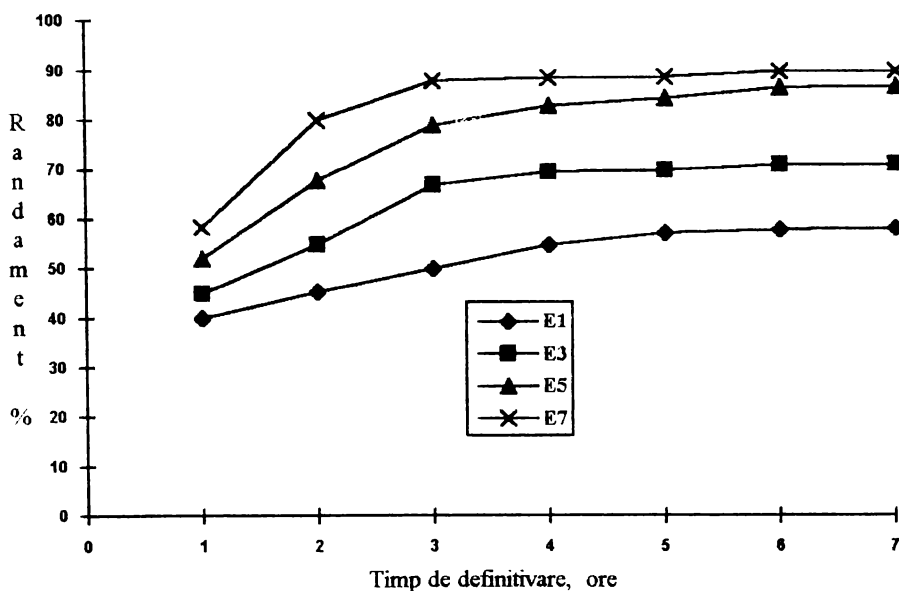


Fig. 2.1.1. Influența timpului de definitivare asupra randamentului în fosfonat

Cu creșterea timpului de definitivare la trei ore randamentul crește mai accentuat după care la mărirea timpului peste 3 ore randamentele nu mai cresc semnificativ în condițiile date.

La sintezele E<sub>5</sub> și E<sub>7</sub> se obțin randamentele cele mai bune și de aceea studiul în continuare s-a concentrat asupra temperaturii la care se face definitivarea. Din datele de literatură cât și conform reacțiilor 2.1.5.-2.1.6. creșterea temperaturii duce la obținerea unor produși secundari , dar în același timp favorizează îndepărtarea acidului clorhidric din sistem , deci implicit formarea esterului și creșterea randamentului. În figura 2.1.2 se prezintă influența timpului de definitivare asupra randamentului când temperatura crește la temperatura de reflux a clorurii de metilen .

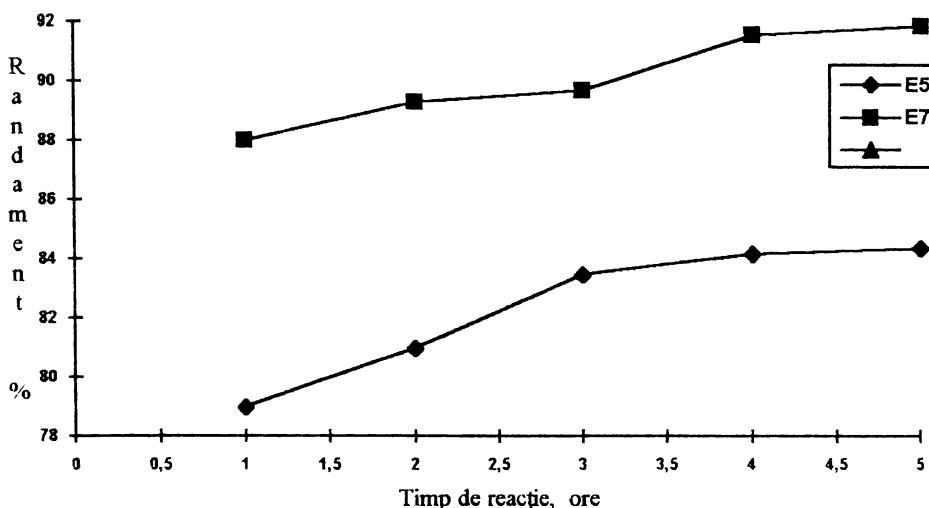


Fig. 2.1.2. Influența timpului de definitivare asupra randamentului la temperatura de reflux a solventului .

Dacă temperatura crește la 40-45°C randamentul în fosfonat crește de la 79 la 87% la sinteza E<sub>5</sub> , respectiv de la 88 la 92% la sinteza E<sub>7</sub> , ceea ce nu justifică acest mod de lucru ; de aceea pentru sintezele E<sub>5</sub> și E<sub>7</sub> s-au efectuat o serie de sinteze în care pentru definitivare amestecul s-a menținut o oră la 20°C apoi un timp la temperatura de reflux a solventului, urmărindu-se influența asupra randamentului (figura 2.1.3.).

În cazul în care temperaturade definitivare a fost de 40-45°C randamentul în fosfonat atinge valori ridicate după circa 4 ore de definitivare.



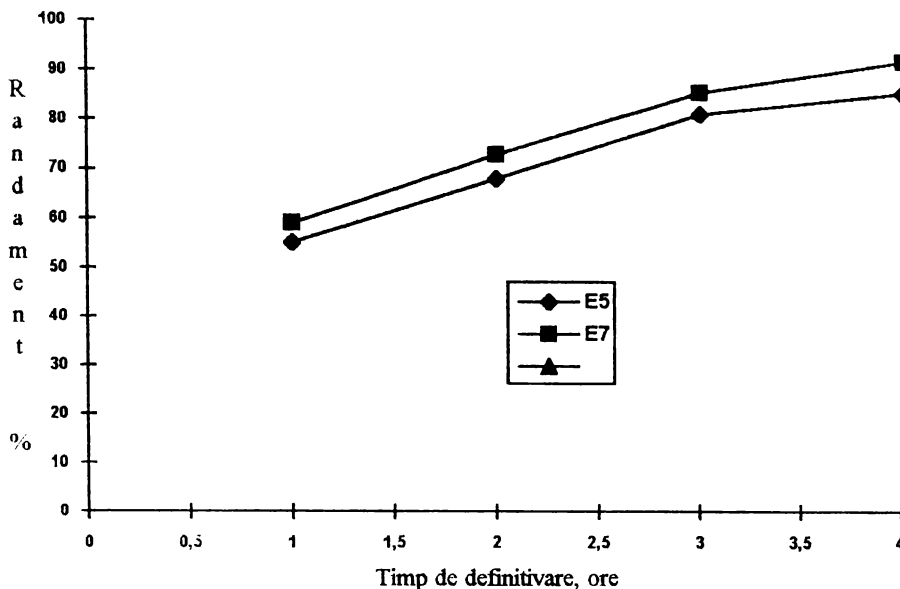


Fig. 2.1.3. Influența timpului de definitivare asupra randamentului la temperatura de reflux a solventului (amestecul fiind menținut în prealabil o oră la 20°C)

În concluzie am ales următoarele condiții de lucru:

- raport molar alcool : complex - 5 : 1;
- temperatura de adăugare alcool - 0-5°C
- timp de adăugare alcool - 1,5 ore ;
- timp de definitivare la 20°C - 1 oră ;
- timp de definitivare la 40-45°C - 2,5 ore ;

S-au ales aceste condiții și din considerente de ordin tehnologic în eventualitatea transpunerii procesului la scară pilot deoarece:

- 2-cloretanolul este solubil în apă și recuperarea lui ar fi foarte dificilă;
- dacă timpul de definitivare crește foarte mult procedeul ar fi nerentabil.

În condițiile menționate randamentul în fosfonat este de circa 83-85% (E<sub>5</sub>).

Clorura de aluminiu s-a îndepărtat din amestecul de reacție prin hidroliză cu apă. S-a observat că la adăugarea a 6 moli de apă la un mol de clorură de aluminiu la temperatura de 0-10°C, din amestecul de reacție se separă un precipitat greu filtrabil. La adăugarea a 10 moli de apă

la un mol clorură de aluminiu se formează un gel. Cu cât crește cantitatea de apă cu atât solubilitatea gelului crește, astfel încât la adăugarea a 35 moli apă la un mol clorură de aluminiu tot precipitatul este dizolvat.

După separarea straturilor, pentru îndepărtarea solventului și a dicloretanului format în reacția de esterificare, s-a efectuat o distilare la presiune normală, temperatura în blaz ajungând la 80°C, apoi s-a efectuat o distilare la un vid de 40-50 mm Hg. la 80°C, pentru îndepărtarea urmelor de solvent și dicloretan, obținându-se un produs cu următoarea compoziție medie (determinările s-au făcut gaz-cromatografic):

- 2-cloretilfosfonat de bis(2-cloretil)	82 %;
- dicloretan	4 %;
- 2-cloretanol	10%;
- produși secundari	4 %.

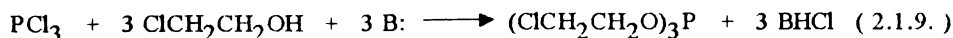
Datorită importanței deosebite a esterului acidului 2-cloretilfosfonic s-au efectuat o serie de sinteze la scară micropilot. Complexul s-a realizat într-un balon de sticlă de 10 l, ęsterificarea într-un balon de 20 l, hidroliza clorurii de aluminiu într-un balon de 50 l și distilarea clorurii de metilen într-un blaz de 20 l. S-a obținut un ester tehnic cu concentrația în ester de 75% cu un randament mediu de 80%.

#### 2.1.1.2.2. Obținerea esterului 2-cloretilic al acidului 2-cloretilfosfonic din tris (2-cloretil )fosfit

##### 2.1.1.2.2.1. Sinteza și caracterizarea tris (2-cloretil )fosfitului<sup>302</sup>

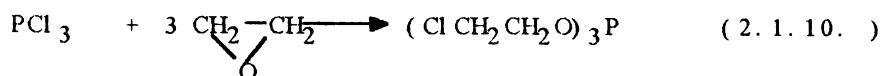
O analiză a datelor de literatură privind metodele de obținere a tris (2-cloretil )fosfitului arată că el poate fi obținut prin două căi:

a) prin esterificarea triclorurii de fosfor cu 2-cloretanol, fie în prezența unei baze (amină terțiară)<sup>225</sup>, când se obține fosfitul cu un randament de 62% (reacția 2.1.9),



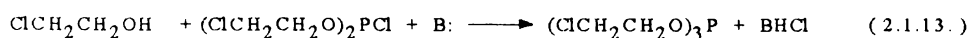
fie în prezența unui catalizator Friedel-Crafts ( $\text{AlCl}_3$ )<sup>226</sup>, când reacția este condusă într-un solvent inert (benzen) și are loc cu randamente superioare.

b) prin etoxilarea tricolorurii de fosfor <sup>227-230</sup> (reacția 2.1.10.), reacția utilizându-se și la obținerea tris(2-cloretil)fosfatului <sup>301</sup> când se etoxilează oxicolorura de fosfor.



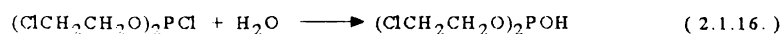
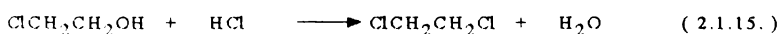
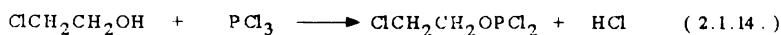
Experimentările privind obținerea tris (2-cloretil)fosfitului s-au efectuat conform metodei a).

Etilenclorhidrina (2-cloretanolul) reacționează cu tricolorura de fosfor în prezența bazelor, ca și acceptoare de acid clorhidric, după următoare schemă (reacțiile 2.1.11.-2.1.13):



B: = bază organică;

Pot avea loc și reacțiile secundare (2.1.14.-2.1.16.):



Reacțiile 2.1.14 și 2.1.15. au loc în cazul în care se lucrează fără amină sau când amina nu este în cantitate suficientă.

Pentru obținerea tris (2-cloretil)fosfitului sunt necesari cel puțin trei moli de alcool și trei moli amină pentru un mol de tricolorură de fosfor. Pentru a împiedica reacțiile secundare este necesar să se ia un mic exces de amină (0,15 moli/mol tricolorură de fosfor) și să se lucreze cu reactivi anhidri.

Modul de lucru a fost următorul: în vasul de reacție se introduce cantitatea calculată de 2-cloretanol și benzen apoi, sub agitare și răcire, se introduce trietilamina. Tricolorura de fosfor se introduce în picături, sub agitare și răcire exterioară, după care amestecul se menține un anumit timp sub agitare pentru definitivarea reacției.

Clorhidratul de trietilamină se filtrează, excesul de reactanți și solventul se distilă sub vid iar produsul brut se analizează. Produsele obținute s-au analizat prin spectroscopie IR și analize volumetrică:

a) Determinarea tris (2-cloretil)fosfitului.

Tris (2-cloretil)fosfitul se oxidează cu iod la tris (2-cloretil)fosfat, iar excesul de iod se retitrează cu tiosulfat de sodiu în prezența amidonului ca indicator. Conținutul în fosfit se calculează cu formula (2.1.17.):

$$\% \text{ fos fit} = \frac{269,35 \cdot (15f_1 - af_2)}{20000 \cdot m} \times 100 \quad (2.1.17.)$$

$f_1$  = factorul soluției de iod 0,1n

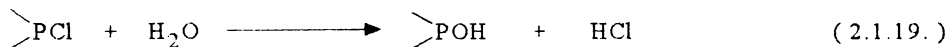
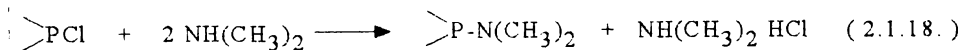
$f_2$  = factorul soluției de tiosulfat 0,1n

a = ml de tiosulfat utilizat la retitrare

m = masa probei de analizat în grame

b) Determinarea clorului hidrolizabil.

Clorul legat covalent de fosfor se scindează cu o soluție apoasă de dimetilamină (reacțiile 2.1.18.-2.1.19.),



iar ionul de clor se titrează potențimetric cu azotat de argint. Conținutul în clor hidrolizabil se determină cu formula (2.1.20.):

$$\% \text{ clor hidrolizabil} = \frac{35,45 \cdot a \cdot f \cdot 5}{10000 \cdot m} \times 100 \quad (2.1.20.)$$

a = ml azotat de argint 0,1 n folosit

f = factorul soluției de azotat de argint

m = masa probei, în grame

Deoarece în produsul de reacție ar putea să apară și compuși de tipul  $(RO)_2P-OH$ , înainte de celelalte analize, probele se analizează prin spectroscopie I.R.

Pentru stabilirea condițiilor optime s-a efectuat o serie de sinteze, urmărindu-se influența raportului molar, a timpului de reacție și temperaturii de lucru asupra randamentului. În tabelul 2.1.3. se prezintă sintezele efectuate și rapoartele molare utilizate.

Din spectrele IR s-a remarcat că la sintezele 1 și 2 apare un pic la  $2430\text{cm}^{-1}$  și alt pic la  $1250\text{cm}^{-1}$ , respectiv vibrații ale legăturilor P-H și P-O, ceea ce indică apariția unor reacții secundare cu formare de compuși ce conțin legături P=O, care sunt nedorțiți în produsul finit.

La sinteza 3 picul de la  $2430\text{cm}^{-1}$  dispare iar cel de la  $1250\text{cm}^{-1}$  se diminuează ceea ce denotă faptul că nu se formează fosfiți acizi; picul de la  $1250\text{cm}^{-1}$  reprezintă vibrația legăturii P=O din fosfatul format prin reacția oxiclорurii de fosfor conținută în triclорura de fosfor comercială (max.2,5 %) cu 2-cloretanolul.

Tab. 2.1.3. Rapoartele molare la sintezele efectuate

Sinteza	Triclорură de fosfor moli	2-cloretanol moli	Trietilamină moli	Benzen moli
TCEF1	1	3,3	3,0	6,75
TCEF2	1	3,6	3,0	11,20
TCEF3	1	3,3	3,5	8,50

La sintezele efectuate s-a modificat timpul de adăugare a triclорurii de fosfor și timpul de perfectare a reacției (tabelul 2.1.4.)

Tab. 2.1.4. Timpii de reacție la sintezele efectuate

Sinteza	Timp de adăugare triclorură de fosfor minute	Timp de perfectare minute	Timp postreacție minute
TCEF1	70	60	120
TCEF2	65	60	120
TCEF3	65	60	180

Prin varierea timpului de reacție s-a urmărit mărirea randamentului funcție și de temperatura de perfectare (tabelul 2.1.5.).

Tab. 2.1.5. Temperaturile de lucru la sintezele efectuate

Sinteza	Temperatura de adăugare triclorură de fosfor °C	Temperatura în faza de perfectare °C	Temperatura în postreacție °C
TCEF1	22-36	36-25	39-41
TCEF2	21-33	40-25	48-52
TCEF3	21-34	34-23	39-41

S-a ales acest mod de lucru cu timp și temperaturi de perfectare și postreacție ( de fapt tot perfectare ) pentru maximizarea randamentului în fosfit.

Corelând aceste condiții, s-au obținut randamentele în fosfit prezentate în tabelul 2.1.6. În cazul în care temperatura depășește 40°C, în produsul final apar fosfiți acizi care sunt greu decelabili prin metodele de analiză utilizate.

Tab. 2.1.6. Randamentele în fosfit la sintezele efectuate

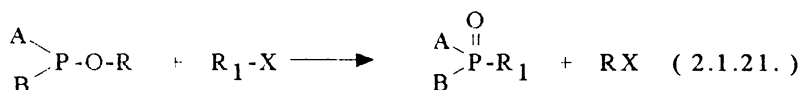
Sinteza	Triclorură de fosfor ml	2-cloretanol ml	Tietilamină ml	Benzen ml	Fosfit $\eta$ , %	Clor hidrolizabil %
TCEF1	29	75	140	200	86,13	3,12
TCEF2	43,7	121	209	500	88,12	1,02
TCEF3	29	75	162,9	250	90,30	1,65

Randamentele cele mai mari în fosfit se obțin în sinteza TCEF3, fiind varianta optimă de lucru. După cum s-a remarcat la sintezele efectuate, chiar la o distilare sub un vid de 60-50 mm Hg și la o temperatură de cca. 80-90°C, în amestecul de reacție mai rămân urme de solvent și

reactanți. Pentru îndepărtarea lor amestecul se spală cu o soluție 10-15% HCl când se formează clorhidratul trietilaminci care se filtrează, 2-clorethanolul solvându-se în apă, apoi produsul se usucă pe sulfat de sodiu.

#### 2.1.1.2.2.2. Izomerizarea tris(2-cloretil)fosfitului la fosfonat

Reacția Michaelis-Arbusov a compușilor cu formula generală (A)(B)POR este caracteristică compușilor fosforului trivalent și constituie una din principalele metode de obținere a compușilor fosfinici și fosfonici. Acești compuși reacționează cu halogenurile de alchil după schema (2.1.21.):

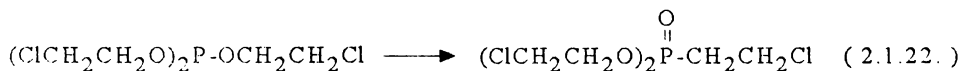


X = Cl, Br, I;

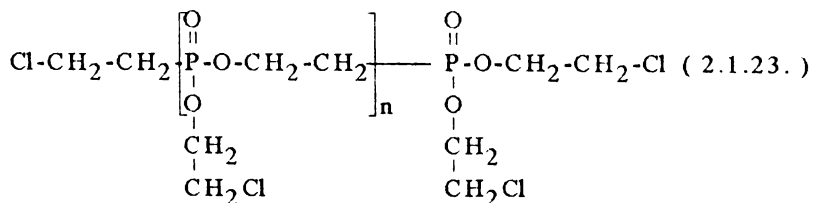
A, B = alchil, alchoxi, etc;

R, R<sub>1</sub> = alchil;

Dacă R=R<sub>1</sub> sunt necesare numai cantități catalitice de clorură de alchil. Forța motrice a reacției este stabilitatea termodinamică mai mare a compușilor fosfonici. În cazul tris(2-cloretil)fosfitului are loc o regrupare intramoleculară (izomerizare) în care rolul halogenurii de alchil este preluat de gruparea 2-cloretil (reacția 2.1.22.).



Reacția are loc la 140-190°C în prezența sau absența unui solvent inert și este exotermă. Randamentul în fosfonat este de 65-67%<sup>231,232</sup>. Pe lângă produsul principal se obține 1,2 diclorethan și un produs nedistilabil care prin clorurare cu pentaclorură de fosfor sau fosgen dă diclorura acidului 2-cloretilfosfonic cu randament de 59%, iar prin hidroliză cu acid clorhidric concentrat se obține acid 2-cloretilfosfonic. Pe baza acestor date s-a propus, cel puțin pentru unii din produșii nedistilabili, formula (2.1.23.):



produși care se formează prin reacții de regrupare și policondensare.

Reacția s-a experimentat asupra tris(2-cloretil)fosfitului obținut ca în capitolul 2.1.1.2.2.1. S-a urmărit determinarea unor condiții optime de operare fără utilizare de solvenți și care să nu complice procesul prin prelucrări ulterioare.

Pentru determinarea conținutului de fosfit în fosfonat s-a utilizat metoda oxidării cu iod în exces a tris(2-cloretil)fosfitului la fosfat, excesul de iod tratându-se cu tiosulfat de sodiu, apoi excesul de tiosulfat se retitrează cu iod în prezență de amidon ca indicator. Fosfitul se calculează cu formula (2.1.24.):

$$\% \text{ fos fit} = \frac{269,35 \cdot (a_1 - a_2) f_1 - a f_2}{20000 \cdot m} \cdot 100 \quad (2.1.24.)$$

$a_1, a_2$  = ml soluție de iod folosită la titrare și la retitrare;

$f_1$  = factorul soluției de iod;

$a$  = ml soluție de tiosulfat;

$f_2$  = factorul soluției de tiosulfat.

Fosfonatul în amestec se determină gaz-cromatografic.

#### a) Determinări cinetice.

Cinetica izomerizării s-a urmărit într-un termostat cu ulei construit în acest scop. Un număr de fiole de sticlă cu diametrul de 6 mm, ce conțin 0,4-0,5 g fosfit se introduc simultan în termostat la temperatura de lucru. La intervale de timp stabilite se scoate câte o fiolă, se răcește repede într-un amestec de gheață și sare, apoi se determină conținutul de fosfit și fosfonat din probă.

S-au făcut determinări cinetice la diferite temperaturi, rezultatele experimentale fiind prezentate în figura 2.1.4.



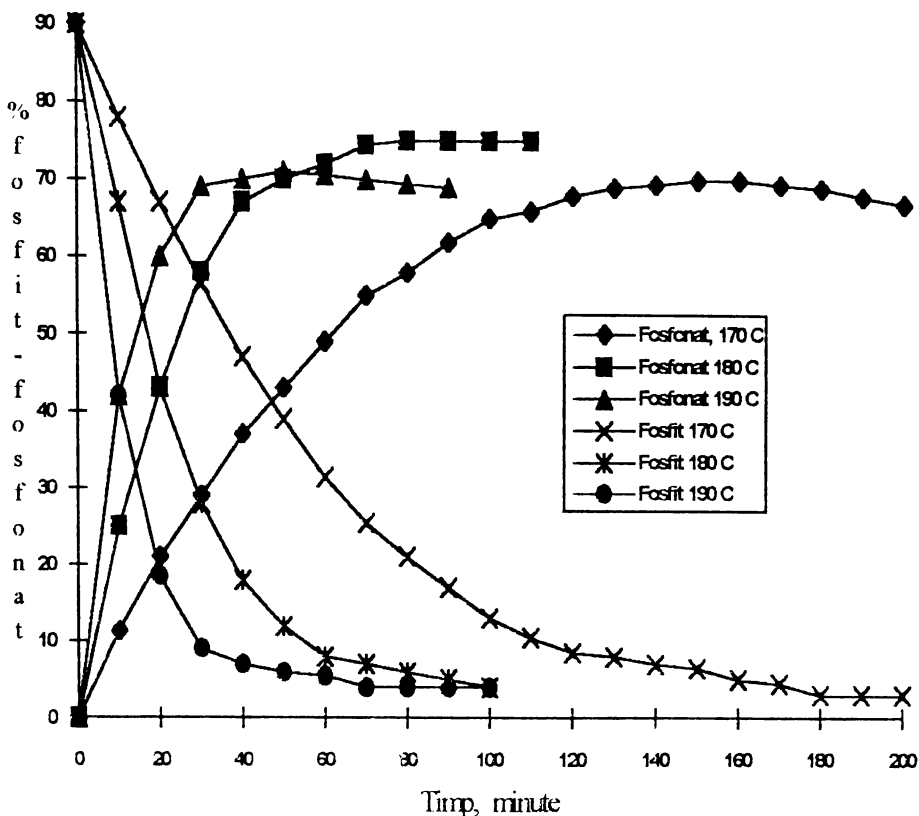


Fig. 2.1.4. Cinetica izomerizării fosfitului la fosfonat

La 180°C și 190°C, după circa 100 minute concentrația în fosfit și fosfonat devine practic constantă în timp. La 170°C timpul necesar pentru a obține aceleași rezultate este substanțial mai lung. Când concentrația în fosfit scade la 5%, viteza lui de izomerizare devine în toate cazurile foarte mică. Aceasta se poate datora faptului că amestecul conține impurități cu fosfor trivalent care se titrează cu iod și se exprimă ca fosfit și care reacționează după altă schemă de reacție. Conținutul în fosfonat crește simetric cu scăderea conținutului în fosfit și atinge valori limită de 75-77% la 180°C și de 70-72% la 170°C și 190°C, după care există o tendință de scădere în timp. Aceasta sugerează, că tratamentul termic prelungit al fosfonatului duce la reacții secundare. Deoarece fosfonatul este sensibil la tratamentul termic, nu este util un timp de reacție prea lung sau o temperatură de izomerizare prea ridicată. Izomerizarea la 160-170°C necesită un timp îndelungat și fosfonatul se consumă în reacții secundare. Temperaturi de 190°C și mai mari măresc viteza izomerizării dar și cea a transformării fosfonatului în produși secundari. Din datele obținute rezultă că temperatura de lucru optimă este în jurul valorii de 180°C.

b) Randamentele în fosfonat.

S-au efectuat sinteze la diferite temperaturi urmărindu-se randamentele obținute, comparativ cu datele de literatură (tabelul 2.1.7.).

Tab. 2.1.7. Randamentele în fosfonat la diferite temperaturi

Sinteza	Temperatura °C	Randament %	Observații
F1	160	69,00	
F2	170	78,50	
F3	180	84,00	
F4	190	78,00	
F6	160	67,70	Date de literatură <sup>232</sup>

În toate cazurile s-au obținut randamente în fosfonat superioare celor menționate în literatură. La izomerizare se formează și mici cantități de 1,2-diclorețan. Compoziția medie a produsului izomerizat la 180°C este următoarea:

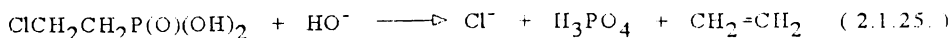
- 2-cloretilfosfonat de bis(2-cloretil) 73-74%;
- 1,2-diclorețan 3- 4%;
- fosfonați condensati și impurități 22-23%.

Purificarea fosfonatului se poate realiza prin distilare la 160-165°C și 5 mm Hg.

### 2.1.1.3. Acidoliza (hidroliza) 2-cloretilfosfonatului de bis(2-cloretil)<sup>233</sup>

Acidul 2-cloretilfosfonic este componenta activă a compușilor de tip "ETHREL". Trecerea fosfonatului în acid liber s-ar putea face, în principiu, prin hidroliză în mediu acid, bazic sau neutru.

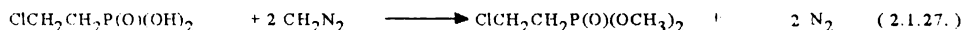
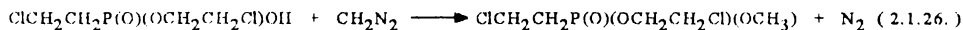
Hidroliza în mediu bazic nu este posibilă deoarece, pe deoparte s-ar forma prin dehidroclorurare acid vinilfosfonic (și 2-cloretil esterul său), iar pe de altă parte acidul 2-cloretilfosfonic (care s-ar forma) se descompune cu viteză mare în etilenă și acid fosforic (fosfați) (reacția 2.1.25.).



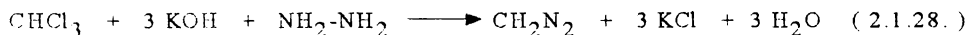
Experimentările pentru acidoliză (hidroliză) s-au efectuat în mediu neutru și acid în trei etape:

- acidoliza în volume de reacție mici (fiole de 4-5 ml) pentru stabilirea parametrilor procesului (timp, temperatură, rapoarte molare, randamente);
- acidoliza în reactor de sticlă de 250 ml pentru verificarea parametrilor;
- acidoliza la scară micropilot în scop preparativ.

Determinarea acidului fosfonic în probe s-a făcut gaz cromatografic, după transformarea lui cantitativă în esteri cu diazometan (reacțiile 2.1.26.-2.1.27.).



Diazometanul se prepară în cursul derivatizării din hidrat de hidrazină, hidroxid de potasiu și cloroform în mediu de etanol<sup>234</sup> (reacția 2.1.28.).



După derivatizare probele se supun analizei gaz cromatografice în următoarele condiții:

- temperatura coloanei : 170°C;
- temperatura injectorului : 280°C;
- temperatura detectorului : 250°C;
- gaz purtător : hidrogen la 0,6 at cu un debit de 60 ml/min.

Calculul se face după formula dată la determinarea 2-cloretilfosfonatului de bis(2-cloretil).

### 2.1.1.3.1. Acidoliza (hidroliza) la scară semimicro

a) Matcii prime.

- acid clorhidric p.a min 36%;
- 2-cloretilfosfonat de bis(2-cloretil) distilat, min. 95%;
- apă distilată;
- fosfonat brut (nedistilat).

## b) Modul de lucru.

Într-un număr de fiole de 4-5 ml se introduc reactanții (în total cca. 3 g) și se închid la flacără. Fiolele se termostatează la fierbere într-un amestec toluen-clorbenzen în proporția potrivită pentru a realiza temperatura de fierbere dorită. La intervale stabilite se scot fiole care se răcesc brusc într-un amestec de sare și gheață, pentru stoparea reacției și se supun analizei.

## c) Rezultate.

Hidroliza cu apa practic nu are loc. Reactivii nu se amestecă la rece și numai parțial la cald. În prezența acidului clorhidric hidroliza are loc cu viteză variabilă funcție de temperatură și raportul molar acid clorhidric/fosfonat. Rezultatele indică participarea numai într-o proporție mică a apei în reacție (16-18%), cu toate că se găsește în mare exces în mediul de reacție.

Acidoliza primei grupări 2-cloretil are loc cu viteză mult mai mare decât a celei de-a doua. După trei ore nu se mai identifică diester la analiza amestecului, dacă se lucrează la temperaturi de peste 110°C.

Pentru a realiza o viteză de reacție acceptabilă (timp de reacție de 10-20 ore), pe baza unor observații preliminare, s-a utilizat, în toate experimentările, un raport molar acid clorhidric/fosfonat de 5/1.

În figura 2.1.5. se prezintă datele privind variația în timp a conținutului în monoester raportată la acidul 2-cloretilfosfonic, în diferite condiții de reacție. Se consideră acidoliza (hidroliza) terminată când acest conținut scade sub 2%.

Acidoliza (hidroliza) la presiune atmosferică (acid clorhidric 20%, p.f. 108°C la 760 mm Hg, raport molar acid clorhidric/fosfonat de 3.5/1) are loc cu viteză mică. După 60 ore mai rămâne în amestec monoester în proporție de 10% (curba 1). La mărirea raportului la 5/1 la temperatura de reacție de 112°C și presiune atmosferică timpul de reacție rămâne peste 40 ore (curba 2).

Cu acid clorhidric concentrat (36%) la temperaturi mai înalte (120-130°C) este necesar lucrul sub presiune. La 120°C cu acid clorhidric 36% și raport molar acid clorhidric/fosfonat de 5/1 reacția este terminată în circa 15-16 ore (curba 3).

Păstrând poportia între reactanți de 5/1, la 130°C hidroliza este terminată în 9-10 ore (curba 4), dar amestecul de reacție devine brun închis, vâscos, cu formare de rășini brun-negre.

Temperatura și raportul acid clorhidric/fosfonat influențează nu numai timpul de reacție ci și randamentele în produs util.

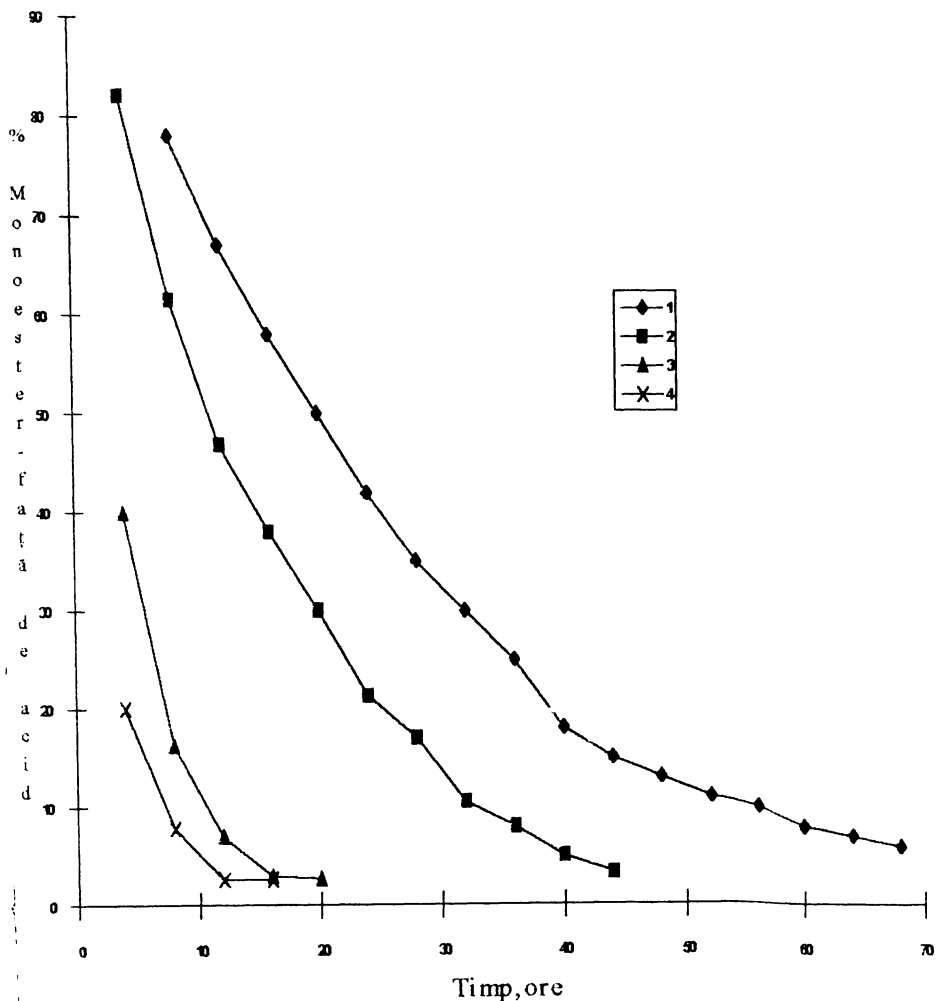


Fig. 2.1.5. Cinetica hidrolizei fosfonatului

În tabelul 2.1.8. se dau randamentele obținute în diverse condiții de lucru, atât cu fosfonat brut, cât și cu fosfonat distilat. În cazul fosfonatului distilat randamentele în acid 2-cloretilfosfonic urcă până la 90%. În cazul fosfonatului brut randamentele optime sunt de 80-85%.

Randamente mici se obțin în cazul în care temperaturile de reacție sunt mari (130°C) și a timpului îndelungat cerut de acidoliză.

Tab. 2.1.8. Acidoliza (hidroliza) 2-cloretilfosfonatului de bis(2-cloretil)

Sinteza	Agent de hidroliză	Temp. °C	Raport molar H <sub>2</sub> O(HCl)/ fosfonat	Timp ore	Tipul fosfonatului utilizat *	Randament în acid %
A1	Apă	100	15/1	24	distilat	-
A2	Apă	130	15/1	24	-/-	-
A3	HCl 20%	110	5/1	70	-/-	71
A4	HCl 36%	110	3,5/1	50	-/-	72,5
A5	-/-	110	5/1	45	-/-	74,0
A6	-/-	120	5/1	16	-/-	90
A7	-/-	120	5/1	16	brut	85,5
A8	-/-	130	5/1	8	distilat	68
A9	-/-	120	5/1	16	brut	84,2
A10	-/-	120	5/1	15,5	-/-	86,2
A11	-/-	120	5/1	16	-/-	85,4
A12	-/-	120	5/1	16	-/-	83,8
A13	-/-	120	5/1	16	-/-	84,3
A14	-/-	120	4,82/1	14,5	-/-	83,5
A15	-/-	120	4,82/1	14,5	-/-	82,9

\*În experimentările efectuate s-a utilizat atât fosfonat brut ( așa cum a rezultat din sinteze) cât și fosfonat purificat prin distilare.

Desigur, pentru a opera în condiții cât mai avantajoase, este utilă folosirea unei soluții de acid clorhidric cât mai concentrate, pentru a micșora volumul de reacție și a ușura purificarea ulterioară a produsului.

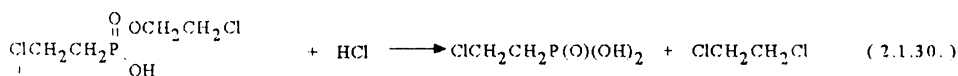
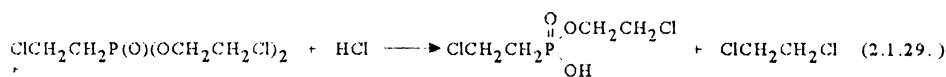
#### 2.1.1.3.2. Acidoliza (hidroliza) la scară preparativă și semipilot

Acidoliza la scară preparativă s-a făcut într-un reactor de sticlă (300 ml) rezistent la presiune prevăzut cu un agitator magnetic pulsant, în scopul verificării parametrilor de lucru, obținându-se acid fosfonic cu randamente de 84-85,5% (sintezele A9-A11 din tabelul 2.1.8.).

S-au efectuat și sinteze la scară micropilot în autoclave 5 l și de 16 l , obținându-se acid fosfonic cu randamente de 82-83% (sintezele A12-A15 din tabelul 2.1.8.). Cu această ocazie s-a măsurat și presiunea sistemului în timpul lucrului. Presiunea maximă a fost de cca.5,2 atmosfere.

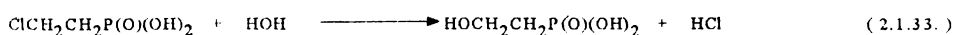
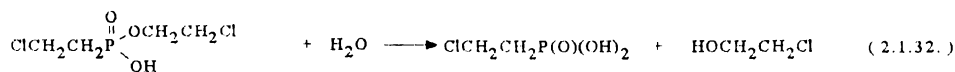
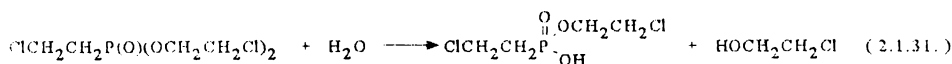
### 2.1.1.3.3. Separarea acidului 2-cloretilfosfonic din amestecul de reacție

În faza de hidroliză se formează 1,2-diclorețan (reacțiile 2.1.29.-2.1.30.), care este nemiscibil cu soluția apoasă și se separă.



În cursul reacției la 120°C 1,2-diclorețanul constituie stratul superior. La răcire datorită schimbărilor de densitate a celor două faze, 1,2-diclorețanul devine strat inferior. Faza apoasă are la 22°C densitatea 1,22 iar diclorețanul 1,256.

Datorită faptului că reacția se desfășoară în soluție apoasă de acid clorhidric chiar și apa produce reacții de hidroliză (reacțiile 2.1.31.-2.1.32.) dar și reacții secundare cu formare de acid 2-hidroxietylfosfonic (reacția 2.1.33.).



Reacțiile de hidroliză sunt extrem de încete și au loc numai în prezența acidului clorhidric. În mediu apos au loc simultan și succesiv atât hidroliza cât și acidoliza.

Cele două faze în echilibru au următoarea compoziție medie:

1)Faza apoasă	
- acid 2-cloretilfosfonic	20,50%
- acid 2-hidroxifosfonic	1,02%
- acid clorhidric	19,00%
- 2-cloretanol	4,60%
- apă	52,08%
- 1,2-dicloretan	0,40%
- produse neidentificate	2,40%

2)Faza organică	
- 1,2-dicloretan	97,35%
- 2-cloretanol	0,60%
- apă	0,50%
- acizi	0,05%
- produse neidentificate	1,50%

Se remarcă faptul că toată cantitatea de produs util se găsește în faza apoasă. Conținutul în compuși acizi în faza organică este mai puțin de 0,1% (exprimat în HCl).

2-cloretanolul format în reacțiile de hidroliză se distribuie între cele două faze, dar marea majoritate rămâne în faza apoasă. Fazele se separă, iar faza apoasă este tratată cu cărbune activ pentru decolorare și îndepărtarea produselor rășinoase, după care amestecul se distilă sub vid. Pentru îndepărtarea acidului clorhidric din sistem, se fac distilări repetate. După fiecare concentrare se adaugă apă pentru a putea îndepărta cât mai bine acidul clorhidric din amestec. Se obține un concentrat care conține 77% acid 2-cloretilfosfonic.

La depozitare, la rece, cristalizează acidul 2-cloretilfosfonic. Pentru utilizarea lui ca fitohormon se condiționează cu 1,2-propandiol și apă, obținându-se soluții cu concentrația de 40% substanță activă.

#### 2.1.1.3.4. Acidul 2-cloretilfosfonic ca fitohormon (teste pe plante)

Activitatea biologică a acidului 2-cloretilfosfonic și a derivaților săi funcționali<sup>345</sup> (ester-amide, diamide, diclorură, esteri-clorură, amido-cloruri, tioesteri) este pusă pe seama etilenei formată prin scindare în mediu neutru sau bazic<sup>235</sup>. Acești compuși sunt activi în toate fazele de dezvoltare biologică a plantelor și efectul depinde în mod esențial de momentul și doza aplicată<sup>236</sup>.

Acidul 2-cloretilfosfonic este prima substanță din categoria compușilor 2-cloretilfosfonicici utilizată pe scară largă în diverse domenii agricole.



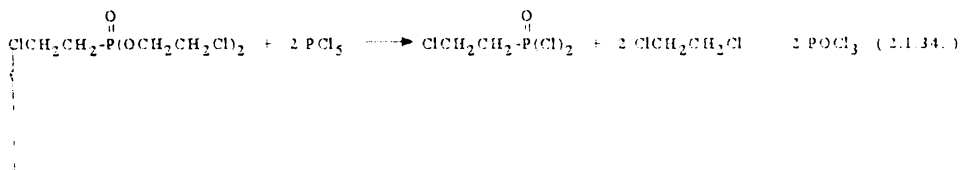
În legumicultură accelerarea coacerii tomatoelor este principalul domeniu de utilizare<sup>237-246</sup>. Se utilizează soluții de 100-10000 ppm în diferite variante pentru accelerarea coacerii, mărirea activității unor enzime. Utilizând acid 2-cloretifosfonic marcat cu C<sup>14</sup> s-a studiat metabolismul acestei substanțe în cazul aplicării la tomate<sup>246</sup>. Acidul 2-cloretifosfonic inhibă formarea de solamină în tuberculii de cartofi depozitați<sup>247</sup> și are efect stimulator la încolțirea acestora<sup>248</sup>. La morcov<sup>249</sup> se obține creșterea greutateii medii a rădăcinilor.

În pomicultură acidul 2-cloretifosfonic, singur sau în amestec cu alte substanțe biologice-active, se utilizează pentru accelerarea maturizării și coacerii fructelor și pentru micșorarea forței de desprindere a acestora de pe ramuri în vederea recoltării mecanice<sup>250-257</sup>.

Calitatea frunzelor de tutun crește<sup>258</sup>, și se produce coacerea lor<sup>259</sup> prin aplicarea cu 2-6 zile înainte de recoltare a 0,75 mg acid/plantă.

#### 2.1.1.4. Sinteza diclorurii acidului 2-cloretifosfonic

Diclorura acidului 2-cloretifosfonic se poate obține fie prin hidroliza cu apă la -20°C a complexului dicloretetanului cu triclorură de fosfor și clorură de aluminiu<sup>221,222</sup>, sau prin clorurare cu pentaclorură de fosfor a esterilor acidului 2-cloretifosfonic<sup>260</sup> (reacția 2.1.34.)



Pe lângă reacția principală, când se obține diclorura acidului, clorurarea poate să fie doar parțială când se obține monoesterul-clorură în funcție de condițiile de lucru.

