

Universitatea Tehnică din Timișoara
Facultatea de Chimie Industrială

ing. DAVIDESCU CORNELIU-MIRCEA

TEZA DE DOCTORAT

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA
"POLITEHNICA" TIMIȘOARA

Aplicații ale polimerilor în cataliză.
Heterogenizarea catalizatorilor
omogeni prin grefare pe matrici polimerice.

UNIV. "POLITEHNICA"	
TIMIȘOARA	
SIE	CLĂ
Nr. v.	568 636
Dulap	CH Lit. DAV

Conducător științific :

Conf. dr. ing. Radu Vâlceanu

1992

Cuprins.

C U P R I N S .

Introducere	1
I. Metoda de funcționalizare a polimerilor.....	2
I.1. Introducerea funcțiunii halogen în polimeri preformați.....	4
I.1.1. Halogenometilarea polimerilor.....	4
I.1.2. Halogenarea polimerilor	7
I.2. Litiarea polimerilor.....	10
I.2.1. Metode de litiare directă.....	10
I.2.2. Metode de litiare indirectă.....	14
I.3. Fosfinarea polimerilor.....	15
I.3.1. Funcționalizarea polimerilor și copolimerilor stirenici prin reacții Friedel-Crafts.....	19
I.3.2. Obținerea polimerilor fosfinați pornind de la intermediari litiati.....	21
I.3.3. Obținerea polimerilor fosfinați pornind de la intermediari conținând grupări hidroxil.....	23
I.3.4. Fosfinarea intermediarilor polimeri halogenometilați sau halogenați.....	26
I.3.4.1. Fosfinarea cu fosfuri alcaline.....	28
I.3.4.2. Fosfinarea cu fosfuri alcaline generate "în situ".....	34
II. Cercetări originale.....	35
II.1. Caracterizarea compuşilor macromoleculari utilizați ca materiale sursă pentru obținerea de liganzi polimeri.....	35
II.1.1. Caracterizarea rășinilor sursă prin spectroscopie în infraroșu.....	36
II.1.1.1. Spectrele IR ale copolimerilor S-DVB clorometilați, de tip "gel".....	36
II.1.1.2. Spectrele IR ale copolimerilor S-DVB macroreticulari.....	38
II.1.2. Determinarea gradului inițial de funcționa- lizare al copolimerilor sursă utilizați.....	41
II.1.3. Modelarea statistică a unității structurale repetitive a copolimerilor.....	43
II.1.4. Proprietăți texturale ale copolimerilor sursă.....	45

II.2. Suporturi catalitice polimere.....	
II.2.1. Prepararea și caracterizarea suporturilor polimere.....	56
II.2.1.1. Liganzi macromoleculari funcționalizați cu grupări aldehidice.....	60
II.2.1.2. Liganzi macromoleculari funcționalizați cu grupări nitril.....	63
II.2.1.2.1. Funcționalizarea cu grupări cianometil a copolimerilor clorometilați.....	63
II.2.1.2.2. Funcționalizarea cu grupări nitril a copolimerilor formilați.....	65
II.2.1.3. Liganzi macromoleculari funcționalizați cu grupări carboxil.....	67
II.2.1.4. Liganzi macromoleculari funcționalizați cu grupări aminice.....	70
II.2.1.4.1. Funcționalizarea copolimerilor S-DVB cu grupări aminometil.....	72
II.2.1.4.2. Funcționalizarea copolimerilor S-DVB cu grupări aminoetil.....	75
II.2.1.4.3. Funcționalizarea copolimerilor S-DVB cu grupări N-β-aminoetil-aminometil....	76
II.2.1.5. Liganzi macromoleculari funcționalizați cu grupări aminice substituie.....	83
II.2.1.5.1. Liganzi macromoleculari preparați prin funcționalizarea cu aminoacizi a copo- limerilor S-DVB clorometilați.....	85
II.2.1.5.2. Liganzi macromoleculari preparați prin funcționalizarea cu amine aromatice a copolimerilor S-DVB clorometilați.....	91
II.2.1.6. Liganzi macromoleculari de tipul bazelor Schiff.....	96
II.2.1.6.1. Liganzi macromoleculari obținuți prin modificarea chimică a polimerilor formilați.....	98
II.2.1.6.1.1. Liganzi macromoleculari omologi ai bazelor Schiff preparați prin reacție cu aminoacizi.....	98
II.2.1.6.1.2. Liganzi macromoleculari omologi ai bazelor Schiff preparați prin reacții cu amine aromatice.....	100
II.2.1.6.1.3. Liganzi macromoleculari de tip hidrazonă.....	109
II.2.1.6.1.4. Liganzi macromoleculari de tip oximă.....	113

II.2.1.6.2. Liganzi polimeri de tip baza Schiff obținuți prin modificarea chimică a unor copolimeri funcționalizați cu cu grupări aminice.....	114
II.2.1.6.2.1. Liganzi macromoleculari obținuți prin modificarea chimică a poli- merilor funcționalizați cu grupări aminometil.....	115
II.2.1.6.2.2. Liganzi macromoleculari obținuți prin modificarea chimică a poli- merilor funcționalizați cu gru- pări aminoetil.....	123
II.2.1.6.2.3. Liganzi macromoleculari obținuți prin modificarea chimică a poli- merilor funcționalizați cu grupări N-β-aminoetil-aminometil.....	126
II.2.1.6.3. Liganzi polimeri de tip azinic obți- nuți prin modificarea chimică a poli- merilor funcționalizați cu grupări hidrazonice.....	132
II.2.2. Concluzii.....	139
II.3. Catalizatori greșați pe suporturi polimerice.....	151
II.3.1. Cinetica hidrolizei p-nitrofenilacetatului catalizatã de unele amine terciare.....	155
II.3.2. Catalizatori nucleofili greșați pe suporturi polimerice prin legãturi C-C sau C-N.....	166
II.3.2.1. Prepararea și caracterizarea catalizato- rilor greșați.....	
II.3.2.2. Cinetica hidrolizei PNPA în prezența cata- lizatorilor greșați pe suport polimeric.....	
II.3.3. Catalizatori nucleofili greșați pe suporturi polimerice prin legãturi C=N.....	172
II.3.3.1. Prepararea și caracterizarea catalizato- rilor greșați.....	172
II.3.3.2. Cinetica hidrolizei PNPA în prezența catalizatorilor greșați pe suport polimeric..	178
II.4. Catalizatori de transfer interfazic greșați pe suporturi catalitice polimerice.....	183
II.4.1. Considerații generale.....	183
II.4.2. Elaborarea modelului cinetic.....	187

II.4.3. Prepararea și caracterizarea unor catalizatori de transfer interfazic grefați pe suport polimer.....	196
II.4.4. Verificarea modelului cinetic.....	199
III. Secțiunea experimentală.....	205
III.1. Reacții polimer-analoge de funcționalizare.....	205
III.2. Metode de caracterizare a polimerilor funcționalizați.....	207
III.2.1. Spectrele IR.....	207
III.2.2. Determinarea conținutului de clor.....	207
III.2.3. Determinarea conținutului de azot.....	207
III.2.4. Determinarea gradului de funcționalizare cu grupări bazice.....	208
IV. Concluzii.....	
V. Bibliografie.....	

Introducere.

INTRODUCERE.

Momentul declanșator al utilizării polimerilor în cataliză și sinteza organică îl constituie realizarea de către Merrifield a metodei, în multe privințe revoluționară sub aspect conceptual și al implicațiilor de ordin practic, a "sintezei în fază solidă a peptidelor" prin reacții secvențiale pe un suport macromolecular utilizat ca grupare de protecție, urmată de clivarea produsului final de reacție.

De atunci compușii macromoleculari au fost redescoperiți ca molecule organice și investigarea reactivității lor în vederea angrenării în reacții polimer-analoge a devenit un domeniu în continuă evoluție, expansiune și aprofundare.

În prezent polimerii (sintetici sau naturali) sunt utilizați în aplicații foarte variate în sinteza organică în domenii înrudite dintre care se menționează:

- suporturi polimere pentru grefarea catalizatorilor omogeni, a enzimelor sau a moleculelor de substrat
- catalizatori polimeri
- reactivi stoichiometrici
- grupări de protecție
- detecția intermediarilor de reacție în scopul argumentării mecanismelor de reacție
- în chimia analitică
- în procese de schimb ionic
- în cromatografie
- în realizarea de sisteme biologice sau farmacologice active
- materiale suport pentru coloranți sau indicatori fotosensibili

Având în vedere avantajele rezultate prin heterogenizarea unor specii chimice prin grefare pe suporturi macromoleculare, în cercetările efectuate în teza de doctorat am avut în vedere aprofundarea domeniului prin:

- prepararea și caracterizarea unor noi tipuri de polimeri funcționalizați prin reacții polimer-analoge, cu aplicabilitate în calitate de suporturi polimere pentru grefarea unor catalizatori omogeni, a catalizatorilor de transfer interfazic, a enzimelor sau a unor reactivi;
- prepararea, caracterizarea și testarea activității catalitice a unor noi tipuri de catalizatori greșați pe suporturi polimere, cu comportare de catalizatori polimeri biomimetici sau de catalizatori "în fază hibridă";
- aprofundarea teoretică și practică a studiului catalizatorilor de transfer interfazic greșați pe suporturi macromoleculare.

Capitolul I.

*Medode de functionalizare a
polimerilor.*

I. METODELE DE FUNCȚIONALIZARE A POLIMERILOR.

O preocupare de prim ordin în chimia polimerilor a devenit, în ultimii 10-15 ani, investigarea reactivității acestor macromoleculare de sinteză în contextul utilizării lor în calitate de suporturi catalitice pentru grefarea catalizatorilor omogeni sau de catalizatori de tip enzimatic precum și în sinteza organică, în domeniul reactivilor suportatăi și grupelor de protecție de tip polimer și al sintezelor de peptide, oligozaharide și nucleotide. Din multitudinea de informații din publicațiile de specialitate, menționăm o bibliografie selectivă de monografii [1-6] și lucrări mai recente [7-38].

În prezenta tratare sînt sistematizate metodele de funcționalizare a polimerilor în vederea obținerii de suporturi catalitice, adică a matricilor polimere în a căror structură au fost introduse în cursul sintezei sau prin reacții polimerizante analoge, grupări funcționale reactive, capabile să servească drept liganzi pentru speciile chimice cu activitate catalitică.

În calitate de suporturi catalitice se utilizează atât produse de policondensare de tipul poli amidelor, poliesterilor sau poliuretanelor, cât și compuși macromoleculari de homopolimerizare a monomerilor vinilici sau de copolimerizare a lor cu monomeri corespunzători. Polimerii utilizați pot fi liniari, solubili în anumiți solvenți, sau reticulați, cu structură tridimensională și cu solubilitate limitată sau practic insolubili în mediul de reacție. În practica actuală a aplicării polimerilor ca suporturi catalitice, cel mai frecvent utilizați sînt copolimerii stirenului cu divinilbenzen sau terpolimerii stirenului cu vinilidolofon și cu divinilbenzen sau copolimerii cu reticulare, sub forma polimerilor de tip gel, a celor cu grefare și a polimerilor macroporoși. Metodele de obținere și proprietățile acestor tipuri de polimeri sînt prezentate de Hodge și Sherrington [2] și de Guyot și Bartholin [11].

Drept suporturi catalitice se mai utilizează copolimerii de tip "popcorn" ai stirenului cu divinilbenzen ca agent de reticulare (<2% în greutate), obținuți prin copolimerizare în absența inițiatorilor de polimerizare și a solvenților [39-44]. Produsele obținute au densitate redusă, sînt foarte poroase și pot absorbi cantități apreciabile de orice solvent într-o structură poroasă permanentă, fără gonflare însemnată.

O altă categorie de polimeri utilizați în calitate de suporturi catalitice sînt polimerii de tip "nacronet", în care se realizează prin reticularea polimerilor liniari prin reacții chimice ulterioare polimerizării, în prezența solvenților [45-47]. Ei au o anumită elasticitate structurală care le permite să rețină cantități apreciabile de solvent, dar au o stabilitate mecanică mai scăzută.

Grupele funcționale cu rol de liganzi pentru complexele metalelor tranziționale cu activitate catalitică pot fi introduse în structura compușilor macromoleculari pe următoarele căi :

- prin funcționalizarea polimerilor preformați.
- prin obținerea monomerilor funcționali și homo- sau copolimerizarea lor cu monomeri corespunzători.
- prin post-copolimerizare.
- prin policondensarea monomerilor funcționali.

Datorită utilizării extensive ca suporturi catalitice copolimerilor stiren-divinilbenzen, ponderea principală o au primele două metode menționate.

Metoda cea mai frecvent utilizată este funcționalizarea polimerilor preformați prin metode chimice ulterioare polimerizării. Pe această cale polimerii stiren-divinilbenzen pot fi funcționaliizați la nivelul nucleului aromatic prin reacții polimerizării analoge de substituție electrofilă, urmate eventual și de alte etape de funcționalizare. Utilizarea acestei metode implică probleme specifice legate de accesibilitatea centrelor de funcționalizat și de reactivitatea lor. Mediul de reacție selectat trebuie să asigure gonflarea polimerului sau o solvatare eficientă, ca puțin a segmentelor de lanț de funcționalizat. Datorită reactivității mai scăzute a grupelor funcționale atașate unui lanț macromolecular, condițiile de reacție sînt în general mai drastice. În multe cazuri funcționalizarea nu are loc cantitativ, aspect important în special în funcționalizările implicînd mai multe etape, situație în care grupele funcționale reziduale introduce intermediar, ar putea influența negativ utilizarea suportului macromolecular. Pentru eliminarea agenților de contaminare prezenți în textura polimerului fie din tehnologia de sinteză a acestuia, fie din etape anterioare de funcționalizare sînt necesare proceduri complexe de spălare [48-49]. Se menționează că metoda nu permite în toate cazurile funcționalizarea uniformă și un control riguros al concentrației și repartiției centrelor active, adică realizarea desideratului "diluării" sau "izolării" acestora.

Altă metodă de obținere a polimerilor funcționali constă din sinteza monomerilor purtînd grupele funcționale dorite urmată de homo-, co- sau terpolimerizarea lor cu comonomeri corespunzători, prin tehnicile convenționale de polimerizare radicalică : în masă, în soluție sau în suspensie. Există astfel posibilitatea de a controla mai riguros (în multe cazuri) gradul de diluție al grupelor funcționale în structura polimerului și implicit concentrația și repartiția speciilor catalitice. Problemele care apar în acest caz sînt determinate de solubilitatea, care poate fi limitată, a monomerului în mediul de reacție, dar mai ales de reactivitățile relative spre homo- sau copolimerizare ale acestora. Acest factor condiționează, alături de raportul molar inițial monomer/comonomer, proporția și distribuția

merilor în produsul de reacție. Este de dorit obținerea unor copolimeri alternanți și nu a bloc-copolimerilor. La obținerea copolimerilor reticulați apar dificultăți suplimentare datorite prezenței comonomerului bifuncțional. Guyot și Bartholin [13] propun o metodă probabilistică de simulare a copolimerizării stirenului cu divinilbenzen tehnic în vederea controlului reacției.

Suporturi catalitice se pot obține și prin grefarea monomerilor funcționalizați la nivelul dublelor legături la ale copolimerilor stiren-divinilbenzen, prin procedeele de copolimerizare propuse de Brunelot, Bartholin și Guyot [14].

I.1. INTRODUCEREA FUNCȚIUNII HALOGEN ÎN POLIMERI PREFORMAȚI.

Polimerii halogenometilați și cei halogenați sînt alături de cei metalați, intermediarii cei mai importanți în obținerea suporturilor catalitice polimere. Reactivitatea suficient ridicată a grupărilor halogenometil și halogen permite înlocuirea lor, prin reacții polimer-analoge, cu grupele funcționale necesare ancorării complexilor metalelor tranzitionale cu activitate catalitică.

I.1.1. HALOGENOMETILAREA POLIMERILOR.

Funcționalizarea prin halogenometilare a polimerilor și copolimerilor stirenului implică substituția electrofilă la nivelul nucleului aromatic, în prezența catalizatorilor de tip Lewis. Intermediarii cei mai frecvenți obținuți pe această cale sînt cei clorometilați. Metodele de clorometilare utilizate curent în practica obținerii suporturilor catalitice sînt prezentate în Tabelul I.1.

Utilizarea $AlCl_3$ drept catalizator de clorometilare prezintă inconvenientul incorporării lui în textura polimerului. Complexul astfel format nu poate fi separat complet prin spălare cu solvenți și nici nu este distrus complet prin hidroliză [51].

Procedeele din care derivă majoritatea variantelor de clorometilare aplicate în prezent este cel perfecționat de Ferran, Fairley și Young [52] care recomandă utilizarea $SnCl_4$ anhidru în calitate de catalizator. Pe această cale Merrifield [53] prepară prima rășină clorometilată utilizată ca suport în sinteza de peptide, folosind ca agent de funcționalizare clorometil-metil-eterul. Lieto și colaboratorii prepară perle și membrane clorometilate, utilizînd ca solvent clorura de propiliden [54] și diolero-1,2-propanul [55], prin variante de sinteză derivate din metoda lui Pepper [52].

Tabloul 1.1. Metode de clorometilare utilizate la obținerea emulsiunilor catalitice polimerice.

Polimer	Agent de funcționalizare *	Catalizator.	Solvent	Condiții de reacție **	Conținut Cl/mp. polimer	Referințe
6-220VB	$\text{ClCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	SnCl_4	CCl_4	$0^\circ\text{C}; 0,5\text{h}$	1,69	[57]
6-480VB	$\text{ClCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ $\text{ClCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	SnCl_4 SnCl_4	$\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{CCl}_4$ $\text{ClCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	$25^\circ\text{C}; 30-50^\circ$ $20^\circ\text{C}; 1\text{h}$		[57]
6-500VB 6-510VB 6-600VB	$\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$	ZnCl_2	$\text{ClCH}_2\text{OCH}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (3:2 molar)	$40^\circ\text{C}; 1-10\text{h}$	3,16 2,74 2,74	[57]
6-700VB	$\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$	FeCl_3 (+ ZnCl_2)	$\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$	$20-60^\circ\text{C}$		[57]
6-710VB	$\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$	BF_3	$\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$	$25-40^\circ\text{C}; 2\text{h}$	6,32	[57]
6-720VB 6-730VB	$\text{ClCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	C_6H_{14}	$35^\circ\text{C}; 4\text{h}$		[57]
6-1000VB 6-1100VB 6-1200VB 6-1300VB	$\text{ClCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	SnCl_4	$\text{ClCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	$25^\circ\text{C}; 5\text{h}$ $25^\circ\text{C}; 7\text{h}$ $25^\circ\text{C}; 10\text{h}$	2,82 1,13 1,20 1,45	[57]
PS	$\text{XCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OCH}_2\text{X}$ $\text{XCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{X}$	ZnBr_2 sau SnCl_4	$\text{XCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OCH}_2\text{X}$ $\text{XCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{X}$	$60-65^\circ\text{C}; 3\text{h}$ $60-65^\circ\text{C}; 3\text{h}$		[57]
6-740VB	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ + + EOCl_2	ZnBr_2 sau SnCl_4	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$	$45^\circ\text{C}; 6\text{h}$	5,40	[57]
6-740VB	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ + + $\text{Cl}_3\text{COCl} + \text{Cl}_3\text{COH}$	SnCl_4	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$		3,55	[57]
6-740VB	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} +$ HED-Cl	(FeCl_3)		$38-40^\circ\text{C}; 6\text{h}$	5,55 -6,78	[57]

* X = Cl sau Br.

** Reacțiile sînt precedate de gonflarea în solvent.

Feinberg și Merrifield [56] precum și Guyot și colaboratorii [57,58] recomandă utilizarea ZnCl_2 anhidre care permite un control mai bun al reacției de clorometilare, fiind un acid Lewis mai slab. Conținutul de clor incorporat este în funcție de gradul de reticulare al rășinii (scade în general cu gradul de reticulare) și poate fi controlat prin durata de reacție.

Pascu, Crăciun, Constantinescu și Moldovan [59] clorometilează copolimeri macroporoși cu clorometil-metileter în prezența FeCl_3 sau a amestecurilor sinergetice de FeCl_3 și ZnCl_2 . Procedura este brevetată și se aplică industrial la fabricarea anionitului slab bazic macroporos, Vionit AS-14 la Combinatul Chimic Victoria.

Relles și Schluenz [48] clorometilează, practic în proporție de 100%, un copolimer al stirenului reticulat cu 2,2-divinilbenzen, utilizînd clorometil-metil-eterul ca agent de funcționalizare și solvent și catalizatorul de BF_3 .

Sparrow [60] propune utilizarea trifluorurii de bor esterate în calitate de catalizator de clorometilare. Pe această cale DeMunck, Verbruggen și Scholten [61] clorometilează poli-stiren macroporos reticulat cu 2% și 4% divinilbenzen. Gradul de clorometilare poate fi variat prin modificarea cantității de catalizator și a duratei de reacție. Metoda prezintă avantajul eliminării dificultăților legate de eliminarea staniului zincului din polimer și al minimalizării reacțiilor secundare.

Reacția de clorometilare în prezența catalizatorilor tip acid Lewis este însoțită de o reticulare suplimentară, dehidroclorurare, ca urmare a reacției secundare de alchil Friedel-Crafts a nucleelor aromatice din lanțurile învecinate, grupările clorometil introduse în prealabil. Reacția secundară este minimalizată la utilizarea $ZnCl_2$ [11] sau a $BF_3 \cdot Et_2O$ [62], locul catalizatorilor tradiționali ($SnCl_4$ sau $AlCl_3$) și în utilizarea tetraclorurii de carbon, tetraclorețanului sau dioxanului ca solvenți [2].

În afară de această reacție secundară, mai este posibilă și o reticulare suplimentară ca urmare a polimerizării cationice a dublelor legături reziduale din structura polimerului. Guyot și Bartholin [11] demonstrează scăderea proporției duble legături nereactionate pe măsura avansării reacției clorometilare, în paralel cu modificări în textura polimerului. Autorii explică procesul prin marea putere de gonflare a clorometil-eterului și mai ales prin reactivitatea și viteza reacției foarte ridicată în polimerizarea cationică.

Datorită caracterului puternic cancerigen al clorometil-eterului, Grubbs, Kroll și colaboratorii [62-65] recomandă utilizarea clorometil-etil-eterului (și el cancerigen, dar cu volatilitate mai scăzută) ca agent de funcționalizare și solvent și a catalizatorului de $SnCl_4$, în variante de sinteză adaptate gradului de reticulare al polimerului.

Olah și colaboratorii [66] au preparat și testat doi agenți de halogenometilare a substraturilor aromatice, cu eficiență foarte ridicată și volatilitate substanțial mai scăzută, ceea ce micșorează riscurile rezultate la utilizarea clorometil-eterului și etil-eterului. Este vorba de halogenometil-polieteri de tipul: 1-cloro-4-cloro(bromo)-metoxibutan și respectiv 1,4-bis-[1-cloro(bromo)-metoxil]-butan, utilizați în prezența catalizatorilor de $ZnBr_2$ sau $SnCl_4$. În aceste condiții tetrahidrofuranul formează ca produs secundar complexează catalizatorul de tip acid Lewis și diminuează reacția secundară de reticulare suplimentară prin punți metilenice. Metoda a fost aplicată cu rezultate bune la clorometilarea polistirenului de Crosby și Kato [67]. În loc de excesului de clorometil-eter cancerigen, Galeazzi [68] utilizează metilal și clorură de tionil, în prezența catalizatorului de $SnCl_4$, la clorometilarea copolimerilor stiren-

divinilbenzen. Metoda este utilizată și de Challe și colab. în sinteza stirenului, care folosesc $ZnCl_2$ drept de catalizator [69].

Pascu [70] utilizează pentru prima dată metoda de clorometilare în prezența catalizatorului de $SnCl_4$ și a clorometil-metil-eterului generat "in situ" din metilal și clorură de acetil sub acțiunea catalitică a metanolului [71].

Același autor [70] studiază și metoda de clorometilare a copolimerilor stiren-divinilbenzen macroporosi, cu metanol, formaldehidă și acid clorsulfonic. Este recomandată utilizarea unei soluții metanolice de formaldehidă, conținând 8-15% apă care controlează concentrația catalizatorului (H_2SO_4) în mediul de reacție. La un conținut de apă mai mare de 15 % gradul de clorometilare scade, în vreme ce la un conținut de apă mai mic de 8 % este favorizată reacția secundară de reticulare suplimentară a rețelei polimere. Reacția de clorometilare este favorizată prin efect catalitic sinergetic de adăugarea unor cantități mici de clorură ferică.

Studiile efectuate pe cusen în calitate de model al polistirenului indică clorometilarea preponderent în poziția para- [72], fapt confirmat și prin spectroscopie IR [73].

I.1.2. HALOGENAREA POLIMERILOR.

Datorită utilizării extinse ca suporturi catalitice ale polimerilor și copolimerilor stirenului, sint prezentate aspectele legate de halogenarea la nivelul nucleului aromatic. Halogenarea se discută global pentru polistirenul liniar și pentru cel reticulat cu divinilbenzen, datorită similitudinii în procedurile de reacție. Se menționează că la rășinile cu grad mai înalt de reticulare, consumul de halogen este mai ridicat, probabil datorită adăugării la dublele legături reziduale și/sau halogenării radicalice în lanțul alifatic.

Reacția cea mai studiată este bromurarea, care permite obținerea de polimeri obținuți sint intermedieri extrem de utili în sinteza suporturilor metalate (în special litiate), care pot fi introduse în structura polimerului a unei mari varietăți de grupe funcționale, în conformitate cu necesitățile de grafiere a complecșilor metalelor tranziționale cu activitate catalitică. Procedeele de halogenare cel mai mult utilizate în practica sintezii de suporturi catalitice sint prezentate în tabelul I.2.

Bromurarea polistirenului liniar sau reticulat se poate realiza cu soluție de brom în tetraclorură de carbon, în absența catalizatorilor și la întuneric, condiții în care însă, gradul de funcționalizare este redus. Cantități mai mari de brom se pot încorpora în prezența catalizatorilor de tip acid Lewis.

Hatta și Nichols [74] bromurează polistirenul în prezența catalizatorului de $FeCl_3$, utilizând soluție de brom în tetraclorură de carbon și obțin rășini cu un conținut de

echivalenții de brom/gram de polimer. Dezavantajele metodei de rezultatele nu întotdeauna reproductibile, colorarea produsului de reacție și observația că în unele cazuri el este mai puțin reactiv decât produsele obținute prin alte metode [49].

Farrall și Frechet [49] reinvestighează procedeul în vederea obținerii unei mai mari reproductibilități a rezultatelor și a unor produse omogene, necolorate și cu grad previzibil de bromurare, recomandând conducerea reacției timp de o oră la temperatura camerei și apoi 1,75 ore la temperatura de reflux, la întuneric. Autorii constată că gradul de substituție este constant față de cantitatea de brom utilizată, grade mari de funcționare (85-95 %) obținându-se cu un exces mic de brom.

Procedee similare sînt cele utilizate de Weinhenke, Crosby, Wong și Uh [75,76] în care reacția se conduce timp de două ore la temperatura camerei și de Pittman, Smith, Hammett și Jacobson [77,78] care recomandă desfășurarea reacției la 0°C.

Tabloul 1.2. Metode de halogenare utilizate la obținerea raporturilor catalitice polimerice.

Polimer	Agent de funcț.	Catalizator	Solv.	Condiții de reacție *	Recoll. de halogen/g. de polimer.	Ref.
S-120VB	Br ₂	FeCl ₃	CCl ₄	25°C	2,60-4,00	[75]
S-120VB	Br ₂	FeCl ₃	CCl ₄	25°C; 1h + reflux 1,75h	2,87-5,32	[49]
S-120VB	Br ₂	FeCl ₃	CCl ₄	25°C; 24h	3,61	[75,76]
S-120VB	Br ₂	FeCl ₃	CCl ₄	0°C		[77,78]
S-120VB	Br ₂	Ti(OAc) ₃ ·3·1,5H ₂ O	CCl ₄	25°C	1,20	[75]
S-120VB	Br ₂	Ti(OAc) ₃ ·3·1,5H ₂ O	CH ₂ Cl ₂	25°C		[76]
S-120VB	Br ₂	Ti(OAc) ₃ ·3·1,5H ₂ O	CCl ₄	50-60°C	3,56	[75]
S-120VB	Br ₂	Ti(OAc) ₃ ·3·1,5H ₂ O	CCl ₄	reflux 2h	4,02	[75]
S-120VB	Br ₂	Ti(OAc) ₃ ·3·1,5H ₂ O	CCl ₄	25°C; 15h	5,44	[75]
S-120VB	Br ₂	Ti(OAc) ₃ ·3·1,5H ₂ O	CCl ₄	25°C; 1h + reflux 1,75h	1,76 3,10	[49]
S-120VB	Br ₂	Saruri recuper. de Ti(III).	CCl ₄	25°C; 1h + reflux 1,75h	3,10	[49]
S-120VB	Br ₂	TiCl ₃	CCl ₄	25°C; 1h +	2,95 6,16	[49]
S-120VB	Br ₂	ZnCl ₂	THF	25°C; 1h + reflux 1,75h	1,00	[49]
S-120VB	Br ₂	SnCl ₄	CCl ₄	25°C; 1h + reflux 1,75h	1,00	[49]
PS	Br ₂	ZnCl ₂	CHCl ₃ /CH ₃ COOH		5,21	[40]
S-120VB	Br ₂	BF ₃	Cl ₂ /NO ₂	25°C; 18h	2,28	[43]
S-120VB	Br ₂	BF ₃	Cl ₂ /NO ₂	25°C; 24h	0,80	[43]
S-120VB	Br ₂	BF ₃	PhNO ₂			[62]
PS	J ₂	H ₂ O ₂	PhNO ₂	90°C; 12h	2,28	[61,64]
S-120VB	J ₂	Ti(Cl ₃ OAc) ₃		25°C; 1h + reflux 1,75h	1,00	[75]
S-120VB	J ₂	Ti(Cl ₃ OAc) ₃				[49]

* Reacțiile au loc la întuneric și sînt precedate de gonflarea polimerului în solvent.

Bromurarea în prezența catalizatorului de acetat de taliu (III) hidratat și a tetraclorurii de carbon ca solvent este un procedeu deosebit pentru prima oară de Camps, Costella, Ferrer și Font [79]. Pe această cale autorii obțin rășini cu un conținut de 9,7 % brom. Prin procedee derivate din această metodă

Wainchenker, Crosby, Wong și Ull obtin poliester cu 21,5
32,1 % brom [76]. Metoda prezintă dezavantajul utilizării
cantități mari de acetat de taliu (III) hidratat (circa 20
grame la 50 de grame de polimer), rezultând săruri de talii
de recuperat din solvenții de spălare. Rezultă însă poli-
bromurați mai omogeni și mai puțin colorați, funcționalizați
avind loc în poziția para- .

Benner, Patrick și Vollhardt [80] bromurează un copoli-
mer macroporos stiren-3%divinilbenzen la 89% din inelele aromatice
de (49,4 % brom) utilizând acetat de talii (III) în tetraclorură
de carbon și precizează că pentru obținerea unor produse omoge-
ne este necesară înlăturarea completă a apei din mediul de reacție.

Farrall și Frechet [49] reinvestighează bromurarea
polistirenului reticulat cu divinilbenzen, în prezența acetatului
de talii (III) și precizează că nu sînt necesare decît cantități
catalitice de acetat (sînt suficiente 6 grame la 100 grame
polimer), dacă se conduce reacția timp de o oră la temperatura
ambientă și apoi 1,75 ore la temperatura de reflux. Autorii con-
stată că reacția este mai rapidă decît în prezența clorurii
ferice și că produșii de reacție sînt omogeni și practic incolori.
Gradul de funcționalizare este independent de cantitatea de
catalizator și este controlat de cantitatea de brom utilizată.
această cele au fost obținute rășini bromurate la circa 43 % de
nucleele aromatice. Folosind sărurile de talii recuperate din me-
diul de reacție (5 grame la 100 grame de rășină) autorii au obținut
prin același procedeu, rășini cu un conținut de 25,6% brom.

Aplicînd metoda lui Camps [79] la bromurarea unor
copolimeri stiren-20% divinilbenzen macroreticulari și a unor copo-
limeri de tip gel cu 1%, 2% și 4% divinilbenzen, Scott, R. Bek,
Czayanko și Sims [81] recomandă utilizarea ca solvent a clorurii
de metilen în locul tetraclorurii de carbon.

Farrall și Frechet [49] au studiat și posibilitatea
utilizării altor săruri de talii (III) în locul acetatului,
amunînd la concluzia că în prezența clorurii de talii bromurarea
are loc cu rezultate comparabile. Utilizînd clorură de zinc în
tetrahidrofulon sau clorură stanică în tetraclorură de carbon
autorii obțin polimeri cu grad de funcționalizare foarte redus.

Catalizatorul de clorură de zinc este utilizat și la
bromurarea polistirenului liniar în cloroform în absența ac-
etatei, de Relles și Schluenz [48] care obțin un polimer bromurat
la 90% din nucleele aromatice, deci conținînd 41,6% brom.

O serie de autori [48,64,82] recomandă utilizarea în
calitate de catalizator de bromurare, a trifluorurii de bor.
Antfel, Relles și Schluenz [48], precum și Bronds, Brubaker,
Chandrasekaran, Gibbons, Grubbs și Kroll [64] bromurează copoli-
meri stiren 2% divinilbenzen utilizînd nitrometanul ca solvent și
obțin rășini cu 18,3% și respectiv 6,4% brom. Grubbs, Sweet și
Phisanbut [82] folosesc nitrobenzenul ca solvent.

Deși iodurarea este mai puțin folosită în practica obținerii suporturilor catalitice, menționăm câteva din procedeele mai des utilizate. Folosind metoda de iodurare a polistirenului liniar perfectată de Braun [83], Pannell [84] prepară polistirenul parțial iodurat prin reacția cu iod în nitrobenzenă. Iodurat la circa o treime din nucleole aromatische (100%) exclusiv în poziția para- (IR). Pentru a studia efectul substituției la nucleul aromatic, Bullock, Cameron și Smith prepară prin același procedeu, polistiren conținând 4-6% iod, adică avind o distribuție de 1 atom de iod la 20-30 de nucleole aromatische. Produsul de reacție a fost marcat cu tert-butil nitroxid și studiat prin spectroscopie de rezonanță electronică de rein. Studiile R S confirmă iodurarea exclusiv în poziția para-, în concordanță cu observațiile lui Braun [83].

Heitz și Michels [74] iodurează polistiren macroporos reticulat cu divinilbenzen, utilizând iod și acid sulfuric și obțin produse cu 12,7% iod.

Studiind iodurarea polistirenului reticulat conformat cu bromurarea, Farrall și Frechet [49] constată că iodurarea realizează mai greu în prezența sărurilor de taliu (III), necesare cantități stoechiometrice și nu catalitice de trifluoracetat de taliu (III).

I.2. LITIAREA POLIMERILOR.

O metodă frecvent utilizată de mărire a reactivității compuşilor macromoleculari constă în litiarea acestora fie cațenă principală, fie în funcțiunile pendante (grupări funcționale atașate cațenei principale). Sînt prezentate în special metodele de litiare, la nivelul nucleului aromatic, a polimerilor și copolimerilor stirenului, liniari sau reticulați, care sînt prezent cel mai mult utilizați pentru obținerea de suporturi catalitice. Datorită reactivității ridicate a lișaturii de Li, litiarii litiati constituie o clasă extrem de importantă de suporturi în obținerea suporturilor catalitice, prin reacții polimer-analoge de substituție electrofilă [47,49,75,78-82,86-88]. În Figura 1.1 sînt prezentate unele metode de modificare chimică ulterioară a rășinilor litiare.

Polimerii litiati pot fi preparați prin două variante de sinteză :

- prin litiare directă (trans-litiare).
- prin litiare indirectă (interconversie halogen-litiu).

I.2.1. METODELE DE LITIARE DIRECTA.

Litiarea directă constă din înlocuirea unui atom de hidrogen al polimerului (cel mai frecvent dintr-un nucleu aromatic) cu litiu, prin reacția dintre polimerul dat, într-un solvent

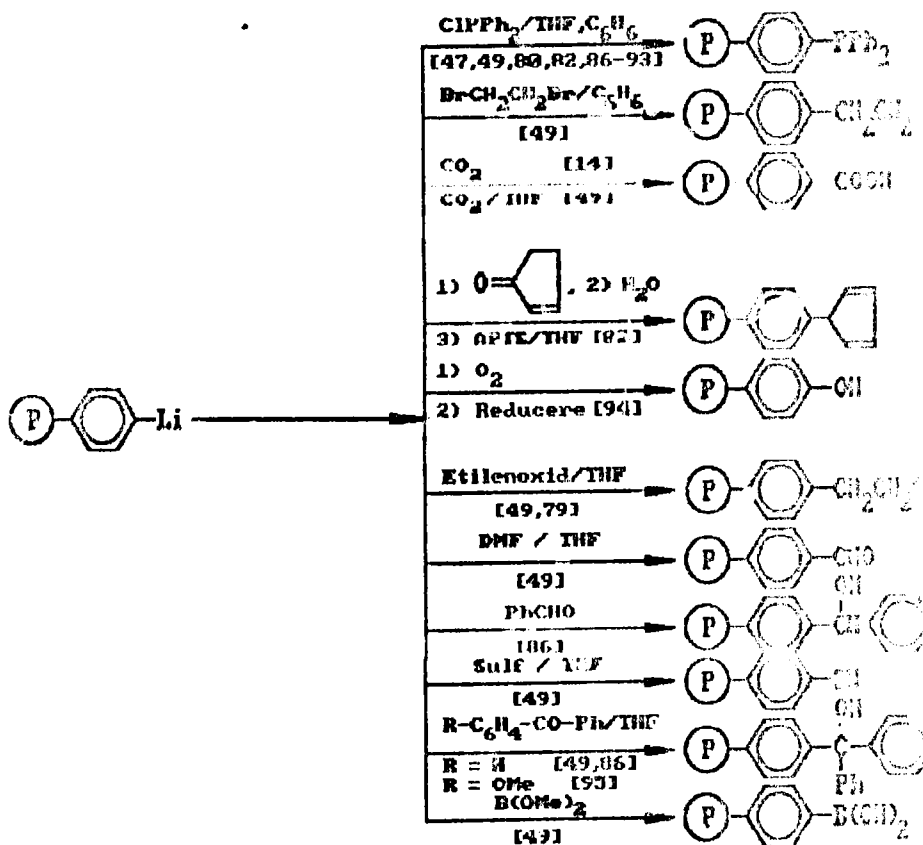
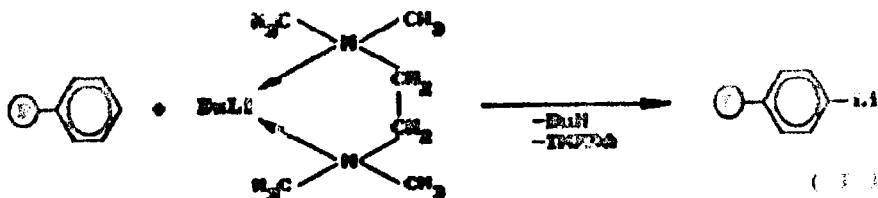


Figura I.1. Metode de modificare chimică a rășinilor litierte

potrivit și un compus de tip alchil- sau aril-litiu activat prin complexare cu amine. Litierea directă presupune o mobilitate și reactivitate suficient de mare a atomului de hidrogen de substituie, caracteristici înrândite de atomii de hidrogen al nucleului aromatic din polimerii și copolimerii stirenului și a derivaților lor înrudiți, liniari sau reticulați. Solventul selectat ca mediu de reacție trebuie să asigure gonflarea polimerului sau solvatarea eficientă a segmentelor de lanț de funcționare, în special în cazul polimerilor reticulați, pentru a permite accesul agenților de litiare, relativ voluminoși, la centrele de reacție.

Cei agenți de metalare au fost propuși complecși de tipul celor utilizați de Eberhardt și Butte [96] la litierea hidrocarburilor aromatice : alchil- sau aril-litiu complexat N,N,N',N'-tetrametil-etilendiamină (TMEDA) [96] sau trietilendiamină (TEDA) [49]. Cel mai frecvent utilizat sunt complecșii de tip n-BuLi-TMEDA. În cazul polistirenului, litierea directă are loc conform reacției (1).



Dintre polimerii de interes, pe această cale au fost litiati polimeri ca: poli-(2-vinilpiridina) [97], poli-(dimetil-1,4-fenileneterul) [98], poliizoprenul și polibutadienul [99-101] și copolimerii ai acestora cu monomerii vinilici.

Principalele metode de litiare directă utilizate în practica obținerii de suporturi catalitice polimerice sunt prezentate în Tabelul 1.3. Eficiența reacției de metalare directă este apreciată de obicei, datorită reactivității ridicate a polimerilor litiati, prin derivatizarea lor prin carboxilare, fosforilare, fosfonare, reacție cu aldehide sau cetone. Pot apărea dificultăți în aprecierea gradului real de litiare în situația în care reacțiile de derivatizare nu au loc cantitativ. Deoarece metalele metalate sînt doar intermediari în obținerea suporturilor catalitice, polimerii litiati obținuți "in situ" sînt derivatizati imediat în vederea obținerii matricilor polimerice conținînd în structură, grupele funcționale capabile să funcționeze ca liganzi pentru complexii metalelor tranzitionale cu activitate catalitică.

Primul procedeu de litiare a polistirenului liniar este cel perfecționat de Chalk [102] care utilizează complexul n-BuLi-TMEDA (raport molar 1:1), obținînd un produs de reacție funcționalizat la cea.20 % din inelele aromatice, în condițiile utilizării unei cantități echimoleculare de polimer și agent de litiere, ca soluție în ciclohexan. Polistirenul litiat a fost imediat derivatizat cu dimetilsulfat. Spectrele RMN au indicat că metalarea s-a produs la nucleul aromatic.

Plate, Jampolekai, Davydova și Kargin [88] litiază polistirenul atactic și poli-(p-acetil-stiren) cu complexul n-BuLi-TMEDA în n-heptan sau decalină și demonstrează obținerea polimerului metalat prin derivatizare cu dioxid de carbon, benzaldehidă sau benzofenonă, determinarea gaz-cromatografică a cantității de n-butan rezultat și titrarea directă a polistirenului litiat. Autorii utilizează agentul de litiare în exces (3x molar) față de cantitatea de polimer. Spectrele IR ale produsilor de reacție indică faptul că în cazul polistirenului metalarea s-a produs în poziția meta- a nucleului aromatic, în vreme ce în cazul poli-(p-acetil-stirenului), mai reactiv este hidrogenul din gruparea acetil-

Block, Cameron și Smith [103] au utilizat metalele Coale și Hay [98] de metalare a poli-(2,6-dimetil-1,4-fenileneterului) la litiarea polistirenului, în vederea marcării cu gruparea tert-butil-nitroxid pentru studiul poziției de substituție la nu

ciul aromatic prin rezonanță electronică de spin (RES). El a fost condusă în benzen, la raport molar agent de metalare/monomer: 2/1. Polimerul litiat a fost derivatizat imediat cu excesul de 2-metil-2-nitrozo-propan în benzen și precipitat cu acetona. Spectrul RES al produsului derivatizat indică (prin structura hiperfină), substituția nucleului aromatic în poziția meta, în concordanță cu concluziile formulate de Plate și colaboratorii [86] pe baza spectrelor IR și confirmă caracterul nucleofil al reacției de litiare directă.

Tabelul 1.3. Principalele procedee de litiare directă utilizate la obținerea suporturilor catalitice.

Polimer litiat	Agent de funcționalizare. (în n-hexan)	Solvent	Condiții de reacție.	Grad de funcționalizare mol/lit/4	Ref.
PS	n-BuLi-TMEDA	n-hexan	6h; 65°C; N ₂	2,36	[104]
PS	n-BuLi-TMEDA	n-heptan	5h; 60°C +	2,84-3,76	[104]
PS	n-BuLi-TMEDA	decalina	1h; 25°C		[104]
PS	sec-BuLi-TMEDA	benzen	0,6h; 25°C	3,76	[104]
PS	sec-BuLi-TMEDA	ciclohexan	4h; 36°C		[104]
Stireni	n-BuLi-TMEDA	ciclohexan		0,50-1,00	[102]
Stireni	n-BuLi-TMEDA	ciclohexan		1,00-1,60	[102]
Stireni	n-BuLi-TMEDA	ciclohexan	3 zile; reflux	1,16	[102]
Stireni	n-BuLi-TMEDA	ciclohexan	6h; reflux; N ₂		[102]
Stireni	"	"	"	"	[102]
Stireni	n-BuLi-TMEDA	ciclohexan	4,5; 65-70°C	2,00	[105]
Stireni	n-BuLi-TMEDA	n-heptan	3h; 70°C	1,62	[105]
Stireni	n-BuLi-TMEDA	ciclohexan	24h; 70°C	1,10	[105]

Clouet și Brosnas [105] utilizează la litiarea polistirenului, complexul echimolecular sec-BuLi-TMEDA recomandat ca agent de metalare cantitativă [104] și ajung la concluzia că litiarea se produce în principal în pozițiile meta- și para- nucleului aromatic (raport molar meta-/para- = 2/1). Studiul litiării cu complexul sec-BuLi-TMEDA în ciclohexan, la diferite rapoarte molare unități stirenice/agent de litiare, autorii ajung la concluzia că la aceeași concentrație (20 gr/l), complexul sec-BuLi-TMEDA este mai reactiv decât n-BuLi-TMEDA. Astfel pentru raport molar unități stirenice/agent de litiare de 1,35/1, metalarea se produce la circa 40% din inelele aromatice cu sec-BuLi-TMEDA în 4 ore la 35°C [105], față de oca. 25% în 6,5 ore la 65°C cu n-BuLi-TMEDA [102]. Spectrele IR ale polimerilor prezintă benzile de absorbție de la 780 și 820 cm⁻¹, corespunzătoare produselor meta- și respectiv para- substituți.

Litiarea polimerilor reticulați se poate realiza în prezența aceluiași agent de metalare ca și în cazul polimerilor liniari. Astfel, Fies și Leznoff [106] litiază polistiren reticulat cu 2 % divinilbenzen cu complexul n-BuLi-TMEDA și derivatizează produsul de reacție prin carboxilare, obținând polimeri

funcționalizată la 5-10 % din nucleole arometice. Autorii obțin randamente mai ridicate în cazul polimerilor macroreticulari, care sînt funcționalizate 10-15 % din unitățile stirenice.

Alte variante de litiere sînt cele elaborate de Pittman Jr. [88] și Grubbs și colaboratorii lor [89,90,107]. Un procedeu tipic de litiere este cel utilizat de Grubbs, Brubaker, Lou Chang [107], în care după refluxarea copolimerului S-2X DIB în ciclohexan, timp de 24 de ore, metalarea s-a efectuat cu n-BuLi-TMEDA timp de 3 zile la reflux. Produsul litiat a fost derivatizat cu tetraclorură de carbon (la 0°C în tetrahidrofuran), obținându-se o rășină triclorometilată, cu 3,46 mmoli Cl/gram.

Se menționează de asemenea metoda propusă de Grubbs, Su și Yamashita [90], pe care Innorta, Modelli, Scagnolari și Foffani [92] o utilizează la litierea copolimerilor cu 1,2 și 4% divinilbenzen. Intermediarii litiati au fost fosfinați cu clorodifenilfosfină în vederea grefării catalizatorului Wilkinson.

Un studiu amănunțit al condițiilor optime de litiere a polistirenului cu grad redus de reticulare (1X divinilbenzen), efectuează Farrall și Frechet [49], folosind ca agenți de metalare complexii n-BuLi-TMEDA și n-BuLi-TEDA, în diferiți solvenți, la 65-70°C. Gradul minim de funcționalizare a fost apreciat prin carboxilarea rășinii litiată și titrarea acido-bazică a grupărilor carboxil pendante. Condițiile de sinteză și rezultatele obținute sînt prezentate în Tabelul I.4.

Tabelul I.4. Litierea directă a polistirenului reticulat cu 1 % divinilbenzen. [49].

Solventul	Polistiren mmoli	n-BuLi mmoli	Amina mmoli	Condiții de reacție	-COOH mehiv/g
Ciclohexan	27	34	TMEDA (25)	65°C; 4,5h	2,09
Ciclohexan	25	27	TMEDA (25)	70°C; 1,5h	1,49
Ciclohexan	25	30	TMEDA (56)	67°C; 4h	2,09
n-Heptan	26	27	TMEDA (25)	68°C; 3h	1,52
Benzen	26	27	TMEDA (25)	70°C; 3,5h	0,15
Tetrahidrofuran	24	35	TMEDA (25)	75°C; 3h	0
Ciclohexan	30	25	TEDA (24)	65°C; 3h	0,40
Ciclohexan	19	18	TRDA (18)	70°C; 4h	0,60
Ciclohexan	24	32	TRDA (22)	70°C; 24h	1,10

Analiza datelor experimentale indică faptul că o creștere a raportului molar TMEDA:n-BuLi de la 0,7:1 la 1,9:1 nu modifică gradul de funcționalizare, care scade încă notabil la scurte durate de reacție. Este recomandată utilizarea unor hidrocarburați nepolari (ciclohexan, n-heptan) în care funcționalizare sînt mult mai ridicate decît în solvenții polari (tetrahidrofuran). Gradul maxim de funcționalizare (ca. 2% grupări COOH/gram de polimer) se obține cu n-BuLi-TMEDA în ciclohexan și corespunde unei funcționalizări la 23X din nucleole arometice, apreciată ca limită maximă în condițiile în care solvenții utilizați nu prezintă capacitate suficientă de gonflare.

pentru a mări accesibilitatea complexului voluminos de n-BuLi. TENDĂ la centrele de reacție. Utilizarea TEDA ca agent de complexare a n-BuLi duce la scăderea pronunțată a vitezei de reacție, fiind necesar un timp de reacție mult mai ridicat pentru grade de funcționalizare mai mari de 1 mmol/gram de polimer.

Din datele prezentate rezultă concluzia că litierea directă cu compuși de tip alchil-litiu complexați cu amine este recomandată în aplicațiile în care nu se urmăresc grade de funcționalizare ridicate. Reacția furnizează intermediari utili în obținerea suporturilor catalitice, asigurând "izolarea" centrelor de ancorare a speciilor catalitice. Funcționalizarea are loc predominant în poziția meta- a nucleului aromatic, la timp de reacție nu prea ridicați. La prelungirea duratei de sinteză gradul de funcționalizare poate crește, dar reacția își pierde din selectivitate, producându-se și funcționalizarea în para- și orto-.

1.2.2. METODE DE LITIARE INDIRECTĂ.

Metalarea indirectă constă din reacția de schimb a litiului între un compus de tip alchil- sau aril-litiu și un polimer halogenat :



Interconversia halogen-litiu este o reacție de echilibru, valoarea constantei de echilibru fiind determinată de electronegativitățile relative ale polimerului halogenat și radicalului R. Date de acceptat ca litierea poliolefinelor halogenate să nu fie cantitativă, datorită electronegativităților opuse reactanților alifatici [88]. Dacă însă halogenul din rubanul de cauciuc atănat unui nucleu aromatic, litierea poate avea loc cu randamentul în produs litiat poate fi marit prin utilizarea agentului de metalare în exces și prin folosirea solvenților polari și solvatanți, deși în principiu aceștia pot contribui la distrugerea compușilor metalorganici.

Metalarea polimerilor prin interconversia halogen-litiu este însoțită de două reacții secundare, al căror efect se minimizează prin optimizarea condițiilor de sinteză. O primă reacție secundară este reacția Würtz de reticulare suplimentară prin eliminarea de halogenură de litiu între polimerul halogenat și agenții de polimer litiat învecinate. În cazul polimerilor solubili, reacția este evidențiată prin precipitarea parțială a polimerului în mediul de reacție. Simultan se poate produce și dehidrohalogenarea sub acțiunea compusului metalorganic secundar. Spectrele IR ale polimerilor litiati prezintă în acest caz linii caracteristice de absorbție ale dublei legături, reacția fiind caracteristică polimerilor halogenați olefinici.

Metodele de litiere indirectă a polimerilor și ale
 merilor stirenici, utilizate curent în practica obținerii
 turilor catalitice sînt prezentate în Tabelul 1.5.

Tabelul 1.5. Principalele metode de litiere indirectă utili-
 zate la obținerea suporturilor catalitice.