Modul de lucru a fost următorul: în balon se introduce fosfonatul, apoi sub agitare și răcire se adaugă pentaclorura de fosfor în așa fel încât temperatura amestecului să se mențină la 40-50°C. După terminarea adăugării pentaclorurii de fosfor amestecul se mai menține la o anumită temperatură, un timp dat pentru definitivarea reacției, după care oxiclorigura de fosfor și 1,2-dicloretanul se distilă sub vid.

Analiza probelor s-a făcut gascromatografic, după ce în prealabil distilatul brut a fost hidrolizat cu apă și apoi derivatizat ca la analiza acidului 2-cloretifosfonic.

Condițiile de clorurare și randamentele în diclorură obținute sunt prezentate în tabelul 2.1.9.

Tab. 2.1.9. Clorurarea fosfonatului brut (87% diester și 10% monoester)

Sinteza	Fosfonat moli	PCl <sub>5</sub> moli	Timp de adăugare minute	Temp. de definitivare °C	Timp de definitivare minute	Randament în diclorură %
CA1	1	2	60	70	120	65
CA2	1	2	60	70	180	71
CA3	1	2	60	70	240	80
CA4	1	2,2	60	70	120	69
CA5	1	2,2	60	70	180	78
CA6	1	2,2	60	70	240	87
CA7	1	2,2	60	70	240	89

Chiar la rapoarte molare fosfonat/ pentaclorură de fosfor de 1/2 randamentele în diclorură sunt bune și cresc cu creșterea timpului de definitivare, ajungând la 80%. Dacă raportul crește la 1/2,2, la un timp de definitivare de 240 min. randamentul ajunge la 87%.

La sinteza CA7 s-a utilizat ca și catalizator clorura de litiu care nu aduce un aport considerabil la randament. În funcție de condițiile de clorurare se obține un produs solid cristalizat sau un lichid vâcos.

Acest produs se poate hidroliza când se obține acid 2-cloretilfosfonic cu randament de 100%, sau se poate esterifica cu alcooli pentru a obține esteri ai acidului 2-cloretilfosfonic.

#### 2.1.1.5 Sinteza și caracterizarea altor esteri ai acidului 2-cloretilfosfonic <sup>344</sup>

Pentru obținerea altor esteri ai acidului 2-cloretilfosfonic s-a lucrat cu seria de alcooli de tipul R-OH, în care R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, n-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>, pornind de la complexul tricolorură de fosfor/clorură de aluminiu/ dicloretan (raport molar 2/2,2/1) care se esterifică cu acești alcooli într-o primă etapă la raportul molar complex/alcool de 1/5. În toate cazurile solventul utilizat a fost clorura de metilen.

Determinările cantitative s-au făcut gaz-cromatografic, pe o coloană de sticlă cu lungimea de trei metri și diametrul exterior de 5,8 mm, umplută cu 3% OV-225 pe Gas-Chrom 100-120 mesh. Gazul purtător a fost hidrogenul la un debit de 60 ml/min și presiune de 1at.

Temperaturile au fost adecvat alese (tabelul 2.1.10.). Temperatura injectorului și detectorului au fost cu cel puțin 50°C peste temperatura coloanei.

S-a utilizat metoda standardului extern, folosind fosfonați sau fosfați de puritate ridicată de la firme străine ( puritate peste 98%).

Tab. 2.1.10. Condițiile de lucru pentru analiza gascromatografică a esterilor  
 $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$

Radicalul	Standard utilizat	Temperatura coloanei °C
$\text{CH}_3$	Trietilfosfat	200
$\text{C}_2\text{H}_5$	Trietilfosfat	200
$n\text{-C}_3\text{H}_7$	Tributilfosfat	220
$n\text{-C}_4\text{H}_9$	Tributilfosfat	220
$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	Tributilfosfat	220
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$	Tributilfosfat	220
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	Tributilfosfat	220

Desfășurarea reacțiilor s-a mai urmărit și prin spectroscopie IR. S-au urmărit benzile de la 1150-1250  $\text{cm}^{-1}$  pentru legătura P=O (2 benzi), 900-1100  $\text{cm}^{-1}$  pentru legăturile P-O-C și cele de la 750-850 și 2750-2850  $\text{cm}^{-1}$  pentru legătura P-C.

În cazul esterilor acidului 2-cloretilfosfonic spectrele IR nu se modifică esențial prin modificare radicalului esteric, dând doar o imagine calitativă asupra reacției de esterificare. În cazul în care esterificarea nu este completă apar o serie de benzi și suprapuneri care modifică foarte mult configurația spectrelor IR, în aceste cazuri ele fiind de o utilitate foarte limitată.

S-au efectuat o serie de sinteze pentru stabilirea condițiilor de lucru , determinându-se randamentele în ester. Modul de lucru a fost similar cu cel de la sinteza esterului 2-cloretic al acidului 2-cloretilfosfonic.

Rezultatele privind reacția complexului 2-cloretiltetrahalofosforan-clorură de aluminiu cu alcoolii menționați se prezintă în tabelul 2.1.11.

Tab. 2.1.11. Condițiile de lucru și randamentele în 2-cloretilfosfonați de alchil

Sinteza	Alcoolul utilizat	Raport molar complex/alcool	Temp. de definitivare °C	Timp de definitivare ore	Randament în ester %
ECE1	Metanol	1/5	20	3	25
ECE2	Etanol	1/5	20	3	70
ECE3	n-Propanol	1/5	20	3	66
ECE4	n-Butanol	1/5	20	3	60
ECE5	n-Pentanol	1/5	20	3	55
ECE6	i-butanol	1/5	20	3	50
ECE7	i-propanol	1/5	20	3	20

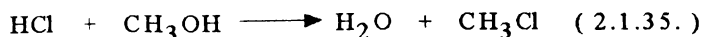
În cazul în care esterificare se realizează cu metanol se obțin randamente de numai 35%, în condițiile prezentate. La esterificarea cu ceilalți alcooli liniari randamentele sunt cuprinse între 50 și 70%, el scăzând cu creșterea lanțului hidrocarbonat. Când esterificarea se realizează cu izopropanol se obțin randamente de numai 20% în fosfonat. Pentru optimizarea randamentelor în fosfonat s-au efectuat o serie de sinteze prin care s-au verificat influențele unor parametri asupra lui.

Metanolul, fiind capul de serie a esterilor sintetizați, a fost studiat separat pentru că s-a remarcat la sintezele efectuate ca având o comportare mai deosebită.

S-au modificat rapoartele molare complex/metanol, timpul de definitivare și temperatura de definitivare, urmărindu-se influența lor asupra randamentului în fosfonat (tabelul 2.1.12.).

Metanolul s-a adăugat în picături la amestecul complex-solvent, sub agitare, în așa fel încât temperatura să nu depășească 50°C. Rapoartele molare au variat între 1/5 și 1/8 între complex și metanol, timpii de definitivare variind de la 3 la 10 ore într-o plajă de temperatură cuprinsă între 10 și 40°C.

Crescând cantitatea de metanol utilizată și lucrând la 20°C randamentele cresc de la 35 la 44%. Cu creșterea timpului de definitivare, la sintezele 7 și 9 ore randamentul crește doar la 47,3%. Dacă la un raport molar de 1/8 și la un timp de definitivare 7 ore temperatura crește la 30 și 40°C, randamentul în fosfonat scade la 45,6 respectiv 39,3, datorită reacțiilor secundare ce au loc și când, în prima etapă acidul clorhidric prezent în sistem reacționează cu metanolul (reacția 2.1.35.) formând clorura de metil și apă.



Tab. 2.1.12. Condițiile de sinteză și randamentele în cazul esterului metilic al acidului 2-cloretilfosonic

Sinteza	Raport molar complex/metanol	Timp de definitivare ore	Temperatura de definitivare °C	Randament în ester %
ECE1/1	1/5	3	20	35
ECE1/2	1/6	3	20	40
ECE1/3	1/7	3	20	42
ECE1/4	1/8	3	20	44,5
ECE1/5	1/8	7	20	46
ECE1/6	1/8	9	20	47,3
ECE1/7	1/8	7	30	45,6
ECE1/8	1/8	7	40	39,3
ECE1/9	1/8	7	10	40,5
ECE1/10	1/8	8	10	43,2
ECE1/11	1/8	9	10	49,2
ECE1/12	1/8	10	10	50,1

În cazul în care se lucrează cu rapoarte molare complex/metanol de 1/8 la 10°C, prin mărirea timpului de definitivare de la 7 la 10 ore randamentul în fosfonat ajunge la 50,1%.

O altă cauză pentru care randamentele sunt mici în ester dimetilic este faptul că, lanțul hidrocarbonat fiind scurt solubilitatea lui în apa de hidroliză a clorurii de aluminiu este mai mare decât la ceilalți fosfonați ai seriei. Pentru ceilalți alcooli s-au efectuat sinteze în care s-a urmărit influența raportului molar complex/alcool, timpului și temperaturii de definitivare asupra randamentelor în fosfonat (figurile 2.1.6. ,2.1.7. , 2.1.8.).

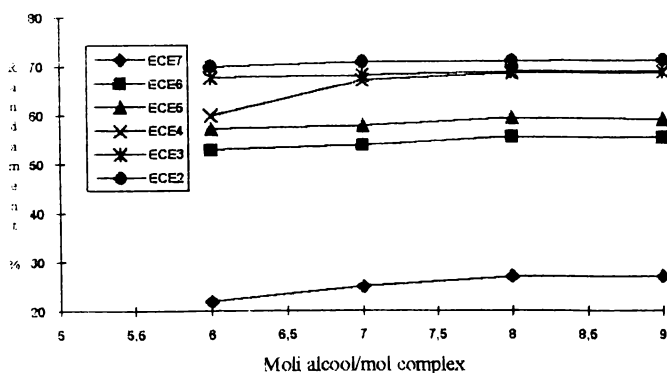


Fig. 2.1.6. Influența raportului molar alcool / complex asupra randamentului în fosfonat la 20°C și 3 ore timp de definitivare.

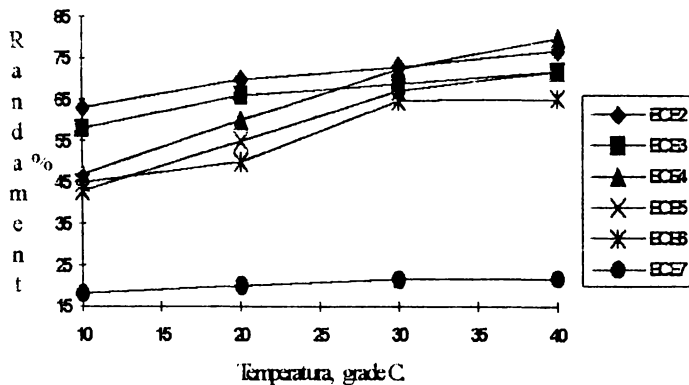


Fig. 2.1.7. Influența temperaturii de definitivare la un raport molar complex/alcool de 1/5 și timp de definitivare 3 ore.

Creșterea raportului molar alcool/complex de la 5/1 la 9/1 nu duce la o creștere semnificativă a randamentului, ea fiind de 5-7%, creștere care nu justifică utilizarea acestor rapoarte, de aceea se consideră că raportul optim este de 5/1. La acest raport, prin mărirea temperaturii de definitivare de la 20°C la 30°C respectiv 40°C creșterile cele mai mari de randament sunt la sintezele ECE4 și ECE5, de la 60% la 80% pentru ECE4 și de la 55% la 72% pentru ECE5. Pentru ECE2 în care radicalul este etil creșterile sunt de numai 7%, pentru că o dată cu creșterea temperaturii apar o serie de reacții secundare care sunt concurente cu reacția principală. Se remarcă de asemenea faptul că, cu cât lanțul hidrocarbonat este mai lung, creșterea temperaturii de definitivare face ca randamentele să crească.

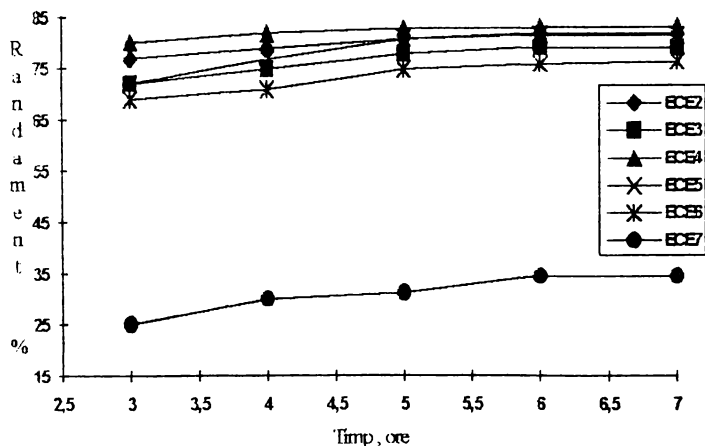


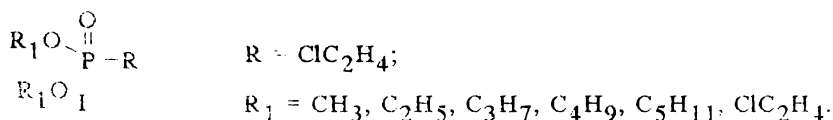
Fig. 2.1.8. Influența timpului de definitivare asupra randamentului în fosfonat la raport molar complex/alcool de 1/5 și la temperatura de 40°C.

Pentru sintezele ECE2-ECE6 , prin mărirea timpului de definitivare la 7 ore se ajunge la o uniformizare a randamentelor, randamente care cresc mai accentuat cu cât lanțul hidrocarbonat este mai lung, ajungându-se la valori de 76-83%. În cazul alcoolilor secundari (izopropanol) parametri menționați nu influențează prea mult randamentele, probabil datorită împiedicărilor sterice. Cu alcoolii terțari practic complexul nu reacționează în condițiile prezentate.

#### 2.1.1.6. Studiul comportării gaz-cromatografice a esterilor acidului 2-cloretilfosfonic

Literatura de specialitate abundă în date cromatografice pentru esterii organofosforici importanți comercial<sup>294</sup>, dar sunt puține studiile sistematice ale acestor clase de compuși. Există câteva studii referitoare la esterii n-alkil ai acidului fosforic<sup>295</sup> și la diesterii etil și propil ai acizilor C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkil fosforici<sup>296-297</sup> pe fază silonică semipolară.

Studiul și-a propus investigarea comportării gaz-cromatografice a unor serii omoloage de esterii ai acidului 2-cloretilfosfonic (I)<sup>300,342</sup> pe faze staționare silonice, mult folosite în analiza compușilor cu fosfor datorită stabilității termice și chimice ridicate<sup>299</sup>.



Umpluturile coloanelor au fost preparate cu faze silonice și suporturi de la firma Supelco. Hidrocarburile au fost obținute de la firma Applied Science Laboratories Inc. S-au folosit coloane din sticlă Pyrom cu lungimile de 2 și 3 m. , umplute cu Gas-Chrom Q (80-100 mesh.) acoperit cu 3% OV-225, 5% OV-17 și 5% OV-1. Înainte de folosire coloanele s-au condiționat cel puțin 8 ore la 250°C. Gaz-cromatograful utilizat a fost un aparat de tipul Fracto-Vap GT-200 produs de firma Carlo-Erba, cu detector de termoconductibilitate și cu dublă coloană. Înregistrarea s-a făcut cu un înregistrator Speedomax G cu scala de 1 mv. Temperaturile injectorului și detectorului au fost cu cel puțin 40°C peste temperatura coloanei.

Substanțele de analizat s-au injectat sub formă de soluții benzenice. S-au injectat volume de 2-3 μl din soluțiile de analizat, a căror concentrație a fost de 10<sup>-3</sup>-10<sup>-4</sup> mg/μl. Injectările s-au făcut direct pe coloană și s-au efectuat cel puțin trei injectări pentru controlul reproductibilității timpilor de retenție.

Timpii de retenție corecți au fost introduși în formula cunoscută pentru calculul indicilor de retenție Kovats<sup>298</sup> ( 2.1.36.)

$$I_x = 100 \left[ z + n \frac{\log R_x - \log R_z}{\log R_{z+n} - \log R_z} \right] \quad (2.1.36.)$$

$z$  = numărul atomilor de carbon a hidrocarburii ce eluează în fața compusului cercetat;  
 $n$  = diferența dintre numărul atomilor de carbon a hidrocarburilor ce eluează în fața, respectiv spatele compusului cercetat;

$R_x$  = timpul de retenție al compusului cercetat;

$R_z$ ;  $R_{z+n}$  = timpii de retenție a hidrocarburilor conform notațiilor anterioare.

Valorile obținute pentru compușii analizați sunt prezentate în tabelul 2.1.13. și figura 2.1.9.

Tab. 2.1.13. Valorile indicilor Kovats pentru esterii acidului 2-cloretilfosonic (U.I.)

Faza staționară	OV-225			OV-17		OV-1	
	200	220	240	160	180	160	200
CH <sub>3</sub>	1774	1800	1812	1414	1413	1127	-
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1830	1855	1857	1493	1491	1250	1261
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	1993	2022	2022	1656	1653	1431	1442
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	2174	2190	2212	1830	1826	1605	1609
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	2358	2383	2405	2015	2010	1791	1800
ClC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-	2655	2698	2035	2038	1684	1693

Pe coloana umplută cu OV-225 (polară), pentru esterii acidului 2-cloretilfosonic, creșterea temperaturii duce la o creștere a valorii indicilor Kovats, pe coloana umplută cu OV-17 la o slabă scădere, iar pe coloana umplută cu OV-1 la o slabă creștere. Calculul coeficienților de temperatură pentru indici a dat următoarele valori:

OV-225

$$\delta I / \delta t \cdot 10 = 12;$$

OV-17

$$\delta I / \delta t \cdot 10 = -2;$$

OV-1

$$\delta I / \delta t \cdot 10 = 5.$$



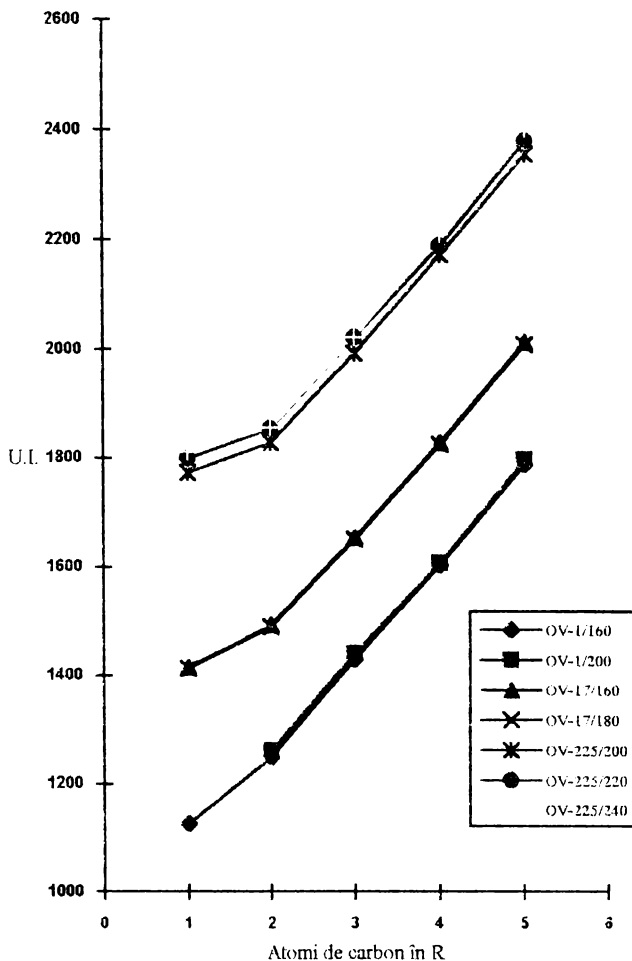
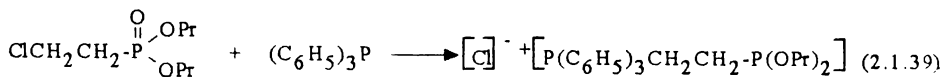
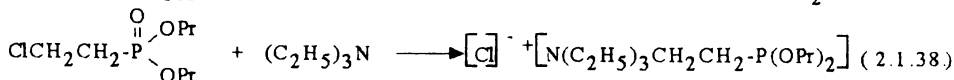
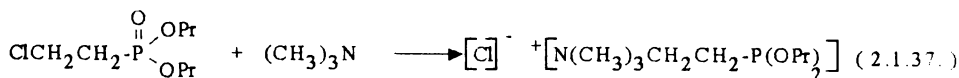


Fig. 2.1.9. Indicii de retenție funcție de numărul atomilor de carbon din R la 2-cloretilfosfonați

#### 2.1.1.7. Sinteza unor săruri cuaternare tip "ONIU" ale esterului di n-propilic al acidului 2-cloretilfosfonic

Utilizând o amină sau o fosfină s-a încercat cuaternizarea 2-cloretilfosfonatului de di n-propil. S-a lucrat cu trimetilamină (soluție apoasă 30%), trietilamină și trifetilfosfină (reacțiile 2.1.37.-2.1.39.).



Când se lucrează cu trimetilamină reacția se efectuează în autoclavă la 80°C timp de 7 ore, după care apa și excesul de trimetilamină se distilă la rotavapor la temperatura de 80°C și un vid de 30 mm Hg.

În cazul trietilaminei și trifenilfosfinei se poate lucra atât în autoclavă cât și la presiune normală, când se folosește un solvent, sarea de amoniu respectiv fosfoniu precipitând.

S-au efectuat sinteze în care s-au variat rapoartele molare dintre reacțanți, temperaturile de reacție și timpii de reacție iar la produsele sintetizate determinându-se prin analiză elementară conținutul în azot și fosfor (tabelul 1.2.14.).

La reacția cu trimetilamină, înainte de distilarea apei, soluția se spală de două, trei ori cu benzen pentru îndepărtarea fosfonatului nereacționat.

Sintezele cu trietilamină și trifenilfosfină se efectuează într-un solvent (benzen), fie în autoclavă la 110°C (sintezele SC5-SC7 și SC12-SC14), fie la 88°C și 80°C, respectiv temperaturile de reflux ale trietilaminei și benzenului.

Se obțin produse vâscoase cu formulele brute:  $\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{PNCl}$ ,  $\text{C}_{13}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{PNCl}$  și  $\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{O}_3\text{P}_2\text{Cl}$ , cu masele molare: 287,5, 315,5 respectiv 488,5.

Pentru trimetilamină randamente de 82% se obțin când se lucrează cu un raport molar amină/fosfonat de 1,5/1 la temperatura de 80°C.

În cazul trietilaminei și trifenilfosfinei randamente mai bune se obțin în cazul în care se lucrează în autoclavă la 110°C, 7 ore, respectiv de 78% și 83%.

La acești compuși separarea se face mai ușor datorită faptului că sărurile de amoniu respectiv fosfoniu precipită din solvent și se pot filtra ușor și în același timp se obțin produse cu puritate mai ridicată pentru că fosfonatul și amina respectiv fosfina nereacționate sunt solubile în benzen.

Tab.2.1.14. Condițiile de sinteză și randamentele la obținerea sărurilor cuaternare tip "oniu"

Sinteza	Amină/ Fosfină	Raport molar	Temp. reacție °C	Timp reacție ore	η %	Azot calc. %	Azot găsit %	Fosfor calc. %	Fosfor găsit %
SC1	Trimetil amină	1:1	80	3	40	6,407	6,130	14,187	14,325
SC2	-//-	1,5:1	80	3	50	6,407	6,207	14,187	14,237
SC3	-//-	1,5:1	80	5	73	6,407	6,292	14,187	14,203
SC4	-//-	1,5:1	80	7	82	6,407	6,382	14,187	14,195
SC5	Trietil amină	1:1	110	3	37	4,435	3,923	9,825	9,569
SC6	-//-	1,5:1	110	3	45	4,437	4,003	9,825	9,663
SC7	-//-	1,5:1	110	7	78	4,437	4,400	9,825	9,787
SC8	-//-	1:1	88	3	27	4,437	3,893	9,825	9,475
SC9	-//-	1,5:1	88	3	32	4,437	4,027	9,825	9,643
SC10	-//-	1,5:1	88	7	55	4,437	4,173	9,825	9,712
SC11	-//-	1,5:1	88	9	67	4,437	4,372	9,825	9,800
SC12	Trifenil fosfină	1:1	110	3	45	-	-	12,691	12,447
SC13	-//-	1,5:1	110	3	52	-	-	12,691	12,712
SC14	-//-	1:1	110	7	83	-	-	12,691	12,613
SC15	-//-	1,5:1	80	3	27	-	-	12,691	12,396
SC16	-//-	1,5:1	80	3	38	-	-	12,691	12,697
SC17	-//-	1,5:1	80	7	62	-	-	12,691	12,673
SC18	-//-	1,5:1	80	9	75	-	-	12,691	12,687

Analiza elementară a compușilor sintetizați arată că valorile găsite sunt apropiate de cele calculate, ceea ce arată că s-au obținut compușii doriți.

Dintre compușii sintetizați, cel pornind de la trimetilamină are structura apropiată de cea a clorurii de clorcolină<sup>261</sup> (Cicoce) care este un bun biostimulator, de aceea s-au efectuat teste pentru a verifica dacă și acest compus are efecte similare. Testele s-au efectuat pe roșii și castraveți, comparativ cu Cicoceul și acidul 2-cloretilfosonic, la aceleași concentrații, dar efectele nu au fost cele așteptate.

### 2.1.1.8. Concluzii

1. Datorită importanței pe care o prezintă acidul 2-cloretilfosfonic, unul din cei mai utilizați fitohormoni în agricultură, s-au efectuat studii separate privind sinteza esterului 2-cloretilic al acidului 2-cloretilfosfonic (intermediar pentru obținerea acidului liber) prin esterificarea complexului dicloretan-triclorură de fosfor-clorură de aluminiu cu 2-cloretanol și prin izomerizarea tris(2-cloretil)fosfitului.

a. S-au efectuat sinteze privind obținerea complexului dicloretan-triclorură de fosfor-clorură de aluminiu, stabilindu-se condițiile optime pentru obținerea unor randamente mari în complex (98%). Prin analiză elementară s-a stabilit că structura este  $[\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PCl}_3]^+[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ .

b. Complexul obținut s-a esterificat cu 2-cloretanol în vederea obținerii esterului, efectuându-se evaluări privind:

- raportul optim între reactanți;
- timpul de adăugare a alcoolului și de definitivare a reacției;
- temperatura la care se adaugă alcoolul și la care se definitivează reacția;

stabilindu-se condițiile optime:

- raport molar alcool : complex = 5 : 1;
- temperatura la care s-a adăugat alcoolul = 0 - 5 °C;
- timpul de adăugare alcool = 1,5 ore;
- timp de definitivare la 20°C = 1 oră;
- timp de definitivare la 40-45°C = 2,5 ore.

Acest procedeu nu este menționat în literatură privind sinteza fosfonatului.

c. Ca o alternativă de obținere a fosfonatului a fost sintetizat tris(2-cloretil)fosfitul care printr-o izomerizare intramoleculară se transformă în fosfonat. După definitivarea condițiilor optime de sinteză a fosfitului s-au efectuat determinări cinetice privind izomerizarea.

d. Fosfonatul obținut prin cele două procedee s-a supus unui proces de hidroliză în vederea obținerii acidului liber. S-a demonstrat că hidroliza cu apa practic nu are loc, iar în mediu bazic produsul se descompune. Hidroliza în mediu acid s-a efectuat cu acid clorhidric, soluție de

diferite concentrații, urmărindu-se cinetica hidrolizei fosfonatului, funcție de concentrația acidului, raportul molar fosfonat-acid, temperatura de hidroliză.

2. Diclorura acidului 2-cloretilfosfonic a fost obținută din esterul di-2-cloretilic al acidului 2-cloretilfosfonic prin clorurare cu pentaclorură de fosfor. Dacă raportul molar fosfonat/pentaclorură de fosfor este de 1/2,2 la un timp de definitivare de 240 minute randamentul în diclorură este de 87%.

3. Au fost sintetizați alți șapte esteri ai acidului 2-cloretilfosfonic prin esterificarea cu alcoolii alifatici, liniari și ramificați, a complexului dicloretan- triclozură de fosfor-clorură de aluminiu, procedeu neaplicat până acum la sinteza acestor compuși.

a. În cazul esterificării cu metanol s-a urmărit separat influența parametrilor asupra randamentului în fosfonat. Cu toate studiile întreprinse randamentul nu crește peste 50%.

b. La ceilalți alcoolii liniari prin modificarea condițiilor de lucru s-au obținut randamente de 76-83%.

c. La alcoolii ramificați, datorită împiedicărilor sterice, randamentele, de asemenea, nu depășesc 50%.

d. S-a elaborat un procedeu original de determinare cantitativă, prin analiză gaz-cromatografică, a esterilor obținuți.

e. S-au determinat gaz-cromatografic indicii de retenție Kovats .

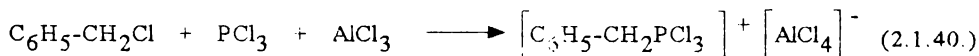
4. Prin cuaternizare cu trimetil respectiv trietilamină și trifenilfosfină a esterului propilic al acidului 2-cloretilfosfonic s-au obținut trei compuși noi, nementionați în literatură, de tip "oniu" cu randamente 78-83%.

## 2.1.2. Sinteza și caracterizarea esterilor acidului benzilfosfonic<sup>346</sup>

Esterii acidului benzilfosfonic și-au găsit o largă întrebuințare în chimia organică, mai ales în reacții Wittig-Horner, când se obțin o serie de derivați etilenici cu o importanță practică deosebită.

### 2.1.2.1. Sinteza complexului clorură de benzil, tricolorură de fosfor, clorură de aluminiu

Așa cum s-a arătat și în capitolul 2.1.1.1. <sup>221,222</sup> prin reacția dintre o clorură de alchil cu tricolorura de fosfor în prezența clorurii de aluminiu se obține un complex de tipul  $[\text{R}\text{PCl}_3]^+[\text{AlCl}_4]^-$ . În cazul clorurii de benzil reacția de bază pentru obținerea complexului este (reacția 2.1.40.):



Modul de lucru a fost următorul :

Într-un balon prevăzut cu agitare, refrigerent de reflux, pâlnie de picurare și termometru se introduce tricolorura de fosfor apoi sub agitare clorura de aluminiu, după care din pâlnia de picurare se adaugă în picături clorura de benzil în așa fel ca temperatura amestecului să se mențină la valoarea dorită. Apoi amestecul se menține la o anumită temperatură un timp dat pentru definitivarea reacției. În timpul adăugării clorurii de benzil temperatura crește, funcție de viteza de adăugare, iar clorura de aluminiu care la început este insolubilă în tricolorura de fosfor se dizolvă în amestecul de reacție. În cazul în care tricolorura de fosfor se ia în exces, după finalizarea complexării, la balon se adaptează un refrigerent descendent și se distilă excesul. Pentru o cât mai bună îndepărtare a excesului distilarea se efectuează sub un vid de 50 mm Hg. Conform<sup>222</sup> în cazul complexării clorurii de benzil cu tricolorura de fosfor și clorura de aluminiu s-a lucrat cu raportul molar clorură de benzil/tricolorură de fosfor/clorură de aluminiu de 0,25/1,1/0,5. În sintezele efectuate s-au încercat mai multe variante, modificându-se atât rapoartele molare clorură de benzil/tricolorură de fosfor/clorură de aluminiu, cât timpii de definitivare a complexării (tabelul 2.1.15.)

Randamentul în complex s-a determinat prin tricolorua de fosfor distilată.

Când se lucrează cu raportul molar de 1/1/1 clorură de benzil/tricolorură de fosfor/clorură de aluminiu, randamentele în complex sunt mici, amestecul de reacție conținând clorură de aluminiu și clorură de benzil nereacționate, pe lângă complex și tricolorură de fosfor în exces.

Cele mai bune rezultate se obțin când se lucrează cu raporul molar tricolorură de fosfor/clorură de aluminiu/clorură de benzil de 1,1/0,5/0,25, când la sinteza C11 randamentul în complex este de 96%.

Tab. 2.1.15. Sinteza complexului clorură de benzil/tricolorură de fosfor/clorură de aluminiu

Sinteza	PCl <sub>3</sub> moli	AlCl <sub>3</sub> moli	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - CH <sub>2</sub> Cl moli	Temp. ad. C.B. °C	Tmp ad. C.B. min	Timp def. la 40°C min	PCl <sub>3</sub> distilat moli	Rand. în complex %
C9 <sup>222</sup>	1,1	0,5	0,25	40	30	15	0,882	87,5
C10 <sup>222</sup>	1,1	0,5	0,25	40	30	30	0,87	92
C11	1,1	0,5	0,25	40	30	45	0,86	96
C12	1	0,5	0,25	40	30	15	0,792	83,2
C13	1	0,5	0,25	40	30	30	0,78	88
C14	1	0,5	0,25	40	30	45	0,77	91
C15	1	0,5	0,5	40	30	15	0,71	29
C16	1	0,5	0,5	40	30	30	0,60	40
C17	1	1	1	40	30	15	0,75	25
C18	1	1	1	40	30	30	0,68	32

C.B.- clorură de benzil;

Complexul obținut conform sintezei C11 a fost menținut sub un vid de 15-20 mm Hg. până la greutate constantă, apoi s-a determinat conținutul în fosfor. S-a găsit valoarea de 5,79% față de valoarea teoretică de 5,83%. În vederea obținerii esterilor acidului benzilfosfonic în toate sintezele s-a lucrat cu raportul molar: tricolorură de fosfor/clorură de aluminiu/clorură de benzil de 1,1/0,5/0,25 și distilarea excesului de tricolorură de fosfor la temperatura de cca. 80°C și un vid de 30-50 mm Hg.

### 2.1.2.2. Obținerea esterilor acidului benzilfosfonic

Pentru a obține esteri din complexul clorură de benzil-triclorură de fosfor-clorură de aluminiu, acesta se tratează cu un alcool conform schemei 2.1.1., complexul fiind diluat în prealabil cu un solvent (clorura de metilen). Clorura de aluminiu se hidrolizează cu apă sau soluție de acid clorhidric 6 n.

Esterificarea s-a realizat cu alcoolii anhidrii de tipul R-OH, în care R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, n-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, ClC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, (CH<sub>3</sub>)CHCH<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C.

Deteminările cantitative s-au făcut gaz cromatografic pe o coloană de sticlă cu lungimea de 3 m și diametrul exterior de 5,8 mm, umplută cu 3% OV-222 pe Gas-Chrom Q 100-120 mesh. S-a folosit metoda standardului extern (tabelul 2.1.15.), temperatura injectorului fiind cu cel puțin 50°C peste temperatura coloanei.

S-au mai utilizat pentru identificare și spectrele IR, care au pus în evidență faptul nu apar modificări semnificative prin varierea lanțului hidrocarbonat al grupării esterice. S-au urmărit benzile care apar la 1150-1250 cm<sup>-1</sup> pentru legătura P=O, 900-110 cm<sup>-1</sup> pentru legătura P-O-C, 750-800 cm<sup>-1</sup> pentru legătura P-C și cele de la 2850-2950 cm<sup>-1</sup> pentru legăturile aromatic-CH<sub>2</sub>, dar care sunt suprapuse cu benzile pentru legăturile C-H și P-CH<sub>2</sub>.

Tab. 2.1.16. Condițiile de lucru pentru analiza gaz cromatografică a esterilor acidului benzilfosfonic

Radicalul esterice	Standard utilizat	Temperatura coloanei °C
CH <sub>3</sub>	Dietil benzilfosfonat	220
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Dietil benzilfosfonat	220
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Dietil benzilfosfonat	220
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Dietil benzilfosfonat	220
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	Tris(2-cloretil)fosfat	220
ClC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Tris(2-cloretil)fosfat	220
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	Dietil benzilfosfonat	220
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	Dietil benzilfosfonat	220

În vederea obținerii esterilor acidului benzilfosfonic, complexul clorură de benzil-triclorură de fosfor-clorură de aluminiu se diluează cu un solvent (în toate cazurile solventul fiind



clorura de metilen), apoi se tratează cu alcoolul respectiv pentru obținerea esterului. După terminarea reacției de esterificare clorura de aluminiu se hidrolizează cu apă (soluție de acid clorhidric 6 n), staturile se separă și se colectează stratul organic, apoi se distilă solventul la temperaturi de până la 100°C la un vid de circa 50 mm Hg., obținându-se un produs brut care se supune analizei.

Condițiile de lucru și randamentele în esteri sunt prezentate în tabelul 2.1.17.

În toate sintezele s-a lucrat cu raportul molar complex/alcool de 1/6, alcoolul adăugându-se în picături în așa fel încât temperatura amestecului să se mențină la 5°C în cazul metanolului și etanolului, de 10°C în cazul n-propanolului, n-butanolului, terț-butanolului și a 2-cloretranolului și de 15°C în cazul n-pentanolului și izobutanolului.

Timpul de definitivare s-au menținut constant la 8 ore pentru toate sintezele efectuate, iar temperatura la care s-a făcut definitivarea a fost între 20°C și temperatura de reflux a solventului ( 43-46°C în vasul de reacție)

Tab. 2.1.17. Condițiile de lucru la obținerea esterilor acidului benzilfosfonic

Sinteza	Alcoolul utilizat	Rap. molar complex/alcool	Temp. ad. alcool °C	Timp definitivare ore	Temperatura de definitivare °C	η %
EB1	CH <sub>3</sub> OH	1/6	5	8	20	76
EB2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1/6	5	8	20	82
EB3	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	1/6	10	8	30	76
EB4	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	1/6	10	8	45	83,2
EB5	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH	1/6	15	8	45	78
EB6	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-CH <sub>2</sub> OH	1/6	15	8	45	48,5
EB7	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-OH	1/6	10	8	30	29
EB8	ClC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	1/6	10	8	30	79,3

La alcoolii inferiori s-a lucrat la temperaturi mai scăzute pentru a defavoriza reacțiile secundare. La n-butanol, n-pentanol și izobutanol s-a lucrat la o temperatură de definitivare mai ridicată, reacțiile secundare fiind mai puțin favorizate, pentru a crește randamentele în fosfonat. Randamentele în fosfonat , în cazul esterilor acidului benzilfosfonic, pentru alcoolii liniari sunt

similare celorale esterilor acidului 2-cloretilfosfonic. În cazul terț-butanolului se obțin randamente scăzute în fosfonat datorită împiedicărilor sterice.

Hidroliza clorurii de aluminiu se poate efectua cu apă sau cu soluție de acid clorhidric 6 n, până la completa dizolvare a compușilor de aluminiu în mediul apos. În cazul utilizării apei apar dificultăți la hidroliză și de aceea se preferă utilizarea soluției de acid clorhidric 6n.

În produsul de reacție pe lângă fosfonații respectivi apar și o serie de compuși secundari (esteri parțiali, acid benzilfosfonic parțial neutralizat ca sare de aluminiu, compuși de descompunere ) și de aceea fosfonații s-au purificat prin distilare sub vid (tabelul 2.1.18.).

S-a lucrat într-o instalație obișnuită de distilare sub vid, cu barbotare de aer care face ca o parte din produs să se degradeze. Vidul maxim realizat cu aparatura disponibilă a fost de 8 mm Hg.

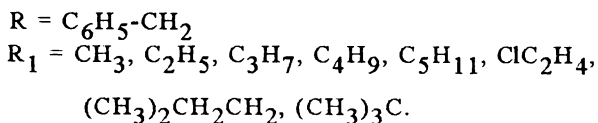
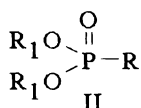
Tab. 2.1.18. Purificarea fosfonaților de benzil

Sinteza	Temp. dist. °C/mm Hg	Temp. dist.din lit. °C/mm Hg	Conc.în fosfonat %
EB1	93-96	-	80,9
EB2	115-117/8	106-108/1 <sup>262</sup>	90
EB3	148-151	-	85,6
EB4	172-175/10	166/4 <sup>263</sup>	92
EB5	191-195/12	-	82
EB6	194-197/10	-	88,3
EB7	183-185/12	-	75
EB8	167-170/14	153-154/1 <sup>263</sup>	87

Datorită faptului că s-a lucrat cu vid cuprins între 8 și 15 mm Hg. comparativ cu 1-4 mm Hg. conform datelor de literatură, și datorită faptului că intervalul de distilare a fost mai mare concentrația în fosfonat în distilat a variat între 75 și 92%, iar randamentele în produs purificat nu au depășit 55-60%.

2.1.2.3. Determinarea indicilor de retenție Kovats și corelarea acestora cu valorile obținute în cazul esterilor acidului 2-cloretilfosfonic

Conform metodologiei de lucru din 2.1.1.6. s-au determinat indicii de retenție și la esterii acidului benzilfosfonic<sup>300</sup> (II).



Valorile obținute pentru compușii analizați sunt prezentate în tabelcie 2.1.19. și figura 2.1.10.

Tab. 2.1.19. Valorile indicilor Kovats pentru esterii acidului benzilfosfonic (U.I.)

Faza staționară	OV-225	OV-17	OV-1
$R_f$ Temp. col. °C	240	200	200
CH <sub>3</sub>	2238	1781	1468
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2272	1859	1559
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	2422	2018	1726
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	2585	2196	1899
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	2766	2373	2081
ClC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2995	2376	1975
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	2463	2083	-
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	2050	1641	-

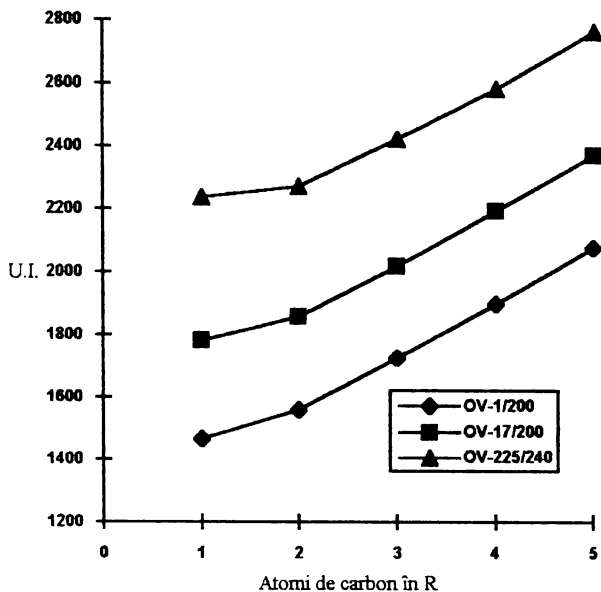


Fig. 2.1.10. Indicii de retenție funcție de numărul atomilor de carbon din R la benzilfosfonați

La esterii acidului 2-cloretil- și benzil - fosfonic s-a studiat și aportul atomului de clor (tabelul 2.1.20.)

Tab. 2.1.20. Aportul atomului de clor la indicii de retenție pentru alchil fosfonați de 2-cloretil și benzil (coloana umplută cu OV-17 la 180°C pentru 2-cloretilfosfonați și 200°C pentru benzilfosfonați)  $(R_1O)_2P(O)R$

$R_1$	R	I <sub>U</sub>	$\Delta I$	$\Delta I_{Cl \text{ mediu}}$
$C_2H_5$	$C_2H_5$	1246		
$C_2H_5$	$C_2H_4Cl$	1492	246	
n- $C_3H_7$	$C_2H_5$	1420		R- 241+ 6
n- $C_3H_7$	$C_2H_4Cl$	1656	236	
$C_2H_5$	$C_2H_4Cl$	1492		
$C_2H_4Cl$	$C_2H_4Cl$	2038	546:2	$R_1-273$
$C_2H_5$	$C_6H_5CH_2$	1859		
$C_2H_4Cl$	$C_6H_5CH_2$	2083	517:2	$R_1-258$

În funcție de fazele staționare folosite aportul atomului de clor a fost următorul (tabelul 2.1.21.)

Tab. 2.1.21. Aportul atomului de clor al radicalului esteric din 2-cloretilfosfonat de bis(2-cloretil) (2CEF) și benzilfosfonat de bis(2-cloretil) (BF)

Umplutura	OV-225		OV-17			OV-1		
	Temp. °C	220	240	160	180	200	160	200
Fosfonat/ ΔI								
2CEF	400	415	271	273	-	217	216	
BF	-	361	-	-	258	-	208	

La 2-cloretilfosfonatul de bis(2-cloretil) aportul clorului din gruparea esterică scade de la 400 U.I. pe coloana OV-225 la 216 U.I. pe coloana OV-1, iar la benzilfosfonatul de bis(2-cloretil) de la 361 U.I. la 208 U.I. Se remarcă faptul că temperatura nu influențează prea mult aportul clorului la indicii de retenție. În cazul 2-cloretilfosfonatului de bis(2-cloretil) pe lângă aportul atomului de clor din gruparea esterică se suprapune și aportul atomului de clor din gruparea fosfonică (242 U.I.).

Investigarea diesterilor terț-butilic și izobutilic ai acidului benzilfosfonic arată că lanțul ramificat cu același număr de atomi de carbon ca și cel normal aduce un aport mai mic, valoarea indicelui scăzând o dată cu creșterea ramificării

#### 2.1.2.4. Concluzii

1. Folosind același procedeu ca în cazul esterilor acidului 2-cloretilfosfonic au fost sintetizați opt esteri ai acidului benzilfosfonic.

a. S-au stabilit condițiile optime de sinteză a complexului clorură de benzil:triclорură de fosfor:clorură de aluminiu. În cazul în care se lucrează cu un raport molar clorură de benzil:triclорură de fosfor:clorură de aluminiu de 0,25:0,5:1,1, conform sintezei C11 din tabelul 2.1.15., se obțin randamente în complex de 96%, raportat la triclорura de fosfor distilată.

b. Prin esterificare cu alcooli alifatici a complexului obținut s-au sintetizat 8 esteri ai acidului benzilfosfonic. Randamentele cele mai bune se obțin în cazul esterificării cu butanol (tabelul 2.1.17.)

c. Fosfonații obținuți au fost purificați prin distilare sub vid, concentrația în fosfonat fiind de 75-92% iar randamentul în produs purificat nedepășind 56%.

2. S-a elaborat un procedeu original de determinare cantitativă a esterilor obținuți.

3. S-au determinat gaz-cromatografic indicii de retenție Kovats, făcându-se o serie de corelații cu indicii Kovats ai esterilor acidului 2-cloretilfosfonic.

4. La esterii acizilor 2-cloretil- respectiv benzil- fosfonic s-a studiat și aportul atomului de clor. La 2-clorfosfonatul de bis(2-cloretil) aportul clorului din gruparea esterică scade de la 400 UI pe coloana OV-225 la 216 UI pe coloana OV-1, iar la benzilfosfonatul de bis(2-cloretil) de la 361 UI la 208 UI.

### 2.1.3. Polimeri funcționalizați cu grupări fosfonice

O preocupare de prim ordin în chimia polimerilor a devenit, în ultimi 10-15 ani, investigarea reactivității compușilor macromoleculari de sinteză în calitate de suporturi catalitice pentru grefarea catalizatorilor omogeni sau de tip enzimatic, precum și în sinteza organică în domeniul reacțiilor suportate, al grupelor de protecție de tip polimer și al sintezelor de peptide, oligozaharide și nucleotide<sup>264,265</sup>.

Prin fosforilarea compușilor macromoleculari se obține o îmbunătățire a calității, în special în domeniul termostabilității și neinflamabilității produselor. De asemenea produsele obținute capătă proprietăți de polielectrolit, prezentând capacitate de schimb selectiv pentru cationi, adesea însoțită de proprietăți complexante<sup>266,267</sup>.

#### 2.1.3.1. Caracterizarea polimerului sursă

În cercetările efectuate a fost utilizat ca material sursă o rășină sintetică de tipul copolimerilor reticulați, deci insolubilă și cu structură tridimensională, a stirenului cu divinilbenzenul (8%) funcționalizat în prealabil prin clorometilare (16,55%), de tip "gel".

### 2.1.3.1.1. Spectrele I.R. la polimerii tip "gel" utilizați

Principalele benzi ale copolimerilor stiren-divinilbenzen clormetilați sunt prezentate în tabelul 2.1.22.

Tab. 2.1.22. Benzile IR caracteristice polimerilor de tip "gel" S-DVB (până la 10% DVB)

Gruparea	Banda $\text{cm}^{-1}$	Intensitate	Atribuire	Observații
-CH <sub>2</sub> -Cl	1430	m	d CH <sub>2</sub> Cl	De mare utilitate în controlul gradului de funcționalizare
	1260	i	n CH <sub>2</sub> Cl	
	675	i,m	n C-Cl	Fără valoare analitică
-CH <sub>2</sub> -	2920	i	n CH <sub>2</sub>	Parțial suprapusă pe g SK aromatic
	2850	m	n CH <sub>2</sub>	
	1460	m	d CH <sub>2</sub>	
	720	s	$\sigma$	
CH aromatic	3000-3100	m,s	n CH	3 benzi benzi de suprapunere pentru nucleele monosubstituie cu nuclee p- substituie
	1000-1300	m,s	d CH	
SK aromatic	1610	m	SK	Nuclee p-disubstituie Suprapuneri
	1510-1490	m,i	SK	
	820	i	SK=n ciclu	
	550-560	m	-//-	

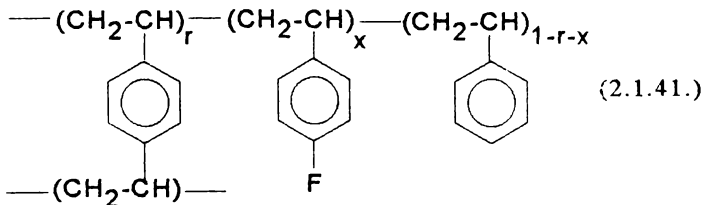
Datorită complexității structurale a rășinii utilizate spectrele IR prezintă un aspect caracteristic, rezultat prin suprapunerea benzilor nucleelor aromatice monosubstituie (unități stirenice) cu cele ale nucleelor disubstituie în poziția 1-4 ( unități stirenice clormetilate și unități divinilbenzenice). Benzile grupării funcționale clormetil sunt net evidențiate în spectrul IR și

neafectate de benzile de schelet aromatic, fapt de mare importanță în vederea controlului gradului de funcționalizare a copolimerilor stiren-divinil benzenici (S-DVB) clormetilați.

În spectrele IR ale copolimerilor clormetilați nu se evidențiază benzile de absorbție caracteristice legăturilor vinilice monosubstituite, ceea ce indică o consumare integrală a monomerului bifuncțional în formarea rețelei reticulate. A doua legătură a divinil benzenului este consumată integral în formarea rețelei reticulate, fapt explicabil pe baza chimismului reacției de copolimerizare <sup>268</sup>. În condițiile unui conținut redus de monomer bifuncțional și ținând cont de reactivitatea mai mare a acestuia, divinil benzenul se consumă, practic total, în stadiile inițiale ale reacției de copolimerizare, cu formare de noduli reticulați, anterior etapei de gelificare.

### 2.1.3.1.2. Determinarea gradului de funcționalizare a copolimerilor S-DVB funcționalizați

Admițând o formulă de tipul 2.1.41. a unității structurale repetitive din structura copolimerilor :



unde:

$r$  = fracțiunea de unități reticulate;

$x$  = fracțiunea de unități funcționalizate;

$M_{\text{DVB}}$  = masa molară a unităților divinil benzenice;

$M_{\text{SF}}$  = masa molară a unităților stirenice funcționalizate;

$M_{\text{S}}$  = masa molară a unităților stirenice;

$A_{\text{E}}$  = masa atomică a elementului caracteristic din grupa funcțională F.

masa molară medie a polimerului este dată de formula 2.1.41. :

$$M_m = r \cdot M_{\text{DVB}} + x \cdot M_{\text{SF}} + (1-r-x) \cdot M_{\text{S}} \quad (2.1.42.)$$

Pentru determinarea gradului de funcționalizare a polimerului și modelarea statistică a unității repetitive a fost necesară dozarea unui element chimic E din gruparea funcțională F de modificat chimic. Exprimând procentul de element E ca :



$$\%E = \frac{x \cdot A_E}{M_m} \times 100 \quad (2.1.43.)$$

se explicitază fracțiunea de unități stirenice funcționalizate (2.1.44.):

$$x = \frac{\%E(1-r) \cdot M_S + r \cdot M_{DVB}}{100 \cdot A_E + \%E(M_{SF} - M_S)} \quad (2.1.44.)$$

Gradul de funcționalizare, exprimat în moli de grupare funcțională sau moli element E pe gram de polimer se poate calcula cu formula 2.1.45. :

$$G_F = \frac{x}{M_m} \text{ moli grupare F(E) / gram copolimer} \quad (2.1.45.)$$

sau cu formula 2.1.46. :

$$G_F = \frac{\%E}{100 A_E} \text{ moli grupare F(E) / gram copolimer} \quad (2.1.46.)$$

Ținând seama că în cazul copolimerilor reticulați clormetilați :

$$\begin{aligned} M_{DVB} &= 130 \\ M_{SF} &= 152,46 \\ M_S &= 104 \\ A_E = A_{Cl} &= 35,46 \end{aligned}$$

fracțiunea de unități stirenice clormetilate se calculează cu relația 2.1.47. :

$$x = \frac{\%Cl ( 1004 + 26 \cdot r )}{3546 - 48,46 \cdot \%Cl} \quad (2.1.47.)$$

Copolimerul stiren-divinil benzen clormetilat utilizat în sinteze conține :

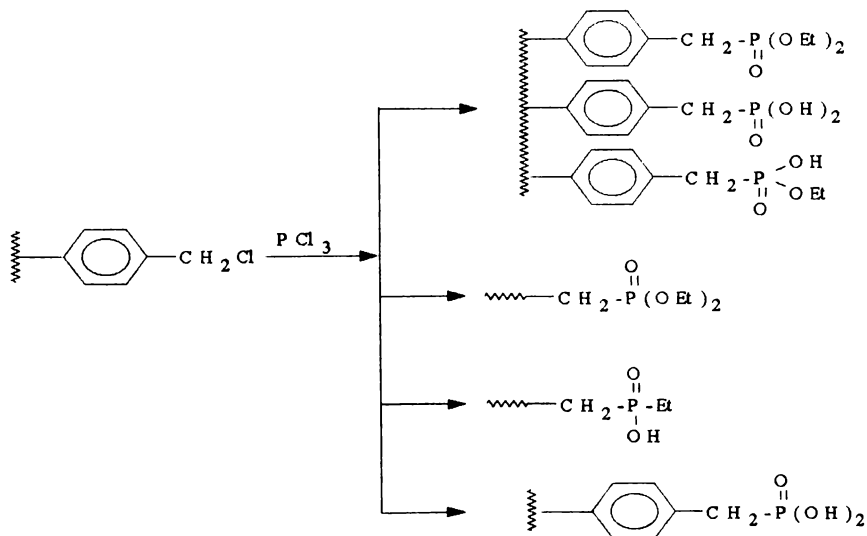
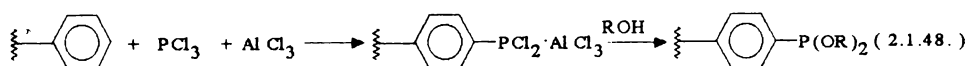
$$\begin{aligned} &8\% \text{ Divinil benzen;} \\ &16,55\% \text{ Clor.} \end{aligned}$$

Pentru acest polimer caracteristicile sunt :

$$\begin{aligned} x &= 0,6398; \\ r &= 0,08; \\ 1-x-r &= 0,28; \\ G_F &= 4,66 \text{ mmoli Cl / gram polimer;} \\ M_m &= 137,094. \end{aligned}$$

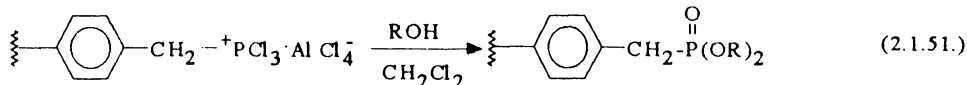
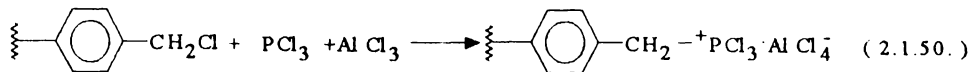
### 2.1.3.2. Funcționalizarea cu grupări fosfonice a copolimerilor S-DVB clormetilați

Pentru fosforilare s-a folosit un copolimer stiren-divinil benzen clormetilat preparat la Institutul de Chimie Macromoleculară "P.Poni" Iași cu un conținut de 16,55% Cl și reticulat cu 8% divinilbenzen. Alexandros și colaboratorii<sup>269</sup> obțin polymer fosforilat conform schemei 2.1.2., utilizând metoda Kinnear-Perren-Clay<sup>221,222</sup> pentru obținerea unor rășini cu grupări OH libere, utilizate ca schimbători de ioni. În<sup>269</sup> se arată că raportul molar  $AlCl_3$ : grupări  $CH_2Cl$  este critic în desfășurarea reacției, putând duce la complexări și pe grupările stirenice neclormetilate (reacția 2.1.48) și a reticulării prin grupele stirenice sau divinilbenzenice (2.1.49):



Schema 2.1.2. Obținerea unor polimeri fosforilați

În sintezele efectuate s-a urmărit obținerea doar a esterilor fosfonici, fără a greșa pe polimer grupări P-OH sau P-(OH)(OR). Reacțiile principale ale procesului sunt (reacțiile 2.1.50.-2.1.51.):



În efectuarea sintezelor modul de lucru a fost următorul<sup>269</sup>:

Copolimerul stiren-divinil benzen clorometilat se agită cu un exces de trichlorură de fosfor circa o oră pentru gonflare, după care se adaugă clorura de aluminiu pentru complexare. Rășina complexată se filtrează pentru îndepărtarea excesului de trichlorură de fosfor, apoi se spală cu un solvent (benzen sau clorură de metilen). Complexul obținut se diluează cu clorură de metilen pentru ușurarea agitării și apoi se dozează alcoolul în așa fel încât temperatura amestecului să se păstreze la valoarea dorită. Pentru definitivarea reacției amestecul se menține sub agitare un timp dat la o anumită temperatură. Clorura de aluminiu se îndepărtează prin spălări repetate cu apă, soluție de acid clorhidric 2 n și din nou apă până la completa absență a ionilor de clor. Determinarea conținutului de fosfor în polimer s-a făcut prin analiză elementară. S-a urmărit de asemenea și aciditatea totală.

În tabelul 2.1.23. și 2.1.24 sunt prezentate condițiile de lucru, alcoolii utilizați și rezultatele obținute.

Tab. 2.1.23. Condițiile de lucru la grefarea unor grupări fosfonice pe polimeri S-DVB clorometilați

Sinteza	-CH <sub>2</sub> Cl moli	PCl <sub>3</sub> moli	AlCl <sub>3</sub> moli	Temp. complex. °C	Alcool utilizat	Raport PS:Alc.	Temp. est. °C	Timp def. ore/°C
PF1/1	1	10	1,4	70	CH <sub>3</sub> OH	1:6	10	5/10
PF1/2	1	10	1,3	60	CH <sub>3</sub> OH	1:6	5	5/5
PF1/3	1	10	1,2	40	CH <sub>3</sub> OH	1:6	0	8/0
PF2/1	1	10	1,2	70	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1:6	0	8/10
PF2/2	1	10	1,2	40	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1:6	0	10/10
PF3	1	10	1,2	40	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	1:6	0	10/15
PF4	1	10	1,2	40	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	1:6	0	12/15
PF5	1	10	1,2	40	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH	1:6	0	12/15
PF6	1	10	1,2	40	ClC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	1:6	0	10/10

În cazul polimerilor reacția de fosforilare necesită un timp mai mare de reacție deoarece acest proces se desfășoară într-un mediu neomogen și reactantul ajunge mai dificil la centrul de reacție, dar se obțin produși de reacție mai puri, dacă sunt alese bine condițiile de lucru.

Prin utilizarea unui exces mare de tricolorură de fosfor se asigură în faza de complexare funcționalizarea atât a grupărilor clorometil de pe suprafața polimerului cât și a aceloră din interiorul perlelor, datorită capacității mari de gonflare a tricolorurii de fosfor. Folosirea unui raport de 1:6 grupări clorometil:alcool asigură o esterificare aproape completă.

Temperaturile la care s-a efectuat esterificarea și definitivarea reacției s-au ales în așa fel încât să se evite reacțiile secundare de formare a unor grupări acide pe polimer.

Tab. 2.1.24. Caracteristicile polimerilor grefați cu grupări fosfonice obținuți

Sinteza	Fosfor găsit %	Fosfor calculat %	$M_m$ teoretică	G <sub>F</sub> găsit mmoli/g	G <sub>F</sub> teoretic mmoli/g
PF1/1	11,73	10,77	184,13	3,783	3,475
PF1/2	11,01	10,77	184,13	3,551	3,475
PF1/3	10,92	10,77	184,13	3,522	3,475
PF2/1	12,7	9,81	202,08	4,096	3,167
PF2/2	9,65	9,81	202,08	3,112	3,167
PF3	8,73	9,01	220	2,816	2,909
PF4	7,96	8,34	237,92	2,567	2,689
PF5	7,20	7,75	255,84	2,322	2,501
PF6	7,83	8,06	246,24	2,525	2,599

În cazul sintezelor PF1/1 și PF2/1 când complexarea se efectuează la 70°C conținutul în fosfor este mai mare decât cel teoretic deoarece, pe lângă funcționalizarea cu grupări fosfonice pe grupările clorometil, are loc și o funcționalizare pe grupările stirenice, în aceste cazuri obținându-se un polimer funcționalizat atât cu grupări fosfonice cât și cu esteri fosfoniți.

În general în toate sintezele efectuat indicii de aciditate sunt mici (3-6 mg KOH/g) datorită faptului că în toate sintezele s-a lucrat la temperaturi scăzute în faza de esterificare și definitivare (0-15°C).

### 2.1.3.3. Concluzii

1. În sintezele privind funcționalizarea unor polimeri cu grupări fosfonice s-a urmărit obținerea unor compuși care să conțină numai grupări ester fosfonice.

a. S-a utilizat la complexare procedeul Kinnear-Perren-Clay, când dacă complexarea se efectuează la temperaturi mai ridicate, pe lângă funcționalizarea cu grupări fosfonice pe grupele clorometil, are loc și o funcționalizare pe grupările stirenice, obținându-se un polimer funcționalizat atât cu grupe fosfonice cât și cu esteri fosfoniți.

b. Reacția de fosforilare necesită un timp mai mare de reacție deoarece acest proces se desfășoară într-un mediu neomogen și reactantul ajunge mai dificil la centrul de reacție, dar se obțin produși de reacție mai puri, dacă sunt alese bine condițiile de lucru.

c. Prin utilizarea unui exces mare de tricolorură de fosfor se asigură în faza de complexare funcționalizarea atât a grupărilor clorometil de pe suprafața polimerului cât și a aceloră din interiorul perlelor, datorită capacității mari de gonflare a tricolorurii de fosfor.

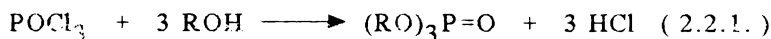
2. S-au obținut 6 polimeri funcționalizați cu grupări ester-fosfonice cu grade de funcționalizare ridicate.

## 2.2. REACȚII ÎN CATALIZĂ PRIN TRANSFER INTERFAZIC LA COMPUȘI CU FOSFOR

### 2.2.1. Fosforilarea alcoolilor și fenolilor<sup>347,350</sup>

Reacția halogenurilor acidului fosforic cu compuși hidroxicici constituie o metodă larg aplicată pentru obținerea esterilor respectivi<sup>270</sup>. Ea se realizează prin intermediul alcoolaților sau fenolaților, a alcoolilor sau fenolilor, în prezența bazelor organice sau chiar în absența acestora.

Metoda uzuală de obținere a fosfaților terțiari simetrici este reacția dintre oxiclorigura de fosfor cu un alcool sau fenol (reacția 2.2.1.).



Deși această metodă este cunoscută de mult timp, dificultățile întâmpinate în obținerea unor randamente acceptabile, au făcut ca ea să fie parțial abandonată. În cazul alcoolilor alifatici aceste dificultăți proveneau de la formarea de cloruri de alchil prin scindarea fosfatului de trialchil și a intermediarilor de către acidul clorhidric degajat din reacție. Un alt inconvenient este degajarea acidului clorhidric care este coroziv și necesită aparatură specială.

Dacă în reacțiile de tipul celei discutate se pleacă de la esteri fosformono- și fosfordi-halogenurați atunci devine posibilă obținerea esterilor micști.

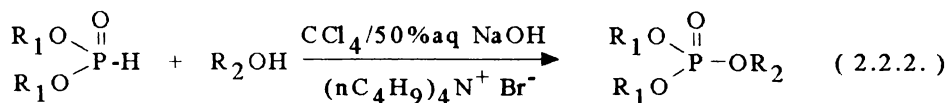
Pentru obținerea unor esteri fosfați micști Steinberg<sup>271</sup>, apoi Kenner și Williams<sup>272</sup> propun sistemul dialchilfosfit/tetraclorură de carbon/trietilamină și alcool. La acest sistem sunt câteva dezavantaje majore:

- utilizarea unui echivalent molar de amină pentru asigurarea unui randament acceptabil în fosfat;
- toți produșii de reacție sunt inevitabil impurificați cu clorhidrat de trietilamină;
- timpi de reacție lungi (12 ore) și uneori temperaturi ridicate;
- randamente moderate în fosfați și de puritate scăzută.

De aceea în studiile efectuate s-a utilizat cataliza prin transfer interfazic în vederea obținerii unor fosfați, atât în sistemul lichid-lichid cât și în sistemul lichid-solid.

### 2.2.1.1. Fosforilarea alcoolilor<sup>273</sup> și fenolilor în sistemul lichid-lichid

Zwierzak<sup>70</sup> arată că reacția alcoolilor alifatici primari și fenolilor cu dialchilfosfiți se poate desfășura în sistemul bifazic lichid - tetraclorură de carbon/hidroxid de sodiu 50% soluție apoasă, în prezența unui catalizator de transfer de fază (reacția 2.2.2.).



Sintezele s-au efectuat la temperatura camerei, folosind dialchilfosfitul în exces (25%) și o soluție de hidroxid de sodiu de concentrație 50%. Scăzând concentrația soluției de hidroxid de sodiu apar o serie de reacții secundare care duc la dialchilfosfați sau tetraalchilpirofosfați. Sintezele efectuate de Zwierzak s-au limitat la câțiva alcooli care s-au combinat cu dietil și di n-butil fosfitul.

În studiile efectuate s-a lucrat cu dietil, di n-propil și di n-butil fosfiți iar ca și componentă hidroxilică s-au utilizat alcoolii: metilic, etilic, n-propilic, n-butilic, n-pentilic, n-hexilic, n-heptilic, n-octilic, 2-cloretilic, izopropilic, izobutilic, izoamilic, alilic, benzilic și ciclohexilic; și fenolii: fenolul, α-naftolul și β-naftolul. Examinarea datelor de literatură legate de reacțiile de substituție nucleofilă ale ionilor alcoxid și fenoxid în reacțiile de cataliză prin transfer interfazic permit următoarele observații:

a) Pentru obținerea unor randamente ridicate este necesară o soluție de hidroxid de sodiu de concentrație 50%;

b) Dialchilfosfitul se ia în exces datorită reacțiilor secundare de dezalchilare în mediu apos;

c) Este importantă ordinea de adăugare a reactanților;

d) Utilizarea unor dialchilfosfiți cu radical alchilic lung sau voluminos, de exemplu dibenzilfosfitul, este posibilă dar fosfatul rezultat, în toate cazurile, este contaminat cu cantități mari de alcool provenit din dezalchilarea parțială a fosfitului în mediul alcalin, iar purificarea lor ulterioară este laborioasă;

e) Solventul joacă un rol foarte important în desfășurarea reacției.

Procedura de lucru a fost :

Pentru alcooli:

O soluție de dialchilfosfit (0,25 moli) în tetraclorură de carbon (60 ml) s-a adăugat în picături și sub agitare puternică și răcire la un amestec de alcool (0,2 moli), soluție de hidroxid de sodiu 50% (60 ml), tetraclorură de carbon (120 ml) și un catalizator de transfer de fază. Agitarea a fost apoi continuată la o anumită temperatură pentru definitivarea reacției. Amestecul se diluează apoi cu clorură de metilen (tetraclorură de carbon) și se filtrează pentru îndepărtarea precipitatului eventual format. Se separă straturile, iar stratul organic se spală cu o soluție de acid clorhidric 2% (25 ml), apă (2x25 ml), se usucă pe sulfat de sodiu anhidru iar solvenții se distilă sub vid.

Pentru fenoli:

La adăugarea fenolilor în soluția de hidroxid de sodiu se formează fenolați cu degajare de căldură și de aceea amestecul trebuie răcit înainte de adăugarea fosfitului. În rest, procedura este similară celei de la alcooli.

Produsele rezultate au fost analizate prin spectroscopie IR și gaz-cromatografic. În cazul spectrelor IR o măsură a desfășurării reacției a fost dispariția benzii de la 3390-2400  $\text{cm}^{-1}$  pentru vibrația legăturii P-H și apariția unor vibrații de alungire pentru legăturile P-O-C la 1060-950  $\text{cm}^{-1}$  pentru vibrațiile P-O(C) și la 1200-1098  $\text{cm}^{-1}$  pentru vibrațiile (P)-O-C în cazul alcoolilor și la 990-850  $\text{cm}^{-1}$  pentru vibrațiile P-O(C) și la 1242-1110  $\text{cm}^{-1}$  pentru vibrațiile (P)-O-C în cazul fenolilor.

Apar diferențieri între alcoolii primari și secundari. În cazul legăturii P-O-CH<sub>3</sub> banda caracteristică este la 1060-1015  $\text{cm}^{-1}$ , în cazul legăturii P-O-CH<sub>2</sub>- banda caracteristică este la 1042-987  $\text{cm}^{-1}$  iar pentru legătura P-O-CH= este la 1018-950  $\text{cm}^{-1}$ .

Datorită faptului că și în fosfitul inițial există legături P-O-C și că la derivații alchilici modificarea radicalului introdus aduce puține modificări în spectrele IR, benzile sunt greu de atribuit pentru fiecare compus în parte și de aceea spectrele IR dau numai o măsură calitativă a desfășurării reacției putând indica consumarea dialchilfosfitului și apariția fosfatului. În cazul fenolilor spectrele IR au o mai mare utilitate datorită apariției benzilor caracteristice ciclurilor benzenice.

Determinările cantitative la fosfați sintetizați s-au făcut gaz-cromatografic pe o coloană de sticlă cu lungimea de 3 m și diametrul exterior de 5,8 mm. S-a folosit metoda standardului extern, utilizând ca etaloane fosfonați și fosfați de puritate înaltă (tabelele 2.2.1.-2.2.3.)



Tabelul 2.2.1. Condițiile de lucru pentru analiza gaz-cromatografică a di n-butilfosfaților de alchil

Radicalul	Temperatura coloanei °C	Standard utilizat
Metil	210	Tributilfosfat
Etil	210	Tributilfosfat
n-Propil	210	Tributilfosfat
n-Butil	210	Tributilfosfat
n-Pentil	210	Tributilfosfat
Ciclohexil	240	Benzilfosfonat de dietil
Benzil	240	Benzilfosfonat de dietil

Tabelul 2.2.2. Condițiile de lucru la analiza gaz-cromatografică a dietilfosfaților de alchil (aril)

Radicalul	Temperatura coloanei °C	Standard utilizat
Metil	180	Trietilfosfat
Etil	180	Trietilfosfat
n-Propil	180	Trietilfosfat
n-Butil	180	Trietilfosfat
n-Pentil	220	Tributilfosfat
n-Hexil	220	Tributilfosfat
n-Heptil	220	Tributilfosfat
n-Octil	220	Tributilfosfat
2-cloretil	210	Benzilfosfonat de dietil
Ciclohexil	220	Tributilfosfat
Benzil	240	Benzilfosfonat de dietil
Izopropil	180	Trietilfosfat
Izobutil	180	Trietilfosfat
Izopentil	180	Trietilfosfat
Alil	180	Trietilfosfat
Fenil	200	Benzilfosfonat de dietil
$\alpha$ -naftil	240	Tris (2-etilhexil)fosfat
$\beta$ -naftil	240	Tris (2-etilhexil)fosfat

Tabelul 2.2.3. Condițiile de lucru la analiza gaz-cromatografică a di n-propilfosfaților de alchil

Radicalul	Temp. colanei °C	Standard utilizat
Metil	180	Trietilfosfat
Etil	180	Trietilfosfat
n-Propil	180	Trietilfosfat
n-Butil	200	Tributilfosfat
n-Pentil	200	Tributilfosfat
n-Hexil	200	Tributilfosfat
n-Heptil	200	Tributilfosfat
n-Octil	200	Tributilfosfat

Conform procedurii generale de lucru prezentate, s-au efectuat sinteze cu diferiți alcooli, la diferite condiții de lucru în vederea obținerii fosfaților respectivi (tabelele 2.2.4-2.2.6.)

Tabelul 2.2.4. Rezultate experimentale privind sinteza unor fosfați pornind de la dietilfosfit (DEF) (catalizator-bromură de tetrabutilamoniu 5 mol %)

Sinteza	Alcoolul utilizat	Temp. ad. DEF °C	Temp. def. °C	Timp def. ore	Rand. fosfat %	Rand. literaură %	T <sub>f</sub> literatură °C/mm Hg	T <sub>f</sub> °C/mm Hg
0	1	2	3	4	5	6	7	8
DEFM 1/1	Metanol	20	25	3	56	-	100/20*	109/30
DEFM 1/2	-/-	15	15	3	60,2	-	-/-	-/-
DEFM 1/3	Metanol	10	15	3	72,1	-	100,2/20	109/30
DEFE 1/1	Etanol	20	25	3	52,4	-	116/30*	123/40
DEFE 1/2	-/-	10	15	3	68,9	-	-/-	-/-

Continuare Tabelul 2.2.4.

0	1	2	3	4	5	6	7	8
DEFP	n-Propanol	10	15	3	70,5	67**	50/0,2**	116/35
DEFIP	i-propanol	10	15	3	31,1	37**	91/1*	129/30
DEFB	n-Butanol	10	15	3	75,1	71**	123/15	138/25
DEFIB	i-butanol	10	15	3	58,2	56	53- 54/0,2**	166/30
DEFPn	n-Pentanol	10	15	3	69,1	-	-	150/25
DEFH	n-Hexanol	10	15	3	41,3	-	-	162/25
DEFHP	n-Heptanol	10	15	3	40,4	-	-	173/26
DEFO	n-Octanol	10	15	3	40	-	-	179/25
DEFIPn	i-pentanol	10	15	3	52,3	-	-	156/25
DEFCE	2-cloretanol	10	15	3	42,5	-	144-5/18*	156/30
DEFA	Alil Alcool	10	15	3	58,3	-	-	110/5
DEFCH	Ciclo- hexanol	10	15	3	23,82	-	-	137/15
DEFBz	Alcool benzilic	10	15	3	82	89**	101- 3/0,2**	162/20
DEFF	Fenol	10	15	3	65,6	50**	86- 7/0,3**	157/25
DEF $\alpha$ N	$\alpha$ -nafiol	10	15	3	41,9	-	-	183/25
DEF $\beta$ N	$\beta$ -nafiol	10	15	3	48,15	-	-	184/25

\* = 70 \*\* = 274

La sintezele efectuate literatura <sup>70</sup> menționează faptul că definitivarea reacțiilor se face la temperatura de 20-25°C și de aceea pentru reacțiile metanolului și etanolului cu dietilfosfitul le-am efectuat la diferite temperaturi, respectiv la 15 și 25°C. Dacă temperatura de definitivare scade de la 25°C la 15°C randamentele în fosfat cresc de la 56% la 60,17% în cazul metanolului și de la 52,35% la 68,92% în cazul etanolului. Reducerea temperaturii de definitivare sub 15°C ar mări mult timpul de definitivare ceea ce ar face ca randamentele să scadă atât prin dezalchilarea fosfinului cât și a fosfatului în contact cu faza apoasă alcalină. De aceea s-a adoptat ca temperatură de definitivare a reacțiilor temperatura de 15°C. Timpul de definitivare la determinările preliminare a fost de 3 ore. În condițiile prezentate se obțin rezultate similare sau chiar mai bune celor menționate în literatura <sup>70</sup>. Dintr-un fapt că purificarea produselor s-a făcut la temperaturi mai ridicate decât cele menționate în literatură randamentele în produse purificate au fost de 50-60%. În cazul acizilor inferiori care sunt solubili în apă, și a fenolilor care rămân sub formă de sare de sodiu solvate în soluția apoasă, fosfați obținuți au o puritate mai ridicată (determinată gravimetric).

Tabelul 2.2.5. Rezultate experimentale privind sinteza unor fosfați pornind de la di n-propilfosfit(DPF)

(catalizator-bromură de tetrabutilamoniu)

Sinteza	Alcoolul utilizat	Temp. ad. DPF, °C	Temp.def. °C	Timp def. ore	Rand. fosfat η %
DPFM	Metanol	10	15	3	63
DPFE	Etanol	10	15	3	71
DPFP	n-Propanol	10	15	3	70
DPFB	n-Butanol	10	15	3	73,5
DPFPn	n-Pentanol	10	15	3	73
DPFH	n-Hexanol	10	15	3	54,6
DPFHp	n-Heptanol	10	15	3	55
DPFO	n-Octanol	10	15	3	52,4

Tabelul 2.2.6. Rezultate experimentale privind sinteza unor fosfați pornind de la di n-butilfosfit

(DBF) (catalizator-bromură de terabutilamoniu)

Sinteza	Alcoolul utilizat	Temp. ad.DBF °C	Temp. def. °C	Timp def. ore	Rand. fosfat %	Rand. literat. %	T <sub>f</sub> literatură °C/mm Hg.	T <sub>f</sub> °C/mm Hg
DBFM	Metanol	10	15	3	65,1	-	-	95/10
DBFE	Etanol	10	15	3	72,3	71*	60-1/0,1*	103/15
DBFP	n-Propanol	10	15	3	68,2	-	-	121/20
DBFB	n-Butanol	10	15	3	71,6	-	180-3/25**	190/30
DBFPn	n-Pentanol	10	15	3	78,2	-	-	186/15
DBFC H	Ciclohexanol	10	15	3	30,2	-	-	178/10
DBFBz	Alcool benzilic	10	15	3	88,3	95*	115-18/0,2*	159/12

\*=70, \*\*=262

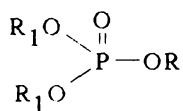
Și la esterii obținuți din dipropilfosfit și dibutilfosfit s-a lucrat în condiții similare celor obținuți din dietilfosfit.

Se obțin randamente în fosfat de 30-16% în cazul utilizării ciclohexanolului și de 65,13-88,3 pentru ceilalți alcooli utilizați.

La o parte din fosfații sintetizați s-au efectuat și spectrele RMN  $^{31}\text{P}$  utilizând un spectrometru VARIAN GEMINI de 300 MHz. cu etalon  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85%.

Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 2.2.6. bis.

Tabelul 2.2.6. bis. Valorile deplasărilor  $\delta$  (ppm) a unor fosfați sintetizați, comparativ cu valorile din literatură



Nr. crt.	R <sub>1</sub>	R	$\delta$ (ppm) literatură	$\delta$ (ppm) determinat
1	Etil	Etil	0,9**	1,0
2		n-Propil	1,0*	1,2
3		n-Butil	1,0*	1,1
4		n-Pentil		0,9
5		Benzil	1,4**	1,3
6	n-Propil	Etil		1,0
7		n-Propil	0,8**	0,8
8	n-Butil	Etil	0,7*	0,8
9		n-Propil		0,6
10		n-Butil	0,6**	1,0
11		Benzil	0,7*	0,8

\*= 70

\*\*= 343

După cum se remarcă din tabel valorile obținute sunt similare cu valorile din literatură.

La reacțiile în cataliză prin transfer interfazic intervin o serie de factori care influențează desfășurarea proceselor ca:

- viteza de agitare;
- catalizatorul utilizat;
- timpul de menținere a fazelor în contact;
- transferul de masă a reactanților dintr-o fază în alta;
- forma vasului în care se desfășoară reacția, etc.

Viteza de agitare a fost unul din factorii studiați deoarece ea influențează într-o mare măsură procesele de transfer de masă și viteza de reacție, deci implicit randamentul în produs. După cum se cunoaște<sup>1</sup>, reacțiile în cataliză prin transfer interfazic se desfășoară prin contactul dintre două faze nemiscibile, când reactantul este transferat dintr-o fază în alta de către un catalizator de transfer de fază, care apoi reacționează cu substratul.

Cu cât contactul dintre cele două faze este mai intim cu atât viteza de reacție crește și de aceea la unele din sintezele efectuate s-a studiat influența vitezei de agitare asupra randamentului.

Determinările s-au efectuat într-un vas de sticlă cu trei găuri de 250 cm<sup>3</sup> cu un agitator din teflon de formă semirotundă cu diametrul de 20 mm, instalație care s-a utilizat la toate sintezele efectuate ( figura 2.2.1).

Chiar în cazul în care amestecul nu se agită reacția se desfășoară, dar cu viteză foarte mică, obținându-se randamente în fosfat de 8-31%. Cu cât viteza de agitare crește, randamentele în fosfați cresc până ating o valoare maximă, după care ele scad cu creșterea vitezei acesteia.

Viteza de agitare optimă la care se ating randamente maxime în fosfați, în condițiile prezentate, la sintezele efectuate a fost de 700-800 rotații/ minut.

Pe de altă parte s-a urmărit și influența timpului de definitivare asupra randamentului, la aceleași sinteze, în condițiile prezentate în tabelele 2.2.4-2.2.6., la o viteză de agitare de 700-800 rot./min. (figura 2.2.2.)

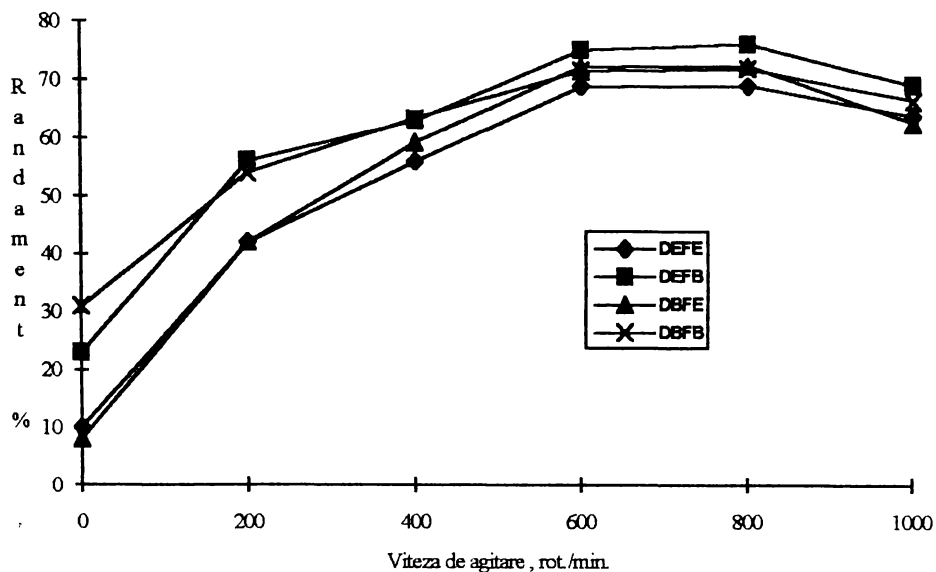


Fig. 2.2.1. Influența vitezei de agitare asupra randamentului în fosfat.  
(în condițiile date în tabelele 2.2.4.-2.2.6.)

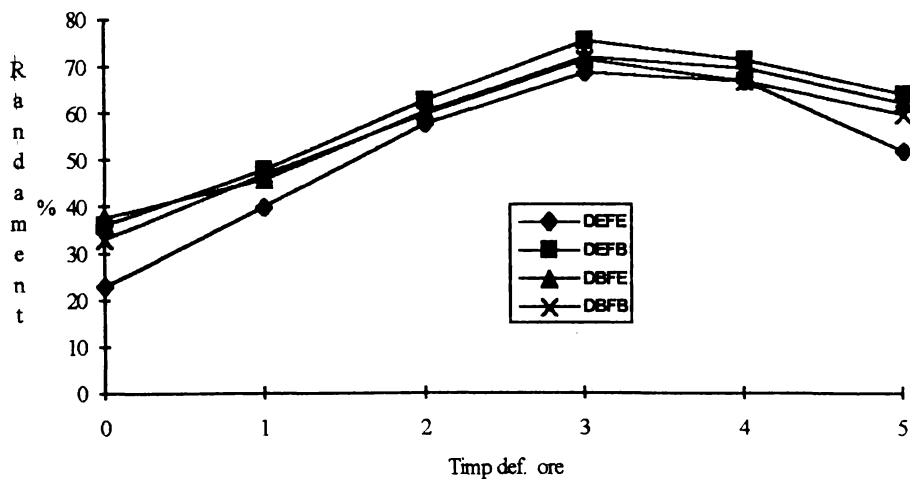
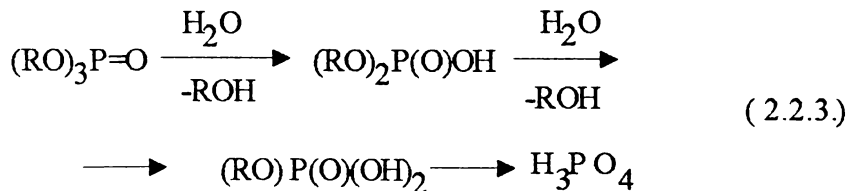


Fig. 2.2.2. Influența timpului de definitivare asupra randamentului în fosfați.

Randamentele în fosfați sunt maxime la un timp de definitivare de circa 2,5-3,5 ore, după care ele scad datorită unor reacții de dezalchilare a fosfaților formați în prezența soluției de hidroxid de sodiu ( situație similară în cazul vitezei de agitare), hidroliza putând duce chiar la acidul fosforic (reacția 2.2.3.)



Acest proces este puțin studiat, depinzând de natura radicalului, pH, temperatură, concentrație, etc.

Pentru câțiva fosfați terțiari literatura <sup>275</sup> prezintă efectul hidrolizei alcaline (tabelul 2.2.7):

Tabelul 2.2.7. Efectul hidrolizei alcaline a unor fosfați terțiari

Fosfatul	$K \cdot 10^2 \cdot \text{m}^3/\text{Kmol}$ la 30°C
$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$	0,01931
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}$	0,01455
$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$	0,01076

Mecanismul<sup>275</sup> descompunerii se presupune că este reprezentat printr-o serie de reacții de ordinul I, în care grupele alcoxi sunt înlocuite cu grupări OH.

S-a studiat și influența catalizatorului de transfer de fază asupra randamentelor în fosfați (tabelul 2.2.8.)

Sărurile de tetrabutilamoniu au dat rezultate mai bune decât cele de tetraetilamoniu. S-au încercat și săruri cu lanț alchilic mai lung de C<sub>4</sub>, dar care nu au adus îmbunătățiri substanțiale. În cazul sărurilor de tetrabutilamoniu randamentele cele mai mari s-au obținut cu bromurile respectiv 68,9% pentru DEFE, 75% pentru DEFEB, 72,3% pentru DBFE și 71,% pentru DBFB.



Tabelul 2.2.8. Influența catalizatorului asupra randamentului în fosfați.

Sinteza	Catalizatorul	Randament în fosfați %
0	1	2
DEFE	TEAC	50,1
DEFB	TEAC	58,2
DBFE	TEAC	54,1
DBFB	TEAC	56
DEFE	TEAB	55,2
DEFB	TEAB	63,3
DBFE	TEAB	59,8
DBFB	TEAB	60,2
DEFE	TBAC	63,3
DEFB	TBAC	71,4
DBFE	TBAC	68,7
DBFB	TBAC	69,8
DEFE	TBAB	68,9
DEFB	TBAB	75
DBFE	TBAB	72,3
DBFB	TBAB	71

TEAC(B) = clorură (bromură) de tetraetilamoniu;

TBAC(B) = clorură (bromură) de tetrabutilamoniu.

#### 2.2.1.2. Fosforilarea alcoolilor în sistemul lichid-solid

În literatura de specialitate nu se menționează reacțiile de fosforilare a alcoolilor cu dialchil fosfiți când se utilizează carbonatul de potasiu (sodiu) solid, anionul carbonat fiind transportat direct din faza solidă în faza organică de către catalizatorul de transfer de fază. Procedul s-a aplicat la alcoolii alifatici primari cu până la trei atomi de carbon în lanțul alchilic.

Modul de lucru a fost următorul:

Într-un amestec de alcool (0,1 moli), carbonat de potasiu sau sodiu anhidru (0,15 moli), catalizator (5% moli) și 50 cm<sup>3</sup> tetraclorură de carbon se adaugă în picături, la o anumită temperatură și sub agitare, o soluție de dietilfosfit (0,125 moli) în 60 cm<sup>3</sup> tetraclorură de carbon.

Pentru definitivarea reacției amestecul se menține sub agitare un timp dat la o anumită temperatură. La terminarea reacției carbonatul se neutralizează cu o soluție de acid clorhidric 5% , straturile se separă, faza organică se spală cu 2x50 ml apă distilată, se usucă pe sulfat de sodiu. Solventul se distilă obținându-se un produs brut care apoi se analizează.

Determinările s-au făcut gaz-cromatografic ca și în cazul fosforilării alcoolilor în sistemul lichid-lichid. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 2.2.9.