Polimer halogenat	Halogen mol/l/g polimer	Agent de litiere/ solvent	Lițiu de reactie	Condiții de reactie	Litiu mol/g polimer	Ref.
PS iodurat	0,40	n-BuLi/benzen	benzen	2-3h; 25°C; azot.	0,46	[53, 55]
PS iodurat	1,60	n-BuLi/hexan	benzen**	24h; 25°C; azot.		[62]
PS bromurat	0,11	n-BuLi/hexan	benzen sau toluen	1h; 25°C; azot.		[61]
PS clorurat	0,14		sau THF sau ciclohexan			
PS clorurat	1,21	n-BuLi/toluen	toluen	-13°C		[75]
St-23DVB bromurat	5,44	n-BuLi/benzen	benzen	6h; 65°C; azot.	5,35	[69]
St-18DVB bromurat	2,00	n-BuLi/hexan	benzen sau toluen	3h; 60°C	2,00	[67]
		n-BuLi/hexan	THF	1,5h; 25°C+ 2 etape de 1h; 25°C	1,40	[49]
		n-BuLi/hexan	ciclo- hexan	3h; 68°C	1,30	[49]
St-20SDVB bromurat	3,56	n-BuLi/hexan	THF	0,5h; -78°C; Ar + 2 etape a 1h; 25°C		[74]
St-20SDVB bromurat	4,00	n-BuLi/hexan	THF	-50°C; argon + 2 etape de 0,5h; 25°C		[76]
St-20SDVB bromurat	0,94	n-BuLi/hexan	hexan	36h; 25°C		[57]
PS clorurata	7,00	n-BuLi/heptan	THF	2 etape: 20°C; Ar 10,6h; 50°C.		[68]

* determinat prin derivatizare.

** în aceeași condiții s-a utilizat și n-BuLi-TMEDA și
 benzil-Li-TMEDA.

Metodele de obținere a polimerilor metalați prin inter-
 conversie halogen-litiu sînt derivate din studiile efectuate de
 Braun [53, 108, 109] și alți cercetători [96, 110-113]. Metoda per-
 efectată de Braun [53] constă din reacția polistirenului halogenat
 linlar (obținut prin polimerizarea p-iodostirenului), cu n-BuLi.
 Utilizînd această metodă Bullock, Cameron și Smith [85], liti-
 polistiren iodurat în para-, conținînd 4-8 % iod (ceea ce cor-
 punde unei distribuții de un atom de iod la 20-30 de unități
 stirenice), cu exces de n-BuLi în benzen, adăugat în plus
 pentru minimalizarea reticulării suplimentare prin reacție Wurster.
 Randamentul de interconversie obținut depășește 90 %.

În literatură sînt descrise o serie de metode de obținere a intermediarilor litiati prin interconversia halogen-litiu, pornind de la copolimeri halogenati de tip "gal" [95] (90,96,114). Astfel, Melby și Strobach [95] litiază un copolimer reticulat iodurat, obținut prin copolimerizarea radicalic a stirenului, p-iod-stirenului (raport molar 4:1) și 1% în greutate divinilbenzen, utilizînd ca agent de metalare exces de n-BuLi în n-hexan și benzenul ca mediu de gonflare a polimerului.

Bullock, Cameron și Elson [114] studiază reacția de litiere prin interconversie halogen-litiu, în cazul copolimerilor stirenului cu 2 % halogenostireni (meta- sau para-, cloro- sau bromo-stiren) utilizînd ca agent de metalare n-BuLi sau compoziții metalorganice activate prin complexare cu amine, de tipul n-BuLi-TMEDA sau benzil-litiu-TMEDA în benzen, tetrahidrofuran, toluen sau ciclohexan. În vederea studiului, prin spectroscopie de rezonanță electronică de spin (RES) a poziției de substituție, copolimerii litiati sînt marcați cu 2-metil-2-nitrozo-propan. Autorii precizează că în cazul copolimerilor bromurați în meta- sau para-litierea cu n-BuLi-TMEDA are loc fără interferența reacțiilor secundare. În aceleași condiții, în cazul copolimerilor clorurați în meta- sau para-, rezultă un amestec de produși litiati, care s-a detectat și substituția parțială suplimentară cu grupul n-butil, în orto- față de atomul de litiu. Tendința de interconversie halogen-litiu crește în ordinea scăderii electronegativității halogenului : Cl < Br < I. Pentru obținerea intermediarilor litiati este recomandată utilizarea precursorilor para-bromurați care pot fi litiati curat, fără reacții secundare interferente. Poziția para-, cea mai accesibilă pentru următoarele etape purificative necesare pentru obținerea suportului catalitic polimer.

Alte procedee de litiere a copolimerilor bromurați ai stirenului, cu grade reduse de reticulare sînt cele perfectate de Camps, Castells, Ferrando și Font [79] care utilizează ca agent de metalare, exces de n-BuLi în toluen și respectiv de Benzene. Patrick și Vollhardt [80] care realizează litierea practic completă prin două tratamente cu exces de n-BuLi în benzen, fiind izolarea intermediarului litiat, care este derivatizat în continuare cu ciclohexan-2-onă.

Un studiu amănunțit al condițiilor optime de litiere prin reacție de interconversie halogen-litiu, a polistirenului bromurat reticulat, efectuează Farrall și Frechet [49], utilizînd ca agent de metalare n-BuLi. Autorii corelează eficacitatea litierei cu tipul de polimer, cu gradul său de reticulare și de bromurare și cu solventul utilizat ca mediu de reacție. Răndamentul de litiere a fost apreciat prin carboxilarea intermediarilor și titrarea acido-bazică a grupărilor carboxil rezultate. Autorii constată că reacția de litiere are loc în benzen, n-hexan sau în tetrahidrofuran și are loc cantitativ în benzen și toluen. Date elocvente sînt prezentate în Tabelul I.6.

Tabelul I-6. Influența solventului asupra gradului de litiere (determinat prin carboxilare) a polieterului reticulat cu 1% DVB. [49].

Rășina inițială mehiv.Br/g	Raport molar n-BuLi:Br	Solvent	Produs final COOH mehiv./g	Br mehiv./g
2,89	4,0 : 1	THF	1,40	1,50
2,89	3,0 : 1	Ciclohexan	1,30	1,45
2,89	3,0 : 1	Benzen	2,80	0
2,78	2,4 : 1	Toluen	2,70	0

Autorii apreciază că diferențele se datorează, în cazul ciclohexanului, capacității sale reduse de gonflare comparativ cu benzenul sau cu toluenul, iar în cazul tetrahidrofuranului, datorită proprietății de gonflare excelente dar mai polară decât benzolul și toluenul, repulsiilor electrostatice care stopază reacția la un anumit grad de litiere. Chiar la utilizarea tetrahidrofuranului ca mediu de reacție, interconversia halogen-litiu are loc practic complet, la un singur tratament cu n-BuLi, la polimerizarea grad de bromurare inițial de 1-1,50 mehv.Br/gr., în vreme ce în polimerii cu grad mai înalt de halogenare inițială sînt necesare mai multe tratamente cu exces de n-BuLi. Astfel la tratarea unui polimer cu 3 mehv.Br/gr. cu exces de n-BuLi în tetrahidrofuran are loc precipitarea polimerului cu metanol, a rezultat un produs cu 1,9 mehv.Br/gr. După al doilea tratament în aceleași condiții de reacție, conținutul de brom a scăzut la 0,6 mehv./g, interconversia fiind completă după al treilea tratament. În aceleași condiții de reacție, bromul este complet înlocuit cu litiu într-o singură etapă, la utilizarea n-BuLi în benzen.

În cazul rășinilor macroreticulare, interconversia halogen-litiu poate avea loc complet utilizînd ca agent de metalare n-BuLi în n-hexan și tetrahidrofuran [49,61,37,76,85] sau n-hexan [37] ca mediu de reacție, fiind însă necesare două sau trei tratamente cu exces de compus metalorganic. Procedee tipice de obținere a intermediarilor litiati, pornind de la polimeri macroreticulari, în vederea obținerii de suporturi pentru catalizatori (seforma complexelor metalelor tranzitionale cu solventi) sînt cele perfectate de Weinschenk, Crosby și colab. [76,85], în care se recomandă adăugarea soluției agentului de litiere la temperaturi scăzute și cele utilizate de Grubbs, Kuhl și colaboratorii [37] care utilizează n-hexanul ca mediu de reacție, în cazul polimerilor macroreticulari cu grad redus de bromurare inițială.

Plate, Jampolskaia, Davydova și Kargin [86], prepară poliiolefine litiare prin reacția polietilenei sau polipropilenei clorurate, suspendate în tetrahidrofuran, cu exces de n-butil-litiu sau fenil-litiu ca soluție în n-heptan. Din cauza reactivității ridicate, poliiolefinele litiare au fost derivatizate cu sare exces de dioxid de carbon, benzaldehidă, benzofenonă, clorodifenilfosfină sau trimetilclorosilan. În cazul poli-

768636
1914

autorii obțin randamente de interconversie halogen-litiu
destalarea a fost dovedită și prin detectarea gaz-cromatografic
octanului format ca urmare a reacției dintre clorura de n-BuLi
rezultată în proces, cu excesul de n-BuLi.

Din considerentele menționate, rezultă că litierea prin
interconversia halogen-litiu permite obținerea unei clase de
intermedieri de mare utilitate practică în sinteza suporturilor
catalitice polimere, prin reacții de funcționalizare ulterioare.
Datorită faptului că prin bromurarea controlată a polistirenului
liniar sau reticulat se pot obține produși halogonați exclusiv în
poziția para-, care pot fi litiati reproductibil, fără reacții
secundare interferente, în poziția para-, cea mai accesibilă
pentru următoarele etape preparative de funcționalizare, inter-
conversia halogen-litiu este în general preferată litiării
directe, mai ales în cazurile în care este de dorit obținerea
suporturilor catalitice cu grad înalt de funcționalizare și
repartiție controlată a centrelor de ancorare.

I.3. FOSFINARȚA POLIMERILOR.

Heterogenizarea catalizatorilor omogeni prin grad
de acoperire catalitice polimere constituie în ultimii ani una din
de cercetare aflat în continuă evoluție și aprofundare. Pe acest
cale se obțin catalizatori "în fază hibridă", care îmbină avanta-
jele catalizatorilor omogeni de tipul complexilor metalici
tranzitionale (activitate catalitică, selectivitate și/sau grad
de stabilitate foarte ridicat în condiții de operare blânde), cu cele
ale catalizatorilor heterogeni.

Creșterea se poate realiza prin echilibrarea între
polimer cu soluția complexului metalic având liganzi idenți
și/sau mai slabi decât cei introduși în matricea polimerică
prin funcționalizare. Ancorarea implică fie deplasarea de către
ligandul polimer a unui ligand mai slab din sfera de coordonare
metalului tranzițional, fie creșterea cifrei de coordonare
metalului prin aditia ligandului polimer, fie substituția
complexului punctat.

Datorită ponderii mari de utilizare a liganzilor fos-
forici în complexii metalelor tranziționale cu activitate catali-
tică, funcționalizarea polimerilor cu grupări conținând fosfor
prin reacții polimer-analoge, constituie în prezent una din metodele
cele mai frecvent utilizate pentru obținerea suporturilor
catalitice polimere. În marea majoritate a cazurilor compoziții
macromoleculare utilizate sunt copolimeri de tip gel, macroreticu-
lari și/sau macroporoși ai stirenului cu divinilbenzen. Introdu-
cerea grupărilor conținând fosfor în polimeri preformați se
poate realiza fie pornind direct de la polimeri sau copolimeri
stirenici, fie de la intermediari funcționalizați în prealabil cu
grupări reactive față de derivați ai fosforului. Astfel de inter-

mediari sînt polimerii halogenometilați sau halogenati, metolați sau conținînd grupuri hidroxil. Metodele de obținere ale acestor intermediari au fost sistematizate în note publicate [116,117].

1.3.1. FUNCȚIONALIZAREA POLIMERILOR ȘI COPOLIMERILOR STIRENICI PRIN REACTII FRIEDEL-CRAFTS.

Grupari funcționale conținînd fosfor pot fi introduse în polimeri sau copolimeri stirenici, liniari sau reticulați, prin substituție directă la nivelul nucleului aromatic cu derivați ai fosforului, prin reacții de tip Friedel-Crafts [15,61,119] urmate eventual și de alte etape de funcționalizare. Principalele metode de funcționalizare utilizate pentru obținerea suporturilor catalitice polimerice, sistematizate într-o notă publicată [118] sînt prezentate în Figura 1.2.

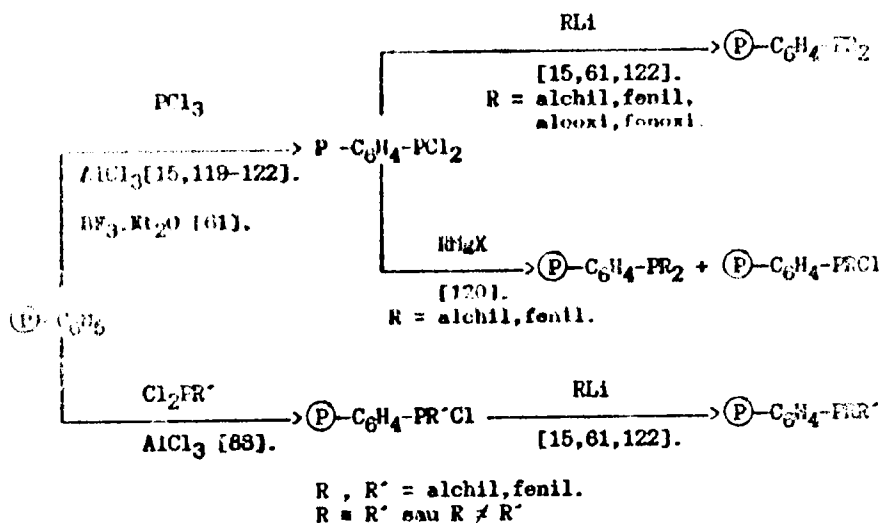


Figura 1.2. Metode de fosforare a copolimerilor stirenici.

În general, în prima etapă se realizează fosforilarea cu trichlorura de fosfor sau derivați monoarilați sau monoalchilați și aceștia intermediarii rezultăți sînt convertiți în derivați fosforați prin reacția cu compuși metalorganici (alchil-litiu sau compuși Grignard).

La fosforilarea polistirenului sau copolimerilor stiren-divinilbenzen cu trichlorura de fosfor, catalizatorul cel mai frecvent utilizat este trichlorura de aluminiu, insolubilă în mediul de reacție (exces de trichlorură de fosfor). Reacția conduce timp de 2-3 ore la 60-75°C [119,120] sau 90-97°C [122].

Fosforilarea polistirenului în prezența AlCl_3 [119,120] conduce la un produs de reacție neomogen, alcătuit din cel puțin trei fracțiuni: polistiren fosforilat solubil în PCl_3 , benzen.

soluții sau cloroform, conținând < 3% fosfor; polistiren conținând solubil în soluții de hidroxizi, carbonați sau acetati alcalini, conținând > 6,5% fosfor și polistiren fosforilat insolubil, realizat prin fosfor, cu un conținut de 7-14% fosfor dizahat. Obținerea unui produs de reacție neomogen este atribuită precipitării fracțiunii de polistiren cu conținut de fosfor > 3%, fracțiune care înglobează catalizatorul insolubil de $AlCl_3$. Reacția continuă în produsul insolubilizat și are ca rezultat rețicula prin punți de fosfor. Produse conținând fosfor monoarilat, utilizate în calitate de intermediari pentru obținerea de suporturi catalitice se obțin limitând durata de reacție și marind cantitatea de catalizator și temperatura de reacție. S-a observat că fosforilarea are loc cu prioritate la suprafața perlelor de polimer și avansează apoi treptat spre interiorul acestora, indicând că reacția este controlată difuziv.

Alte variante de fosforilare în prezența $AlCl_3$ utilizând ca mediu de reacție tribromura de fosfor sau de solvenți formate din hexan, heptan și octan sau benzen, toluen și xileni [119,120] conduc în principal la produse rețiculate prin punți de fosfor dizahat.

Principalul dezavantaj al utilizării catalizatorului de $AlCl_3$ este faptul că acesta nu poate fi complet eliminat din polimer după reacție, datorită formării unui complex stabil nucleul aromatic, complex ce nu poate fi total distrus prin hidroliză [51,124]. Astfel utilizând procedeul recomandat de H. B. și Whitohurat [15], DeMunck, Verbruggen și Scholten [61] au constat că și după extracții repetate, conținutul rezidual de aluminiu în polimer rămâne ridicat (0,75%), fapt ce poate influența negativ utilizarea polimerului ca suport catalitic.

Pentru înlăturarea acestui dezavantaj, autorii propun utilizarea trifluorurii de bor eterate în calitate de catalizator de fosforilare a copolimerilor rețiculați mărești ai stirenului cu 2 % sau 4 % divinilbenzen. Conținutul de fosfor se obține prin reacția timp de 2 ore, la 50°C a copolimerului suspendat în exces de PCl_3 , în atmosferă inertă de azot sau argon. În alte condiții de reacție conținutul de fosfor este mai scăzut ca urmare a creșterii ponderii reacției secundare rețiculare prin fosfor a polimerului clorofosfonat:



Metoda de obținere a derivaților fosforilați porționiți la intermediarii clorofosfonati constă în reacția cu exces de alchil- sau aril-litiu ca soluție în solvenți aromatici, în atmosferă inertă [122,61]. Un procedeu tipic este cel utilizat de DeMunck, Verbruggen și Scholten [61] care substituie cantitatea de clor cu grupări fenil, fenoxi- sau metoxi- prin reacția cu derivații

vatul metalorganic corespunzător, în exces, ca soluție în timpul timp de 3 ore la 70°C în atmosferă inertă de azot. Autorii recomandă ca utilizarea trifluorurii de bor etalate drept catalizator în locul tricolorurii de aluminiu, ducă la creșterea netă a performanțelor catalitice și stabilității în condițiile de utilizare, a catalizatorilor de hidroformilare a olefinelor, excerpând pe suporturi polimerice prin intermediul liganzilor fosfinici.

Polimeri fosfinați se pot obține și prin reacția intermediarilor fosforileți cu compusi Grignard. Pe această cale Popescu [122] obține copolimeri stiren-divinilbenzen funcționaliizați cu grupări dimetil-, dietil-, dibutil- și difenilfosfinice prin tratare cu CH_3MgI , $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$ și respectiv $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgI}$.

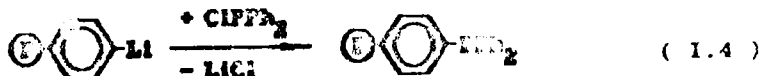
Fosfine simetrice și fosfine mixte (alchil-aromatiche) se pot obține și prin fosforilarea copolimerilor stirenici cu dicloroalchil- sau aril-fosfine, urmată de eliminarea clorului rezidual prin tratare cu compusi metalorganici.

1.3.2. OBTINEREA POLIMERILOR FOSFINATI PORNIND DE LA INTERMEDIARI LITIAȚI.

Polimerii litiati sînt intermediari de mare utilitate în obținerea suporturilor catalitice polimerice. Grupările funcționale, acționînd ca liganzi pentru greșirea complexilor metalo-complexionale cu activitate catalitică, se introduc prin reacții de polimer-analoge de substituție electrofilă.

Supporturi catalitice polimerice fosfinate se pot obține prin reacția polimerilor sau copolimerilor litiati, cu derivați halogenați ai fosforului, cum ar fi halogenodiaril- sau diarilfosfine sau dihalogenoaril- sau alchil-fosfine în solvenți tetrahidrofuranul, sau în solvenți aromatici (benzen, toluen).

În practica obținerii de supporturi catalitice polimerice se utilizează cel mai frecvent liganzi macromoleculari analogi trifenilfosfinei, obținuți prin reacția polimerilor litiati cu clorodifenilfosfină [49,37,56,79,82,87-90,92,125-129] :



Se precizează că în cazurile în care este de dorit obținerea unor suporturi catalitice polimerice cu grad înalt de funcționalizare și repartiție uniformă și controlată a centrului de ancorare se preferă litierea indirectă prin introducerea halogen-litiu [117]. Metoda prezintă avantajul că permite controlată a polistirenului, liniar sau reticulat cu grupări halogenate exclusiv în poziția para- (care pot fi ulterior funcționalizate), fără reacții secundare intererente, tot în poziția para-, cea mai accesibilă pentru următoarele etape preparative de funcționalizare.

Litierea directă cu compuşii de tip alchil-litiu complexați cu amine [117] este recomandată în aplicațiile în care sînt necesare grade de funcționalizare ridicate. În aceste cazuri funcționalizarea preponderent în poziția metilică și obținerea de anioni catalitici care asigură "izolarea" centrelor de anioni de speciilor catalitice, chiar în cazul unor matrici polimerice cu mobilitate structurală avansată, cum ar fi rășinile de tip "gel".

Datorită reactivității ridicate a legăturilor C-Li intermediarii litiati nu sînt de regulă izolați în vederea caracterizării, ci derivatizați "in situ" cu halogenofosfina corecțivă zătoare. Randamentele de reacție sînt practic totale în secvența de reacții: litiere indirectă-fosfinare, halogenul fiind practic integral substituit cu grupări fosfinice.

Principalele metode preparative de fosfinare a intermediarilor litiati sînt prezentate în Tabelul I.7.

Tabelul I.7. Procedee de fosfinare a intermediarilor litiati

Polimer ^a precursor	Halogen mmoli/g. polimer	Agent de fosfinare mmoli	Mediu de reacție	Condiții de reacție	Fosfor mmoli/g. polimer
(1) C ₆ H ₄ -Br (125VB) ^b	2,80	ClPPh ₂ (11,12)	THF	1,75h; 25°C	1,92 (160)
(2) C ₆ H ₄ -Br (235VB) ^b		ClPPh ₂	THF		0,70 (70,1)
(3) C ₆ H ₄ -Br (235VB) ^b		ClPPh ₂	THF		0,30 (100,1) (101,1)
(4) C ₆ H ₅ cu (125VB) ^c	-	ClPPh ₂ (11,16) ^d	THF	24h; 25°C	1,00 (100)
(5) C ₆ H ₅ (235VB) ^c	"	"	"	"	1,84 (100)
(6) C ₆ H ₅ (235VB) ^c	"	"	"	"	1,79 (100)
(7) C ₆ H ₅ (425VB) ^c	"	"	"	"	1,55 (100)
(8) C ₆ H ₅ (425VB) ^c	"	"	"	"	1,19 (100)
Polietilena clorurată ^b	8,28	ClPPh ₂ (165,8)	Benzen	1h; 25°C; Ar	2,16 (160)

- Recepturile calculate pentru 1 gram de polimer precursor.
- a - Se precestează precursorul polimer supus litiării. Intermediarul litiat nu a fost izolat și caracterizat.
 - b - Polimerul litiat obținut prin reacția polimer-ana'ogă de interconversie halogen-litiu [117].
 - c - Polimerul litiat obținut prin litiere directă [117].
 - d - Agentul de fosfinare în raport molar 1:1 față de agentul de litiere.

Una dintre metodele de fosfinare a intermediarilor litiati, utilizată în variante de o serie de cercetători, este cea elaborată de Farrall și Frechet [49]. Autorii funcționalizează

cu grupări difenilfosfinice 30 % din nucleeele aromatice ale unui copolimer gonflabil stiren-1Xdivinilbenzen, cu un randament de funcționalizare de 85 % în condițiile precizate în Tabelul I.7.

Printr-un procedeu similar Camps, Castells, Ferrando, Font, Albaiges și Moreto [79,125] obțin copolimeri fosfinici cu un conținut mai redus de fosfor (2,17%).

Frecvent utilizate în diferite variante sînt și metodele propuse de Pittman, Evans, McMillan, Beach și Jones [89,90,92,37] și Collman, Hegadun, G. Norton, DeLoëtti și Marquardt [87]. O altfel de variantă, derivată din procedeu propus de Grubbs [90] este utilizată de Madell, Scagnolari și Foffani [92] la fosfinarea copolimerilor stiren-divinilbenzen macroporoși și gonflabili (1; 2 și 4 % DVB). Prin litiere directă cu n-BuLi-TMEDA în ciclohexan, urmată de fosfinare cu clorodifenilfosfină în tetrahidrofuran (raport molar agent de fosfinare/agent de litiere = 1/1), autorii realizează funcționalizarea a 20-30 % din nucleeele aromatice, în directă dependență cu gradul de reticulare al rășinii. Autorii constată că în condiții de reacție comparabile, gradul de funcționalizare este corelată cu creșterea gradului de reticulare. Conținutul de fosfor al rășinii a fost determinat spectrofotometric ca 10^4 obținut prin dezagregare cu $HNO_3-H_2SO_4$, urmată de oxidare cu $HClO_4$.

Carlini și Chiellini [127] funcționalizează copolimeri coizotactici ai α -olefinelor chirale cum ar fi (R)- sau (S)- 7-dimetiloctena-1 cu stiren, prin secvența de reacții : iodurare cu I_2/J_2O_5 [116], litiere cu butil-litiu [117] și fosfinare cu clorodifenilfosfină, obținînd terpolimeri dimetiloctenă-p-difenilfosfină-stiren de înaltă omogenitate conformatională.

Plate și Jampolskaia, Davydova și Kargin [86] litiază polietilena clorurată, prin interconversie halogen-litiu, obținînd randamente de funcționalizare de 43 %. Polietilena litiată extrem de reactivă, este derivatizată "in situ" cu clorodifenilfosfină în mare exces (raport molar $ClPPH_2/Li = 20/1$), litiul fiind substituit cantitativ cu grupări difenilfosfinice. Pe aceeași cale autorii modifică chimic polietilena litiată, prin tratare cu aldehide sau cetone aromatice sau cu compuși organostanici sau organosiliconici. Se menționează și procedeele brevătate de [128,129] de fosfinare a polimerilor metalați.

I.3.3. OBTINEREA POLIMERILOR FOSFINAȚI PORȚIND DE LA INTERMEDIARI CONTININD GRUPARI HIDROXIL.

Suporturi polimerice funcționalizate cu grupări diaril- sau dialchil- fosfinice sau cu grupări fosfinice mixte alchil-aril- pot fi obținute prin tratarea intermediarilor polimerici conținînd una sau mai multe grupări hidroxilice, cu triclorură de fosfor, clorodifenilfosfină, diclorofenilfosfină sau trialkil-ori triarilfosfiți. Dintre polimerii funcționalizați pe această

care se menționează polivinilalcoolul, poliialilalcoolul, poliisoprenul liniar sau reticulat hidroximetilat, rășinile fenolice sau dehidice sau polimeri naturali de tipul celulozei [128-130].

Metodele de funcționare utilizate curent în prezent pentru obținerea de suporturi catalitice sunt prezentate în Fig. 1.3 pentru cazul polivinilalcoolului. Se precizează că metodele sunt general valabile și aplicabile și în cazul altor polimeri conținând grupări hidroxil cum sînt polimerii și copolimerii stirenici hidroximetilați, cu ponderea cea mai mare de utilizare în calitate de suporturi catalitice.

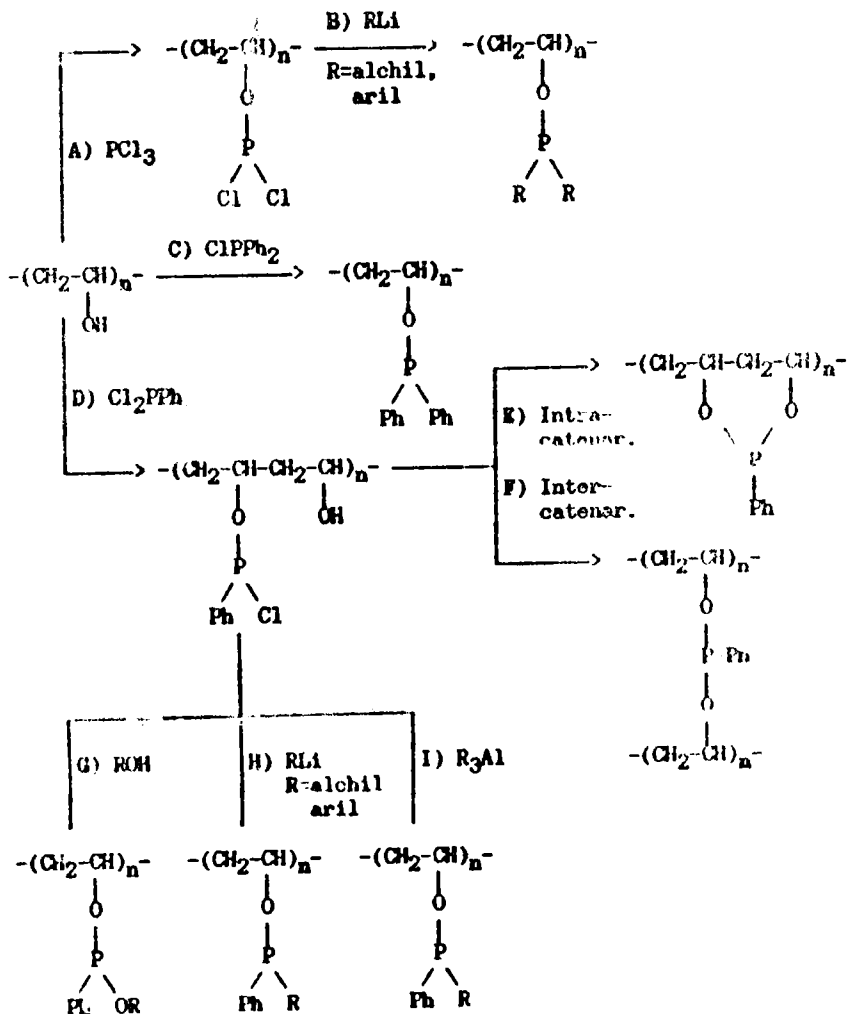


Figura 1.3. Metode de fosforare a polimerilor conținând grupări hidroxil.

Metodele preparative utilizate în prezent sînt variate derivate din procedeele brevetate [128-130] sau publicate [11] de Allus și Hancock, în colaborare cu Pitkethly [129,131] Howell și Robinson [131].

Diarylfosfine se pot obține prin succvențele de reacții C ; A+B și D+H (Figura I.3, pentru R=aryl), dialchilfosfino prin succvența de reacție: A+B (Figura I.3, pentru R=alcil), iar fosfine mixte alifatic-aromatice prin succvențele de reacții: D+G și D+H (Figura I.3, pentru R=alchil).

Reacțiile de funcționalizare se conduc în solvenți sau agenți de suspendare și/sau gonflare a polimerului, anhidridă și deoxigenați, ca benzen, toluen, tetrahidrofuran, dioxan, dimetilformamidă, etanol, eter etilic, etc. și în atmosferă de azot. În funcție de natura polimerului (care determină reactivitatea grupelor hidroxil pendente) și a proprietăților sale morfologice și texturale (porozitate, grad de reticulare, grad de solvabilitate în mediul de reacție), reacțiile se conduc la temperaturi cuprinse între temperatura camerei și temperatura de reflux a solventului, timp de câteva ore până la câteva zile.

Sanger și Schallig [132-134] funcționalizează polivinilalcoolul cu grupări difenilfosfinice, prin următorul procedeu (C, Figura I.3) : PVA și clorodifenilfosfina (raport molar 1:1) suspendate în benzen, se mențin sub agitare timp de 24 de ore la 20°C. Produsul funcționalizat conținând centre de ancorare difenilfosfinice: $-CH_2-CH(OPPh_2)-$ se obține prin precipitare cu etanol de petrol. Precipitarea repetată a condus la obținerea a două fracțiuni: una conținând 0,87 mmoli P/gram de polimer (2,7% P) și alta cu un grad mai ridicat de substituție, conținând 2,26 mmoli P/gram de polimer (7% P). Autorii limitează gradele de funcționalizare introducând grupări difenilfosfinice la cea. 5% și respectiv 17% din meri pentru realizarea dezideratului "izolării" centrelor de ancorare. În acest fel se minimizează interacțiunile mutuale între speciile catalitice, nesaturate coordinativ, ancorate pe suport prin intermediul liganzilor fosfinici.

Grupări fenil-fosfinice, capabile să funcționeze ca liganzi pentru complecși ai metalelor tranzitionale cu activitate catalitică, pot fi introduse prin reacția cu diclorofenilfosfină (D, Figura I.3). Clorul rezidual se poate elimina prin dehidroclorurare intracatenară, în condițiile unei mobilități suficiente a lanțului macromolecular, cu formare de compozi punctați prin fosfor (E, Figura I.3) sau prin dehidroclorurare intercatenară cu formare de produși reticulați prin fosfor (F, Figura I.3).

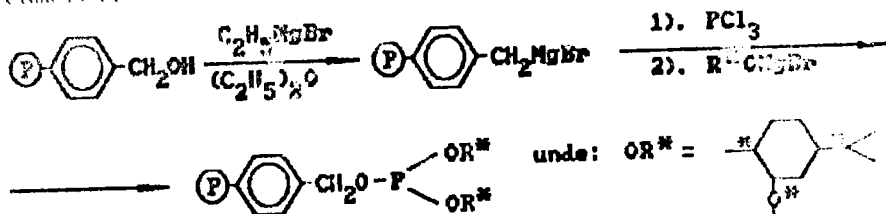
Allum și Hancock [130] funcționalizează polivinilalcoolul prin reacție cu diclorofenilfosfină în toluen, timp de 24 de ore la reflux în atmosferă inertă de azot.

Sanger și Schallig [132-134] obțin suporturi catalitice polimere funcționalizate cu liganzi fenilfosfinici prin reacția polivinilalcoolului cu diclorofenilfosfină (raport molar 2:1) în benzen, timp de 24 ore la 20°C, în atmosferă inertă de azot. Autorii au obținut produse conținând 0,23 mmoli P/gram de polimer (0,7 % P) funcționalizate atât cu grupări reticulante între ele, intercatenar de tip : $-OP(Ph)O-$, cât și cu grupări $-OP(Cl)Ph$.

Dacă amestecuri de reacție similare au fost refluxate 24 de ore în prezența piridinei, au fost obținute produse cu grade înalte de substituție și reticulare, conținând 4,8 mmoli P/gram de poli-mer (14,9 % P ; 1 % Cl).

Halogenul rezidual mai poate fi eliminat și prin reacție cu alcoolii (G, Figura 1.3), compuși organometalici (H, Figura 1.3) sau trialchilaluminii (I, Figura 1.3).

Polimeri conținând grupări pendante hidroxil, pot fi funcționalizați și cu resturi de tip fosfit, utilizând compoziții organomagneziene. Un asemenea procedeu utilizează Menzel [135] obținerea unui suport polimer conținând grupări fosfit optice active. Astfel, un copolimer stiren-2% divinilbenzen hidroximetilic este tratat cu bromură de stilmagneziu. Alcoolatul polimeric intermediar este apoi tratat cu triclorură de fosfor și cel magnezian al alcoolului optic activ. Toate aceste operațiuni de funcționalizare se conduc în atmosferă inertă de azot. Alcoolatul polimeric se obține prin reacția copolimerului hidroximetilic cu un exces de bromură de stilmagneziu în eter etilic, timp de 16 ore la temperatura camerei. Suspensiile rezultate (cu adăugarea unui exces de cea. 3,6:1 molar) și amestecul se mai menține 16 ore în agitare. Polimerul este spălat cu eter etilic și uscat și este adăugat unui exces de suspensie de R*OMgBr (obținută din R*OH, C₂H₅MgBr) în dioxan și menținut 3 zile sub agitare la temperatura camerei.



I.3.4. FOSFINAREA INTERMEDIARILOR POLIMERI HALOGENOMETILATI SAU HALOGENATI.

Intermediarii halogenometilați sau halogenați [116] sînt în prezent cel mai frecvent utilizați pentru obținerea suporturi catalitice polimerice, datorita faptului ca sînt dizolubili într-o mare varietate de sorturi de produse comerciale. Astfel de produse asigură proprietăți ca: grad de halogenometilare sau halogenare, grad de reticulare, proprietăți mecanice, texturale (porozitate, suprafață specifică, volum total al porilor, distribuție dimensională controlată a acestora), repartiție uniformă și controlată a grupelor funcționale, proprietăți care să fi variate în limite largi, în concordanță cu necesitățile specifice de domenii aplicative ca suporturi catalitice.

Suporturi catalitice fosfinate [136] pot fi obținute prin reacția polimerilor halogenometilați sau halogenați cu

furi alcaline. Dintre polimerii fosfinati prin reactie cu fosfuri alcaline (de potasiu, sodiu și în special litiu) se menționează polistirenul (liniar sau rețiculat) clorometilat, clorurat, policlorura de vinil, poliiolefinole-closo, coprenul, polibutadiena bromurată sau polipropilena acilativ cu monomeri halogenați [128,129,140-144]. Reacțiile de funcționalizare se conduc în solvenți ca: tetrahidrofuran, dietilbenzen, toluen, eter etilic sau decalină, și în atmosferă inertă. Metodele de funcționalizare sînt prezentate în Figura I.4 și se referă în special la polimerii și copolimerii stirenului și divinilbenzen, care în prezent sînt cel mai frecvent utilizați ca suporturi catalitice. Metodele de obținere a intermediarilor polimeri halogenometilați sau halogenați au fost sistematizate într-o notă publicată [116].

Prepararea polimerilor fosfinați prin reacția intermedierilor halogenați cu fosfuri alcaline se poate realiza pe două căi: prin reacția cu fosfura alcalină anterior preparată (litiu alcalin și trifenilfosfină [137,138] sau clorodifenilfosfină [139] sau prin reacția dintre polimerul halogenat, metalul alcalin și clorodifenilfosfină, cu generarea "in situ" a fosfurii "MetR'R"

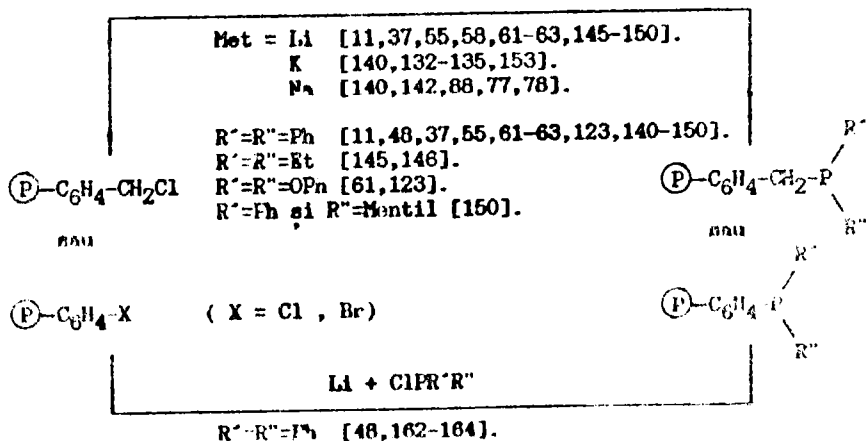


Figura I.4. Metode de fosfinare a polimerilor halogenometilați sau halogenați.

Pentru desfășurarea în condiții optime a reacțiilor de funcționalizare este necesară înlăturarea prealabilă a contaminanților (caulgatori, stabilizatori de suspensie sau alți aditivi) și a impurităților la obținerea suportului prin polimerizare în emulsie sau suspensie), adsorbiți ionic la suprafața perlelor de polimer. Astfel de contaminanți ar putea împiedica accesul agenților de funcționalizare (ionici și voluminoși) la centrele de reacție. Pentru înlăturarea lor este recomandată [46] spălarea polimerului cu soluții apoase de HCl și NaOH la 60°C, înainte de spălarea cu solvenți organici sau amestecuri ale acestora (metanol, etanol anhidru, dioxan, acetonă, clorură de metilen, eter etilic, etc.).

1.3.4.1. FOSFINAREA CU FOSFURI AROMATICE.

Studiind obținerea polimerilor funcționalizați cu grupări conținând fosfor, Relles și Schluenz [48] recomandă utilizarea fosfurii de litiu anterior preparate. În cazul polimerilor liniari (deci solubili) clorometilați sau bromurați, preîntâmpina litierea polimerului, urmată de reacția unui halogenură de litiu cu grupări învecinate conținând halogen și are ca rezultat reacția secundară de reticulare suplimentară a polimerului prin eliminarea de halogenură de litiu. În condițiile prezentate în Tabelul 1.8, autorii [48] realizează înlocuirea practic completă a halogenului cu grupări difenilfosfinice, repartizate ca. 90% din nucleele aromatice atât la utilizarea polistirenului clorometilat cât și a celui bromurat. Fosfura de litiu este extrem de sensibilă față de aer și urmele de apă, reacțiile de funcționalizare se conduc în atmosferă inertă și utilizând reactivi și solvenți anhidriificați.

Deși concepută pentru fosfinarea polimerilor solubili, metoda este extensiv aplicată și pentru copolimerii reticulați de tip gel, macroreticulari și/sau macroporoși. Metodele preparative utilizate mai frecvent sînt prezentate în Tabelul 1.8.

DeMunck, Verbruggen și Scholten [61,123] funcționalizează copolimeri stiren-2XDVB clorometilați, cu prozitate a. prin tratare cu difenilfosfură sau difenilfosfit de litiu în tetrahidrofuran, solvent cu capacitate ridicată de gonflare a polimerului. Autorii constată că substituția halogenului cu fosfor este completă chiar în condițiile excesului de agent de funcționalizare. Tentativa de a funcționaliza copolimeri clorometilați, cu grupări fosfinice sau fosfitice de alt tip decît de difenil, se vede din rezultatele scontate, randamentele de funcționalizare fiind mult mai reduse. Studii extensive asupra fosfinării în intermediarilor clorometilați sînt efectuate de Guyot, Bartholin și Grattiat [11,60,146,140]. Autorii fosfinează copolimerii clorometilați de divinilbenzen clorometilați, de tip "gel" (2XDVB) și copolimerii macroreticulari macroporoși (26% și 60% DV), prin două procedee [10,68] : unul cu o cantitate substoichiometrică de fosfura de litiu, pentru funcționalizarea grupărilor clorometil mai accesibile (foarte probabil de la suprafața peritelor) și altul cu exces de fosfură de litiu (raport molar 2:1, calculat față de conținutul de halogen al polimerului). Autorii constată că reacția de fosfinare nu este completă în nici una din variante, gradul de fosfinare fiind determinat (în condiții de reacție identice) de gradul de reticulare și de textura poroasă a copolimerului. Studiind influența caracteristicilor polimerului clorometilat, obținut prin copolimerizarea stirenului cu p-clorostiliren, asupra randamentului de fosfinare la utilizarea fosfurii de litiu în exces (raport molar 2:1), autorii constată că gradul

de fosforare scade în general cu creșterea gradului de reticulare și crește odată cu creșterea porozității rășinii [11,142]. Autorii obțin cele mai bune rezultate în cazul rășinilor maro-roșii cu grade de reticulare moderate (8 % DVB).

Tabelul I.B. Procedea de confinare a polimerilor halogenomilatați sau halogenati.

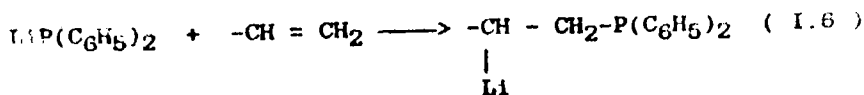
Polimer	Halogen masă/g polimer	Agent de funcționalizare	Solvent	Condiții de reacție**	Porfraz masă/g polimer	BIBI	
0	1	2	3	4	5	6	
PE-Br sau PE-Cl ₂ Cl	6,210	LiPF ₆ (8,33) (0,56 H în THF)	THF	2h, reflux	2,08	[141]	
P-Cl ₂ Cl (2% DVB)	1,170	LiPF ₆ (3,50) (0,56 H în THF)	THF	6h, reflux	0,70	[61] [135]	
	1,170	LiP(OPh) ₂	THF	6h, reflux		[61,122]	
P-Cl ₂ Cl (2% DVB) (2% DVB)	3,150	LiPF ₆ (1,575)	THF	LiPF ₆ până	0,70	[11,53] [145,146]	
	2,310	LiPF ₆ (1,155)	THF	la culoare roșie	0,47	[11,53] [145,146]	
	(6% DVB)	2,730	LiPF ₆ (1,385) (0,56 H în THF)	THF	persistență	0,23	[11,53] [145,146]
P-Cl ₂ Cl (2% DVB)	3,150	LiPF ₆ (6,300)	THF	12h, 25 C	1,60	[11,53] [145,146]	
	(2% DVB)	2,310	LiPF ₆ (4,620)	THF	12h, 25°C	1,14	[11,53] [145,146]
	(6% DVB)	2,730	LiPF ₆ (5,460) (0,56 H în THF)	THF	12h, 25°C	1,35	[11,53] [145,146]
P-Cl ₂ Cl (6% DVB)	0,056	LiPF ₆ (0,112)	THF-Benzen	24h, 25°C	0,086	[11,53]	
	0,124	LiPF ₆ (0,248)	THF-Benzen	24h, 25°C	0,160	[145,146]	
	0,332	LiPF ₆ (0,664) (soluție în THF)	THF-Benzen	24h, 25°C	0,449	[145,146]	
	(40% DVB)	0,176	LiPF ₆ (0,350)	THF-Benzen	24h, 25°C	0,191	[145,146]
		0,330	LiPF ₆ (0,780) (soluție în THF)	THF-Benzen	24h, 25°C	0,280	[145,146]
	(40% DVB)	0,394	LiPF ₆ (0,788)	THF-Benzen	24h, 25°C	0,335	[145,146]
		0,394	LiPF ₆ (0,788)	THF-Benzen	24h, 25°C		[145,146]
		0,056	LiPF ₆ (0,112)	THF-Benzen	24h, 25°C	0,020	[145,146]
0,056		LiPF ₆ (0,112)	THF-Benzen	24h, 25°C		[145,146]	
P-Cl ₂ Cl (1,6% DVB)	0,915	LiPF ₆ (1H în THF)	THF	24h, 25°C	0,29-0,32	[62]	
P-Cl ₂ Cl (2% DVB)		LiPF ₆ (0,45H în THF)	THF	24h, reflux	0,57	[62]	
P-CH ₂ Cl		LiPF ₆ (mic exces/THF)	THF	24h, 25°C	1,10	[148]	

Tabelul I.5. (continuare)

0	1	2	3	4	5
(1)-(C ₆ H ₅ Cl (2% DVB)		LiPPh ₂ (mic exces/THF)	THF	24h, 77°C	0,60
(2)-(C ₆ H ₅ Cl (2% DVB)	0,70 3,50	LiPPh ₂ sau LiPPh ₂ antil LiPPh ₂ sau LiPPh ₂ antil	THF THF	()	0,60 1,60
(3)-(C ₆ H ₅ Cl (2% DVB)	1,63	KPPh ₂ ·2Dioxan (1,9%)	THF	18h, 25°C	1,33 [135]
(4)-(C ₆ H ₅ Cl (40% DVB)	0,428 2,06	KPPh ₂ ·2Dioxan (0,8% ⁶) KPPh ₂ ·2Dioxan (6,3%)	THF THF	24h, 25°C + + LiAlH ₄ /Et ₂ O, 24h, 25°C	0,25-0,35 [153] 0,77-1,35 [152]
(5)-Br (2% DVB)	5,21	LiPPh ₂ (0,333)	THF	2h, reflux	2,06 [132]
(6)-Br (4% DVB)		LiPPh ₂ (4:1 față de halogen) LiPPh ₂ (4:1 față de halogen)	THF THF	48h, reflux 48h, reflux	[132] [132]
soluție de 11 μm					
(7)-(C ₆ H ₅ Cl (2% DVB)		KOCH(CH ₂ PPh ₂) ₂	THF	48h, reflux	[154]
(8)-(C ₆ H ₅ Cl (2% DVB)		LiOCH(CH ₂ PPh ₂) ₂	THF	48h, reflux	[55]
(9)-(C ₆ H ₅ Cl (4% DVB)		LiOCH(CH ₂ PPh ₂) ₂	THF	48h, reflux	[55]
Pol- oplorhidric	10,81	MPPh ₂			2,35 [132-134]

* Fosforul alcalin se adaugă în picături sub atmosferă inertă.

La rășinile cu conținut inițial de halogen ridicat, confinarea cu diaril- sau dialchilfosfură de litiu este aproape întotdeauna incompletă [145,146], în schimb la terpolimerii clorantilatiren-stiren-divinilbenzen sau conținut inițial de halogen scăzut, randamentele de fosfinare (calculate față de conținut inițial de clor) pot fi chiar mai mari de 100 % [11], dacă gradul de reticulare nu este prea ridicat. Efectul este atribuit reacției secundare de fosfinare prin adăugarea la duble legăturile reziduale:



Dacă gradul de reticulare este mai ridicat, ponderea accei reacții secundare scade, deși numărul de duble legături reziduale disponibile este mai ridicat, foarte probabil datorită înglobării acestora în nodulii formați în stadiile inițiale de polymerizare.

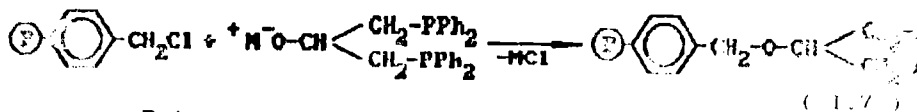
Alte variante de fosfinare cu difenilfosfură de lit copolimerilor clorometilați de tip gel (2 % DVB) sînt cele ale zete de Grubbs, Kroll, Su și Sweet [37,62,63], Lieto [55], Johnson și Larsson [148,149].

Pinna, Candilera, Strukul și Bonivento [150] funcționează copolimeri stiren-2% divinilbenzen clorometilați, reacție cu fenil-mentil-fosfură de litiu [151,152] utilizează metode derivate din procedeele brevetate [141].

Reck, Menzel și Nagel [135,153] propun ca agent fosfinare $XP(C_6H_5)_2 \cdot 2Dioxan$, preparată prin metoda elaborată Isaleib și Tschach, [137]. În cazul rășinilor clorometilate de Merrifield (2 % DVB), autorii [135] realizează substituția lor și reproductibilă a clorului cu grupări difenilfosfinice, realizate statistic la unu din cinci nuclee aromatice. Procedeele fost extinse cu rezultate foarte bune și la copolimerii clorometilați cu grade mai înalte de reticulare (40 % DVB) [153].

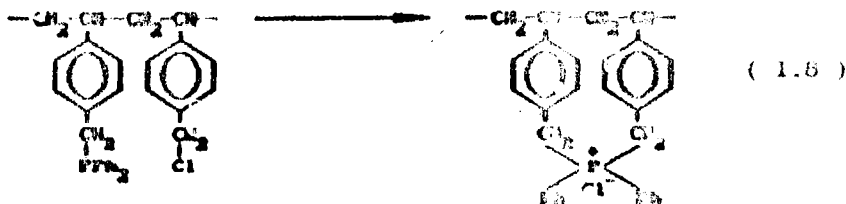
Se menționează de asemenea procedeele brevetate de H și Whitehurst [140,142] de fosfinare a polistirenului reticulat și clorometilat, prin tratare cu difenilfosfură de sodiu.

Supporturi catalitice polimerice funcționalizate cu grupări difenilfosfinice cu mobilitate și flexibilitate ridicate pot fi obținute și prin refluxarea polimerilor și copolimerilor clorometilați cu bis-(difenilfosfino)-1,3- propiolat de potasiu [154] sau de litiu [55] în tetrahidrofuran, prin procedeele perfectate de Tkatchenko și respectiv Lieto. Alcoolații alcalini difenilfosfinei pot fi obținuți prin reacția epichelorhidrinei difenilfosfuri alcaline în tetrahidrofuran, la temperaturi de 50°C (10°C) și în atmosferă inertă de azot sau argon :



Prin tratarea poliepichelorhidrinei cu difenilfosfuri alcaline, în condiții blinde, Sanger și Schallig [132-134] obțin materiale gelatinoase, care prin uscare conduc la materiale pulverulente rezistentă mecanică ridicată, prezentînd centre de tip : $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)-$ (P : 7,3% ; Cl : 14,7% ; P : Cl

Condițiile de fosfinare a polimerilor clorometilați trebuie astfel selectate încît conținutul rezidului de clor să fie cît mai redus, deoarece în special la rășinile de tip gel, mobilitate structurală ridicată, poate avea loc reacția secundară de cuaternizare cu formare de compusi de iononiu, cu modificarea nedorită a comportării ligandului polimer [61,63,123] :



În aceste condiții este recomandată [101,120] oltă clorului rezidual prin refluxare timp de câteva ore cu fosfor litiu sau butil-litiu, ca soluții în tetrahidrofuran.

Condițiile de fosfinare trebuie să asigure și o distribuție controlată a grupărilor funcționale în suportul polimeric, corelată cu necesitățile specifice determinate de repartiția optimă impusă centrelor active, în vederea realizării unui nivel de activitate catalitică. În reacțiile de funcționalizare pot fi întâlnite două situații limită : dacă reacția de funcționalizare este mai rapidă comparativ cu procesul de difuzie a reactanților concentrația grupărilor funcționale este mai mare la suprafața particulelor și scade treptat spre interiorul lor [11,50,145,146]. Dacă însă difuziunea este mai rapidă, a fost pusă în evidență experimental [147], o distribuție radială mai uniformă a fosforului în peria de polimer [11,37].