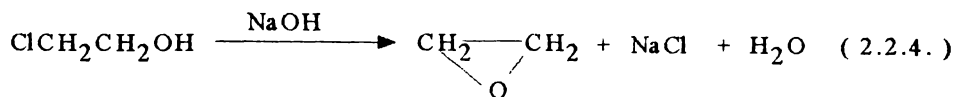
Tabelul 2.2.9. Rezultate experimentale privind fosforilarea unor alcooli în sistemul lichid-solid (se utilizează ca agent de fosforilare dietilfosfitul)

Sinteza	Alcoolul utilizat	Catalizator	Temperatura adăugare DEF, °C	Temperatura definitivare °C	Timp definitivare ore	Randament %
0	1	2	3	4	5	6
DEFM1	Metanol	TBAC	20	80	3	15
DEFM2	-/-	-/-	20	20	3	18,3
DEFM3	-/-	-/-	10	20	3	19,7
DEFM4	-/-	-/-	10	10	4	39,7
DEFM5	-/-	TBAB	10	10	4	42,5
DEFE1	Etanol	TBAC	10	10	4	56,8
DEFE2	-/-	TBAB	10	10	4	59,3
DEFP1	n-Propanol	TBAC	10	10	4	57,2
DEFP2	n-Propanol	TBAB	10	10	4	58,3
DEFCE1	2-cloretanol	TBAC	10	10	4	68,5
DEFCE2	-/-	TBAB	10	10	4	67,4
DEFA1	Alcool alilic	TBAC	10	10	4	54,2
DEFA2	-/-	TBAB	10	10	4	55,2

TABC(B) = clorură (bromură) de tetrabutilamoniu.

Sintezele s-au limitat la alcoolii solubili în apă și care se pot îndepărta prin spălări repetate, când se obțin fosfați de puritate 85-90%. Lucrând cu alcoolii superiori procedeele ar fi mai laborios, alcoolul impurificând produsul de reacție.

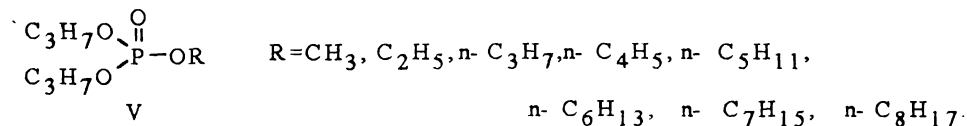
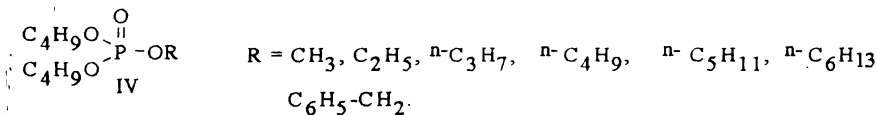
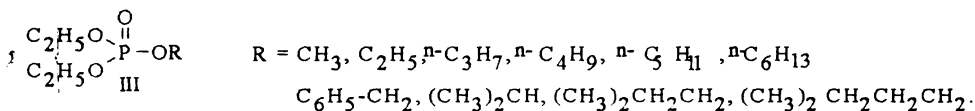
Dacă se lucrează cu metanol sau etanol randamentele sunt mai mici în sistemul lichid-solid decât în sistemul lichid-lichid. Cu 2-cloretanolul se obțin randamente mai mari decât în sistemul lichid-lichid. 2-cloretanolul în mediu de hidroxid de sodiu-apă se descompune în etilenoxid cu viteză mare și pleacă din sistem (reacția 2.2.4.).



Lucrând cu alcool alilic randamentele sunt similare celor în sistemul lichid-lichid. Dacă se lucrează la temperaturi ridicate în faza de definitivare randamentele în fosfați sunt mici.

### 2.2.1.3. Determinarea indicilor de retenție a fosfaților micști și corelarea lor cu cei ai fosfonaților sintetizați<sup>349</sup>

Și în cazul fosfaților micști (III-V) s-au efectuat determinări gaz-cromatografice de indici de retenție Kovats (tabelele 2.2.10- 2.2.11.) și figurile 2.2.3.-2.2.4.



Tab. 2.2.10. Valorile indicilor Kovats pentru dietil- și di n-butil- fosfații de alchil pe o coloană umplută cu OV-225 (U.I.)

Radicalul	Dietilfosfat de alchil		Di n-butilfosfat de alchil	
	Temp. col. °C	U.I.	Temp. col. °C	U.I.
CH <sub>3</sub>	180	1545	180	1916
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	180	1587	180	1939
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	180	1668	180	2013
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	180	1761	180	2107
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	180	1857	180	2203
n-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	180	1955	240	2450
n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	180	2060	-	-
n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	180	2158	-	-
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub>	240	2378	240	2687
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	180	1582	-	-
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	180	1700	-	-
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH- CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	180	1804	-	-

Tab. 2.2.11. Valorile indicilor Kovats pentru dipropilfosfații de alchil pe o coloană umplută cu OV-225 (U.I.)

Radicalul	Temperatura coloanei °C	U.I.
Metil	220	1714
Etil	220	1745
n-Propil	220	1842
n-Butil	220	1918
n-Pentil	220	2015
n-Hexil	220	2126
n-Heptil	220	2210
n-Octil	220	2311

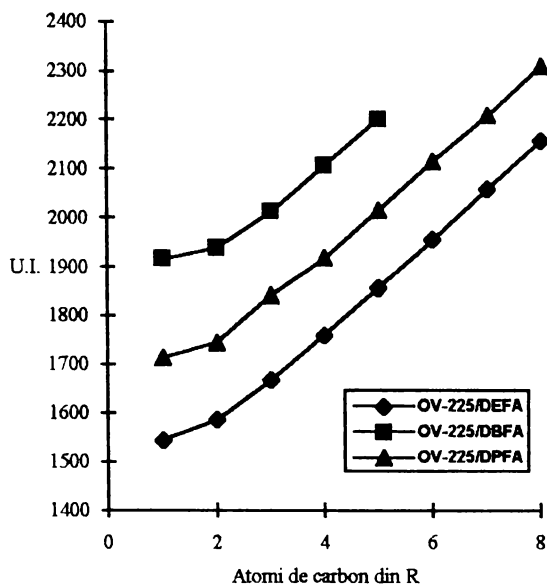


Fig. 2.2.3. Indicii de retenție funcție de numărul de atomi de carbon din R la dietilfosfați de alchil (DEFA) și n-propilfosfați de alchil (DPFA) și di n-butilfosfoți de alchil (DBFA).

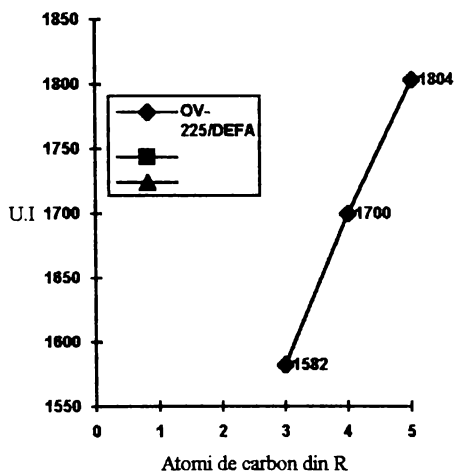


Fig. 2.2.4. Indicii de retenție funcție de numărul de atomi de carbon din radicalul R ramificat la dietilfosfați de alchil

S-au studiat și valorile indicilor de retenție ai fosfonaților față de fosfați corespunzători (tabelul 2.2.12.)

Tab. 2.2.12. Corelare indici de retenție fosfat-fosfonat (R și R<sub>1</sub> conform I-IV)

Compus	R	R <sub>1</sub>	I <sub>111</sub>	I <sub>lat</sub> - I <sub>nat</sub>
Fosfat	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> Cl	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub>	1551	
Fosfonat	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> Cl	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub>	1488	63
Fosfat	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> Cl	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> Cl	2098	
Fosfonat	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> Cl	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> Cl	2041	57
Fosfat	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub>	2378	
Fosfonat	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub>	2272	106
Fosfat	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	2687	
Fosfonat	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	2585	102

Valorile obținute sunt ceva mai mari decât valorile de 50 U.I. indicate în literatură pentru n-alchil fosfonați respectiv de 63 și 57 U.I. pentru derivații 2-cloretil și 106 și 102 U.I. pentru derivații benzil.

În studiile<sup>296-297</sup> s-au stabilit aporturile la indicii de retenție pentru grupările metilen. S-au atribuit valorile  $\Delta\text{CH}_2\text{R} = 94$  U.I. și  $\Delta\text{CH}_2\text{R}_1 = 87$  U.I.

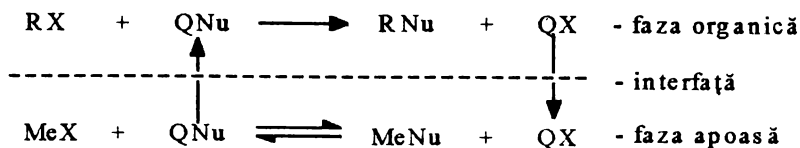
Din datele prezentate în tabele se observă o abatere mare la capul de serie. Aportul grupării metilen când se trece de la C<sub>1</sub> la C<sub>2</sub> este de aproximativ 23-90 U.I. funcție de compus și coloană. La trecerea de la C<sub>2</sub> la C<sub>3</sub> aportul grupării metilen este de 74-81 U.I. în cazul fosfaților și de 150-165 U.I. în cazul fosfonaților. Pe baza datelor obținute s-a făcut o corelare a indicilor de retenție funcție de numărul atomilor de carbon din radicalul R (conform I-IV)

#### 2.2.1.4. Mecanismul fosforilării alcoolilor și fenolilor în condițiile catalizei prin transfer interfazic.

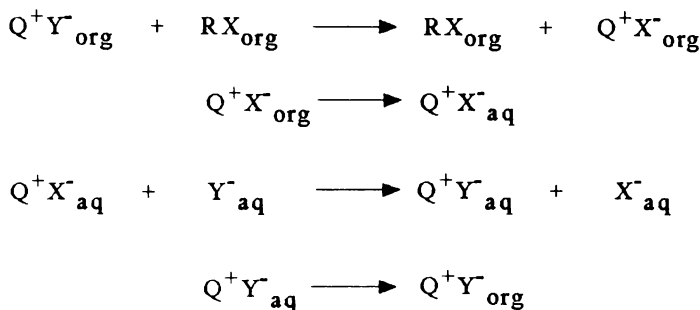
Pentru lămurirea mecanismului catalizei prin transfer interfazic este esențial a stabili modul în care anionii sunt transportați dintr-o fază în alta și faza în care are loc etapa determinată de viteză.

Deși Solodor<sup>276</sup> susține că reacția ar avea loc în faza apoasă iar Makosza<sup>277</sup> că s-ar produce la interfață, datele experimentale acumulate în ultimii ani au dovedit că reacția are loc în faza organică.

Mecanismul propus de Starks<sup>14</sup> presupune transportul anionului reactant din faza apoasă în faza organică de către cationul catalizatorului, ultimul reîntorcându-se în faza apoasă pentru a transporta alt anion, conform schemelor 2.2.1.-2.2.2.

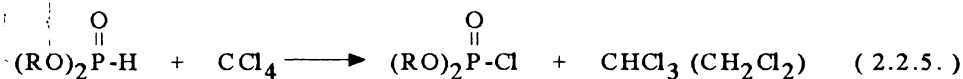


Schema 2.2.1.

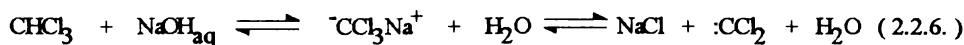


Schema 2.2.2.

În cazul reacțiilor de fosforilare a alcoolilor, intermediar se formează, în situ, fosfohalogenura<sup>131</sup> (reacția 2.2.5.):



Când se utilizează o soluție de hidroxid de sodiu 50% apar reacții secundare<sup>15,131,134</sup> de formare a dihalocarbonelor (reacția 2.2.6.):

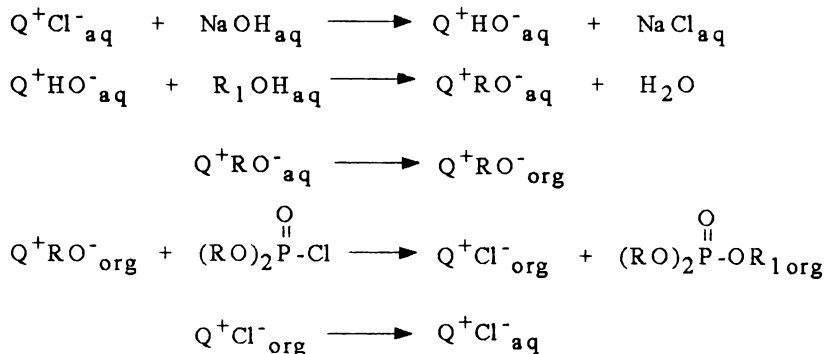


care poate reacționa cu alcoolul (schema 2.2.3.):





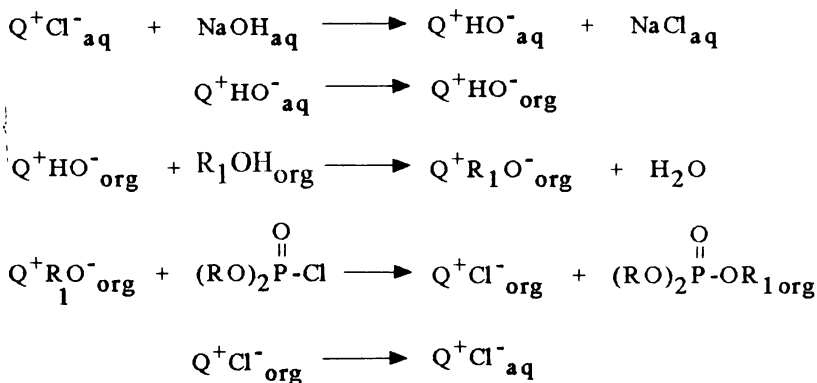
a) Alcoolul este solubil în faza apoasă (schema 2.2.4.)



Sc h e m a 2 . 2 . 4 .

În acest caz formarea alcoxidului se realizează în faza apoasă de unde cu ajutorul cationului catalizatorului este transportat în faza organică în care are loc reacția cu fosfoclorura.

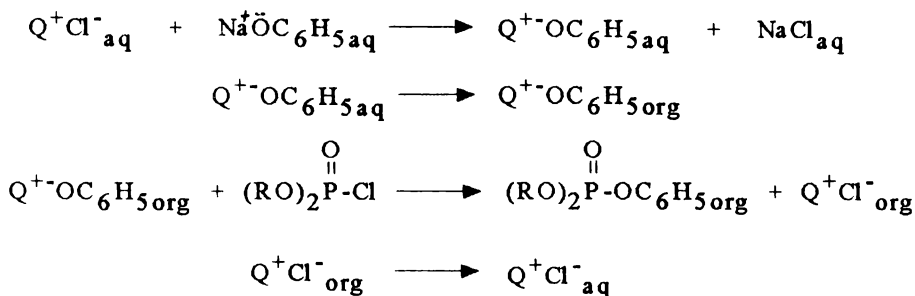
b) Alcoolul este puțin solubil sau insolubil în faza apoasă (schema 2.2.5.):



Sc h e m a 2 . 2 . 5 .

În acest caz schimbul ionic are loc în faza organică, catalizatorul trecând din faza apoasă în faza organică sub forma  $Q^+HO^-$ .

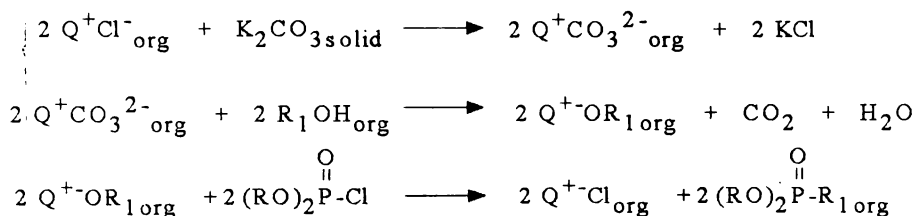
c) Formarea fenolaților în faza apoasă (schema 2.2.6.):



Schema 2.2.6.

Fenolatul este transportat din faza apoasă în faza organică de cationul catalizatorului, unde reacționează cu fosfoclorura.

d) Utilizarea carbonatului de potasiu solid (schema 2.2.7.).



Schema 2.2.7.

Catalizatorul este absolut necesar să fie parțial solubil în mediul organic. Transportul anionului se face direct de pe carbonat în faza organică de cationul catalizatorului.

### 2.2.1.5. Concluzii

1. S-au sintetizat 33 fosfați micști prin reacția unor compuși hidroxicici cu dialchilfosfiți în condițiile reacțiilor în cataliză prin transfer interfazic.

2. Fosforilarea alcoolilor cu dietilfosfit s-au efectuat atât în sistemul lichid-lichid cât și în sistemul lichid-solid.

a. În sistemul lichid-lichid se obțin randamente mai bune în cazul alcoolilor alifatici și fenolilor.

b. Fosforilarea 2-cloretanolului s-a realizat cu randamente superioare în sistemul lichid-solid.

3. În cazul fosforilării alcoolilor cu di n-propil respectiv di n-butil-fosfit sintezele au fost efectuate numai în sistemul lichid-lichid.

4. La o parte din fosfații sintetizați s-a urmărit influența vitezei de agitare, timpului de definitivare, influența catalizatorului asupra randamentelor în fosfat.

a. Viteza optimă de agitare în condițiile specificate a fost de 700-800 rot/min.

b. Randamente maxime în fosfați se obțin la un timp de definitivare de 2,5-3,5 ore la viteza de agitare optimă.

c. Sărurile de tetrabutilamoniu sunt mai eficiente decât cele de tetraetilamoniu.

d. Bromurile de tetraalchilamoniu sunt catalizatori de transfer de fază mai buni decât clorurile.

5. Procedul de fosforilare a alcoolilor în sistemul lichid-solid nu este menționat în literatură.

6. În cazul sintezelor efectuate se pot presupune patru cazuri:

a. alcoolul este solubil în faza apoasă;

b. alcoolul este puțin solubil sau insolubil în faza apoasă;

c. formarea fenolaților;

d. utilizarea carbonatului de sodiu sau de potasiu ca bază.

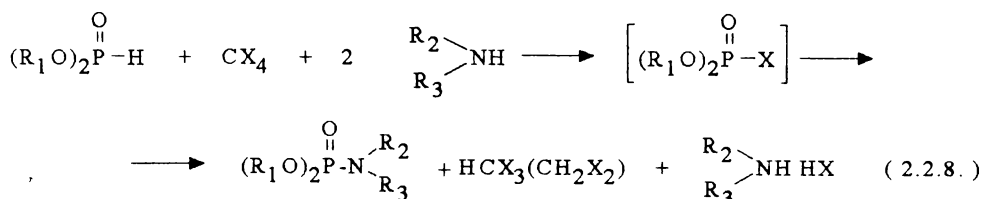
Pentru fiecare caz se propune un mecanism de reacție.

7. S-a elaborat o metodă originală de analiză gaz-cromatografică cantitativă pentru fosfații sintetizați.

8. S-au determinat indicii de retenție Kovats pentru fosfați micști alifatici, indici care s-au corelat cu cei ai esterilor acizilor 2-cloretilfosfonic, respectiv benzilfosfonic.

## 2.2.2. Fosforilarea compușilor conținând azot

Procedura general acceptată care poate fi utilizată pentru fosforilarea amoniacului ca și a aminelor primare și secundare, a fost studiată de Atherton și Todd<sup>278,279</sup>, folosește sistemul dialchilfosfit/tetraclorură de carbon ca sursă de dialchilfosfohalogenură. (reacția 2.2.8.):



$\text{R}_2, \text{R}_3 =$  alchil, aril, H;

$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}.$

Procedeul are câteva dezavantaje majore:

- din doi moli de amină unul este pierdut sub formă de clorhidrat;
- separarea clorhidratului este laborioasă și greu de realizat;
- se obțin produși secundari greu de îndepărtat din amestec.

Zwierzak<sup>76</sup> arată că se pot fosforila amine și în condițiile catalizei prin transfer interfazic în sistemul tetraclorură de carbon/hidroxid de sodiu 20%. Catalizatorul utilizat a fost clorură de trietil benzilamoniu 5 mol%(TEBA).

În cazul utilizării soluției standard de 50% hidroxid de sodiu pot apare reacții concurente de formare a halocarbonelor (din  $\text{HCX}_3$ ), care pot reacționa cu aminele.

### 2.2.2.1. Fosforilarea în sistemul lichid-lichid

Sintezele privind fosforilarea unor amine s-au efectuat atât cu soluție de hidroxid de sodiu 50% cât și 25%. Pentru verificarea modului de lucru conform<sup>76</sup> s-a utilizat dietilamina. Alte amine folosite au fost: piperidina, etil-butilamina, ca amine secundare și  $\alpha$ -naftilamina și 2-metoxietilamina ca amine primare.

Modul de lucru :

La un amestec de hidroxid de sodiu (50% sau 25%) (50 ml), clorură de metilen (50ml), tetraclorură de carbon (50 ml), și clorură de tetrabutilamoniu (5 mol%), se adaugă amina (0,1 moli) sub agitare la 0-5°C. Apoi se adaugă în picături, un amestec de dietilfosfit (0,125 moli) și tetraclorură de carbon (50 ml). După terminarea adăugării acestuia amestecul se mai menține sub agitare, un timp la o anumită temperatură, pentru definitivarea reacției.

Amestecul de reacție se diluează cu clorură de metilen (50 ml), se separă straturile, stratul organic se spală cu soluție de acid clorhidric 5% (2x50 ml) apoi cu apă (2x50 ml), se usucă pe sulfat de sodiu și se distilă solventul. Produsul brut se analizează prin spectroscopie IR, gaz-cromatografic, determinarea conținutului în fosfor și azot prin analiză elementară.

Determinările gaz-cromatografice s-au făcut pe o coloană de sticlă umplută cu 3% OV-225 pe Gas-Chrom Q 100-120 mesh. Gazul purtător a fost hidrogenul de presiune atmosferică și la un debit de 60 ml/min. Condițiile de lucru la producția analizați sunt prezentate în tabelul 2.2.14.

Tabelul 2.2.14. Condițiile de lucru pentru analiza gaz-cromatografică a fosforamidelor sintetizate (pornind de la dietilfosfit)

Amina utilizată	Standard	Temperatura coloanei °C
Dimetil amină	Tributilfosfat	220
Etil-butil amină	Tributilfosfat	220
Piperidină	Tributilfosfat	220
2-metoxietil amină	Tributilfosfat	220
$\alpha$ -naftil amină	Benzilfosfonat de dietil	240

Pentru efectuarea spectrelor IR și determinarea conținutului în fosfor și azot probele s-au spălat suplimentar cu apă (25 ml), soluție de acid clorhidric 5% (2x25 ml) și din nou cu apă (25 ml), apoi s-au uscat pe sulfat de sodiu, în vederea îndepărtării urmelor de amină și dietilfosfit, altfel spectrele IR nu ar avea nici o utilitate deoarece benzile caracteristice aminelor s-ar suprapune peste cele ale fosforamidelor respective, iar conținutul în fosfor și azot nu ar fi cel real.

În spectrele IR al compuşilor sintetizați de mare utilitate sunt benzile caracteristice legăturilor P-N-R alifatic și aromatice și P-NH alifatic și aromatice.

Pentru dietil dietilaminofosfat și dietil etil-butilaminofosfat banda caracteristică este la 750-790  $\text{cm}^{-1}$  pentru  $\nu_{\text{sim}}$  P-N-R alifatic. Benzile de la 950-1100  $\text{cm}^{-1}$  se suprapun peste cele ale legăturilor P-O-R.

Aceeași bandă apare și în cazul utilizării piperidinei. În cazul derivaților de la 2-metoxietilamină apar trei benzi suplimentare la 2850-2980  $\text{cm}^{-1}$  ale legăturilor P-NH-, respectiv la 2980-3050  $\text{cm}^{-1}$  la derivatul de la  $\alpha$ -naftilamină.

Pentru stabilirea condițiilor optime de lucru s-au efectuat sinteze în care s-a modificat concentrația soluției de hidroxid de sodiu și timpul de definitivare (tabelul 2.2.15.).

Tabelul 2.2.15. Condițiile de lucru și randamentele în amidofosfați la sintezele efectuate

Sinteza	Amina utilizată	Conc. NaOH %	Temp. def. $^{\circ}\text{C}$	Timp def. ore	Rand. %
0	1	2	3	4	5
AF1/1	Dietil amină	50	5	2	36
AF1/2	-//-	25	5	2	67
AF1/3	Dietil amină	25	5	3	83,7
AF2/1	Etil-butil amină	50	5	3	50,6
AF2/2	-//-	25	5	3	81,7
AF3/1	Piperidină	50	5	3	68,7
AF3/2	-//-	25	5	3	72,6
AF4/1	$\alpha$ -naftil amină	50	5	3	58,6
AF4/2	-//-	25	5	3	63,8
AF5	2-metoxietil amină	25	5	3	17

Conținutul în fosfor și azot la sintezele efectuate, comparativ cu valorile teoretice este prezentat în tabelul 2.2.16.

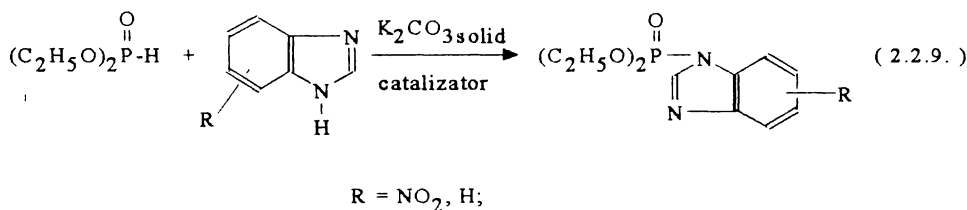
Tabelul 2.2.16. Conținutul în fosfor și azot la amidofosfații sintetizați

Sinteza	Fosfor găsit %	Fosfor calc. %	Azot găsit %	Azot calc. %
AF1/3	14,20	14,83	6,73	6,69
AF2/2	12,78	13,08	6,21	5,90
AF3/2	14,00	14,02	6,28	6,39
AF4/2	9,72	10,65	4,65	4,81
AF5	14,78	14,69	6,83	6,63

Dacă se lucrează cu soluție de hidroxid de sodiu 50% randamentele sunt mai mici decât dacă se lucrează cu o soluție de hidroxid de sodiu de 25%. Timpul de definitivare de trei ore este optim pentru a obține randamente mari în amidofosfați. La mărirea timpului de definitivare apar reacții de descompunere a amidofosfaților rezultați. Cele mai bune rezultate se obțin când se lucrează cu dietilamină, etil-butilamină și piperidină. Randamentul în dietilamidofosfat sintetizat este similar celui menționat în literatură<sup>76</sup>.

### 2.2.2.2. Fosforilarea benzimidazolului și 5-nitro benzimidazolului

Un caz particular al reacțiilor de fosforilare al compușilor cu azot îl reprezintă fosforilarea benzimidazolului și 5-nitro benzimidazolului, care sunt greu solubili în tetraclorură de carbon și s-au încercat aceste reacții în sistemul solid-solid-lichid (reacția 2.2.9.).



Reacțiile în sistemul solid-solid-lichid au fost studiate mai ales în cazul în care catalizatorul este grefat pe un polimer<sup>30-39</sup>, literatura nementionând tipul de reacții în care un reactant este lichid (dizolvat într-un solvent sau ca atare), baza este solidă (carbonatul de potasiu), celălalt reactant este de asemenea solid (benzimidazolul respectiv 5-nitro benzimidazolul) și catalizatorul de transfer de fază este parțial solubil în tetraclorură de carbon sau și dietilfosfit.

Modul de lucru la sintezele efectuate a fost:

În 100 ml tetraclorură de carbon se suspendă 0,15 moli carbonat de potasiu, 5mol% clorură de tetrabutil amoniu și 0,1 moli benzimidazol (BD) sau 5-nitro benzimidazol (NBD), după care, la temperatura camerei sub agitare, se adaugă în picături un amestec format din 60 ml tetraclorură de carbon și 0,125 moli dietilfosfit. După terminarea adăugării amestecul se mai menține sub agitare o perioadă de timp, pentru definitivarea reacției, după care amestecul se spală

cu soluție de acid clorhidric 5% (4x50 ml), apoi cu apă (3x50 ml). Stratul organic se usucă pe sulfat de sodiu apoi se distilă solventul. Produsul obținut se analizează prin spectroscopie IR și se determină conținutul în fosfor și azot prin analiză elementară. (tabelul 2.2.17.).

Tabelul 2.2.17. Condițiile de lucru și rezultatele obținute în cazul fosforilării BD. și NBD.

Sinteza	Timp def. ore	Fosfor găs. %	Fosfor calc. %	Azot găs. %	Azot calc. %	Randament %
BDF1	3	11,89	12,20	10,32	10,02	15
BDF2	4	11,93	12,20	10,24	10,02	25
BDF3	5	12,00	12,20	9,90	10,02	40
BDF4	6	11,87	12,20	10,00	10,02	58
NBDF1	4	10,11	10,36	14,28	14,04	36
NBDF2	5	9,97	10,36	14,16	14,04	50
NBDF3	6	10,25	10,36	13,92	14,04	59

Timpii de definitivare au fost de 3-6 ore, când randamentele în amidofosfat cresc de la 15% la 58% în cazul benzimidazolului respectiv de la 36% la 59% în cazul 5-nitro benzimidazolului. Conținutul în fosfor și azot determinate sunt apropiate de valorile teoretice.

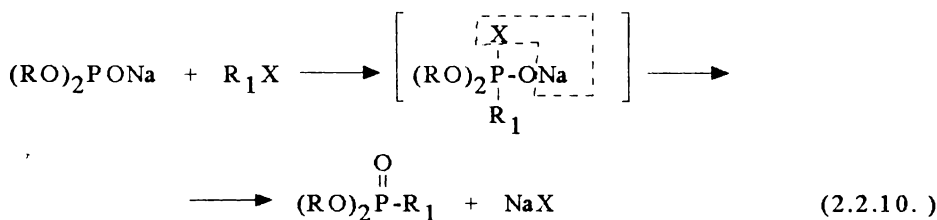
### 2.2.2.3. Concluzii

1. S-au obținut, în condițiile catalizei prin transfer interfazic, sistemul lichid-lichid, 5 derivați cu azot, prin fosforilarea aminelor cu dietilfosfit.
2. Pentru verificarea modului de lucru din literatură<sup>76</sup> s-a utilizat dietilamina.
3. Pentru celelalte amine s-au stabilit condițiile optime în vederea obținerii unor randamente maxime în produși.
4. Un caz particular al reacțiilor de fosforilare a compușilor cu azot îl reprezintă fosforilarea benzimidazolului și 5-nitro benzimidazolului, care s-a efectuat în sistemul solid-solid-lichid, când se obțin randamente de 58%, respectiv 59% în produs.

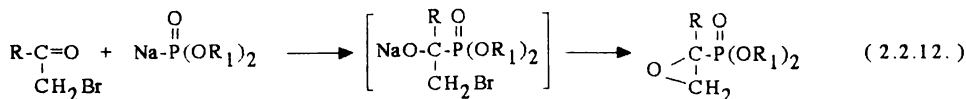


### 2.2.3. Sinteza unor fosfonați prin reacția Michaelis-Becker în condițiile catalizei prin transfer interfazic<sup>280</sup>

Reacția sării de sodiu a dialchil fosfiților cu halogenuri de alchil, cunoscută sub denumirea de reacția Michaelis-Becker<sup>281</sup>, este considerată a se desfășura printr-un mecanism de adădire-scindare<sup>282</sup>, similar regrupării Arbuzov (reacția 2.2.10.).



Procesul necesită o bază puternică (metal alcalin, alcoxid, hidruri) pentru formarea bazei conjugate. De asemenea reacția se desfășoară în mediu anhidru. Cu toate acestea, metoda și-a găsit o largă aplicabilitate la obținerea esterilor fosfonați prin reacția sării de sodiu a fosfiților de dialchil cu o mare varietate de compuși care posedă centre electrofile<sup>283-286</sup> (reacțiile 2.2.11.-2.2.12.).



Recent Weizhen Ye și colaboratorii<sup>232</sup> și Makosza<sup>287-288</sup> au realizat reacția Michaelis-Becker în condițiile catalizei prin transfer interfazic atât în sistemul lichid-lichid cât și în sistemul lichid-solid.

În sintezele efectuate s-a lucrat cu dietilfosfit și di n-butilfosfit, ca și compuși halogenați folosindu-se clorura de benzil și esterul etilic al acidului monocloracetic, atât în sistemul lichid-lichid cât și în sistemul lichid-solid.

S-a utilizat soluție de hidroxid de sodiu 50%, clorură de metilen iar ca și catalizatori s-au utilizat clorura și bromura de tetrabutilamoniu pentru reacțiile în sistemul lichid-lichid și carbonat de potasiu solid, 50% exces față de fosfit, pentru reacțiile în sistemul lichid-solid. Analizele s-au efectuat gaz-cromatografic.

Reactivii utilizați, condițiile de lucru și rezultatele obținute sunt prezentate în tabelele 2.2.18 și 2.2.19.

Tabelul 2.2.18. Reactivii utilizați în sintezele efectuate

Sinteza	R-X	(RO) <sub>2</sub> POH	Catalizator	Felul sintezei
0	1	2	3	4
MB1/1	EEACA	Dietilfosfit	TBAC	L-L
MB1/2	EEACA	Dietilfosfit	TBAC	L-S
MB1/3	EEACA	Dietilfosfit	TBAC	L-S
MB1/4	EEACA	Dietilfosfit	TBAB	L-S
MB2/1	EEACA	Di n-butilfosfit	TBAC	L-L
MB2/2	EEACA	Di n-butilfosfit	TBAC	L-S
MB2/3	EEACA	Di n-butilfosfit	TBAB	L-S
MB3/1	CB	Dietilfosfit	TBAC	L-L
MB3/2	CB	Dietilfosfit	TBAC	L-S
MB3/3	CB	Dietilfosfit	TBAB	L-S
MB3/4	CB	Dietilfosfit	TBAC	L-S
MB3/5	CB	Dietilfosfit	TBAB	L-S

EEACA= esterul etilic al acidului monocloracetic;

CB = clorură de benzil;

TBAC(B) = clorură (bromură) de tetrabutil amoniu;

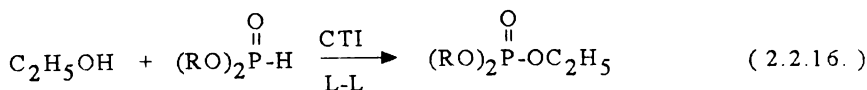
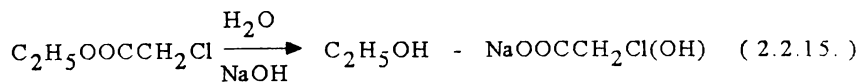
L-L; L-S = lichid-lichid respectiv lichid-solid.

Tabelul 2.2.19. Condițiile de lucru și rezultatele obținute.

Sinteza	Rap. mol. RX/fosfit	Temp. ad. fosfit, °C	Temp def.reac. °C	Timp def.reac. ore	Randament %
MB1/1	1/1,25	15	15	3	0
MB1/2	1/1,25	-	80	3	2
MB1/3	1/1,25	-	80	7	10
MB1/4	1/1,25	-	80	7	12,7
MB2/1	1/1,25	15	15	3	0
MB2/2	1/1,25	-	80	7	11,3
MB2/3	1/1,25	-	80	7	12,6
MB3/1	1/1,25	15	15	3	0
MB3/2	1,2/1	-	100	3	16,2
MB3/3	1,2/1	-	100	3	15,4*
MB3/4	1/1,25	-	100	7	64,2
MB3/5	1/1,25	-	100	7	72,1

\* - conform datelor din literatură<sup>288</sup>.

În cazul utilizării esterului etilic al acidului monocloracetic, în sistemul lichid-lichid, nu se obțin fosfonați, iar la efectuarea analizelor a rezultat că se obțin esterii etilici ai acizilor fosforici respectivi, ceea ce arată că în mediu bazic (în soluție apoasă) are loc o reacție foarte rapidă de hidroliză a esterului acidului monocloracetic, urmată apoi de o reacție de fosforilare a alcoolului format (reacțiile 2.2.15-2.2.16.).

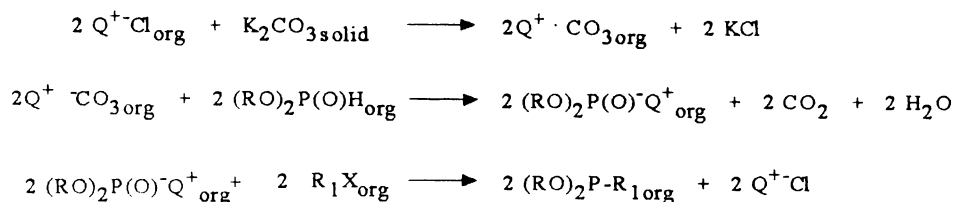


De asemenea clorura de benzil în sistemul lichid-lichid nu dă fosfonatul respectiv, ci doar are loc o hidroliză a fosfitului utilizat.

Dacă se lucrează în sistemul lichid-solid, se obțin randamente mici în fosfonați când se utilizează esterul etilic al acidului monocloracetic (10-13%), iar dacă se utilizează clorura de benzil, conform condițiilor din datele de literatură, se obține fosfonat doar cu un randament de 15,4%. De

aceea la celelalte sinteze efectuate cu clorură de benzil am mărit timpul de reacție de la 3 la 7 ore, când se obțin randamente comparabile celor din literatură, indiferent de catalizatorul utilizat (TBAC sau TBAB). Dacă în loc de carbonat de potasiu se utilizează carbonat de sodiu se obțin rezultate comparabile.

Din sintezele efectuate s-a remarcat faptul că în cazul desfășurării reacțiilor în sistemul lichid-solid, carbonatul de potasiu respectiv sodiu trebuie să fie anhidri, cu toate că în final rezultă apă din reacție, conform schemei 2.2.8.:



Sch ema 2.2.8.

Reacții de acest tip se desfășoară fără solvent, carbonatul se separă prin filtrare, iar produsul lichid se distilă sub vid pentru obținerea fosfonatului respectiv.

### 2.2.3.1. Concluzii

1. În condițiile catalizei prin transfer interfazic, s-au obținut 3 fosfonați prin reacția Michaelis-Becker.

2. Dacă se utilizează esterul etilic al acidului monocloracetic, în sistemul lichid-lichid, nu se obține fosfonat, iar din analize a rezultat numai esterul fosforic respectiv, ceea ce arată că în mediu bazic are loc o reacție rapidă de hidroliză a esterului acidului monocloracetic, urmată de fosforilarea alcoolului rezultat.

3. Clorura de benzil în sistemul lichid-lichid, nu dă fosfonatul respectiv, ci doar are loc o hidroliză a fosfitului utilizat.

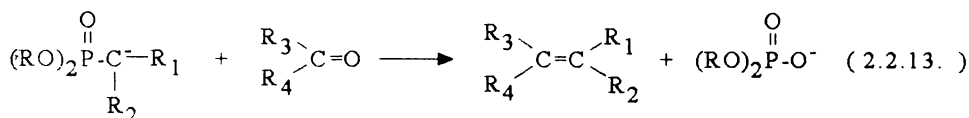
4. În sistemul lichid-solid randamentele în fosfonat sunt mici (10-13%) dacă se utilizează esterul etilic al acidului monocloracetic, iar dacă se utilizează clorura de benzil se obțin randamente comparabile cu cele din literatură numai după mărirea timpului de reacție de la trei ore (cât este menționat în literatură) la șapte ore.

5. Carbonatul de sodiu utilizat trebuie să fie anhidru pentru ca reacția să aibă loc.

## 2.2.4. Reacții Wittig-Horner în cataliză prin transfer interfazic

Câțiva ani după descoperirea reacției Wittig, Horner a pus în evidență proprietăți similare cu cele ale alchilidenfosforanilor și la alte clase de compuși ca se exemplu: fosfonații și fosfinoxizii.

Metoda a fost dezvoltată de Emmons și Wodsworth<sup>289</sup> care studiază reacția dintre un carbanion fosfonat cu o aldehydă sau o cetonă (reacția 2.2.13.)



Fosfonații utilizați în reacțiile Horner au radicalii R<sub>1</sub> și R<sub>2</sub> care stabilizează carbanionul prin rezonanță. Carbanionul fosforil atacă gruparea carbonil, rezultând un intermediar anionic care se descompune, trecând printr-un intermediar ciclic, într-o olefină. Și în cazul reacțiilor Horner formarea carbanionului are loc în prezența unor baze tari iar reacția se desfășoară în solvenți organici anhidri, ca și reacțiile Wittig. Reacția Horner se aplică la alte combinații carbonilice decât reacția Wittig, cele două metode completându-se foarte bine în scopul mării posibilităților de sinteză a compușilor nesaturați.

### 2.2.4.1. Benzilfosfonații de alchil în reacții Wittig-Horner<sup>290</sup>

În cazul reacțiilor în cataliză prin transfer interfazic intermediarul anionic este generat în sistemul solvent organic/soluție de hidroxid de sodiu, iar procesul se desfășoară în prezența unui catalizator de transfer de fază. Literatura menționează acest procedeu și în cazul reacțiilor Wittig-Horner<sup>179-183</sup>. Acest procedeu este convenabil deoarece elimină solvenții scumpi și catalizatorii periculoși. Pe lângă procedeu în sistemul lichid-lichid în ultima perioadă s-au efectuat sinteze și în sistemul lichid-solid<sup>196-198</sup>.

În sintezele efectuate s-au folosit benzilfosfonații de alchil sintetizați (cap. 2.1.2.), urmărindu-se influența grupării esterice asupra reactivității fosfonatului. Ca și componentă carbonilică s-a utilizat benzaldehida și cinaldehida. S-a lucrat atât în sistemul lichid-lichid cât și în sistemul lichid-solid, folosind ca și catalizatori de transfer de fază săruri cuaternare de amoniu.

Procedura de lucru a fost:

a) În sistemul lichid-lichid:180

O soluție de fosfonat (0,25 moli) și aldehydă (0,25 moli) în benzen (50 ml) se adaugă la temperatura camerei, sub agitare la un amestec format din benzen (200 ml), hidroxid de sodiu soluție 50% (200 ml) și halogenură de tetrabutilamoniu, apoi amestecul se menține la reflux pentru definitivarea reacției.

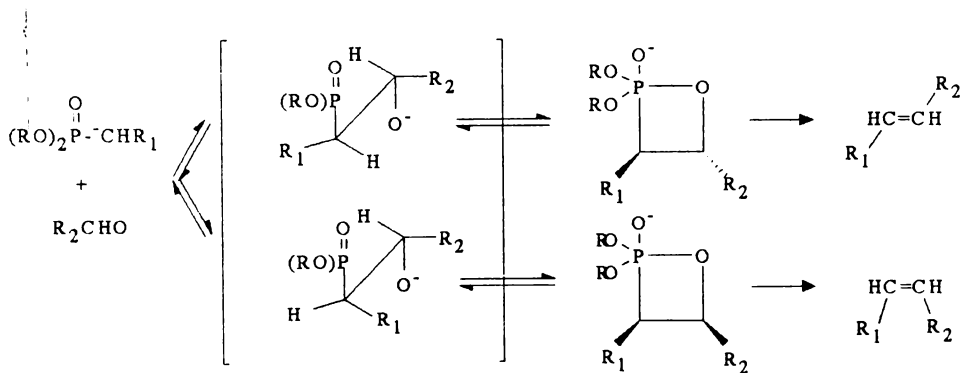
b) În sistemul lichid-solid183:

O soluție de 0,25 moli fosfonat și 0,25 moli compus carbonilic este menținută la refluxul benzenuului (200 ml), în prezența a 0,5 moli hidroxid de potasiu solid și a unei sări cuaternare de amoniu.

Amestecul final, în ambele cazuri, se spală cu apă (3x50 ml), se usucă pe sulfat de sodiu anhidru. Solventul se distilă, iar produsul se recrystalizează sau distilă.

Desfășurarea reacției s-a urmărit prin spectroscopie IR, iar olefinele s-au analizat, funcție de situație, prin constantele fizice, IR, analiză elementară.

Pentru reacția Wittig-Horner clasică mecanismul propus este (schema 2.2.9.)179:

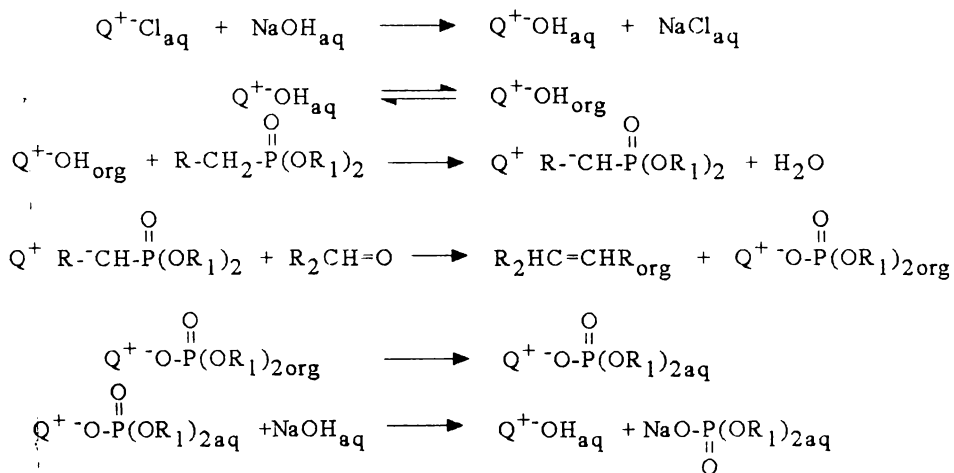


Schema 2.2.9.