În reacțiile de fosfinare cu difenilfosfuri alcaline ionice, voluminoase, se poate realiza o distribuție controlată a grupărilor funcționale, prin selectarea adecvată a texturii, porozității polimerului, a conținutului său inițial de halogen, naturii și polarității mediului de reacție și a parametrilor specifici de reacție (durată, temperatură, concentrația agentului de funcționalizare, etc.).

Polimeri fosfinați pot fi obținuți și prin reacții intermediare ale polimeri halogenați, cu fosfuri alcaline anterior preparate. Majoritatea procedeele utilizate în practică obținerea de suporturi catalitice sînt derivate din metoda de fosfinare a polistirenului bromurat elaborată de Relles și Schluenz [12]. Autorii fosfinează polistiren bromurat la 92 % din nucleul aromatic, prin tratare cu exces de difenilfosfură de litiu în tetrahidrofuran. Substituiția bromului este practic completă, obținându-se un polimer conținând grupări difenilfosfinice la 92 % din nucleul aromatic (structură dovedită prin $^1\text{H NMR}$ în CDCl_3). Procedeele au fost apoi extinse și în cazul copolimerilor reticulați

Pittman și colab. [77,78,88] fosfinează polistiren bromurat, liniar sau reticulat (1-2 % DVB) prin tratare cu exces de difenilfosfură de litiu sau sodiu în tetrahidrofuran. În Sanger și Schallig [132-134] prepară polimeri fosfinați prin reacția polistirenului clorurat cu exces de difenilfosfură de litiu sau potasiu în tetrahidrofuran.

Cel mai frecvent utilizată este și în acest caz fosfa de litiu, menționindu-se [37] că gradul de fosfinare a polimerii bromurați este mai greu de controlat în prezența altor fosfi alcaline, cum ar fi cea de potasiu.

Procedee tipice de fosfinare cu difenilfosfură de litiu sînt utilizate de Lieto, Gates și colaboratorii [55,54,156-158] la prepararea de perle și membrane reticulate, fosfinite, pornind de la precursorii bromurați.

În multe cazuri fosfinarea nu este completă, ceea ce caracterizează dificultatea inerentă în realizarea unor substituții nucleofile pe omologii polimerii ai anionilor halogenati. Menționează că substituția este controlată de transferul de electroni [156,159] pînă la 40 % din brom putînd rămîne, nereacție. Acest fapt nu diminuează însă valoarea de utilizare ca catalitic a polimerilor obținuți, grupările fosfinice pasivănd-se și funcționînd ca centre de grefare a catalizatorilor omogeni nefiînd afectate de halogenul rezidual.

1.1.3.4.2. FOSFINAREA CU FOSFURI ALCALINE GENERATE "IN SITU".

A doua variantă de fosfinare cu fosfuri alcaline, prin cuprinderea reacției polimerilor halogenomestilați sau halogenati cu fosfură de litiu preparată "in situ", din litiu metalic și clorodifenilfosfină prin variante de sinteză derivate din metoda folosită de Teaboroki [139].

Fosfura de litiu este extrem de sensibilă la oxidare în atmosferă (chiar atmosferică). Din această cauză, în procedeele anterioare și adăugarea sa ca soluție în tetrahidrofuran și în cazul gonflării în tetrahidrofuran anhidricat, de exemplu, în atmosferă inertă, presupune metodele de lucru destul de costisitoare [161] pentru evitarea contactului cu aerul în diferite etape de manipulare și eliberarea polimerului de uzura de apă în timpul acestor tehnici de lucru nici nu sînt justificate în cazul polimerilor reticulați, gonflați în solvent, care formează cu litiul metalic faze distincte ce pot fi coexistente în solvent în atmosferă inertă, fără a reacționa între ele. La adăugarea clorodifenilfosfinei, în soluție se formează fosfura alcalină solubilă, care poate migra în gelul polimer sau în polimerul gonflat, substituind halogenul. Procedeele de fosfinare cu litiu și clorodifenilfosfină utilizate curent în practica obținerii suporturi catalitice sînt prezentate în Tabelul I.9.

Reacția de funcționalizare se conduce în atmosferă inertă, fiind precedată de gonflarea polimerului în solvent. Soluția de clorodifenilfosfină se adăugă în plumbul, iar adăugarea litiului metalic trebuie asigurată răcirea exteriorului amestecului de reacție, reacția fiind puternic exotermă.

Procedeele din care derivă majoritatea varietăților utilizate în prezent la prepararea suporturilor catalitice poli- mere fosfinatate sînt cele elaborate de Keller și Schluenz [43]. În aceste procedee se utilizează fosfura de litiu obținută "in situ" în raport molar 2:1 față de conținutul de halogen al polimerului. După terminarea reacției și înlăturarea excesului de litiu, se distrug ionii de fosfură nereacționați prin adăugarea de metanol. În cazul copolimerului stiren 2X divinilbenzen clorometilati, reacția se conduce la temperatura camerei, randamentul de fosfinare fiind de 90 %. În cazul copolimerului bromizat (la 85% dinuclee aromatische) este necesară o etapă suplimentară de reacție la temperatura de reflux. În acest caz randamentul de fosfinare epășește 95 % (sînt fosfinatate 85 % din nucleee).

Tabloul I.9. Procedee de fosfinare cu Li și ClPPh_2 sau halogenometilați sau halogenoși.

Polimerul	Nmoli halogen/g polimer	Agent de functionaliz. nmoli pt. 1g. de polimer	Condiții de reacție *	Nmoli Fosfor/g polimer	Ref.
(P)-Cl-Cl (2% DVB)	0,48	Li (30,35) + ClPPh_2 (12,96)	2h, 25°C, non-flare + 18h, 25°C	1,29	[43]
(P)-Br (2% DVB)	5,05	Li (25,18) + ClPPh_2 (10,10)	1h, 25°C; non-flare + 18h, 25°C + 4,5h reflux după înlăt. excesului de Li	3,74	[43]
(P)- CH_2Cl (2% DVB)	3,50	Li (43,23) + ClPPh_2 (6,68)	18h, 25°C	1,82	[43]
(P)- CH_2Cl (20% DVB)	2,79	Li (34,46) + ClPPh_2 (5,33)	18h, reflux	0,45	[43]
(P)-Br (1% DVB) (2% DVB)	5,10	Li (27,76) + ClPPh_2 (12,00)	16h, 25°C + 3h, reflux	2,80	[43]

* Toate reacțiile se conduc în tetrahidrofuran. Clorodifenilfosfura se adăugă în picături în circa 30 de minute, sub reacție exterioară (10 °C.) și în atmosferă inertă (azot).

Pirna, Strukul și Tonivento [162] fosfinează copolimerul clorometilati stiren-2 X divinilbenzen prin procedeele lui Keller și Schluenz. [48] și propun variante de fosfinare a unor copolimeri clorometilati cu 2 și respectiv 20 X divinilbenzen [163]. În cazul copolimerilor macroreticulari, autorii recomandă desăvârșirea reacției în condiții mai drastice, la temperatura de reflux.

Frechet și Amarantunga [164] fosfinează copolimeri bromurați de tip gel, cu fosfură de litiu generată "in situ", obținînd copolimeri funcționalizați cu grupări difenilfosfinatate în circa 70 % din nucleeele aromatische.

Capitolul II.

Cercetări originale.

II.1. CARACTERIZAREA COMPUSILOR MACROMOLECULARI UTILIZATI CA MATERIALE SURSA PENTRU OBTINEREA DE LIGANZI POLIMERI.

Natura și proprietățile structurale, morfologiei și texturale ale compusului macromolecular influențează în mod decisiv gradul de reușită în utilizarea acestuia în calitate de suport pentru grefarea catalizatorilor sau reactivilor sau în calitate de catalizator polimer.

La utilizarea polimerilor în cataliză s-a constatat că în multe cazuri comportarea speciilor heterogenizate rămâne nealterată comparativ cu cea în mediu omogen. Mai interesant, din punct de vedere practic, este situația în care li-gandul macromolecular induce efecte caracteristice de selectivitate și chiar stereoselectivitate, ca urmare a microînvecinării și a interacțiunilor create de matricea polimeră, a gradientilor de polaritate pe suprafața și în mediul de reacție, a unor efecte de control termodinamic și cinetic al reacțiilor prin condiționări de ordin steric, electronic, difuziv, etc. Investigarea acestor efecte (mai ales în cazul omologilor omogeni) se bucură în prezent de un interes deosebit.

Din acest motiv este necesară caracterizarea detaliată a proprietăților rășinilor sintetice utilizate, pentru identificarea factorilor de influență și corelarea cu efectele observate. Studiarea acestei corelații ar permite obținerea de informații care să faciliteze realizarea suportului, ligandului sau catalizatorului polimer cu comportarea optimă într-o aplicație specifică "proiectarea" acestuia.

În cercetările efectuate am avut în vedere studierea materialelor polimerice utilizate pentru prepararea de liganzi macromoleculari prin :

- metode spectroscopice
- precizarea gradului de funcționalizare și modelarea statistică a unității structurale repetitive, în vederea caracterizării distribuției centrelor de ancorare în textura suportului polimer și pentru calculul gradului de funcționalizare.
- studierea proprietăților texturale ale rășinilor în stare uscată și a compatibilității lor cu solvenții utilizați în mediul de reacție.

În cercetările efectuate au fost utilizate ca material sursă, rășini sintetice de tipul copolimerilor reticulați, ne-solubili și cu structură tridimensională, ai stirenului (S) și divinilbenzen (DVB), ca atare sau funcționaliizați în prealabil prin clorometilare.

Liganzii macromoleculari au fost obtinuti prin reactii polimer-analoge de modificare chimica a urmatoarelor tipuri răsini :

- copolimeri S - 5% DVB clorometilati.
- copolimeri S - 7% DVB clorometilati.
- copolimeri S - 20% DVB.
- copolimeri S - 49% DVB.

Au fost utilizati in exclusivitate produși macromoleculari de provenientă indigenă (Comb. Chimic Victoria), din producția de serie destinată obținerii rășinilor schimbătoare de ioni

II.1.1. CARACTERIZAREA RASINILOR SURSA PRIN SPECTROSCOPIE IN INFRAROSU .

Spectrele IR ale rășinilor macromoleculare utilizate vederea preparării liganzilor polimeri se pot obține tehnica pastilării in KBr sau cea a suspendării in ulei de nujol. In studiile experimentale s-a selectat tehnica pastilării deoarece indicele de refracție al KBr (1,56) este mai apropiat cel al copolimerilor S-DVB (1,50-1,60) decât indicele de refracție al uleiului de nujol (1,48) ceea ce influențează in mod benefic rezoluția spectrelor obținute. In plus utilizarea uleiului de nujol ar fi implicat impedimentul mascării unor zone spectrale de interes, in special a domeniilor $2850-3000\text{ cm}^{-1}$, $1300-1500\text{ cm}^{-1}$ și $700-800\text{ cm}^{-1}$.

II.1.1.1. SPECTRELE IR ALE COPOLIMERILOR S DVB CLOROMETILATI, DE TIP "GKL".

Principalele benzi prezente in spectrele IR ale copolimerilor clorometilati sursă sînt prezentate in Tabelul II.1.

In spectre se evidențiază benzile de absorbție caracteristice [166-167] sistemului polimer aromatic: benzile de vibrație de valență ale legăturilor C-H aromatice la $3000-3100\text{ cm}^{-1}$, benzile de deformare in afara planului, γ CH, in domeniul $690-700\text{ cm}^{-1}$ și benzile de schelet aromatic la 1620, 1510, 1490 și 800 cm^{-1} , sensibile la natura și poziția substituenților.

Datorită complexității structurale a rășinilor utilizate spectrele IR prezintă un aspect caracteristic rezultat pr suprapunerea benzilor nucleelor aromatice monosubstituite (unități stirenice) cu cele ale nucleelor disubstituite in poziții 1,4- (unități stirenice clorometilate și unități divinilbenzenic

Catona hidrocarbonată prezintă benzile caracteristice vibrațiilor de valență (asimetrice și simetrice) ale grupării $-CH_2-$, in domeniul $2800-2930\text{ cm}^{-1}$ și benzile de deformare in afara de la 1460 și respectiv 1350 cm^{-1} . Benzile de deformare in afa

planului sînt acoperite de vibrațiile de schelet aromatic din domeniul 730-770 cm^{-1} .

Benzile grupării funcționale clorometil sînt net deșinate în spectrul IR și neafectate de benzile de schelet aromatic, fapt de mare importanță în vederea controlului gradului de funcționalizare ulterioară a copolimerilor S-DVB clorometil. De interes în acest sens sînt benzile de deformare în planului, ν CH_2Cl (1), de la 1260 cm^{-1} și de deformare în p- δ CH_2Cl (2), de la 1430 cm^{-1} .

Tabloul II.1. Principalele benzi din spectrul IR al copolimerilor clorometilați de tip "gel" S-DVB ($< 10\%$ DVB).

Gruparea	Banda cm^{-1}	Intensit.	Atribuire	Observații
- CH_2Cl	1430 1260	m l	δ CH_2Cl ν CH_2Cl	De mare utilitate în controlul gradului de funcționalizare. Fără valoare analitică.
	675	i,m	ν C-Cl	
- CH_2 -	2920 2850 1460	i m m	ν CH_2 ν CH_2 δ CH_2	Parțial suprapusă cu ν SK aromatic. Mascată de ν SK.
	720	s	ν CH_2	
	1380	s	δ CH	
-CH<	1380	s	δ CH	ν CH suprapus în bandă largă cu ν CH ₂ .
CH arom	3000-3100 1000-1300	m,s m,s	ν CH δ CH	3 benzi la 3000, 3000, 3080 cm^{-1} . Benzi de suprapunere δ CH pt. nucleu p-dicubstituit (S) cu cel nucleu p-dicubstituit (DVB și unit. clorometilate).
	1215 1180 1160 1110 1060 1025 750, 760 700	m i	ν CH+Sk ν CH+Sk	
Sk arom	1610 1510, 1490 820 550-560	m m,i i m	Sk Sk Sk= ν ciclu Sk= ν ciclu	Nucleu p-dicubstituit. Suprap. unit. nucleu p-dicubstituit.
	OH	3400-3000	s,l	

Copolimerii clorometilați S-5%DVB și S-7%DVB prezintă spectre perfect comparabile. Creșterea proporției de unit. bifuncțional în cazul copolimerului S-7%DVB este evidentă și creșterea intensității benzii de schelet aromatic disubstituit para-, de la 820 cm^{-1} și a benzilor de vibrație de valență ν C și -CH< la concentrații comparabile de polimer în pastila de IR.

Pe baza spectrelor IR ale copolimerilor utilizați în vederea obținerii de suporturi catalitice, prin reacții polimerice analoge de funcționalizare, rezultă concluzia că porturile sunt

zată prezintă un conținut diferit alor. Intensitatea mai mare a benzilor de absorbție δ și γ CH_2Cl în cazul copolimerilor S-5X indică un conținut mai mare de 5-oxol, decât în cazul copolimerilor S-7M-VII.

În spectrul IR al copolimerilor clorometilați nu se evidențiază benzile de absorbție caracteristice legăturilor vinilice monosubstituite, ceea ce indică o consumare integrală monomerului bifuncțional în formarea rețelei reticulate, tridimensionale. Rezultă concluzia că a doua dublă legătură a dienei benzenului este consumată practic total în formarea rețelei reticulate, fapt explicabil pe baza chimismului reacției de copolimerizare [11,168-171]. În condițiile unui conținut redus de monomer bifuncțional și ținând cont de reactivitatea mai mare a acestuia, divinilbenzenul se consumă, practic total, în stadiile inițiale ale reacției de copolimerizare, cu formarea de noduri reticulate, anterior etapei de gelificare.

II.1.1.2. SPECTRELE IR ALE COPOLIMERILOR S-DVB MACRORETICULARI.

În cercetările efectuate în vederea obținerii de catalizatori catalitici polimerici au fost utilizați și copolimeri macroreticulari (>10% DVB), cu 20% și respectiv 40% DVB.

Principalele benzi (165-167) din spectrele IR ale acestor polimeri sunt prezentate în Tabelul II.2 și Tabelul II.3. În urma a complexității structurale a copolimerilor macroreticulari S-DVB, spectrele IR prezintă un aspect caracteristic, datorat prin suprapunerea sistemelor de benzi caracteristice ale celor aromatische mono- și disubstituite, datorita faptului că divinilbenzenul tehnic utilizat la prepararea copolimerilor S-DVB este un amestec conținând 4 componente principale: para-, meta-divinilbenzen și para- și meta-etil-divinilbenzen.

În cazul copolimerului S-20% DVB, proprietățile relative mai reduse de monomer bifuncțional ca agent de reticulare și intensitatea benzilor corespunzătoare sistemelor aromatische monosubstituite (unități stirenice) să fie mai mare decât cea a benzilor corespunzătoare nucleelor aromatische disubstituite. Aceleași motive, în spectrul IR se evidențiază și cauzate de combinare și armonici superioare în domeniul 1600-1400 cm^{-1} caracteristice unităților monosubstituite de tip stilben, care nu mai pot fi observate la copolimerii mai înalt reticulați. Componentii meta-disubstituiți din divinilbenzenul tehnic contribuie la apariția unei benzi de intensitate medie, γ CH , la 795 cm^{-1} . Benzile de absorbție observate ca umeri la 990 cm^{-1} (γ CH vinil monosubstituit) și 1005 cm^{-1} (γ CH vinil) indică existența în partea extremă de sensibilitate a dublelor legături reziduale, caracteristice divinilbenzenului neangrenat în formarea rețelei reticulate. Celelalte benzi caracteristice sistemului vinilic de

1410 cm^{-1} (δ CH) și 1630 cm^{-1} (ν C=C) sînt mascate de benzile mai
mai intense ale sistemului aromatic.

Tabelul II.2. Principalele benzi din spectrul IR al copolimerului
reticulat S-20%DVB.

Gruparea	Banda cm^{-1}	Intensit.	Atribuire	Observații
-CH ₂ -	2920 2850 1470	i m s	ν CH ₂ ν CH ₂ δ CH ₂	umăr
-CH<	1360	s	δ CH	ν CH suprapusă în bandă largă cu ν CH ₂ .
CH arom	3000-3100 1000-1300 1025 1070 1105 1160 1180x2 1240 760 695	i,m,s m,s i i	ν CH arom δ CH ν CH + Sk ν CH + Sk	3 benzi la 3000 (l), 3060 (m) și 3090 (s). Sistem de benzi rezultat prin suprapunerea 5CH pt.nucleu arom. monosubstituite (l) și 6CH pt.unități p-disubstituite (p-DVB + p-DVB).
Sk arom	1595 1490 1490 1450 825 630	i m i i i m	Sk Sk Sk Sk Sk= ν ciclu Sk= ν ciclu	Nucleu p-disubstituit (p-DVB și p-DVB). Nucleu mono- și para-disubstituit.
Alte benzi	1700-2000 1940 1860 1790 1740 1005 990 795	 f,s f,s m,s	Benzi de combina re și armo nicii sup. vinil vinil Sk	Nucleu aromatic mono-substituit (l). Umăr. Grupuri vinil specifice la 1630 ν C=C la 1630 nucleu la 1630 de benzi la 1630 nucleu la 1630 disubstituit (l).
-OH	3400-3600	s,l	ν OH	OH asociat. Umăr din din pasta de rășină.

Spectrul IR al copolimerului S-49%DVB este principial
similar cu cel al copolimerului S-20%DVB. Proportia mult mai
de monomer bifuncțional generează apariția unor benzi caracter
tice, mult mai clar evidențiate decît la copolimerii cu grad
de reticulare mai scăzut. Astfel, banda de schelet aromatic disub
stituit în poziția meta- (m-DVB și m-DVB) cîștigă mult în intensi
tate. Evidențierea mult mai netă a benzilor de absorbție caracteri
stice dublei legături vinilice: 1630 cm^{-1} (umăr, ν C=C)
 cm^{-1} (umăr, δ CH), 1010 cm^{-1} (ν CH) și în special banda de
 cm^{-1} (R-CH=CH₂), indică o proporție mult mai mare de duble
turi reziduale, neangrenate în formarea rețelei reticulate.

Tabelul II.3. Principalele benzi din spectrul IR al copolimerului reticulat S-49%DVB.

Gruparea	Banda cm^{-1}	Intensit.	Atribuirea	Observații
-CH ₃	2960 2860 1380	i m s	ν CH ₃ ν CH ₃ δ CH ₃	m- și p-EVB. Daș mascată de Sk arom.
-CH ₂ -	2930 2850 1470	i m s	ν CH ₂ ν CH ₂ δ CH ₂	umar
-CH<	1360	s	δ CH	ν CH mascată de ν CH ₃ și ν CH ₂
CH arom.	3000-3100 1000-1300 760 695	l, m, s m, s i i	ν CH arom δ CH ν CH + Sk ν CH + Sk	3 benzi la 3080 (l), 3060 (m) și 3040 (s). Suprapunere de benzi pe nucleu mono- și di- sub- stituite (m- și p-). Sk adiacenți în nucleu monosubstituite (s).
Sk arom	1600, 1590 1510, 1480 825 795 700	i i i i	Sk Sk Sk= ν ciclu Sk ν CH Sk	Possibilă suprapunere în banda largă. Nucleu p-disubstituit. (p-DVB și p-EVB). Nucleu m-disubstituit (m-DVB și m-EVB).
CH ₂ =CH-	1630 1410 1010 990	s s s m	ν C=C δ CH ν CH ν CH	Umar. Umar. Vinil monosubstituit. Duble leg. rezid. în EVB
-OH	3400-3600	s, l	ν OH	OH asociat. Urmează să din pastilele de rășină.

Prezența dublelor legături nereactionate este importantă la utilizarea unor astfel de tipuri de polimeri în scopul preparării impurități catalitice, întrucât ele pot fi angrenate ulterior, parcursul reacțiilor polimer-analoge de funcționalizare, în cazul ascundere de post-copolimerizare, cu modificarea, în cazuri nedorite, a comportării suportului macromolecular.

În spectrul IR al copolimerului S-49%DVB se pot observa și benziile corepunzătoare vibrației de valență asimetrice, la 2960 cm^{-1} și asimetrice la 2860 cm^{-1} a grupării metil, datorate unităților de para- și meta-etilvinilbenzen, prezente în divinilbenzenul tehnic și implicit și în structura copolimerului.

În cazul copolimerilor înalt reticulați (în general cu un conținut >20% DVB), analiza spectrelor IR permite determinarea cantitativă a dublelor legături nereactionate, a proporțiilor diferitelor unități structurale, deci a compoziției rășinii și gradului real de reticulare, cu precizie acceptabilă (4%), în procedee recomandate în literatură [172]. În acest caz se lează benzile și valorile factorilor de calibrare [172] date în Tabelul II.4.

Tabelul 11.4. Analiza IR a copolimerilor B-DVB 1172,111

Unitatea structurală	Banda cm^{-1}	Atribuire	Linia de bază	Factorul de calibrare*
Duble legături reziduale	1650	ν C=C	1540-1685	$1,49 \cdot 10^{-4}$
	1410	δ CH,vinil	1395-1525	$2,29 \cdot 10^{-4}$
	1015	γ CH,vinil	1007-1040	$5,16 \cdot 10^{-4}$
	990	γ CH,vinil monocubat.	955-1005	$1,20 \cdot 10^{-4}$
Nucleu 1,4-di-substituit	1610	ν C-C	1395-1555	$1,07 \cdot 10^{-4}$
Nucleu 1,3-di-substituit	795	γ CH	**	$1,12 \cdot 10^{-5}$
Stiren	1493	ν C-C	1395-1555	$1,54 \cdot 10^{-4}$
	1028	γ CH	1005-1043	$6,29 \cdot 10^{-4}$
	760	γ CH	**	$2,11 \cdot 10^{-4}$

- * Proportia de unitate structurală, în echivalenți/ g, se obține multiplicând factorul de calibrare cu absorbanța.
 ** Linia de bază se alege ca cea mai joasă tangentă în perechile de puncte : 865 și 788 cm^{-1} sau 813 și 727 cm^{-1} .

II.1.2. DETERMINAREA GRADULUI INITIAL DE FUNCTIONALIZARE AL COPOLIMERILOR SURSA.

În afara proprietăților mecanice, de stabilitate termică, texturale și fizico-chimice necesare, compuşii macromoleculari utilizați în vederea obținerii de suporturi catalitici, liganzi macromoleculari sau de catalizatori polimeri, trebuie prezente în structură grupări funcționale reactive care să fie angrenate în reacții polimer-analoge de modificare chimică. Aceasta cale se introduce în structura compuşilor macromoleculari grupări funcționale ce pot lega covalent, ionic sau coordonat, specii chimice cu activitate catalitică sau reactivi. În cercetările efectuate am studiat noi metode de funcționalizare a poliimerilor, cu grupări apte să lege covalent sau coordonat, specii chimice cu activitate catalitică dovedită în mediu omogen și reactivi. Am urmărit obținerea, prin reacții polimer-analoge de modificare chimică, a unor compuşii macromoleculari având în componența grupări pendante cu activitate catalitică (catalizatori polimeri și respectiv agenți de transfer interfazic) sau având capacitatea de a complexa sau lega chimic specii chimice cu activitate catalitică sau reactivi (liganzi macromoleculari și suporturi catalitice polimerice).

Pentru simplificarea notațiilor și a formulării ecuațiilor chimice, se utilizează o simbolizare a suportului polimeric indicându-se gruparea funcțională pendanță angrenată în reacții polimer-analoge de funcționalizare. Pentru copolimerii stiren-divinilbenzen s-a adoptat notația :



(11.1)

ter pentru copolimerii stiren-divinilbenzen funcționalizați :



(11)

În cazul copolimerilor S-DVB clorometilați $F=CH_2Cl$. În această situație ca fapt necesar și necesare, referitoare la acest tipul de polimer și la gradul său de rețiculat.

În cercetările efectuate au fost utilizați în calitate de copolimeri sursă pentru obținerea de liganzi macromoleculare catalizatori polimeri și reactivi sau agenți de transfer între copolimeri, copolimeri S-DVB clorometilați.

Pentru măsurarea gradului de funcționalizare (sau în cazul non echivalenței de ioni sau grupări clorometilice copolimer) și a randamentului reacțiilor polimer-analoge de tip reacție chimică a copolimerilor sursă a fost necesară determinarea conținutului de halogen al polimerilor. În acest scop a fost utilizat un procedeu modificat, derivat din metoda Schöniger [1]. Metoda de principiu constă în arderea polimerului clorometilat în atmosferă de oxigen, absorbția gazelor de ardere în soluție apoasă oxigenată acidulată cu acid azotic și dozarea volumetrică a ionilor de clorură. O metoda de dozare a ionilor de clorură recomandată în literatura [70], constă în precipitarea acestora cu azotat de argint și ratitrarea excesului cu cianură de amoniu în prezența aluminului formaldehidat ca agent de protecție. Pentru eliminarea impreciziei datorate subactivității în dozarea volumetrică în prezența precipitatului de halogenură de argint, ionul de halogenură a fost dozat potențiometric cu azotat de argint, utilizând ca electrod de măsură un electrod de argint. Volumul de echivalență a fost determinat ca punct extrem (maxim) pe derivata întâia (dE/dV) a curbei de titrare ($E=f(V)$).

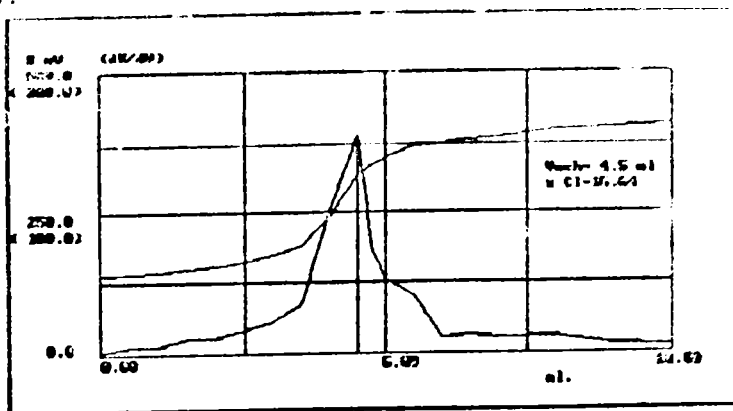


Figura II.1. $E=f(V)$ și dE/dV .

Prelucrarea datelor experimentale și calcularea conținutului procentual de halogen s-a efectuat utilizând programe proprii scrise în limbajul QuickBasic pentru un calculator de tip IBM PC.

Conținutul de clor al copolimerilor clorometilati este prezentat în Tabelul II.5.

Tabelul II.5. Conținutul de clor al copolimerilor S-DVB clorometilati.

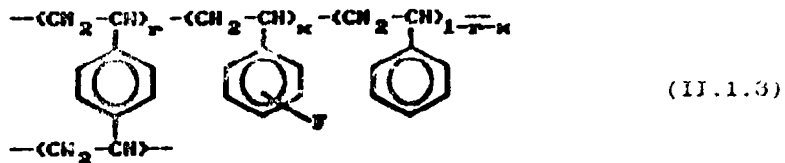
No. crt.	Copolimerul sursa	Grad de reticulare (% molar DVB)	Clor (% masă)	Moli (relativ) clor/grm de copolimer
1.	(P) C ₆ H ₄ -CH ₂ Cl	5	15,30	4,32
2.	(F) C ₆ H ₄ -CH ₂ Cl	5	16,34	4,69
3.	(D) C ₆ H ₄ -CH ₂ Cl	7	8,10	2,28
4.	(P) C ₆ H ₄ -CH ₂ Cl	7	9,65	2,72

Medie mai multor determinari.

II.1.3. MODELAREA STATISTICA A UNITATII STRUCTURALE REPETITIVE A COPOLIMERILOR.

La utilizarea polimerilor funcționalizați în calitate de suporturi catalitice sau de polimeri cu funcțiuni pendente de activitate catalitică, aprecierea globală a gradului de funcționare este în multe cazuri insuficientă, fiind necesare informații cantitative privind repartiția statistică a grupelor funcționale în structura compusului macromolecular.

Din acest motiv am elaborat un procedeu de modelare statistică, admitând o formulare de tipul (II.1.3) a unității structurale repetitive din structura copolimerilor :



și s-au utilizat notațiile :

- r - fracțiunea de unități reticulante.
- x - fracțiunea de unități funcționalizate.
- M_{DVB} - masa moleculară a unităților de DVB.
- M_{SF} - masa moleculară a unităților stirenice funcționalizate.
- M_S - masa moleculară a unităților de stiren.
- A_R - masa atomică a elementului caracteristic R din gruparea funcțională F.

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

$$M_m = r \cdot M_{DVB} + x \cdot M_{SF} + (1-r-x) \cdot M_S \quad (II.1.4)$$

Pentru determinarea gradului de funcționalizare a poli-
merului și modelarea statistică a unității sale repetitive a se
necesară dozarea a unui element chimic E din gruparea funcțională
F de modificat chimic. Exprimind procentul de element E ca :

$$\% E = \frac{x \cdot A_E}{M_m} \cdot 100 \quad (II.1.5)$$

respectiv :

$$\% E = \frac{x \cdot A_E}{r \cdot M_{DVB} + x \cdot M_{SF} + (1-r) \cdot M_S} \cdot 100 \quad (II.1.6)$$

se explicitază fracțiunea de unități stirenice funcționale

$$x = \frac{\% E \cdot (1-r) \cdot M_S + r \cdot M_{DVB}}{100 \cdot A_E - \% E \cdot (M_{SF} - M_S)} \quad (II.1.7)$$

Gradul de funcționalizare, exprimat în moli de grupare
funcțională sau în moli de element E /gram de copolimer se poate
calcula ca :

$$GF = \frac{x}{M_m} \quad \text{moli grupare F (E)/gr.copolimer} \quad (II.1.8)$$

sau :

$$GF = \frac{x \cdot E}{100 \cdot A_E} \quad \text{moli grupare F (E)/gr.copolimer} \quad (II.1.9)$$

Ținând seama că în cazul copolimerilor reticulați, c
rometilati:

$$\begin{aligned} M_{DVB} &= 130 \\ M_{SF} &= 162,46 \\ M_S &= 104 \\ A_E = A_{Cl} &= 35,46 \end{aligned}$$

fracțiunea de unități stirenice clorometilate se calculează
relația :

$$x = \frac{\% Cl \cdot (104 + 26 \cdot r)}{35,46 - 48,46 \cdot \% Cl} \quad (II.1.10)$$

Caracteristicile copolimerilor sursă S-DVB utilizați
reacțiile polimer-analoge sînt prezentate în Tabelul II.6.

În cazul copolimerilor clorometilați S-5%DVB (sorturile
A și B) cca. 57,5% și respectiv 64% din nucleele aromatice sînt
funcționalizate, conform unei distribuții a grupărilor clorometilate
la cca. două treimi din nucleele aromatice. Copolimerii clorometilați
S-1%DVB (sorturile C și D) sînt produse cu grad mediu
de funcționalizare, cca. 27% și respectiv 33% din nuclee sînt funcționale,
corespunzător unei distribuții a grupărilor clorometilate
la cca. o treime din unitățile stirenice din structura copolimerului
(statistic, unul din trei nuclee este funcționalizat).

Tabloul II.9. Principalele caracteristici ale copolimerilor cu

Copolimerul aură	Cod	X DVB	X de Clor	x	Mm (gr.)	Grad de funct. mmoli/gr
(A) C ₆ H ₄ -CH ₂ Cl	A	5	15,30	0,575	133,1*	4,32 ^a
(B) C ₆ H ₄ -CH ₂ Cl	B	5	16,64	0,640	138,29	4,62 ^a
(C) C ₆ H ₄ -CH ₂ Cl	C	7	8,10	0,272	119,00	2,28 ^a
(D) C ₆ H ₄ -CH ₂ Cl	D	7	9,65	0,332	121,90	2,72 ^a
(E) C ₆ H ₅	E	20	-	0,800	109,30	7,33 ^b
(F) C ₆ H ₅	F	49	-	0,510	118,74	1,37 ^b

a- în mmoli (echiv.) de Clor (sau grupări clorometil)/gr. polimer
b- în mmoli de unități stirenice / gram de polimer.

Ambele rășini tip "gel" utilizate (S-5%DVB și S-7%DVB) asigură proprietățile necesare la aplicarea în procese catalitice. În condițiile efectuate au fost utilizată copolimeri aflați în producția de serie a Combinatului Chimic Victoria, destinați pentru rășini schimbătoare de ioni. Trebuie menționat că gradul inițial de clorometilare al copolimerilor nu este un factor limitativ la aplicarea acestora în obținerea de suporturi catalitice sau de catalizatori polimeri. Gradele de funcționalizare pot fi variate în limite largi (la producător), corespunzător necesităților impuse și a observațiilor rezultate din testarea aplicabilității unor astfel de produse în procese catalitice.

În cazul copolimerilor S-DVB macroreticulari (20% și 49% DVB), gradele de funcționalizare sînt cele teoretice, exprimînd fracțiunea de unități stirenice libere, ce pot fi aglomerate în reacții polimer-analoge de funcționalizare.

II.1.4. PROPRIETĂȚI TEXTURALE ALE COPOLIMERILOR CU

Ușurința cu care o rășină poate fi modificată într-o reacție polimer-analogă de funcționalizare, precum și nivelul de reușită în aplicarea sa ulterioară în procese catalitice în calitate de catalizator, suport catalitic sau al unor specii chimice reactive, depind substanțial de proprietățile mecanice și texturale. Pentru alegerea celui mai bun copolimer pentru o aplicație dată este necesară cunoașterea structurii chimice, a texturii poroase, a proprietăților de fiare în mediul de reacție, a omogenității interne și a distribuției grupelor active în compusul macromolecular.

Principala cerință impusă la utilizarea produsilor macromoleculari funcționalizați constă în existența unei structuri poroase care să permită o difuzie adecvată a reactivilor către centrele active din structura polimerului, fenomen care depinde de gradul de gonflare sau solvatare a suportului macromolecular în mediul de reacție, care controlează mărimea efectivă a porilor

și volumul acestora. Aceste proprietăți sînt la rîndul lor depin-
dente de natura chimică a compusului macromolecular, de gradul său
de reticulare și de procedeele tehnologice de sinteză. În practica
utilizării compuşilor macromoleculari în cataliză se utilizează
cel mai frecvent trei tipuri de rășini sintetice :

- rășini de tip "gel" sau microporoase
- rășini macroporoase
- rășini macroreticulare

Studierea structurii poroase a materialelor utilizate
pentru obținerea de suporturi catalitice și polimeri catalitici
permite evidențierea modificărilor de textură generate ca urmare
a reacțiilor de funcționalizare și caracterizarea proprietăților
de utilizare a materialului polimer într-o aplicație dată.

În cercetările efectuate au fost utilizate metodele
convenționale de studiu a proprietăților texturale: suprafața
specifică a fost determinată prin metoda BET, volumul total al
porilor și distribuția diferențială a razelor porilor au fost
determinate, în cazul copolimerilor de tip "gel", prin măsurători
de adsorbție-desorbție și condensare-vaporizare capilară a azotului
lichid. În cazul copolimerilor stiren-divinilbenzen macroreticu-
lari distribuția porilor a fost studiată prin porozimetria de
penetrare cu mercur.

Patru dintre rășinile utilizate pentru obținerea de
suporturi catalitice și catalizatori polimeri (A, B, C și D, Tabel
pag.46) sînt rășini de tip "gel". Datorită proporției mari de
de monomer bifuncțional (DVH), aceste materiale
mecanic la presiunile ridicate (pînă la cca.1000 atm).
Porozimetria de penetrare cu mercur pentru determinarea
butiei porilor mici, situație în care singurul rezultat
afectat de erori este volumul total al porilor. Din acest
pentru caracterizarea proprietăților texturale ale acestor tipuri
de rășini s-a recurs la metodele implicînd adsorbția-desorbția și
condensarea-evaporarea capilară a azotului lichid (metodele BJH
și BJH [174]).

Studiind morfologia și structura poroasă a copolimerilor
reticulați, Kun și Kunin [175] sugerează că mecanismul de formare
a structurii poroase implică aglomerarea lanțurilor macromolecu-
lare în nucleii (cu dimensiuni estimate între 5 și 20 nm) urmate
de aglomerarea acestora în microsferi reticulate (60-500 nm) și
ulterior în perle.

În prezenta tratare s-a adoptat clasificarea dia-
metrală a porilor propusă de Sederel și De Jong [177] în: micro-
cu diametrul de pînă la 200 Å, ca interstii între nucleii
microsferi, pori tranzitori, cu diametre tipice de 250 Å și
dintre microsferi și macropori cu diametre de 500 Å și mai
din perle.

Stabilirea distribuției complete a volumului porilor
s-a impus ca necesară, în vederea caracterizării eficiente

suprafeței totale (interne și externe) a suportului macromoleculare și a corelării cu viteza globală a proceselor catalitice studiate, ca rezultată a reacției chimice propriu-zise și fenomenelor de transport a reactanților și/sau produsilor de reacție la/și de la centrele active din textura polimerică gonflat sau solvatat în mediul de reacție.

Deoarece proprietățile texturale ale rășinilor de tip "gel" în stare uscată, depind de tratamentul industrial aplicat la uscarea rășinii și pentru eliminarea monomerilor reziduați [11,176,177], toate materialele polimerice au fost tratate prin extracție pe Soxhlet, cu metanol timp de 12 ore și uscate în vid la presiune remanentă de 2kPa (15 mm Hg), timp de 24 ore la 50°C.

Principalele proprietăți texturale ale rășinilor au fost utilizate pentru obținerea de suporturi catalitice, catalizator polimerici, reactivi grafați pe polimeri și agenți de tranșare. Interfețele sînt prezentate sintetic în Tabelul II.7.

Tabelul II.7. Principalele proprietăți texturale ale copolimerilor clorometilați sursă.

Proprietatea	Copolimer clorometilat sursă			
	S-5%DVB 16,30%Cl	S-5%DVB 16,64%Cl	S-7%DVB 8,10%Cl	S-7%DVB 9,64%Cl
Cod copolimer	A	B	C	D
Voluim adsorbit monomolecular: V_m , cmc/gram	4,354	5,117	9,227	5,557
Suprafața specifică S , mp/gram.	19,09	22,43	40,45	24,56
Voluim total al porilor V_p , cmc/gram.	0,163	0,264	0,341	0,191
Baza medie a porilor \bar{V}_p , Å	171	235	170	153
Distribuția porilor \bar{V}_p				
0 - 15 Å A	4,61	6,62	4,43	3,17
15 - 50 Å A	3,29	1,83	3,79	1,59
50 - 100 Å A	5,37	29,73	11,24	5,11
100 - 200 Å A	14,86	23,56	21,13	20,66
200 - 300 Å A	15,11	14,75	12,84	15,51
> 300 Å A	56,77	24,72	46,57	51,50

Datele prezentate, confirmă anticipările referitoare la caracteristicile texturale ale copolimerilor clorometilați de tip "gel" utilizați, care au proprietăți tipice rășinilor microporoase.

Suprafețele specifice ale produselor sînt moderate, în general sub 25 m²/gram de copolimer, cu excepția copolimerului de tip C, cu suprafața specifică de 40 m²/gram.

Voluimul total al porilor este în general redus, fiind cuprins între 0,16 și 0,35 cm³/gram de copolimer, în concordanță cu proprietățile texturale anticipate pe baza mecanismului de formare a structurii poroase în copolimerii de tip "gel" [1,2]. Voluimul total al porilor în stare uscată, ca măsură a densității

porilor, indică o structură mediu afinată, generată cu ușurință de proporții reduse de comonomer bifuncțional și a agregării caracteristice stadiilor finale ale procesului de creștere a lanțurilor macromoleculare, a căror solvatare scade pe măsura consumării monomerilor.

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

Razele medii ale porilor, calculate utilizînd modelul porilor cilindrici, sînt cuprinse între 150 și 235 Å, indicînd probabilități diferite de control difuzional sau prin efecte sterice primare, al reacțiilor polimer-analoge de funcționalizare. Datele prezentate sugerează ca mai probabil, un eventual control sterice decît unul difuziv, chiar pentru rășinile în stare uscată.

Pentru toate rășinile de tip "gel" utilizate, a fost observat fenomenul de histereză a izotermelor de adsorbție-desorbție, indicînd prezența unor cavități de tip "ink-bottle". Un exemplu tipic este prezentat în Figura II.2.

Distribuția diferențială a volumului porilor poate fi calculată din izotermele de adsorbție [61] ca funcție de raza cavitațiilor (raza "gâtului") sau din izotermele de desorbție [11] ca funcție de raza canalelor care le interconectează (raza "gîturilor de gât"). Apreciînd că dimensiunile intrărilor în pori constituie factorul limitativ, în analiza proprietăților texturale ale tuturor rășinilor de tip "gel" utilizate, curbele de distribuție diferențială a razelor porilor au fost determinate prin analiza izotermelor de desorbție a gazului lichid.

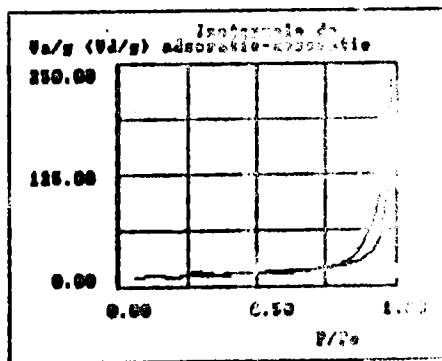


Figura II.2.

Informații suplimentare asupra proprietăților texturale au fost obținute corelînd distribuția volumelor porilor cu volumul cumulativ al acestora sau cu contribuția dimensională proporțională la formarea volumului total al porilor.

Pentru rășina clorometilată A (5% DVB; 15,3% Cl) distribuția diferențială totală este prezentată în Figura II.3 iar distribuția în domeniul de micropori în Figura II.4.

Se constată că rășina A se comportă ca un sistem polidispers, cu maxime de probabilitate în domeniul microporilor (13, 16 și 24 Å) și cu o distribuție largă și relativ omogenă.

porilor tranzitionali și a macroporilor. Curba de distribuție este asimetrică față de valoarea de maxim probabilistic, indicând o contribuție însemnată a porilor mai mari, fapt reflectat și în valoarea de 171 Å a razei medii a porilor.

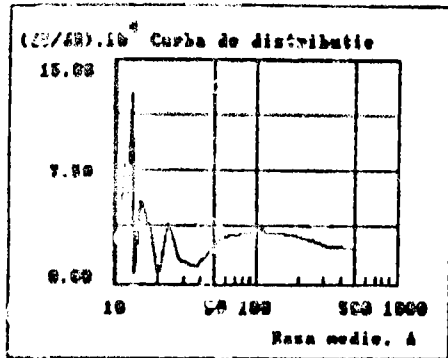


Figura II.3.

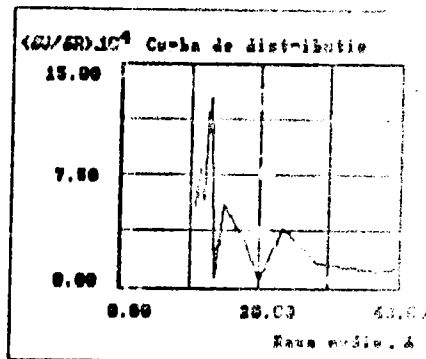


Figura II.4.

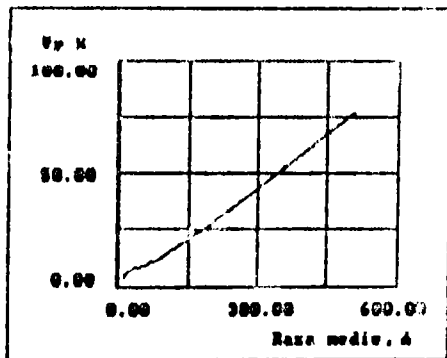


Figura II.5.

Din figura II.5 rezultă că volumul cumulat și contribuția procentuală la volumul total al porilor are o funcție liniară în funcție de raza acestora. Microporii (0-100 Å) contribuie în proporție de cca. 13% la formarea volumului total al porilor, porii tranzitionali (100-300 Å) cu cca. 30% iar macroporii cu cca. 57%.

Datele porozimetrice pentru rășina clorurată B (5% DVB ; 16,64% Cl) prezentate în Tabelul II.7 și II.6-II.8 indică o textură poroasă diferită de a rășinii A.

Curbele de distribuție sînt în acest caz caracteristice unui sistem textural mult mai omogen, cu un maxim de probabilitate a distribuției la 65 Å, deplasat spre limita superioară a domeniului de micropori. Curba de distribuție este ușor asimetrică față de valoarea de maxim probabilistic, fapt confirmat și în valoarea mai ridicată a razei medii a porilor (235 Å).

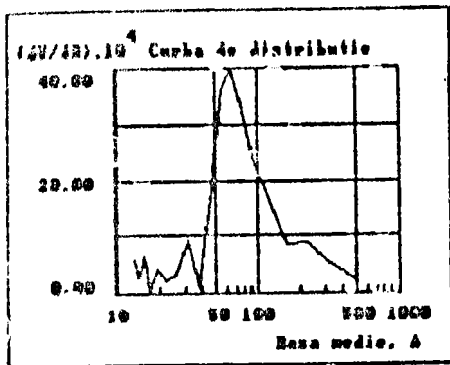


Figura II.6.

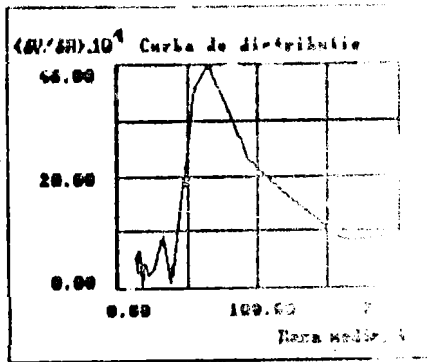


Figura II.7.

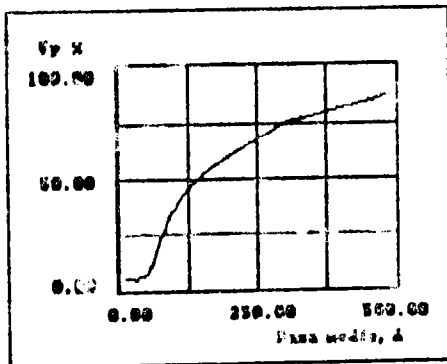


Figura II.8.

Volumul total al porilor este realizat cu o contribuție de cca. 37 % de micropori (din care cca. 30 % de porii cu raze între 50-100 Å), de cca. 38 % de porii tranzitionali și cu o contribuție doar de cca. 25 % a macroporilor. Aproximativ 70 % din volumul total al porilor este realizat de porii cu raze până la valoarea medie de 235 Å, domeniu în care curba de distribuție integrală a volumului porilor crește rapid, după care se pleacă neapăsă după o creștere mai lentă în domeniul macroporilor. Datele prezentate caracterizează copolimerul sursă B, ca un material cu o textură omogenă și mai afinată decât copolimerul A, fapt reflectat de valorile corelate ale volumului total al porilor și razei medii a acestora.

Din datele prezentate în Tab. II.7 și Fig. II.9-11 rezultă că polimerul sursă de tip C (7% DVB ; 8,10% Cl) conține un sistem cu distribuție largă și polidispersă a porilor: în domeniul microporilor se observă câteva maxime de probabilitate între 10 - 50 Å (12,14,18,23 și 35 Å), apoi o distribuție largă de porii tranzitionali, cu un maxim la cca. 100 Å și o nouă repartiție probabilă la cca. 400 Å în domeniul macroporilor.

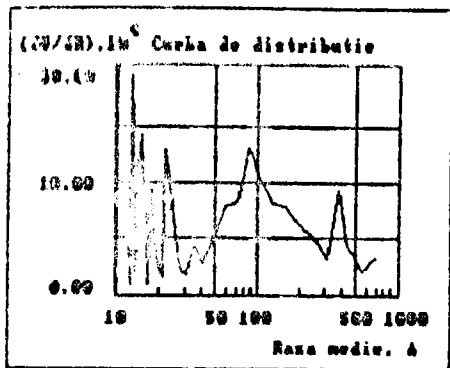


Figura II.9.

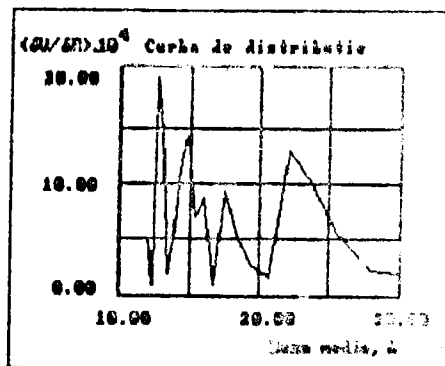


Figura II.10.

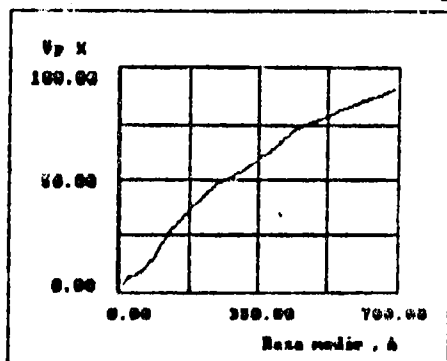


Figura II.11.

Microporii contribuie cu cca. 20 %, porii tranzitionari cu cca. 34 % iar macroporii cu cca. 46 %, la formarea volumului total al porilor. Această repartitie dimensională, cu distribuție predominantă în domeniul 50-300 Å, conduce la un sistem cu o rază medie a porilor de cca. 170 Å. Datorită gradului mai înalt de reticulare, se obține un sistem cu porozitate mult mai ridicată și textură foarte afinată pentru o rășină de tip "gel" în stare uscată, caracteristici reflectate de repartitia procentuală a porilor deplasată spre limita porilor tranzitionari și de volumul porilor și suprafața specifică practic dublate comparativ cu copolimerul sursă A, cu grad de reticulare mai redus.

Conform datelor texturale prezentate în Tab.II.7 și Fig.II.12-II.14, copolimerul clorometilat sursă D (CX 100 - 100 Cl) are proprietăți texturale asemănătoare principalelor copolimerului sursă C, ca urmare a similarității lor. Curbele de distribuție a razei porilor indică un sistem porozitativ dispers, cu repartitia cea mai probabilă localizată la limita micropori-pori tranzitionari la cca. 90 Å și cu maxime la 300 Å în domeniul macroporilor și la 15 Å în domeniul microporilor.

Asimetria curbei de distribuție conduce la un sistem cu o rază medie a porilor de 156 Å și cu un volum al porilor de valoare medie pentru o rășină de tip "gel" în stare uscată. Una din tendințele de creștere asimptotică a curbei de distribuție la raze mici ale porilor, sugerează o structură cu pori tip "ink-bottle" rezultați ca interstiții între noduli sferici mai mult sau mai puțin contopiti. Pentru această zonă un factor de formă conică ar fi fost, probabil, mai corespunzător. Deoarece în această zonă porilor mici ($< 15 \text{ Å}$) este doar de cca. 3 %, eventualele introduse admitând un factor de formă cilindric sînt minime.

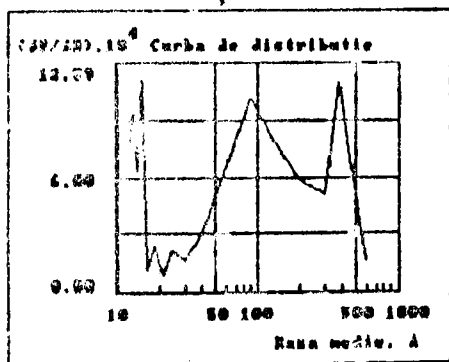


Figura II.12.

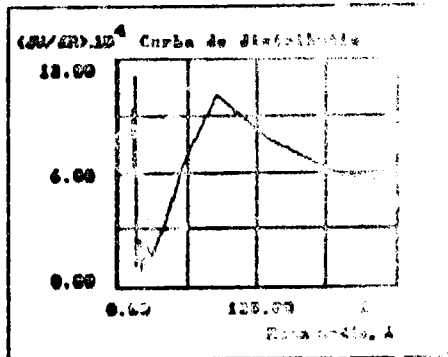


Figura II.13.

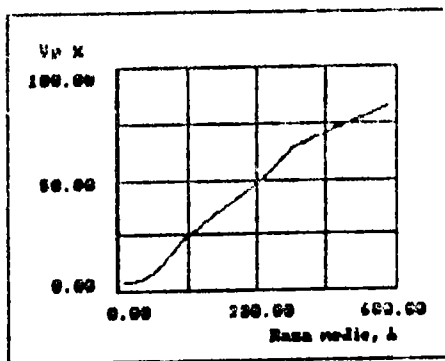


Figura II.14.

Reprezentarea izotermelor de adsorbție sub forma "teturului t" [61] conduce la concluzia că rășinile folosite, nu se comportă ca majoritatea celorlalte materiale utilizate ca suporturi catalitice (oxizi, grafit, cărbune activ), nerespectînd o "curbă t" obișnuită [61]. Neliniaritatea curbelor t, corelată cu ordonata la origine negativă este caracteristică materialelor cu suprafață nepolară (cum ar fi polietilena sau politetrafluoretilena), pe care adsorbabilitatea azotului este moderată. O "curbă t" caracteristică este prezentată în Figura II.15.

Analiza texturii poroase a celor 4 rășini sursă de tip "gel" indică faptul că ele se pretează la utilizarea ca materii prime pentru obținerea de suporturi pentru grefarea catalizatorilor sau reactivilor sau pentru obținerea de polimeri catalizatori. Configurația structurii lor poroase nu prefigurează limitări în desfășurarea reacțiilor polimer-analoge de funcționalizare, cu observația că datele prezentate se referă la proprietățile texturale în starea

umedă. În stare umedă, în solvenții potriviți, se produce rășinarea lanțurilor macromoleculare, având ca rezultat gonflarea rășinilor, cu formarea unei structuri mult mai afinate și densă cu o deschidere mult mai largă a porilor.

Pentru obținerea de suporturi catalitice polimerice, au fost utilizați și copolimeri-sursă S-DVB cu conținut mult ridicat de DVB (20% DVB, copolimer-sursă E și 40% DVB în cazul copolimerului-sursă F). Datorită proporției mult mai ridicate de comonomer bifuncțional, proprietățile acestor materiale polimerice se diferențiază net de cele ale copolimerilor-sursă cloracetilici de tip "gel".

Datorită rezistenței mecanice mai ridicate, isprăvite de conținutul mai ridicat de comonomer bifuncțional, proprietățile texturale ale acestor materiale polimerice au putut fi studiate prin porozimetrie de penetrare cu mercur. Determinările experimentale au fost efectuate în cadrul Combinatului Chimic Victoria, utilizând un porosimetru de tip AG/65 (Carlo Erba).

Principalele proprietăți texturale ale copolimerilor S-DVB utilizați sunt prezentate în Tabelul II.8. Acestea sunt datorită gradului de reticulare mult mai ridicat se obțin cu porozitate mult mai accentuată în comparație cu copolimerii de tip "gel". Astfel suprafețele specifice sînt cuprinse între 70 și cca. 100 mp/gram de polimer, volumul total al porilor între 0,7 și 1 cmc/gram de polimer, iar raza medie a porilor este cuprinsă între 200 și 210 Å. Așa cum era de așteptat, creșterea gradului de reticulare induce o creștere evidentă a porozității, reflectată de valorile mai ridicate ale suprafeței specifice, volumului total al porilor și razei medii a acestora, în cazul copolimerului F comparativ cu copolimerul E.

Curbele de distribuție diferențială a razelor porilor sînt prezentate în Figurile II.16 și II.17 pentru copolimerii S-20% DVB (E) și în Figurile II.18 și II.19 pentru copolimerii S-40% DVB (F).

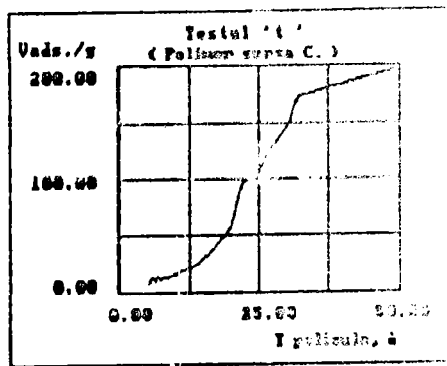


Figura II.15.

Tabelul II.8. Principalele proprietăți texturale ale copolimerilor sursă macroreticulari S - DVB.

Proprietate	Copolimer macroreticular sursă	
	S - 20 % DVB	S - 40 % DVB
Cod copolimer	E	F
Suprafața specifică, S, mp/gram	70,85	96,08
Volumul porilor, Vp, cmc/gram	0,715	1,004
Raza medie a porilor, \bar{r}_p , Å	202	209
Distribuția razei porilor %		
75 - 100 Å	4,61	5,12
100 - 300 Å	59,87	64,85
300 - 600 Å	21,30	23,09
600 - 1000 Å	8,92	8,41
1000 - 5000 Å	5,59	1,71
5000 - 10000 Å	1,07	0,34
10000 - 75000 Å	0,03	0,03

Curbele de distribuție indică faptul că cele două tipuri de materiale polimerice sînt caracterizate de o omogenitate texturală avansată. Avînd în vedere că ponderea microporilor la realizarea volumului total al porilor nu depășește cca.5 %, sistemele pot fi considerate practic monodisperse. În cazul copolimerului sursă E se observă un maxim de distribuție probabilistică la 160-175 Å la limita domeniului pori tranzitionali-macropori și distribuție secundară de probabilitate la limita domeniului de micropori (ca și 105 Å). Curba de distribuție este ușor asimetrică spre domeniul de macropori, justificînd valoarea medie de cca. 202 Å a razei porilor. În cazul copolimerului-sursă F, maximalul de distribuție probabilistică este situat în domeniul de macropori, la cca. 200 Å fiind însoțit de o distribuție secundară de probabilitate la cca. 100 Å, la limita micropori-pori tranzitionali. Asimetria curbei de distribuție spre porii cu dimensiuni mai mici decît valoarea de maxim probabilistic, justifică valoarea medie de cca. 209 Å a razei porilor.

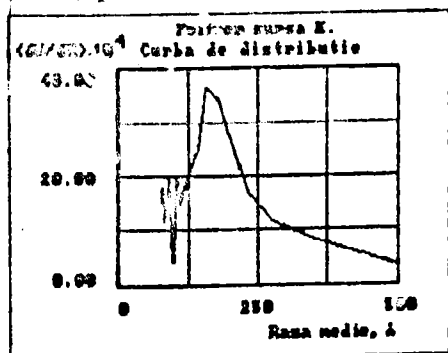


Figura II.16.

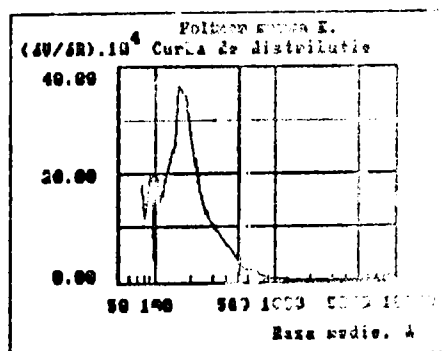


Figura II.17.

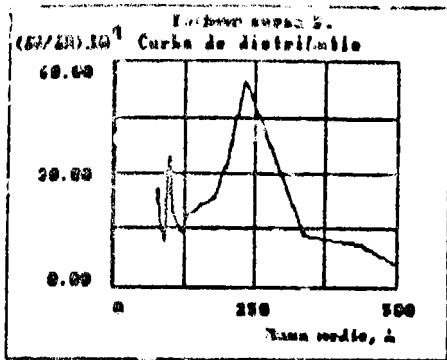


Figura II.18.

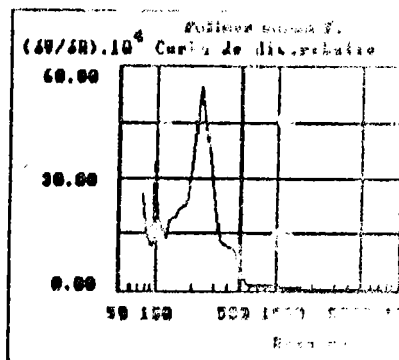


Figura II.19.

Volumul total al porilor este realizat cu contribuție predominantă a porilor tranzitionali și macroporilor (100-600 Å) care au o pondere de cea 81 % în cazul copolimerului sursă E și de cea 89 % în cazul copolimerului sursă F.

Deoarece tendința de creștere asimptotică a curbei diferențiale spre limita inferioară a domeniului de micropori poate sugera fie posibilele distorsiuni ca urmare a unor eventuale gradări ale copolimerului reticulat la presiunile ridicate, care, 1000 atm., fie cu mai mare probabilitate, prezența unor pori de tip "gît de sticlă" ca interstiii între noduli sticlași, raliți sau mai puțin contopii. Cum ponderea totală a microporilor nu depășește 5 % în ambele cazuri, efectele induse de aceștia sînt minime și pot fi neglijate.

Proprietățile texturale ale copolimerilor S-DVB sursă E și F sugerează (deși istoricul preparării lor industriale nu este exact cunoscut fiind produse de proveniență comercială), că metodele de polimerizare utilizate se comportă ca rășinile macroporoase preparate în prezența unor nesolvenți (diluanti) sau eventuale amestecuri diluanți-solvenți în calitate de agenți porogeni. Formarea structurii reticulate este în acest caz mult mai complexă decît în cazul rășinilor macroporoase (preparate în prezența solventilor, ca agenți porogeni), implicînd fenomene micro- și macroscopice [174-177]. Pe parcursul formării rețelei tridimensionale se produce separarea de faze discrete prin precipitarea lanțurilor macromoleculare în creștere tinzînd să se agregeze în mase sticloase înglobînd o rețea largă de pori și canale pline de nesolvent. Aceste concluzii sînt confirmate de aspectul opac, spărsor și mat, a perlelor de copolimer, caracteristic rășinilor macroreticulate. Intrucît produsele sînt suficient reticulate, o rigiditate semnificativă și își păstrează forma și mărimea porilor la eliminarea nesolvenților sau amestecurilor de solvent-nesolvent. Caracteristica lor este o structură poroasă permanent definitivă, cu o suprafață internă bine definită și cu pori

diametre de pînă la cîteva mii de angstromi.

Din datele prezentate rezultă că produsele utilizate pentru prepararea de liganzi macromoleculari, suporturi catalitice, catalizatori polimeri și pentru grefarea de reactivi sau de transfer interfazic, prezintă proprietățile texturale care, impuse de domeniile specifice de aplicare.

II.2. SUPORTURI CATALITICE POLIMERE.

II.2.1. PREPARAREA SI CARACTERIZAREA SUPORTURILOR POLIMERE.

Grupele funcționale pendante ale compuşilor macromoleculari, pot fi angrenate în reacții polimer-analoge de modificare chimică, similare celor ale omologilor monomeri. Datorită reactivității mai scăzute a grupelor funcționale ale compuşilor macromoleculari, pentru realizarea de randamente de funcționalizare core peuzătoare sînt necesare condiții de reacție mai (temperaturi mai ridicate, prelungirea duratei de reacție, și selectarea mediului de reacție optim, care să asigure o tare eficientă a polimerului sau cel puțin a segmentelor macromoleculare de funcționalizat.

Grupele funcționale introduse, apte să complexeze catalizatori omogeni conferă polimerilor funcționalizați, propriile caracteristici de liganzi polimeri.

Deoarece astfel de materiale sînt destinate utilizării în calitate de suporturi polimere pentru heterogenizarea și grefare a catalizatorilor omogeni, este necesară eliminarea completă a agenților de contaminare eventual prezenți în textura polimerului, fie din tehnologia de obținere a acestuia, fie din etapele anterioare de funcționalizare, care ar putea masca, datorită ora sau duce la concluzii false privind activitatea catalizatorilor heterogenizați. Eliminarea contaminanților se realizează prin spălarea polimerilor în soluții apoase de acizi și baze (HCl și NaOH la cca. 60°C, dacă acestea nu afectează gruparea de funcționalizat), cu apă și apoi secvențial cu solvenți organici. Procedeele de spălare utilizate au fost detaliate, în fiecare capitol secțiunea experimentală.

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

Utilizarea polimerilor funcționalizați ca suporturi catalitice a impus determinarea gradelor de funcționalizare și randamentelor de funcționalizare, precum și caracterizarea (pe baza statistică) a repartiției grupărilor funcționale cu rolul ligand, în structura polimerului. În acest scop am elaborat metoda de modelare statistică a unității structurale repetitive a polimerului. Informațiile necesare pentru modelare au fost obținute din date privind copolimerul curcă și după caz, prin:

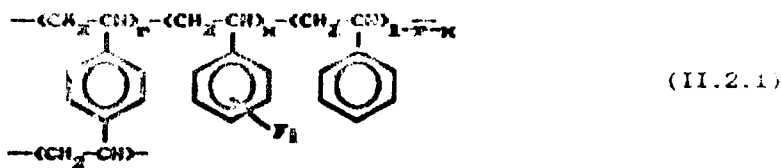
A). Determinarea cantitativă a conținutului procentual dintr-un element chimic caracteristic din gruparea de funcționalizat a polimerului inițial și a conținutului procentual rezidual aceluiași element în polimerul final, modificat chimic prin reacții polimer-analoge de substituție a elementului respectiv.

B). Determinarea conținutului dintr-un element chimic caracteristic din polimerul inițial și a conținutului din același element în polimerul final, dacă reacția de funcționalizare presupune substituția elementului și doar o transformare chimică a grupării funcționale inițiale, implicând o variație de masă.

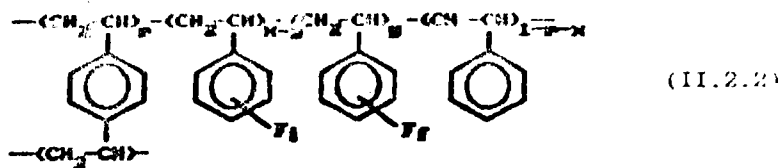
C). Determinarea cantitativă a conținutului procentual dintr-un alt element chimic, aparținând grupării funcționale noi introduse în polimerul final prin reacția polimer-analogă.

D). Determinarea chimică directă a gradului de funcționalizare cu grupări de un anumit tip, al polimerului final.

Admitând o structură statistică a unității repetitive a copolimerului curcă inițial, de tipul :



și următoarea structură statistică a unității structurale repetitive a copolimerului modificat chimic prin funcționalizare (se admite că reacția are loc exclusiv la nivelul grupării funcționale F_1 a polimerului inițial) :



și utilizând notațiile :

- F_1 - gruparea funcțională inițială.
- F_2 - gruparea funcțională introdusă prin modificarea chimică a grupării F_1 .

- r - fracțiunea nominală de unități reticulente.
- x - fracțiunea de unități stirenice funcționale în gruparea inițială F_1 .
- y - fracțiunea de unități stirenice funcționalizate cu gruparea funcțională F_f .
- XX_1 - procentul de element X în polimerul sursă inițial (element X aflat în gruparea funcțională F_1).
- XX_f - procentul de element X în polimerul modificat chimic prin funcționalizare (aflat în gruparea F_1 reziduală sau în grăpările F_1 și F_f).
- XY - procentul de element Y în polimerul modificat chimic prin funcționalizare (aflat în gruparea F_f).
- M_{DVB} - masa moleculară a unității repetitive de tip divinal benzen.
- M_{SF1} - masa moleculară a unității repetitive de tip stiren funcționalizat cu grupări F_1 .
- M_{SFf} - masa moleculară a unității repetitive de tip stiren funcționalizat cu grupări F_f .
- M_S - masa moleculară a unităților repetitive stirenice.
- Mm_1 - masa moleculară medie a unității structurale a copolimerului sursă inițial.
- Mm_f - masa moleculară medie a unității structurale a copolimerului funcționalizat.
- A_X - masa atomică a elementului X.
- A_Y - masa atomică a elementului Y.
- GF_1 - gradul de funcționalizare cu grupări F_1 al copolimerului sursă.
- GF_f - gradul de funcționalizare cu grupări F_f al copolimerului funcționalizat.

Masa moleculară medie a unității structurale a copolimerului funcționalizat, se calculează cu relația :

$$Mm_f = r \cdot M_{DVB} + (x-y) \cdot M_{SF1} + y \cdot M_{SFf} + (1-r-x) \cdot M_S \quad (II.2.4)$$

respectiv :

$$Mm_f = Mm_1 + y \cdot (M_{SFf} - M_{SF1}) \quad (II.2.5)$$

Fracțiunea de unități funcționalizate, masa moleculară a unității structurale, gradul de funcționalizare și randamentul reacției polimer-analoge de funcționalizare se calculează astfel :

Varianța A :

Din procentul rezidual de element X în polimerul modificat chimic prin reacția de funcționalizare :

$$XX_f = \frac{(x-y) \cdot A_X}{Mm_f} \cdot 100 \quad (II.2.6)$$

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

$$y = \frac{100 \cdot x \cdot A_X - XX_f \cdot Mm_1}{100 \cdot A_X + XX_f \cdot (M_{SFf} - M_{SF1})} \quad (II.2.6)$$

In aceste condiții poate fi calculat randamentul de funcționalizare :

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

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

$$GF_f = \frac{y}{M_{Mf}} \quad (\text{moli grupări } F_f/\text{gram copolimer}) \quad (\text{II.2.8})$$

Pentru copolimerii în care gradul de funcționalizare cu grupări F_f se calculează pe baza procentului inițial și rezidua de clor, calculind pe x cu relația (II.1.10) și ținind seama că:

$$\begin{aligned} M_{PVR} &= 130 \\ M_{SF1} &= 152,46 \quad (F_1 = -CH_2Cl) \\ M_S &= 104 \\ \Delta Cl &= 35,46 \end{aligned}$$

relația (II.6) se particularizează în forma :

$$y = \frac{3546 \cdot x - \%Cl_f \cdot M_{M1}}{3546 + \%Cl_f \cdot (M_{SFf} - 152,46)} \quad (\text{II.2.9})$$

respectiv :

$$y = \frac{3546 \cdot x - \%Cl_f \cdot (20r+40,40x+104)}{3546 + \%Cl_f \cdot (M_{SFf} - 152,46)} \quad (\text{II.2.9a})$$

Varianta B :

Dacă nu are loc substituția elementului X din gruparea funcțională F_1 ci doar o transformare chimică a acesteia cu formarea grupării F_f (implicind o variație de masă), prin determinarea experimentală a procentului de element X din polimerul funcționalizat :

$$\%X_f = \frac{x \cdot A_X}{M_{Mf}} * 100 \quad (\text{II.2.10})$$

rezultă fracțiunea de unități funcționalizate cu grupări F_f :

$$y = \frac{(\%X_f - \%X_1) \cdot M_{M1}}{\%X_f \cdot (M_{SFf} - M_{SF1})} = \frac{M_{M1} - M_{M1}}{M_{SFf} - M_{SF1}} \quad (\text{II.2.11})$$

Randamentul de funcționalizare și gradul de funcționalizare cu grupări F_f se calculează cu relațiile (II.2.7) și respectiv (II.2.8).

Varianta C :

Din procentul de element Y din gruparea funcțională F_1 intrând prin reacția polimer-analogă de modificare chimică (n_Y este numărul de atomi din elementul Y în gruparea F_f):

$$\%Y_f = \frac{y \cdot n_Y \cdot A_Y}{M_{Mf}} * 100 \quad (\text{II.2.12})$$

rezultă :

$$y = \frac{XY_f \cdot Mm_1}{100 \cdot n_y \cdot A_y - XY_f \cdot (M_{SFf} - M_{SF1})} \quad (II.2.13)$$

Randamentul și gradul de funcționalizare pot fi calculate relațiile (II.2.7) și respectiv (II.2.8).

Varianta D :

Determinarea directă a gradului de funcționalizare al polimerului modificat chimic, GF_f , prin dozarea chimică a grupărilor F_f în copolimerul funcționalizat :

$$GF_f = \frac{y}{M_{Mf}} \quad (\text{moli grupări } F_f/\text{gram copolimer})$$

permite calculul fracțiunii de unități funcționalizate cu grupe de tip F_f :

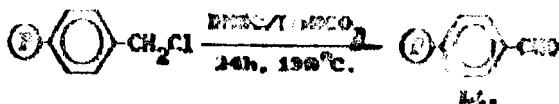
$$y = \frac{GF_f \cdot Mm_1}{1 - GF_f \cdot (M_{SFf} - M_{SF1})} \quad (II.2.14)$$

sau molare a unității structurale și randamentul de funcționalizare, cu relațiile (II.2.4) și respectiv (II.2.7).

Liganzii reprezentativi sub aspectul utilizării în calitate de suporturi catalitice au fost caracterizați în privința proprietăților porozimetrice și de textură. Au fost obținute astfel informații privind modificările proprietăților compuşilor macromoleculari ca urmare a reacțiilor polimer-amid de funcționalizare, informații corelate și cu efectele observate la utilizarea liganzilor, suporturilor sau catalizatorilor pe scară. Astfel de informații au permis studiul corelației dintre proprietățile morfologice și structurale și cele de utilizare a liganzilor polimeri și evidențierea efectelor induse de compuşii macromoleculari.

II.2.1.1. LIGANZI MACROMOLECULARI FUNCȚIONALIZAȚI CU GRUPARI ALDEHIDICE.

Halogenurile de alchil primare, monomere pot fi oxidate (în general cu randamente ridicate) cu dimetilsulfoxid [178], cu formarea de aldehide. Procedeu a fost extins și la formilarea polimerilor și copolimerilor stirenici clorometilați [179,115]. Cercetările efectuate am utilizat un procedeu de funcționalizare modificat, derivat din metoda propusă de Fréchet și Schueren [115] pentru formilarea copolimerilor clorometilați S-2XDVB. Studiile preliminare au impus concluzia că în cazul copolimerilor cu grade de reticulare mai avansate (5% și respectiv 7% DVB) este necesară prelungirea duratei de reacție, la 24 de ore la 150°C:



(11.9)

Evoluția reacției a fost urmărită prin spectroscopia IR observându-se scăderea în timp a intensității benzilor caracteristice grupărilor oclorometil: ν CH_2Cl la 1260 cm^{-1} și δ CH_2Cl la 1430 cm^{-1} , simultan cu apariția benzilor caracteristice aldehidilor aromatici: ν C=O la 1690 cm^{-1} și armonica a doua a vibrației de deformare δ CH din $-\text{CHO}$: $2 \times \delta$ CH la 2725 cm^{-1} , precum și banda de rezonanță Fermi ν CH la 2820 cm^{-1} . Spectrele IR confirmă claritatea identității produselor de reacție. Benzile de absorbție IR ale copolimerilor formilați sînt prezentate în Tab.II.9.

Tabelul II.9. Principalele benzi din spectrele IR ale copolimerilor S-DVB formilați:

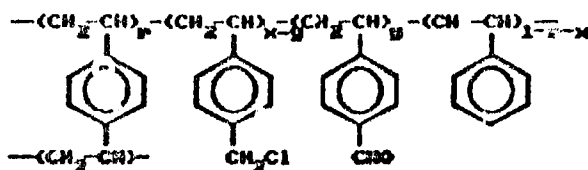
(P)- $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$

Gruparea	Banda cm^{-1}	Intensit.	Atribuire	Observații
(Ar)-C=O	1690 2725 2820	i s fs	ν C=O $2 \times \delta$ CH ν CH	Armonica a doua δ CH Rezonanță Fermi
$-\text{CH}_2\text{Cl}$	1260	fs	ν CH_2Cl	Linie la S-5DVB E slab la S-7DVB
$-\text{CH}_2-$	2920 2850 1450 720	i m m s	ν CH_2 ν CH_2 δ CH_2 ν CH_2	Suprapusă cu ν CH arom. Acoperită de ν CH arom.
$-\text{CH}<$	1360	s	δ CH	
Sistem aromatic	3000-3100 1000-1300	i, m, s m, s	ν CH δ CH	3 benzi: 3030, 3060, 3080 Sistem de benzi de la propunere pt. analiza - p-disubstituite (unit. formilate) - m- și p-disubstituite (unități de DVB) - monosubstituite (unit. stirenice)
	1600 1500 1506 1496 820 755 695 533	i m, s m l m, l m l m, l	Sk Sk Pr Pr Sk= ν C=C C_6H_4 CH= ν C_6H_4 CH= ν C_6H_4 Sk= ν C=C C_6H_4	Nucleu p-disubstituit 5H adiacenți. Nucleu monosubstituit (atit. Banda largă de cuprindere nere pt. unități monosubst. și disubstituite
Alte benzi	3300-3600	l	ν OH	Urme de apă din pastila de KBr

În cazul copolimerilor S-5%DVB formilați, banda întregă ν CH_2Cl este absentă, indicînd un randament practic total al reacției de funcționalizare. La copolimerii formilați S-7%DVB, banda se observă ca un umăr slab la 1260 cm^{-1} , indicînd și în acest caz un grad de funcționalizare foarte avansat.

Determinarea conținutului reziduel de clor în copolimerii formilați, a permis calcularea randamentelor și gradelor de funcționalizare, prin metodele detaliate în secțiunea II.2.1 și

modelarea statistică a unității repetitive a copolimerului în forma:



Rezultatele obținute în caracterizarea liganzilor polimeri formulați sînt prezentate în Tabelul II.10.

Tabelul II.10. Caracterizarea copolimerilor S-DVB formulați: $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{---CHO})$ (II)

Cod * copol. funct.	% Clor inițial final	y	x-y	η_F (%)	Mn (gr.)	Grad de funcționalizare, în mol/100 -CHO - CH ₂ Cl
LI.A	15,30 0,36	0,563	0,009	98,5	121,57	4,65 9,07
LI.B	16,64 0,30	0,633	0,007	98,9	123,35	5,13 9,05
LI.C	8,10 0,30	0,255	0,016	94,1	113,76	2,25 9,14
LI.D	9,65 0,92	0,302	0,030	91,0	115,72	2,61 9,35

* Caracteristicile de detaliu ale copolimerilor clorometilați sînt prezentate în Tab.II.6 (pag.45) și Tab.II.7 (pag.47).

În cazul copolimerilor clorometilați S-5% DVB, reacția de funcționalizare este practic completă, randamentul η_F fiind de cea. 99 %. În cazul copolimerilor S-7% DVB, reacția de funcționalizare, deși foarte ridicată pentru o reacție de acest tip, este puțin analogă, sînt ceva mai scăzute, foarte probabil datorită unei mai reduse a copolimerilor de acest tip în mediul de reacție, urmare a gradului mai ridicat de reticulare. Rezultatele obținute sînt în perfectă concordanță cu datele calitative obținute prin spectroscopie în IR.

Randamentele de funcționalizare obținute sînt în bună concordanță cu proprietățile texturale ale copolimerilor precum și sori (Tab.II.7, pag.47), chiar dacă acestea au fost determinate în stare uscată. Datele de textură indică o mai mare probabilitate a unor posibile restricții de ordin steric în cazul copolimerului S-7%DVB (tip D), cu o rază medie a porilor de cea.156 Å, comparativ cu razele medii de 171, 235 și 170 de Å în cazul copolimerilor A, B și respectiv C.

Diferențierile mici în randamentele de funcționalizare ale copolimerilor S-5%DVB indică faptul că probabilitățile de funcționării de ordin steric, determinate de proprietățile texturale, sînt foarte reduse în stare uscată, fiind datorită puterii mari de penetrare a dimetilulfoxidului [116,37], copolimerii sînt extensiv funcționalizați avînd o textură puternic afinată.

Gradele de funcționalizare pot fi variate în funcție de condițiile de reacție, conform de necesitățile impuse de aplicația dată, prin controlul gradului inițial de clorometilare al rășinilor uscate.

II.2.1.2. LIGANZI MACROMOLECULARI FUNCTIONALIZATI CU GRUPARI NITRIL .

Compușii macromoleculari funcționalizați cu grupări pendante nitrilice de tip benzilic sau benzoic constituie o clasă de polimeri cu aplicații previzibile atât în calitate de ligand polimeri (prin gruparea nitril ce constituie un ligand elastic, complecții metalelor tranzitionale cu activitate catalitică [199,235-237]), cit și de intermediari în obținerea altor tipuri de polimeri funcționalizați, prin modificarea chimică ulterioară a grupărilor pendante nitril.

Peu acest motiv am investigat posibilitatea de a obține nitrili polimeri, pornind de la copolimeri sursă clorometilati sau formilați.

II.2.1.2.1. FUNCTIONALIZAREA CU GRUPARI CIANOMETIL A COPOLIMERILOR CLOROMETILATI.

Halogenurile primare de alchil, benzil sau alil pot fi cianurate cu randamente ridicate, prin substituția nucleofilă halogenului sub acțiunea ionului de cianură nucleofil [189]. În cazul omologilor monomeri este recomandată conducerea reacției în dimetilsulfoxid [222,223].

Procedeu a fost extins și la cianurarea copolimerilor clorometilati de tip Merrifield, cu grad de reticulare redus și conținut scăzut de clor (2% DVB; 5% Cl), de Beck și colaboratorii [224,225] și a copolimerilor clorometilati macroreticulari superporoși (20% DVB, suprafață specifică 120 mp/gram) și conținut ridicat de clor (10,7%) de Kraus și Tomamura [226].

Pentru cianurarea copolimerilor clorometilati sursă de tip "gel" (5% și respectiv 7% DVB) am utilizat un procedeu modificat [181,182], derivat din date de literatură [224-226], constând din reacția polimerilor sursă în dimetilsulfoxid, cu exces de NaCN (raport molar 10:1, calculat față de conținutul inițial halogen al rășinii) :

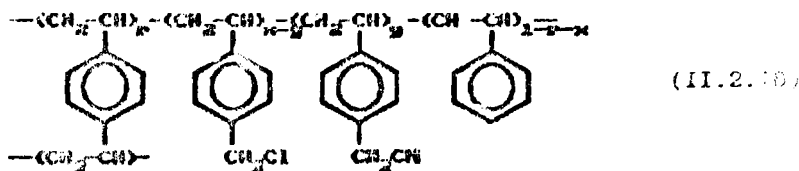


Avansarea reacției s-a urmărit prin spectroscopie IR, punându-se în evidență scăderea în timp a intensității benzinelor grupărilor clorometil: $\nu\text{CH}_2\text{Cl}$ la 1260 cm^{-1} și $\delta\text{CH}_2\text{Cl}$ la 1430 cm^{-1} . Înaintea cu apariția benzii de vibrație de valență a grupării nitril : $\nu\text{C}\equiv\text{N}$, 2250 cm^{-1} , de intensitate medie, net evidențiată într-un domeniu spectral liber.

Spectrele IR confirmă cu claritate identitatea produselor de reacție. Deși ionul cianură este un nucleofil ambident și ar putea conduce și la formarea de izonitrili, absența benzii

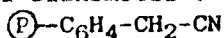
caracteristică, intensă ν_{N-C} , de la 2135-2145 cm^{-1} indică faptul că în condițiile date, reacția secundară este tătă. Benzile caracteristice de absorbție ale grupării clor se sesizează ca benzi de intensitate foarte slabă, indicând grad de funcționalizare avansat.

Pe baza conținutului rezidual de clor în polimerii modificați chimic și a caracteristicilor copolimerilor clorometați sursă (Tabelul II.6, pag.45), au fost calculate gradul de randament de funcționalizare, prin procedeul dezvoltat în secțiunea II.2.1. Aceste date au permis modelarea statistică a unității structurale repetitive a copolimerului în forma (II.2.18) :



Rezultatele obținute în caracterizarea nitrililor polimerici (L2) sînt prezentate în Tabelul II.11. :

Tabelul II.11. Caracterizarea copolimerilor funcționalizați cu grupări cianometil :



Cod * copol. func. tion.	% Clor inital final	y	x-y	η_f (X)	η_{sp} (gr.)	Grad de Funcționalizare, în condiții de ---(CH ₂ ---CH)---
L2.A	15,39 2,13	0,497	0,077	86,6	128,43	3,87 0,59
L2.B	16,64 2,20	0,558	0,031	87,3	131,01	4,26 0,61
L2.C	8,19 1,18	0,234	0,030	86,2	116,70	2,01 0,32
L2.D	9,65 1,38	0,285	0,046	88,0	119,20	2,79 0,39

* Caracteristicile copolimerilor clorometilați sursa conform Tab.II.6 (pag.45) și Tab.II.7 (pag.47).

Dupa cum rezultă din datele prezentate, randamentele de funcționalizare cu grupări cianometil, a polimerilor clorometilați de tip "gel" sînt avansate și destul de omogene. Rezultatele obținute prin varianta de funcționalizare propusă sînt mai bune decît cele obținute în literatură pentru rășini de tip Mercurilac (83,7% [225]) și respectiv pentru rășini macroporoase, macroreticulare (83,2% [226]). Randamentele de funcționalizare sînt practic independente de textura polimerului sursă, foarte probabil datorită puterii mari de gonflare a dimetilsulfoxidului (119,9%) utilizat ca mediu de reacție, ceea ce contribuie la minimalizarea condiționărilor de ordin difuziv sau prin efecte de excludere sterică, în seria de copolimeri de tip "gel" utilizați.

Metoda permite creșterea numărului de atomi de carbon din puntea de grefare și implicit a flexibilității și mobilității structurale a acestora, proprietăți de dorit într-o gamă largă de

aplicații. Procedul de cianometilare utilizat a permis obținerea cu randamente ridicate (pentru cazul reacțiilor polimer-analog) a unor liganzi polimeri cu grade de funcționalizare avansate, asigurând o concentrație ridicată de centre de ancorare, unitatea de masă de suport. Produsele obținute constituie o clasă de intermediari de mare utilitate în obținerea altor tipuri de polimeri funcționaliizați prin modificarea chimică ulterioară a grupărilor cianometil.

II.2.1.2.2. FUNCȚIONALIZAREA CU GRUPARI NITRIL COPOLIMERILOR FORMILATI.

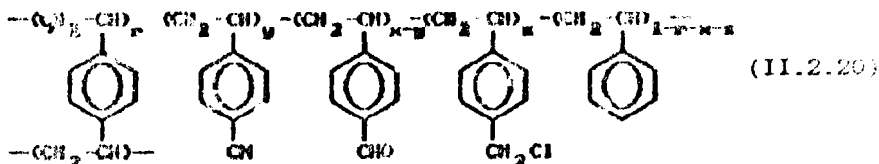
Aldehidele pot fi convertite în nitrili, într-o etapă, prin refluxare cu clorhidrat de hidroxilamină și clorhidric concentrat [227] sau formiat de sodiu în acid formic [228] sau acetat de sodiu în acid acetic [228]. Reacția este o aditie-eliminare, trecând probabil printr-un intermediar de tip oxim care în condițiile date de reacție nu poate fi izolat.

Având în vedere utilitatea polimerilor funcționaliizați cu grupari nitril în calitate de liganzi macromoleculari și intermediari pentru obținerea altor tipuri de polimeri funcționaliizați și a faptului că am reușit obținerea de oxime polimerice (vezi sect. II.2.1.3.1.4), am investigat posibilitatea de funcționalizare [182] a copolimerilor curenți formați, prin



Avansarea reacției s-a urmărit prin spectroscopia IR, punându-se în evidență scăderea în timp a intensității benzilor caracteristice grupării aldehidice: ν HC=O aromatic la 1680 cm^{-1} și a armonicii a doua a vibrației de deformare, 2×8 CH, la 2900 cm^{-1} (Tab. II.9), simultan cu creșterea intensității benzilor de vibrație de valență a grupării nitril aromatice, ν -C=N, la 2200 cm^{-1} . Benzile, net evidențiate în domeniul spectral liber, permit identificarea fără dubii a produsului de reacție, ca fiind nitrilul polimer L3. Spectrele IR ale produsilor de reacție sunt esențial modificate față de cele ale copolimerilor formați curenți (Tab. II.9), benzile matricii polimerice păstrându-și în mare măsură poziția și intensitatea. În spectre se evidențiază benzi reziduale ale grupării aldehidice, ca benzi de intensitate puternic atenuată, indicație a faptului că reacția polimer-analogă denotă foarte avansată, nu este totală. Spectrul IR confirmă utilitatea produsului de reacție, indicând că reacția decurge curat, fără reacții secundare interferente, fapt evidențiat de absența benzilor de absorbție caracteristice unor eventuale grupe pendante de tip oximă.

Pe baza acestor informații a fost modelată statistic unitatea structurală repetitivă a copolimerului funcționalizat în forma :



Gradul de funcționalizare și randamentul reacției polimer-analoge de modificare chimică au fost calculate prin procedeul dezvoltat în secțiunea II.2.1, pe baza determinării conținutului procentual de azot (Kjeldahl) în polimer și a caracteristicilor copolimerului formulat sursă (II.2.10 și Tab. II.10 pag.62). Rezultatele obținute sînt prezentate în Tabelul II.12.

Tabelul II.12. Caracterizarea copolimerilor :



Cod copolimer funcționalizat.	N (%)	y	x-y	η_f (%)	M _n (gr.)	Grad de funcționalizare în molii/gram		
						-CN	-CHO	-CH ₂ Cl
L3.A	5,20	0,453	0,112	80,2	120,21	3,77	0,93	0,00
L3.B	6,08	0,520	0,106	83,2	121,77	4,32	0,67	0,00
L3.C	2,77	0,224	0,032	87,5	113,99	1,98	0,28	0,14
L3.D	3,13	0,257	0,045	85,2	114,95	2,24	0,39	0,00

Se constată că randamentele de funcționalizare sînt influențate de natura și caracteristicile texturale ale ligandilor polimeri, fiind mai mari la copolimerii cu suprafață specifică totală (internă și externă), volum total al porilor și masa lor a acestora, mai mari. Explicația ar putea consta în faptul că condițiile de reacție date, gonflarea copolimerului sursă în medie, cu toată creșterea de polaritate generată de funcționalizarea inițială prin formilare.

Randamentele de funcționalizare sînt mai mari în cazul copolimerilor cu grade inițiale de formilare mai reduse, foarte probabil datorită repartiției grupărilor de funcționalizat porii, în funcție de dimensiunile acestora. După cum a reieșit din caracterizarea copolimerilor sursă (Tab.II.10, pag.62), randamentele de formilare sînt sensibil mai mici în cazul celilor S-7ADVB, la care s-a apreciat că au fost modificate grupările clorometil din macropori și porii tranzitorii. Aceste condiții și randamentele de clorurare ale copolimerilor S-7ADVB formulați sînt mai mari, deși gradul de gonflare a acestora este ceva mai scăzut, ca urmare a proporției mai ridicate de comonomer bifuncțional și a extensiei mai mari a rețelei reticulare, tridimensionale.

Prin metoda de funcționalizare perfectată se realizează introducerea grupării pendante nitril, cu rol de ligand, la 50 % din nucleele aromatice ale rășinilor S-5%DVB și la cea. 25% din nucleele în cazul rășinilor S-7%DVB. Au fost obținuți astfel liganzi macromoleculari care asigură fie o concentrație ridicată de centre de ancorare pe unitatea de masă de suport (L3.A, L3.B), fie o mai mare "dilutie" sau "izolare" a centrelor preferate (L3.C și L3.D). Cum și proprietățile texturale ale polimerilor suport sînt diferite și cum aceste proprietăți pot induce efecte de selectivitate rezultă că din seria de liganzi preparați, pot fi aleși cei cu proprietățile optime, solicitate în aplicația studiată.

Possibilitatea de a angrena grupările nitril în reacții polimer-analoge de modificare chimică ulterioară, conferă acestor tip de polimeri funcționaliți, caracteristici de intermediar în obținerea altor clase de polimeri cu aplicații în cataliză.

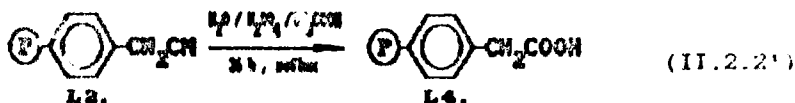
II.2.1.3. LIGANZI MACROMOLECULARI FUNCȚIONALIZAȚI CU GRUPARI CARBOXIL.

Grupările carboxil fac parte din categoria liganzilor clasici utilizați în cataliza omogenă prin complexul și stadiile tranzitionale [183,235-237]. Din acest motiv, copolimerii stirenici funcționaliți cu grupări carboxil de tip benzilic aromatic prezintă interes atît în calitate de liganzi polimerici cît și de intermediari pentru obținerea altor categorii de suporturi polimere, prin modificarea chimică ulterioară a grupărilor carboxil pendante.

Conform datelor de literatură, au fost obținuți polimeri de tip "popcorn" carboxilați, prin reacții de acilare a tipului Crafts, cu clorură de difenilcarbamil în nitrobenzen, urmată de hidroliza amidel formate intermediar, cu acid sulfuric și acid acetic glacial [41,42] sau cu clorură de acetyl în dinitrobenzen urmată de oxidarea intermediarului acilat, cu brom și hidroxid potasic [43]. Grădile de funcționalizare obținute prin cele două variante sînt însă reduse : 0,33 mmoli/gram și respectiv 0,27 mmoli de grupări -COOH/gram.

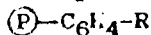
Este menționată de asemenea carboxilarea copolimerilor S-2%DVB formilați, prin oxidare cu permanganat de potasiu în acid acetic glacial [226], fără a se preciza gradul de funcționalizare.

Intrucît în cazul analogilor monomeri prepararea acizilor carboxilici prin hidroliza nitrililor este una din cele mai bune metode preparative [188], am investigat reacția poli-stiren analogă [181,182] de hidroliză a nitrililor polimeri preparați. În vederea obținerii unor liganzi polimeri cu grade de funcționalizare avansate, am preferat această metodă preparativă, din cauza și de faptul că nitrilii au fost obținuți cu randamente ridicate :



Evoluția reacției a fost urmărită prin spectroscopia IR, punându-se în evidență scăderea intensității benzilor de vibrație ale grupărilor nitril benzilice ($\nu \text{C}\equiv\text{N}$, 2260 cm^{-1}) și cianice ($\nu \text{C}\equiv\text{N}$, 2225 cm^{-1}) și apariția benzii de absorbție foarte intensă a carbonilului carboxilic, $\nu \text{C}=\text{O}$, la 1685 cm^{-1} în cazul liganzilor L4 și la 1680 cm^{-1} în cazul liganzilor de tip L5. Benzile de la cca. 3000 cm^{-1} (umăr) și respectiv 2660 cm^{-1} pot fi atribuite νOH asociat. Spectrele IR confirmă fără dubii identitatea produselor de reacție. Principalele benzi de absorbție ale grupărilor funcționale pendante sînt prezentate în Tabelul II.13.

Tabelul II.13. Benzi de absorbție în IR, ale grupărilor pendante carboxil în copolimerii funcționalizați L4 și L5.

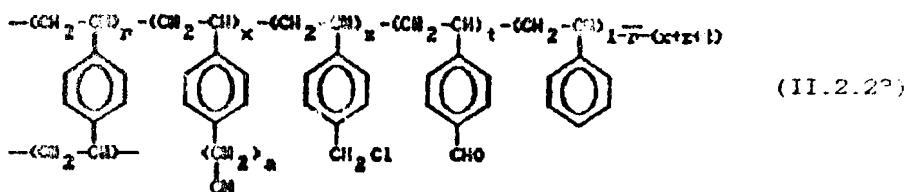


Copolimer funcționalizat	Banda cm^{-1}	Intensitate	Atribuire	Observații
L4. $\text{R} = \text{CH}_2\text{COOH}$	1685 1415 1288 926	1 m-s m m	$\nu \text{C}=\text{O}$ $\nu \text{C}-\text{O} + \delta\text{OH}$ $\nu \text{C}-\text{O} + \delta\text{OH}$ νOH	Benzi de cuplare în dimeri
L5. $\text{R} = \text{COOH}$	1680 1407 1280 933	1 m-s m m	$\nu \text{C}=\text{O}$ $\nu \text{C}-\text{O} + \delta\text{OH}$ $\nu \text{C}-\text{O} + \delta\text{OH}$ νOH	Benzi de cuplare în dimeri

Spectrele IR sugerează asocierea prin legături de hidrogen a grupărilor carboxil pendante, atât prin poziția benzii de vibrație de valență, $\nu \text{C}=\text{O}$, cât și prin prezența benzii caracteristice de cuplare a deformăției în plan, δOH , cu vibrația de valență, $\nu \text{C}-\text{O}$. Asocierea prin legături de hidrogen este foarte explicabilă, avînd în vedere proprietățile texturale rășinilor de tip "gel", care în stare uscată sînt puternic compactate, microporoase, facilitînd dimerizarea (foarte probantă interatenară) a grupărilor carboxil. Aceste date justifică apariția porozității rășinilor de tip "gel", ca fiind temporară și generată doar prin gonflare sau solvatare în mediul de reacție.

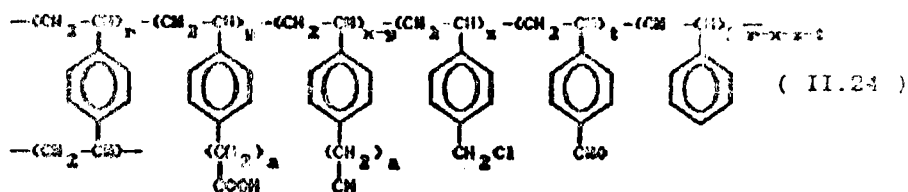
În spectrele IR ale copolimerilor funcționalizați sînt prezente benzi caracteristice amidelor primare, indicînd a faptului că în condițiile date, reacția nu se oprește în cea intermediară de hidroliză.

Atribuind copolimerilor cianurați sursă, c structura statistică de tip (II.2.23) :



in care : $a = 1$ și $t = 0$ pentru copolimerii sursă L2.
 $a = 0$ pentru copolimerii sursă L3

unitatea structurală repetitivă a copolimerilor sursă L4 și L5, care au grupări pendante carboxil, L4 și L5, poate fi modelată în forma (II.2.24) :



Gradul de funcționalizare al liganzilor polimerici și L5 au fost determinate analitic prin titrarea acido-bazică grupărilor carboxil pendante.

Corelând notațiile din structura (II.2.23) referitoare la copolimerii cianurați sursă L2 (structura și Tabelul II.11, pag.64) și L3 (structura II.2.20 și II.12, pag.66) a fost calculată fracțiunea de unități cianurate și randamentul de funcționalizare, prin procedeele dezvoltate în secțiunea II.2.1 (varianta D). Relațiile se particularizează în forma :

$$y = \frac{GF_f \cdot M_{m1}}{1 - GF_f \cdot [M(\text{CH}_2)_a\text{COOH} - M(\text{CH}_2)_a\text{CN}]} \quad (\text{II.2.25})$$

$$\eta_f = \frac{y}{x} \cdot 100$$

unde :

- x - fracțiunea de unități stirenice funcționalizate cu grupări nitril în copolimerii sursă II și III.
- y - fracțiunea de unități funcționalizate cu grupări carboxil, din copolimerii L4 și L5.
- GF_f - gradul de funcționalizare cu grupări carboxil (determinat analitic) în copolimerii L4 și L5.
- $M(\text{CH}_2)_a\text{COOH}$ - masa grupării pendante introduse prin funcționalizare în copolimerii L4 și L5.
- $M(\text{CH}_2)_a\text{CN}$ - masa grupării pendante modificată chimic prin reacția polimer analogă.
- M_{m1} - masa moleculară medie a unității repetitive în copolimerii sursă L2 și L3.

Tabelul II.14. Caracteristici ale copolimerilor carboxilați.

Cod copolimer sursa modif.		y	x-y	η_y (%)	M_n (gr.)	Grad de funcționalizare, în masă/gram de copolimer -COOH -CN -CH ₂ Cl -C ₆ H ₅			
L2.A	L4.A	0,477	0,021	95,9	137,49	3,47	0,15	0,56	-
L2.B	L4.B	0,544	0,014	97,5	141,35	3,85	0,10	0,53	-
L2.C	L4.C	0,231	0,004	98,4	121,16	1,90	0,03	0,31	-
L2.D	L4.D	0,275	0,011	96,3	124,42	2,21	0,09	0,37	-
L3.A	L5.A	0,438	0,015	96,7	128,54	3,41	0,12	0,07	0,37
L3.B	L5.B	0,517	0,010	98,2	131,58	3,93	0,07	0,05	0,31
L3.C	L5.C	0,221	0,003	98,5	117,28	1,88	0,03	0,15	0,37
L3.D	L5.D	0,249	0,008	97,0	119,68	2,08	0,06	0,03	0,37

Rendementele reacției polimer-analoge de hidroliză a grupărilor ultrali la funcțiuni pendante carboxil sînt foarte ridicate, practic totale, indicînd viabilitatea metodei propusă. Chiar în condițiile în care randamentele de funcționalizare sînt foarte avansate se constată dependența acestora de proprietățile texturale ale copolimerilor sursă. Se obțin randamente de funcționalizare mai ridicate în cazul copolimerilor cu textura mai afiată : suprafața totală (internă și externă) mai mare și distribuția dimensională a porilor deplasată în limita porilor tranzitionali - macropori.

Metoda de funcționalizare propusă permite obținerea de randamente foarte bune, a unor copolimeri carboxilați de tip L4 și L5 cu aplicabilitate în calitate de liganzi polimeri, intermediari pentru obținerea altor tipuri de polimeri funcționalizați, chiar de achițători de ioni, suporturi polimerice pentru aplicații chimice reactive, agenți de transfer interfazic, etc.

Intrucît proprietățile texturale și gradele de funcționalizare cu grupări carboxil sînt diferite, copolimerii de tip L4 și L5, asigură proprietățile de utilizare necesare, impuse de aplicația studiată.

II.2.1.4. LIGANZI MACROMOLECULARI FUNCȚIONALIZAȚI CU GRUPARI AMINICE.

Este de așteptat ca anumiți factori de influență bine definiți în cazul catalizei omogene prin complexul ai metalelor tranzitionale, să-și păstreze importanța principală și practic și în cazul omologilor ancoreați pe suporturi catalitice polimerice. Procesele de cel mai mare interes industrial, hidrogenările și hidroformilările, presupun utilizarea complexilor unor metale tranzitionale cu valență mică din grupa a VIII-a. Valența scăzută

ante necesară pentru realizarea densității electronice optime în complex în vederea interacțiunii cu hidrogenul și/sau azotul din de carbon. Mecanismele de reacție obișnuite [183,235] implică, într-o etapă inițială, aditia oxidativă a moleculei de substrat, metalul tranzitional trebuind să fie apt să-și măsoare starea termala de oxidare. Liganzii din complex trebuie astfel să faciliteze încât să faciliteze aditia oxidativă precum și eliminarea reducativă a produsilor, într-o etapă ulterioară a mecanismului de reacție, în vederea readucerii ionului metalic în starea inițială de oxidare și a închiderii ciclului catalitic. Liganzii fosfinici răspund în mod ideal unor astfel de cerințe : sînt liganzi tari, nu au tendința de a disocia extensiv și din această motiv au o citate ridicată de a stabili ioni metalelor tranzitionale și de a împiedica reducerea lor excesivă, pînă la metal. Din acest motiv ei se utilizează extensiv atît în cataliza omogenă cit și în cataliza în "fază hibridă", prin complecși ancorați pe matrițe polimerice cu rol de suport catalitic, așa cum rezultă din datele de literatură prezentate în secțiunea introductivă. Principiile generale de operare a unor astfel de catalizatori sînt în general valabile și în cazul omologilor grefați pe suprafața cu unele particularități în funcție de ligandul mare.