Carbanionul format din fosfonat în prezența unei baze tari (sodiu metallic, hidruură de sodiu, etc.) reacționează cu compusul carbonilic, trecând printr-un intermediar betainic, apoi printr-un intermediar ciclic, obținându-se cis-olefină sau trans-olefină, funcție de stabilitatea carbanionului. S-a remarcat că în cazul fosfonaților se obțin preponderent trans-olefine.

La reacțiile Wittig-Horner în cataliză prin transfer interfazic baza este transportată din faza apoasă în faza organică de către catalizatorul de transfer de fază, unde se formează carbanionul care apoi reacționează cu compusul carbonilic pentru a forma olefina ( schema 2.2.10.).

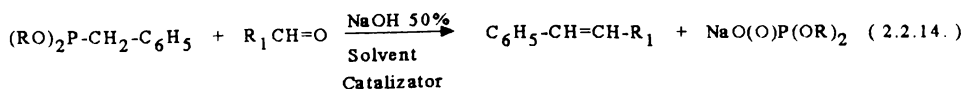
La reacțiile în cataliză prin transfer interfazic în sistemul lichid-lichid pe lângă reacția principală de formare a olefinei sunt posibile o serie de reacții secundare ca aceea de descompunere a fosfonatului .



Schema 2.2.10.

La sintezele în sistem lichid-solid procesele au loc pe suprafața bazei solide prin intermediul unui complex<sup>203</sup>.

Pentru reacțiile în sistemul lichid-lichid s-au utilizat benzilfosfonații de etil, n-propil, n-butil, cinamaldehyda și benzaldehyda, iar ca și catalizatori de transfer de fază halogenurile de tetrabutilamoniu, conform modului de lucru prezentat și reacției 2.2.14.



S-a urmărit influența catalizatorilor asupra randamentului în olefine dar și asupra raportului Z/E, influența radicalului esterice al fosfonatului asupra randamentului și raportului Z/E la olefinele sintetizate. Rezultatele experimentale la sintezele efectuate sunt prezentate în tabelul 2.2.20.

Tabelul 2.2.20. Rezultate experimentale privind sinteza unor olefine prin reacția Wittig-Horner în sistemul lichid-lichid <sup>303</sup>

Sinteza	Fosfonat	Comp. carbon.	Catalizat	Timp def. min.	$\eta$ olef. găsit %	$\eta$ olef. lit. 180 %	Z/E găsit %/%	Z/E lit. 180 %/%
O1/1	BFE	BA	TBAC	15	46	-	10/87	-
O1/2	BFE	BA	TBAC	30	53	-	10/88	-
O1/3	BFE	BA	TBAB	30	62	-	7,3/92,1	-
O1/4	BFE	BA	TBAI	30	68	-	0/100	-
O2	BFP	BA	TBAI	30	76	-	8,6/90,3	-
O3	BFB	BA	TBAI	30	82	-	8,4/91,2	-
O4/1	BFE	CA	TBAC	15	46	-	0/100	
O4/2	BFE	CA	TBAC	30	49	-	0/100	
O4/3	BFE	CA	TBAI	30	72	72	2/98	0/100
O5	BFP	CA	TBAI	30	81	-	1,9/98	-
O6	BFB	CA	TBAI	30	89	-	0/100	-

BF E(P)(B) = benzilfosfonat de etil(propil)(butil); BA = benzaldehidă; CA = cinamaldehydă; TBAC(B)(I) = clorură(bromură)(iodură) de tetrabutil amoniu.

Pentru separarea izomerilor, în cazul cis-trans stilbenului, după distilarea solventului amestecul se tratează cu etanol, apoi se răcește cu gheață când cristalizează trans-stilbenul pt=122-124°C ( literatură<sup>130</sup> pt = 123-124°C), iar cis-stilbenul se distilă pf = 80-85°C/4 mm Hg ( literatură<sup>130</sup> pf = 60-62°C/ 0,1 mm Hg), iar în cazul trans,trans și trans,cis- 1,4-difenil-1,3-butadiena amestecul se tratează cu etanol și se răcește la -15°C când cristalizează trans,trans 1,4-difenil-1,3-butadiena cu pt = 146-149°C ( literatură<sup>130</sup> pt = 145-148°C).

Din tabelul 2.2.20. se remarcă faptul că timpul de definitivare optim est de circa 30 minute, catalizatorul care dă randamentele cele mai bune este iodura de tetrabutilamoniu, iar componenta principală în amestecul de reacție este izomerul trans, în cazul stilbenului, iar în cazul 1,4-difenil-1,3-butadienei se obține numai izomer trans,trans, pus în evidență și în spectrul IR unde apare o singură bandă în intervalul 943-1000 cm<sup>-1</sup> (în cloroform)<sup>291</sup>.



Toți compușii dau la analiza elementară valori satisfăcătoare privind conținutul în carbon și hidrogen: C=+0,7; -0,7%, H=+0,2; -0,2% ( literatură<sup>291</sup> C= +0,2; -0,2%, H= +0,2; -0,2%).

În seria etil, n-propil, n-butil randamentele cele mai bune se obțin dacă se lucrează cu benzilfosfonatul de di n-butil care este mai stabil decât ceilalți fosfonați în mediu de hidroxid de sodiu soluție 50%. S-au efectuat sinteze și în sistemul lichid-solid, utilizând hidroxid de potasiu solid. S-a lucrat conform procedurii descrise, iar rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 2.2.21.

Tabelul 2.2.21. Rezultate experimentale privind sinteza unor olefine prin reacția Wittig-Horner în sistemul lichid-solid

Sinteza	Fosfonat	Comp. carbonil.	Catalizat	Timp reacție minute	η prod. găsit %	η prod. lit. 184 %	Z/E găsit %/%	Z/E lit. 184 %/%
O1/1	BFE	BA	TBAC	5	12	-	0/100	-
O1/2	BFE	BA	TBAC	10	14	-	0/100	-
O1/3	BFE	BA	TBAC	20	25	-	0/100	-
O1/4	BFE	BA	18-C-6	20	-	78	-	3/97
O1/5	BFE	BA	TBAB	20	37	-	0/100	-
O1/6	BFE	BA	TBAI	20	39	-	0/100	-
O2/1	BFP	BA	18-C-6	20	96	-	-	0/100
O2/2	BFP	BA	TBAI	20	41	-	0/100	-
O3	BFB	BA	TBAI	20	65	-	0/100	-
O4	BFE	CA	TBAI	20	43,6	-	0/100	-
O5	BFP	CA	TBAI	20	47,2	-	0/100	-
O6	BFB	CA	TBAI	20	59,6	-	0/100	-

BFE(P)(B) = benzilfosfonat de dietil(di n-propil)(di n-butil); BA = benzaldehidă; CA = cinamaldehydă; TBAC(B)(I) = clorură(bromură)(iodură) de tetrabutil amoniu; 18-C-6 = 18-coroană-6.

Ca și în sistemul lichid-lichid și în sistemul lichid-solid randamentele cele mai mari în olefină se obțin cu esterul butilic al acidului benzilfosfonic, dar diferențierile nu mai sunt așa de semnificative.

Dacă se utilizează săruri cuaternare de amoniu se obțin randamente mai mici în olefine decât dacă se utilizează eteria coroaă. Iodura de tetrabutilamoniu dă cele mai bune randamente în olefină. În sistemul lichid-solid se obțin practic doar izomeri E.

#### 2.2.4.2. Polimeri funcționalizați cu grupări fosfonice utilizați în reacții Wittig-Horner<sup>292</sup>

Recent<sup>265</sup> a crescut interesul pentru polimerii funcționalizați cu fosfor în reacții Wittig în condițiile catalizei prin transfer interfazic, acest tip de reacții având câteva avantaje deosebite:

- Specia suportată este ușor separată din amestecul de reacție;
- Reacția se desfășoară în condiții blânde;
- Produsele sunt de puritate ridicată.

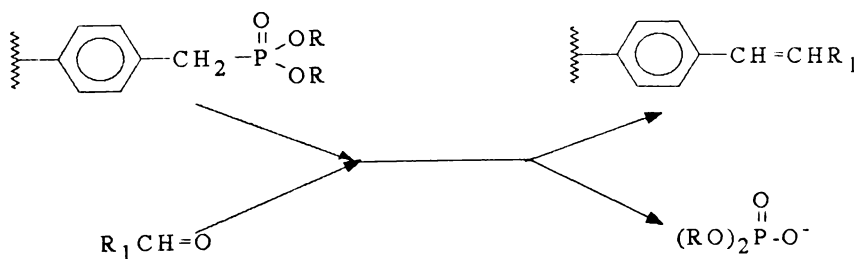
În cazul reacției Wittig, tipurile principale de procese sunt acelea când fosfina este suportată pe polimer sau sarea de fosfoniu este suportată pe polimer.

În primul caz se obțin olefine, iar fosfinoxidul rămâne suportat pe polimer și după regenerarea fosfinei cu triclorosilan și trietilamină polimerul se poate reutiliza. În cazul al doilea se formează duble legături pe polimer care pot fi funcționalizate cu alte grupări.

Acest procedeu are o serie de avantaje ca:

- Solventul nu trebuie să fie anhidru, iar reacția decurge la temperatura camerei;
- Grupele introduse sunt stabile atât la acizi cât și la baze;
- Grupele fosfoniu ce nu reacționează cu compușii carbonilici dau grupe metil pe polimer;
- Se pot introduce grupe diferite pe același polimer.

Plecând de la aceste considerente s-au efectuat o serie de sinteze de tip Wittig-Horner cu polimeri funcționalizați cu grupări fosfonice pentru evaluarea reactivității lor cu aldehidele ( schema 2.2.11.).



Schema 2.2.11.

S-au efectuat sinteze atât în sistemul lichid-lichid-solid cât și în sistemul lichid-solid-solid. S-a utilizat ca și compus carbonilic benzaldehida. Identificarea dublelor legături s-a făcut prin

spectroscopie IR. S-a determinat fosforul rezidual și dublele legături. La polimerii fosforilați sursă s-a determinat și conținutul în grupări clorometil prin metoda Schöniger<sup>293</sup> modificată, în sensul că ionul halogenură a fost determinat potențiomtric.

Polimerii fosforilați sursă au fost obținuți ca în capitolul 2.1.2. și au următoarele caracteristici (tabelul 2.2.22.):

Tabelul 2.2.22. Caracteristicile polimerilor sursă utilizați

Sinteza	Alcoolul utilizat	Fosfor găsit %	Fosfor calc. %	Clor găsit %	GF mmol/g
PF2/2	Etanol	9,65	9,81	0,26	3,112
PF3	Propanol	8,73	9,01	0,34	2,816
PF4	Butanol	7,96	8,34	0,42	2,567

Polimerii utilizați mai conțin și grupări clorometil nefuncționalizate dar care nu influențează reacția Wittig-Horner. După cum am arătat și în capitolul 2.1.2. aciditatea este de 1-2 mg KOH/g la polimerii fosforilați, ceea ce arată că în proporție foarte mare se formează esterii fosfonici, cu toate că rezultă, în proporție mică și esterii fosfonoși grefați pe ciclul benzenic al stirenului.

Modul general de lucru a fost:

a) În sistemul lichid-lichid-solid:

La un amestec format din solvent (200 ml), hidroxid de potasiu soluție 50% (100 ml) și o sare cuaternară de amoniu (5 mol%) se adaugă polimerul fosforilat (5 g) și benzaldehidă (raport grupe fosfonice: benzaldehidă de 1:2) sub agitare și amestecul se menține la o temperatură dată, un anumit timp, pentru perfectarea reacției. Polimerul se filtrează, apoi se spală cu apă (5x50 ml) și cu benzen (3x50 ml) și se usucă la 50°C timp de 5 ore.

b) În sistemul lichid-solid-solid:

Se utilizează o bază solidă ( $K_2CO_3$ ,  $Ba(OH)_2$ ,  $Li_2CO_3$ ), în locul soluției de hidroxid de sodiu. La terminarea reacției amestecul se tratează cu o soluție de acid clorhidric 5% până la completa neutralizare a bazei, apoi polimerul se separă prin filtrare după care se spală cu apă (5x50 ml), cu benzen (3x50 ml) și se usucă 5 ore la 50°C. Pentru a urmări influența diferiților factori asupra gradului de funcționalizare s-au efectuat sinteze în care s-a modificat baza, solventul, timpul și temperatura la care se desfășoară procesul, iar rezultatele obținute sunt prezentate în tabelele 2.2.23.-2.24.

Tabelul 2.2.23. Reactanții utilizați la funcționalizarea copolimerilor S-DVB fosforilați

Sinteza	Polim sursă*	Aldehida	Catalizatorul	Solventul	Baza
0	1	2	3	4	5
PO1/1	PF2/2	BA	TBAC	Benzen	KOH 50%
PO1/2	PF2/2	BA	TBAB	Benzen	-/-
PO1/3	PF2/2	BA	TBAB	Benzen	-/-
PO1/4	PF2/2	BA	TBAB	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-/-
PO1/5	PF2/2	BA	TBAB	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
PO1/6	PF2/2	BA	TBAB	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-/-
PO1/7	PF2/2	BA	TBAB	Benzen	-/-
PO1/8	PF2/2	BA	TBAB	Benzen	-/-
PO1/9	PF2/2	BA	TBAB	Benzen	Ba(OH) <sub>2</sub>
PO1/10	PF2/2	BA	TBAB	Benzen	-/-
PO2/1	PF3	BA	TBAB	Benzen	KOH 50%
PO2/2	PF3	BA	TBAB	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-/-
PO2/3	PF3	BA	TBAB	Benzen	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
PO2/4	PF3	BA	TBAB	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-/-
PO2/5	PF3	BA	TBAB	Benzen	Ba(OH) <sub>2</sub>
PO2/6	PF3	BA	TBAB	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-/-
PO3/1	PF4	BA	TBAB	Benzen	KOH 50%
PO3/2	PF4	BA	TBAB	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-/-
PO3/3	PF4	BA	TBAB	Benzen	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
PO3/4	PF4	BA	TBAB	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-/-
PO3/5	PF4	BA	TBAB	Benzen	Ba(OH) <sub>2</sub>
PO3/6	PF4	BA	TBAB	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-/-

BA = Benzaldehidă;

TBAC(B) = Clorură(bromură) de tetrabutil amoniu.

\*codificarea corespunde cu cea din tabelele 2.1.23. - 2.1.24.

Tabelul 2.2.24. Rezultatele experimentale în cazul grefării de duble legături pe copolimeri S-DVB fosforilați

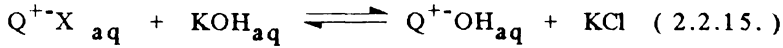
Sinteza	Temperatura de reacție °C	Timp de reacție ore	Fosfor rezidual %	Duble legături %	GF duble leg. mmol/g
0	1	2	3	4	5
PO1/1	20	4	6,54	2,34	0,901
PO1/2	20	4	6,70	2,47	0,954
PO1/3	20	8	4,34	3,92	1,510
PO1/4	20	8	4,22	4,03	1,653
PO1/5	Reflux	4	5,33	3,62	1,392
PO1/6	-/-	10	5,13	3,79	1,457
PO1/7	-/-	4	4,87	4,16	1,600
PO1/8	-/-	10	3,47	5,03	1,953
PO1/9	-/-	4	6,58	2,54	0,976
PO1/10	-/-	10	4,82	3,93	1,511
PO2/1	20	10	3,26	4,27	1,640
PO2/2	20	10	3,64	4,12	1,584
PO2/3	Reflux	10	2,86	4,92	1,892
PO2/4	-/-	10	3,26	4,52	1,738
PO2/5	-/-	10	4,10	3,83	1,473
PO2/6	-/-	10	4,72	3,26	1,253
PO3/1	20	10	2,49	4,58	1,761
PO3/2	20	10	2,63	4,38	1,684
PO3/3	Reflux	10	2,40	4,62	1,776
PO3/4	-/-	10	3,15	4,03	1,550
PO3/5	-/-	10	3,29	3,91	1,503
PO3/6	-/-	10	3,80	3,43	1,319

La sintezele efectuate în sistemul lichid-lichid-solid gradul de funcționalizare nu este influențat foarte mult de solvent, fiind apropiat pentru același compus bază utilizat. Conținutul în fosfor este mai mic decât cel teoretic datorită fenomenului de hidroliză în mediul bazic. Gradul de funcționalizare (GF) este maxim când se lucrează în sistemul lichid-solid-solid cu carbonat de litiu ca bază și benzen ca solvent.

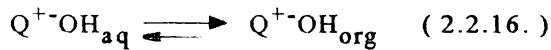
În seria ester etilic- n-propilic- n-butilic, rezultatele cele mai bune se obțin cu esterul n-butilic, când și gradele de funcționalizare cu duble legături sunt comparabile indiferent de sistemul de lucru.

Mecanismul procesului în cazul desfășurării proceselor în sistemul lichid-lichid-solid cuprinde etapele:

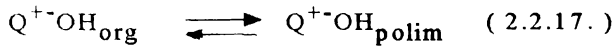
a) Formarea bazei în mediu apos (reacția 2.2.15.)



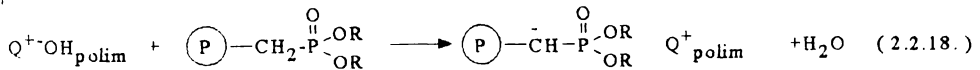
b) Transferul din faza apoasă în faza organică ( 2.2.16.)



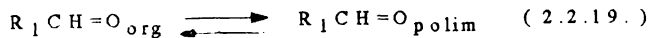
c) Transferul din faza organică pe polimer și difuzia la centri de reacție ( 2.2.17.)



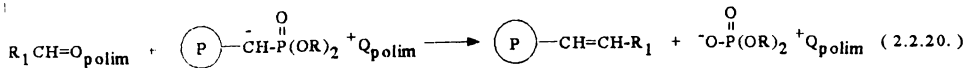
d) Formarea carbanionilor pe centri activi ai polimerului (reacția 2.2.18.)



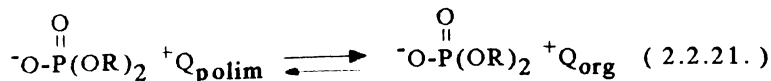
e) Difuzia compusului carbonilic la centrii activi ai polimerului ( 2.2.19.)



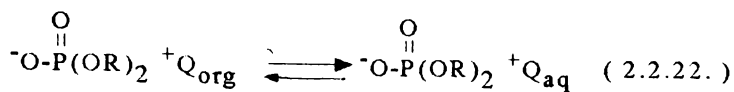
f) Reacția de olefinare pe centrii activi (reacția 2.2.20.)



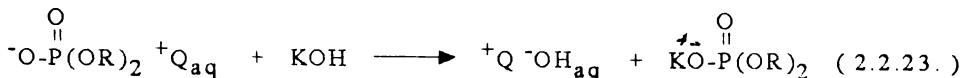
g) Difuzia fosfatului din polimer la suprafața lui și apoi în mediul organic ( 2.2.21.)



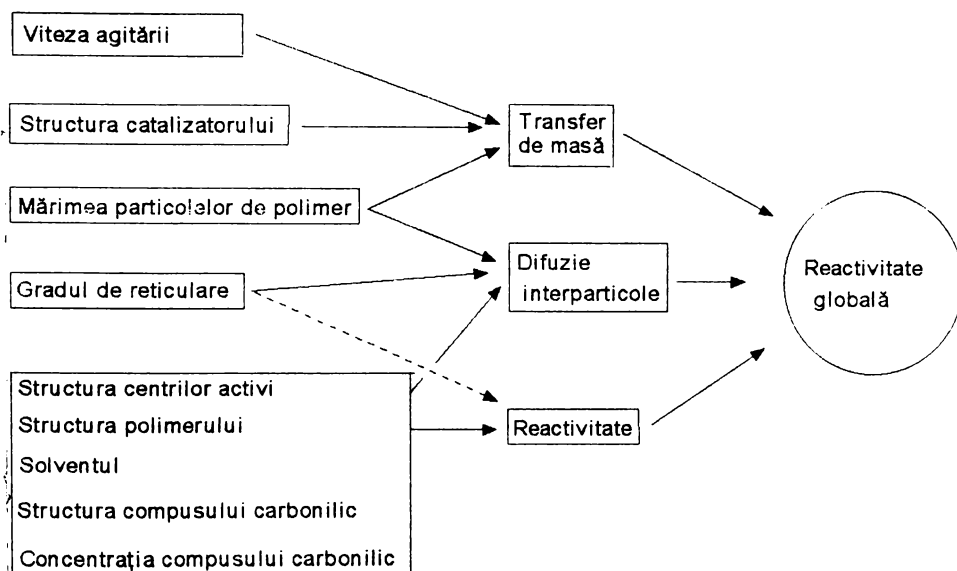
h) Transferul fosfatului din faza organică în faza apoasă ( 2.2.22.)



i) Reacția de schimb cu baza (reacția 2.2.23.)



Dacă se lucrează în sistemul lichid-solid-solid procesul este foarte complicat și depinde de o serie de factori (schema 2.2.12.):



Schema 2.2.12.

Transferul de masă are loc prin difuzia din și în picătura de lichid și este facilitat de viteza de agitare care reduce grosimea stratului de lichid de la suprafața particulei de polimer. Și structura catalizatorului influențează viteza de difuzie. Mărimea particulelor și gradul de reticulare influențează atât transferul de masă cât și difuzia. Și ceilalți factori influențează în mare măsură reactivitatea.

La sintezele efectuate, datorită acestor factori, funcționalizarea cu duble legături nu este decât parțială, obținându-se un polimer ce conține atât grupări fosfonice cât și duble legături, de asemenea și grupări clorometil provenite din polimerul sursă și care nu au fost fosforilate .

#### 2.2.4.3. Concluzii

1. În cazul reacțiilor Wittig-Horner în cataliză prin transfer interfazic s-a urmărit influența grupării esterice asupra reactivității benzilfosfonaților de alchil, fiind sintetizați: stilbenul și 1,3-difenilbutadiena, atât în sistemul lichid-lichid cât și lichid-solid.

a. Timpul de definitivare optim este de circa 30 minute, iar catalizatorul care dă rezultatele cele mai bune este iodura de tetrabutilamoniu.

b. Componenta principală în produs este izomerul *trans* în cazul stilbenului și izomerul *trans,trans* în cazul 1,3-difenilbutadienei.

c. În seria de esteri: etil, n-propil, n-butil, rezultatele cele mai bune se obțin dacă se lucrează cu esterul n-butilic al acidului benzilfosfonic, care este mai stabil în mediul bazic.

d. Ca și în sistemul lichid-lichid și în sistemul lichid-solid randamentele cele mai mari în olefină se obțin tot cu esterul n-butilic, dar diferențierile nu sunt așa de semnificative.

e. Dacă se utilizează săruri cuaternare de amoniu se obțin randamente în olefină mai mici decât dacă se utilizează eteri coroană.

f. În sistemul lichid-solid se obțin practic doar izomeri E.

2. Polimeri funcționalizați (sintetizați ca în capitolul 2.1.2.) au fost utilizați în reacții Wittig-Horner, atât în sistemul lichid-lichid-solid, cât și lichid-solid-solid.

a. În sistemul lichid-lichid-solid gradul de funcționalizare nu este foarte mult influențat de solvent.

b. Gradul de funcționalizare este mărit dacă se lucrează cu carbonat de litiu solid, ca bază, și benzen, ca solvent.

c. În seria esterilor etilic, n-propilic, n-butilic, rezultatele cele mai bune se obțin cu esterul butilic, când și gradele de funcționalizare cu duble legături sunt comparabile indiferent de sistemul de lucru.

d. Se propune un mecanism de desfășurare a procesului pentru cele două sisteme de lucru.



### 2.3. EXPLICAREA ANOMALIILOR ÎN COMPORTAREA GAZ-CROMATOGRAFICĂ A SERIEI OMOLAGE DE ESTERI n-ALCHILICI AI ACIDULUI 2-CLORETILFOSFONIC

În subcapitolul 2.1.1.6. s-au descris detaliile și rezultatele obținute privind separarea gaz-cromatografică a seriei omoloage de esteri n-alchilici ai acidului 2-cloretilfosfonic. La studierea indicilor Kovats în această serie omoloagă s-a remarcat un fapt destul de comun în variația proprietăților unor serii omoloage de compuși organici: abaterea capului de serie de la variația sistematică a unor proprietăți.

În ceea ce privește indicii Kovats s-a constatat că această abatere se manifestă în felul următor: în special dimetil derivatul (și în mai puțină măsură dietil derivatul) se reține mai puternic pe coloana gaz-cromatografică, față de cea ce ne-am putea aștepta din variația liniară a indicilor Kovats funcție de numărul atomilor de carbon din catena dialchilică, liniaritate respectată de membrii superiori ai seriei (vezi tab. 2.1.13.)

Abaterea este cea mai puternică pe coloana polară (OV-225) și se accentuează o dată cu mărirea temperaturii coloanelor.

Aceste ultime constatări au condus la ideea explicării fenomenului, implicând proprietăți legate de polaritatea compușilor.

O măsură globală a polarității unui compus este momentul de dipol molecular. Rezultă că dacă s-ar putea măsura sau calcula momentele de dipol ale compușilor din seria omoloagă, s-ar putea verifica dacă într-adevăr contribuția forțelor dipol-dipol în procesul de separare pe coloana gaz-cromatografică, ar fi determinantă în cazul primilor termeni ai seriei esterilor acidului 2-cloretilfosfonic.

Din acest motiv s-a încercat calcularea valorii teoretice a momentului de dipol molecular pentru membrii seriei omoloage. Un asemenea calcul pentru molecule cu flexibilitate mare (multe conformații cu energii apropiate de energia conformației celei mai stabile) prezintă anumite dificultăți.

Datorită faptului că momentul de dipol global al unui asemenea compus rezultă dintr-o formulă de tipul<sup>304</sup> (2.3.1.):

$$\mu = \sum_{i=1}^k \sqrt{n_i \cdot \mu_i^2} \quad (2.3.1.)$$

unde:

$i = 1, 2, 3, \dots, k$ , se referă la diversele conformații ale structurii moleculare;

$n$  = fracția molară a conformerului  $i$  ;

$\mu$  = momentul de dipol al conformerului  $i$ .

este evident că trebuie cunoscute nu numai valorile aproximative ale concentrației fiecărui conformer ce contribuie la stabilirea valorii momentului efectiv global, dar și valorile de moment de dipol ale fiecărui conformer în parte.

Cele menționate mai sus presupun, pe de o parte o analiză conformațională cât mai corectă ( și un calcul al distribuției Boltzman a conformerilor ), iar pe de altă parte o metodă fiabilă de calcul al valorilor de moment de dipol.

Datorită faptului că, conformațiile la molecule flexibile pot rezulta dintr-o varietate de mișcări interne ( vibrațiile legăturilor, înconvoierea unghiurilor de valență, rotația în jurul unei legături simple ) și acestea din urmă pot fi legate de anumite funcții de potențial ( relații între funcția de energie și conformație ), populația relativă a unei conformații depinde de ponderea ei statistică, incluzând contribuții din partea termenului de energie potențială și din partea unui termen entropic ( care depinde de microstările conformaționale accesibile ) ( 2.3.2. )

$$n_i = \frac{N(g_i \cdot e^{-E_i/kT})}{\sum_{i=1}^k g_i \cdot e^{-E_i/kT}} \quad (2.3.2.)$$

unde:

$N$  = numărul de molecule;

$g_i$  = gradul de degenerare;

$E_i$  = energia potențială a conformerului ( din punct de vedere termodinamic acest termen reprezintă energia liberă );

$k$  = constanta lui Boltzman;

$T$  = temperatura absolută ( °K );

( Dacă  $N = 1$ ,  $\sum n_i = 1$  )

Înseamnă că cercetarea conformațională presupune pe de o parte o modalitate de determinare a energiei fiecărui conformer, dar și o metodă de determinare a minimelor pe suprafața descrisă de funcția de energie potențială <sup>305</sup>. Pentru a realiza o asemenea cercetare conformațională metodele cel mai des utilizate în chimia computațională sunt cele de mecanică

moleculară<sup>306</sup>. Dintre metodele de mecanică moleculară a fost accesibilă cea folosind câmpul de forțe cosmic<sup>307</sup> și pachetul de modelare moleculară COSMIC 2.0<sup>308</sup>.

Momentul de dipol molecular ce rezultă din distribuția asimetrică a densității de sarcină electronică dintr-o moleculă se poate calcula utilizând metode de calcul al acestei distribuții. Fiind vorba de obținerea unor proprietăți electronice este consacrat ca în calculul acestor proprietăți să se folosească metode de mecanică cuantică. În domeniul calculelor de mecanică cuantică s-au cristalizat două modalități de calcul:

- metodele abinitio ( care rezolvă aproximativ ecuația Schrödinger, fără ajustarea empirică a termenilor);

- metodele semiempirice ( care neglijează mulți termeni dar compensează aceste omisiuni prin ajustări empirice, bazându-se pe proprietăți determinate experimental )<sup>309</sup>.

Este cunoscut faptul că metodele abinitio sunt de zeci sau sute de ori mai *costisitoare* în timp decât cele semiempirice<sup>310</sup>.

Puterea metodelor semiempirice rezultă din faptul că parametrii ajustabili utilizați sunt optimizați pentru a reproduce proprietăți fizico-chimice importante. Astfel ele au evoluat de la un "*complement al experimentului*"<sup>310</sup> la statutul de "*experiment*"<sup>311</sup> și sunt citate frecvent în literatura de specialitate. Datorită acestor considerente s-a utilizat la calculul valorii momentului de dipol o metodă semiempirică din pachetul de programe MOPAC 6.0<sup>312</sup>.

Optimizarea geometriei în metodele de chimie cuantică din pachetul de programe MOPAC 6.0. se realizează după algoritmul BFGS ( Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno ) care găsește un minim local ( de cele mai multe ori minimul cel mai apropiat de geometria de pornire ) pe suprafața de energie potențială.

Este evident că MOPAC nu va găsi nici minimul global și nici toate minimele corespunzătoare unei structuri ( minimul găsit întodeuna va depinde de geometria de start ). Din acest motiv s-a cuplat metoda de mecanică moleculară, (prin care s-a cercetat spațiul conformațional al structurilor studiate și s-au construit geometrii de start) cu metodele de mecanică cuantică din pachetul de programe MOPAC<sup>313</sup>.

Datorită faptului că în rezultatele furnizate de programul MOPAC energia structurii pentru care s-a realizat calculul este dată ca entalpie de formare în condiții standard, se pune problema ce energie să se folosească în formula 2.3.2. ( care presupune utilizarea energiei libere sau a entalpiei libere ca  $E_1$  ). Deși MOPAC, în principiu, dă posibilitatea calcului termenului entropic, datorită mărimii și în special flexibilității structurilor cercetate, acest calcul nu ar duce la rezultate fiabile ( datorită faptului că în MOPAC se pot calcula doar contribuțiile vibraționale, rotaționale și de translație ).

O practică încetățenită în aceste cazuri este de a considera termenul entropic o constantă aproximativ egală pentru toți conformerii aceleiași structuri.<sup>314</sup> ( de variația entropiei ținându-se cont prin intermediul multiplicității  $g_i$  ), (2.3.3.), (vezi un exemplu aplicativ în <sup>315</sup>).

$$\Delta S_i = R \cdot \ln g_i, \quad (2.3.3.)$$

În acest caz formula 2.3.2. devine ( 2.3.4. ):

$$n_i = \frac{N(g_i \cdot e^{\Delta H_{f,i}^0 / RT})}{\sum_{i=1}^k g_i \cdot e^{\Delta H_{f,i}^0 / RT}} \quad (2.3.4.)$$

unde:

termenii au aceeași semnificație ca la (2.3.2.) doar că:

R = constanta universală a gazelor;

$\Delta H_{f,i}^0$  = căldura de formare în condiții standard a conformerului așa cum rezultă din calculele MOPAC.

### 2.3.1. Cercetarea conformațională prin metoda COSMIC

În cadrul pachetului de programe COSMIC secvența de program "*pcmin 01*" este destinată "*vânătorii*" după conformațiile posibile ale unei molecule organice. Metoda folosită se bazează pe așa zisa tehnică a "*căutării sistematice*"<sup>305</sup>.

Deoarece conformațiile în principal diferă doar prin unghiuri de rotație în jurul simple, se realizează rotații sistematice ( cu un increment de unghi prescris ) în jurul fiecărei legături simple ale fiecărui substituent neciclic ( până la rotația completă de 360° ).

Pentru fiecare structură generată se calculează, (utilizând formulele și parametrii câmpului de forțe de mecanică moleculară COSMIC) energia internă , se caută minimul energetic și se rotește înapoi legătura la unghiuri corespunzătoare acestui minim, structurile obținute stocându-se.

Rotațiile dealungul unui lanț al substituentului conținând legătura cercetată se continuă, până când nu se mai constată o micșorare a energiei interne ( până la o valoare prescrisă, de exemplu 0,01 Kcal/mol ). Procedul descris se repetă de mai multe ori, ( numărul de reluări se poate prescrie ) pornind de la o conformație de start selectată aleator. Toate structurile, cu energii încadrate între cea corespunzătoare conformației de energie minimă și o valoare energetică prescrisă ( deasupra celei minime ) se păstrează ( până la 500 ).

Aceste structuri stocate sunt supuse apoi unei comparări între ele, filtrându-se (eliminându-se ) cele care sunt identice ( similaritatea moleculelor se stabilește prin suprapunerea a două molecule și calcularea sumei pătratelor distanțelor dintre atomii corespunzători; o valoare mică a acestor interdistanțe însemnând molecule identice ).

În următoarea fază, structurile stocate se supun unui calcul de optimizare, căutând valoarea energetică minimă ce se poate obține prin variația "*mică*" a lungimilor de legătură, unghiurilor de valență, unghiurilor de torsiune când se ține cont și de interacțiunile van der Waals și electrostatice dintre atomi. Minimul se caută prin metoda "*gradientului conjugat*".

Structurile minimizate sunt stocate din nou, apoi sunt supuse unui proces de filtrare final. Rezultatul procesului descris este o *colecție* de conformeri care, cu mare probabilitate, reprezintă conformațiile posibile ale structurii date.

Performanțele pachetului de programe COSMIC de a prezice corect preferințele conformaționale ale compușilor au fost testate și pentru structuri cu mulți atomi și cu flexibilitate pronunțată ( de exemplu heptapeptide legate de dizaharide<sup>316</sup>).

Concluzia acestor studii este: câmpul de forțe COSMIC și diferitele segmente de program care realizează cercetarea conformațională dau rezultate concordante cu experimentul și se pretează la studiul mișcării unor grupări funcționale din moleculele polare.

În ceea ce privește performanțele aceluiași pachet de programe în tratarea compușilor cu fosfor se poate cita lucrarea lui Davis, A. și alții<sup>317</sup>. Aceștia au studiat în mod explicit comportarea programului "*pcmin 01*" în cercetarea conformațională a unor fosfați ciclici derivați de la riboze cuplate cu baze purinice, comparând structura conformațiilor de energie minimă calculate cu structurile unor derivați din aceeași clasă din baza de date "Cambridge Crystallographic Data Base", ajungându-se la concluzia că parametrii din câmpul de forțe cosmic reproduc structura cristalină. Conformațiile calculate, corespunzătoare minimului energetic, au fost similare celor determinate experimental.

## 2.3.2. Calcule de mecanică cuantică

### 2.3.2.1. Descrierea metodelor cuantice utilizate

Avându-se în vedere că din studiul COSMIC a rezultat un număr foarte mare de structuri (potențiali conformeri posibili), metoda cuantică aleasă pentru calculul momentului electric de dipol nu putea fi decât una semiempirică, fiind cele mai economice din punct de vedere al timpului de calcul.

Dintre metodele semiempirice au fost accesibile cele din pachetul de programe MOPAC 6.0 : MINDO/3, MNDO, AM1 și PM3. Cele patru metode au câteva caracteristici comune<sup>311</sup>:

- sunt metode de câmp selfconsistent (SCF) și iau în considerare repulsia electrostatică și stabilizarea de schimb, integralele necesare rezolvării ecuației lui Schrödinger fiind evaluate prin metode de aproximare.

- folosesc un set de orbitali atomici de bază restrâns ( $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ) și neglijează integralele de suprapunere din ecuația seculară, rezolvându-se de fapt sistemul (2.3.5.).

$$| H - E | = 0 \quad (2.3.5.)$$

în care:

$H$  = determinantul secular,

$E$  = vectorul de valori proprii ale ecuației lui Schrödinger.

- utilizează seturi de parametri empirici optimizate pentru fiecare atom în parte;
- MNDO, AM1 și PM3 nu conțin, spre deosebire de MNDO/3, parametri diatomici.

Dintre aceste metode s-au întrebuințat MNDO, AM1, PM3, pentru o clasă de compuși asemănători cu cei cercetați, testând performanțele lor. MNDO/3 a fost neglijat fiind, dintre cele patru, cea mai veche metodă.

Diferențele între cele trei metode constau în:

- hamiltonianul folosit, la fiecare metodă, implică un număr diferit de parametri semiempirici optimizați sau preluați din determinările experimentale, după tipul și numărul de interacțiuni pe care le ia în considerare hamiltonianul fiecărei metode.

La toate trei, însă, parametrii care s-au obținut prin optimizare au fost calibrați să reproducă patru proprietăți moleculare în fază gazoasă:

- căldurile de formare;
- momentul de dipol;
- potențialele de ionizare;
- geometriile moleculelor.

Cea mai simplă descriere a modului în care lucrează MOPAC este următoarea:

Utilizatorul crează un fișier de date care descrie sistemul molecular și specifică ce tip de calcule și ce tip de rezultate se solicită, apoi se execută calculele (folosind ca fișier input datele de mai sus) și se extrag rezultatele din fișierul output creat de program.

În ceea ce privește tipul de calcule solicitate prin fișierul input, pachetul de programe MOPAC este ghidat prin cuvinte cheie, cuvinte care fiind recunoscute de program, orientează fluxul programului în direcția solicitată (pentru execuția tipului de calcul dorit) și în același timp furnizează prescripții în legătură cu precizia cu care să se efectueze calculele.

S-au utilizat următoarele cuvinte cheie:

- AM1 (sau PM3), funcție de hamiltonianul (metoda) solicitat(ă) (pentru MNDO pachetul de programe MOPAC nu are prevăzut un cuvânt cheie special și îl execută atunci când cele de sus lipsesc);

- PRECISE : criteriile de terminare ale proceselor de optimizare în calculul proprietăților electronice și geometrice sunt îmbunătățite cu un factor de 100 față de procedura standard aplicată în lipsa acestui cuvânt cheie. Conform MANUAL MOPAC<sup>318</sup> acest cuvânt cheie produce în mod normal rezultate de calitate publicabilă.

- NOINTER: cuvânt cheie care specifică programului să nu înregistreze, în fișierul output, distanțele interatomice (vezi mai jos).

Așa cum s-a mai descris, structurile de start ale MOPAC-ului au fost cele obținute prin cercetarea de mecanică moleculară (COSMIC). S-a realizat și utilizat un program de conversie a fișierelor de eșire din COSMIC în fișiere input potrivite programului MOPAC. De asemenea s-a putut realiza și conversia rezultatelor MOPAC (din fișierul output) în fișiere COSMIC pentru

reprezentarea grafică, manipularea structurilor, precum și eliminarea prin filtrare a structurilor identice, stabilirea parametrilor geometrici ( unghiuri, lungimi de legătură, distanțe interatomice). Din acest motiv s-a putut utiliza cuvântul NOINTER în pachetul de programe MOPAC.

### 2.3.2.2. Performanțe și erori ale metodelor cuantice din pachetul de programe MOPAC

Datorită faptului că, în special pentru compușii organofosforici pentavalenți, pentru parametrizarea metodelor, au fost accesibile relativ puține date experimentale, privind proprietățile acestora în fază gazoasă<sup>319</sup>, valabilitatea parametrilor și validarea rezultatelor obținute trebuie realizată prin calcule pe un număr cât mai mare de compuși și prin compararea rezultatelor obținute cu datele experimentale. Mărimile utilizate în studiul întreprins fiind date energetice (entalpii de formare), date structurale (lungimi și unghiuri de legătură, unghiuri de torsiune), precum și momentul de dipol, s-a efectuat un studiu de literatură privind abilitatea acestor metode cuantice de a reproduce corect parametri menționați.

În cazul compușilor studiați mai apare o particularitate mult discutată, aceea privind rolul orbitalilor "d" în compușii fosforului pentavalent. După cum s-a arătat, metodele cuantice incluse în pachetul de programe MOPAC nu utilizează în calcule acest tip de orbitali atomici. Deși ponderea orbitalilor "d" în determinarea proprietăților compușilor hipervalenți este și azi subiect de discuție (dacă ei au menirea de a "repara" deficiențele în descrierea mai mult sau mai puțin completă a orbitalilor "s" și "p", sau dacă ei au într-adevăr un rol decisiv în determinarea proprietăților), părerea autorilor metodelor din pachetul de programe MOPAC se poate rezuma în două idei principale:

-parametrii pentru orbitalii "s" și "p" sunt ajustați pentru a reproduce optim rezultatele experimentale. Astfel ei reprezintă în aceste metode nu numai orbitalii atomici corespunzători numerelor cuantice care descriu acești orbitali, ci reprezintă indirect și orbitalii atomici superiori<sup>319</sup>

-dificultățile întâlnite la început în calcule, pentru fosforul pentavalent, au fost datorate, nu atât absenței orbitalilor "d", cât găsiri unui minim inadecvat pe hipersuprafața parametrilor, însă setul de parametri publicat în 1989<sup>322</sup> pentru AM1 asigură rezultate rezonabile atât pentru compușii cu fosfor trivalent cât și pentru cei cu fosfor pentavalent.

Totuși, pentru compararea performanțelor se vor prezenta și rezultatele obținute printr-o metodă care implică și orbitali "d" pentru fosfor, metoda SINDO1.

În ceea ce privește performanțele și erorile pachetului de programe MOPAC s-au urmărit comparativ rezultatele din literatură privind căldurile de formare, lungimile și unghiurile de legătură, unghiurile de torsiune, momentul de dipol. Valorile erorilor medii absolute pentru entalpiile de formare sunt prezentate în tabelul 2.3.1.

Tabelul 2.3.1. Valori absolute medii ale erorilor în calcularea căldurilor de formare  
(Kcal/mol)

Nr.crt.	Tipul compuşilor	MNDO	AM1	PM3	SINDO1	Lit.
1	Comp. cu fosfor	37,3(71)	53,6(71)	12,5(71)	-	319
2	Comp. cu fosfor(III)	8,9(18)	-	-	8,5(17)	321
3	Comp.cu fosfor(V)	53,9(15)	75,6(15)	10,9(15)	-	319
		66,7(5)			25,4(6)	321
4	Comp. cu Cl (+C,H,N,O,F)	23,0(105)	22,3(105)	9,6(105)	-	319
		6,0(38)	5,3(38)	-	-	320

\*în paranteze s-a trecut numărul de compuși folosiți la caculul erorilor.

Din datele prezentate se remarcă faptul că erorile cele mai mici se obțin prin metoda PM3, iar metoda SINDO1 nu pare să aducă o îmbunătățire spectaculoasă.

Referitor la lungimile de legătură, erorile sunt prezentate în tabelele 2.3.2. și 2.3.3.

Tabelul 2.3.2. Valori absolute medii ale erorilor în calcularea lungimilor de legătură  
(Amstrong)

Nr. crt.	Tipul legăturii	MNDO	AM1	PM3	Lit
1	PC	0,113(3)	0,118(3)	0,112(3)	319
			0,125(8)		322
2	PO	0,045(3)	0,044(3)	0,026(3)	319
			0,028(13)		322
3	CC	0,014(72)	0,017(72)	0,017(72)	319
4	CCl	0,036(10)	0,033(10)	0,037(10)	319
		0,021(12)	0,024(12)		320
5	CO	0,021(18)	0,030(18)	0,012(18)	319
6	CH	0,010(51)	0,014(51)	0,009(51)	319

\* în paranteze s-a trecut numărul compuşilor folosiți la calculul erorilor.



Tabelul 2.3.3. Erori medii ale lungimilor de legătură  
(Amstrong)

Nr.crt.	Legături implicând:	MNDO	AM1	PM3	SINDO1	Lit.
1	P	0,041(20) 0,082(18)	0,041(20)	0,030(20)	-	319 321
2	C	0,002(214)	0,002(214)	0,002(214)	-	319
3	O	0,016(63)	0,012(63)	0,006(63)	-	319
4	Cl	0,020(33)	0,029(33)	0,021(33)	-	319

\* în paranteze s-a trecut numărul compușilor utilizați la calculul erorilor.

Din tabelele prezentate reiese că nu există diferențe majore între metode.

În tabelul 2.3.4. se prezintă erorile în geometriile moleculare.