Principalul dezavantaj al liganzilor fosfinici este constituie tendința lor accentuată de oxidare în aer [183,235].

În cercetările efectuate în scopul obținerii de catalizatori polimeri pentru ancorarea de specii chimice cu activitate catalitică, am pornit de la ideea că selectarea ligandului pentru obținerea unui catalizator ancorat pe un suport polimer, ar putea să nu implice în mod necesar alegerea acelor tipuri de liganzi care asigură o comportare optimă în cazul catalizatorilor omogeni. Astfel, catalizatorii omogeni se aleg liganzi cu tendință redusă de disociere pentru a preveni reducerea ionului metalic pînă la metal. În cazul liganzilor din structura unei matrițe polimerice, disocierea este în mod cert limitată datorită restricțiilor de ordin sterice și de mobilitate și a microînvecinării specii metalice în cadrul structurii polimerice, efecte ce conduc la creșterea stabilității ligandului polimer. Stabilitatea este și mai accentuată în cazul polimerilor reticulați, cu structură tridimensională și rigiditate structurală avansată. Ar fi astfel posibilă utilizarea potențialului unor liganzi ineficienți în cataliza omogenă pentru obținerea de liganzi polimeri fără omologi omogeni. Astfel, liganzi sînt aminele, cu aplicabilitate limitată în cataliza omogenă, datorită labilității pronunțate.

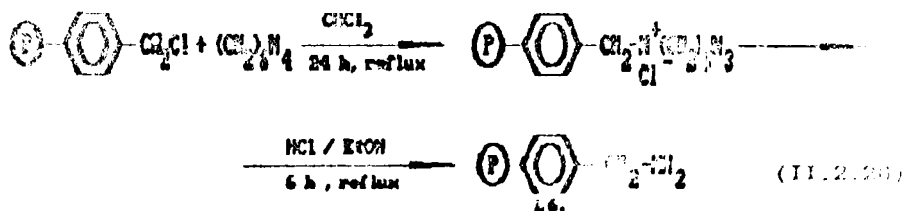
Funcționalizarea polimerilor cu grupări aminice conduce la creșterea stabilității ligandului și permite obținerea de noi clase de liganzi polimeri apti să coordoneze specii chimice cu activitate catalitică. Dacă capacitatea lor de a stabili un complex de oxidare inferioră este mai mică decît cea a fosfinicilor, liganzii funcționalizați cu grupări aminice prezintă comparativ

cu cei fosfinici, avantajul de mare importanță industrială, de nu fi afectați de oxidare. În plus astfel de polimeri sînt intermediari de mare utilitate în obținerea polimerilor funcționali-zați cu alte tipuri de grupări funcționale, prin modificarea chimică ulterioară a grupărilor aminice, fapt dovedit prin ex-perimentele proprii (vezi Sect. II.2.1.6.2). În cercetările efectuate am studiat reacțiile polimer-analoge de introducere în structura copolimerilor S-DVB a grupărilor pendante aminometil-, aminoetil- și N-β-aminoetil-aminometil-.

II.2.1.4.1. FUNCTIONALIZAREA COPOLIMERILOR S-DVB CU GRUPARI AMINOMETIL.

În literatura de specialitate [224] este menționată funcționalizarea cu grupări aminometil-, a unor rășini de tip Merrifield cu grad de reticulare și de clorometilare redus, și sînt disponibile date privind procedeele de sinteză de date în. Sînt fost utilizate [224] metodele clasice de conversie a halogenuril-lor de benzil în amine : prin alchilarea amoniacului, reacție cu urotropină sau prin sinteză Gabriel cu ftalimidă de potasiu.

Pentru funcționalizarea copolimerilor S-DVB de tip pol-imer cu grupări aminometil am utilizat [180] o variantă a sintezei Delepine, constînd din reacția halogenurilor de alchil cu hexa-metilentetramină, urmată de clivarea sării formate, prin hidro-liză cu HCl etanolic și formarea aminei primare. Metoda dă rezul-tate foarte bune în cazul halogenurilor de benzil [180] care sînt analogici omogeni ai copolimerilor stirenici clorometilați :



Evoluția reacției a fost urmărită prin spectroscopie observîndu-se scăderea în timp a intensității benzilor de vibrație caracteristice grupărilor clorometil; $\nu \text{CH}_2\text{Cl}$ la 1280 cm^{-1} , $\delta \text{CH}_2\text{Cl}$ la 1430 cm^{-1} , simultan cu apariția benzii caracteristice νNH_2 la 1679 cm^{-1} . Banda datorată urmelor de apă din pechile de KBr (3400 cm^{-1} , 1) este cu claritate structurată de vibrații de valență νNH_2 (as.) la 3360 cm^{-1} și νNH_2 (s.) la 3300 cm^{-1} . Condițiile de reacție recomandate sînt rezultatul unui studiu preliminar de optimizare.

În cazul halogenurilor de benzil este posibilă reacția secundară de oxidare a aminei cu formare de aldehide, în prezența excesului de urotropină. Pentru evitarea acestei reacții secundare, în reacția polimer-analogă a fost utilizată cantitatea de urotropină stoechiometric necesară. În spectrul IR al produselor

nu a fost identificată banda caracteristică, intensă, ν C-O aromatic, la $1690-1700\text{ cm}^{-1}$ dovadă că în condițiile utilizate, reacția secundară de tip Sommelet este evitată.

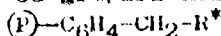
Identitatea produselor de reacție a fost confirmată prin spectroscopie IR. Principalele benzi datorate grupărilor aminice pendante, introduse prin reacțiile polimer-analoge de funcționalizare sînt prezentate sintetic în Tabelul II.15.

În spectrele IR ale lianților polimeri funcționalizați cu grupări aminometil- poate fi observată banda reziduală de intensitate foarte scăzută, ν CH₂Cl, indicînd o reacție de funcționalizare foarte avansată, dar totuși incompletă. Pentru vibrațiile de valență ν NH₂, ce structurează banda largă a urmelor de apă din pastilele de KBr, s-a dovedit respectul relației Bellamy [187] :

$$\nu \text{NH}_2 = 345,53 + 0,876 \cdot \nu \text{NH}_2^{\text{as}} \quad (\text{II.17})$$

În limitele unei abateri standard de cca. 5 cm^{-1} .

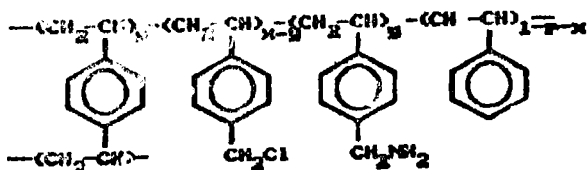
Tabelul II.15. Principalele benzi datorate grupărilor funcționale în spectrele IR ale copolimerilor S-DVB funcționalizați cu grupări aminice :



Gruparea R	Banda cm^{-1}	Intensit.	Atribuire	Observații
-NH ₂	3360	m	ν NH ₂	Benzile într-o bandă largă ν CH datorate la urmele de apă din pastilele de KBr.
Cl	3300	m	ν N-H	
-CH ₂ NH ₂	3300 1640 1590	s m-s m	2x δ NH ₂ δ NH ₂ ν C-N	Suprapunere cu benzile slabe δ CH aromatic.
-NH(CH ₂) ₂ NH ₂	3370 3300 3150 1630 1140	m m s m-s m	ν NH ₂ ν NH ₂ ν NH ₂ δ NH ₂ ν C-N=C	Structură slabă bandă ν CH în pastila de KBr. Usur.
				Suprapunere cu benzile slabe δ CH aromatic.

* Istoria polimeră prezintă benzile caracteristice copolimerului clorometilat curca (Tabelul II.1., pag.37).

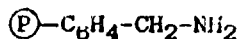
Bandamentele reacției polimer-analoge au fost determinate pe baza conținutului rezidual de clor în polimerul funcționalizat, prin procedeele detaliate în secțiunea II.2.1 și recurînd la modelarea statistică a unității structurale repetitive a copolimerului în forma :



(II.2.23)

Rezultatele obținute sînt prezentate în Tabelul II.16.

Tabelul II.16. Caracterizarea copolimerilor funcționaliizați cu grupări aminometil- :



Cod * copol. func- ționa.	% Clor		y	x-y	η_{sp} (%)	M _n (gr.)	Grad de funcționali- zarea, în mololi/g _{poli- mer}	
	inițial	final					-NH ₂	-OH
L6.A	15,30	1,30	0,529	0,018	92,2	122,04	4,31	0,53
L6.B	16,64	1,48	0,538	0,052	91,9	124,86	4,71	0,42
L6.C	8,10	0,56	0,254	0,018	93,4	114,05	2,23	0,15
L6.D	9,65	0,75	0,397	0,025	92,8	115,92	2,65	0,21

Randamentele de funcționizare sînt foarte ridicate comparativ cu cele obținute în mod uzual în reacțiile de funcționizare analoge și sînt în corelație directă cu proprietățile fizico-chimice ale copolimerilor clorometilați sursă. (Tab.II.6 și III.7). Randamentele sînt foarte probabil condiționate prin efecte de sterichitate și de control difuziv, în condițiile utilizării agent de funcționizare voluminos și a unei capacități de solvare moderate a polimerului, asigurată de cloroforul utilizat în mediu de reacție. Randamentele și gradele de aminometilare sînt mai ridicate în cazul copolimerilor S-7%DVB (L6.C și L6.D) comparativ cu copolimerii S-5%DVB (L6.A și L6.B), foarte probabil datorita porozității mai pronunțate a copolimerilor cu grade de reticulare mai avansate, ca urmare a extensiei mai mari a rețelei reticulate tridimensionale, generată de proporția mai ridicată de comonomer bifuncțional.

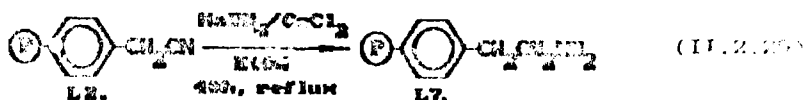
Prezența grupărilor funcționale aminometil în structura copolimerilor, indicată prin spectroscopie IR, a fost utilizată și prin agrenarea lor în reacții ulterioare de funcționizare cu aldehide, cu formare de omologi polimeri ai bazelor Schiöden aplicabilitate ca liganzi polimeri (Sect. II.2.1.6.2).

Gradele de funcționizare avansate ale liganzilor polimeri de tip L6 le asigură o capacitate potențială de adsorbție și deci o concentrație ridicată a speciei catalitice pe unitate de masă de polimer, ceea ce le conferă proprietăți de utilizare excelente, în calitate de suporturi catalitice. În plus, ancorele catalizatorilor pe o matrice polimeră cu o anumită rigiditate structurală, îngreunează interacțiunile mutuale între speciile heterogenizate, interacțiuni care în mediu omogen pot duce la plafonarea activității catalitice peste o anumită limită a concentrației de catalizator.

II.2.1.4.2. FUNCȚIONALIZAREA COPOLIMERILOR S-DVA CU GRUPARI AMINOETIL-

Nitrilii pot fi reduși la amine primare cu o serie de agenți reducători [186]. Cel mai frecvent se utilizează LiAlH_4 . Reducerea mai poate fi realizată în cazul omologilor omogeni și cu $\text{BF}_3\text{-THF}$, NaOEt și hidrogen în prezența catalizatorilor. În general, NaBH_4 nu reduce funcțiunea nitril. S-a constatat însă că reducerea cu borohidruură de sodiu este posibilă [230] în prezența catalizatorului de CoCl_2 și a alcoolilor ca solvenți.

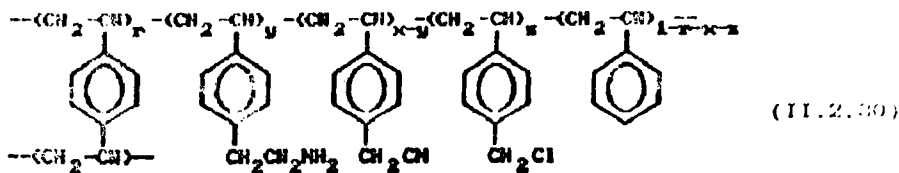
În practica obținerii de liganzi polimeri a fost realizată funcționizarea unor rășini de tip Merrifield clonometrice cu grad inițial de funcționizare mediu, prin reducere cu LiAlH_4 urmată de hidroliză [225]. Reducerea cu LiAlH_4 creează probleme datorită sensibilității agentului reducător față de urmele de H_2O . Din acest motiv am utilizat în cercetările efectuate, pe calea de reducere cu borohidruură de sodiu în etanol, în prezența catalizatorului de CoCl_2 [180], procedeul neutilizat pînă în prezent la reducerea nitrililor polimeri :



Reacția a fost încheiată printr-o etapă de hidroliză a sării obținute cu H_2SO_4 2N .

Transformările chimice produse prin reacția polimer-analogă au fost puse în evidență prin spectroscopie IR. Principalele benzi datorate grupărilor funcționale pendente aminoetil introduse prin funcționizare sînt prezentate în Tab. II.15. În spectre se evidențiază dispariția benzii $\nu \text{C}=\text{N}$ de la 2250 cm^{-1} și apariția benzii caracteristice de forfecare δNH_2 de la 1640 cm^{-1} , ca bandă de intensitate medie. Benzile de vibrație de valență νNH_2 , structurează cu claritate, banda largă datorată urzilor de apă din pastilele de KBr și respecta relația Bellamy (11).

Deoarece datele spectroscopice confirmă fără identitatea produselor de reacție și nu indică produsele eventuale reacții secundare, unitatea structurală repetitivă copolimerului funcționizat a fost modelată statistic în forma :



Gradele de funcționalizare ale liganzilor polimeri de tip L7 au fost determinate prin titrarea acido-bazică a grupărilor aminoetil- pendante. (Calculul gradului de funcționalizare pe baza conținutului procentual de azot în polimerul funcționa- lizat nu este recomandată în acest caz, datorită unei creșteri prea mici a masei copolimerului, ceea ce micșorează precizia metodei. Pe această baza și fluind de-a lungul schemei de caracteristicile copolimerilor cianometilați sursă (Tab.II.11,p.64) au fost calculate rân- tele de funcționalizare și alte caracteristici ale liganzilor polimeri de tip L7, prin procedeele detaliate în secțiunea II.2.1.4.2.

Tabelul II.17. Caracteristici ale liganzilor polimeri funcționalizați cu grupări aminoetil-

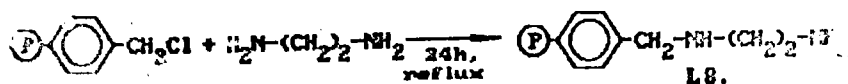
Cod copolimer sursa funcționalizat		y	x-y	η_f (%)	Mm (gr.)	Grad de funcționalizare în mmoli/gram		
						-NH ₂	-CH ₂ CN	-CH ₂ Cl
L2.A	L7.A	0,478	0,022	95,7	130,33	3,65	0,17	0,16
L2.B	L7.B	0,542	0,016	97,1	133,18	4,07	0,12	0,16
L2.C	L7.C	0,231	0,003	98,8	117,71	1,97	0,03	0,16
L2.D	L7.D	0,279	0,006	97,8	120,32	2,32	0,05	0,16

Randamentele de funcționalizare cu grupări aminoetil- sînt practic totale, indicînd viabilitatea procedeeului propus. Această cale au fost obținuti copolimeri cu grade de funcționalizare ridicate (2-4 mmoli de grupări aminoetil /gram de copolimer) cu aplicabilitate în calitate de suporturi catalitice și intermediari pentru obținerea altor tipuri de polimeri funcționa- lizați, prin reacții polimer-analoge (vezi Sect. II.2.1.6.2.1.3).

II.2.1.4.3. FUNCȚIONALIZAREA COPOLIMERILOR DE TIP L7 CU GRUPARI N-β-AMINOETIL-AMINOMETIL.

În literatură este menționată funcționalizarea rășini de tip Merrifield, cu grade de clorometilare reduce, prin reacție cu etilendiamină, dietilentriamină și trietilentetramină [224], fără a fi prezentate date privind procedeele preparative utilizate, precum și funcționalizarea unor copolimeri L7 clorometilați prin reacție cu etilendiamină în solvenți ca : apă, metanol, metilal și dimetilformamidă [70].

În cercetările proprii am realizat funcționalizarea cu grupări N-β-aminoetil-aminometil, prin reacția copolimerilor clorometilați sursă, cu etilendiamină în mare exces [180], care servește și ca mediu de reacție :

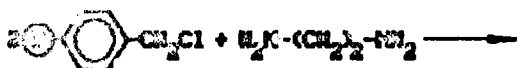


(II.2.31)

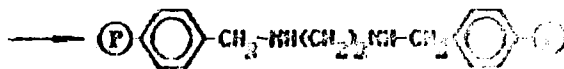
Prin spectroscopia IR s-a constatat dispariția unei benzi intense ν CH_2Cl de la 1260 cm^{-1} , simultan cu apariția benzii de forfecare δ NH_2 la 1630 cm^{-1} și a armonicii ei 2ν la ca bandă de intensitate mică, la 3200 cm^{-1} . Banda caracteristică δ NH din domeniul $1490\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$ nu poate fi detectată, fiind mascată de benzile mult mai intense de schelet aromatic ν NH_2 asim. și sim. structurează banda largă datorată apă din pastilele de KBr, la 3370 cm^{-1} și respectiv ν $\text{C}=\text{N}$. Principalele benzi datorate grupărilor funcționale pendente în spectrele IR ale ligenzilor polimeri de tip LB sînt prezentate în Tabelul II.15.

Prin tratarea copolimerilor aminați LB, cu soluție de HCl , nu a fost decelată prin spectroscopie IR, "banda a doua" caracteristică aminelor terțiare, la cca. 2500 cm^{-1} (largă și formată dintr-un grup de benzi relativ ascuțite: ν NH^+ aromatic și benzi de combinare), dovadă că nu a avut loc o substituție avansată, chiar în condițiile excesului mare de etilendiamină.

Datorită agentului de aminare bifuncțional este posibilă reticularea suplimentară a copolimerilor, prin punți de etilendiamină $\text{N,N}'$ -substituită :



(II.17)



Reacția secundară de reticulare poate avea loc într-un lanț, dar mai probabil intercatenar, ca urmare a rigidității structurale destul de avansate a matricii polimere tridimensionale.

Producerea reacției secundare de reticulare nu poate fi dovedită prin spectroscopie IR, deoarece benzile caracteristice grupărilor aminece secundare sînt greu de detectat în prezența celor datorate grupărilor aminece primare, cu atât mai mult cu cît ele sînt grupări pendente pe matricea polimeră, fiind mascate de benzile de schelet aromatic, mult mai intense.

Datele spectroscopice sînt însă un argument calitativ că ponderea reacției secundare de reticulare este destul de redusă. Această presupunere este susținută de faptul că reticularea este mai puțin probabilă în condițiile excesului mare de etilendiamină dar mai ales datorită faptului că grupările clorometil sînt grupări pendente, "izolate" sau "diluete" pe un lanț molecular tridimensional, cu stabilitate structurală avansată.

Intrucît reticularea suplimentară ar trebui să indice modificarea proprietăților porozimetrice ale copolimerilor funcționalizați, au fost studiate proprietățile texturale ale copolimerilor funcționalizați cu grupări $\text{N}-\beta$ -aminoetil-aminometil-

(L6.A) și aminometil (L8.A) comparativ cu copolimerul din sursă (A), prin măsurători de adsorbție-desorbție și condensare capilară a azotului lichid. Atât copolimerul curat cât și cei funcționalizați, au fost condiționați în prealabil, prin tratamente identice de spălare și uscare. Rezultatele obținute au fost sintetizate în Tabelul II.18.

Tabelul II.18. Proprietăți texturale ale copolimerilor funcționalizați cu grupări aminice.

Proprietatea	Copolimer		
	sursă	funcție amină	funcție alifatică
Cod copolimer	A	L6.A	L8.A
Voluim adsorbit monomolecular: V_m , cmc/gram	4,354	4,411	4,475
Suprafața specifică S , mp/gram.	19,09	19,34	19,84
Voluim total al porilor V_p , cmc/gram.	0,163	0,160	0,156
Dimensiune medie a porilor \bar{r}_m , Å	171	188	155
Distribuția porilor %			
0 - 15 Å	A	4,61	4,82
15 - 50 Å	A	3,28	3,14
50 - 100 Å	A	5,37	5,57
100 - 200 Å	A	14,86	16,26
200 - 300 Å	A	15,11	17,41
> 300 Å	A	56,77	52,78

Datele prezentate indică faptul că prin funcționalizare se obțin sisteme polidisperse, cu textură nesemnificativ modificată comparativ cu copolimerul sursă.

Prin funcționalizare se observă o ușoară scădere a volumului total al porilor, concomitent cu creșterea suprafeței specifice a suportului polimer, variații ce pot fi atribuite substituției clorului cu substituenți mai voluminoși. Scăderea volumului total al porilor este însoțită de scăderea dimensiunii medii a porilor. Așa cum era de așteptat, variațiile deși relativ mici, sînt mai pronunțate în cazul copolimerului L8.A la care datorită grupării funcționale mai voluminoase și probabilității de reticulare suplimentară, volumul și raza medie a porilor sînt mai reduse, iar suprafața este ridicată decât la copolimerul aminometil L6.A.

Distribuția diferențială a volumului porilor în cazul copolimerilor funcționalizați L6.A și L8.A, comparativ cu copolimerul sursă A este prezentată în Figurile II.20 și respectiv II.21.

Distribuția porilor este nesemnificativ modificată în cazul copolimerului L6.A comparativ cu A. Modificări ceva mai evidente apar la produsul L8.A. Curbele de distribuție diferențială au caracteristicile unor sisteme polidisperse, cu maxime de probabilitate în domeniul microporilor și cu o distribuție largă și relativ omogenă în domeniul macroporilor. În cazul rășinii L6.A, curba

de distribuție indică o scădere ușoară a ponderii porilor cu raze >300 Å concomitent cu creșterea probabilității porilor cu raze cuprinse între 100 și 300 Å. În cazul copolimerului LS.A se observă un nou maxim de probabilitate, la cca. 40 Å și o creștere mai accentuată a ponderii porilor cu raze de 100-300 Å, în detrimentul celor cu raze mai mari de 300 Å. Conform datelor Tab.II.18 și Fig.II.22 și II.23, modificările de distribuție nesemnificative în domeniul microporilor. În schimb ponderea porilor cu raze de 100-300 Å crește cu cca.4% la copolimerul L și cu cca.10% la copolimerul LS.A comparativ cu copolimerul pur.

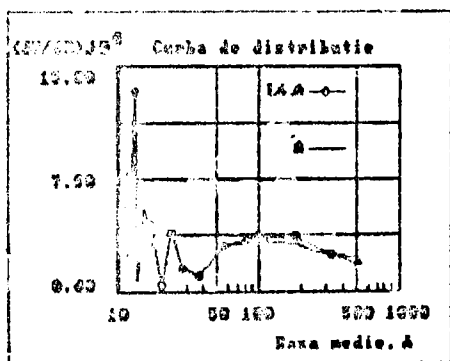


Figura II.20.

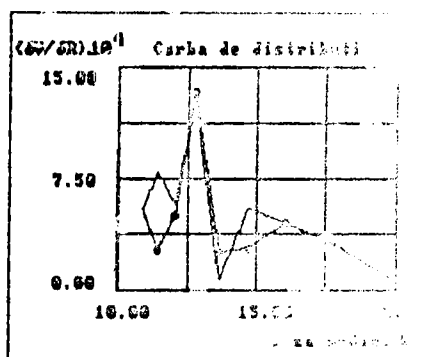


Figura II.21.

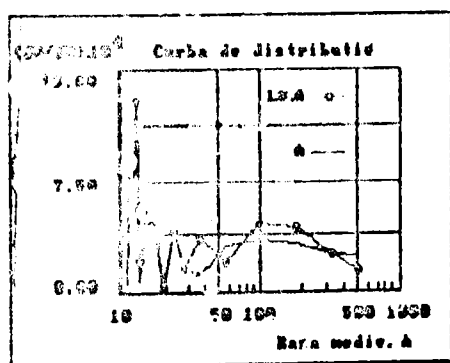


Figura II.22.

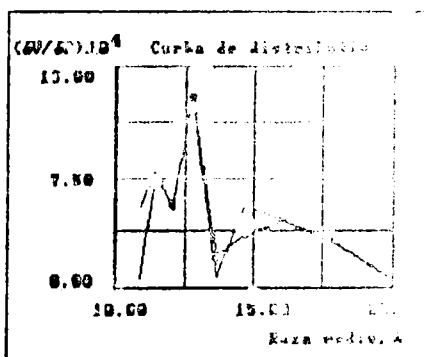


Figura II.23.

Se poate aprecia că aproximativ jumătate din volumul total al porilor este realizat de porii cu raze >300 Å, pentru ambii polimeri funcționalizați (Fig.II.24 și II.25). Alura curbelor indică faptul că volumul porilor este afectat cam în aceeași măsură pe tot domeniul dimensional al porilor prin reacția de funcționalizare. Coroborată cu gradele de funcționalizare foarte avansate, această observație permite concluzia că grupele funcționale aminice sînt distribuite omogen pe întreaga suprafață (internă și externă) a suportului polimer.

Datele de textură prezentate, nu indică eventuala fragmentare a perlelor de copolimer pe parcursul funcționalizării confirmând și din acest punct de vedere viabilitatea procedurii preparative propuse.

În unele modele cantitative pentru tratarea fenomenelor interne de transport (reacție și difuzie) în catalizatorii poroși [139], eficiența suprafeței interne a catalizatorului este corelată cu raza medie a porilor. În cazul suporturilor polimerice preparate, raza medie scade ușor prin funcționalizare, de la 173 Å la 160 Å la copolimerul L0.4 și la 150 Å la copolimerul L0.5 concomitent cu creșterea suprafeței specifice.

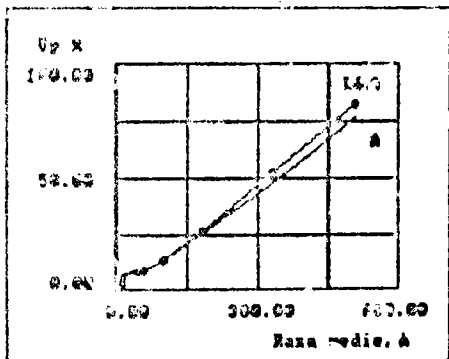


Figura II.24.

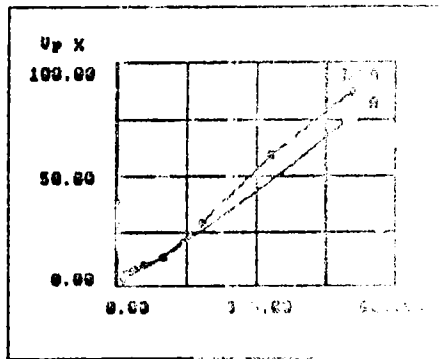


Figura II.25.

Izotermele de adsorbție-desorbție a azotului la încălzire prezintă aceeași alură ca și în cazul copolimerului clorometilic curat. Observarea buclelor de histeroză evidențiază prezența cavitațiilor de tip "ink-bottle", generate pe parcursul formării structurii reticulate primare. Post-reticularea prin funcționalizare nu induce modificarea importanței a izotermelor de adsorbție-desorbție în cazul copolimerului L0.4.

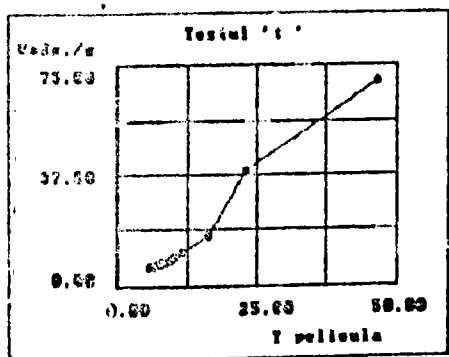


Figura II.26. Curbele "t"

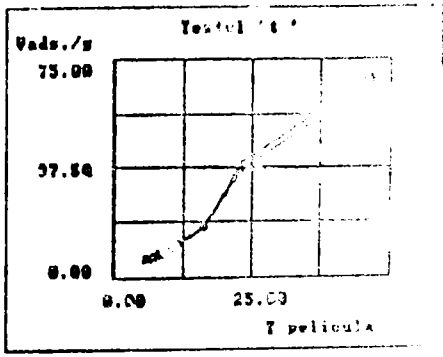


Figura II.27.

Aspectul "curbelor-t" rămâne principial același în cazul copolimerilor funcționalizați L6.A și L8.A comparativ cu copolimerul clorometilat sursă, indicînd însă cu claritate o ușurarea ușoară a polarității suprafeței copolimerului prin funcționalizare. Creșterea de polaritate este mai accentuată, așa cum era de așteptat, în cazul copolimerului L8.A. Pe o suprafață, adsorbabilitatea azotului rămîne moderată.

Datele obținute, indicînd modificări de textură și structură poroasă mai accentuate în cazul copolimerului L8.A, deși nu se pot constitui în argumente categorice, vorbește în favoarea reticulării suplimentare a copolimerului în reacția secundară (II.2.32).

În aceste condiții nu este posibilă modularea gradului de funcționalizare și a randamentului de reticulare chimică, doar pe baza conținutului rezidual de clor în cazul sării de tip L8.

Nici metodele uzuale de determinare cantitativă a grupărilor aminice primare, în prezența celor secundare (determinarea bazicității totale prin titrare acido-bazică sau prin grupările aminice primare în imediată reacție cu aldehide aromatice) nu sînt complet edificatoare în cazul grupărilor pendente pe un lanț macromolecular reticulat și în reacții polimer-analoge, nu există transferențele sînt cantitative. Aceste observații, deși rezultatele obținute prin corectările proprii și măsurătorile de modificare chimică ulterioară a copolimerilor funcționalizați cu grupări aminice (prin reacție cu aldehide aromatice) nu depășesc valori de 80-90 %. (vezi Secțiunea II.2.31).

În scopul determinării gradului și randamentului de funcționalizare cu grupări aminice primare și respectiv secundare și a randamentului de reticulare suplimentară, a fost utilizat un procedeu bazat pe determinarea experimentală a unor caracteristici ale copolimerilor funcționalizați L8, afectate de reacția secundară în care s-au produs cele două reacții polimer-analoge (II.2.31) și (II.2.32). Copolimerii funcționalizați au fost recuperați cantitativ din mediul de reacție și analizați prin procedee identice de spalare și uscare (aceleși procedee au fost aplicate și copolimerilor clorometilați sursă).

Randamentele și gradele de funcționalizare au fost calculate pe baza determinării gravimetrice a cantității de copolimer funcționalizat rezultat, a conținutului său procentual de azot (Kjeldahl) și a conținutului rezidual de clor (Schöniger). Au fost utilizate notațiile :

- a - grame de copolimer clorometilat sursă supus funcționalizării.
- a' - gramă de copolimer funcționalizat de tip L8, obținut prin reacția polimer-analoga.

- x N - conținutul procentual de azot în copolimerii funcționalizați de tip L8.
 x Cl - conținutul procentual de clor rezidui în copolimerii funcționalizați de tip L8.
 A_{Cl} - masa atomică a clorului.
 A_N - masa atomică a azotului.
 M_1 - masa grupării pendante introdusă prin reacția de funcționalizare (II.2.31).
 M_2 - masa grupării reticulante introdusă prin reacția de funcționalizare (II.2.32).
 x - fracțiunea de halogen angrenată în reacția (II.2.31).
 y - fracțiunea de halogen angrenată în reacția (II.2.32).
 GF_1 - gradul inițial de clorometilare al copolimerilor aursă, în moli Cl/gram de polimer.
 GF_1 - gradul de funcționalizare cu grupări aminice primare, în moli $-NH_2$ /gram de polimer.
 GF_2 - gradul de funcționalizare cu grupări reticulate în moli $-NH(CH_2)_2NH-$ /gram de polimer.
 GF_3 - gradul de funcționalizare cu grupări clorometil reziduale, în moli $-CH_2Cl$ /gram.
 GF_1 - randamentul de funcționalizare cu grupări aminice primare, în % molară.
 GF_2 - randamentul de reticulare suplimentară, % molară.

Expresia :

$$g = a \cdot [(1+x) \cdot GF_1 \cdot (M_1 - A_{Cl}) + y \cdot GF_1 \cdot (1/2 \cdot M_2 - A_{Cl})] \quad (II.2.33)$$

$$\% N = \frac{g}{A_N \cdot a \cdot GF_1 \cdot (2x+y)} \cdot 100 \quad (II.2.34)$$

$$\% Cl = \frac{A_{Cl} \cdot a \cdot GF_1 (1-x-y)}{g} \cdot 100 \quad (II.2.35)$$

rezultă fracțiunea din halogenul inițial angrenat în reacția (II.2.31), x , și respectiv cea angrenată în reacția de reticulare suplimentară (II.2.32), y :

$$x = \frac{\%N \cdot g \cdot A_{Cl} + g(\%N \cdot A_{Cl} + 2 \cdot \%Cl \cdot A_N)}{200 \cdot A_N \cdot A_{Cl} \cdot a \cdot GF_1} - 1 \quad (II.2.36)$$

$$y = 2 - \frac{g(\%N \cdot A_{Cl} + 2 \cdot \%Cl \cdot A_N)}{100 \cdot A_N \cdot A_{Cl} \cdot a \cdot GF_1} \quad (II.2.37)$$

Gradele de funcționalizare au fost calculate cu relațiile :

$$GF_1 = \frac{x \cdot a \cdot GF_1}{g} \quad (II.2.38)$$

$$GF_2 = \frac{y \cdot a \cdot GF_1}{2g} \quad (II.2.39)$$

$$GF_3 = \frac{(1-x-y) \cdot a \cdot GF_1}{g} \quad (II.2.40)$$

Prin aceste procedee au fost calculate caracteristicile
 copolimerilor funcționalizați de tip I.B, prezentate în Tabelul II.19.

Tab. II.19. Principalele caracteristici ale liganzilor polimerici
 funcționalizați cu grupări N-B aminoarilaminice

Ligand polimer	Azot (%)	Clor (%)	g	Randament de funcționalizare		Mmoli grupări de polimer		
				-NH ₂	-N N-	-NH ₂	-N N-	-OH
LB.A	10,05	0,20	5,4755	94,5	4,1	3,7	0,08	0,01
LB.B	11,58	0,32	5,4127	92,9	5,0	4,0	0,11	0,01
LB.C	5,92	0,10	5,2476	95,6	3,1	2,1	0,03	0,01
LB.D	7,00	0,15	5,2842	96,8	2,5	2,5	0,03	0,01

Rezultatele obținute sînt în concordanță bună cu
 furnizate de studiul prin spectroscopie IR și cel al proprietăților
 lor texturale și porozimetrice ale copolimerilor funcționalizați.
 Se confirmă astfel că proporția în care se produce reacția
 reticulare suplimentară este scăzută, doar 2,5-5 % din halogenul
 total inițial fiind angrenat în reacția secundară (II.2.32).

Așa cum era de așteptat, ponderea reacției secundare
 reticulare este invers proporțională cu gradul de reticulare
 polimerului (V de DVB) și cu gradul de "dilutie" sau "diluzie"
 grupărilor clorometil în matricea polimeră. Randamentele de retic
 eulare prin reacția secundară (II.2.32) sînt sensibile mai puțin
 este în cazul copolimerilor clorometilați cu un 2-5 % DVB (A
 și B), la care datorită gradului de reticulare mai scăzut, mobilit
 atea structurală a matricii polimerice este mai ridicată și reac
 ția secundară de reticulare suplimentară este mai puțin

favorabilă (cu un 7% DVB (C și D). În plus la cop
 olimerii de tip A și B, datorită gradului inițial de clorometil
 a fost ridicat, crește proporția de grupări clorometil care
 reacționează la un moment dat, restricțiile de ordin steric, confor
 mational și difuzional, care condiționează producerea reac
 ției secundare de reticulare.

Din datele prezentate rezultă că prin metodele prezente
 se obțin produse cu caracteristicile necesare unor catalizatori
 catalitice polimerici și cu textură poroasă nesemnificativ modifi
 cată prin funcționalizare.

II.2.1.5. LIGANZI MACROMOLECULARI FUNCȚIONALIZAȚI CU GRUPĂRI AMINICE SUBSTITUITE.

În scopul evaluării posibilităților de obținere și
 utilizare a unor liganzi neofosfinici și a largirii
 liganzilor macromoleculari, am investigat posibilitatea de
 funcționalizare copolimeri stiren-divinilbenzen clorometilați cu
 "gel", prin reacția cu aminoacizi de tipul acidului o-
 amino-benzoic, p-aminobenzoic și respectiv aminoacetic.

Interesul pentru astfel de tipuri de ligand generat de lucrările lui Holy [189-192], care a funcționat ca copolimeri stiren-divinilbenzen macroreticulari, ancorat prin reacție cu acid antranilic și a ancorat pe suport astfel obținute, catalizatori omogeni de tipul clorurii Rh(I), Pd(II) sau Ni(II). Pe această cale autorul a obținut catalizatori de hidrogenare cu activitate excepțional de ridicată, unei game largi de substraturi: olefine [189,191,192], hidrocarburi aromatice [189,191,192] și derivați cu grupe funcționale carbonil, nitril sau nitril [189-192]. Deocobit de interesant este punct de vedere tehnologic este hidrogenarea nitroderivaților nitrililor aromatici cu catalizatori de Rh(I) [191], Rh(II) sau Pd(II) [190], ancorați pe suporturi polimerice, de obicei, catalizatorii omogeni nu sînt prea eficienți în hidrogenarea acestor tipuri de grupări funcționale. Catalizatorii au activitate catalitică [190-192] și stabilitate comparabilă cu celor mai eficienți catalizatori omogeni: $RuCl_2 \cdot (C_2H_5)_3P$ în hidrogenarea grupării nitro [193] și $Ni_4[C(CH_3)CN]_7$ [200] în hidrogenarea grupării nitril, prezentînd în plus avantajele rezultate prin greșirea pe suporturi polimerice: înaltă rezistență față de oxigen și urme de apă și stabilitatea pe suport.

În cercetările efectuate am pornit de la ideea că se pot obține și alte tipuri de liganzi macromoleculari, cu rezultate îmbunătățite, urmînd două direcții originale de dezvoltare.

O primă direcție a vizat extinderea gamei de liganzi macromoleculari mono- sau bidentați (COOH sau/și N) de acor, ancorat prin funcționalizarea și cu alte genuri de aminoacizi ca de exemplu acidul p-aminobenzoic și acidul aminoacetic. Rezultatele pe această direcție ar dovedi că cea funcționalizată cu aminoacid, cu funcționare optimă în calitate de ligand, în funcție de necesitățile practice de aplicare, deci "protejarea" grupării catalitice.

A doua direcție vizînd îmbunătățirea proprietăților de utilizare a liganzilor macromoleculari a constatat în folosirea calitate de suport macromolecular, a unor copolimeri stiren-divinilbenzen de tip "gel", cu o mai mare mobilitate structurală. Holy [189-192] a utilizat ca suporturi macromoleculare, copolimeri macroreticulari, macroporoși [193] de tip Amberlite XAD-2 (grad de reticulare 50% ; suprafață specifică de 725 mp/gr.) și Amberlite XAD-1 (grad de reticulare de 20% ; suprafață specifică de 100 mp/gr.) cu structură poroasă permanentă și nesolubilă în solventul utilizat ca mediu de reacție.

Am apreciat că înlocuirea pe care am operat-o prin utilizarea unor copolimeri de tip "gel", cu alte proprietăți morfologice, cum ar fi : mai mare mobilitate structurală, proprietăți texturale și porozimetrice reglabile prin gonflarea controlată a copolimerului în mediul de reacție, va induce probabil efecte suplimentare de selectivitate, neobservate la catalizatori omogeni.

zilor preparati și testați de Holy. Am avut în vedere în
unor efecte de selectivitate dimensională și prin reacții în
ordin sterice operând asupra moleculelor de substrat, efect
selectivitate prin control difuzional în golul polimer genul
efecte de selectivitate datorate gradientilor de polaritate
stabiliti între suportul polimer, substrat și solventul utilizat
ca mediu de reacție.

Pe de altă parte am investigat și posibilitatea de
obține noi tipuri de liganzi macromoleculari prin reacții
limerilor clorometilați cu amine aromatice sau eterice
substituite, din seria hidroxianilinei sau aminopropilaminei.

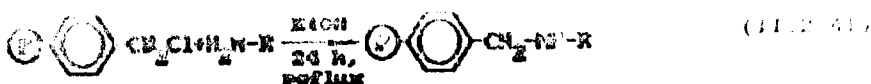
II.2.1.5.1. LIGANZI MACROMOLECULARI PREPARATI PRIN FUNCTIONALIZAREA CU AMINOACIZII A COPOLIMERILOR S-DVB CLOROMETILATI.

Polimerii funcționalizați cu resturi de aminoacizi
avind comportare de liganzi mono- și/ou bidentati au fost pre-
parati prin reacția directă între copolimerul S-DVB clorometilat
și aminoacidul corespunzător.

Datele de literatură [189-192] referitoare la funcțio-
nalizarea cu acid antranilic a copolimerilor S-DVB clorometilați
înalt reticulați, recomandă procedee de reacție destul de
lab. Astfel, Holy funcționalizează copolimeri clorometilați
de tip Amberlite XAD-4 și XAD-1 (Rohm and Haas Co., ca
granulele: perle insolubile (20-50 mesh), cu grad de
reticulare 20% și $S=725$ mp/gr. și respectiv grad de reticulare 20% și
mp/gr.) într-un set destul de larg de condiții experimentale
[189-192]: exces de acid antranilic (raport molar acid
cuprins între 1,3/1 și 8,75/1), mediu de reacție conținând
eter etilic, etanol, acetonă sau dimetilformamidă, temperaturi
regim cuprinse între temperatura camerei și cea de reflux
solventului și durate de reacție cuprinse între 12 și 48 ore.

Analizând critic aceste procedee în vederea optimizării
metodelor de funcționalizare cu resturi de aminoacizi R-
lați, am ajuns la concluzia, bazată pe teste experimentale și
că excesul de aminoacid (calculat față de conținutul de clorometil
copolimerului) nu este necesar să fie mai mare de 2,5/1 (mai
întrucât autorul a utilizat copolimeri macroporoși, macropo-
ri, care absorb cantități apreciabile din virtual orice soluție
într-o structură poroasă permanentă, cu pori mari, fără porii
vizibilă, considerăm nejustificată utilizarea unor solvenți
volatili (eter etilic, acetonă) sau mai costisitori (dimetil-
formamidă), cu atât mai mult cu cât ei nu condiționează esențial
randamentele de funcționalizare prin controlul gradului de con-
ținere al matricii polimere.

Din aceste motive, am utilizat pentru funcționalizarea copolimerilor S-DVB clorometilați de tip "gel" (cu alte proporții texturale), un procedeu original [180], constând din reacția copolimerului clorometilat cu exces de aminoacid (raport aminoacid/clor = 2,5/1) în etanol, timp de 24 de ore, la temperatura de reflux a solventului și sub agitare moderată, pentru a evita degradarea mecanică a perlelor de copolimer. Produsul reacției a fost apoi condiționat prin spălare cu un buchet de solvenți și uscat prin procedeele standard.



unde : R =  pentru ligandul polimer I9

R =  pentru ligandul polimer I10

R =  pentru ligandul polimer I11

Au fost funcționalizați polimeri clorometilați S și cu 15,30% Cl și respectiv 16,64% Cl și un copolimer S-7xDVB cu 9,65% Cl (tipurile A,B și respectiv D), cu caracteristicile prezentate în Tab.II.6. și Tab.II.7.

Se precizează că liganzi polimeri funcționalizați cu acid p-aminobenzoic și aminoacetic, nu au mai fost menționați în literatura de specialitate, cum este și cazul copolimerilor de tip "gel" funcționalizați cu acid o-aminobenzoic.

Evoluția reacției s-a urmărit prin spectroscopie IR observând scăderea intensității benzii γ CH_2Cl de la 1280 cm⁻¹ simultan cu apariția benzii ν C=O carboxilic de la 1685 cm⁻¹.

Identitatea produselor de reacție este cu claritate dovedită de datele obținute prin spectroscopie IR. Principalele benzi din spectrele IR ale liganzilor polimeri funcționalizați cu aminoacizi, sînt prezentate în Tabelul II.20.

Tipul de suport polimer utilizat influențează raportul relativ al intensității benzilor datorate grupurilor structurale de DVB și S, spectrele IR ale diferiților copolimeri funcționalizați cu același tip de aminoacid fiind practic identice.

Tabloul II.20. Principalele benzi datorate grupelor funcționale din spectrele IR ale copolimerilor funcționali cu aminoacizi:
 $(P)-C_6H_4-CH_2-NH-R$

Cod copolimer funcționalizat	Benzi (cm^{-1}) pentru gruparea			
	-COOH		-NH-	-CH ₂ Cl
	ν	δ	ν	δ
L9	1685	1368;1230	3350	1605
L10	1690	1380;1240	3400	1605
L11	1695	1377;1225	3350	1605

Alchilarea la azot este susținută de următoarele argumente :

- omologul monomer al copolimerilor stirenici clorilați, clorura de benzil, formează cu aminoacizi de tipul acizilor naturalii, produsul N-alchilat [186].

- studiile IR confirmă ca banda de absorbție a grupării carbonil (1635-1695 cm^{-1}) este cea caracteristică grupării carboxil asociate și nu unor eventuale grupări esterice, prin poziție și prin intensitate. Rezultatele obținute sunt în acord cu datele de literatură [42] care confirmă pentru carbonilul carboxilic din polimeri sau copolimeri stirenici, apariția benzii ν C=O la 1685 cm^{-1} .

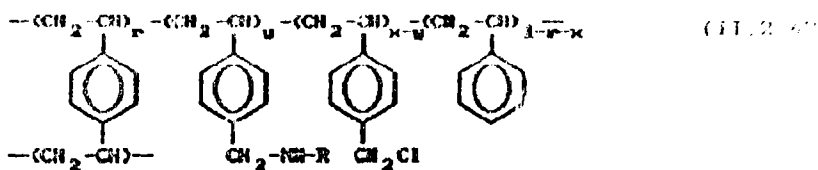
Spectrele IR sugerează existența grupării carboxil asociate prin legături de hidrogen, ca o confirmare a mobilității structurale a suportului polimer, asocierea având loc intramolecular mai probabil intercatenar. Prezența grupării carboxil este confirmată de benziile de absorbție de valență, ν C=O, (1635-1695 cm^{-1}) caracteristice prin poziție Ar-COOH și de deformare în afara planului, γ CH (800-930 cm^{-1}). Sînt prezente de asemenea benziile caracteristice de cuplare a deformărilor în plan δ OH cu vibrații de valență ν O-H în acizii carboxilici. Prima bandă de cuplare apare ușor deplasată (1365-1380 cm^{-1}) față de poziția ei caracteristică (1420 cm^{-1}) în vreme ce a doua bandă de cuplare se evidențiază la 1225-1240 cm^{-1} . Benziile de valență ale hidroxilului carboxilic asociat, de la cea 3000 cm^{-1} , nu sînt suficient evidențiate, pentru a oferi informații analitice.


Grupările aminice secundare sînt evidențiate prin benziile ν NH de la 3350-3400 cm^{-1} , care structurează banda largă datorată urmelor de apă din pastilele de KBr. Banda de deformare în plan δ NH are la 1605 cm^{-1} , intensitatea ei fiind redusă prin cuplarea cu vibrația de schelet aromatic, δ 1580 cm^{-1} . Intensitatea benzii de valență a amoniuului este mult accentuată și de cuplarea simultană cu vibrația carbonil. Nu se evidențiază în spectrul IR banda "amoniu".

Grupările clorometil nereactionate se pot evidenția prin benziile γ CH₂Cl și δ CH₂Cl, a căror intensitate scade în funcție de cea din copolimerii sursă supuși funcționalizării.

În copolimerii funcționalizați cu acid o-aminobenzoic intensitatea benzii $S_k + \gamma CH$ de la 740 cm^{-1} , crește comparativ copolimerul sursă, datorită creșterii proporției de nucleu aromatic 1,2-disubstituit (resturi de acid antranilic). În copolimerii funcționalizați cu acid p-aminobenzoic se observă creșterea intensității benzii $S_k + \gamma CH$ de la 820 cm^{-1} , ca indicație creșterii proporției de nucleu aromatic 1,4-disubstituit comparativ cu copolimerii sursă.

Randamentele și gradele de funcționalizare au fost calculate, prin procedeele detaliate în secțiunea II.2.1, determinând conținutul rezidual de elor și recurgând la metodele statistice a unității repetitive a copolimerului, sub forma:



unde : $R =$  pentru ligandul polimer L9

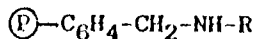
$R =$  pentru ligandul polimer L10

$R =$  pentru ligandul polimer L11

Procedeele sunt justificate de datele spectrale în care confirmă identitatea produselor de reacție și nu indică prezența unor reacții secundare. Rezultatele obținute în funcționalizarea cu aminoacizi a copolimerilor S-DVB clorometilați sînt prezentate în Tabelul II.21.

Datele prezentate indică faptul că prin procedeele propuse se pot obține liganzi macromoleculari funcționalizați cu aminoacizi N-grupați, cu funcționare de liganzi mono- și/sau bidentati. Randamentele de funcționalizare obținute sînt de omogene și mult mai bune comparativ cu datele de literatură [191,192], referitoare la funcționalizarea cu aminoacizi a copolimerilor macroreticulari, macroporoși. Astfel, s-a obținut randamente de 32,7 % (0,85 mmoli de grupări funcționale/gram de copolimer) în cazul unor copolimeri cu 10% Cl și de 67,3% (0,36 mmoli/gr.) în cazul unor copolimeri cu conținut inițial de halogen, foarte scăzut (1,9 %) [192], cu toate că porozitatea mult mai mare a suporturilor trebuia să constituie principal, un factor favorizant.

Tabelul II.21. Caracterizarea liganzilor polimeri funcționalizati cu aminoacizi N-grefati :



Cod * copol. func- tion.	% Clor		y	x y	H _g (%)	F _m (gr.)	Grad de fu- ncionalizare, în molli/100 -NH ₂ -OH	
	init.	final						
L9.A	15,30	6,10	0,291	0,203	50,7	162,43	1,79	1,77
L9.B	16,64	6,10	0,345	0,204	54,0	171,02	2,02	1,72
L9.D	9,65	3,75	0,183	0,148	55,3	140,33	1,31	1,68
L10.A	15,30	5,30	0,326	0,248	56,8	165,96	1,97	1,45
L10.B	16,64	5,34	0,377	0,262	59,0	174,22	2,17	1,54
L10.D	9,65	3,23	0,202	0,130	61,0	142,22	1,42	0,91
L11.A	15,30	10,90	0,149	0,427	25,7	138,83	1,06	3,07
L11.B	16,64	11,26	0,184	0,455	28,8	143,39	1,29	3,15
L11.D	9,65	6,34	0,106	0,225	32,1	126,00	0,85	1,79

* Ligandul codificat prin tipul de grupare funcțională introdusă și prin codul copolimerului clorometilat pură (A,B,D) cu caracteristicile conform Tab.II.6 și II.7.

Pentru polimeri de același tip (S-5XDV8) și cu conținut similar de clor, randamentele de transformare cu 5-6% mai mari în cazul liganzilor polimeri funcționalizati cu acid o-aminobenzoic, comparativ cu cele obținute la funcționalizarea cu acid aminoacetic, pot fi explicate prin restricții sterice mai pronunțate, prin efecte sterice primare. Probabil diferențierile sunt datorate și unor restricții de ordin conformational, la nivelul centrelor de reacție, accentuate de microînvecinarea specifică unui polimer reticulat, efecte mai probabile în cazul acidului o-aminobenzoic. Randamentele cele mai scăzute au fost obținute în cazul funcționalizării cu acid aminoacetic, deoarece gruparea amino- alifatică, este mai greu alchilată de derivatul halogenat polimer, fapt confirmat și de unele date pentru analogii monomeri [186].