Tabelul 2.3.4. Erori medii în geometriile moleculare.  
(Lungimile de legătură în Amstrong,  
Unghiurile în grade)

Nr. crt.	Tipul parametrului geometric	MNDO	AM1	PM3	SINDO1	Lit.
1	Lungimi de legătură	0,054(372)	0,050(372)	0,036(372)	-	319
2	Lungimi de legăt. implicând P	0,082(25)	-	-	0,025(52)	321
3	Unghiuri de valență	4,342(158)	3,281(158)	3,932(158)	-	319
4	Unghiuri de val. implicând P	4,750(9)	-	-	2.2(29)	321
5	Unghiuri de torsiune	21,619(16)	12,494(16)	14,875(16)	-	319

\* în paranteze sa- trecut numărul de compuși utilizați la calculul erorilor.

Concluziile care se desprind din tabel sunt următoarele:

- pentru calculul momentelor de dipol moleculare, datorită aditivității vectoriale a momentelor de legătură, parametrii importanți sunt unghiurile de valență. Din punct de vedere al redării corecte a unghiurilor de valență metoda AM1 pare să fie cea mai adecvată.

- compușii studiați prezintă un număr mare de conformeri pentru fiecare structură dată. Decisive în determinarea corectă a conformațiilor sunt unghiurile de torsiune. Deși calculată pentru un număr relativ restrâns de compuși, eroarea medie, în redarea corectă a acestor unghiuri, a fost cea mai mică tot la metoda AM1.

Scopul principal al studiului fiind calcularea momentului de dipol, în tabelul 2.3.5. se prezintă erorile medii ale momentului de dipol la metodele urmărite.

Tabelul 2.3.5. Erori absolute medii în calcularea momentului de dipol (D)

Nr. crt.	Moment	MNDO	AM1	PM3	SINDO1	Lit.
1	Nediferențiat pe tip de compuși	0,45(125)	0,35(125)	0,38(125)	-	319
2	Compuși cu fosfor în general	0,78(7)	0,85(7)	0,51(7)	-	319
		-	0,72(18)	-	-	322
		0,67(10)	-	-	0,85(16)	320
3	Compuși cu P( <sup>V</sup> )	-	0,53(7)	-	-	Calc. de noi
4	Compuși cu clor	0,32(13)	0,33(13)	-	-	320

\* în paranteze s-a trecut numărul de compuși utilizați la calculul erorilor.

Valorile acestor erori, nediferențiate pe tipuri de compuși, sunt comparabile pentru MNDO, AM1 și PM3. Pentru compușii cu fosfor, în general; comportarea cea mai favorabilă o prezintă PM3. Totuși pentru compușii pentacovalenți eroarea în calcularea momentului este comparabilă în cazul metodei AM1 cu cea în cazul metodei PM3.

Comparând datele prezenate, s-ar putea trage concluzia că cea mai bună metodă de calcul, pentru compușii studiați, ar fi AM1. Totuși, pentru o verificare chiar în clasa de compuși studiată s-a întreprins un studiu MNDO, AM1 și PM3 pentru o serie de compuși de tipul alchilfosfonat de dialchil.

### 2.3.3. Studiul de mecanică moleculară și mecanică cuantică a alchilfosfonaților de dialchil<sup>348</sup>

Scopul final al calculelor întreprinse fiind acela de obținere a valorilor momentului de dipol pentru 2-cloretilfosfonații de dialchil, calculele test s-au adresat tot acestor caracteristici. Pentru 2-cloretilfosfonații de dialchil negăsindu-se valori experimentale ale momentului de dipol, s-au ales ca molecule test compuși din clasa alchilfosfonaților de dialchil pentru care s-au găsit în literatură valori ale momentului determinate experimental (vezi tabelul 2.3.13).

Datorită presiunii de vapori mici la compușii din această din urmă categorie, momentele de dipol au fost determinate numai în soluție prin metoda Debye<sup>323</sup> și în stare de lichid pur prin metoda Onsager<sup>324</sup>. Este cunoscut faptul că metoda Onsager fără solvent distorsionează valorile la compușii cu interacțiuni intramoleculare puternice<sup>325</sup>. În schimb, metoda Debye în soluții nepolare, asigură în general obținerea unor valori cu o eroare de 0,02-0,005 D<sup>326</sup>.

Analizarea valorilor din tabelul 2.3.13. conduce la următoarele concluzii:

- la metilfosfonatul de dimetil (dmfm) compararea valorilor Onsager și Debye arată prezența unor interacțiuni intermoleculare puternice în cazul lichidului pur.

- pentru compușii cu radicali alchilici mai lungi, coincidența, în limita erorilor, valorilor Onsager și Debye, relevă faptul că aceste interacțiuni se diminuează sau dispar.

- cercetarea valorilor determinate prin metoda Debye conduce la ideea că, cel puțin la temperaturile normale (20<sup>o</sup>-25<sup>o</sup>C) la care au fost determinate aceste valori, momentele de dipol sunt aproximativ constante, independent de lungimea lanțurilor alchil.

Pentru testarea metodelor de calcul<sup>327</sup> s-au ales următoarele structuri:

- metilfosfonat de dimetil (dmfm);
- etilfosfonat de dimetil (dmfe);
- metilfosfonat de dietil (defm);
- etilfosfonat de dietil (defe)
- metilfosfonat de diizopropil (dipfm).

Calculul s-a limitat la aceste structuri pentru că ceilalți compuși prezentați în tabel (propilfosfonatul de dietil-defp, izopropilfosfonatul de dietil-defip, propilfosfonatul de dipropil-dpfp, izopropilfosfonatul de diizopropil-dipfip și butilfosfonatul de dietil-defb) ar presupune prezența unui număr mult mai mare de conformeri decât pentru cei care s-au efectuat calculele.

Prima etapă a calculelor a reprezentat-o analiza conformațională cu programul COSMIC. Tehnica de lucru adoptată în această etapă a fost funcție de structura analizată. Pentru dmfm și dipfm s-a lucrat cu subprogramul pccmin 01 descris în introducerea acestui capitol, obținându-se 13 structuri de start pentru MOPAC (13 conformeri), pe un interval energetic de 2,5 Kcal/mol, față de structura cea mai stabilă (conformerul de energie minimă). Analiza caracteristicilor structurale a acestor conformeri a arătat că, de fapt, există 5 perechi conformeri (pseudoizomeri optici) imagini

în oglindă, datorită dispoziției anticlinale (*ac*) a grupelor alcoxi din lanțul esteric al fosfonatului și 3 conformeri unici ( structuri care nu prezintă imagini).

În cazul diptm s-au obținut 76 conformeri de start pentru MOPAC dintre care 36 au fost perechi și 4 unici, pe un interval energetic de 4,5 Kcal/mol.

La dmfe, defm și defe s-a procedat în felul următor: pornind de la conformerii obținuți pentru dmfm, utilizând facilitățile de modelare moleculară ale pachetului COSMIC, s-au adăugat grupările metil necesare în locul hidrogenului. Aceste grupări au fost rotite sistematic în jurul legăturilor P-C, respectiv C-O, corespunzătoare cu un increment de  $10^{\circ}$ , obținându-se profilul energetic ale acestor rotații. Structurile aparținând unor minime în acest profil energetic au fost supuse unui calcul de optimizare a energiei și a caracteristicilor geometrice, prin metoda gradientului conjugat. Conformerii astfel obținuți s-au considerat *stabili* COSMIC.

Astfel : pentru dmfe s-au obținut 27 structuri pe un interval energetic de 3,25 Kcal/mol reprezentând 13 perechi și o structură unică; în cazul defm ecartul energetic a fost de 2,75 Kcal/mol și au rezultat 79 structuri (37 perechi, 5 unice); la defe cei 217 conformeri reprezintă 106 perechi și 4 unici, repartizându-se pe un interval de 4 Kcal/mol.

La structurile obținute s-a efectuat o analiză conformațională. Ordinea de stabilitate a structurilor se prezintă în tabelul 2.3.6.

Toate aceste structuri finale Cosmic au fost transformate cu programul propriu amintit în subcapitolul 2.3.1. în fișiere de intrare pentru MOPAC. Pornind de la aceste fișiere s-au realizat calcule, folosind hamiltonienii pentru MNDO, AM1, PM3, care reprezintă a doua etapă a studiului întreprins.

Structurile obținute din aceste calcule au fost retransformate, cu același program de reconversie, în fișiere COSMIC compatibile. Secvența de program din COSMIC folosită la filtrarea structurilor asemănătoare a fost adaptată de noi pentru a elimina conformerii *identici* rezultați din calculele MOPAC.

După executarea acestei filtrări a devenit evident că, hipersuprafața energetică corespunzătoare spațiului conformațional pentru metodele cuantice conține mult mai puține minime decât cea corespunzătoare câmpului de forțe din COSMIC. Acest fapt se reflectă clar în tabelul 2.3.7., în care s-au trecut structurile rămase în lucru pentru fiecare metodă aplicată.

Ecarturile energetice corespunzătoare structurilor din tabel se află într-o plajă largă de valori, între 19,5 Kcal/mol și 2,5 Kcal/mol (MOPAC). Din acest motiv, în următoarea etapă, s-a realizat un calcul Boltzman pentru toate structurile obținute. Pentru fiecare compus și fiecare metodă nu s-au reținut decât conformerii care aduc o contribuție Boltzman de minimum 0,01.

Tabelu 2.3.6. Conformațiile\* structurilor compușilor studiați (COSMIC), în ordinea descreșterii energiilor(de sus în jos)

Nr.crt.	dmfm		dmfe			defm		defe			dipfm	
	Simboluri conformaționale ale unghiurilor diedre dintre atomii:		Simboluri conformaționale ale unghiurilor diedre dintre atomii:			Simboluri conformaționale ale unghiurilor diedre dintre atomii:		Simboluri conformaționale ale unghiurilor diedre dintre atomii:			Simboluri conformaționale ale unghiurilor diedre dintre atomii:	
	(O)POC	(O)POC'	(O)POC	(O)POC'	(O)PCC	(O)POC	(O)POC'	(O)POC	(O)POC'	(O)PCC	(O)POC	(O)POC'
1	sc	sc	sc	sc	±ap	sc	-sc	sc	sc	±ap	sc	sc
2	±ap	-sc	sc	±ap	-sc	sc	sc	-sc	-sc	sc	sc	-sc
3	sc	-sc	sc	sc	sc	±ap	sc	±ap	-sc	sc	sc	±ap
4	sc	-sc	sc	±ap	sc	-sc	-sc	sc	-sc	±ap	±sp	-sc
5	-sc	sc	sc	sc	±ap	sc	±ap	sc	sc	sc	-sc	±ap
6	-sc	±ap	sc	-sc	sc	±sp	-sc	sc	-sc	-sc	-sc	sc
7	±ap	±ap	-sc	sc	±ap	±ap	±sp	±ap	-sc	-sc	±ap	±sp
8			sc	-sc	-sc			±sp	-sc	-sc	±sp	±sp
9			sc	±sp	-sc			±sp	-sc	±ap	±ap	±ap
10			-sc	±sp	-sc			±sp	-sc	sc		
11			sc	±ap	±ap							
12			±ap	±ap	sc							
13			±ap	±ap	±ap							

\* Toate notațiile s-au făcut conform convenției Kahn - Ingold - Prelog

Tabelul 2.3.7. Numărul de conformeri în lucru pentru metodele utilizate

Nr crt	Com-pus	COSMIC			MNDO			AMI			PM3		
		Nr. total de conformeri	Imagini	Conformeri unici	Nr. total de conformeri	Imagini	Conformeri unici	Nr. total de conformeri	Imagini	Conformeri unici	Nr. total de conformeri	Imagini	Conformeri unici
1	dmfm	13	5	3	4	1	2	3	1	1	4	1	2
2	dmfe	27	13	1	11	5	1	11	5	1	23	11	1
3	defm	79	37	5	23	10	3	28	13	2	32	14	4
4	dipfm	76	36	4	24	11	2	20	10	0	36	16	4
5	defe	216	106	4	91	44	3	55	26	3	117	57	3

În tabelele 2.3.8.-2.3.12. se prezintă rezultatele obținute din calculele MOPAC prin cele trei metode (MNDO, AM1, PM3), pentru compușii dmfm, dmfe, defm, dipfm și defe. Tabelele conțin, în ordinea stabilității energetice a conformațiilor,  $\Delta H$  de formare, multiplicitatea conformerului (numărul de structuri cu aceeași energie), distribuția Boltzman calculată și valoarea momentelor de dipol corespunzătoare fiecărui conformer.

Pentru aproximativ 60 - 80% contribuție la compoziția conformațională a fiecărei structuri s-au inclus în tabele și analiza conformațională pentru legăturile (O)POC, (O)POC' și (O)PCC (unde este cazul). S-a considerat că, dintre conformațiile posibile, numai cele analizate, prezintă interes pentru elucidarea proprietăților fizico-chimice ale moleculelor ( $\mu$ , IR, RMN).

Analizând datele referitoare la compoziția conformațională se remarcă următoarele aspecte generale:

- metodele MNDO și AM1 sunt destul de concordante;
- PM3 dă un număr mai mare de conformeri;
- MNDO și AM1 stabilizează formele *sp* și *sc*, la PM3 se constată și contribuția conformerilor *ac*, totodată formele *sp* fiind înlocuite cu *sc*.

Făcându-se o analiză pentru grupările esterice se remarcă:

- la dmfm există un singur conformer care predomină covârșitor, el fiind *sp,sp*, pentru MNDO și AM1 și *sc,sc* pentru PM3;

- la ceilalți compuși tendința grupelor esterice de a se așeza în poziții *sp* se menține chiar la structurile nominalizate ca având o grupă esterică *sc*, conformațiile care au o contribuție esențială la compoziția conformațională, unghiurile diedre nu depășesc 33-37° (pentru MNDO și AM1). În schimb la PM3 dominante sunt conformațiile *sc,sc*, apărând, chiar dacă cu contribuții mici (5-16%), și formele *sp,ap*, sau *sc,ap*.

În ceea ce privește rotația în jurul legăturii PC a grupei fosfonat, metodele MNDO și AM1 stabilizează pozițiile *sp* pentru compușii cu radical esteric mic (dmfe), transformându-se în poziții *sc* la compușii cu grupări esterice mai lungi (defe).

La MNDO, spre deosebire de AM1, apar și poziții *ap* pentru gruparea fosfonat (cca 20%). Metoda PM3 stabilizează pozițiile *sc* pentru legăturile (O)PC (contribuțiile celorlalte forme, *ap,ac*, fiind mici sau nesemnificative).

Datele obținute din calcul s-au comparat cu datele experimentale din literatura de specialitate. Literatura nu prezintă multe date, cele existente provin din analize IR, RMN, din determinări de moment de dipol și din date cristalografice. Cele mai multe informații se găsesc pentru compusul dmfm. Analiza IR și de dipolmoment a lui Raevschi<sup>328</sup> arată că metilfosfonatu de dimetil este un amestec de conformeri *sc,sp* 65% și *sc,sc* 35%.

Pentru același compus Katolichenko<sup>329</sup> propune un amestec de conformeri *sc,ap* respectiv *sc,sc* bazându-se tot pe analiză IR și de dipolmoment.

Despicarea absorbției "stretching" a benzii corespunzătoare legăturii PC<sup>330</sup> ar indica prezența a doi conformeri la dmfm, dar RMN protonic<sup>331</sup> a putut pune în evidență doar un conformer dominant.

Tabelul 2.3.8. Rezultatele obținute în cazul metilfosfonatului de dimetil

Metoda	Nr. crt.	Entalpie de formare, Kcal/mol	Multiplicitate	Distribuție Boltzman	Moment de dipol D	Conformații dominante (unghiuri diedre între atomii)	
						(O)POC	(O)POC'
MNDO	1	-143,430	1	0,99	2,280	±sp	±sp
	2	-140,383	2	0,01	4,450		
AMI	1	-207,753	1	0,99	1,734	±sp	±sp
	2	-204,332	2	0,01	4,423		
PM3	1	-191,079	1	0,91	1,662	sc	-sc
	2	-189,272	2	0,09	3,326		



Tabelul 2.3.9. Rezultatele obținute în cazul etilfosfonatului de dimetil

Metoda	Nr.crt.	Entalpie de formare, Kcal/mol	Multiplicitate	Distribuție Boltzman	Moment de dipol D	Conformații dominante (unghiuri diedre între atomii)		
						(O)POC	(O)POC'	(O)PCC
MNDO	1	-149,641	2	0,73	2,316	±sp	±sp	-sc
	2	-149,334	1	0,22	2,507	±sp	±sp	±ap
	3	-148,091	2	0,05	2,472			
AM1	1	-209,519	2	0,90	1,758	±sp	-sc	±sp
	2	-208,057	1	0,04	1,989			
	3	-207,788	2	0,05	2,137			
	4	-206,467	2	0,01	4,276			
PM3	1	-191,593	2	0,67	1,581	sc	-sc	sc
	2	-190,824	1	0,09	1,676	sc	-sc	±ap
	3	-190,410	2	0,09	1,659	sc	-sc	ac
	4	-190,055	2	0,05	3,284			
	5	-189,829	2	0,03	3,340			
	6	-189,758	2	0,03	3,427			
	7	-189,695	2	0,03	3,358			
	8	-189,121	2	0,01	2,711			

Tabelul 2.3.10. Rezultatele obținute în cazul metilfosfonatului de dietil

Metoda	Nr.crt.	Entalpie de formare Kcal/mol	Multiplicitate	Distribuire Boltzman	Moment de dipol D	Conformații dominante (unghiuri diedre între atomii)	
						(O)POC	(O)POC''
0	1	2	3	4	5	6	7
MNDO	1	-153,998	1	0,44	2,385	±sp	±sp
	2	-153,462	2	0,36	2,314	sc	±sp
	3	-152,867	1	0,07	2,199		
	4	-152,639	2	0,09	2,286		
	5	-152,263	2	0,05	2,310		
	6	-151,024	2	0,006	2,420		
AMI	1	-220,495	1	0,22	1,718	±sp	±sp
	2	-220,185	2	0,27	1,830	±sp	±sp
	3	-220,031	2	0,20	1,961	±sp	±sp
	4	-219,995	1	0,01	1,649		
	5	-219,956	2	0,18	2,010		
	6	-218,882	1	0,01	1,955		
	7	-218,064	2	0,01	4,460		
	8	-218,040	2	0,01	4,381		
PMB	1	-200,729	1	0,27	1,648	sc	-sc
	2	-200,299	2	0,27	1,520	±sp	-sc
	3	-200,023	1	0,08	1,710	sc	-sc

Continuare Tabelul 2.3.10.

0	1	2	3	4	5	6	7
	4	-199,714	2	0,10	3,535	sc	ap
	5	-199,602	2	0,08	1,506	±sp	-sc
	6	-199,523	2	0,07	1,662	sc	-sc
	7	-199,298	2	0,05	1,526		
	8	-199,035	1	0,02	1,605		
	9	-198,558	2	0,01	3,478		
	10	-198,403	2	0,01	3,529		
	11	-198,309	2	0,01	3,466		
	12	-198,243	2	0,01	3,338		
	13	-198,118	2	0,01	2,189		
	14	-198,078	2	0,006	3,335		
	15	-197,984	2	0,005	3,389		

Tabelul 2.3.11. Rezultatele obținute în cazul metilfosfonatului de diizopropil

Metoda	Nr.crt.	Entalpie de formare Kcal/mol	Multiplicitate	Distribuție Boltzman	Moment de dipol D	Conformații dominante (unghiuri diedre între atomii (O)POC'
MNDO	1	-157,209	1	0,54	2,170	±sp ±sp
	2	-156,686	2	0,45	2,379	sc ±sp
	3	-154,527	2	0,01	2,162	
AM1	1	-229,203	2	0,63	1,990	±sp -sc
	2	-228,875	2	0,36	1,663	±sp ±sp
	3	-226,941	2	0,01	4,465	
PM3	1	-209,873	1	0,47	1,801	sc -sc
	2	-208,827	2	0,16	3,382	sc ±ap
	3	-208,756	2	0,14	1,609	±sp sc
	4	-208,703	1	0,07	1,672	
	5	-208,286	2	0,06	3,412	
	6	-208,180	2	0,05	1,578	
	7	-207,459	2	0,02	3,340	
	8	-207,443	2	0,02	3,088	
	9	-207,021	2	0,01	2,565	

Tabelul 2.3.12. Rezultatele obținute în cazul etilfosfonatului de dietil

Metoda	Nr. crt.	Entalpie de formare Kcal/mol	Multiplicitate	Distribuție Boltzman	Moment de dipol D	Conformații dominante (unghiuri diedre între atomii)		
						(O)POC	(O)POC'	(O)PCC
0	1	2	3	4	5	6	7	8
MNDO	1	-160,177	2	0,32	2,400	±sp	±sp	-sc
	2	-159,852	1	0,09	2,578	±sp	±sp	±ap
	3	-159,607	2	0,12	2,329	sc	±sp	sc
	4	-159,600	2	0,12	2,330	sc	±spsp	-sc
	5	-159,400	2	0,09	2,560	sc	±sp	±ap
	6	-159,222	2	0,06	2,458			
	7	-158,956	2	0,04	2,151			
	8	-158,771	2	0,03	2,215			
	9	-158,689	1	0,01	2,355			
	10	-158,587	2	0,02	2,547			
	11	-158,541	2	0,02	2,537			
	12	-158,401	2	0,02	2,311			
	13	-158,252	2	0,01	2,148			
	14	-158,035	2	0,01	2,491			
	15	-158,009	2	0,008	2,478			
AM1	1	-222,532	2	0,13	1,651	±sp	±sp	sc
	2	-222,518	2	0,13	1,738	±sp	±sp	sc
	3	-222,482	2	0,12	1,748	±sp	±sp	-sc
	4	-222,454	2	0,11	1,670	±sp	±sp	sc

Continuare Tabelul 2.3.12.

0	1	2	3	4	5	6	7	8
	5	-222,355	2	0,10	1,620	±sp	±sp	sc
	6	-222,035	2	0,06	1,769	±sp	±sp	-sc
	7	-222,024	2	0,05	1,906	±sp	-sc	sc
	8	-221,982	2	0,05	1,787	±sp	±sp	sc
	9	-221,958	2	0,05	1,801	±sp	-sc	-sc
	10	-221,653	2	0,02	1,934			
	11	-221,614	2	0,02	2,003			
	12	-221,462	1	0,01	1,762			
	13	-221,349	2	0,01	1,933			
	14	-221,295	2	0,01	1,964			
	15	-221,213	2	0,01	2,043			
	16	-221,155	2	0,01	1,821			
	17	-221,151	2	0,01	2,036			
	18	-221,113	2	0,01	2,065			
	19	-221,097	2	0,01	1,866			
	20	-220,853	2	0,01	2,030			
	21	-220,814	2	0,01	2,164			
	22	-220,814	2	0,01	2,039			
	23	-220,773	2	0,01	2,020			
PM3	1	-201,246	2	0,22	1,545	sc	-sc	-sc



Continuare Tabelul 2.3.12.

0	1	2	3	4	5	6	7	8
	22	-199,587	2	0,01	1,564			
	23	-199,552	2	0,01	1,524			
	24	-199,542	2	0,01	1,552			
	25	-199,345	2	0,01	1,556			
	26	-199,314	2	0,01	1,703			
	27	-199,284	2	0,01	1,698			
	28	-199,262	2	0,007	2,079			
	29	-199,132	2	0,006	3,437			



Folosind determinările de moment de dipol<sup>332</sup> s-a ajuns la concluzia, că în cazul alchilfosfonaților de dietil, cea mai stabilă conformație este, pentru grupările esterice, *sp,sp*. Katolichenko<sup>329</sup> propune pentru dipfm stabilizarea predominantă *sc,sc* presupunând totodată că mărirea lanțurilor PC duce la stabilizarea formelor *sp* pentru grupele alcoxi. Pe de altă parte, datele Rx<sup>333</sup> pentru (p-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)CHP(O)(OEt)<sub>2</sub> arată că unghiurile (O)POC sunt de 21° respectiv 48°. În cazul m-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N=N-P(O)(OEt)<sub>2</sub> datele Rx<sup>333</sup> indică structurile *sc,sc* pentru grupările etil. Singurele calcule teoretice întâlnite în literatură au fost cele ale lui van der Kelen<sup>330</sup> care a aplicat metoda CNDO și a realizat o analiză conformațională completă pentru dmfm, conformerii predominanți fiind *sc,ap* și *sc,sc* în concentrații aproximativ egale, însă structura geometrică a compusului nu a fost stabilită printr-un procedeu de optimizare, ci s-au folosit date geometrice standard. Din acest motiv gradul de încredere în fiabilitatea acestei metode este foarte redus. Comparând datele obținute<sup>334</sup> cu cele din literatură se remarcă faptul că cele mai adecvate metode pentru analiza conformațională sunt MNDO și AM1.

Tabelul 2.3.13. Momentele de dipol experimentale ( metoda Debye și Onsager) și cele calculate (MNDO, AM1, PM3) pentru alchilfosfonați de dialchil

Compus	Moment de dipol , D						
	Experimental				Calculat		
	Debye	Lit.	Onsager	Lit.	MNDO	AM1	PM3
dmfm	2,86(CCl <sub>4</sub> )	336	3,62	337	2,32	1,76	1,87
dmfe			3,38	338	2,37	1,81	1,95
defm			3,33	338	2,35	1,92	2,01
defe	2,91(CCl <sub>4</sub> ), 2,88(dioxan)	336 339	2,95	338	2,41	1,77	2,04
dpfe						1,76	
dipfm			2,83	338	2,27	1,94	2,28
defp	2,89(benzen)	340	2,94	338			
defip			2,85	338			
dfpf	2,92(CCl <sub>4</sub> ) 2,98(dioxan)	336 339					
dipfip	2,91(CCl <sub>4</sub> )	336					
defb	2,82(benzen)	341					

Codurile folosite în tabel sunt: dialchilfosfonat de alchil, unde alchil=metil, etil, n-propil, izo-propil, n-butil.

Pe baza distribuției Boltzman obținute cu formula 2.3.4. și a valorilor de moment de dipol ale conformerilor individuali, cu ajutorul relației 2.3.1., s-au calculat momentele de dipol globale

pentru dmfm, dmfe, defm, defe și dipfm. Așa cum s-a arătat la începutul acestui subcapitol și după cum se vede din tabelul 2.3.13. valoarea momentului de dipol experimental pentru acești compuși este aproximativ constantă și în jur de 2,8-2,9 D.

Valorile calculate, ale momentului de dipol, prin cele trei metode cuantice, de asemenea prezentate în tabelul 2.3.13., nu sunt comparabile ca mărime cu cele experimentale.

Chiar dacă se ține seama de erorile absolute medii din tabelul 2.3.5., valorile calculate sunt incluse în plaja abaterilor standard pentru metoda MNDO și se apropie pentru AM1 și PM3, dar se vede că abaterile sunt sistematice și numai în sens negativ. Tendința experimentală, de valori aproximativ constante, este cel mai bine reprodusă de MNDO și apoi de AM1.

Ținând cont, concertat, de datele din analiza conformațională, de calculul momentului de dipol și de faptul că metoda AM1 a fost parametrizată pentru compuși cu fosfor pentavalent (fiind singura din cele trei metode), în vederea efectuării calculelor cuantice la 2-cloretilfosfonații de di n-alchil s-a preferat metoda AM1.

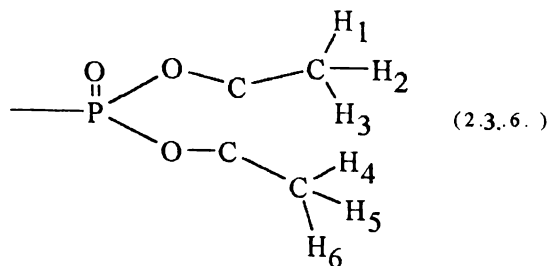
#### 2.3.4. Utilizarea metodei AM1 în calculele de mecanică cuantică pentru 2- alchilfosfonații de di n-alchil<sup>335</sup>

Datorită faptului că esterul n-butilic al acidului 2-cloretilfosfonic prezintă un număr foarte mare de conformeri și considerându-se că nu aduce o contribuție suplimentară la elucidarea anomaliilor în comportarea gaz-cromatografică a acestor esteri, calculele s-au limitat la:

- 2-cloretilfosfonatul de dimetil (cm);
- 2-cloretilfosfonatul de dietil (ce),
- 2-cloretilfosfonatul de di n-propil (cp).

Tehnica de lucru fiind aceea de a grefa atomul de clor pe lanțul etilfosfonat ( la compușii analizați anterior) a fost necesar un studiu conformațional pentru etilfosfonatul de di n-propil (defp).

Folosind fișierele MOPAC (AM1) de la defe (pentru structurile prezentate în tabelul 2.3.12.) și considerând că este puțin probabil să apară conformeri ai propil derivatului cu energii mai scăzute, pornind de la celelalte structuri, s-au grefat grupări CH<sub>3</sub> în locul hidrogenului de pe carbonul din capătul lanțului esteric, în mod sistematic, pentru fiecare CH<sub>3</sub> adăugat (formula 2.3.6)



Modul de înlocuire a fost următorul: H<sub>1</sub> s-a înlocuit cu CH<sub>3</sub> concomitent cu înlocuirea lui H<sub>4</sub> cu CH<sub>3</sub>, apoi H<sub>1</sub> fiind înlocuit cu CH<sub>3</sub> s-au înlocuit pe rând și H<sub>5</sub> respectiv H<sub>6</sub>.

Similar s-a procedat și pentru H<sub>2</sub> respectiv H<sub>3</sub>. Structurile obținute au fost supuse unui calcul AM1. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 2.3.14. (contribuție Boltzman până la 1%).

Se remarcă din tabel că, compoziția conformațională din punct de vedere al rotațiilor în jurul legăturilor POC și PC este similară cu cea de la defe.

S-au stabilizat conformerii *sp* pentru grupele esterice și *sc* pentru grupele fosfonat.

Contribuția la distribuția Boltzman a conformerilor individuali, care diferă în rotațiile în jurul legături C-C din lanțul esteric este mai mică decât la dietilderivat. Momentul de dipol calculat apare ca valoare în tabelul 2.3.13. și nu diferă ca mărime de ceilalți fosfonați.

Având ca bază structurile conformaționale obținute din dmfe, defe și dpfe, s-au construit structurile de start MOPAC pentru 2-cloretilfosfonați corespunzători, prin înlocuirea a câte un atom de hidrogen din gruparea metil a lanțului etilfosfonat cu un atom de clor.

Ca și în cazul dpfe, ipoteza de bază a fost că este improbabil ca structuri ale alchilfosfonaților cu energii foarte îndepărtate de cea cu energie minimă să aducă o contribuție semnificativă la compoziția conformațională, după grefarea atomilor de clor și optimizarea geometriei.

Din acest motiv s-a presupus că se pot analiza structurile rezultate prin înlocuirea hidrogenilor cu clor doar de la fosfonați trecuți în tabelele 2.3.9, 2.3.12., 2.3.14., iar conformerii rezultați astfel pentru 2-cloretilfosfonați vor reprezenta corect distribuția conformațională a acestor compuși.

Tabelul 2.3.14. Rezultatele obținute în cazul etilfosfonatului de dipropil ( AM1 )

Nr.crt.	Entalpie de formare Kcal/mol	Multiplicitate	Distribuție Boltzman	Moment de dipol D	Conformații dominante (unghiuri diedre între atomii )		
					(O)POC	(O)POC'	(O)PCC
0	1	2	3	4	5	6	7
1	-236,225	2	0,07	1,648	±sp	±sp	sc
2	-236,219	2	0,07	1,695	±sp	±sp	sc
3	-236,167	2	0,07	1,856	sc	±sp	sc
4	-236,106	2	0,06	1,732	±sp	±sp	-sc
5	-235,991	2	0,05	1,543	±sp	±sp	sc
6	-235,682	2	0,03	1,759	±sp	±sp	±sp
7	-235,673	2	0,03	1,854	±sp	-sc	sc
8	-235,644	2	0,03	1,769	±sp	±sp	sc
9	-235,600	2	0,02	1,766	±sp	-sc	-sc
10	-235,533	2	0,02	1,653	±sp	±sp	sc
12	-235,494	2	0,02	1,961	sc	±sp	-sc
13	-235,480	2	0,02	1,750	±sp	±sp	sc
14	-235,454	2	0,02	1,749	±sp	±sp	sc
15	-235,438	2	0,02	1,687	±sp	±sp	sc
16	-235,431	2	0,02	1,751	±sp	±sp	-sc
17	-235,423	2	0,02	1,828	±sp	±sp	sc

Continuare Tabelul 2.3.14.

0	1	2	3	4	5	6	7
18	-234,390	2	0,02	1,776			
19	-235,347	2	0,02	1,619			
20	-235,338	2	0,02	1,584			
21	-235,334	2	0,01	1,592			
22	-235,321	2	0,01	1,896			
23	-235,271	2	0,01	1,750			
24	-235,264	2	0,01	2,008			
25	-235,251	2	0,01	2,002			
26	-235,242	2	0,01	1,484			
27	-235,171	2	0,01	1,823			
28	-235,118	2	0,01	1,506			
29	-235,082	1	0,005	1,703			
30	-235,049	2	0,01	1,839			
31	-235,036	2	0,01	1,870			
32	-235,029	2	0,01	1,886			
33	-235,022	2	0,01	1,829			
34	-235,013	2	0,01	1,759			
35	-235,005	2	0,01	1,909			
36	-235,003	2	0,01	1,892			
37	-234,997	2	0,01	1,800			
38	-234,995	2	0,01	1,816			
39	-234,989	2	0,01	1,883			
40	-234,957	2	0,01	1,818			

Continuare Tabelul 2.3.14.

0	1	2	3	4	5	6	7
41	-234,942	2	0,01	1,818			
42	-234,922	2	0,01	2,076			
43	-234,918	2	0,008	1,918			
44	-234,902	2	0,008	1,801			
45	-234,879	2	0,007	1,796			
46	-234,879	2	0,007	1,815			
47	-234,849	2	0,007	1,825			
48	-234,834	2	0,007	1,785			
49	-234,824	2	0,007	1,821			
50	-234,796	2	0,006	2,011			
51	-234,795	2	0,006	1,807			
52	-234,788	2	0,006	1,883			
53	-234,784	2	0,006	1,689			
54	-234,777	2	0,006	1,853			
55	-234,767	2	0,006	1,832			
56	-234,767	2	0,006	1,832			

În tabelul 2.3.15. se prezintă numărul de structuri fosfonat de bază de la care s-a pornit în construirea fișierelor de start pentru clorderivați și numărul de conformeri pentru care s-au realizat optimizările de geometrie.

Tabelul 2.3.15. Structurile de start și rezultatele obținut în cazul 2-cloretilderivaților

Nr. crt.	Struct. de start și obținute.	Nr. struct. de bază	Nr. de struct. obținute	Nr. de struct. după filtrare	Ecart energetic Kcal/mol	Nr struct. cu contrib.1%, 200°C	Ecart energetic Kcal/mol
1	dmfe/cm	4	12	12	4,11	12	4,1
2	defe/ce	23	69	57	3,00	50	2,5
3	dpfe/cp	56	118	109	2,05	89	1,8

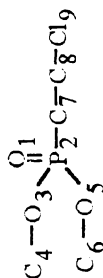
În urma calculelor AM1, din fișierele de ieșire, utilizând același program de conversie și filtrare, s-au reținut conformerii individuali distincți.

Numărul acestora, pentru cei trei compuși analizați sunt de asemenea trecuți în tabelul 2.3.15., împreună cu ecartul energetic față de minim pe care sunt repartizați.

Dintre acești conformeri, în calcularea momentului de dipol s-au reținut numai aceia care aduc o contribuție Boltzman de cel puțin 1%, la 200°C și care reprezintă 99% din total.

În tabelele 2.3.16.-2.3.19. sunt prezentate datele privind analiza conformațională, energia, distribuția Boltzman și momentul de dipol ai conformerilor luați în calcul.

Tabelul 2.3.16. Rezultatele obținute pentru 2-cloretilfosfonat de dimetil



Nr. crt.	Entalpie de formare Kcal/mol	Distribuție Boltzman		Multi- plicitate	Unghiuri diedre între atomii nr.								Simboluri conformaționale pentru unghiurile diedre între atomii nr.				μ D			
		250C	2000C		1,2,3,4	5	6	7	8	9	10	11	12	1,2,3,4	5,6	7,8		8,9		
0	1	2	3	4	1,2,3,4	5	6	7	8	9	10	11	12	1,2,3,4	5,6	7,8	8,9	2,7,8,9	2,7,8,9	13
1	-217,254	0,686	0,489	2	8,9	-40,9	13,2	102,3	102,3	±sp	-sc	±sp	ac	±sp	-sc	±sp	ac	ac	ac	1,963
2	-216,624	0,223	0,250	2	18,5	-36,6	16,1	-178,1	-178,1	±sp	-sc	±sp	±ap	±sp	-sc	±sp	±ap	±ap	±ap	1,946
3	-215,393	0,015	0,034	1	11,9	-28,0	179,6	-179,5	-179,5	±sp	±sp	±ap	±ap	±sp	±sp	±ap	±ap	±ap	±ap	1,454
4	-215,064	0,017	0,048	2	5,6	-35,6	107,3	-92,4	-92,4	±sp	-sc	ac	-ac	±sp	-sc	ac	-ac	-ac	-ac	2,710
5	-214,922	0,013	0,041	2	12,9	-29,2	112,9	-179,3	-179,3	±sp	±sp	ac	±ap	±sp	±sp	ac	±ap	±ap	±ap	1,604
6	-214,668	0,009	0,031	2	7,3	-34,4	-176,7	-117,4	-117,4	±sp	-sc	±ap	-ac	±sp	-sc	±ap	-ac	-ac	-ac	1,271
7	-214,428	0,006	0,024	2	165,3	-16,4	6,5	179,2	179,2	±ap	±sp	±sp	±ap	±ap	±sp	±sp	±ap	±ap	±ap	3,752
8	-214,364	0,005	0,023	2	10,6	-36,6	145,7	100,0	100,0	±sp	-sc	ac	ac	±sp	-sc	ac	ac	ac	ac	1,308
9	-214,265	0,004	0,020	2	170,1	-20,4	-10,4	-103,0	-103,0	±ap	±sp	±sp	-ac	±ap	±sp	±sp	-ac	-ac	-ac	4,123
10	-214,243	0,004	0,020	2	27,0	-165,9	-24,8	-101,2	-101,2	±sp	±ap	±ap	-ac	±sp	±ap	±sp	-ac	-ac	-ac	4,381
11	-213,863	0,002	0,013	2	168,4	-27,1	-13,8	144,1	144,1	±ap	±sp	±sp	ac	±sp	±sp	±sp	ac	ac	ac	4,208
12	-213,166	0,001	0,006	2	21,6	-166,6	-62,5	179,8	179,8	±sp	±ap	-sc	±ap	±sp	±ap	-sc	±ap	±ap	±ap	3,818





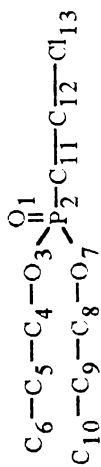
Continuare Tabelul 2.3.17.

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
12	-229,462	0,025	0,028	2	9,9	-25,1	-121,1	-113,8	49,3	-179,2	±sp	±sp	-ac	-ac	sc	±ap	1,851
13	-229,427	0,023	0,027	2	23,2	-21,6	-179,0	118,8	-9,5	131,6	±sp	±sp	±ap	ac	±sp	ac	2,374
14	-229,343	0,020	0,024	2	26,9	-18,3	-177,3	-122,6	13,3	-144,0	±sp	±sp	±ap	-ac	±sp	-ac	2,354
15	-229,317	0,020	0,024	2	4,6	-20,7	-117,1	125,4	47,3	-179,4	±sp	±sp	-ac	ac	sc	±ap	1,521
16	-229,251	0,017	0,022	2	14,3	-38,7	-118,8	179,6	7,6	-176,2	±sp	-sc	-ac	±ap	±sp	±ap	2,160
17	-229,184	0,016	0,021	2	25,5	-19,6	179,8	-120,4	-26,4	175,5	±sp	±sp	±ap	-ac	±sp	±ap	2,165
18	-229,131	0,014	0,019	2	16,2	-23,1	-120,3	-114,0	-177,8	-179,4	±sp	±sp	-ac	-ac	±ap	±ap	1,681
19	-229,111	0,007	0,009	1	11,6	-9,1	-120,8	-121,8	175,9	-179,8	±sp	±sp	-ac	-ac	±ap	±ap	1,567
20	-229,076	0,013	0,018	2	38,8	-4,0	-176,8	178,7	-12,3	-100,9	sc	±sp	±ap	±ap	±sp	-ac	2,162
21	-229,015	0,012	0,017	2	28,9	-15,1	179,5	-122,1	42,4	-177,0	±sp	±sp	±ap	-ac	sc	±ap	2,133
22	-228,970	0,005	0,008	1	14,7	-14,9	-119,7	120,6	179,7	-179,9	±sp	±sp	-ac	ac	±ap	±ap	1,357
23	-228,870	0,009	0,015	2	26,9	-1,2	113,6	120,1	-94,8	97,1	±sp	±sp	ac	ac	-ac	-ac	2,708
24	-228,713	0,007	0,012	2	0,8	-21,9	-119,1	121,2	93,9	-98,6	±sp	±sp	-ac	ac	ac	-ac	2,499
25	-228,698	0,007	0,012	2	17,6	-25,3	115,2	121,8	101,5	-94,1	±sp	±sp	ac	ac	ac	-ac	2,866
26	-228,681	0,007	0,012	2	0,2	-21,5	122,2	-121,0	97,3	-93,7	±sp	±sp	ac	-ac	ac	-ac	2,727
27	-228,676	0,007	0,012	2	24,9	-20,6	114,3	121,5	118,0	-179,8	±sp	±sp	ac	ac	ac	±ap	1,908
28	-228,638	0,006	0,011	2	22,8	-21,9	114,1	121,5	-119,8	-178,8	±sp	±sp	ac	ac	-ac	±ap	1,826
29	-228,620	0,006	0,011	2	13,5	-23,7	-120,6	-113,4	56,5	-104,3	±sp	±sp	-ac	-ac	sc	-ac	2,801
30	-228,604	0,006	0,011	2	33,5	-3,1	119,0	-114,5	118,1	-179,3	sc	±sp	ac	-ac	ac	±ap	2,016
31	-228,603	0,006	0,011	2	24,3	-17,1	179,7	-120,1	179,2	-176,6	±sp	±sp	±ap	-ac	±ap	±ap	1,815
32	-228,551	0,005	0,010	2	36,1	-13,0	-179,3	121,3	179,0	-180,0	sc	±sp	±ap	ac	±ap	±ap	1,795
33	-228,478	0,005	0,010	2	10,7	-16,5	-117,5	123,1	54,6	-106,7	±sp	±sp	-ac	ac	sc	-ac	2,490

Continuare Tabelul 2.3.17.