Deoarece reacțiile de funcționalizare au fost conduse în același mediu de reacție, randamentele de transformare pot fi corelate și cu proprietățile texturale și porozimetrice ale rășinilor în stare uscată. În cazul copolimerilor de același tip (S-5XDV8) randamentele sînt mai mari la copolimerii puri de tip B (S=22,43 mp/gr.; Vp=0,264 cmc/gr. și Rm = 235 Å) decît la cel de tip A (S=19,09 mp/gr.; Vp=0,163 cmc/gr. și Rm = 171 Å). Valorile confirmă randamentele de funcționalizare mai ridicate la copolimerii cu porozitate mai mare și cu textură mai afînată, volum total și rază medie a porilor mai ridicate. În diferențială a razelor porilor indicînd efecte favorizante.

copolimerul sursei B, la care distribuția de cea mai mare probabilitate se situează între 40 și 200 Å, cu un maxim la cea. 60 Å. Asimetrie spre porii cu raze mai mari, comparativ cu copolimerul de tip A, cu distribuție în domeniul de micropori, 0-100 Å (maxime la 15, 25 și 30 Å) conform Fig. II.6 și II.7 (pag. 50).

Cele mai mari randamente de funcționalizare au fost obținute pentru copolimerii clorometilați S₁ - 7 % DVB, de tip (S=24,36 mp/gr.; Vp=0,191 cmc/gr. și Rm = 156 Å). Și în acest caz se confirmă cu claritate corelația între randamentele de funcționalizare și proprietățile texturale ale copolimerului sursă, cu repartiție probabilistică ușor asimetrică între micropori și macropori. Maximele de probabilitate se situează la cea. 90, 380 și respectiv 15 Å (Fig. II.12 și II.13, pag. 50).

Se constată că gradele de funcționalizare sînt în general mai mari la copolimerii cu conținut inițial de halogen scăzut, în concordanță cu unele date de literatură [191, 192], foarte probabil datorită repartiției statistice a grupărilor clorometil de funcționalizat, în funcție de dimensiunile porilor.

La copolimerii cu grad de clorometilare redus, clorometilarea are loc foarte probabil, inițial la suprafața perlelor și apoi în porii de dimensiuni mari, fiind controlată din punct de vedere statistic [11, 61]. Rezultă că și transformarea chimică ulterioară a grupărilor clorometil este facilitată în aceste condiții.

La copolimerii cu grad de clorometilare mai ridicat crește probabilitatea localizării grupărilor clorometil de funcționalizat și în porii de dimensiuni mai mici, în special probabilitatea rețetțiilor de ordin superior, conform distribuției texturale, în special în condițiile utilizării unor agenți de funcționalizare voluminoși.

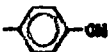
Rezultă concluzia că prin metodele de funcționalizare propuse, se pot obține liganzi polimeri cu grade de funcționalizare cuprinse între 0,8 și 2,2 mmoli de grupare funcțională pe gram de polimer, asigurînd o concentrație suficient de ridicată de centre de ancorare, pe unitatea de masă a suportului poric. Gradele de transformare sînt funcție de natura agentului de funcționalizare, de proprietățile texturale ale copolimerului sursă, de conținutul său inițial de halogen și de repartiția statistică a grupărilor halogenometil în textura copolimerului.

II.2.1.5.2. LIGANZI MACROMOLECULARI PREPARATI PRIN
FUNCTIONALIZAREA CU AMINE AROMATICE A
COPOLIMERILOR S-DVB CLOROMETILATI.

Liganzi macromoleculari mono- și/sau bidentati cu aplicatii în cataliză au fost obtinuti și prin reactia polimeră analogă de modificare chimică a copolimerilor S-DVB clorometilati prin reactie cu amine aromatice [181,182] :



unde : R =  pentru ligandul polimer L12.

R =  pentru ligandul polimer L13.

R =  pentru ligandul polimer L14.




Metoda este justificată de datele de literatură [186], care confirmă tendința halogenurilor de benzil (omologii monomeri și copolimerilor S-DVB halogenometilati) de a da reactii de substituție nucleofilă, prin atacul unor nucleofili cu

Funcționalizarea s-a realizat prin reactia copolimerilor clorometilati, cu exces de amină aromatică (raport $-\text{NH}_2/-\text{CH}_2\text{Cl} = 3/1$), în etanol, timp de 24 de ore la reflux și agitare moderată, pentru a evita degradarea mecanică a perlelor de copolimer. Produsele au fost condiționate prin spălare cu un buchet de solventi organici și uscate sub vid.

Evoluția reacției s-a urmărit prin spectroscopie IR, evidențindu-se scăderea intensității benzii $\nu \text{CH}_2\text{Cl}$ (1260 cm^{-1}), simultan cu apariția benzilor caracteristice grupărilor pendente introduse prin funcționalizare: νOH ($3200\text{--}3600 \text{ cm}^{-1}$) și $\nu \text{C}=\text{O}$ fenolic ($1226\text{--}1236 \text{ cm}^{-1}$) în cazul liganzilor L12 și L13 și respectiv a dubletului de benzi de schelet piridinic ($1575\text{--}1599 \text{ cm}^{-1}$) și a benzilor de deformare în plan, δCH și în afara planului, γCH pentru cei 4 atomi de hidrogen adiacenți în scheletul piridinic orto-substituit, în cazul liganzilor de tip L14.

Identitatea produselor de reacție a fost confirmată prin spectroscopie IR. Principalele benzi de absorbție datorate grupărilor funcționale pendente din liganzii polimeri L12 sunt prezentate în Tabelul II.22.

Tabelul II.22. Benzile de absorbție ale grupărilor pendante, spectrele IR ale liganzilor L12 - L14.

R	Cod ligand polimer	Banda cm^{-1}	Intensitate	Atribuire	Observații
	L12	3200-3600 1235 1430 1260 740	m, l m s s l	ν OH ν C-OH δ CH_2Cl γ CH_2Cl Sk arom.	Asociere leg. de H. Fenol Grupări $-\text{CH}_2\text{Cl}$ reziduale
	L13	3200-3600 1228 1430 1260 820	m, l m s s l	ν OH ν C-OH δ CH_2Cl γ CH_2Cl SK arom.	Asociere leg. de H. Fenol Grupări $-\text{CH}_2\text{Cl}$ reziduale
	L14	1575; 1580 1430 1283 1155 1098 1050 770	m, l m m, s m, s m, s m, s m, l	Sk Py Sk Py δ CH δ CH δ CH δ CH γ CH	Dublet. Nucleu piridinic substituit în poziția orto-
	L12-L14	1430 1260	s s	δ CH_2Cl γ CH_2Cl	Grupări CH_2Cl reziduale

Compararea spectrelor IR ale copolimerilor clorometilați surseă, cu cele ale liganzilor polimeri L12 - L14, indică cu claritate transformările chimice produse prin funcționalizare. Benzile de absorbție caracteristice grupărilor clorometil, $\delta\text{CH}_2\text{Cl}$ și $\gamma\text{CH}_2\text{Cl}$, își reduc considerabil intensitatea, indicând angrenarea acestor grupări în reacția de funcționalizare. Prezența lor în spectru ca benzi de intensitate scăzută, indică faptul că reacția de funcționalizare, deși avansată, nu este totală. În spectrele IR ale liganzilor polimeri L12 și L13 funcționalizați cu unități fenolice se evidențiază benzile caracteristice, ν C-OH la 1228-1235 cm^{-1} și benzile largi, ν OH, caracteristice asocierii prin punți de hidrogen. Asocierea prin legături de hidrogen între cele mai probabil intercatenare este o indicație a creșterii mobilității structurale a suportului polimer prin funcționalizare care ca urmare a creșterii lungimii segmentelor de lanț pendante. Probabilitatea de asociere în ghemul statistic este ridicată, în special în stare uscată, când lanțurile macromoleculare sînt puternic impachetate. În funcție de tipul de amină utilizată, constată creșterea intensității benzilor caracteristice, de nucleu aromatic 1,2-disubstituit, la 740 cm^{-1} în produsul L12 și respectiv 1,4-disubstituit, la 820 cm^{-1} în produsul L13.

În spectrul IR al ligandului polimer L14 se evidențiază benzile de schelet piridinic la 1480 cm^{-1} și dubletul caracteristic la $1575\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$, precum și benzile de deformare în plan C-CH, și în afara planului C-CH, caracteristice celor 4 atomi de hidrogen adiacenți în piridina orto-substituită, alături de benzile reziduale ale grupărilor clorometil neangrenate în reacția de funcționalizare.

Deși în cazul omologilor omogeni reacția poate concura prin înlocuirea completă a atomilor de hidrogen de la azot, apreciem că reacția este foarte puțin probabilă în cazul copolimerilor clorometilați, având în vedere următoarele argumente:

- deși au o bazilitate mai pronunțată, probabilitatea grupărilor aminice secundare să atace nucleofil grupărilor clorometil este mult diminuată, datorită faptului că ele sunt nependante ale unei matrici polimerice reticulate, tridimensionale, cu o rigiditate și stabilitate structurală destul de avansată, în condițiile în care etanolul utilizat ca mediu de reacție nu asigură decât o solvatare preferențială a unor segmente de lanț și nu o gonflare reală. În aceste condiții, atacul nucleofil al aminei primare monomere este net favorizat, comparativ cu cel al aminei secundare polimerice, având în vedere considerente de ordin termodinamic, cinetic și de control steric și difuziv, limitând accesul la centrele de reacție în matricea polimerică reticulată și diminuând local concentrația de agent de funcționalizare.

- copolimerii sursă asigură un efect de "izolare" sau "diluare" a grupărilor clorometil de funcționalizat, în contextul deficienței macromoleculare reticulate.

- excesul de amină monomă, utilizat în reacția de funcționalizare, nu favorizează substituția exhaustivă, condițiile fiind de ordin steric și prin control difuziv, fiind mult mai reduse în cazul aminei monomere comparativ cu cele operând în cazul grupărilor aminice secundare pendante, formate prin reacția de funcționalizare.

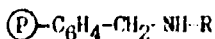
Benzile de absorbție caracteristice aminelor mai avansate sau substituite nu au putut fi evidențiate cu claritate în spectrele IR ale produselor de reacție, ceea ce era și de așteptat având în vedere complexitatea produsului și efectului de mascare exercitat, în domeniile spectrale de interes, de benzile de absorbție, mult mai intense, ale sistemelor aromatice. Nu a fost identificată prezenta benzii "amoniu".

Randamentele și gradele de funcționalizare au fost calculate prin procedeele detaliate în secțiunea II.2.1, pe baza conținutului rezidual de clor în copolimerii funcționalizați și recurgând la modelarea statistică a unității structurale repetitive în forma (II.2.42), în care grupele funcționale pendante, R, au semnificația din schema (II.2.43). Procedul este justificat de datele spectrale IR, care confirmă identitatea produselor de reacție și nu indică producerea de reziduuri semnificative.

Rezultatele obținute sînt prezentate în Tabelul II.23.

Din datele prezentate rezultă că metoda de funcționalizare propusă s-a dovedit viabilă, permițînd obținerea unor potențiali liganzi macromoleculari mono- și/cău bivalenti. Randamentele de funcționalizare sînt sensibil mai ridicate, comparativ cu cele obținute prin cercetările proprii la funcționalizarea cu aminoacizi (sect. II.2.1.5.1, Tab.II.21, pag.89) și mult mai ridicate, comparativ cu datele de literatură [191,192] referitoare la funcționalizarea copolimerilor clorometilați macroreticulari, cu acid antrenilic.

Tabelul II.23. Caracteristici ale liganzilor polimeri funcționalizați cu amine aromatice :



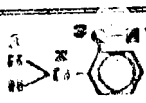
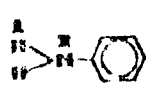

Căi copol. funct.	% Clor		y	x	η_f (%)	Mn (gr.)	Grăd. funcț. în soluț. -NMR	
	initial	final					-NH	-NH ₂
L12.A	15,30	5,00	0,351	0,224	61,1	150,59	2,21	1,25
L12.B	16,64	4,65	0,412	0,227	64,5	161,20	2,53	1,27
L12.C	8,10	2,49	0,179	0,093	66,0	132,00	1,33	0,79
L12.D	9,65	2,55	0,232	0,100	69,9	157,72	1,67	0,73
L13.A	15,30	4,56	0,369	0,206	64,2	159,89	2,31	1,22
L13.B	16,64	4,25	0,438	0,201	68,5	168,08	2,61	1,29
L13.C	8,10	2,28	0,187	0,095	68,7	132,53	1,41	0,84
L13.D	9,65	2,33	0,240	0,092	72,4	139,32	1,72	0,66
L14.A	15,30	4,42	0,381	0,193	66,4	155,07	2,46	1,25
L14.B	16,64	4,08	0,453	0,187	70,8	162,35	2,79	1,15
L14.C	8,10	2,09	0,195	0,076	71,9	139,24	1,50	0,77
L14.D	9,65	2,22	0,247	0,085	74,3	136,08	1,81	0,63

Pentru copolimerii clorometilați sursă, de același tip ca și cu conținut similar de clor (A - B și respectiv C - D), randamentele de funcționalizare sînt diferențiate funcție de natura și caracteristicile structurale ale agentului de funcționalizare. Randamentele de funcționalizare cele mai mari au fost obținute la funcționalizarea cu 2-aminopiridină. Datorită complexității structurii polimer, factorii operînd asupra reactivității în reacția polimer-analogă sînt mulți și identificarea celor determinanți este destul de dificilă și în general, posibilă [186] doar în cazul în care structurile agenților nucleofili sînt similare. În cazul de față întrucît limitările sînt în principal de natură termodinamică, randamentele de funcționalizare sînt controlate mai degrabă de bazicitatea agentului nucleofil (și ea controlată termodinamic), decît de nucleofilicitatea acestuia (controlată cinetic). O astfel de observație este susținută de sarcinile nete pe centri în agenții de funcționalizare, prezentate în Tab.II.24. și de compararea aminopiridinii cu aminofenolii utilizați. Sarcinile nete s-au fost calculate prin metoda Del Re [194] iar cele η_f prin metoda Omega Hookei [195-199]. În cazul aminofenolilor, diferențierile în randamentele de funcționalizare pot fi corelate

cu nucleofilitatea substratului (prin carelva pota la atomul azot) și cu împiedicările sterice mai pronunțate în cazul 2 față de potențialul comparativ cu 3 aminofenolul, efecte accentuate microînvecinarea specifică unui copolimer rețiculat.

Pentru același tip de agent de funcționalizare, randamentele de modificare chimică sînt controlate și de natura proprietățile texturale și porozimetrice ale copolimerilor purtători. Se constată că randamentele sînt mai mari în cazul materialelor suport mai poroase, cu maxime de probabilitate a distribuției porilor situate în domeniul macroporilor și porilor tranzitionali (Sect. II.1.4., Tabelul II.7. pag.47), în condițiile utilizării aceluiași mediu de reacție.

Tabelul II.24. Sarcini nete pe centri, în aminole aromatico utilizate ca agenți de funcționalizare.

Agent de funcționalizare	Centrul	Sarcina netă		
		σ	π	Totală
	1	0,17057	-	0,17057
	2	-0,44718	0,29852	-0,20866
	3	-0,40840	0,16846	0,20192
	4	0,33392	-	0,33392
	1	0,17338	-	0,17338
	2	-0,44862	0,22955	-0,21907
	3	-0,44862	0,15670	0,29232
	4	0,33382	-	0,33382
	1	0,17202	-	0,17202
	2	-0,43643	0,01658	-0,17985
	3	-0,30318	-0,10793	-0,41111

Gradele de funcționalizare sînt în general mai mari în copolimerii cu conținut inițial de halogen mai redus, fapt probabil datorită repartiției grupărilor de funcționalizare în structura perlelor de copolimer și a porilor acestora, în concordanță și cu unele date de literatură [191,192]. La copolimerii cu grad de clorometilare mai avansat, crește probabilitatea localizării grupărilor clorometil și în porii de dimensiuni mici ceea ce mărește probabilitatea unor restricții de ordine conformational și difuziv.

Prin metodele propuse au fost obținute suporturi cu sarcini nete cu grade de funcționalizare cuprinse între 1,3 și 2,8 de grupări funcționale/gram de copolimer, asigurînd o concentrație suficientă de centre de ancorare pe unitatea de masă de suport. În cazul copolimerilor de tip A și B se realizează suporturi cu o capacitate avansată de încărcare, iar în cazul materialelor de tip C și D, se asigură o mai avansată "izolare sau diluare" a centrelor de ancorare și minimalizarea interacțiunilor mutuale între speciile grefate.

II.2.1.6. LIGANZI MACROMOLECULARI DE TIPUL BAZILOR SCHIFF.

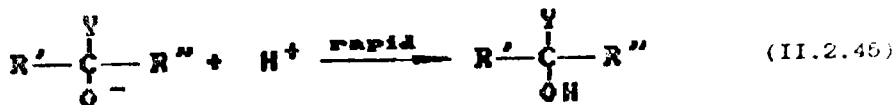
În scopul lărgirii gamei de liganzi polimeri mono- sau bidentati de tip nefosfinic, cu aplicabilitate în cataliza, calitate de suporturi catalitice, am investigat posibilitatea să obținem noi clase de liganzi macromoleculari, prin reacții polimer-analoge de adădire a aminelor la legături multiple carbon heteroatom.

Studiind posibilitățile de sinteză, am ajuns la concluzia că pot fi preparați liganzi macromoleculari cu proprietăți îmbunătățite, pe două căi :

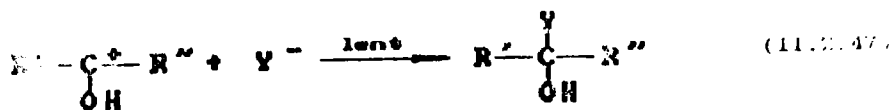
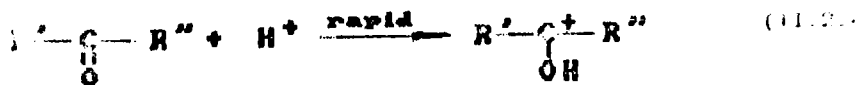
- prin modificarea chimică a copolimerilor S-DVB formați, prin reacție cu amine sau derivați ai acestora.
- prin modificarea chimică a copolimerilor S-DVB funcționalizați cu grupări aminice, prin reacție cu compuși carbonilici.

Majoritatea covârșitoare a polimerilor funcționalizați obținuți prin metodele de principiu prezentate, sînt pentru prima oară menționați în literatura de specialitate, ca urmare a cercetărilor originale din prezenta teză.

În majoritatea cazurilor, reacțiile de acest tip au loc în cazul omologilor omogeni, printr-un mecanism de reacție adădire nucleofilă [186]. Atacul agentului nucleofil la carbonul carbonilic precede, în etapa lentă, determinată de viteză, atacul electrofil rapid :

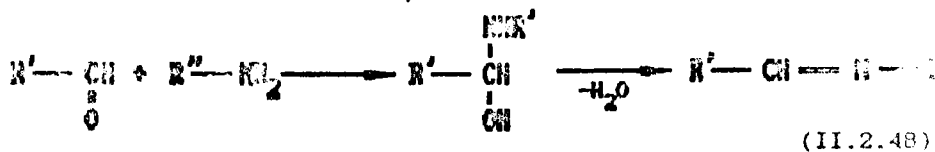


Este posibilă principial și adădirea prin atac electrofil la heteroatom, urmată de atacul agentului nucleofil la carbocatiionul format în prima etapă. Si în acest caz, etapa lentă, determinată de viteză este cea de atac nucleofil :



Reacțiile de adăuție de acest tip pot fi catalizate de baze, care convertesc reactantul în agentul de atac prin nucleofil Y^- , cît și de acizi care convertesc substratul carbocationul în care sarcina pozitivă de la atomul de carbon facilitează atacul nucleofil ulterior. Reacția este catalizată numai de acizii tari, care realizează un transfer efectiv proton la heteroatom, ci și de acizii mai slabi [206,207], dar capabili să formeze legături de hidrogen cu heteroatomul (scădind astfel densitatea de electroni la carbon) sau de ioni metalici care acționează ca acizi Lewis [208].

În cazul reacțiilor studiate, agentul de atac nucleofil este o amină monomeră, în primul caz, sau o grupare funcțională pendanță a unui polimer funcționalizat, în cel de-al doilea caz :



unde: în cazul 1 : $R' = (\text{U}) - \text{C}_6\text{H}_4 -$

în cazul 2 : $R'' = \text{P} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - (\text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2)_x -$; $x = 0$ sau 1

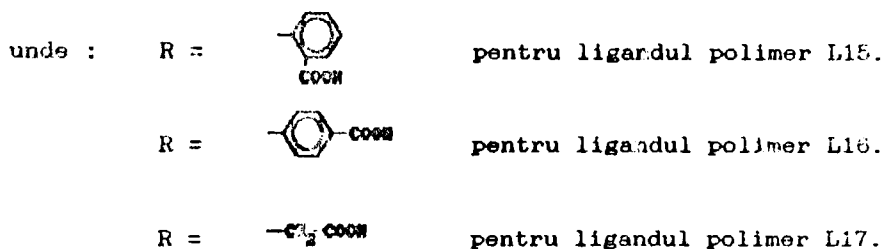
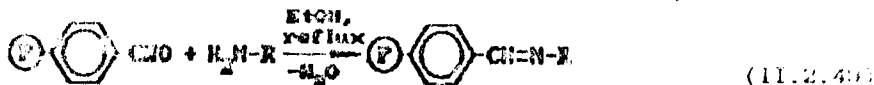


Adăuția aminelor primare la dubla legătură carbonilică conduce în cazul omologilor monomeri [209] la formarea unui aduct semiaminalic N-substituit, care pierde apa formînd iminoderivați. Stabilitatea acestora crește, dacă este prezentă cel puțin o grupare aril la azot sau carbon, cînd produșii sînt denumiți unii, baze Schiff. Condiția este îndeplinită în cazul funcționării copolimerilor stiren-divinilbenzen, în care restul macromolecul stabilizează suplimentar produșii de reacție (impiedicînd desfacerea sau polimerizarea). În cazul omologilor monomeri, reacția are loc cu randamente ridicate [209], fără reacții secundare interferente, reactivitatea aldehydelor fiind în general mai ridicată decît a cetonelor. În cazul cetonelor poate fi necesară, în afara unor condiții de reacție mai drastice și depășirea echilibrului, prin distilarea azeotropă a apei sau utilizarea unor agenți de deshidratare ca TiCl_4 [210] sau a sitelor moleculare [211]. Polimerii reticulați S-DVB, care au proprietatea de a îngloba apa, favorizează descompunerea aductului semiaminalic, cu formare de iminoderivați.

II.2.1.6.1. LIGANZI MACROMOLECULARI OBTINUTI PRIN MODIFICAREA CHIMICA A COPOLIMERILOR FORTILIZATI

II.2.1.6.1.1. LIGANZI MACROMOLECULARI OMOLOGI ALI PENTRU SCHELE PREPARATI PRIN REACTIE CU AMINOACIZI

O primă serie de polimeri funcționalizați, cu potențial aplicabilitate în calitate de liganzi mono- sau bidentati ($-NH_2$ și/sau N), a fost preparată [181,182] prin reacția copolimerilor formilați surșă (L1) cu aminoacizi de tipul: acid o-aminobenzoic și p-aminobenzoic și aminoacetic, după schema de reacție generală:



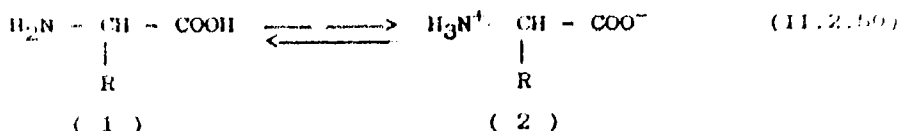
Polimerii funcționalizați astfel preparați sînt similari cu rășinile macromoleculare de tip L9-L11 (sect. II.2.1.5.1), cu diferența că grefarea se realizează în acest caz printr-o punte necaturată de tip iminic. Aceasta asigură o stabilitate crescută pe suport a grupării pendante cu rol de ligand, îmbunătățind proprietățile de utilizare ale ligandului macromolecular.

Puntea necaturată de tip iminic permite și o "acordare" convenabilă a densității de electroni la centrul sau centrele de ancorare a catalizatorilor omogeni, făcînd posibilă o conjugare extinsă cu nucleele aromatice din structura copolimerului. Sînt atît de ușor eventual prezenți în molecula de aminoacid, pot fi aleși astfel încît să contribuie și ei la realizarea densității optime de electroni la centrul de ancorare, în conformitate cu necesitățile de utilizare a ligandului polimer într-un procedeu dat. Este astfel posibilă "proiectarea" ligandului polimer, astfel încît acesta să aibă comportarea optimă în etapele determinate de viteza, din ciclul catalitic caracteristic mecanismului reacției studiate.

Grefarea printr-o punte iminică conduce la restrîngerea mobilității grupării pendante cu rol de ligand, putînd apărea și condiționări de ordin sterio, ale atacului moleculei de substrat, fenomene ce ar putea conduce la efecte de selectivitate induse de ligandul macromolecular și care să nu fi fost observate în logii omogeni.

Reacțiile de funcționalizare au fost conduse în etanol solvent ce asigură dizolvarea aminoacizilor și o solvatare destul de eficientă a suportului macromolecular, a cărui polaritate este mărită prin prezența grupărilor $-CHO$ și dependentă de gradul de funcționalizare.

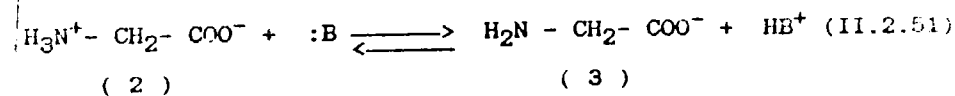
Ținând seama de structura și reactivitatea aminoacizilor, reacțiile polimer-analoge de modificare chimică a copolimerilor formilați au fost conduse în condiții asigurând deplasarea echilibrului de ionizare :



apre stînga, în favoarea formei (1) aptă să atace nucleofili carbonilic.

Deoarece în cazul acizilor o- și p-aminobenzoic, constanta de bazicitate a aminelor aromatice este scăzută ($pK_b=10$) [186,212] și a faptului că grupul $-COOH$ are o acizitate mai puternică ($pK_b=9$) [186,212] decât grupul $-NH_2$, echilibrul este puternic deplasat în favoarea formei (2) în plus echilibrul se deplasează permanent în favoarea formei (2) pe măsură ce aceasta se consumă în reacția de funcționalizare.

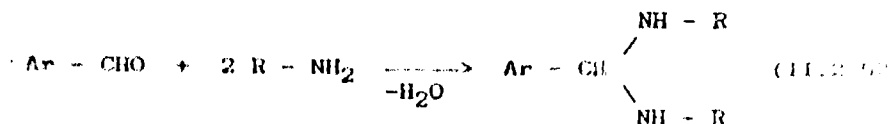
În cazul acidului aminoacetic, deplasarea echilibrului se face lucrînd în mediu bazic, în care aminoacidul se găsește sub forma anionului (2) care este reactivul nucleofil, în plus baza are și efect catalitic :



Evoluția reacției s-a urmărit prin spectroscopie IR. Prin urmare se în evidență apariția benzii caracteristice în jurul a doua baza Schiff, ν C=N, la 1626-1640 cm^{-1} și a benzii ν HC=O nu se poate evidenția cu claritate, deoarece ea apare simultan și în același domeniu spectral, banda ν C=O din alchilcarboxilici (dimeri). Un argument în favoarea funcționalizării este creșterea intensității benzii, coeficientul de absorbție al benzii carbonilului din acizi fiind considerabil mai mare decît al benzii alchilcarboxilicilor și al aldehidelor aromatice. Indicații clare privind consumarea grupărilor $-CHO$, sînt date de dispariția armonice a doua a vibrațiilor de deformare CH, $2xSCH$ și a benzilor slabe de rezonanță Fermi ν CH₂ la 2720 și respectiv 2820 cm^{-1} .

În cazul omologilor monomeri este posibilă, în special la utilizarea aldehidelor substituite cu grupări cu efect donan-

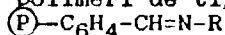
de electroni (-CH₃, -OCH₃) și la utilizarea unor rapoarte molare mari de amină/aldehidă aromatică, reacția secundară de formare a unei amine [210] :


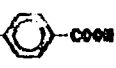



Pentru elucidarea modului de producere a fost efectuate sinteze la raport molar -NH₂/-CHO de 1:1 respectiv 5:1. Spectrele IR ale produselor obținute sînt în ceea ce privește să spre deosebire de omologii monomeri, cazul polimerilor formulați nu se obțin aminali, foarte puțin ca urmare a unor interdicții de ordin sterice. Din acest motiv, reacțiile de funcționalizare au fost concepute doar în prezența unui exces de aminoacid (raport molar -NH₂/-CHO = 1,5:1) pentru a deplasa echilibrul în favoarea obținerii polimerilor funcționalizați de tip bază Schiff.

Identitatea produselor de reacție este cu claritate dovedită de datele obținute prin spectroscopie IR. Principalele benzi, datorate grupărilor pendente introduse prin reacția de funcționalizare, din spectrele IR ale liganzilor polimerici de tip bază Schiff L15 - L17 sînt prezentate în Tabelul II.25.

Tabelul II.25. Benzi IR caracteristice grupărilor pendente din liganzii polimerici de tip bază Schiff :



Copolimer funcționalizat	Benzi IR (cm ⁻¹) pentru gruparea					
	-COOH				-CH=N-	Număr
	νC=O (1)	δOH + (1)	νC-O (m, l)	γOH (m, l)	ν (m, n)	δ ⁺ (1)
L15. R = 	1687	1375 și	1242	945	1627	740
L16. R = 	1690	1385 și	1240	940	1630	820
L17. R = 	1700	1380 și	1238	947	1636	-

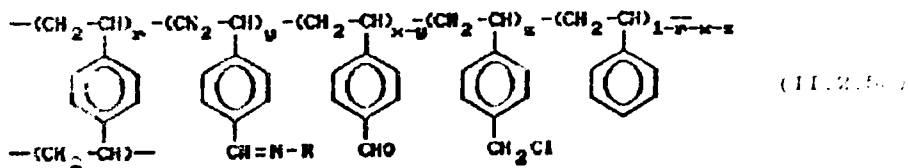
Spectrele IR indică existența grupării ca boxil asociate prin legături de hidrogen, ceea ce confirmă mobilitatea structurii avansate a suportului polimer. Asocierea poate avea loc intracatenar, dar mai probabil intercatenar. Prezența grupării carboxil este confirmată de benzile de absorbție de valență νC=O.

caracterizate prin poziția grupării carboxil aromatice și respectiv alifatic (liganzii L17), de cele două benzi de cuplură deformației în plan, δ_{OH} , cu vibrația de valență $\nu_{C=O}$ (în direcția și de banda de deformare în afara planului, γ_{OH}). Fuziile de intensitate mică, ν_{OH} și benzile de combinare din domeniul $2500-3000\text{ cm}^{-1}$, în general suprapuse în benzi largi, nu au putut fi evidențiate cu claritate. Deși banda de absorbție a grupării carbonil $\nu_{C=O}$, nu își modifică practic poziția comparativ cu cea din copolimerul formilat sursă, creșterea evidentă a intensității benzii confirmă un carbonil carboxilic, al cărui coeficient molar de absorbție este considerabil mai mare decât al unui carbonil hidric [105,166].

Puntea de grefare iminică este evidențiată prin absorbția $\nu_{C=N}$, din domeniul $1625-1640\text{ cm}^{-1}$. Raporturile relative ale benzilor iminice din copolimerii funcționalizați cele prezumate având în vedere constanta de forță a legăturii și momentul dipol al acesteia.

În copolimerii funcționalizați cu acid o-aminobenzoic se constată creșterea intensității benzii $S_k + \gamma_{CH}$ de la 740 cm^{-1} comparativ cu copolimerul formilat sursă, confirmând funcționarea cu acid antranilic (nuclee aromatice 1,2-disubstituite). În copolimerii funcționalizați cu acid p-aminobenzoic crește intensitatea benzii $S_k \approx \gamma_{ciclu}$ de la 820 cm^{-1} , indicând creșterea proporției de nuclee aromatice 1,4-disubstituite.

Gradele de funcționalizare ale liganzilor polimeri tip L15-L17, au fost determinate prin titrarea acido-bazică a grupărilor carboxil pendante. Randamentele de funcționalizare au fost calculate modelînd statistic unitatea structurală repetitivă a copolimerului, sub forma :



Procedeele este justificat de datele spectrale IR care confirmă identitatea produselor de reacție și nu indică producerea de reacții secundare.

Pe baza modelării statistice a unității structurale repetitive în copolimerii formilați sursă (Sect. II.2.1.1, Tabelul II.10, pag.62) și notînd :

- GF_i = gradul de funcționalizare inițial al copolimerilor formilați (în moli $-\text{CHO}/\text{gram}$ de polimer).
- GF_f = gradul de funcționalizare final, determinat analitic prin titrare acido-bazică (în moli $-\text{CH=N-R}/\text{gram}$ de polimer).
- Mm_i = masa moleculară medie a unității repetitive în copolimerul formilat.

M_{np} = masa moleculară medie a unității repetitive în copolimerul funcționalizat (structura II.2.50).
 $M_{CH=N-R}$ = masa grupării pëndante introduse prin reacția polimer-analogă de funcționalizare.
 M_{CHO} = masa grupării funcționale modificate chimic prin reacția polimer-analogă.

se obține, fiind suma de creșterea în greutate a polimerului funcționalizat :

$$GF_f = \frac{GF_i \cdot n_f}{1 + GF_i \cdot n_f \cdot (M_{CH=N-R} - M_{CHO})} \quad \text{în moli } -CH=N-R/gr. \quad (II.2.54)$$

Pe această bază se explicitează randamentul de funcționalizare, n_f :

$$n_f = \frac{GF_f}{GF_i \cdot [1 - GF_f \cdot (M_{CH=N-R} - M_{CHO})]} \cdot 100 \quad (II.2.55)$$

Fracțiunea de unități funcționalizate, y , se calculează dinăseama că :

$$GF_f = \frac{y}{M_{mf}} = \frac{y}{M_{m1} + y \cdot (M_{CH=N-R} - M_{CHO})} \quad (II.2.56)$$

Rezultă :

$$y = \frac{GF_f \cdot M_{m1}}{1 - GF_f \cdot (M_{CH=N-R} - M_{CHO})} \quad (II.2.57)$$

Astfel, randamentul de funcționalizare se poate calcula ca :

$$n_f = \frac{y}{x} \quad \text{și} \quad n_f \% = n_f \cdot 100 \quad (II.2.58)$$

Rezultatele obținute la funcționalizarea cu aminoacizi a copolimerilor formulați au fost calculate utilizând un program propriu scris în limbaj QuickBasic pentru un calculator IBM. Sînt prezentate sintetic în Tabelul II.26.

Din datele prezentate, rezultă că prin procedeul propus, se pot obține liganzi mono- și/sau bidentati cu ai bazelor Schiff. Randamentele de funcționalizare sînt cu 30-40% mai ridicate decît în cazul funcționalizării cu aminoacizi a copolimerilor cormetilați (sect. II.2.1.5.1). Se constată că metodele de funcționalizare sînt condiționate de natura și structura aminoacidului, crescînd în secvența :

acid aminoacetic << acid o-aminobenzoic < acid p-aminobenzoic

Tab.II.26. Caracteristici ale liganzilor polimeri de tip bază Schiff obținuți prin funcționalizare cu aminoscizi.

Cod * copolimer funcțio- nalizat.	y	x-y	η_f (%)	Mn (gr.)	Grad de funcționalizare în mmol/gcau		
					-CH=NR	-COO	-CH ₂ Cl
I15.A.	0,437	0,128	77,3	173,58	2,52	0,74	0,65
I15.B.	0,514	0,119	81,2	184,50	2,79	0,64	0,62
I15.C.	0,210	0,048	82,0	130,72	1,51	0,34	0,47
I15.D.	0,244	0,057	81,0	141,61	1,69	0,40	0,71
I16.A.	0,481	0,084	85,1	178,87	2,00	0,47	0,65
I16.F.	0,560	0,073	89,5	167,97	2,55	0,33	0,74
I16.G.	0,229	0,027	89,6	141,01	1,52	0,19	0,41
I16.D.	0,268	0,034	88,7	147,56	1,81	0,23	0,59
I17.A.	0,298	0,270	52,3	139,41	2,14	1,95	0,63
I17.B.	0,347	0,284	55,2	143,24	2,44	1,78	0,63
I17.C.	0,153	0,103	59,9	122,48	1,25	0,84	0,13
I17.D.	0,178	0,124	69,0	125,86	1,41	0,98	0,24

* Produse nementionate în literatura de specialitate.

Randamentele de funcționalizare sînt în directă corelație cu nucleofilicitatea, estimată calitativ, a grupării aminice din aminoacizii utilizați, care controlează tendința de atac nucleofil la carbonul carbonilic al copolimerului formilat. Efectul atrăgător de electroni al grupării -COOH este mai pronunțat în cazul în care aceasta se găsește în poziția orto-, comparativ cu poziția para-, în perfectă concordanță cu rezultatele experimentale.

Pentru caracterizarea cel puțin semicantitativă, a acestor efecte, s-a recurs la calcularea sarcinii rote σ (metoda Del Re [194]) și π (metoda Omega Hückel [195-199]), la centrul de reacție. Au fost utilizate programe proprii de calcul, implementate pe un calculator IBM PC și elaborate în TURBO PASCAL [200,201]. Sarcinile nete în polimerii formilați sursă, au fost calculate pe compusul model: p-metil-benzaldehida și sînt prezentate în Figura II.28.

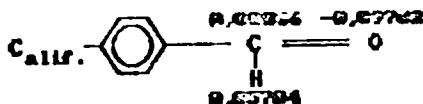


Figura II.28. Sarcini nete calculate prin modelarea copolimerilor formilați.

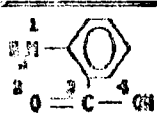
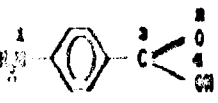
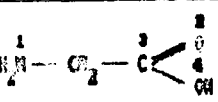
Sarcinile nete în aminoacizii utilizați ca agenți de funcționalizare sînt prezentate în Tabelul II.27.

Se constată că diferențieri ceva mai pronunțate apar doar în privința sarcinilor nete π . Densitatea mai mare de sarcini negativă, calculată la azotul aminic din acidul p-aminobenzoic comparativ cu acidul o-aminobenzoic, indică o nucleofilicitate mai pronunțată a acestuia. Estimările teoretice privind

rea atacului nucleofil în cazul acidului p-aminobenzoic și confirmate de datele experimentale privind randamentele de funcționalizare.

În condiții similare de reacție, adică utilizând etanolul ca mediu de reacție, solvent ce asigură o solvatare destul de eficientă a suportului macromolecular a cărui polaritate crește prin prezența grupărilor $-COO^-$, diferențierile privind randamentele de funcționalizare pot fi atribuite și altor factori potențiali de influență, funcție de natura și structura aminoacidului. Pentru un suport dat, randamentele de funcționalizare mai mici în cazul acidului o-aminobenzoic, pot fi datorate și unor condiții, prin efecte sterice primare, datorită prezenței grupării $-COOH$, cu efect de împiedicare, în imediata vecinătate a grupării de atac nucleofil, $-NH_2$.

Tabelul II.27. Sarcini nete pe centri, în aminoacizii utilizați ca agenți de funcționalizare.

Aminoacidul	Centrul	Sarcină netă		
		σ^a	π^b	Totală
	1	-0,44863	0,26297	-0,18566
	2	-0,05970	-0,16385	-0,22355
	3	0,18924	-0,02807	0,16117
	4	-0,48422	0,16819	-0,31603
	1	-0,44380	0,25901	-0,18479
	2	-0,05978	-0,16376	-0,22354
	3	0,18920	-0,02877	0,16043
	4	-0,48427	0,16907	-0,31520
	1	-0,46069		
	2	-0,06058		
	3	0,18474		
	4	-0,48474		

a - Metoda DelRe [194].

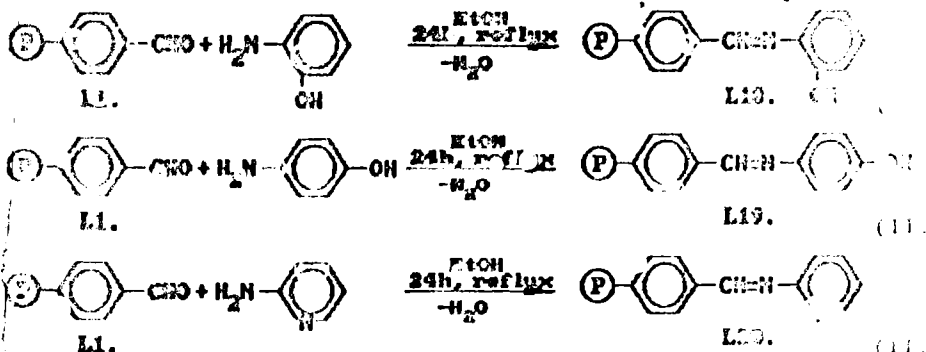
b - Metoda Omega-Hückel [195-199].

Randamentele de funcționalizare sînt influențate de proprietățile de gonflare și cele texturale ale suporturilor. Se constată că randamentele reacțiilor polimerice de funcționalizare, sînt mai ridicate în cazul copolimerilor cu porozitate mai ridicată (vezi copolimerii B, C și D Tab. 47 pag.47) ca urmare a scăderii ponderii de control difuziv, chiar dacă proprietățile texturale au fost determinate pentru copolimerii în stare uscată. În stare umedă, deschiderea porilor crește în copolimerii solvatați sau variabil gonflați, producându-se doar o deplasare spre raze mai mari a curbelor de distribuție, fără o modificare fundamentală a alurii lor, după cum rezultă din date de literatură, pentru copolimeri S-DVB similari [11,61].

Din datele prezentate rezultă că metoda originală de funcționalizare propusă permite obținerea de liganzi mono- și/sau bidentati, cu grade de funcționalizare diferite (moli de grupari functionale/gr. de polimer). Prin metoda propusă se obține o nouă clasă de liganzi macromoleculari cu aplicabilitate în cataliză, procedeul putînd fi extins și pentru alte tipuri de aminoacizi, astfel selectate încît să asigure comportarea optimă a ligandului, impusă de aplicația dată.

II.2.1.6.1.2. LIGANZI MACROMOLECULARI OMOLOGI AI BAZELOR SCHIFF PREPARATI PRIN REACTII CU AMINE AROMATICE.

O a doua serie de liganzi macromoleculari [181,182] a fost obținută prin reacția copolimerilor formilati (L1) cu amine aromatice substituie cu grupări ce pot funcționa ca liganzi cu amine aromatice heterociclice. Ca agenți de funcționalizare s-au utilizat: o-aminofenol, p-aminofenol și o-aminopiridin.



Au fost astfel obținuți liganzi macromoleculari mono- sau bidentati (prin azotul iminic și/sau cel piridinic, respectiv gruparea hidroxil), apți să coordoneze specii chimice cu activitate catalitică.

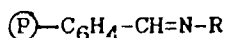
Si în acest caz puntea de grefare iminică asigură o mai bună stabilitate pe suport a grupării pendente și implicit și a speciei chimice cu activitate catalitică. Principalul avantaj al punții de grefare iminice îl constituie posibilitatea de "acordă" convenabil densitatea de electroni la centrul de grefare a catalizatorilor omogeni, prin extinderea conjugării și eventuale efecte ale substituenților.



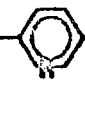
Reacțiile de funcționalizare au fost conduse în etanol, solvent ce asigură o solvatare destul de eficientă a copolimerului formilat, a cărui polaritate este mărită prin prezența grupărilor - CHO și dependentă de gradul de funcționalizare.

Evoluția reacției s-a urmărit prin spectroscopia IR, revăzându-se în evidență dispariția sau scăderea pronunțată a intensității benzilor caracteristice grupării aldehydice: ν C la 1690 cm^{-1} , armonica a doua a vibrației de deformare δ CH, ν CH la 2735 cm^{-1} și a benzii de rezonanță Fermi, ν CH=O, la 2820 cm^{-1} simultan cu apariția benzilor caracteristice punții de grătar iminice ν CH=N, la $1630\text{--}1645\text{ cm}^{-1}$ și grupărilor pendante.

Experimentele preliminare au indicat efectul favorabil al utilizării aminei aromatice în exces, asupra randamentului de funcționalizare. În varianta standard de funcționalizare utilizată s-a lucrat cu un raport molar $\text{-NH}_2/\text{-CHO}$ de 2:1, determinat pe cale experimentală ca fiind raportul optim. Spectrele IR ale polimerilor funcționaliizați obținuți la rapoarte molare $\text{-NH}_2/\text{-CHO}$ de 1:1 și mai mari sînt practic identice, indicînd că apare decuplare de omoloși omogeni, în cazul polimerilor formulați nu obțin diaminali (ec. II.2.52), foarte probabil ca urmare a unei interdicții de ordin steric și de microînvecinare, specifice celor polimerilor reticulați.

Tabelul II-28. Benzii IR datorate grupărilor pendante în copolimerii de tip bază Schiff:

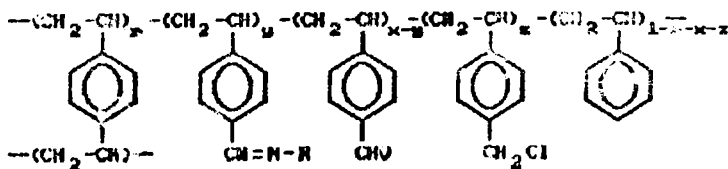


R	Cod ligand polimer	Banda cm^{-1}	Intensitate	Atribuire	Observații
	L18.	1630 3200-3600 1234 740	m, s i, l i, l i	ν CH=N ν OH ν C-OH Sk	Asocieri leg. II. Fenol Crește în intens. prin funcționaliz. (nuclee 1,4-disubstituie)
	L19.	1636 3200-3600 1230 820	m, s i, l i, l i	ν CH=N ν OH ν C-OH Sk	Asocieri leg. II. Fenol Crește în intens. prin funcționaliz. (nuclee 1,4-disubstituie)
	L20.	1644 1580; 1575 1480 1442 1275 1147 1095 1045 762	m, s m; i m i m m m m i	ν CH=N Sk Py Sk Py Sk Py δ CH δ CH δ CH δ CH ν CH	Dublet. Benzii caracteristice Py orto-substituie. OH adiacenți în orto-substituie

Structura și identitatea liganzilor polimeri de tip benzil Schiff, obținuți prin funcționalizarea copolimerilor formilați cu amine aromatice sau heterociclice a fost dovedită prin spectroscopie IR. Principalele benzi datorate grupărilor pendante introduse prin modificarea chimică a copolimerilor formilați sînt prezentate în Tabelul II.20.

Gradele de funcționalizare ale liganzilor polimeri de tip L18-L20 au fost determinate prin titrare acido-bazică, avînd în vedere aciditatea grupărilor funcționale pendante (-OH fenolic) în copolimerii funcționalizați L18-L19 și respectiv basicitatea acestora (azot piridinic), în copolimerii funcționalizați L20. Excesul de bază a fost retitrat cu acid în cazul copolimerilor L18 și L19 și respectiv excesul de acid retitrat cu bază în cazul copolimerilor de tip L20, după nepacarea prin filtrare perților de copolimer. Procedecele utilizate sînt detaliate în secțiunea experimentală. Metode similare au fost folosite și cu succes, la determinarea gradului de funcționalizare la tipuri de polimeri reticulați, funcționalizați cu grupări benzele de tipul aminopiridinelor substituie [214-216].

Dovedită fiind, prin spectroscopie IR, identitatea produselor de reacție, au fost determinate randamentele de funcționalizare modelînd statistic unitatea structurală repetitivă (forma II.2.53) și utilizînd procedeul detaliat în secțiunea II.1.6.1.1. (relațiile II.2.54-II.2.58) :



Tabelul II.21. Caracteristicile ale liganzilor polimeri de tip benzil Schiff obținuți prin funcționalizarea copolimerilor formilați cu amine aromatice.

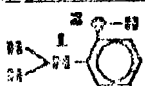
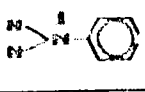
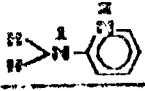
Cod copolimer funcționalizat.	y	x-y	η_f (%)	M_n (gr.)	Grad de funcționalizare în molli/gram		
					-CH=NR	-CHO	-CH ₂ Cl
L18.A.	0,518	0,047	91,7	169,74	3,07	0,23	0,21
L18.B.	0,597	0,036	94,4	177,68	3,35	0,20	0,22
L18.C.	0,243	0,013	95,1	135,89	1,73	0,09	0,10
L18.D.	0,283	0,019	93,8	141,47	2,09	0,13	0,21
L19.A.	0,527	0,038	93,2	169,56	3,11	0,22	0,21
L19.B.	0,609	0,024	96,2	178,73	3,41	0,13	0,22
L19.C.	0,246	0,010	96,2	136,15	1,81	0,07	0,22
L19.D.	0,291	0,010	96,6	142,23	2,05	0,07	0,21
L20.A.	0,511	0,055	90,3	160,38	3,18	0,34	0,21
L20.B.	0,597	0,036	94,3	168,70	3,54	0,21	0,21
L20.C.	0,243	0,013	94,9	132,19	1,84	0,10	0,21
L20.D.	0,281	0,021	93,2	137,09	2,05	0,15	0,21

Pe baza datelor prezentate sintetic în Tabelul II.30 rezultă că s-au obținut randamente de funcționalizare extrem de ridicate, practic totale, fapt ce impune concluzia că reactivitatea grupurilor aldehidice din polimerii formilați este în condițiile specificate prin protocolul de funcționalizare, într-un grad comparabilă cu cea a omologilor monomeri. Copolimerii formilați, atât în aceste condiții, intermediarii de mare utilitate în obținerea altor tipuri de liganzi polimeri, prin reacții politice analoge de modificare chimică a grupărilor aldehidice.

Diferențierile în randamentele de funcționalizare sînt mici atît în aceeași clasă de amină, în funcție de natura și proprietățile copolimerului formilat sursă, cît și de la o clasă de amină la alta, la utilizarea aceluiași tip de copolimer sursă.

Randamentele ceva mai mari la funcționalizarea cu azotofenoli se datoresc, foarte probabil, nucleofilicității mai pronunțate a grupării aminice, ca urmare a efectului deactivant mai puțin accentuat al grupării hidroxil, comparativ cu azotul piridinic. O asemenea concluzie este susținută de sarcinile nete totale, determinate prin metodele Del Re [194] și Omega Field [195-199] și prezentate în Tabelul II.30.

Tabelul II.30. Sarcini nete, pe centri, în aminele utilizate ca agenți de funcționalizare.

Amina	Centrul	Sarcina netă		
		σ	π	Totală
	1	-0,44718	0,23852	-0,20866
	2	-0,48840	0,15616	-0,33224
	1	-0,44822	0,22155	-0,22667
	2	-0,48839	0,15670	-0,33169
	1	-0,43643	0,26636	-0,17007
	2	-0,30318	-0,10793	-0,41111

Acțiunea altor factori potențiali de influență: efect de exclusiune sterică și microînvecinare în copolimeri reticulați, condiționări difuzive sau induse de proprietățile texturale și de gonflare a copolimerilor formilați, nu mai pot fi nedelimitate în condițiile randamentelor de funcționalizare foarte ridicate.

Rezultă în concluzie, că metoda originală de funcționalizare propusă, furnizează liganzi polimeri cu o gamă largă de posibilități potențiale de utilizare în vederea grafării de liganzi omogeni. Datorită conjugării extinse cu nucleeele optice din structura copolimerilor S-DVB, facilitată de punerea

grefare iminică și a posibilității de a controla densitatea electroni la centrele de ancorare, prin intermediul substituenților ce pot fi introduși la nivelul nucleelor aromatice imidice sau piridinice, se poate realiza "proiectarea" ligandului polimer cu funcționalitate optimă în cadrul unui ciclu catalitic dat.

Rezultatele bune obținute în funcționalizarea copolimerilor formulați cu aminofenoli și aminopiridine deschid calea obținerii unor noi serii de liganzi, principalii similari, ce sînt obținuți prin funcționalizarea cu aniline substituite sau alți tipuri de amine heterociclice. Liganzii polimeri L18 și L20 sînt în aceste condiții capi de serie, într-o potențială serie suporturi polimerice de tip bază Schiff, principalii similare.

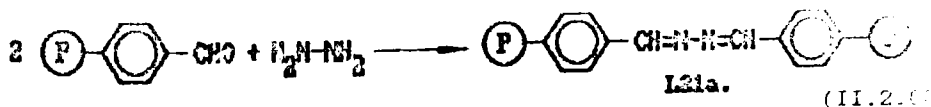
II.2.1.6.1.3. LIGANZI MACROMOLECULARI DE TIP HIDRAZON

Din categoria polimerilor funcționalizați, posibile în cataliză, fac parte și hidrazonale polimerice care pot fi utilizate atât ca liganzi pentru grefarea catalizatorilor omogeni, cît și ca intermediari pentru obținerea altor tipuri de polimeri funcționalizați [182] prin angrenarea grupelor -NH_2 pendente, în reacții polimer analoge de modificare chimică. Din acest motiv, în cercetările efectuate ne-am propus obținerea de hidrazone, prin funcționalizarea copolimerilor formulați.

La tratarea copolimerului formulați cu exces de hidrazonizat de hidrazină, timp de 20 de ore la reflux în toluen și în mediu bazic, produsul izolat a fost ulterior caracterizat și este fiind hidrazona polimeră L21 :



Reacția principală de formare a hidrazonului L21 ar putea fi însoțită de o reacție secundară de reticulare suplimentară a copolimerului, prin condensare cu o nouă grupare aldehidică, formarea unorazine polimerice de tip L21a :



Desigur, reacția secundară de reticulare prin punți iminice (II.2.63) este favorizată de excesul de derivat chimic. În cazul copolimerilor formulați, probabilitatea unei reacții de tip (II.2.63) este considerabil diminuată comparativ

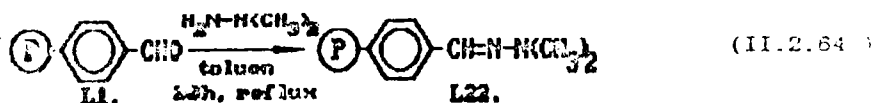
analogii monomeri, datorita efectului de "izolare" a gruparii carbonil perdanta pe o matrice polimeră reticulată, cu rigiditate și stabilitate dimensională dentul de avansata. Probabilitatea de producere a reacției secundare crește, odata cu creșterea punctului de grupari carbonilice, deci a gradului inițial de funcționalizare al copolimerului sursă și scade odată cu creșterea gradului său de reticulare. Probabilitatea unei astfel de reacții secundare este mai mare în cazul copolimerilor formilați succ. L1.A și L1.B, cu grad de funcționalizare mai ridicat și grad de reticulare mai scăzut decât al copolimerilor succ. L1.C și L1.D (vezi Tab.11.10 pag.62).

Pentru minimalizarea reacției secundare d. reticulare prin punți azinice β - α lucrat cu exces de monohidrat de hidrazină (raport molar $-\text{NH}_2/-\text{CHO} = 10:1$) și în prezență de NaOH etanolic, condiții în care azinele monomere pot fi convertite, în unele cazuri, în hidrazone [217].

Evoluția reacției polimer-analoge de funcționare a fost urmărită prin spectrofotometrie IR, constatându-se că dependența intensității benzilor caracteristice carbonilului alchidic (benzile) $\nu_{\text{C=O}}$, 1690 cm^{-1} și 2×691 , 2725 cm^{-1} , alături de benzile caracteristice punții iminice, $\nu_{\text{CH=N}}$, la 1635 cm^{-1} .

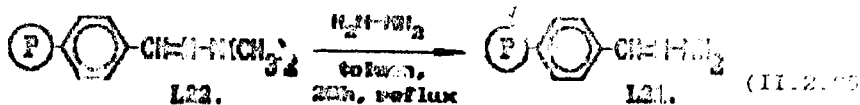
Spectrele IR nu permit identificarea certă a produsului de reacție ca fiind hidrazona L21 sau azina L21a, pentru benzile de absorbție ale grupărilor aminice nesubstituite nu sînt suficient rezolvate: ν_{NH_2} asim. și ν_{NH_2} sim. structura cea mai bună banda largă datorată urmelor de apă din pastilele de KBr, banda de forfecare δ_{NH_2} , apare doar ca un umăr foarte slab la oca. 1620 cm^{-1} .

Pentru elucidarea structurii produsului de reacție, recurs la prepararea hidrazonei nesubstituite (L21) printr-o reacție de schimb, în care formarea azinelor este evitată, cu ajutorul datelor de literatură pentru omologii omogeni [218]. Pentru acest scop polimerul formilat sursă, a fost tratat cu exces de N,N-dimetilhidrazină în toluen, timp de 20 de ore la reflux, formarea hidrazonei N,N-disubstituite :



Hidrazona disubstituită L22 a fost caracterizată prin spectroscopie IR, punîndu-se în evidență benzile de absorbție caracteristice aminelor disubstituite $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$: $\nu^{\text{as}}\text{CH}_3$, 2925 (m) și $\nu^{\text{s}}\text{CH}_3$, 2770 cm^{-1} (m) precum și banda de absorbție caracteristică grupării iminice, $\nu_{\text{CH=N}}$, la 1644 cm^{-1} .

Hidrazona liberă a fost obținută prin reacția
toluen a hidrazonei N,N-dieubstituite L22, cu hidrazină
(raport molar 10 : 1) :

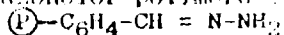


Spectrul IR al produsului este identic cu cel al compo-
merului funcționalizat prin reacție cu exces de benzilid-
hidrazină în mediu bazic (reacția II.2.62), care se dovedește
astfel a fi o hidrazonă de tip L21 și nu o azină de tip L21a.

Confirmarea definitivă a produsului de reacție ca fiind
hidrazona neeubstituită L21, a fost obținută prin reducerea
terioară a grupărilor aminice libere, în reacții polimerizante
de condensare cu amine, cu obținerea altor clase de copoli-
funcționalizați, cu comportare de liganzi macromoleculare
(acțiunea II.2.1.6.3.).

Principalele benzi din spectrul IR al hidrazonelor
mere L21 sînt prezentate în Tabelul II.31.

Tabelul II.31. Benzi caracteristice de absorbție din spectrul
al hidrazonelor polimerice :



Gruparea	Banda cm^{-1}	Intensit.	Atribuire	Observații
-CH=N-	1635	m	ν CH=N	
-NH ₂	1620	s, umăr	δ NH ₂	Umăr slab pe ν CH=N. Benzilo ν NH ₂ nu sînt insuficient rezolvați.
-N-N-	1030	m, s	ν N-N	
-CHO	1690	s	ν CH=O	Banda reziduală
-CH ₂ -	2920	i	ν CH ₂	
>CH-	2850	m	ν CH ₂	
	1450	i	δ CH ₂	
Nucleu aromatic	1600	i	Sk	Sistem de benzi de preparare pt. nucleu 1,4-di- și monosubstituit. Nucleu 1,4-disubstituit; Nucleu monosubstituit.
	1510	m	Sk	
	1490	i	Sk	
	1000-1300	m, s	δ CH	
	825	i	Sk, ν ciclu	
	755	i	γ CH+Sk	
	695	i	γ CH+Sk	
-OH	3400-3600	l	ν OH	Urme de apă din reacție KBr.

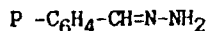
Avansarea reacției de funcționalizare a fost urmărită prin spectroscopie IR, măsurând absorbanta grupării carbonil reziduale (1690 cm^{-1}) și a unei benzi a sistemului aromatic neafectată prin reacția de funcționalizare ($8\text{CH}+\text{Sk}$, 775 cm^{-1}) utilizând metoda liniei de bază. Reacția de modificare chimică polimer-analoga a fost stopată după 20 de ore, fiind în limitele de precizie a metodei (abatere de cca. 3-4%), s-a constatat plafonarea randamentului.

Gradele de funcționalizare ale lianșilor polimeri de tip hidrazona L21, au fost determinate prin titrarea acidei bazice a grupărilor aminice pendente.

Deoarece identitatea produselor de reacție a fost demonstrată prin spectroscopie IR, randamentele de funcționalizare au fost determinate modelând unitatea structurală repetitivă în forma (II.2.58) și utilizând procedoul detaliat în secțiunea II.2.1.6.1.1 (relațiile II.2.54-II.2.58, pag.102)

Rezultatele obținute în caracterizarea hidrazonelor polimerice L21 sînt prezentate în Tabelul II.32.

Tabelul II.32. Caracterizarea lianșilor polimerici de tip hidrazonă :



Cod copolimer funcționalizat.	y	x-y	η_f (%)	Mm (gr.)	Grad de funcționalizare în mmoli/gr. m		
					=N-NH ₂	-CHO	-CH ₂ OH
L21.A.	0,533	0,033	94,2	129,03	4,13	0,25	0,07
L21.B.	0,605	0,020	95,6	131,81	4,59	0,21	0,05
L21.C.	0,248	0,010	96,8	117,20	2,10	0,08	0,14
L21.D.	0,209	0,013	95,7	119,76	2,41	0,11	0,25

Se constată că randamentele de funcționalizare sînt foarte ridicate, practic totale, putînd fi atribuite tendinței pronunțate de atac nucleofil al hidrazinei la carbonul carbonilic din copolimerii sursă. Reacția fiind condusă în toluen, se asigură gonflarea polimerilor reticulați de tip "gel", se minimizează efectele restrictive, sterice și difuzionale.

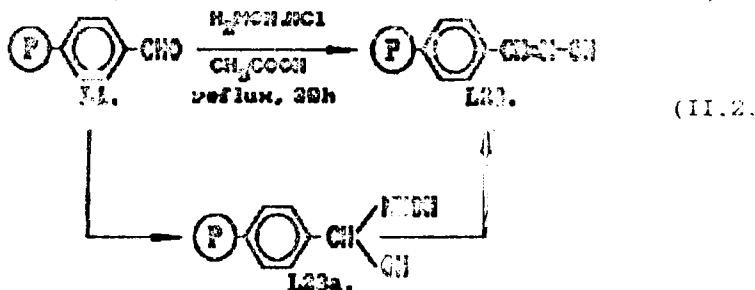
Este interesant de observat că randamentul de funcționalizare se plafonează totuși, la valori ce pot fi corelate cu proprietățile texturale ale copolimerilor și special cu proporția de micropori (Tab.II.7 pag.47), cu razele mici de 15 Å, ca urmare a distribuției statistice a grupărilor funcționale de modificat chimic, funcție de raza porilor.

Randamentele de funcționalizare sînt ceva mai ridicate în cazul copolimerilor sursă cu grade inițiale de formilare reduse, fiind practic neafectate de gradele de reticulare copolimerilor.

III.2.1.6.1.4. LIGANZI MACROMOLECULARI DE TIP OXIM

Din clasa polimerilor funcționaliți cu potențial de aplicații în cataliză fac parte și oximole polimere care pot fi utilizate fie ca liganzi polimeri pentru grefarea catalizatorilor omogeni, fie ca intermediari pentru obținerea altor tipuri de polimeri funcționaliți, prin reacții polimer-analoge.

În cercetările efectuate s-a studiat obținerea de clase polimere prin aditia hidroxilaminei la copolimeri formilați :



Prima etapă, cea a atacului nucleofil al hidroxilaminei este în general, e.s.a. lentă, determinată de viteză, în vreme ce eliminarea de apă din intermediarul L23a este rapidă și catalizată acid [156].

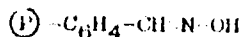
Reacția s-a condus prin refluxarea copolimerului format cu clorhidrat de hidroxilamină în exces (raport molar $-NH_2/-CHO = 10:1$), în etanol, la reflux timp de 30 de ore. Aciditatea mediului de reacție s-a reglat cu acetat de sodiu, pH = 4 (valoare în general optimă [219] în cazul omologilor macromoleculari). La acest pH se asigură deplasarea echilibrului de deprotonare a NH_3OH^+ , spre hidroxilamina liberă, aptă să atace nucleofil substratul, în condițiile în care etapa a doua de reacție, eliminarea apei din intermediarul L23a, are loc cu o viteză în mod suficient de ridicată, pentru a nu condiționa viteza globală a reacției. În cazul omologilor macromoleculari, copolimerul rezultat are un efect deshidratant, favorizant.

Avanzarea reacției s-a urmărit spectrofotometric, punându-se în evidență scăderea intensității benzilor de absorbție ale carbonilului aldehydic: $\nu_{CH=O}$, 1690 cm^{-1} și $2 \times \nu_{C-H}$, 2725 cm^{-1} , simultan cu apariția benzilor caracteristice oximei: $\nu_{CH=N}$, 1630 cm^{-1} , ν_{N-OH} , 933 cm^{-1} și $\nu_{OH(1)}$, 3350 cm^{-1} . În spectru nu au fost puse în evidență benzile caracteristice grupării $-C=N$, dovadă că nu s-a produs deshidratarea mai avansată a oximei polimere, la nitrilul corespunzător.

Gradul de funcționalizare a oximelor polimere de tip L23, a fost calculat pe baza conținutului procentual de azot, determinat prin analiză elementară, utilizând o variantă a metodei Kjeldahl (vezi secțiunea III.2.3). Pe această bază s-a realizat modelarea statistică a unității repetitive a copolimerului

funcționalizat și s-au calculat randamentele de funcționalizare utilizând procedeele detaliate în secțiunea II.2.1.6.1.1. Rezultatele sînt prezentate în Tabelul II.33.

Tabelul II.33. Caracterizarea liganzilor polimeri de tip oxim



Cod copolimer	Azot (%)	y	x-y	η_{sp} (%)	Mm (g/mol)	Grad de funcționalizare în moliz. =N-OH -CH=O (%)		
L23.A	5,72	0,529	0,037	93,5	129,50	4,08	0,28	0,18
L23.B	6,31	0,597	0,036	94,3	132,30	4,51	0,27	0,18
L23.C	2,91	0,244	0,012	95,4	117,42	2,38	0,10	0,18
L23.D	3,33	0,286	0,016	94,7	120,01	2,38	0,13	0,18

Ca și la funcționalizarea copolimerilor în secție cu hidrazina (sect. II.2.1.6.3.) sînt valabile și în acest caz observațiile privind eficiența ridicată a procedeei de funcționalizare propusă. În cazul utilizării unor copolimeri de tip "gel" randamentele de funcționalizare foarte avansate și omogene sînt practic independente de tipul de copolimer utilizat datorită faptului că toluenul asigură o gonflare extensivă a materialului suport.

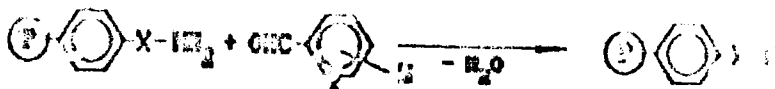
II.2.1.6.2. LIGANZI POLIMERICI DE TIP BAZĂ SCHIFF OBTINUȚI PRIN MODIFICAREA CHIMICĂ A UNOR COPOLIMERICI FUNCȚIONALIZAȚI CU GRUPĂRI AMINICE.

Rezultatele foarte bune obținute în prepararea liganzilor polimerici din categoria iminoderivaților, prin adiția aminelor la legăturile multiple carbon-heteroatom din copolimeri formilați au impus concluzia că procedeul poate fi aplicat și printr-o variantă înrudită și la prepararea altor categorii de liganzi polimerici de tip bază Schiff.

Noi liganzi de acest tip au fost obținuți prin modificarea chimică a copolimerilor funcționalizați cu grupări amoniacale, cu compuși carbonilici aromatici substituiți cu grupări care pot funcționa ca liganzi pentru catalizatorii omogeni.

Prin funcționalizare se obțin polimeri de tip bază Schiff, în care puntea de grefare este o punte iminică. Funcționarea de poziția reciprocă grupării carbonil și a substituenților, pot obține liganzi mono-, bi- sau polidentati, concentrațiile de grefare situându-se la nivelul substituenților și/sau punții iminice.

Obținerea ligazilor macromoleculari de acest tip, pot fi descrisă prin reacția polimer-analoga de funcționalizare în forma generală :



unde : X = -CH₂ ; -CH₂ NH CH₂-CH₂-X ; -CH₂H
 Y = C , N
 Z = -H , -OH , -COOH

În calitate de componentă aminică au fost utilizați copolimeri reticulați de tip "gel" funcționalizați cu grup aminometil (L6), aminoetil- (L7), N-β-aminoetil-aminometil (L8) sau hidrazonice (L21), preparați și caracterizați prin caracteristicile originale ale prezentei teze.

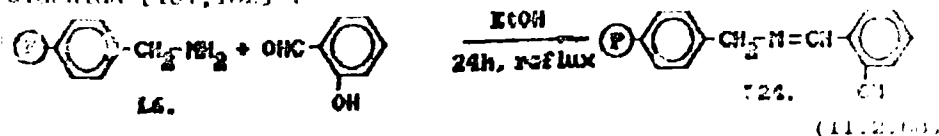
În calitate de componentă carbonilică au fost utilizate aldehide aromatice substituie, de tipul : hidroxibenzaldehidă, carboxibenzaldehidă și piridin-carbaldehidă.

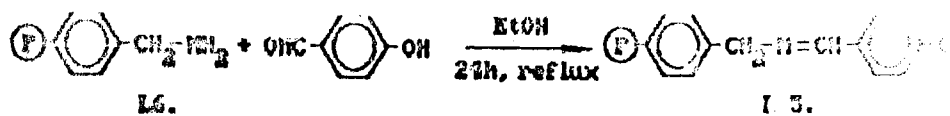
Gradele de funcționalizare foarte avansate, obținute prin procedeele originale perfectate, în dreptatea cărora metoda are grad ridicat de generalitate și ea poate fi aplicată cu succes la obținerea unei mari varietăți de liganzi poli-

Obținerea unor sisteme cu conjugare extinsă, și "acordarea" convenabilă a densității de electroni la centrul ancorare, prin selectarea corespunzătoare a substituenților, permite intervenția în optimizarea comportării ligandului polimer într-o aplicație dată. Se pot astfel obține date privind "proiectarea" sa conștientizată, pe baza cunoașterii detaliate a mecanismului de acțiune catalitică al catalizatorului omogen urmează a fi heterogenizat.

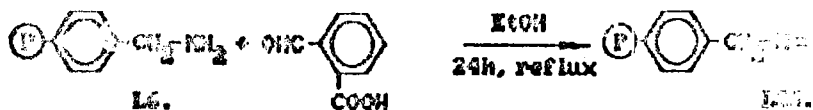
II.2.1.6.2.1. LIGANZI MACROMOLECULARI OBTINUȚI PRIN MODIFICAREA CHIMICĂ A POLIMERILOR FUNCȚIONALIZAȚI CU GRUPARI AMINOMETIL.

Astfel de liganzi au fost obținuți prin reacția dintre polimeri conținând grupări pendante aminometil și aldehide aromatice de tipul : 2-hidroxibenzaldehidă, 4-hidroxibenzaldehidă, 2-carboxibenzaldehidă, 4-carboxibenzaldehidă și 2-piridin-carbaldehidă [181,182] :

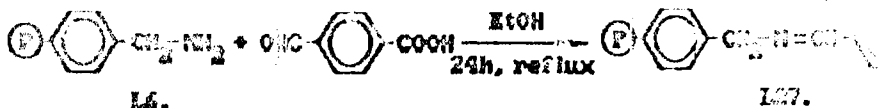




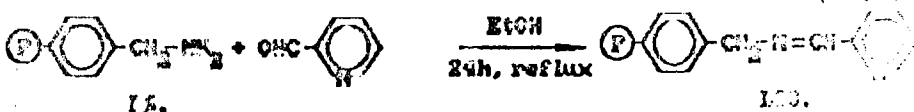
(II.2.69)



(II.2.70)



(II.2.71)



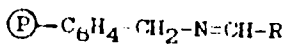
(II.2.72)


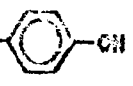

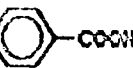

Reacțiile polimer-analoge de funcționizare au fost conduse prin refluxarea polimerului conținând grupul aminoaminometil, cu componenta carbonilică în exces (raport molar -CHO/-NH₂ = 3:1), timp de 24 de ore, în etanol. Pentru a evita formarea de acetali, reacția s-a condus în mediu bazic, în prezență de trietilamină (raport molar 3:1, calculat față de grupurile aminometil).

Modificarea chimică a copolimerilor aminometilați sursă L6, prin reacțiile polimer-analoge de funcționizare și natura produselor de reacție obținute sînt confirmate de datele obținute prin spectroscopie IR. Principalele benzi de absorbție în IR ale liganzilor polimeri obținuți sînt prezentate în Tabelul II.54.

Matrița generală a spectrului rămîne nemodificată esențial, comparativ cu cea a copolimerului aminometilat sursă L6 (Tab. II.15), benzile de absorbție caracteristice scheletului polimer reticulat S-DVB pătrîndu-se nealterată poziția și în general și intensitatea. Benzile caracteristice punților de grefare iminice, ν_{C=N}, se evidențiază ca benzi de intensitate medie sau slabă, în domeniul 1620-1645 cm⁻¹ și în funcție de gradul de funcționizare pot fi parțial suprapuse cu benzile de deformare în plan ν_{NH₂}, 1640 cm⁻¹, datorate grupărilor aminoamino reziduale, nereacționate (intensitatea lor este mult diminuată față de cea în copolimerul aminometilat sursă L6, ele evidențindu-se doar în unele cazuri și ca umeri slabi, în structura benzilor de absorbție iminice). Pozițiile relative ale benzilor ν_{C=N} în liganzii polimeri L24-L28 sînt conforme cu cele prezentate avînd în vedere constanta de forță a legăturilor și momentul lor dipol.

Tabelul II.34. Principalele benzi de absorbție, în spectrul IR al liganzilor polimeri de tip bază Schiff :



R	Cod ligand polimer	Banda	Intensitate	Atribuire	Observații
	L24	1630 3360 1228 1360 745	m,s m,l m m,s i	ν C=N ν OH ν C-OH δ OH Sk arom.	Bandă largă în domeniul 3200-3600 cm ⁻¹ CH fenolic Nuclee aromatice 1,2-disubstituite
	L25	1633 3360 1225 1360 820	m,s m,l m m,s i	ν CH=N ν OH ν C-OH δ OH Sk arom.	Bandă largă în domeniul 3200-3600 cm ⁻¹ OH fenolic Nuclee aromatice 1,4-disubstituite
	L26	1626 1690 1375;1265 948 740	m,s i m,i m,l i	ν CH=N ν C=O δ OH+ν C-OH γ OH Sk arom.	Benzi de cuplare Asociere Nuclee aromatice 1,2-disubstituite
	L27	1631 1690 1380;1260 945 820	m,s i m,i m,l i	ν CH=N ν C=O δ OH+ν C-OH γ OH Sk arom.	Benzi de cuplare Asociere Nuclee aromatice 1,4-disubstituite
	L28	1643 1580;1575 1480;1442 1276 1150 1095 1045 760	m,s m,i m,i m m m m	ν CH=N Sk Py Sk Py δ OH Py γ CH Py	Dublet Py 1,2-disubstituite 4H adiacenți

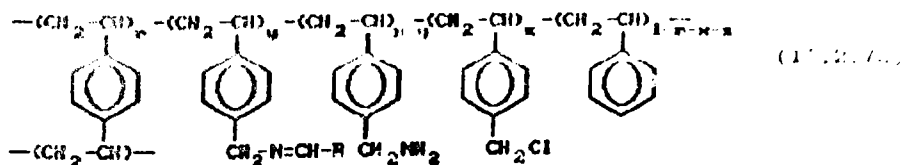
Modificarea chimică este confirmată și de punerea în evidență a benzilor caracteristice grupărilor pendante introduse în reacțiile polimer-analoge. Funcționalizarea cu hidroxibenaldehide este confirmată, în cazul liganzilor polimeri L24 și L25 de apariția benzilor de absorbție caracteristice hidroxilului fenolic: ν CH, ν C-OH și δ OH. Simultan, în cazul ligandului L28 se observă creșterea intensității benzii de schelet aromatică la 1645 cm⁻¹, comparativ cu copolimerul sursă L8, ca urmare

creșterii proporției de nucleu aromatic 1,2-disubstituit (4-hidroxibenzaldehidă) prin funcționalizare, iar în cazul ligandului polimer L25, se constată creșterea intensității benzii de absorbție aromatică de la 820 cm^{-1} , ca urmare a creșterii proporției de nucleu aromatic 1,4-disubstituit (4-hidroxibenzaldehidă).

Funcționalizarea cu carboxibenzaldehidă, este confirmată în cazul liganzilor polimeri L26 și L27, de apariția benzilor de absorbție caracteristice grupării carboxil aromatice: bandă de valență ν C=O și cea de deformare în afara planului, γ OH și cea de deformare în plan, δ OH. Benzile de cuplare sînt o indicație a stadiului avansat de funcționalizare și a unei mobilități deosebit de avansate a ligandului polimer, permițînd conformații de închietare a lanțurilor macromoleculare ce fac posibilă dimerizarea foarte probabil intercatenară, a grupărilor carboxil. Benzile de valență ale hidroxilului carboxilic și benzile de cuplare (și general evidențiate ca benzi largi în domeniul $2500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$) nu se observă cu claritate, fiind acoperite de benzile mult mai intense, ν CH aromatic, ν CH₂ și ν CH, caracteristice lanțului macromolecular reticulat. Și în acest caz se evidențiază cu claritate creșterea intensității benzilor de absorbție caracteristice nucleelor aromatice disubstituite în poziția orto- (ligandul polimer L26) și respectiv para- (ligandul polimer L27).

În cazul funcționalizării cu 2-piridin-carboxaldehidă (ligandul polimer L28) se evidențiază dubletul intens de benzi de absorbție caracteristice sistemului piridinic (1480, 1440 cm^{-1}) precum și cele 4 benzi de deformare în plan δ CH și a benzii de deformare în afara planului γ CH, caracteristică pentru cel adiacent în nucleu piridinice orto-substituite.

Confirmată fiind prin spectroscopia IR structura pe lanțurile de reacție, s-a modelat statistic unitatea structurală repetitivă în liganzii polimeri L24-L28, sub forma :



Gradele de funcționalizare au fost determinate analitic în cazul liganzilor polimeri L24-L27, prin titrarea acidității a grupărilor acide pendente (OH fenolic și respectiv COOH). Procedeu de principiu constă în neutralizarea acestor grupări cu exces de soluție alcoolică de NaOH, urmată de retitrarea excesului de NaOH cu soluție alcoolică de HCl, după separarea prin filtrare a porției de copolimer reticulat.

Utilizând notațiile :

- GF_i = gradul de funcționalizare inițial al copolimerului aminometilat cursă I6 (moli $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ / gr. polimer);
 GF_f = gradul de funcționalizare final al ligandului poli-mer L24 - L28 (moli $-\text{CH}_2\text{N}=\text{CHR}$ / gr. polimer);
 $(GF_f)_{\text{total}}$ = gradul de funcționalizare total al ligandului ; mer L28 (moli $-\text{CH}_2\text{NH}_2 + -\text{CH}_2\text{N}=\text{CHR}$ / gr. polimer);
 Mm_i = masa moleculară medie a unității structurale repetitive a copolimerului cursă I6;
 Mm_f = masa moleculară medie a unității structurale repetitive în ligandii L24 - L28 (struct. 1 și 2.74);
 $M_{\text{CH}_2\text{N}=\text{CHR}}$ = masa grupării pendente introduse prin reacția de funcționalizare;
 $M_{\text{CH}_2\text{NH}_2}$ = masa grupării funcționale modificate chimic reacția polimer-analogă.

pe baza gradului de funcționalizare determinat dintr-un set de date referitoare la copolimerul aminometilat (Tab. II.16, pag. 74, structură tip II.2.28) și ținând seama

$$GF_f = \frac{y}{Mm_f} \cdot \frac{Mm_i + y \cdot (M_{\text{CH}_2\text{N}=\text{CHR}} - M_{\text{CH}_2\text{NH}_2})}{1 - GF_f \cdot (M_{\text{CH}_2\text{N}=\text{CHR}} - M_{\text{CH}_2\text{NH}_2})} \quad (II.2.76)$$

se a calculat fracțiunea de unități funcționalizate, y și procentul de funcționalizare :

$$y = \frac{GF_f \cdot Mm_f}{1 - GF_f \cdot (M_{\text{CH}_2\text{N}=\text{CHR}} - M_{\text{CH}_2\text{NH}_2})} \quad (II.2.77)$$

$$\eta_f = \frac{GF_f}{GF_f \cdot [1 - GF_f \cdot (M_{\text{CH}_2\text{N}=\text{CHR}} - M_{\text{CH}_2\text{NH}_2})]} \cdot 100 = \frac{y}{x} \cdot 100 \quad (II.2.78)$$

În cazul ligandului polimer L28, la determinarea gradului de funcționalizare prin titrarea acido-bazică a grupării funcționale bazice, prin adăugarea de exces de soluție alcoolică de HCl și retitrarea excesului cu soluție alcoolică de NaOH, determină simultan și grupările bazice reziduale $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ nefuncționale. În acest caz, pe cale analitică se determină gradul total de funcționalizare cu grupări bazice, $(GF_f)_{\text{total}}$.

Ținând seama că :

$$(GF_f)_{\text{total}} = \frac{x}{Mm_f} = \frac{x}{Mm_i + y \cdot (M_{\text{CH}_2\text{N}=\text{CHR}} - M_{\text{CH}_2\text{NH}_2})} \quad (II.2.79)$$

se a calculat masa molară a unității repetitive a ligandului polimer L28, cu relația :

$$Mm_f = \frac{x}{(GF_f)_{\text{total}}} \quad (II.2.80)$$

Pe această cale s-au calculat : fracțiunea de unități funcționalizate, y , gradul de funcționalizare, GF_f și randamentul de funcționalizare cu grupări pendante piridinice :

$$y = \frac{M_{mf} - M_{m1}}{M_{CH_2N=CHR} - M_{CH_2NH_2}} \quad (II.2.79)$$

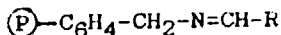
$$GF_f = \frac{y}{M_{mf}} \quad (II.2.80)$$

$$\eta_f = \frac{y}{x} \cdot 100 \quad (II.2.81)$$

Rezultatele obținute la prepararea și caracterizarea unor liganzi polimeri de tip bază Schiff, prin reacția polimerilor aminometilați cu aldehide aromatice sînt prezentate în Tabelul II.35. Calculele au fost efectuate utilizînd un program propriu scris în limbaj Quick Basic pentru un calculator IBM PC.

Din datele prezentate rezultă că în toate cazurile, randamentele de funcționalizare depășesc 80 %, fiind foarte avansate pentru o reacție polimer-analogă, probînd astfel eficiența metodei originale de funcționalizare propuse. Se constată că pentru o aldehydă dată, randamentele de funcționalizare sînt destul de omogene, variînd doar în limite restrînse.

Tabelul II.35. Caracterizarea liganzilor polimeri de tip bază Schiff:



Cod copolimer funcțio- nalizat.	y	x-y	η_f (%)	Mm (gr)	Gradul funcționalizării în mol/gra -N=CHR-100%		
L24.A	0,443	0,086	83,7	168,92	2,62	0,51	0,27
L24.B	0,504	0,084	85,7	177,23	2,84	0,47	0,22
L24.C	0,217	0,037	85,6	136,63	1,59	0,27	0,15
L24.D	0,260	0,048	84,5	142,93	1,82	0,33	0,17
L25.A	0,445	0,084	84,1	169,16	2,63	0,50	0,27
L25.B	0,505	0,083	83,0	177,38	2,85	0,47	0,22
L25.C	0,219	0,035	86,4	136,85	1,60	0,25	0,13
L25.D	0,262	0,045	85,3	143,16	1,83	0,32	0,17
L26.A	0,427	0,102	80,7	179,21	2,38	0,57	0,25
L26.B	0,482	0,106	82,0	188,48	2,56	0,56	0,24
L26.C	0,211	0,043	82,9	141,84	1,43	0,31	0,13
L26.D	0,250	0,057	81,5	148,95	1,63	0,33	0,15
L27.A	0,434	0,096	81,9	180,08	2,41	0,53	0,25
L27.B	0,494	0,093	84,1	190,11	2,60	0,49	0,22
L27.C	0,213	0,041	83,9	142,14	1,50	0,28	0,13
L27.D	0,265	0,053	82,9	149,53	1,70	0,35	0,15
L28.A	0,445	0,084	84,1	162,47	2,74	0,52	0,27
L28.B	0,501	0,087	85,3	169,44	2,96	0,51	0,22
L28.C	0,217	0,037	85,4	133,35	1,63	0,28	0,14
L28.D	0,264	0,044	85,9	139,39	1,89	0,31	0,15

* Caracteristicile copolimerilor aminometilați sursă conform Tabelul II.18, pag.74.

Prin metoda propusă se realizează funcționalizarea 43-50% din nucleeele aromatice la copolimerii sursă aminometilati S-5%DVB (L6.A și L6.B) și la 21-26% din nucleee la copolimerii S-7%DVB (L6.C și L6.D). Se asigură astfel introducerea grupărilor pendante cu rol de ligand la unu din două nucleee aromatice, primul caz și la unu din patru nucleee, în cel de al doilea.

Gradele de funcționalizare ale polimerilor L24 - L27 sînt ridicate (1,5-3 mmoli grupări funcționale/gram de copolimer) și reprezintă valori optime pentru aplicarea polimerilor funcționalizați în calitate de suporturi catalitice pentru heterogeneizarea catalizatorilor omogeni. În condițiile randamentelor avansate de modificare chimică rezultă evident că gradele de funcționalizare sînt condiționate de gradul inițial de aminometilare a copolimerilor sursă.

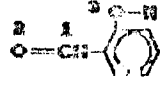
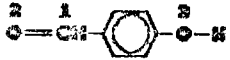


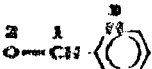
Prin metoda propusă au fost obținuți liganzi cu proprii obiecti de utilizare diferite, care asigură însă o proporție suficientă de grupări funcționale apte să ancoreze speciile chimice și activitatea catalitică. O primă serie de liganzi sînt cei de tip C și D, care asigură o concentrație ridicată de catalizator pe suportul macromolecular. Liganzii de tip C și D sînt în schimb recomandați în acele aplicații în care se impune o mai avansată "izolare" sau "diluare" a centrelor active în matricea polimerică suport, în vederea minimalizării interacțiunilor posibile între speciile active nesaturate coordinativ. Astfel de interacțiuni ar putea conduce la blocarea centrelor active și la un efect global nedorit, de scădere a activității catalitice.

Pentru același tip de copolimer aminometilat sursa, randamentele de funcționalizare sînt în mod evident determinate de natura și proprietățile structurale ale aldehidelor aromatice utilizate în reacția polimer-analogă de funcționalizare. În cazul omologilor omogeni, reacțiile de acest tip au loc, în general printr-un mecanism de reacție de adăiere nucleofilă la grupărilor legătură carbon-heteroatom [186], etapă lentă, determinată de viteza fiind atacul nucleofilului la carbonul carbonilic. Pentru că viteza de reacție este condiționată de natura și proprietățile structurale ale aldehidei aromatice, ce controlează polarizarea legăturii carbonilice. Pentru caracterizarea, cel puțin semicantitativă a acestor efecte, au fost calculate sarcinile nete (metoda Del Rio [184]) și π (metoda Omega Huckel [185] R. H. H.) sarcinile totale pe centri în aldehidele aromatice utilizate.

Atacul nucleofil al grupării aminice este favorizat de pozitivarea mai accentuată a carbonului carbonilic, adică de creșterea electrofilicității acestuia, fapt confirmat de randamentele de funcționalizare mai avansate în cazul 2-piridin-carboxaldehidei. În general însă, diferențierile de electrofilicitate a carbonului sînt mici în seria de aldehide aromatice utilizate, ceea ce justifică randamentele de funcționalizare decuș de omogene. Se constată că randamentele de funcționalizare sînt

controlate și de alți factori potențiali de influență. Cele probabile sînt condiționările de ordin steric, a căror pondere și influență crește în cazul copolimerilor reticulați, efecte care explică randamentele de funcționilizare mai avansate în cazul utilizării aldehidelor para-substituite comparativ cu cele orto-substituite.

Tabela II.36. Sarcini note în aldehidele utilizate ca agenți funcționalizare.

Agent de funcționalizare	Controlul	Sarcina note		
		σ	π	
	1	0,01379	-0,01443	0,00066
	2	-0,07754	-0,02600	0,10149
	3	-0,48901	0,19523	-0,11177
	1	0,01280	-0,01461	0,00181
	2	-0,07776	-0,02443	-0,10210
	3	-0,48891	0,10191	-0,20700
	1	0,01280	-0,00268	0,01177
	2	-0,07776	-0,00287	-0,00170
	3	-0,05930	-0,13142	-0,10122
	4	0,18872	-0,01653	0,17210
	5	-0,48428	0,17424	-0,31004
	1	0,01278	-0,00270	0,01177
	2	-0,07776	-0,00277	-0,00170
	3	-0,05970	-0,13197	-0,10122
	4	0,18379	-0,01655	0,17210
	5	-0,48427	0,17471	-0,31004
	1	0,02113	-0,00307	0,01177
	2	-0,07502	0,00529	-0,07000
	3	-0,31211	-0,00165	-0,31177

La utilizarea aceleiași componente carbonilice, ca și în cazul funcționilizării, proprietățile suportului polimer. Se confirmă rolul important al proprietăților texturale ale copolimerului aminometilat asupra randamentelor de funcționilizare ceva mai scăzute în cazul copolimerilor S-5XLVB (tip A și B). Randamentele de funcționilizare sînt în general mai mari la copolimerii cu grade înalte de aminometilare mai scăzute, corelat cu repartitia statistică a grupurilor de funcționalizat, funcție de dimensiunea porilor și de structura perlelor. (Se ocupă preferențial porii mai mari).

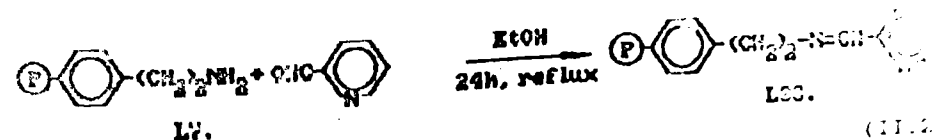
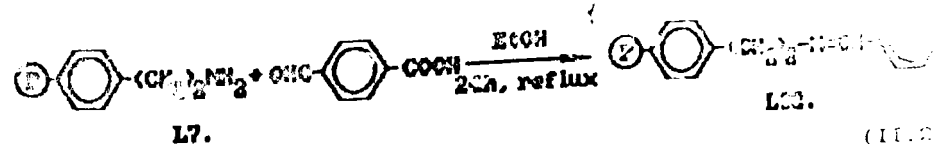
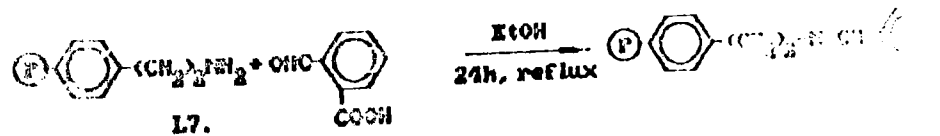
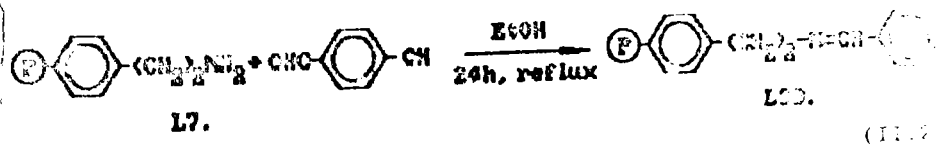
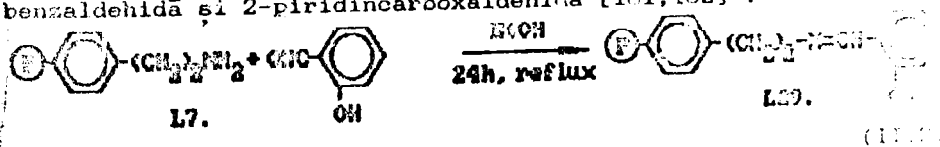
Din datele prezentate rezultă cu claritate utilitatea metodei preparative propuse care permite obținerea unei noi clase de liganzi rolimeri cu aplicabilitate în cataliză, în calitate de suporturi catalitice polimerice.

Metoda de funcționare propusă, prezintă un grad ridicat de generalitate, deschizând calea utilizării și a unor aldehyde aromatice substituie și cu alte tipuri de grupări funcționale, apte să funcționeze ca liganzi : nitrili, halogeni etc., sau a utilizării în calitate de agenți de funcționare a izomerilor aldehidei picolinice, cum ar fi aldehida nicotinică sau izonicotinică, sau a unor derivați asemănători ai altor aldehide heterociclice.

Informațiile ce pot fi obținute, prin metodele prezentate, referitor la natura și proprietățile structurale ale copolimerului aminic și al celui carbonilic, pot fi utilizate pentru realizarea unor structuri polimere cu proprietățile optime de ligand, impuse de o aplicație dată.

II.2.1.6.2.2. LIGANZI MACROMOLECULARI OBTINUTI PRIN MODIFICAREA CHIMICA A POLIMERILOR FUNCIONALIZATI CU GRUPARI AMINOETILE.

Liganzii polimeri din această clasă au fost obținuți prin reacția dintre copolimerii aminoetilați L7 și aldehide aromatice de tipul: 2- și 4-hidroxi-benzaldehidă, 2- și 4-carboxi-benzaldehidă și 2-piridincarboxaldehidă [181,182] :



Reacțiile de funcționalizare au fost realizate prin procedee identice cu cele utilizate la prepararea ligandilor polimeri L24 - L28 (sect. II.2.1.6.2.1.) .

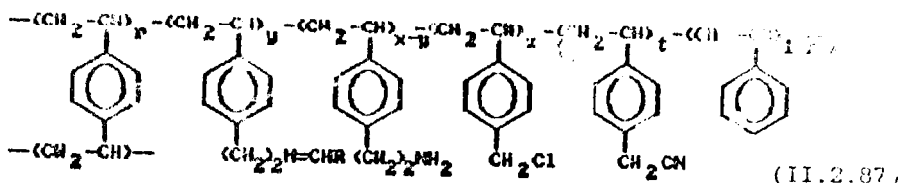
Modificarea chimică a copolimerilor aursă L7 și a produselor de reacție obținute au fost confirmate de datele obținute prin spectroscopie IR. Poziția principalelor benzi de absorbție în spectrele IR ale liganzilor polimeri L29-L33 este practic identică cu cea observată pentru liganzii L24-L27 (Tab. III, pag.117), observațiile din sect. II.2.1.6.2.1. păstrându-și stabilitatea.

Matrița generală a spectrului rămâne practic neschimbată, comparativ cu cea a copolimerului aminoetilat aursă L7 (Tab. II.15, pag.73). Benzile caracteristice punților de cuplare tipice, ν -N=CH- se evidențiază ca benzi de intensitate medie slabă, în domeniul $1625-1645\text{ cm}^{-1}$ și în funcție de gradul de funcționalizare, pot fi parțial suprapuse cu benzile datorate în plan SNu_2 (de intensitate scăzută), datorate grupurilor amoniacale reziduale. Pozițiile relative ale benzilor ν -N=CH- în liganzii polimeri L29-L33 sînt conforme cu estimările ținînd seama de constante de forță a legăturilor și momentul lor dipol.

Ligandul polimer	ν -N=CH- , cm^{-1}
L29	1630
L30	1635
L31	1627
L32	1632
L33	1645

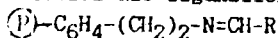
Modificarea chimică este confirmată și prin punerea în evidență a benzilor caracteristice grupărilor pendente, introduse prin reacțiile polymer-analoge. Funcționalizarea cu hidroxiluri aldehyde este dovedită, în cazul liganzilor polimeri L29 și L30, de prezența în spectrul IR, a benzilor caracteristice hidroxilului fenolic: ν OH, ν C-OH și δ OH. Funcționalizarea cu carbonil benzaldehide este confirmată în cazul liganzilor polimeri L31 și L32, de benzi caracteristice grupării carboxil asociate: ν C=O și γ OH și de benzi de cuplare ν C-O + δ OH. Benzile de cuplare au o intensitate mai mare comparativ cu liganzii polimeri de tip L26 și L27, probabilitatea de cuplare fiind accentuată de creșterea de mobilitate conformațională indusă de puntea greafare ("spacer-arm") mai extinsă la liganzii L31 și L32. În cazul ligandului L33 funcționalizarea este confirmată de prezența în spectrul IR, a benzilor de schelet piridinic și de benzi ν CH pentru cei 4H adiacenți în piridina orto-substituită.

Datele spectroscopice confirmă structura produselor de reacție, ceea ce a permis modelarea statistică a unității structurale repetitive a liganzilor polimeri L29-L33, în forma :



Gradele de funcționare și randamentele reacțiilor polimer analoge au fost calculate în cazul liganzilor polimeri L29-L33, prin procedee identice cu cele utilizate în cercetarea liganzilor polimeri L24-L28 (sect. II.2.1.6.2.1.). Rezultatele obținute sînt prezentate în Tabelul II.37.

Tabelul II.37. Caracteristici ale liganzilor polimeri de tip :



Cod * copol. funcțio- nalizat.	y	x-y	η _f (%)	M _n (gr.)	Grad de funcționalizare, %			
					-R	-NH ₂	-CH ₂ Cl	-CH ₂ CN
L29.A.	0,406	0,070	85,3	172,54	2,35	0,41	0,45	0,41
L29.B.	0,467	0,075	86,2	181,76	2,57	0,41	0,45	0,41
L29.C.	0,201	0,070	86,9	138,60	1,76	0,22	0,27	0,27
L29.D.	0,239	0,040	85,7	145,18	1,65	0,25	0,32	0,32
L30.A.	0,411	0,064	86,5	173,11	2,38	0,37	0,45	0,42
L30.B.	0,475	0,067	87,6	182,54	2,69	0,37	0,45	0,42
L30.C.	0,204	0,028	88,1	138,91	1,47	0,20	0,27	0,27
L30.D.	0,243	0,037	86,9	145,53	1,67	0,25	0,32	0,32
L31.A.	0,299	0,077	83,9	182,99	2,19	0,42	0,42	0,42
L31.B.	0,453	0,039	83,6	192,96	2,55	0,46	0,42	0,42
L31.C.	0,197	0,035	85,1	143,69	1,37	0,24	0,28	0,28
L31.D.	0,237	0,043	84,8	151,54	1,56	0,28	0,31	0,31
L32.A.	0,405	0,071	85,1	183,77	2,20	0,39	0,42	0,42
L32.B.	0,468	0,074	86,3	194,94	2,40	0,38	0,42	0,42
L32.C.	0,201	0,030	86,9	144,21	1,39	0,21	0,26	0,26
L32.D.	0,239	0,040	85,8	151,92	1,58	0,26	0,31	0,31
L33.A.	0,417	0,059	87,6	167,44	2,49	0,35	0,46	0,42
L33.B.	0,486	0,053	89,6	176,40	2,75	0,32	0,46	0,42
L33.C.	0,219	0,021	90,8	136,40	1,54	0,16	0,23	0,23
L33.D.	0,250	0,029	89,7	142,60	1,76	0,20	0,33	0,33

* Caracteristicile copolimerilor urma aminoetilati conform Tab. II.17, pag. 76.

Se poate constata că randamentele reacțiilor de modificare chimică sînt cuprinse între 83 și 91%, fiind foarte avansate pentru o reacție polimer-analogă și ceva mai ridicată decît cele obținute la funcționarea copolimerilor urma aminoetilati. Ele pot fi foarte probabil atribuite creșterii flexibilității și mobilității locale a centrelor de funcționalizat, inducînd o extensia mai ridicată a grupării "spacer-arm" de tip aminoetil.

Observațiile formulate în Sect. II.2.1.6.2.1. privind factorii care condiționează randamentele de funcționalizare a copolimerilor aminați, rămîn valabile și în cazul liganzilor polimeri L29-L33. Pentru același tip de copolimer aminoetilati urma, randamentele de funcționalizare sînt condiționate de natura și

proprietățile structurale ale componentei carbonilice, care diferită în etapa lentă, determinantă de viteza de nucleofil la dubla legătură Carbon-Heteroatom (186). Caracteristică a liganzilor polimeri L24-L28, randamentele de funcționare pentru liganzii L29-L33 sînt în bună concordanță cu sarcinile impuse în agenții de funcționalizare (Tab. II.33, pag. 122).

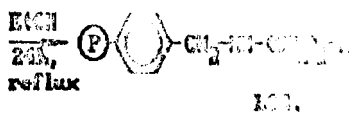
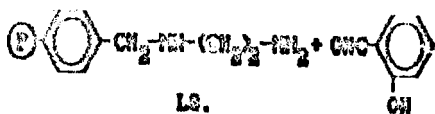
La utilizarea aceleiași componente carbonilice ca agenți de funcționalizare (deși în general destul de omogene) pot fi corelate și cu proprietățile copolimerului sursei de material cu textura sa poroasă și cu gradul său inițial de funcționalizare cu grupări aminoetil.

Grado de funcționalizare sînt ridicate (1, 2 și 3 grupări funcționale/gram de copolimer) și satisfac necesitățile impuse de aplicarea produselor în procese catalitice. În vederea liganzii polimeri de tip A și B sînt recomandată în aplicații în care este necesară o concentrație ridicată de grupări active pe unitatea de masă de suport, liganzii de tip C și D sînt mai puțin avansată "izolare" a centrelor de greiere din punct de vedere meră, datorită gradelor mai scăzute de funcționalizare și a diferențelor structurale mai pronunțate, inducând un grad de funcționalizare mai ridicat. Cum și proprietățile texturale și porozitatea liganzilor preparați sînt diferite, rezultă că materialele obținute răspund unei game largi de solicitări impuse de condiții specifice de utilizare.

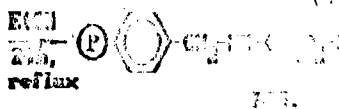
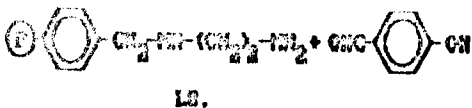
Metoda de funcționalizare propusă prezintă un avantaj ridicat de generalitate, permițînd utilizarea în calitate de suport carbonilic și a unor derivați înrudiți heterociclice sau a unor aldehide aromatice substituibile cu diferite tipuri de grupări funcționale din categoria liganzilor citate. Creșterea de mobilitate a punții de ancorare și creșterea numărului de atomi de carbon în gruparea pendente, conduc la înlocuirea de proprietăți de dorit în unele tipuri de aplicații (cum ar fi cazul catalizatorilor de transfer de fază), confirmînd concluzia că și structura copolimerului sursei poate fi adaptată cerințelor impuse de aplicația studiată.

II.2.1.6.2.3. LIGANZI MACROMOLECULARI OBTINUȚI PRIN MODIFICAREA CHIMICĂ A POLIMERILOR FUNCȚIONALIZAȚI CU GRUPĂRI AMINOMETIL.

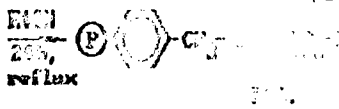
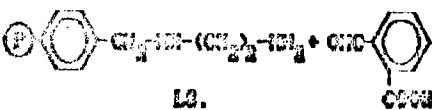
Pentru obținerea de liganzi polimerici de tip A și B au fost modificați chimic copolimerii sursei L1, conținînd grupe funcționale pendente N-β-aminoetil-aminometil, prin reacție cu aldehide aromatice de tipul: 2-hidroxibenzaldehidă, 4-hidroxibenzaldehidă, 2-carboxibenzaldehidă și 4-carboxibenzaldehidă [182]:



(II.2.88)



(II.2.89)

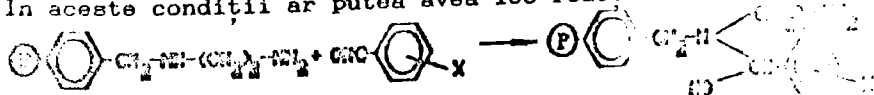


(II.2.90)

Reacțiile polymer-analoge de funcționalizare au fost conduse prin refluxarea copolimerului sursă L8, timp de 24 ore, în etanol, cu componenta carbonilică în exces (raport molar $-\text{CHO}/-\text{NH}_2 = 3 : 1$). Pentru a evita formarea de acetali, reacția a fost condusă în mediu bazic, în prezență de trietilamină (raport molar 3 : 1, calculat față de grupările funcționale pendente, de tip N- β -aminoetil-aminometil).

Datorită structurii copolimerilor sursă L8, prezintă atât grupuri pendente amine primare, cât și amine secundare, structura produșilor de reacție are, așadar, un caracter mai complex. Grupările amine primare, cu aldehidele aromatice, cu formarea de imine, și reacțiilor (II.2.88 - II.2.91).