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
34	-228,418	0,004	0,009	2	5,6	-22,9	-117,0	124,8	119,7	-178,9	±sp	±sp	-ac	ac	ac	±ap	1,463
35	-228,386	0,004	0,009	2	9,5	-25,7	-120,3	-112,8	-172,7	-126,4	±sp	±sp	-ac	-ac	±ap	-ac	1,267
36	-228,376	0,004	0,009	2	-1,4	-28,5	116,1	-116,0	-173,0	-123,5	±sp	±sp	ac	-ac	±ap	-ac	1,270
37	-228,355	0,004	0,008	2	18,4	-21,6	-122,4	-113,8	176,2	125,8	±sp	±sp	-ac	-ac	±ap	ac	1,676
38	-228,287	0,003	0,008	2	7,5	-17,7	-117,6	122,9	-171,1	-136,1	±sp	±sp	-ac	ac	±ap	-ac	1,137
39	-228,285	0,003	0,008	2	7,9	-34,5	-179,3	178,8	-33,9	177,4	±sp	sc	±ap	±ap	-sc	±ac	2,123
40	-228,217	0,003	0,007	2	6,6	-39,8	-120,2	-179,9	109,8	-93,7	±sp	sc	-ac	±ap	ac	-ac	2,798
41	-228,197	0,003	0,007	2	-4,7	-37,5	121,4	176,9	104,9	-91,5	±sp	-sc	ac	±ap	ac	-ac	2,811
42	-228,187	0,003	0,007	2	22,5	-20,3	117,9	178,9	-98,5	94,2	±sp	±sp	ac	±ap	-ac	ac	2,979
43	-228,172	0,003	0,007	2	14,4	-38,0	-120,7	179,5	-117,1	178,2	±sp	-sc	-ac	±ap	-ac	±ap	2,005
44	-228,146	0,003	0,007	2	18,6	-25,9	121,2	-179,1	-119,8	-179,4	±sp	±sp	ac	±ap	-ac	±ap	1,947
45	-228,109	0,003	0,007	2	20,5	-25,0	121,3	-179,2	118,7	178,0	±sp	±sp	ac	±ap	ac	±ap	2,025
46	-228,094	0,002	0,006	2	8,7	-39,2	-118,9	-179,8	118,4	-177,4	±sp	-sc	-ac	±ap	ac	±ap	1,932
47	-228,061	0,002	0,006	2	17,0	-32,9	-121,1	179,2	-107,0	94,4	±sp	-sc	-ac	±ap	-ac	ac	2,977
48	-227,998	0,002	0,006	2	30,3	-2,7	119,3	-113,9	155,4	102,3	sc	±sp	ac	-ac	±ap	ac	0,898
49	-227,975	0,002	0,006	2	22,7	-24,8	113,6	120,8	145,9	98,8	±sp	±sp	ac	ac	ac	ac	0,931
50	-227,970	0,002	0,006	2	28,2	-17,6	113,4	121,6	-142,5	-98,1	±sp	±sp	ac	ac	-ac	-ac	1,116

Tabelul 2.3.18. Analiza conformațională pentru 2-cloretilfosfonatul de di n-propil



Nr. crt.	Unghiuri diedre între atomii nr.:															Simboluri conformationale pentru unghiurile diedre între atomii nr.:														
	1,2,3,4	1,2,7,8	2,3,4,5	2,7,8,9	3,4,5,6	7,8,9,10	1,2,11,12	2,11,12,13	1,2,3,4	1,2,7,8	2,3,4,5	2,7,8,9	3,4,5,6	7,8,9,10	1,2,11,12	2,11,12,13	1,2,3,4	1,2,7,8	2,3,4,5	2,7,8,9	3,4,5,6	7,8,9,10	1,2,11,12	2,11,12,13						
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16														
1	36,3	-1,9	119,6	-115,2	179,3	-169,6	-15,5	-108,0	+sc	±sp	ac	-ac	±ap	±ap	±sp	-ac								-ac						
2	9,2	-29,5	-121,8	-113,2	-174,4	-172,4	13,4	102,1	±sp	±sp	-ac	-ac	±ap	±ap	±sp	ac								ac						
3	19,5	-18,7	115,7	133,0	174,5	173,9	19,3	102,7	±sp	±sp	ac	ac	±ap	±ap	±sp	ac								ac						
4	7,0	-24,6	-120,0	122,7	-179,6	173,5	13,6	101,6	±sp	±sp	-ac	ac	±ap	±ap	±sp	ac								ac						
5	26,0	-17,6	114,0	122,8	174,2	174,0	13,5	-138,1	±sp	±sp	ac	ac	±ap	±ap	±sp	ac								-ac						
6	6,4	-15,6	122,0	-120,9	174,2	-172,5	-14,0	137,9	±sp	±sp	ac	-ac	±ap	±ap	±sp	ac								ac						
7	1,1	-43,2	-120,3	178,8	-175,0	179,7	15,1	100,8	±sp	-sc	-ac	±ap	±ap	±ap	±sp	ac								ac						
8	35,6	1,6	-175,9	-123,0	-179,8	-172,6	-17,8	-100,6	sc	±sp	±ap	-ac	±ap	±ap	±sp	-ac								-ac						
9	39,4	1,2	117,1	-115,4	179,5	-62,2	-14,2	-100,9	sc	±sp	ac	-ac	±ap	-sc	±sp	-ac								-ac						
10	19,0	-25,0	-176,8	-116,9	-179,8	-173,6	12,4	102,2	±sp	±sp	±ap	-ac	±ap	±ap	±sp	ac								ac						
11	33,6	-1,2	117,4	-117,3	70,4	-170,9	-14,3	-100,5	sc	±sp	ac	-ac	sc	±ap	±sp	-ac								-ac						
12	9,1	-29,8	-122,4	-113,0	-70,6	-173,2	14,4	101,5	±sp	±sp	-ac	-ac	-sc	±ap	±sp	ac								ac						
13	26,0	-17,9	114,7	122,9	174,3	174,2	32,1	-179,4	±sp	±sp	ac	ac	±ap	±ap	±sp	ac								±ap						

Continuare Tabelul 2.3.18.

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
14	29,1	-6,8	113,7	121,2	67,1	175,8	-13,9	-101,1	±sp	±sp	ac	ac	sc	±ap	±sp	-ac
15	36,8	-5,9	119,9	-115,2	-177,4	-168,8	34,7	-178,5	sc	±sp	ac	-ac	±ap	±ap	sc	±ap
16	-1,0	-29,2	-121,2	-123,6	-176,9	85,5	15,2	100,1	±sp	±sp	-ac	-ac	±ap	sc	±sp	ac
17	33,9	7,3	114,5	-123,4	176,1	100,4	-14,0	-100,7	sc	±sp	ac	-ac	±ap	ac	±sp	-ac
18	16,1	-28,6	113,4	123,5	173,7	67,3	13,1	103,1	±sp	±sp	ac	ac	±sp	sc	±sp	ac
19	18,1	-34,2	-119,8	178,5	-174,2	180,0	-12,0	-137,0	±sp	-sc	-ac	±ap	±ap	±ap	±sp	-ac
20	14,8	-26,6	-131,8	-114,2	81,5	-173,6	12,4	101,1	±sp	±sp	-ac	-ac	sc	±ap	±sp	ac
21	13,1	-31,4	115,0	123,1	66,5	174,0	18,8	99,7	±sp	-sc	ac	ac	sc	±ap	±sp	ac
22	28,6	-2,2	119,9	-120,3	178,6	-177,5	-30,3	175,0	±sp	±sp	ac	-ac	±ap	±ap	-sc	±ap
23	10,0	-29,5	-121,8	-113,2	-174,4	-172,4	49,1	179,5	±sp	±sp	-ac	-ac	±ap	±ap	sc	±ap
24	3,3	-24,3	128,3	119,7	-91,7	173,1	14,3	103,1	±sp	±sp	ac	ac	-ac	±ap	±sp	ac
25	4,0	-25,4	-120,7	123,9	-175,4	68,2	13,7	101,5	±sp	±sp	-ac	ac	±ap	sc	±sp	ac
26	23,6	-22,1	-178,8	-120,0	-179,8	-179,2	-10,6	128,6	±sp	±sp	±ap	-ac	±ap	±ap	±sp	ac
27	4,7	-25,4	-121,3	123,0	-69,5	173,2	14,0	100,9	±sp	±sp	-ac	ac	-sc	±ap	±sp	ac
28	25,6	-17,1	-177,6	-122,0	179,9	-175,5	5,8	-138,1	±sp	±sp	±ap	-ac	±ap	±ap	±sp	-ac
29	33,2	-3,9	119,4	-111,9	-178,1	-58,9	11,3	104,4	sc	±sp	ac	-ac	±ap	-sc	±sp	ac
30	16,1	-22,0	115,8	134,9	174,2	-79,2	16,2	99,6	±sp	±sp	ac	ac	±ap	-sc	±sp	ac
31	10,0	-21,5	-129,3	122,8	85,6	173,9	11,7	101,4	±sp	±sp	-ac	ac	sc	±ap	±sp	ac
32	8,8	-18,5	-120,0	125,1	-178,6	178,6	47,0	-179,7	±sp	±sp	-ac	ac	±ap	±ap	sc	±ap
33	25,7	-17,7	114,8	123,5	174,0	67,4	8,8	-137,7	±sp	±sp	ac	ac	±ap	sc	±sp	-ac
34	15,1	-28,3	171,7	-112,8	-73,0	-175,2	18,1	101,8	±sp	±sp	±ap	-ac	-sc	±ap	±sp	ac
35	6,9	-22,1	-120,8	131,6	-175,7	-81,3	14,1	101,4	±sp	±sp	-ac	ac	±ap	-sc	±sp	ac

Continuare Tabelul 2.3.18.

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
36	27,7	12,2	130,4	-123,3	-85,0	-171,2	-27,2	-98,5	±sp	±sp	ac	-ac	-sc	±ap	±sp	-ac
37	24,3	-20,6	168,3	-119,1	-76,6	-176,6	-19,3	-101,8	±sp	±sp	±ap	-ac	-sc	±ap	±sp	-ac
38	38,7	-15,2	-176,9	122,5	-179,8	178,4	-0,7	179,4	sc	±sp	±ap	ac	±ap	±ap	±sp	±ap
39	33,3	-5,6	118,7	-115,8	71,8	-169,1	10,4	-142,2	sc	±sp	ac	-ac	sc	±ap	±sp	-ac
40	2,1	-42,6	-121,8	178,4	-175,2	75,1	15,6	100,5	±sp	-sc	-ac	±ap	±ap	sc	±sp	ac
41	-4,4	-43,8	120,3	178,8	-174,9	77,5	16,6	98,8	±sp	-sc	ac	±ap	±ap	sc	±sp	ac
42	28,4	4,3	119,6	-123,5	179,5	98,7	20,6	101,6	±sp	±sp	ac	-ac	±ap	ac	±sp	ac
43	25,4	-21,9	180,0	-120,6	-179,7	-179,7	-26,1	175,3	±sp	±sp	±ap	-ac	±ap	±ap	±sp	±ap
44	28,2	-6,7	-178,4	-121,3	72,1	-176,1	-14,5	-102,3	±sp	±sp	±ap	-ac	sc	±ap	±sc	-ac
45	0,4	-43,3	-120,7	178,9	-69,4	179,6	15,6	100,3	±sp	-sc	-ac	±ap	-sc	±ap	±sp	ac
46	17,4	-23,4	-129,9	-114,3	-175,0	-176,1	-178,0	-179,3	±sp	±sp	-ac	-ac	±ap	±ap	±ap	±ap
47	10,8	-12,6	124,3	-122,4	67,9	-176,2	-15,2	138,3	±sp	±sp	ac	-ac	sc	±ap	±sp	ac
48	20,3	-24,5	179,9	-117,5	74,0	-174,3	12,8	102,8	±sp	±sp	±ap	-ac	sc	±ap	±sp	ac
49	33,0	-0,9	-178,7	-122,3	-179,7	-68,5	-17,2	-101,4	sc	±sp	±ap	-ac	±ap	-sc	±sp	-ac
50	29,0	-3,8	125,7	120,9	-84,3	174,4	11,0	-141,0	±sp	±sp	ac	ac	-sc	±ap	±sp	-ac
51	36,3	-4,5	120,2	-112,8	-178,4	-59,4	-17,9	142,5	sc	±sp	ac	-ac	±ap	-sc	±sp	ac
52	14,0	3,0	134,9	-120,1	-79,8	167,4	15,4	101,1	±sp	±sp	ac	-ac	-sc	±ap	±sp	ac
53	1,1	-30,3	116,4	-119,9	174,1	-178,6	179,2	-179,7	±sp	-sc	ac	-ac	±ap	±ap	±ap	±ap
54	13,1	-26,0	-127,9	-113,5	82,7	-174,4	20,1	-175,8	±sp	±sp	-ac	-ac	sc	±ap	±sp	±ap
55	37,0	0,1	117,7	-114,7	68,1	-61,6	-14,0	-98,7	sc	±sp	ac	-ac	sc	-sc	±sp	-ac

Continuare Tabelul 2.3.18.

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	14	14	16
56	20,1	-27,2	172,1	-116,0	-76,9	-176,1	-10,3	127,3	±sp	±sp	±ap	-ac	-sc	±ap	±sp	ac	
57	10,6	-40,2	-130,2	178,8	83,4	179,8	12,3	101,7	±sp	-sc	-ac	±ap	sc	±ap	±sp	ac	
58	20,5	-25,2	-176,9	-116,6	-179,8	-69,3	13,0	102,0	±sp	±sp	±ap	-ac	±ap	-sc	±sp	ac	
59	23,3	-20,8	114,6	123,2	66,4	173,5	19,7	-179,9	±sp	±sp	ac	ac	sc	±ap	±sp	±ap	
60	36,1	-10,8	-171,3	168,2	-178,5	179,3	-11,8	-103,0	sc	±sp	±ap	±ap	±ap	±ap	±sp	-ac	
61	7,2	-28,2	-178,2	-123,2	178,4	86,8	13,7	101,6	±sp	±sp	±ap	-ac	±ap	sc	±sp	ac	
62	27,5	-18,1	-179,3	-122,1	179,4	-178,2	42,0	-179,4	±sp	±sp	±ap	-ac	±ap	±ap	sc	±ap	
63	27,2	-3,2	119,3	-119,8	177,1	110,2	-3,3	175,4	±sp	±sp	ac	-ac	±ap	ac	±sp	±ap	
64	18,0	-33,7	-123,3	178,6	-174,3	-74,4	-12,6	104,5	±sp	-sc	-ac	±ap	±ap	-sc	±sp	ac	
65	20,5	-32,1	-123,7	178,7	-173,8	70,3	-12,0	-105,5	±sp	-sc	-ac	±ap	±ap	sc	±sp	-ac	
66	28,9	-7,1	121,1	123,6	66,4	68,5	-14,0	-101,5	±sp	±sp	ac	ac	sc	sc	±sp	-ac	
67	14,1	-14,9	-119,4	120,9	-173,6	176,3	179,8	-180,0	±sp	±sp	-ac	ac	±ap	±ap	±ap	±ap	
68	38,6	-2,7	119,4	-114,9	179,1	-61,1	-29,8	175,0	sc	±sp	ac	-ac	±ap	-sc	±sp	±ap	
69	14,5	-8,9	121,3	-121,5	66,6	-172,3	-29,8	174,9	±sp	±sp	ac	-ac	sc	±ap	±sp	±ap	
70	18,9	-33,9	-122,0	178,7	-70,2	179,8	-12,2	-104,2	±sp	-sc	-ac	±ap	-sc	±ap	±sp	-ac	
71	26,7	-4,7	114,1	123,1	174,7	175,7	-94,7	97,8	±sp	±sp	ac	ac	±ap	±ap	±sp	ac	
72	25,9	-10,7	115,8	129,6	174,0	-79,2	28,4	176,5	±sp	±sp	ac	ac	±ap	-sc	±sp	±ap	
73	26,6	-17,6	114,3	121,9	173,8	63,4	41,3	-179,4	±sp	±sp	ac	ac	±ap	sc	sc	±ap	
74	13,7	-25,4	-131,9	-114,9	81,5	-67,7	12,5	101,2	±sp	±sp	-ac	-ac	sc	-sc	±sp	ac	
75	21,3	-26,9	171,9	-115,4	-80,5	-175,2	14,5	-174,0	±sp	±sp	±ap	-ac	-sc	±ap	±sp	±ap	
76	13,8	-25,3	-120,9	-114,0	-62,7	-178,3	48,9	-179,7	±sp	±sp	-ac	-ac	-sc	±ap	sc	±ap	

Continuare Tabelul 2.3.18.

77	17,2	-27,2	114,9	123,0	66,3	67,8	4,7	115,5	±sp	±sp	ac	ac	sc	sc	±sp	ac
78	17,4	-17,0	175,1	-130,0	177,8	81,4	-25,2	-99,3	±sp	±sp	±ap	-ac	±ap	sc	±sp	-ac
79	11,2	-24,4	-121,4	-113,7	-177,5	-63,1	49,1	179,7	±sp	±sp	-ac	-ac	±ap	-sc	sc	±ap
80	3,8	-25,9	-121,8	-125,1	-175,9	78,3	43,9	-179,9	±sp	±sp	-ac	-ac	±ap	sc	sc	±ap
81	15,6	-15,2	-127,3	121,8	85,2	173,3	33,8	173,7	±sp	±sp	-ac	ac	sc	±ap	sc	±ap
82	23,5	6,1	133,9	-121,2	-83,3	-170,1	-14,2	140,6	±sp	±sp	ac	-ac	-sc	±ap	±sp	ac
83	17,7	-25,5	115,7	122,6	174,6	173,9	102,3	-92,6	±sp	±sp	ac	ac	±ap	±ap	ac	-ac
84	9,6	-17,8	-121,2	121,8	-177,1	65,1	41,1	-177,6	±sp	±sp	-ac	ac	±ap	sc	sc	±ap
85	27,6	-7,2	129,5	122,3	-80,1	174,4	43,3	-172,2	±sp	±sp	ac	ac	-sc	±ap	sc	±ap
86	7,5	20,5	-117,3	123,8	-67,9	177,0	41,4	-176,9	±sp	±sp	-ac	ac	-sc	±ap	sc	±ap
87	25,3	-20,2	114,9	122,7	174,3	174,1	119,7	-177,7	±sp	±sp	ac	ac	±ap	±ap	ac	±ap
88	10,6	-26,6	178,2	-124,9	178,0	87,0	-9,4	128,0	±sp	±sp	±ap	-ac	±ap	sc	±sp	ac
89	25,8	-15,7	114,8	121,9	176,3	176,0	-116,7	177,8	±sp	±sp	ac	ac	±ap	±ap	-ac	±ap



Tabelul 2.3.19. Entalpia de formare, multiplicitatea, distribuția Boltzman și momentele de dipol la 2-cloretilfosfonat de di n-propil

Nr. crt.	Entalpia de formare Kcal/mol	Multipli- citate	Distribuție Boltzman		$\mu$ D
			25°C	200°C	
0	1	2	3	4	5
1	-244,107	2	0,065	0,036	2,045
2	-244,068	2	0,061	0,035	1,953
3	-243,894	2	0,045	0,029	2,104
4	-243,819	2	0,040	0,027	1,812
5	-243,621	2	0,028	0,021	2,202
6	-243,543	2	0,025	0,020	2,087
7	-243,519	2	0,024	0,019	1,966
8	-243,504	2	0,024	0,019	1,926
9	-243,440	2	0,021	0,018	2,126
10	-243,432	2	0,021	0,018	2,224
11	-243,389	2	0,020	0,017	2,023
12	-243,358	2	0,019	0,017	2,019
13	-243,318	2	0,017	0,016	2,049
14	-243,313	2	0,017	0,016	1,887
15	-243,290	2	0,017	0,015	2,308
16	-243,288	2	0,016	0,015	1,874
17	-243,276	2	0,016	0,015	1,971
18	-243,270	2	0,016	0,015	2,161
19	-243,263	2	0,016	0,015	2,431
20	-243,251	2	0,015	0,015	2,061
21	-243,213	2	0,015	0,014	2,079
22	-243,207	2	0,014	0,014	2,080
23	-243,159	2	0,013	0,013	1,874
24	-243,137	2	0,013	0,013	1,940
25	-243,119	2	0,012	0,013	1,787
26	-243,112	2	0,012	0,013	2,462
27	-243,110	2	0,012	0,013	1,872
28	-243,092	2	0,012	0,013	2,297

Continuare Tabelul 2.3.19.

0	1	2	3	4	5
29	-243,089	2	0,012	0,012	2,611
30	-243,061	2	0,011	0,012	2,138
31	-242,984	2	0,010	0,011	1,897
32	-242,967	2	0,010	0,011	1,516
33	-242,960	2	0,009	0,011	2,191
34	-242,960	2	0,009	0,011	2,187
35	-242,913	2	0,009	0,010	1,811
36	-242,910	2	0,009	0,010	1,656
37	-242,905	2	0,009	0,010	2,314
38	-242,891	2	0,008	0,010	2,156
39	-242,882	2	0,008	0,010	2,224
40	-242,875	2	0,008	0,010	1,980
41	-242,863	2	0,008	0,010	1,939
42	-242,838	2	0,008	0,010	2,370
43	-242,835	2	0,008	0,010	2,227
44	-242,828	2	0,008	0,009	2,070
45	-242,812	2	0,007	0,009	2,031
46	-242,797	2	0,007	0,009	1,726
47	-242,796	2	0,007	0,009	2,166
48	-242,792	2	0,007	0,009	2,281
49	-242,779	2	0,007	0,009	2,029
50	-242,762	2	0,007	0,009	2,049
51	-242,741	2	0,007	0,009	2,625
52	-242,738	2	0,007	0,009	2,204
53	-242,732	2	0,006	0,009	1,823
54	-242,732	2	0,006	0,009	1,990
55	-242,702	2	0,006	0,008	2,128
56	-242,699	2	0,006	0,008	2,540
57	-242,693	2	0,006	0,008	2,111
58	-242,692	2	0,006	0,008	2,230
59	-242,688	2	0,006	0,008	2,005
60	-242,680	2	0,006	0,008	2,164
61	-242,675	2	0,006	0,008	2,113

Continuare Tabelul 2.3 19.

0	1	2	3	4	5
62	-242,654	2	0,006	0,008	2,167
63	-242,646	2	0,006	0,008	2,112
64	-242,639	2	0,006	0,008	2,405
65	-242,629	2	0,005	0,008	2,412
66	-242,603	2	0,005	0,007	1,969
67	-242,594	1	0,003	0,004	1,332
68	-242,576	2	0,005	0,007	2,266
69	-242,571	2	0,005	0,007	1,897
70	-242,567	2	0,005	0,007	2,416
71	-242,523	2	0,005	0,007	2,695
72	-242,522	2	0,005	0,007	1,974
73	-242,504	2	0,004	0,007	2,046
74	-242,502	2	0,004	0,007	2,020
75	-242,458	2	0,004	0,006	2,325
76	-242,434	2	0,004	0,006	1,924
77	-242,432	2	0,004	0,006	2,242
78	-242,420	2	0,004	0,006	2,169
79	-242,401	2	0,004	0,006	1,813
80	-242,389	2	0,004	0,006	1,854
81	-242,375	2	0,004	0,006	1,639
82	-242,368	2	0,003	0,006	2,309
83	-242,363	2	0,003	0,006	2,854
84	-242,352	2	0,003	0,006	1,576
85	-242,349	2	0,003	0,006	2,035
86	-242,347	2	0,003	0,006	1,607
87	-242,342	2	0,003	0,006	1,944
88	-242,330	2	0,003	0,006	2,350
89	-242,327	2	0,003	0,006	1,874

Pentru cm conformerii cu contribuția semnificativă, în determinarea proprietăților fizico-chimice au păstrat, pentru legăturile POC și PC unghiurile de rotație găsite la dmfe, iar clorul se găsește în poziția *ac* sau *ap*, în ceea ce privește rotația în jurul legăturii CC.

În cazul *ce*, dacă pozițiile grupelor esterice nu s-au schimbat față de *defe* (pentru conformerii semnificativi în distribuția Boltzman), în schimb în ceea ce privește rotația în jurul legăturii PC se pare că introducerea clorului stabilizează conformațiile *sp* față de *sc*. Pentru primii nouă conformeri în ordine energetică clorul se află invariabil în poziția *ac*.

La *cp*, din cauza multitudinii de posibilități conformaționale ale lanțurilor alchilesterice, contribuția la distribuția Boltzman a fiecărui conformer este de ordinul procentelor.

Totuși analizând așezarea grupărilor OR se constată conformațiile *sc,sp* și *sp,sp* domină.

De asemenea și grupa alchilfosfonică preferă în majoritatea cazurilor poziția *sp*. Atomii de clor sunt așezați, în general, în poziții *ac*, pozițiile *ap* apărând și aici dar cu contribuții mici la distribuția Boltzman.

Rezumând aceste constatări se confirmă cele afirmate de Katolichenko<sup>329</sup> în ceea ce privește stabilizarea conformerilor *sp,sp* a grupelor esterice în prezența unor grupări fosfonat voluminoase.

Scopul calculelor efectuate fiind acela de a obține valorile momentului de dipol globale pentru cei trei compuși cercetați, folosind distribuția Boltzman calculată și valorile de moment pentru conformerii individuali și formula 2.3.1., acestea au fost:

$$cm = 2,01 D$$

$$ce = 2,06 D$$

$$cp = 2,08 D$$

Valorile obținute nediferențindu-se nu pot explica anomaliile constatate în comportarea gaz-cromatografică a acestor compuși.

Avându-se în vedere, însă, că aceste determinări s-au realizat la temperaturi ridicate (cca. 200°C) este justificat să se pună problema în ce fel, aceste valori globale de moment, se vor schimba.

Ipozeza că sumele de stare pentru mișcările de vibrație și rotație ale conformerilor sunt aproximativ aceleași, fiind o practică obișnuită, se poate considera că variațiile termenilor  $\Delta H$  și  $\Delta S$ , prin modificarea temperaturii de la 25°C la 200°C, schimbă proporțional energia liberă a compușilor.

Din acest motiv, pentru calcularea distribuției Boltzman la 200°C s-a folosit tot formula 2.3.4., dar cu  $T = 473 K$  (utilizând evident tot valorile  $\Delta H$  formate rezultate din calculele MOPAC)

Rezultatele acestor calcule, împreună cu indicii Kovats pentru coloana OV - 225 sunt prezentate în tabelul 2.3.20.

Tabelul 2.3.20. Indicii Kovats și momentele de dipol calculate pentru seria omoloagă de di n-achilesteri ai acidului 2-cloretilfosfonic

Temp, °C	Indicii Kovats (U.I.) coloana OV - 225			Moment de dipol (D)	
	200	220	240	25	200
R = metil	1774	1800	1812	2,01	2,20
R = etil	1830	1855	1857	2,06	2,08
R = n-propil	1993	2022	2022	2,08	2,09
R = n-butil	2174	2190	2212		
R = n-pentil	2358	2383	2405		

Examinând tabelul 2.3.20. se constată că numai în cazul metilderivatului modificarea contribuției Boltzmann la temperaturi mari (200°C), modifică și valoarea momentului de dipol global (momentul de dipol crește de la 2,01 D la 25°C la 2,20 D la 200°C). Acest fenomen se poate explica prin mărirea "concentrației" conformerului 4 din tabelul 2.3.16. de la 2 la cca 5% (gruparea alchilfosfonat în poziția *ac* duce la creșterea momentului de dipol) și eventual, în mică măsură a conformerului 7 cu clorul în poziția *±ap*. Conformerii similari cu conformerul 4 de mai sus (numărul 23 din tabelul 2.3.17. și numărul 71 din tabelele 2.3.18. și 2.3.19) pentru etil-respectiv propilderivat nu-și modifică semnificativ "concentrația" la creșterea temperaturii. Rezultă că o mărire a polarității globale datorită prezenței la temperaturi mai mari a unor conformeri mai polari nu apare decât la dimetilderivat.

Dacă retențiile pe coloana gaz-cromatografică sunt determinate și de interacțiuni de tip dipol-dipol între faza staționară și compușii ce urmează să fie separați, atunci, întrădevăr, este de prognozat un timp de retenție mărit numai pentru capul de serie.

De asemenea dacă acest timp de retenție crescut se poate explica în modul de mai sus, atunci prin mărirea temperaturii coloanelor fenomenul ar trebui să se accentueze (cu cât temperatura este mai mare cu atât conformerul polar ar trebui să aibă o contribuție mai însemnată). Întrădevăr, indicii Kovats se abat de la comportarea normală "pentru capul de serie", și se accentuează cu creșterea temperaturii.

Se poate concluziona că în cazul separării gaz-cromatografice pe coloane cu fază staționară silonică a compușilor din seria 2-cloretilfosfonaților de dialchil un rol deloc de neglijat îl joacă și polaritatea moleculelor, respectiv forțele de interacțiune intermoleculară (interacțiuni dipol-dipol).

### 2.3.5. Concluzii

1. La studierea indicilor Kovats pentru seria omoloagă de esteri n-alchilici ai acidului 2-cloretilfosfonic s-a remarcat un fapt destul de comun la compușii organici, acela de abatere a capului de serie de la variația sistematică a unor proprietăți.

2. Abaterea capului de serie (mai accentuată pe coloana OV-225) a condus la ideea explicării fenomenului prin proprietățile legate de polaritatea compușilor, respectiv calculul valorii de moment de dipol.

3. Momentul de dipol molecular, ce rezultă din distribuția asimetrică a densității de sarcină electronică se poate calcula utilizând metode electronice.

4. În studiul efectuat, cercetarea conformațională s-a efectuat prin metoda COSMIC, iar calculele de mecanică cuantică printr-o metodă semiempirică din pachetul de programe MOPAC.

5. S-au efectuat calcule test pentru alchilfosfonați de n-alchil în vederea alegerii metodei de calcul pentru esterii acidului 2-cloretilfosfonic.

a. Prima etapă a calculelor a reprezentat-o analiza conformațională cu programul COSMIC.

b. Structurile finale COSMIC au fost transformate cu un program propriu în fișiere de intrare pentru MOPAC.

c. Pornind de la aceste fișiere s-au realizat calcule MOPAC folosind hamiltonienii pentru MNDO, AM1, PM3.

d. Structurile obținute au fost retransformate în fișiere COSMIC, efectuându-se o filtrare a conformerilor identici.

e. Datorită ecarturilor energetice mari s-a efectuat un calcul Boltzman, reținându-se numai conformerii care aduc o contribuție de cel puțin 0,01.

6. Analizând datele referitoare la compoziția conformațională se remarcă:

a. metodele MNDO și AM1 sunt destul de concordante;

b. PM3 dă un număr mare de conformeri;

c. MNDO și AM1 stabilizează formele *sp* și *sc*, la PM3 constatându-se și contribuția conformerilor *ac*, totodată formele *sp* fiind înlocuite cu *sc*.

7. Făcându-se o analiză pentru grupele esterice se evidențiază următoarele aspecte:

a. la metilfosfonatul de dimetil conformerul *sp,sp* este predominant pentru MNDO și AM1 și *sc,sc* pentru PM3;

b. la ceilalți compuși tendința grupelor esterice este de a se așeza în pozițiile *sp,sp* pentru MNDO și AM1, iar la PM3 în pozițiile *sc,sc*, apărând și formele *sp,ap* și *sc,ap*;

8. În ceea ce privește rotația în jurul legăturii P-C fosfonice, metodele MNDO și AM1 stabilizează poziția *sp* la compușii cu radical esteric scurt și *sc* pentru radicalii lungi. PM3 stabilizează poziția *sc*.

9. Pe baza distribuției Boltzman s-au calculat valorile de moment de dipol.

10. Ținându-se cont, concertat, de datele din literatură, valorile de moment de dipol calculate și de faptul că metoda AM1 a fost parametrizată pentru compuși cu fosfor pentavalent, în vederea efectuării calculelor cuantice la 2-cloretilfosfonații de n-alcil s-a preferat metoda AM1.

11. Tehnica de lucru fiind aceea de a greșa atomul de clor pe lanțul etilfosfonat (ai compușilor analizați anterior) a fost necesar un studiu conformațional pentru etilfosfonatul de n-propil. Din datele obținute se remarcă că din punct de vedere al rotațiilor în jurul legăturilor POC și PC, compoziția conformațională este similară cu cea de la esterul dietilic al acidului etilfosfonic.

12. Analiza la derivații n-alcilici ai acidului 2-cloretilfosfonic s-a făcut pentru primii trei membri ai seriei, respectiv esterii metilic, etilic și propilic.

13. Din datele obținute se remarcă:

a. la esterul metilic conformerii au păstrat pentru legăturile POC și PC unghiurile de rotație găsite la dimetilderivatul acidului etilfosfonic, iar clorul se găsește în pozițiile *ac* sau *ap*;

b. la etilderivat, dacă pozițiile grupelor esterice nu se modifică față etilderivatul acidului etilfosfonic, în ceea ce privește legătura PC, se pare că introducerea clorului duce la stabilizarea conformațiilor *sp* față de *sc*. Pentru conformerii semnificativi în distribuția Boltzman clorul este invariabil în poziția *ac*;

c. la propilderivat, din cauza multitudinii de posibilități conformaționale, contribuția la distribuția Boltzman a fiecărui conformer este de ordinul procentelor.

14. Pe baza rezultatelor obținute s-au calculat momentele de dipol globale pentru cei trei esteri.

a. Valorile calculate sunt aproape identice, la temperatură normală, ceea ce nu poate explica comportarea gaz-cromatografică a acestor compuși, de aceea s-a efectuat un calcul al momentelor de dipol la 200°C, temperatură la care s-au făcut determinările gaz-cromatografice.

b. Din datele obținute se remarcă că, numai în cazul metilderivatului, se modifică valoarea momentului de dipol cu creșterea temperaturii (de la 2,01 D la 25°C la 2,20 D la 200°C).

c. Acest fenomen se poate explica prin mărirea "concentrației" conformerului cu gruparea alchilfosfonat în poziția *ac* de la 2% la 5%, în distribuția Boltzman, conformerul *polar*, respectiv cu moment de dipol mai mare.

15. În urma studiilor întreprinse se poate arăta că, în cazul separării gaz-cromatografice pe coloane cu faze staționare siliconice, a esterilor acidului 2-cloretilfosfonic, un rol deloc de neglijat îl joacă și polaritatea moleculelor, respectiv forțele de interacțiune intermoleculare.

## CONCLUZII GENERALE

Cercetările efectuate și prezentate în teza de doctorat cuprind două direcții principale:

*1. Fundamentarea unor aspecte teoretice privind reacțiile în cataliză prin transfer interfazic care conduc la compuși cu fosfor, dar și obținerea unor compuși organici prin intermediul compușilor fosforului (reacții Wittig-Horner, etc.).*

Metodele clasice de fosforilare, cât și obținerea unor compuși organici prin intermediul compușilor fosforului, implică îndeobște condiții drastice de sinteză care, mai ales în cazul compușilor naturali ce conțin și alte grupări funcționale (protejate sau neprotejate), conduc la reacții secundare și compuși nedorți.

O trecere critică în revistă a datelor publicate în ultimii 10-15 ani a permis confirmarea posibilităților largi teoretice și practice pe care le oferă cataliza prin transfer interfazic aplicată la compușii cu fosfor.

*2. Cercetările proprii, structurate pe două direcții principale, privind:*

*- sinteza și caracterizarea unor esteri fosfonici, în particular cei ai acizilor 2-cloretilfosfonic și benzilfosfonic, precum și grefarea unor grupări fosfonice pe polimeri stiren-divinilbenzen clormetilați.*

*- reacții în cataliză prin transfer interfazic la compuși cu fosfor, vizând fosforilarea unor compuși hidroxilici (alcooli și fenoli), aminici și halogenați, precum și studiul unor reacții Wittig-Horner.*

În final pomind de la o observație experimentală legată de separarea esterilor acidului 2-cloretilfosfonic prin cromatografie de gaze, ce indica o anomalie în comportarea acestora legată de corelarea structurii lor cu indicii de retenție. Kovats, am încercat explicarea acestei anomalii pe baza unei analize structurale și conformaționale, folosind pachetele de programe COSMIC și MOPAC adaptate pe un calculator IBM PC-486.



Rezultatele cercetărilor fac obiectul unui număr de 16 lucrări publicate și 6 în curs de publicare, precum și unui număr de 15 lucrări susținute la diferite manifestări științifice.

Contribuțiile originale de natură teoretică și practică, care au condus la sinteza și caracterizarea a 75 de compuși, din care 14 noi, nemenționați în literatură, ceilalți fiind obținuți prin metode noi, ori studiindu-se unele aspecte nemenționate în literatură, sunt:

## A. Sinteza unor fosfonați și acizi fosfonici

1. Studiile efectuate în vederea obținerii unor fosfonați au fost orientate în principal spre sinteza și caracterizarea acidului 2-cloretilfosfonic și esterilor săi, sinteza esterilor acidului benzilfosfonic, precum și grefarea unor grupări fosfonice pe polimeri.

2. Au fost sintetizați 30 de compuși, din care 10 noi, ceilalți fiind obținuți fie prin procedee cunoscute, când s-au stabilit condițiile optime de lucru, fie prin procedee care nu au mai fost utilizate în sinteza acestor compuși.

3. Atât în cazul acizilor 2-cloretilfosfonic și benzilfosfonic, cât și în cazul grefării unor grupări fosfonice pe polimeri s-au obținut serii de compuși în vederea studierii aprofundate a unor proprietăți cât și studiul relației structură-proprietăți la seriile sintetizate.

4. Avându-se în vedere importanța pe care o prezintă, ca fitohormon, acidul 2-cloretilfosfonic, s-au efectuat studii aprofundate privind sinteza respectiv caracterizarea intermediarilor cât și a produsului final.

5. 2-cloretilfosfonatul de bis 2-cloretil, intermediarul principal pentru obținerea acidului 2-cloretilfosfonic, acid care este componenta biologic-activă din produsele de tip "ETHREL", s-a sintetizat prin două metode:

a. izomerizarea tris(2-cloretil)fosfitului;

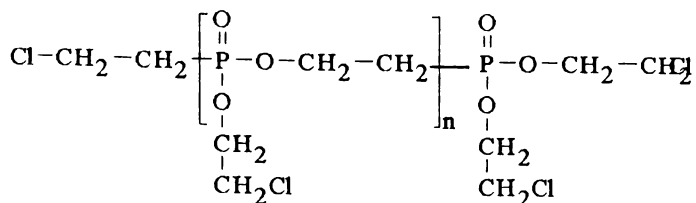
b. din complexul dicloretan:triclorigură de fosfor:clorigură de aluminiu prin esterificare cu 2-cloretanol.

6. Pentru obținerea tris(2-cloretil)fosfitului s-a utilizat metoda esterificării triclorurii de fosfor cu 2-cloretanol în prezența unei baze organice, reușindu-se să se obțină fosfitul cu randamente mai mari decât cele menționate în literatură.

7. Fosfitul obținut a fost supus unui proces de izomerizare intramoleculară.

a. S-a urmărit cinetica izomerizării, stabilindu-se temperatura optimă și s-au obținut randamente superioare în fosfonat comparativ cu datele din literatură.

b. Pentru unii produși nedistilabil, obținuți prin izomerizarea tris(2-cloretil)fosfitului, pe baza datelor experimentale s-a propus următoarea formulă:



7. O a doua cale de sinteză a 2-cloretilfosfonatului de bis(2-cloretil) a fost aceea de esterificare cu 2-cloretilanol a complexului dicloretilan:triclorigură de fosfor:clorură de aluminiu.

a. Pe baza datelor experimentale se propune pentru complex formula  $[\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{Cl})_3]^+[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ .

b. Complexul obținut a fost supus unui proces de esterificare cu 2-cloretilanol, stabilindu-se:

b<sub>1</sub>. raportul molar complex:alcool;

b<sub>2</sub>. timpii de adăugare alcool și definitivare reacție;

b<sub>3</sub>. temperaturile la care s-a adăugat alcoolul respectiv s-a definitivat reacția;

în vederea obținerii de randamente optime în fosfonat.

c. În condițiile optime găsite s-a reușit obținerea fosfonatului cu randament de 92%.

d. Acest procedeu de sinteză pentru 2-cloretilfosfonatul de bis(2-cloretil) nu este menționat în literatură.

9. 2-cloretilfosfonatul de bis(2-cloretil) obținut prin cele două procedee a fost supus unui proces de hidroliză în vederea obținerii acidului.

a. Hidroliza s-a realizat atât la scară semimicro cât și la scară semipilot în vederea stabilirii parametrilor optimi pentru transpunerea procesului la scară pilot.

b. Condițiile optime de hidroliză se realizează cu acid clorhidric 36%, sub presiune, la un raport molar fosfonat:acid clorhidric de 1:5.

c. S-au determinat compozițiile medii a celor două faze în echilibru.

d. Pe baza datelor experimentale s-a proiectat o instalație pilot de obținere a acidului 2-cloretilfosfonic.

10. Folosind experiența acumulată în obținerea 2-cloretilfosfonatului de bis(2-cloretil), au fost sintetizați și caracterizați alți 8 esteri ai acidului 2-cloretilfosfonic, printr-un procedeu nementionat în literatură.

a. Din cei 8 esteri 3 sunt noi.

b. S-a urmărit influența diversilor parametri asupra randamentelor în ester.

c. Esterificarea cu metanol s-a urmărit separat din cauza comportării speciale a lui.

d. Din studiu s-a remarcat că alcoolii superiori dau randamente mai mari în fosfonat, iar în cazul alcoolilor ramificați randamentele sunt mici datorită împiedicărilor sterice.

11. Au mai fost sintetizați, diclorura acidului 2-cloretilfosfonic, și trei compuși noi tip "oniu", din esterul n-propilic al acidului 2-cloretilfosfonic prin clorurare cu pentaclorură de fosfor respectiv prin cuaternizare cu trimetil-, trietil-amină și trifetilfosfină.

12. Folosind ca bază de plecare datele privind sinteza esterilor acidului 2-cloretilfosfonic a fost sintetizată și seria esterilor acidului benzilfosfonic.

a. S-au stabilit condițiile de obținere a complexului clorură de benzil:triclорură de fosfor:clorură de aluminiu.

b. Complexul obținut a fost esterificat cu alcoolii, obținându-se 8 esteri din care 3 noi.

13. Atât pentru esterii acidului 2-cloretilfosfonic cât și pentru esterii acidului benzilfosfonic s-a elaborat o metodă originală de determinare gaz-cromatografică a acestor compuși.

14. Datorită faptului că în literatură nu sunt menționate studii sistematice de determinare a indicilor de retenție Kovats pentru seriile de fosfați sintetizați, s-au efectuat analize gaz-cromatografice de determinare a lor, în vederea stabilirii unor corelații indici de retenție-structură.

15. S-a remarcat faptul că, capii de serie, respectiv esterii metilici ai acizilor 2-cloretilfosfonic și benzilfosfonic, sunt reținuți mai puternic pe coloana gaz-cromatografică, decât omologii superiori.

16. Au fost calculați coeficienții de temperatură pentru indicii de retenție funcție de umplutura coloanei gaz-cromatografice.

17. S-a studiat și aportul atomului de clor pentru esterii 2-cloretilici ai acizilor 2-cloretilfosfonic și benzilfosfonic.

18. Deoarece literatura ultimilor ani indică o creștere a numărului de studii privind polimerii funcționaliizați cu compuși ai fosforului, folosind același procedeu ca în cazul acizilor 2-cloretilfosfonic și benzilfosfonic, a fost sintetizată o serie de 6 polimeri funcționaliizați cu grupări fosfonice.

a. S-au caracterizat polimerii sursă prin IR.

b. Au fost stabilite condițiile optime de lucru atât în ceea ce privește obținerea complexului copolimer stiren-divinilbenzen clorometilat:clorură de aluminiu:triclорură de fosfor, cât și de esterificare cu diferiți alcoolii, pentru a obține un grad de funcționalizare cât mai ridicat.

## B. Reacții în cataliză prin transfer interfazic

1. Cercetările efectuate privind reacțiile în cataliză prin transfer interfazic au urmărit, pe deoparte reacțiile de fosforilare a compușilor hidroxilici, a celor ce conțin azot în moleculă și a unor derivați halogenați, când se obțin fosfați, fosforamide și fosfonați, iar pe de altă parte utilizarea unor fosfonați sintetizați în reacții Wittig-Horner, urmărindu-se influența radicalului esteric și a condițiilor de lucru asupra randamentului în olefine, dar și asupra stereochemiei reacțiilor.

2. Prin fosforilarea compușilor hidroxicili s-au obținut 33 fosfați simetrici și micști, din care 20 nu sunt menționați în literatură în a fi sintetizați prin acest procedeu.

a. S-a lucrat atât în sistemul lichid-lichid cât și în sistemul lichid-solid.

b. În sistemul lichid-lichid se obțin randamente mai bune decât în sistemul lichid-solid cu excepția 2-cloretanolului, care în soluție bazică se descompune.

c. Fosforilarea metanolului, etanolului, propanolului, 2-cloretanolului și alcoolului alilic s-a efectat și în sistemul lichid-solid, procedeu nemenționat în literatură pentru acești alcooli.

d. Fosfații obținuți din dipropilfosfit nu sunt menționați în literatură, că se obțin prin acest procedeu.

e. Pentru dietilfosfații de etil și butil, respectiv dibutilfosfații de etil și butil s-a urmărit și influența:

- vitezei de agitare;
- temperaturii și timpului de definitivare;
- catalizatorului;

asupra randamentului în fosfați. S-a remarcat că o viteză de 700-800 rot/min (în condițiile prezentate), un timp de definitivare de 2,5-3,5 ore la 15°C și bromura de tetrabutilamoniu dau randamentele cele mai mari în fosfați.

f. La reacțiile de fosforilare a compușilor hidroxicili prezentate în teza de doctorat s-a propus, pentru fiecare caz în parte, un mecanism de reacție.

g. Dintre metodele de analiză utilizate, gaz-cromatografia a dat rezultatele cele mai bune.

h. Continuând preocupările privind determinarea indicilor de retenție Kovats, și la seriile de fosfați sintetizate s-au făcut determinări gaz-cromatografice în vederea calculării acestor indici.

i. Indicii de retenție ai fosfonaților au fost corelați cu cei ai fosfaților corespunzători stabilindu-se aportul grupelor metilen.

3. Tot în condițiile catalizei prin transfer interfazic au fost sintetizați 5 compuși cu azot, din care 3 noi.

a. Au fost utilizate amine primare, secundare și compuși heterociclici cu azot.

b. S-a lucrat în sistemele lichid-lichid și lichid-solid-solid.

c. În sistemul lichid-lichid dacă se lucrează cu soluție de hidroxid de sodiu 50% randamentele sunt mai mici decât cu soluție 25%.

d. Pentru benzimidazol și 5-nitrobenzimidazol s-a utilizat procedeul lichid-solid-solid, nemenționat în literatură pentru acești compuși, când s-au obținut derivați fosforilați cu randamente de 58% respectiv 59%.

4. Fosforilarea în condițiilor catalizei prin transfer interfazic a derivaților clorurați, reprezintă o alternativă de sinteză a unor fosfonați cu importante aplicații practice.

a. S-a încercat obținerea unor fosfonați pornind de la dietil- și dubutil fosfit, esterul etilic al acidului monocloracetic și clorura de benzil, atât în sistemul lichid-lichid cât și lichid-solid.

b. În sistemul lichid-lichid nu s-a reușit obținerea unor fosfonați, iar în sistemul lichid-solid randamentele au fost de 10-12% în cazul fosforilării esterului etilic al acidului monocloracetic și de 72% pentru fosforilarea clorurii de benzil.

5. O altă direcție abordată în cercetările experimentale efectuate a fost utilizarea benzilfosfonaților de alchil și a polimerilor funcționalizați cu grupări fosfonice în reacții CTI pentru obținerea unor olefine și grefării unor duble legături pe polimeri.

a. În cazul benzilfosfonaților de alchil s-a utilizat atât sistemul lichid-lichid cât și lichid-solid.

b. Pentru sistemul lichid-lichid randamentele cele mai bune se obțin dacă se utilizează ca și catalizator iodura de tetrabutilamoniu, iar componenta principală în amestecul de reacție este izomerul *trans*, în cazul stilbenului și practic numai izomerul *trans,trans*, în cazul 1,3-difenilbutadienei.

c. În seria etil, n-propil, n-butil ester, randamentele cele mai bune se obțin cu n-butilesterul acidului benzilfosfonic.

d. Ca și în sistemul lichid-lichid și în sistemul lichid-solid randamentele cele mai bune în olefină, practic doar izomeri *trans*, se obțin tot cu esterul n-butilic, dar diferențierile nu sunt așa de nete.

e. La polimerii funcționalizați cu grupări fosfonice s-au utilizat sistemele lichid-lichid-solid și lichid-solid-solid.

f. Gradul de funcționalizare, în sistemul lichid-lichid-solid nu este influențat de solventul utilizat, dar conținutul în fosfor rezidual este mai mic decât cel teoretic datorită proceselor de hidroliză în mediu bazic.

g. Cel mai mare grad de funcționalizare cu duble legături se obține când se lucrează cu carbonat de litiu, în sistemul lichid-solid-solid.

h. În seria esterilor etilic, n-propilic, n-butilic rezultatele cele mai bune se obțin tot cu esterul n-butilic, ca și la benzilfosfonați, iar gradele de funcționalizare sunt comparabile indiferent de sistemul utilizat.

i. Se propune un mecanism al procesului pentru sistemul lichid-lichid-solid.

### C. Calcule de mecanică cuantică

1. La studierea indicilor Kovats pentru esterii acidului 2-cloretilfosfonic, s-a remarcat o abatere a capului de serie de la variația unor proprietăți, respectiv aceea de reținere mai puternică pe coloanele gaz-cromatografice (mai ales pe cele polare de tip OV-225), decât omologii superiori ai seriei, fapt ce a condus la ideea explicării fenomenului prin proprietățile legate de polaritatea compușilor.

2. S-a utilizat programul COSMIC pentru cercetarea conformațională, și programul MOPAC pentru calculele de mecanică cuantică, precum și un program propriu de conversie a structurilor dintr-un program în altul.

3. Au fost efectuate calcule test la alchilfosfonații de dialchil în vederea alegerii metodei pentru esterii acidului 2-cloretilfosfonic.

a. După ce compușii test au fost cercetați conformațional cu programul COSMIC, datele de ieșire au fost transformate în date de intrare pentru programul MOPAC și s-au calculat momentele de dipol folosind hamiltonienii MNDO, AM1, PM3, apoi structurile finale MOPAC au fost retransformate în structuri de intrare pentru COSMIC când s-a efectuat o filtrare ("eliminare") a conformerilor identici.

b. Ținându-se cont, concertat, de datele de literatură, valorile de moment de dipol calculate și de faptul că metoda AM1 a fost parametrizată pentru compuși cu fosfor pentavalent, s-a ales această metodă pentru calculele de moment de dipol la esterii acidului 2-cloretilfosfonic.

4. S-a făcut o analiză pentru primii trei membri ai seriei, respectiv esterii metilic, etilic și n-propilic.

5. Din datele obținute s-au desprins următoarele:

a. La esterul metilic conformerii au păstrat pentru legăturile POC și PC unghiurile de rotație găsite la dimetilderivatul acidului etilfosfonic, iar clorul se găsește în pozițiile *ac* sau *ap*;

b. La etilderivat, dacă pozițiile grupelor esterice nu se modifică față de etilderivatul acidului etilfosfonic, în ceea ce privește legătura PC, se pare că introducerea clorului duce la stabilizarea conformațiilor *sp* față de *sc*. Pentru conformerii semnificativi în distribuția Boltzman clorul este invariabil în poziția *ac*;

c. La n-propilderivat, din cauza multitudinii de posibilități conformaționale, contribuția la distribuția Boltzman a fiecărui conformer este de ordinul procentelor.

6. Pe baza rezultatelor obținute s-au calculat momentele de dipol globale pentru cei trei esteri.

a. Valorile calculate sunt aproape identice, la temperatură normală, ceea ce nu poate explica comportarea gaz-cromatografică a acestor compuși, de aceea s-a efectuat un calcul al momentelor de dipol la 200°C, temperatură la care s-au făcut determinările gaz-cromatografice.

b. Din datele obținute se remarcă că, numai în cazul metilderivatului, se modifică valoarea momentului de dipol cu creșterea temperaturii (de la 2,01 D la 25°C la 2,20 D la 200°C).

c. Acest fenomen se poate explica prin mărirea "concentrației" conformerului cu gruparea alchilfosfonat în poziția *ac* de la 2% la 5%, în distribuția Boltzman, conformer mai polar, respectiv cu moment de dipol mai mare.

7. În urma studiilor întreprinse se poate arăta că, în cazul separării gaz-cromatografice pe coloane cu faze staționare siliconice, a esterilor acidului 2-cloretilfosfonic, un rol deloc de neglijat îl joacă și polaritatea moleculelor, respectiv forțele de interacțiune intermoleculară.

## BIBLIOGRAFIE

1. Vlasa, M., Străjeru, D., "Cataliza prin transfer interfațic", Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1983, pg. 15
2. Wittig, G., Heintzler, M., *Annalen*, **557**, 201, (1947)
3. Dacke, J., *Synthesis*, (1973), 441
4. Dehmlow, E.V., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **13**, 170, (1974)
5. Menger, F.M., *Chem. Soc. Rev.*, **1**, 229, (1972), (din 1)
6. Berezin, I.V., *Uspehii Himii*, **42**, 1729, (1973)
7. Gordon, J.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4492, (1964)
8. Regen, S.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 5956, (1975)
9. Starks, C.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 195, (1971)
10. Landini, D., Maia, A., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1977), 112, (din 1)
11. Landini, D., Maia, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 2796, (1977)
12. Bock, R., Beilstein, G.M., *Z. Anal. Chem.*, **192**, 45, (1963), (din 1)
13. Bock, R., *Z. Anal. Chem.*, **222**, 283, (1966), (din 1)
14. Starks, C.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3613, (1973)
15. Starks, C.M., Liotta, C., "Phase Transfer Catalysis", Ed. Acad. Press, New-York, 1978, pg. 31
16. Gordon, J.H., Kutina, R.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3903, (1973)
17. Modin, R., Schill, G., *Acta Pharm. Suecica*, **4**, 301, (1967), (din 1)
18. Modin, R., *Acta Pharm. Suecica*, **9**, 157, (1972), (din 1)
19. Gustovii, K., Schill, G., *Acta Pharm. Suecica*, **4**, 233, (1967), (din 1)
20. Persson, B.A., *Acta Pharm. Suecica*, **8**, 193, (1971), (din 1)
21. Brandstrom, A., "Advances in Physical Org. Chem.", Vol. 15, Ed. Acad. Press, New-York, 1977, pg. 267
22. Hiayama, J., Mishima, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1626, (1975)
23. Colbuna, S., Fornasier, S., *Synthesis*, (1975), 531
24. Petersen, C.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 386, (1970)



25. Boni, V., Tapinte, C., *Tetrahedron Lett.*, (1973), 4435,
26. Leznoff, C.C., *Chem. Soc. Rev.*, **3**, 65, (1974), (din 1)
27. Pitman jr., C.V., *Chem. Tech.*, (1973), 560
28. Oneberger, C.G., Sannes, K.N., *Angew. Chem.*, **86**, 139, (1974)
29. Grubs, R.H., *Chem. Tech.*, (1977), 512, (din 1)
30. Tomoi, M., Ikeda, M., *Tetrahedron Lett.*, (1978), 3757
31. Tomoi, M., Hasegawa, T., *Bull. of the Chem. Soc. Japan*, **52(6)**, 1653, (1978)
32. Tomoi, M., Kihara, K., *Tetrahedron Lett.*, (1979), 3485
33. Ford, W.T., Tomoi, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3821, (1981)
34. Ford, W.T., Tomoi, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3828, (1981)
35. Tomoi, M., Akada, J., *Macromol. Chem., Rapid Comm.*, **3**, 537, (1982)
36. Tomoi, M., Yanai, N., *J. of Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 911, (1984)
37. Tomoi, M., Kakiuchi, H., *Macromol. Chem., Rapid Comm.*, **5**, 28, (1984)
38. Tomoi, M., Nasokava, Y., *J. of Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 1243, ((1984)
39. Tomoi, M., Kato, Y., *Macromol. Chem.*, **185**, 2117, (1984)
40. Tomoi, M., Watanabe, T., *Macromol. Chem.*, **186**, 2473, (1985)
41. Tomoi, M., Ogawa, C., *J. of Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 3421, (1982)
42. Regen, S.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 6270, (1976)
43. Tomoi, M., Takubo, T., Ikeda, M., *Chem. Lett.*, (1976), 473
44. Petersen, C.J., Frensdorff, H.K., *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.*, **11**, 16, (1972)
45. Lehn, J.M., *Act. Chem. Res.*, **11**, 49, (1978), (din 36)
46. Balakrishnan, T., *J. Org. Chem.*, **40**, 1024, (1983)
47. Ogawa, N., Tomoi, M., *Reactive Polym.*, **13**, 55, (1990)
48. Tomoi, M., Kori, N., *Reactive Polym.*, **10**, 27, (1989)
49. Kise, H., Seno, M., *Tetrahedron Lett.*, (1981), 1017
50. Balakrishnan, T., *Tetrahedron Lett.*, (1981), 437
51. Tomoi, M., Ford, W.T., *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7140, (1980)
52. Tomoi, M., Nakamura, E., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 49, (1985)
53. Waren, F., Tomoi, M., "Advances in Polymer Science", Ed. Springer-Verlag, Berlin, 55, 1984, pg. 163
54. Mckenzie, W.M., Sherington, D.C., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 541, (1978), (din 53)
55. Yanagida, S., Takahashi, S., *J. Org. Chem.*, **44**, 1099, (1979)
56. Yanagida, S., *Yukagaku*, **28**, 14, (1979), (din 53)
57. McKenzie, W.M., *Polymer*, **21**, 791, (1980), (din 53)
58. Hoffermann, J.G., MacKenzie, J.G., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, (1981), 514
59. Khreshakumar, V.K., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **24**, 1293, (1985), (din 55)
60. Talley, J.J., Berman, C.B., *J. Chem. Eng. Data*, **32(2)**, 279, (1987), (din 53)
61. Craft, T.V., *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1979, (1976)
62. Petnehazy, I., Szaka I.G., Töke, L., *Phosphorus and Sulfur*, **9**, 267, (1981)

63. Giorgi-Renault, S., Renault, J., Bukovec, Z., *Synthesis*, (1984), 491
64. Brevet S.U.A., 4.267.127, (Cl. C 07 F 9/09), (1981)
65. Brevet S.U.A., 4.290.977, (Cl. C 07 F 9/09), (1981)
66. Brevet Germania, 2.833.342, (Cl. C 07 F 9/12), (1980)
67. Brevet Germania, 2.833.341, (Cl. C 07 F 9/12), (1980)
68. Brevet S.U.A., 4.256.672, (Cl. C 07 F 9/09), (1981)
69. Krishakumar, V.K., *Synthesis*, (1983), 558
70. Zwierzak, A., *Synthesis*, (1976), 305
71. Bauman, R.A., *Synthesis*, (1976), 870
72. Zwierzak, A., *Synthesis*, (1976), 243
73. Brevet Germania, 3.439.347, (Cl. C 07 F 9/65), (1985), (C.A. 103, 1985, 196241)
74. Ramirez, F., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 7181, (1985), (C.A. 84, 1976, 4403)
75. Abramov, V.M., Babain, V.A., Beliaev, B.N., Vasiliev, D.A., *Zh. Obsch. Khim.*, **58**(12), 2274, (1988)
76. Zwierzak, A., *Synthesis*, (1975), 507
77. Lukanov, L.K., Venkov, A.P., Mollov, N.M., *Synthesis*, (1985), 971
78. Zwierzak, A., Lutewska, A., *Synthesis*, (1976), 835
79. Zwierzak, A., Brylowska, J., *Synthesis*, (1975), 712
80. Lukanov, L., *Synth. Comm.*, **16**(7), 767, (1986), (C.A. 106, 1987, 50,308)
81. Xiao-Bo Ma, Yu-Fen Zhao, *Synthesis*, (1992), 759
82. Cluba, M., *Synthesis*, (1978), 134
83. Zwierzak, A., *Angew. Chem.*, **89**, 737, (1977)
84. Zwierzak, A., *Angew. Chem.*, **89**, 109, (1977)
85. Zwierzak, A., Brylikowska-Pietrowicz, J., *Angew. Chem.*, **89**, 104, (1977)
86. Zwierzak, A., *Synthesis*, (1984), 332
87. Sayodyan, R.A., *Arm. Chim. Zh.*, **39**(1), 659, (1986), (C.A. 108, 1988, 75469)
88. Sayodyan, R.A., *Arm. Chim. Zh.*, **38**(9), 582, (1985), (C.A. 105, 1985, 226757)
89. Simiaşin, O.G., Gorşunov, I., Baŭieva, E.S., Pudovnik, A.N., *Zh. Obsch. Khim.*, **54**(8), 1917, (1984)
90. Keller, W.E., "Phase Transfer Reactions", *Fluka Compendium*, Vol. 3, Ed. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1990, pg. 806
91. Liotta, C.L., McLaughlin, M.L., O'Brien, B. A., *Tetrahedron Lett.*, (1984), 1249
92. Baillac, S., *Nouv. J. Chim.*, **7**(2), 101, (1983), (C.A. 97, 1983, 53852)
93. Lurikian, R.K., *Arm. Chim. Zh.*, **38**(6), 377, (1985), (C.A. 105, 1986, 172576)
94. Keller, W.E., "Phase Transfer Reactions", *Fluka Compendium*, Vol. 3, Ed. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1990, pg. 807
95. Keller, W.E., "Phase Transfer Reactions", *Fluka Compendium*, Vol. 3, Ed. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1990, pg. 808
96. Khachotryan, R.A., *Arm. Chim. Zh.*, **8**(6), 369, (1985), (C.A. 105, 1986, 209017)

97. Eur. Patent Appl., 145.002, (Cl. C 07 F 9/65), (1985), (C.A. 103, 1985, 178459)
98. Keller, W.E., "Phase Transfer Reactions", Fluka Compendium, Vol. 3, Ed. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1990, pg. 805
99. Märkl, G., Kreitmeyer, P., *Angew. Chem.*, (100), 1411, (1988)
100. Osowska-Pacewicz, K., Zwierzak, A., *Jur. fur. prakt. Chemie*, 328(3), 441, (1986)
101. Deschamps, E., Ricard, L., Mathey, F., *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.*, 33, 1158, (1994)
102. Yamamoto, T., Yoshida, D., Hojyo, J., Terauchi, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57, 3341, (1984)
103. Ruder, S.M., Kulkarni, V., *Synthesis*, (1993), 945
104. Davidson, R., Walker, M., *Tetrahedron Lett.*, (1987), 2991
105. Vlasa, M., Kezdi, M., Feneşan, I., *Jur. fur. prakt. Chemie*, 328(3), 465, (1986)
106. Kem, M.K., Nguyen, N.V., Cross, D.J., *J. Org. Chem.*, 46, 5188, (1981)
107. Brevet S.U.A., 3.993.728. (1976), (din 98)
108. Navratil, J.D., Thomson, G.H., *Nucl. Technol.*, 43, 136, (1979), (din 98)
109. Kosolapoff, G.M., Maier, L., "Organic Phosphorus Compounds", Vol 6, Ed. J. Wiley, New-York, 1973, pg. 541
110. Regen, S.L., *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.*, 18, 421, (1979), (din 98)
111. Blanchard, J. Callignon, N., *Synthesis*, (1975), 655
112. Villemin, D., Racha, R., *Tetrahedron Lett.*, (1986), 1789
113. Glebova, Z.I., Polenov, V.A., Uzlova, L.A., Jdanov, A., *Zh. Obsch. Khim.*, 57(1), 104, (1987)
114. Jdanov, A., Kistian, G.K., Uzlova, L.A., Polenov, V.A., *Zh. Obsch. Khim.*, 53(6), 1414, (1983)
115. Uzlova, L.A., Zriujeva, O.V., Hurtidze, Z.B., *Zh. Obsch. Khim.*, 58(5), 1160, (1988)
116. Yuan, C., Chen, S., *Synthesis*, (1992), 1124
117. Singh, R.K., *Synthesis*, (1986), 762
118. Karimov, K.R., Şahidoiatov, H.M., Alovitdinov, A.B., *Zh. Obsch. Khim.*, 54(10), 2393, (1984)
119. Penz, G., Zbiral, E., *Chem. Ber.*, 118, 4131, (1985)
120. Golovanov, A.V., Maslenikov, I. G., Medvedeev, A.E., *Zh. Obsch. Khim.*, 56(9), 2131, (1986)
121. Golovanov, A.V., Maslenikov, I.G., Ladigina, M.G., *Zh. Obsch. Khim.*, 57(1), 101, (1987)
122. Keller, W.E., "Phase Transfer Reactions", Vol. 3, Fluka Compendium, Ed. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1990, pg. 814
123. Purdela, D., Vâlceanu, R., "Chimia compuşilor fosforului şi ai acizilor lui", Ed. Academiei, Bucureşti, 1965, pg. 255
124. Marynoff, B.E., *Chem. Rev.*, 89, 863, (1989)
125. Johnson, A.W., "Ylide Chemistry", Ed. Academic Press, New-York, 1969

126. Gasney, I., Rowhey, A.G., "Organophosphorus Reagents in Organic Synthesis", Ed. Academic Press, New-York, 1979
127. Schlosser, M., *Tap. Heterochem.*, 5, 1, (1970), (din 122)
128. Schlosser, M., *Liebigs-Ann. Chem.*, 1, 708, (1967), (din 122)
129. Schneider, W.P., *Chem. Comun.*, (1969), 785, (din 122)
130. Vedejs, E., *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 5778, (1973)
131. Weber, W., Gokel, G.W., "Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis", Ed. Mir, Moscova, 1978, pg.281
132. Markl, G., *Synthesis*, (1973), 295
133. Kronke, F., *Chem. Ber.*, 83, 291, (1950)
134. Demhlow, E.V., Dehmow, S.S., "Phase Transfer Catalysis", Ed. Verlag Chem., Berlin, 1980, pg. 103
135. Togaki, W., Jano, J., *Tetrahedron Lett.*, (1974), 2587
136. Starks, C.H., Liotta, C., "Phase Transfer Catalysis, Principles and Techniques, Ed. Academic Press, New-York, 1978, pg. 106
137. DallaCroce, P., *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 6, 619, (1976)
138. Bahlman, F., Zdew, C., *Chem. Ber.*, 106, 3779, (1973)
139. Bernguer, J.M., Costells, J., *Tetrahedron Lett.*, (1971), 493
140. Hang, S., Sterikes, J., *Tetrahedron Lett.*, (1974), 3151
141. Broos, R., Antennis, M., *Synthetic Comm.*, 6, 53, (1976), (din 136)
142. Hunig, S., Stemmler, J., *Tetrahedron Lett.*, (1975)
143. Demhlow, E.V., *J. Chem. Res.*, (1982), 1784, (din 136)
144. Demhlow, E.V., *Angew. Chem.*, 89, 521, (1977)
145. Lampman, G.H., *J. Chem. Educ.*, 62(3), 267, (1985)
146. Battagki, C., *Chem. Ind.*, 59(12), 839, (1977), (C.A. 81, 1978, 152172)
147. Khusia, Kh.A., *Zh. Org. Khim.*, 23(1), 71, (1987), (C.A. 107, 1987, 179154)
148. Listvan, V.N., *Zh. Obsch. Khim.*, 57(7), 1534, (1987), (C.A. 109, 1988, 6617)
149. Listvan, V.N., *Zh. Vses. Khim.*, 30(2), 233, (1985), (C.A. 104, 1986, 19633)
150. Schiemenz, G., *Chem. Ber.*, 103, 2077, (1970)
151. Kossmehl, G., Nuck, R., *Chem. Ber.*, 112, 2342, (1979)
152. Rodin, R.M., *Synthesis*, (1975), 784
153. Law, K.W., Singer, L.A., *J. Org. Chem.*, 39, 3780, (1974)
154. Kossmel, G., Huck, R., *Chem. Ber.*, 112, 2342, (1979)
155. Dehmow, E.V., Barahnova-Naranjo, S., *J. Chem. Res.*, 5, 142, (1981)
156. Delmas, M., Bigot, Y.L., *Tetrahedron Lett.*, (1980), 4831
157. Bigot, Y.L., Delmas, M., *Synth. Comm.*, 11(2), 125, (1981)
158. Bigot, Y.L., Delmas, M., *Synth. Comm.*, 12(2), 107, (1982)
159. Bigot, Y.L., Haijaji, N., *Synth. Comm.*, 15(6), 495, (1985), (C.A. 103, 1981, 141531)
160. Husid, A.H., Kovalev, B.G., *Zh. Obsch. Khim.*, 23(1), 71, (1987)

161. Mathias, J., Charles, E., "Crown Ethers and Phase Transfer Catalysis in Polymer Science", Ed. Plenum Press, New-York, 1984, pg.14
162. Frechet, J.M.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 492, (1974)
163. Mathias, J., Charles, E., "Crown Ethers and Phase Transfer Catalysis in Polymer Science", Ed. Plenum Press, New-York, 1984, pg.35
164. Comps, F., Costells, J., *Tetrahedron Lett.*, (1971), 1715
165. Costells, J., Faut, J., *J. Chem. Soc., Perkin Trans.I*, (1971), 1
166. McKinley, S.V., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 134, (1972), (din 161)
167. Heitz, W., Michels, R., *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.*, **11**, 298, (1972)
168. Heitz, W., Michels, R., *Liebigs. Ann. Chem.*, (1973), 227, (din 161)
169. Mathias, J., Charles, E., "Crown Ethers and Phase Transfer Catalysis in Polymer Science", Ed. Plenum Press, New-York, 1984, pg.16
170. Schulter, J.H., *Macromol. Chem.*, **89**, 201, (1980), (din 161)
171. Yanogida, S., Takahashi, N., *J. Org. Chem.*, **44**, 1099, (1972)
172. MacKenzie, W.M., Sherington, D.C., *Polymer*, **21**, 791, (1980), (din 161)
173. Schneider, M., Weber, J., *J. Org. Chem.*, **47**, 364, (1982)
174. Toda, F., *Synlet*, (1993), 303
175. Matikainen, J.K., Kaitia, S., Hasc, T., *Synlet*, (1994), 817
176. N-Guyen, T.D., Boileau, S., *Polym. Prep.*, **23**(1), 143, (1982), (din 161)
177. N-Guyen, T.D., Boileau, S., Eur. Pat. 31761, (1980), (din 162)
178. N-Guyen, T.D., Boileau, S., *Polymer*, **19**, 423, (1978), (din 162)
179. Marianoff, B.E., *Chemical Rev.*, **89**, 902, (1989)
180. Pie chucki, C., *Synthesis*, (1976), 187
181. Pie chucki, C., *Synthesis*, (1974), 869
182. Mikolajczik, M., Midera, W., *Synthesis*, (1976), 396
183. Mikolajczik, M., Midera, W., *Synthesis*, (1975), 278
184. Dehmlow, E.V., *J. Chem. Res., (S)*, (1981), 143
185. Dehmlow, E.V., *J. Chem. Res., (M)*, (1981), 1763
186. Husid, A.J., *Izv. Acad. Nauk. S.S.S.R.*, **1**, 692, (1977)
187. Krismol, G.V., *Izv. Acad. Nauk. S.S.S.R.*, **4**, 929, (1976)
188. Ciattini, P.G., Morera, E., *Synthesis*, (1988), 140
189. Zdanov, J.A., Uzlova, J.A., *Zh. Obsch. Khim.*, **52**(2), 484, (1983), (C.A. 99, 1983, 22777)
190. D-Incan, E., Seyden-Renne, J., *Synthesis*, (1975), 516
191. D-Incan, E., *Tetrahedron*, **33**(9), 951, (1977), (C.A. 87, 1977, 133716)
192. Gokel, G.W., Gerds, H.M., *Tetrahedron Lett.*, (1976), 653
193. Borredan, E., Mouloungui, Z., Le Bigot, Y., *Rev. Franc. de Corps Gras*, **5**(6), 179, (1991)
194. Barios, J., Marinos, J.M., Sinisterra, J.V., *Bul. Soc. Chim. Belg.*, **95**(2), 107, (1986)
195. Alvarez-Ibarra, C., Barios, J., Sinisterra, J.V., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1987), 1509
196. Alvarez-Ibarra, C., Barios, J., Sinisterra, J.V., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, (1989), 503

197. Sinisterra, J.V., Mouloungui, Z., *Synthesis*, (1985), 1097
198. Mouloungui, Z., Delmas, M., Gaset, A., *Synthetic Comm.*, **15**, 4991, (1985)
199. Mouloungui, Z., Elmestar, R., Gaset, A., *Tetrahedron*, **48**(7), 1219, (1992)
200. Mouloungui, Z., Gaset, A., Delmas, M., *Synthetic Comm.*, **18**(11), 1241, (1988)
201. Sinisterra, J.V., Barios, J., Mouloungui, Z., Gaset, A., *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **100**(3), 267, (1991)
202. Textier-Boulet, F., Foucaud, A., *Synthesis*, (1979), 884
203. Textier-Boulet, F., Foucaud, A., *Tetrahedron Lett.*, (1980), 2161
204. Textier-Boulet, F., Villemin, D., Ricard, M., Moison, H., Foucaud, A., *Tetrahedron Lett.*, (1985), 1266
205. Mouloungui, Z., Delmas, M., Gaset, A., *J. Org. Chem.*, **54**, 3936, (1989)
206. Watanabe, M., Morimoto, H., Tomoda, M., Iwanaga, U., *Synthesis*, (1994), 1083
207. Angelleti, E., Turido, P., *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1**(4), 713, (1987)
208. Bettencourt, A.P., Freitas, A.M., *Portug. Electrochimica Acta*, **9**, 135, (1991)
209. Kimura, M., Kurata, T., Sawaki, Y., *Recent Advances in Electroorganic Synthesis*, (1987), 269
210. Brevet Franța, 1.565.742, (Cl. C 07 F), (1968)
211. Brevet Anglia, 1.229.593, (Cl. C 07 F 9/38), (1971)
212. Brevet Anglia, 1.187.004, (Cl. C 07 F 9/38), (1970)
213. Brevet Germania, 2.212.604, (Cl. C 07 F 9/38), (1972)
214. Gafer, E.L., Zhuraleva, L.S., *Metod. Polech. Khim. Reactivov. Prep.*, **18**, 74, (1969), (C.A. 74, 1971, 141982)
215. Brevet S.U.A., 3.787.486., (Cl. C 07 F 9/38), (1974)
216. Brevet Germania, 2.755.278, (Cl. C 07 F 9/38), (1978)
217. Brevet Franța, 2.295.964, (Cl. C 07 F 9/38), (1974)
218. Brevet S.U.A., 4.064.163, (Cl. C 07 F 9/38), (1976)
219. Brevet S.U.A., 3.705.215, (Cl. 07 F 9/38), (1972)
220. Brevet Franța, 1.558.691, (Cl. 07 F), (1968)
221. Clay, J.P., *J. Org. Chem.*, **16**, 892, (1951)
222. Kinnear, A.M., Perren, E.A., *J. Am. Chem. Soc.*, (1952), 3437
223. Hoffman, F.W., Simmons, T.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3570, (1957)
224. Ilia, Gh., Căpriță, A., Țugui, M., *Rev. de Chimie*, sub tipar
225. Dmirola, K., Plack, R., *Chem. Ber.*, **90**, 801, (1957)
226. Brevet Anglia, 1.098.637, (1968), (C.A. 68, 1968, 95326)
227. Brevet S.U.A., 3.888.953, (Cl. C 07 F 9/08), (1975)
228. Brevet Germania, 2.407.006, (Cl. C 07 F 9/40), (1974)
229. Brevet Franța, 1.450.320, (Cl. C 07 F), (1965)
230. Brevet Germania, 2.061.610, (Cl. C 07 F 9/38), (1972)
231. Brevet Germania (R.D.G.), 128.308, (Cl. C 07 F 9/40), (1977)

232. Weizen Ye, Xiugao Liao, Guiyun Sun, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 77, 173, (1993)
233. Căpriță, A., Ilia, Gh., Țugui, M., *Rev. de Chimie*, 46(2), 117, (1995)
234. Freidlin, G.H., Nestorova, R.G., *Zh. Anal. Khim.*, 27(10), 2067, (1972)
235. Ahles, F.B., "Ethylene in Plant Biology", Ed. Academic Press, New-York, 1973, pg. 267
236. Brevet S.U.A., 3.846.513, (Cl. C 07 F 9/34), (1974)
237. LeRou, M., Lewis, E., *Hort. Res.*, 12(2), 141, (1972), (C.A. 78, 1973, 93563)
238. Chrominski, A., *Sebskohoz. Biol.*, 7(15), 776, 1972, (C.A. 78, 1973, 25195)
239. Dostal, H.C., Wilcox, G.E., *J. Am. Soc. Hort. Sci.*, 96(5), 656, 1971, (C.A. 78, 1973, 93563)
240. Splitthoesser, E.W., Vandermark, J.S., *J. Am. Soc. Hort. Sci.*, 96(5), 564, (1971), (C.A. 76, 1973, 21860)
241. Bondad, N.D., Pantatico, Er.B., *Econ. Bot.*, 26(3), 238, (1972), (C.A. 78, 1973, 106919)
242. Massey, L.M., Chase, S.R., *Hort. Sci.*, 6(6), 570, (1971), (C.A. 77, 1972, 122803)
243. Ashby, J.P.R., Waterson, H.A., *Hort. Res.*, 12(13), 201, (1972), (C.A. 79, 1973, 112324)
244. Balbit, J.K., *J. Am. Soc. Hort. Sci.*, 98(1), 77, (1973), (C.A. 78, 1973, 120152)
245. Lougeed, E.C., Franklin, E.W., *Can. J. Plant Sci.*, 52(5), 769, (1972), (C.A. 78, 1973, 12624)
246. Yamaguchi, M., Yang, S.F., *J. Am. Soc. Hort. Sci.*, 96(5), 606, (1971), (C.A. 76, 1972, 21864)
247. Jeppsen, B.R., Wu, M.T., *J. Food Sci.*, 39(5), 1059, (1974), (C.A. 82, 1975, 52571)
248. Tomkins, D.R., Harton, R.D., *Hort. Sci.*, 9(4), 392, (1974), (C.A. 82, 1975, 81579)
249. Sachs, M., Valkani, M., *Le-Heeker Ha-Hakland, Sechirah Hakdimah*, (1973), 739, (C.A. 82, 1975, 94134)
250. Barmore, C.R., Buchanau, D.W., *Proc. Fla. State Hort. Sci.*, 85, 319, (1972), (C.A. 79, 1973, 39261)
251. Stina, G.R., Douchev, D.V., *Dokl. Sebskekhoz. Acad. Sofia*, 5(2), 109, (1972), (C.A. 78, 1973, 39189)
252. Byers, E.R., Emerson, F.H., *Hort. Sci.*, 8(1), 48, (1973), (C.A. 78, 1973, 144203)
253. Phammater, W., Dessimoz, M., *Rev. Suisse Vitic. Arboric. Hortic.*, 4(3), 87, (1973), (C.A. 82, 1975, 1052)
254. Stiles, W.C., *N. Eng. Fruit Meet. Proc. Ann. Mass Fruit Growt. Ars.*, 79, 124, (1973), (C.A. 79, 1973, 133596)
255. Larson, F.E., *J. Am. Soc. Hort. Sci.*, 98(1), 34, (1973)
256. Cartechini, A., Standardi, A., *Ann. Fac. Agr. Univ. Studi. Perugia*, 26, 443, (1971), (C.A. 79, 1973, 49738)
257. Wittebach, V., *Plant Physic.*, 54(4), 494, (1971), (C.A. 82, 1975, 39440)
258. Albo, J.P., Garnier, H., *Ann. Dir. Etud. Equip.*, 10, 143, (1973), (C.A. 82, 1975, 12131)
259. Lang, R.C., Weylrew, J.A., *Tob. Sci.*, 18, 73, (1975), (C.A. 82, 1975, 1047)
260. Brevet Anglia, 2.175.904, (Cl. C 07 F 9/42), (1986)

261. Căpriță, A., Ilia, G., Goian, M., Vâlceanu, R., *Lucr.stiint.-USAB., S. Agri.*, V(XXV), 173, (1993)
262. Aldrich Catalog, 1992-1993
263. Hauben-Weill, "Methoden der Organischen Chemie", Band XII/1, Ed. Verlag, Berlin, 1963, pg. 426
264. Mather, N.K., Harang, C.K., "Polymers as Aids in Organic Chemistry", Ed. Academic Press, New-York, 1980
265. Hodge, P., Sherrington, D.C., "Polymer-suported. Reaction in Organic Synthesis", Ed. John-Wille, New-York, 1980
266. Sekine, T., Hasegawa, Y., "Solvent Extraction Chemistry", Ed. M. Dekker, New-York, 1977
267. Bates, M.E., Alexandros, S.D., *Macromolecules*, 21, 2905, (1988)
268. Guyot, A., Bartholin, M., *Prag. Polym. Sci.*, 8, 277, (1982)
269. Alexandros, S.A., Quillen, D.R., *Macromolecules*, 20, 1191, (1987)
270. Wichelhaus, H., *Ann. Suppl.*, 6, 257, (1868), (din 93)
271. Steinberg, G.M., *J. Org. Chem.*, 15, 637, (1950)
272. Kenner, G.W., Williams, N.R., *J. Chem. Soc.*, (1955), 522
273. Ilia, G., "Zilele Academice Timișene, Ed. a-IV-a, Vol. 2, Ed. Mirton, Timișoara, 1995, pg. 191
274. Kosolapoff, G.M., Maier, L., "Organic Phosphorus Compounds", Vol 6, Ed. J.-Wiley, New-York, 1973, pg. 409
275. Walchke, H. *Z. Chem.*, 20(10), 381, (1980)
276. Solodor, J., *Tetrahedron Lett.*, (1971), 287
277. Makosza, M., *Pure and Applied Chem.*, 43, 439, (1976)
278. Atherton, F.R., Todd, A.R., *J. Chem. Soc.*, (1954), 660
279. Atherton, F.R., Todd, A.R., *J. Chem. Soc.*, (1954), 674
280. Ilia, G., Vâlceanu, R., Căpriță, A., Țugui, M., Dehelean, G., Iliescu, S., Șoimu, P., "Realizări tehnice și cultural științifice pe meleagurile arădene", Profil: Chimie și Fizică, Ed. Univ. A.V., Arad, 1994, pg. 130
281. Mikaelis, A., Becker, T., *Ber.*, 30, 1003, (1897), (din 93)
282. Nylen, P., *Ber.*, 57, 1023, (1924)
283. Pelchowicz, Z., Prucson, S., *J. Chem. Soc.*, (1968), 4348
284. Grisley jr., D.W., *J. Org. Chem.*, 26, 2544, (1961)
285. Arbuzov, B.A., Vinogradova, V.S., *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 111, 107, (1956)
286. Kenner, G.W., *Prac. Chem. Soc.*, (1957), 136
287. Brevet Polonia, 105.428, (Cl. C 07 F 9/40), (1980)
288. Fedorynsky, M., Makosza, M., *J. Org. Chem.*, 42(24), 4682, (1978)
289. Wodsworth, W.S., Emmons, W., *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 1733, (1961)



290. Iliă, G., Vâlceanu, R., Căpriță, A., Țugui, M., Dehelean, G., Șoimu, P., Iliescu, S., "Realizări tehnice și cultural științifice pe meleagurile arădene", Profil: Chimie și Fizică, Ed. Univ. A.V. , Arad, 1994, pg. 124
291. Lunde, K., Zechestei, L., *Acta Chim. Scan.*, **8**, 1430, (1954), (din 289)
292. Iliă, G., Vâlceanu, R., Căpriță, A., Țugui, M., Dehelean, G., Iliescu, S., "Realizări tehnice și cultural științifice pe meleagurile arădene", Profil: Chimie și Fizică, Ed. Univ. A.V. , Arad, 1994, pg. 117
293. Schöniger, W., *Mikrochim. Acta*, (1959), 670
294. Ramsey, J.D., Lee, T.D., *J. Chromatogr.*, **184**(2), 185, (1980)
295. Galovkin, G.V., Smolcenko, L.N., *Zhur. Anal. Khim. U.S.S.R.*, **35**(5), 964, (1980)
296. Gandhe, B.R., *J. Chromatogr.*, **219**, 297, (1981)
297. Crank, G., Haken, J.K., *J. Chromatogr.*, **245**, 346, (1982)
298. Kovats, P., Snuts, T.W., *J. Chromatogr. Sci.*, **18**, 315, (1980)
300. Șoimu P., Iliă, G., Kurunczi, L., "Zilele Academice Timișene, Ed. a-IV-a, Vol. 2, Ed. Mirton, Timișoara, 1995, pg. 197
301. Iliă, G., Căpriță, A., Dehelean, G., *Rev. Roum. de Chim.*, **40**(4), 391, (1995)
302. Căpriță, A., Iliă, G., Căpriță, A., Vâlceanu, R., Dehelean, G., *Ann. Univ. Timișoara, ser. chem.*, **3**, 15, (1994)
303. Iliă, G., Căpriță, A., Țugui, M., Dehelean, G., Iliescu, S., *Chem. Bull. UPT*, trimis spre publicare în 1994
304. Exner, O., "Dipole moments in Organic Chemistry", Ed. G. Thieme, Stuttgart, 1975, pg. 49
305. Leach, A.R., în "Reviews in Computational Chemistry" II, Lipkowitz, K.B., Boyd, D.B., Ed. VCH Publishers, New York, 1991, pg. 1
306. Leach, A.R., în "Reviews in Computational Chemistry" II, Lipkowitz, K.B., Boyd, D.B., Ed. VCH Publishers, New York, 1991, pg. 321
307. Vinter, J.G., Davis, A., Sanders, M.R.J., *Comput. Aided Mol. Des.*, **1**, 31, (1987)
308. Marley, S.D., Abraham, R.J., Howat, I.S., Jakson, D.E., Sanders, M.R., Vinter, J.G., *J. Comput. Aided Mol. Des.*, **5**, 475, (1991)
309. Löwdin, P.O., "Advances in Quantum Chemistry", vol. 12, Ed. Löwdin, P.O., Academic Press, New York, 1980, pg. 263
310. Dewar, M.J.S., *J. Mol. Struct.*, **100**, 41, (1983)
311. Steward, J.J.P., *J. Comput. Aided Mol. Des.*, **4**, 1, (1990)
312. Gilbert, K.E., *MOPAC 6.0, 1991*, , program recompiled for 40 heavy and 40 light atoms (adapted to 16 MB RAM by Mateoc, F. and Kurunczi, L., 1992). The accuracy of this version was tested using the MOPAC 4.0, manual examples (QCPE NO.455)
313. Kurunczi, L., Sulea, T.I., Oprea, T.I., *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **306**, 93, (1994)
314. Dashevskii, V.G., "Konformatii Organiceskih Molecul", Ed. Himia, Moskva, 1974, pg. 34
315. Goia, P., Martinez, A., Plumet, J., Fuentes, I.M., Moyard, J.A., *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **253**, 179, (1992)

316. Waltho, J., Vinter, J.G., Davis, A., Williams, D.H., *J. Comput. Aided. Mol. Des.*, **2**, 31, (1988)
317. Davis, A., Warrington, B.H., Vinter, J., *J. Comput. Aided. Mol. Des.*, **1**, 97, (1987)
318. Stewart, J.J.P., "MOPAC Manual", Ediția 6, F.J. Seiler Res. Lab. (U.S. Air Force Academy), 1990, pg. 6-4
319. Steward, J.J.P., *J. Comput. Chem.*, **10**, 221, (1989)
320. Dewar, M.J.S., Zoebisch, E.G., *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **180**, 1, (1988)
321. Jug, K., Schulz, J., *J. Comput. Chem.*, **9**, 40, (1988)
322. Dewar, M.J.S., Caoxian Jie, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **187**, 1, (1989)
323. Czekalla, J., *Z. Elektrochem.*, **60**, 145, (1956)
324. Onsager, L., *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1486, (1936)
325. Minkin, V.I., Osipov, O.A., Zhdanov, Z.A., "Dipole moments in Organic Chemistry", Ed. Plenum Press, New York, 1970
326. Exner, O., "Dipole moments in Organic Chemistry", Ed. G. Thieme, Stuttgart, 1975, pg. 25
327. Ilia, G., Kurunczi, L., Șoimu, P., "Zilele Academice Timișene, Ed. a-IV-a, Vol. 2, Ed. Mirton, Timișoara, 1995, pg. 201
328. Raevski, O.A., Khalitov, F.G., Zyablikova, T.A., *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, 1972, 348
329. Katolichenko, V.J., Egorov, Yu.P., Borovikov, Yu.Yu., Golik, G.A., *Zhur. Obsch. Khim.*, **43**, 2490, (1973)
330. Van der Kelen, B.J., Herman, M.A., *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **42**, 161, (1977)
331. De Wolf, M.Y., *J. Mol. Spectrosc.*, **18**, 59, (1965)
332. Ishmaeva, E.A., Vereschogin, A.N., Bondarenko, J.A., Yastreba, G.E., Pudovnik, A.D., *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, 1970, 2695
333. Naumov, V.A., Vilkov, L.V., "Molekulyarnye Structure Fosfororganiceskikh Soedinenii", Ed. Izd. Nauka, Moskva, 1986, pg. 140
334. Vâlceanu, R., Ilia, G., Kurunczi, L., Șoimu, P., "XIIth International Conference on Phosphorus Chemistry", Jerusalem, Israel, 1995, pg. 126
335. Vâlceanu, R., Ilia, G., Kurunczi, L., Șoimu, P., *Phosphorus, Sulfur, Silicon and Related Elements*, **111**, (1-4), 642, (1996)
336. Arbuzov, A.E., Rakov, P.I., *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, 1950, 237
337. Moody, G.J., Thomas, J.D.R., "Dipole Moments in Inorganic Chemistry", Ed. Edward Arnold, London, 1971, pg. 43
338. Kosolapov, G.M., *J. Chem. Soc.*, 1954, 3222
339. Mauret, P., Fayet, J.P., Labarre, M.C., *C.R. Acad. Sci.*, **265C**, 65, (1967)
340. Yonin, B.I., Mingaleva, K.S., Petrov, K.S., *Zhur. Obsch. Khim.*, **34**, 2630, (1964)
341. Yonin, B.I., Petrov, A.A., *Zhur. Obsch. Khim.*, **33**, 2863, (1963)
342. Ilia, G., Vâlceanu, R., Șoimu, P., Dehelean, G., *Rev. Roum. de Chim*, trimis spre publicare 1996

343. Crutchfield, M.M., Dungan, C.H., Letcher, J.H., Mark, V., Van Wazer, J.R., "Topics in Phosphorus Chemistry", Ed. Interscience Publishers, New York, 1967
344. Căpriță, A., Ilia, G., Goian, M., *Lucr.stiint.-USAB., S. Agri.*, V( XXVIII), 261, (1995) 1995, pg. 261
345. Căpriță, A., Ilia, G., Dehelean, G., Iliescu, *Proceedings of the Scientific Communication Meeting of "Aurel Vlaicu" University*, Third Edition, Arad, 16th-17th May, Vol. 10, pg. 68
346. Ilia, G., Căpriță, A., Dehelean, G., Iliescu, S., Șoimu, P., *Proceedings of the Scientific Communication Meeting of "Aurel Vlaicu" University*, Third Edition, Arad, 16th-17th May, Vol. 10, pg. 58
347. Ilia, G., Căpriță, A., Dehelean, G., Iliescu, S., Șoimu, P., *Proceedings of the Scientific Communication Meeting of "Aurel Vlaicu" University*, Third Edition, Arad, 16th-17th May, Vol. 10, pg. 62
348. Ilia, G., Kurunczi, L., Șoimu, P., Căpriță, A., Dehelean, G., Iliescu, S., *Proceedings of the Scientific Communication Meeting of "Aurel Vlaicu" University*, Third Edition, Arad, 16th-17th May, Vol. 10, pg. 72
349. Ilia, G., Șoimu, P., Dehelean, G., Iliescu, S., Vălceanu, R., "XIth International Conference On Chemistry of Phosphorus Compounds", Kazan, Rusia, 1996
350. Dehelean, G., Ilia, G., Vălceanu, R., Iliescu, S., Petria Ș., "XIth International Conference On Chemistry of Phosphorus Compounds", Kazan, Rusia, 1996