Și aminele secundare se pot adăuna la reacțiile similare, cu formarea de semilaminale N,N-diacetimidice. În cazul omologilor monomeri pot fi, în unele cazuri, realizate și reacții de tip II.2.92. În aceste condiții ar putea avea loc reacția secundară:



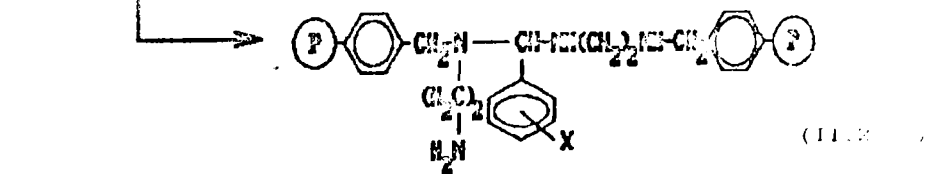
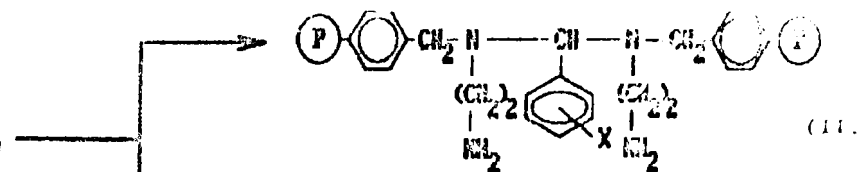
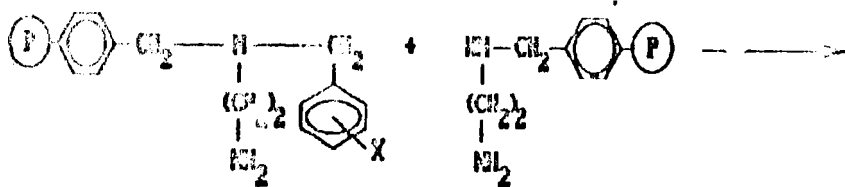
unde : X = -OH ; -COOH

(II.2.92)

În prezența restului macromolecular, tabilă de reacție a aminalului este mult mărită, astfel încât probabilitatea de formare a acestuia, conform reacției (II.2.92), crește. Într-înă că atacul la nivelul grupărilor amine primare este favorizat, din considerente sterice și conformaționale, cu mai importanță în cazul unor grupări pendente din structura

polimeri reticulați, astfel încât reacția principală de formare a iminoderivatelor (II.2.88 - II.2.91).

De obicei însă, în cazul omolegilor monomeri, aminații sînt în general instabili și în condițiile unei reacție, formează aminați (mai stabili), dacă în poziția α de carbonul carbonilic nu există un atom de hidrogen. Dacă există un hidrogen-α se formează enamine [221] prin eliminare de apă și semiaminal sau de amină din aminal. Cum în cazul omolegilor polimeri nu există hidrogen-α, reacția poate în principiu continua cu formare de aminați. Ca rezultat s-ar putea produce rețeaua suplimentară a polimerului prin punți -N-C-N :



În aceste condiții, nu poate fi exclusă formarea, în rețeaua suplimentară, a unor structuri aminaleice prin reacții de tip (II.2.93) și (II.2.94), simultan cu implicarea grupelor amineice primare în generarea de structuri iminice. Rezultă că modificarea chimică a copolimerilor sursă LS, conținând grupuri pendante N-β-aminoetil-aminometil, prin reacție cu alchilaminoamice, structura copolimerilor funcționaliizați ar putea fi mai complexă. O tentativă de a modela structura posibilă funcționalizată, ilustrînd complexitatea potențială a acesteia, este prezentată în figura II.29, în care sînt indicate și tipurile posibile de grupări pendante.

Unele informații referitoare la structura posibilă obținută prin reacție au fost obținute prin spectroscopia IR. Una dintre similitudinile principale cu spectrele IR ale ligandilor pentru LS9-L32. Datele spectrale evidențiază formarea punților de

fare iminice, prin prezența benzilor de absorbție ν C=N în domeniul 1625-1635 cm^{-1} :

- ligandul polimer L34	:	ν C=N	1630 cm^{-1}
- ligandul polimer L35	:	ν C=N	1625 cm^{-1}
- ligandul polimer L36	:	ν C=N	1626 cm^{-1}
- ligandul polimer L37	:	ν C=N	1629 cm^{-1}

Producerea reacțiilor principale de funcționare (11.2.00-11.2.01) este demonstrată de apariția în spectrul benzilor caracteristice substituenților din grupările introduse prin reacția polimer-analogă. În cazul liganzilor mari L34 și L35 sînt prezente benzile caracteristice hidroxiil fenolice: ν C-OH, la 1205-1210 cm^{-1} și 900, fapt care în cazul liganzilor polimeri L36 și L37 se confirmă și grupărilor carboxil, prin banda caracteristică, foarte lată, grupării carbonil carboxilice, de la 1690 cm^{-1} și prin larva ν OH, de la 930-936 cm^{-1} . Structura benzilor de la 1625-1635 cm^{-1} indică asocierea prin legături de hidrogen, fenomen care în mod evident măsoară mobilitatea mult mai accentuată a grupărilor pendente, ca și extensiei mai mari a punții de grefare ("apocor am"), în raport cu omologii L24-L27.

Formarea unor structuri semiaminalice, se poate justifica de apariția unei benzi de intensitate mică, la 1625 cm^{-1} , bandă ce ar putea fi atribuită ν C-OH în alcooli secundari. Intensitatea foarte scăzută a benzii indică o cantitate redusă de grupări funcționale de acest tip, pe scara de polimer funcționalizat.

Structurile aminalice nu pot fi decelate cu certitudine prin spectroscopie IR, pe de o parte pentru că, benzii de la 1625 cm^{-1} este foarte probabil mică și deci intensitatea benzii este foarte slabă, iar rezoluția benzilor este slabă (fenomenul este accentuat în cazul polimerilor măcinați, în pastile de KBr) și pe de altă parte pentru că benzile aminelor disubstituite sînt în general evidentiate cu claritate în prezența grupărilor aminice substituibile și neaminate. Spectroscopia IR nu a putut clarifica în aceste condiții, suficiente argumente pentru clarificarea structurii produșilor de reacție.

Reticularea suplimentară a copolimerilor ca urmare a formării prin funcționare a unor structuri de tip aminalice ar trebui să conducă, în principiu, la modificarea destul de semnificativă a proprietăților texturale și porozimetrice ale acestor zilor polimeri, comparativ cu copolimerii funcționalizați prin reacții de funcționare. Din acest motiv, s-au studiat proprietățile porozimetrice ale copolimerilor, prin metoda BET-BJH, după tratamentele de funcționare și uscare, identice cu cele utilizate în cazul copolimerilor funcționalizați cureni (liganzi de tip L3).

Principalele proprietăți texturale ale copolimerilor funcționalizați L34.A și L36.A sînt prezentate în Tabelul II.38 comparativ cu copolimerul sursă L8.A.

Se poate constata că modificarea chimică induce schimbări texturale în cazul liganzilor L34.A și L36.A. Aceste schimbări de textură constă în creșterea suprafeței specifice, ca și în scăderea volumului total al porilor și a razei lor medii, mai pronunțate în cazul ligandului L34.A. O astfel de schimbare era de așteptat avînd în vedere proprietățile structurale ale agenților de funcționare care le condiționează reactivitatea (marcările nete pe conturi sînt prezentate în Tab.II.36) și restricțiile sterice mai puțin accentuate, exercitate de grupările funcționale din poziția α - în cazul liganzilor polimeri L34.A.

Tabelul II.38. Caracteristici texturale ale liganzilor polimeri de tip azinic L34.A și L36.A.

Proprietatea	Ligandul polimer		
	L8.A	L34.A	L36.A
Volum adsorbit monomolecular: V_m , cmc/gram	4,525	4,677	4,314
Suprafața specifică S , mp/gram.	19,84	20,51	19,12
Volum total al porilor V_p , cmc/gram.	0,156	0,148	0,141
Raza medie a porilor R_m , Å	158	145	149
Distribuția porilor %			
0 - 15 Å	4,65	4,32	4,54
15 - 50 Å	4,41	4,12	4,12
50 - 100 Å	4,38	3,25	5,22
100 - 200 Å	19,44	24,86	20,22
200 - 300 Å	19,80	15,12	18,12
> 300 Å	47,32	48,33	48,22

Din datele prezentate în Tabelul II.38 și din curbele de distribuție diferențială a volumului porilor detaliate în Figura II.30 și Figura II.31 rezultă că modificările sînt mai pronunțate în domeniul microporilor și porilor tranzitionali. Maximile de distribuție probabilistică sînt deplasate spre raze mai mici ale porilor, crescînd ponderea microporilor și porilor tranzitionali în detrimentul macroporilor, fapt demonstrat și prin apariția unor noi maxime de distribuție probabilistică la 100 Å și 100 Å.

Deși aceste date nu pot constitui dovezi certe, reamintesc posibilitatea formării unor structuri nomiclamale și/sau aminali, ca urmare a modificării suficient de pronunțate a proprietăților porofizice ale liganzilor polimeri.

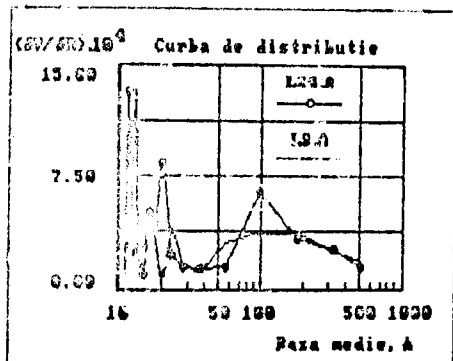


Figura II.30.

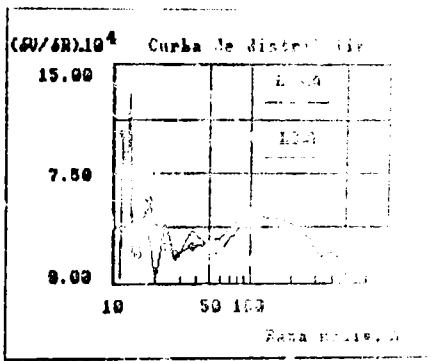


Figura II.31.

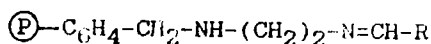
Producerea reacțiilor secundare, cu formare de derivați și/sau aminali, nu reduce însă valoarea de întrebare: suportului catalitic, a polimerilor funcționali și E. Aceasta deoarece după cum rezultă din datele spectre, ponderea reacției principale este predominantă și diferă puțin de cea în chiar structurile eventual generate prin reacții secundare, există grupările pendante cu rol de ligand și/sau chimice cu activitate catalitică. Cunoașterea detaliată a structurii ligandului polimer (imposibil de realizat în acest caz) este un factor limitativ, fiind suficientă cunoașterea sa globală cu grupări funcționale complexante, deci a stadiului de funcționalizare. Din punctul de vedere al comportării în calitate de ligand ar fi mai importantă cunoașterea repartiției grupărilor funcționale în structura particulelor de copolimer și în special de dimensiunile acestora. Informații de acest gen se obțin cu mare greutate, într-un număr redus de cazuri particulare (special în cazul polimerilor liniari) și necesită operarea unei investigații specializate, inaccesibilă în țară [37,147].


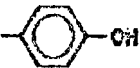

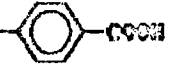
În cazul liganzilor polimeri L34-L37 nu se poate vorbi, în aceste condiții, modalarea statistică a unităților structurale repetitive și ca atare nu se poate calcula nici gradul de funcționalizare. Singurul rezultat util în caracterizarea liganzilor polimeri L34-L37, este gradul de funcționalizare, care a fost determinat prin titrarea acido-bazică a grupărilor pendante cu caracter acid: hidroxil fenolic și carboxil. Rezultatele obținute sînt prezentate în Tabelul II.39.

Prin metoda de funcționalizare cuprinse între 1,3 și 1,7 moli de grupări funcționale/gram de copolimer, asigurând o

stabilitate avansată de ancorare. Cu uemare a mobilității structurilor avansate a punții de grefare polimerii L34-L37 pot funcționa ca liganzi polimeri bi- sau polidentati, asigurând o stabilitate avansată a catalizatorului pe suport.

Tabelul II.39. Gradul de funcționalizare a liganzilor polimeri de tip:

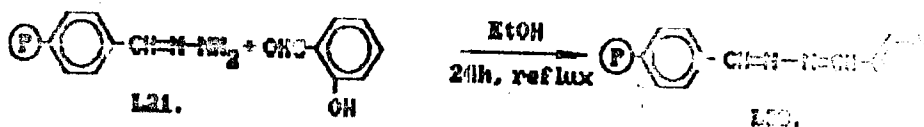


Gruparea pendentă, R	Codul copolimerului funcționalizat	Gradul de funcționalizare, moli R/mol P
	L34.A L34.B L34.C L34.D	2,32 2,45 1,49 1,70
	L35.A L35.B L35.C L35.D	2,40 2,55 1,52 1,72
	L36.A L36.B L36.C L36.D	2,08 2,23 1,34 1,51
	L37.A L37.B L37.C L37.D	2,13 2,31 1,40 1,61

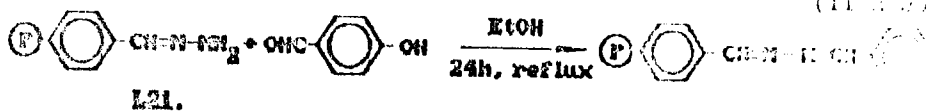
II.2.1.6.3. LIGANZI POLIMERI DE TIP AZINIC OBTINUTE PRIN MODIFICAREA CHIMICA A POLIMERILOR FUNCTIONALIZATI CU GRUPARI HIDRIZONICE

Datorită tendinței hidrazonelor aromatice monodentate de a funcționa ca liganzi azinici [186], am investigat posibilitatea de a modifica chimic [182] polimerii funcționalizați cu grupări combinate hidrazonice (L21), prin reacție cu aldehide aromatice. Azinile polimerice prezintă interes ca liganzi polimeri datorită faptului că pot funcționa ca liganzi bi- sau polidentati și eventualii substituenți de la grupa hidrazonice utilizată ca agent de funcționalizare. În condiții astfel de liganzi macromoleculare polidentati, în condiții astfel de liganzi polimeri pot asigura o stabilitate avansată pe suport a catalizatorilor grefați, reprezentând o clasă de suporturi catalitice de mare interes practic.

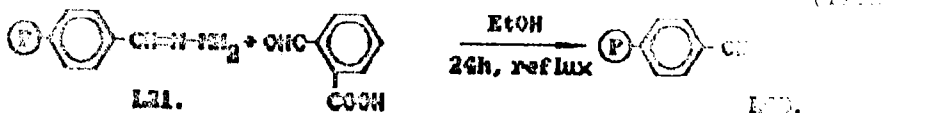
Ca agenți de funcționalizare au fost utilizate aldehide aromatice de tipul : 2 hidroxibenzaldehidă, 4-hidroxibenzaldehidă, 2-carboxibenzaldehidă, 4-carboxibenzaldehidă și 2-piridin-carboxialdehidă :



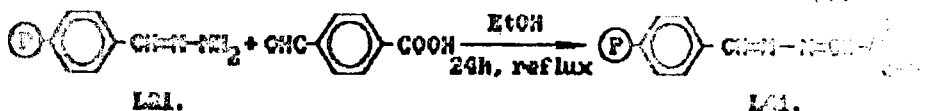
(II.2.95)



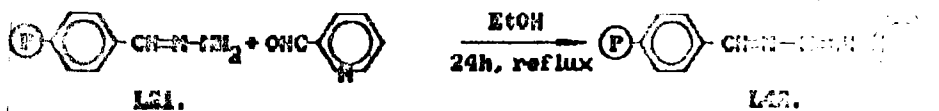
(II.2.96)



(II.2.97)



(II.2.98)



(II.2.99)

Reacțiile polymer-analoge de funcționalizare au fost conduse prin refluxarea hidrazonilor polimerici timp de 24 de ore, în etanol, cu exces de componenta carbonilică (raport molar grupări $-\text{CHO}:-\text{NH}_2 = 3:1$).

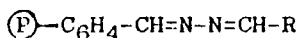
Modificarea chimică a hidrazonilor polimerici prin reacțiile polymer-analoge II.2.95- II.2.99, natura și identitatea produselor de reacție sînt confirmate de datele obținute prin spectroscopie IR și prezentate sintetic în Tabelul II.40.


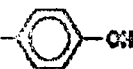

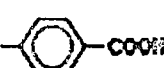

Datorită complexității structurale a polimerilor funcționalizați au fost prezentate doar benzile caracteristice, intense, ale grupărilor funcționale pendante introduse prin reacția polymer-analogă. Benzile corespunzătoare se identifică prin comparație cu spectrul copolimerului sursă L21, matrice generată a spectrului păstrîndu-se neschimbată.

Datele spectrale confirmă producerea reacțiilor polymer-analoge de modificare chimică și identitatea produselor. În spectrele IR sînt prezente benzile $\nu_{\text{C=N}}$ caracteristice sistemului azinic, deplasate spre numere mai mici (1620-1630 cm^{-1}), comparativ cu bazele Schiri L24-L33, ceea ce indică a formării unui sistem cu conjugare mai extinsă. Intensitatea și poziția a benzilor poate fi atribuită creșterii ponderii grupărilor

filor CH=N pe unitatea de mason a copolimerului și interacțiile cu benzile de schelet aromatic (1590-1660 cm⁻¹). Pozițiile relative ale benzilor ν CH=N în spectrele IR ale polimeri L38-L42 sînt conforme cu constantele de forță și cele dipol prezumate ale legăturilor. În acest caz nu se poate evidenția cu claritate dispariția benzilor slabă δNH₂ caracteristice sistemului hidrazonic, pentru că în același domeniu apar benzile, mai intense, ν C=N.

Tabelul II.40. Unele benzi caracteristice din spectrele IR ale azinelor polimerice L33 - L42:



R	Cod ligand polimer	Banda cm ⁻¹	Intensitate	Atribuire	Observații
	L38	1625 3340 1220 1370 763	m-i m,l m m-s i	ν C=N ν OH ν C-OH δ OH Sk	OH Nuclee azonice 1,4-diclorobenzen
	L39	1628 3350 1220 1373 822	m-i m,l m s i	ν C=N ν OH ν C-OH δ OH Sk	OH fenolic Nuclee azonice 1,4-diclorobenzen
	L40	1622 1700 1360+1227 950 750	m-i i m,l m,l i	ν C=N ν C=O δ OH+ν C-O ν OH Sk	Ar. COOH Benzene diclorobenzen banda largă Nuclee azonice 1,4-
	L41	1625 1697 1367+1225 940 825	m-i i m,i m,l i	ν C=N ν C=O δ OH+ν C-O ν OH Sk	Ar. COOH Benzene diclorobenzen in diastere Nuclee azonice 1,4-diclorobenzen
	L42	1628 1578;1574 1480;1440 1268 1135 1090 1043 757	m-i m,l m,i m-s m	ν C=N δ N-Py Sk Py δ CH Py ν CH Py	Doublet Piridină 1,2-diclorobenzen 4H adiacenți

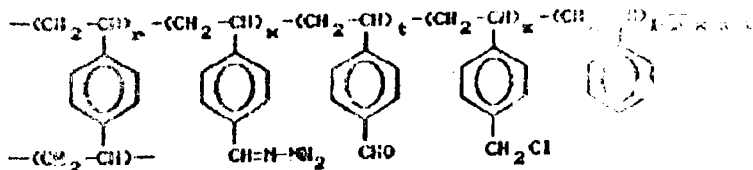
Modificarea chimică este confirmată de prezența în evidență a benzilor de absorbție corespunzătoare grupării dante introduse prin reacție polimer analogă. În cazul lig. L38 și L39 se pun în evidență benzile caracteristice hidroxilului fenolic: ν_{OH} , ν_{C-OH} , δ_{OH} . Se poate observa de asemenea, din intensității benzilor de schelet aromatic (caracteristice după modul de substituție) la funcționalizarea cu 2-hidroxi-benzaldehydă și respectiv 4-hidroxi-benzaldehydă.

Funcționalizarea cu carboxibenzaldehydă

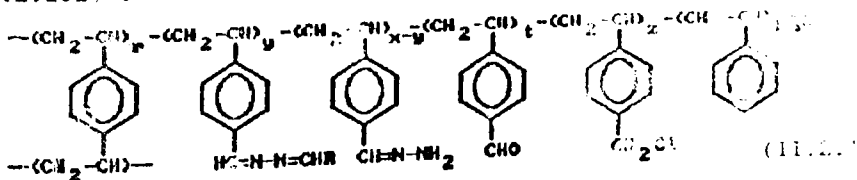
În cazul liganzilor polimeri L40 și L41, se apar benzile benzii intense $\nu_{C=O}$, a carbonilului și δ_{OH} (inducând dimerizarea și probabil intercatenarea) a grupărilor carboxil, precum și o largă caracteristică ν_{OH} .

În cazul funcționalizării cu grupări pendente piridinice se evidențiază benzile caracteristice sistemului piridinic: cele două dublete de benzi de schelet aromatic precum și 1 de deformare în plan, δ_{CH} și în afara planului, γ_{CH} , pentru 4 protoni adiacenți din piridina orto-substituată.

Datele obținute prin analiza spectrului IR confirmă identitatea produselor de reacție și nu indică prezența eventualelor reacții secundare. În aceste condiții, a limerului sursă, o structură statistică de tip (II.2.101):



unitatea structurală repetitivă a copolimerelor funcționalizate cu grupări azinice L38-L42, poate fi modelată statistic după (II.2.101):



Gradele de funcționalizare au fost det. rându prin titrarea acido-bazică a grupărilor pendente acide, în liganzilor L38-L41 și a grupărilor pendente bazice, în ligandului polimer L42. După neutralizarea grupărilor pendente soluții alcoolice de NaOH (liganzii L38-L41) și respectiv (ligandul L42) a fost retitrat excesul cu soluție de HCl și

grazii L38-L41) și respectiv NaOH (ligandul L42), după
 prin filtrare a perlelor de copolimer din mediul de reacție.

Corelând notațiile din structura (II.100) cu
 referitoare la hidrazonă polimerică pură L21 (Tab.1.2.1),
 a fost calculată fracțiunea de unități funcționalizate și
 nivelul de funcționalizare al liganzilor polimeri L38-L41
 gradelor de funcționalizare determinate analitic și
 procedee similare celor dezvoltate în secțiunea II.2.1.6.2.1

$$y = \frac{GF_f \cdot Mm_1}{1 - GF_f \cdot (M_{CH=N-N=CH-R} - M_{CH=N-NH_2})} \quad (II.111)$$

$$\eta_F = \frac{y}{x} \cdot 100$$

În cazul liganzilor de tip L42, prin titrare
 bazică se determină gradul de funcționalizare total, cu
 bazice (piridinice și hidrazonice), $(GF_f)_{total}$. Prin
 analogie celor dezvoltate în secțiunea II.2.1.6.2.1 (pentru
 dul polimer L28), rezultă succesiv :

$$Mm_f = \frac{x}{(GF_f)_{total} - Mm_1} \quad (II.112)$$

$$y = \frac{M_{CH=N-N=CH-R} - M_{CH=N-NH_2}}{y} \quad (II.113)$$

$$GF_f = \frac{Mm_f}{y} \quad (II.114)$$

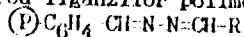
$$\eta_F = \frac{y}{x} \cdot 100$$

În relații au fost utilizate notațiile :

- x - fracțiunea de unități funcționalizate cu grup
hidrazonice, în copolimerul pură L21
- y - fracțiunea de unități funcționalizate
azinice, în copolimerii L38-L42.
- Mm_1 - masa moleculară medie a unității de
copolimerului pură L21 (structura II.100).
- Mm_f - masa moleculară medie a unității de
copolimerilor funcționalizați L38-L42.
(structura II.2.101).
- GF_f - gradul de funcționalizare cu grupări pendante
azinice al copolimerilor L38-L42.
- $(GF_f)_{total}$ - gradul de funcționalizare total, cu grupări
bazice și grupări hidrazonice, realizat în
copolimerii L42.
- $M_{CH=N-N=CHR}$ - masa grupării pendante introduse prin funcțio-
nizare în copolimerii L38-L42.
- $M_{CH=N-NH_2}$ - masa grupării hidrazonice modificată chimic prin
reacția polimer-analogă.

Rezultatele obținute în caracterizarea liganzilor azinici L38-L42 sînt prezentate în Tabelul II.41. Calculul este efectuat utilizînd un program propriu scris în limbajul QuickBasic pentru un calculator IBM PC.

Tabelul II.41. Caracterizarea liganzilor polimeri azinici :



Clasă copolimer funcționalizat.	y	x y	η_{sp} (%)	η_{inh} (gr.)	Compoziția elementară (g/100g)			
L38.A.	0,449	0,084	84,3	175,75	2,35	0,28	0,19	0,02
L38.B.	0,517	0,087	85,6	185,61	2,35	0,47	0,18	0,02
L38.C.	0,212	0,035	86,0	139,21	1,72	0,25	0,07	0,02
L38.D.	0,246	0,043	85,1	145,32	1,69	0,30	0,09	0,02
L39.A.	0,463	0,070	86,8	177,15	2,61	0,40	0,18	0,02
L39.B.	0,534	0,071	88,3	187,34	2,78	0,38	0,18	0,02
L39.C.	0,219	0,027	89,1	140,00	1,57	0,19	0,07	0,02
L39.D.	0,263	0,036	87,5	146,04	1,73	0,25	0,09	0,02
L40.A.	0,429	0,104	80,5	185,63	2,31	0,56	0,18	0,02
L40.B.	0,492	0,113	81,4	196,74	2,59	0,57	0,18	0,02
L40.C.	0,205	0,041	83,4	144,29	1,82	0,28	0,10	0,02
L40.D.	0,245	0,043	85,0	152,16	1,61	0,28	0,10	0,02
L41.A.	0,447	0,086	83,9	188,03	2,33	0,45	0,17	0,02
L41.B.	0,506	0,098	83,7	198,61	2,55	0,50	0,18	0,02
L41.C.	0,210	0,036	85,4	144,95	1,85	0,28	0,07	0,02
L41.D.	0,248	0,041	85,9	152,49	1,81	0,31	0,08	0,02
L42.A.	0,454	0,069	87,2	170,36	2,34	0,39	0,19	0,02
L42.B.	0,533	0,072	88,1	179,22	2,57	0,49	0,18	0,02
L42.C.	0,221	0,025	89,8	136,87	1,82	0,18	0,07	0,02
L42.D.	0,254	0,035	88,0	142,36	1,75	0,24	0,09	0,02

* Caracteristicile copolimerului sursă L21, conform Tab.II.32.

Din datele prezentate rezultă că metoda obișnuită de funcționalizare propusă este eficientă, randamentele de modificare chimică fiind cuprinse între 80 și 90 %, valori foarte bune pentru o reacție polymer-analogă. Prin metoda de funcționalizare propusă se realizează introducerea grupărilor pendante cu ligand la circa jumătate din nucleele aromstice ale copolimerului S-5%DVB și la circa un sfert din nucleolele aromatice din copolimerilor S-7%DVB. Se obțin astfel două categorii de copolimeri, de liganzii polimeri. Liganzii polimeri asigură o concentrație ridicată de centre de ancorare pe unități de masă de suport, în vreme ce liganzii polimeri de tip S-5%DVB sînt recomandați în aplicațiile în care este de dorit "îmblănzirea" sau "diluarea" centrelor de ancorare și implicit a interacțiunilor, în scopul minimalizării interacțiunilor între copolimeri.

Se constată că pentru același tip de agent de funcționalizare, randamentele de modificare chimică sînt destul de scăzute, indicînd o comportare similară a copolimerilor hidrazonici L21.A-L21.D în mediul de reacție. Ca urmare a creșterii polarității compusului macromolecular prin funcționalizarea cu grupuri hidrazonice, se realizează simultan o creștere a compatibilității sale cu etanolul utilizat ca mediu de reacție. Datorită solvării

eficiente a copolimerului sursă, care se accentuează pe măsură ce reacția de funcționalizare avansează, (prin introducerea unor grupări pendante mai polare decât cele hidrazonice) copolimerii sînt densul de puternic gonflați. Ca urmare a porozității avansate astfel realizate, reacția de funcționalizare nu pare a fi accentuat controlată difuziv, randamentele fiind practic independente de natura copolimerului sursă.

Pentru același tip de copolimer sursă, randamentele de funcționalizare sînt în directă corelație cu natura și poziția grupărilor structurale ale aldehidelor aromatice utilizate în copolimer-analogă. Reacția fiind o adiție nucleofilă la dubla tură carbonilică, în care etapa lentă [186] este în primul atacul agentului nucleofil la carbonul carbonilic, se poate constata că randamentele de funcționalizare (în condiții de reacție identice) sînt în corelație bună cu polarizarea legăturii carbonilice, efectul substituenților, descrisă prin sarcinile calculată prin metodele Del Re [194] și Ome a-Hückel prezentate în Tabelul II.36. Se constată însă că acționează și alți factori cu efect potențial negativ, cel mai probabil fiind condiționările de ordin sterice, care a căror influență se dovedește a fi importantă, explică randamentele de funcționalizare mai avansate la utilizarea aldehidelor para-substituite comparativ cu cele orto-substituite, care randamentele sînt maxime la utilizarea 2-piridin-carbonaldehidelor. Polarizarea carbonului carbonilic este maximă și condiționările sterice minime, comparativ cu ceilalți agenți de funcționalizare.

Metoda de funcționalizare propusă prezintă un avantaj avansat de generalitate, în reacțiile de modificare chimică și sînt utilizate și aldehide aromatice substituite și cu alți liganzi din categoria liganzilor clasici, cum ar fi etilena sau prin utilizarea izomerilor aldehidelor picolinice, aldehida nicotinică sau izonicotinică sau altele asemenea.

Acțiunea ca polimerii funcționali sînt utilizate sînt grefate prin punți chimice și nu doar fizice. Liganzii macromoleculare datorita conjugării catenale au o tendință de grefare și a capacității de a funcționa ca liganzi și/sau polidentati.

Informațiile obținute prin studii comparative ale efectelor polimerilor și a componentelor carbonilice (natura și poziția grupărilor structurale) asupra și proprietățile lor structurale) și al posibilității de calcula repartitia densității de sarcină în sistemele cu sarcini de extindere astfel obținute, permit realizarea unor sisteme polimerice cu comportare optimă ca ligand într-o astfel de reacție. Substituenții din structura componentelor carbonilice pot fi astfel înțeles ca permita "acordarea" densității de sarcină și a poziției de ancorare, în concordanță cu observațiile referitoare la efectul catalitic al catalizatorului omogen de heterogenizat.

II.2. CONCLUZII.

Polimerii funcționalizați a căror preparare și caracterizare a fost prezentată în secțiunea precedentă, prezintă proprietățile necesare în vederea utilizării în calitate de polimeri pentru obținerea unor complecși polimer-metalitate catalitică sau de suporturi macromoleculare pentru de catalizatori, reactivi, agenți de transfer ionic.

Matricea polimeră schelet de tipul copolimerilor DVB sau S-7% DVB conferă polimerilor funcționalizați și caracteristicile fizico-mecanice necesare în vederea utilizării ca materiale suport :

- o bună rezistență mecanică și stabilitate dinamică în condițiile de utilizare.
- stabilitate termică suficientă care în cazul materialelor suport derivate din copolimeri reticulați de tip convențional (S-2%DVB) este apreciată la oca. 150°C. Deoarece stabilitatea termică a suportului crește în măsură cu creșterea gradului de reticulare, pentru copolimerii funcționalizați preparați (derivați din rețină reticulate și respectiv 7% DVB) stabilitatea termică este chiar mai ridicată. Cercetările proprii efectuate prin analiză termică (în stare uscată și experimentările, confirmă că materialele așa preparate pot fi utilizate în aplicații privind procese în lichidă, până la oca. 200 °C. Desigur trebuie avută în vedere și stabilitatea termică a punții de ancorare suport-punct de ancorare pentru a evita pierderea de material heterogenizat în procesul la reciclarea produselor suportate.

- proprietăți texturale și porozimetrice corecte și constante. Apa cum a rezultat din caracterizarea porozimetrice și texturale ale copolimerilor sursă (Tab.II.7.1) și a unor categorii de liganzi polimeri (Tab.II.81, pag.130) este multă în reacții polimer analoge de modificare catalitică. În ra, comportarea materialelor polimere utilizate este cea caracteristică unor copolimeri S-DVB de tip "gel". Suprafețele specifice și volumul total al porilor sînt moderate, ceea ce este necesar pentru materiale care în stare uscată nu au o structură texturală definită, definitivă. Chiar în stare uscată însă, prezența micropori, care este esențială și decisivă pentru transport și importanță pentru evoluția proceselor catalitice, încadrează în limita de 40-50%, de la care se apreciază [1,2,8,188] că un catalizator devine activ. Evident încă din punct de vedere al butia razei porilor poate doar unul din factorii ce determină activitatea catalitică și corelația nu poate fi evaluată cantitativ.

tiv. În general însă, s-a constatat că utilizarea unor suporturi polimerice suport mai înalt reticulate, cu suprafața (internă și externă) mai mare și cu o proporție mai ridicată a porilor tranzitori și macropori influențează benefic [1,2,3,4] activitatea catalitică a speciilor heterogenizate. Textul prezintă a copolimerilor S-DVB de tip "gel" fiind transformată în urma a solvării matricii polimerice în mediul de reacție conducând la gonflarea materialului suport (la utilizarea solvenților cu compatibilitate bună cu copolimerul), de asemenea structuri mult mai afinate. În aceste condiții prin controlată a ligandului polimer, se induc efecte de specificitate sau de selectivitate dimensională, sterică, conformațională de ordin difuziv, ori ca urmare a gradientelor între suportul polimer, centrul activ și substratul reactant, efecte neobservate în cazul omologilor clasici. Se bucură în prezent de un interes deosebit, fiind foarte extensiv. [1-6,8,11,12,18,31-36].

Desigur însă, comportarea de ligand polimeric conferită copolimerilor funcționalizați, de grupări funcționale introduse prin reacțiile polimer-analoge de modificare. În acest scop, în structura copolimerilor L1 - L42 au fost introduse grupări pendente electron-donatoare de tip: ioni, anioni, carboxil, hidroxil, amine sau amine substituie, anel heterociclic, iminic, hidrazonic, azinic sau oximic, grupări de tip: din categoria ligandilor clasici [183,235-237] din categoria ligandilor tranziționale. Prezența unora din aceste grupări pendente electro-donatoare de acest tip, în structura chimică a blocului polimer funcționalizat preparat, le conferă o anumită comportare de liganzi monodentați, funcționali bidentrați/sau polidentrați sau chelatizanti, categorii de liganzi care asigură o mare stabilitate pe suport a speciilor heterogenizate.

Datorită naturii grupărilor funcționale conferite de acestea ca liganzi, complexii polimer-metal de tip L1 - L42, utilizând ligandii L1 - L42, se învecină cu principiul de formare a complexelor de tip Werner. Având în vedere caracterul de donor al nucleelor aromatice din structura materialului suport nu este exclusă nici formarea de complecși de tip non-Werner organometalici, deci conținând legături carbon-metal.

Polimerii funcționalizați L1 - L42, imobilizați în anumite condiții esențiale începând cu ligandii polimerici de tip L1 - L42, de a prezenta centre de ancorare cu repartiție cât mai uniformă și ușor accesibile speciilor de heterogenizat. Acest rezultat este realizat, deoarece procedeul de clorometilare al matricii de tip L1 - L42, obținerea rășinilor surse [159,70,116] se conduce prin intermediul clorometilmetiliterului (agent de funcționalizare și înveliș) în mediu de gonflare a copolimerilor S-DVB) sau a unor solvenți cu o capacitate de gonflare foarte ridicată. În aceste condiții datorită structurii avansat afinate a matricii polimerice, produsul

litatea limitărilor sterice, dimensionale sau prin controlul
ziv este redusă, fiind de așteptat o repartiție deosebit
mă a grupărilor clorometil. Randamentele foarte mari
reacțiilor polimer analoge de modificare chimică,
majoritatea covârșitoare a procedeelor de obținere
polimeri Li-L42 confirmă consumarea practic totală a
clorometil sau a altor grupări funcționale intermediare, și
din acestea. Este foarte probabilă în aceste condiții o repart
ție evasi-uniformă a centrelor de ancorare pe întreaga supra
internă și externă, a materialelor polimerice suport.

Alături de repartiția uniformă este foarte importantă
și concentrația centrelor de ancorare în structura ligand
polimeri. În funcție de caracteristicile copolimerilor
liganzii polimeri Li - L42 au fost obținuți în două variante
derivati din copolimerii de tip A și B asigură o capacitate
ridicată de grupări funcționind ca liganzi, pe unitatea
suportului, în vreme ce liganzii polimeri obținuți din
de tip C și D au o capacitate de ancorare mai redusă. Efi
rea catalizatorilor omogeni pe matrici polimerice reticulate
rigiditate structurală destul de avansată, se minimizează
interacțiunile mutuale între speciile nesaturate coordonabile
interacțiuni care în mediu omogen pot duce la plafonarea acti
tății catalitice, peste o anumită concentrație limită de catali
zator. Prin grefare poate fi realizată în aceste condiții o
concentrație efectivă mai mare de specie catalitică în zona
reacție, cu rezultanta globală a caracterii efectului catalitic
Dacă însă gradele de funcționalizare sînt reduse, poate fi realizat
zat un efect de "diluație" sau "izolare" efectivă a centrelor
ancorare putînd fi astfel realizate condițiile de distribuție inițială
tă din mediul omogen.

Datorită efectelor de microînvecinare specifică grefat
tă prin coordonarea unui compus macromolecular la atomii metalici
central, ligandul polimer din complex poate induce efecte de
eficiență, selectivitate sau chiar stereoselectivitate, nedepășite
vate în cazul omologilor omogeni. Ele își pot avea originea în
condiționări complexe de natură termodinamică sau cinetică, fiind
frecvent observate efecte sterice, electrostatice, hidrofoabe și
hidrofile, conformaționale, difuzive sau de tipul gradientului de
polaritate între unitățile : suport polimer-centre active
substrat/mediu de reacție [1-38, 50, 55, 58, 59, 61-65, 77, 80, 8
32, 93, 145-147, 155-160, 162-164]. Cum spre exemplu efecte de sele
ctivitate de ordin difuzional sînt de dorit în multe aplicații
interese practice, rezultă importanța selectării ligandului poli
mer și a mediului de reacție asigurînd solvarea optimă a matricii
polimerice.

Disocierea unui ligand mai labil din complex, care per
cede inserția substratului în majoritatea mecanismelor reacțiilor
catalizate de complecși ai metalelor tranziționale [183, 239].

este favorizată de ligandul polimer, care are capacitatea de a stabiliza suplimentar structurile rezultate, putând duce la creșterea activității catalitice.

Deși în general, activitatea catalitică a speciilor heterogenizate este similară cu cea a omologilor omogeni, conectate la situații în care speciile grefate au o configurație diferită [1,2,12], fie sub aspectul activității catalitice, chiar a titrului de proces catalizat.

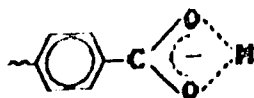
Având în vedere multitudinea factorilor ce influențează comportarea liganzilor polimeri, selectarea ligandului este o aplicație dată, este în mod firesc rezultatul unei activități complexe de optimizare. În aceste condiții caracterizarea și sinteza a fiecărui ligand este greu de realizat, fiind în general irelevantă, fără precizarea domeniului speciilor ce utilizează.

Grupele funcționale introduse prin reacții de funcționalizare, conferă suporturilor catalitice diferite comportarea de liganzi polimeri monodentati, bidentati. Liganzii polimeri preparați au diferite structuri pendante conținând grupări electronegative și/sau oxigen.

Din categoria liganzilor monodentati fac parte merii reticulați funcționalizați la nivelul nucleelor aromatici cu grupări formil (L1), cianometil- (L2), nitril (L3), hidroximetil- (L6) și aminoetil- (L7). În aceeași categorie fac parte și liganzii polimeri conținând ca grupări electronegative iminic secundar sau iminic și oxigen hidroxilic (L13, L14). Deși în structura acestor liganzi polimeri există două puncte de ancorare, situarea lor ca substituenți în poziția para- a unui nucleu benzenic, nu permite funcționarea liganzii bidentati, avind în vedere limitările de orientare.

Trebuie subliniat că liganzii polimeri în care punctele de ancorare sunt introduse prin punți de grefare asigură o mai mare stabilitate în condițiile de lucru și induce efecte suplimentare de specificitate și direcționare ca urmare a orientării controlate a segmentului rețea macromolecular.

Polimerii funcționalizați cu grupări carboxilice sau cu grupări carboxil reprezintă substituenți în poziția para- a unui nucleu aromatic ancorat printr-o punte iminic substituită sau printr-o punte iminică (L10, L16, L27, L33) pot funcționa atât ca liganzi monodentati cât și ca liganzi bidentati pentru gruparea carboxil ionizată punându-se în evidență [242, 189, 192] și structuri de coordinare de tip:



31 în acest caz (L10, L16, L27, L32), grupul -NH- sau -CH-N-, constituind substituenți în poziții nucleu aromatic, nu pot funcționa ca grupuri chelatare din cauza restricțiilor de ordin steric.

Celelalte tipuri de rășini funcționale se comportă ca liganzi chelatare bi sau/și tridentate. Structurile de coordonare foarte probabile pentru aceste de liganzi sînt prezentate în Figurile 32 și 33.

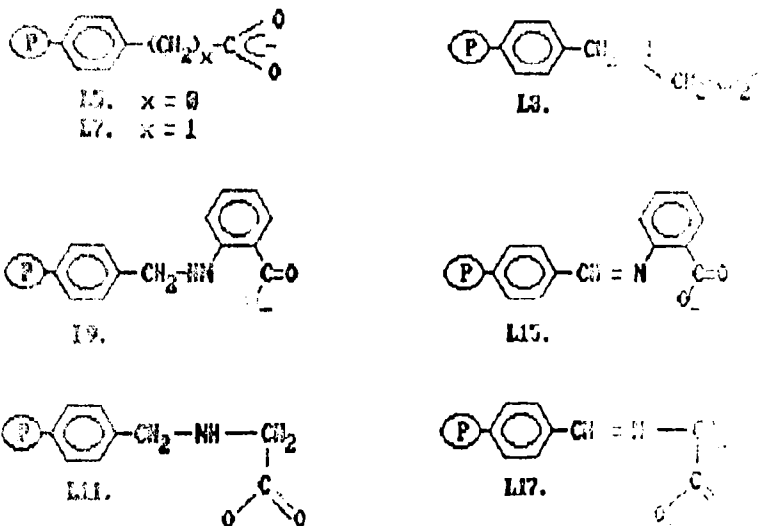


Figura 11.32. Polimeri funcționalizați funcționând ca liganzi bidentate.

Deosebit de interesant prin aplicațiile potenta ligandul polimer de tip L8, omologul polimer al celui ligand tare, întâlnit într-un număr mare de complecși ai lor tranziționale [183, 235, 243-245], cu activitate catalitică special în procese redox.

Liganzii bidentate preparați, permit formarea chelați cu cicluri de 4 atomi (L14 și L20), de 5 atomi (L12, L17, L18, L28, L33, L35, L37 și L42), de 6 atomi (L24, L29 și L38) și respectiv de 7 atomi (L16, L19 și L11). Stabilitatea termodinamică a chelaților este mai mare decât a complecșilor cu liganzi monodentați. Complecșii lor bidentate asigură dezideratul tehnologic al unei stabilități pe suport a speciei catalitice heterogene, fiind riscul de cizvare pe parcursul procesului catalitic. Această stabilitate este asigurată de liganzii bidentate care permit formarea chelați cu cicluri de 6 și respectiv 5 atomi.

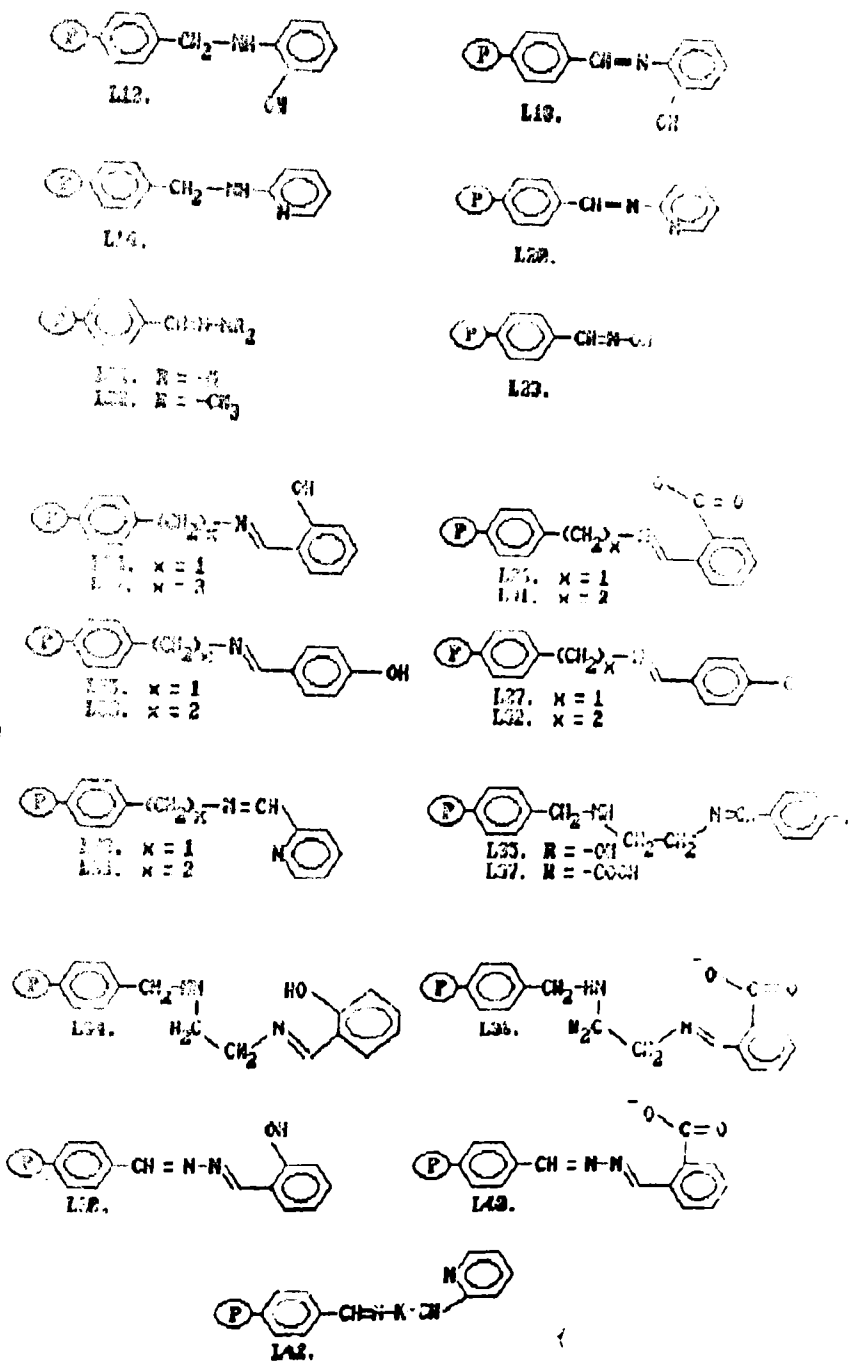


Figura 11.33. Polimeri functionalizati functionali cu OH, NH₂, COOH sau polidentati.

O stabilizare suplimentară prin delocalizare a electronilor π [183, 235-237] este realizată de liganzii polimerici având structuri de chelatizare ce asigură o conjugare astfel de stabilizare prin rezonanță, asigurând liganzii L15, L18, L20, L38, L40 și în special liganzii L24, în care ciclurile chelaților sînt condensate cu nuclele benzenice sau piridinice. Astfel de sisteme pot ilustra în mod eficient realizarea a dezideratului "proiectării conștientizate" al unui polimer cu funcționalitate optimă într-o aplicație. "Acordarea" convenabilă a densității de electroni la ancorarea. Dacă necesitățile o impun, este posibilă, în mod practic, chiar o "acordare fină" a densității de electroni la polimer, prin introducerea unor eventuale substituente nucleelor aromatice din structura agenților primari de chelatizare utilizați în reacția polimer-analogă de obținere a polimerului.

Polimerii funcționalizați L34 și L38 pot funcționa ca liganzi polidentati, fiind inductori de trichelati cu cicluri de chelatizare condensate: de 5 și 6 atomi în cazul liganzilor L34 și de 7 și 8 atomi în cazul liganzilor L38. Si în acest caz este posibilă realizarea unor interacțiuni de tip π - π de parat o conjugare extinsă cu nucleul aromatic existent în configurația grupării pendente, cu liganzii extrem de importante din punct de vedere conceptual rezultate din aceasta.

Informații suplimentare asupra comportării electronice a liganzilor funcționalizați în calitate de liganzi sînt pot fi obținute prin studierea structurii electronice a acestor liganzi. Acest scop s-a recurs la modelarea distribuției de sarcină efectivă σ (prin metoda Del Re [194]) și π (prin metoda Hückel-Dirac [195-199]). Rezultatele sînt prezentate în Tabelul II.42.

Avînd în vedere complexitatea structurală a liganzilor polimerici investigați, sarcinile efective pe centri ai ligandului sînt calculate decît pe structuri model. Deoarece comportarea liganzilor macromoleculare este condiționată de grupările pendente și de acele prin funcționalizare, structurile model pe care s-au realizat toate calculurile reprezintă fie unitatea structurală repetitivă (totalitatea ei, fie porțiunea maximă din aceasta, care realizează un sistem electronic π cu conjugare continuă). Grupările sînt încheiate de o grupare metil, care realizează scheletul hidrocarbonat al polimerului, fie grupările sînt încheiate de o grupare metil, care realizează scheletul hidrocarbonat al polimerului, fie grupările sînt încheiate de o grupare metil, care realizează scheletul hidrocarbonat al polimerului, fie grupările sînt încheiate de o grupare metil, care realizează scheletul hidrocarbonat al polimerului. În cazul liganzilor polimerici L2, L4 și L6, s-a realizat modelarea unității pendente, hiperconjugarea [156] dintre metilul cu grupările învecinate.

Tabelul II.42. Modelarea densității de sarcină în liganzii pi- π

Cod ligand	Structura model.	Centrul	Sarcina	
			σ	π
L1.		1	0.01777	0.01777
		2	-0.07777	-0.02771
L2.		1	0.14777	0.01777
		2	-0.15773	-0.12771
L3.		1	0.15772	0.01777
		2	-0.15770	0.01777
L4.		1	0.17771	0.01777
		2	0.03777	0.01777
		3	-0.40772	-0.15777
		4	0.33779	-
L5.		1	0.18778	-0.01777
		2	-0.15779	0.01777
		3	-0.40777	0.15777
		4	0.33777	-
L6.		1	-0.43775	0.07775
		2	0.20777	-
L9.		1	-0.50772	0.17777
		2	0.28770	-
		3	0.18773	0.15777
		4	-0.05770	-0.15777
		5	-0.45771	0.17777
		6	0.15773	-
L10.		1	-0.50774	0.17777
		2	0.28770	-
		3	0.18773	-0.15777
		4	-0.05773	-0.15777
		5	-0.45777	0.17777
		6	0.33777	-
L12.		1	-0.43775	0.17777
		2	0.20773	-
		3	-0.45773	0.15777
		4	0.33772	-
L13.		1	-0.50770	0.17777
		2	0.28770	-
		3	-0.45779	0.15777
		4	0.33772	-
L14.		1	-0.40772	0.15777
		2	0.20775	-
		3	-0.30773	-0.15777

Tabela II.42. (continuare).

Cod. ligand	Structura model.	Centrul	Elementul de la		
			σ	π	Total
L15.		1	0.07004	0.00000	
		2	0.06182		
		3	-0.31549	-0.00000	
		4	0.18562	-0.00000	
		5	-0.00000	0.00000	
		6	0.40000	0.00000	
		7	0.33479		
L16.		1	0.07004	0.00000	
		2	0.06182		
		3	-0.31549	-0.00000	0.00000
		4	0.18562	0.00000	0.00000
		5	-0.00000	0.00000	0.00000
		6	-0.40000	0.17341	0.00000
		7	0.33477	-	0.00000
L18.		1	0.07000	0.00000	
		2	0.06183		
		3	-0.31548	-0.00000	
		4	-0.40000	0.17341	
		5	0.33481		
L19.		1	0.07004	-0.00000	
		2	0.06182		
		3	-0.31547	-0.00000	
		4	-0.40000	0.17340	
		5	0.33482		
L20.		1	0.07002	0.00000	
		2	0.06181		
		3	-0.29000	-0.00000	0.00000
		4	-0.29000	-0.01075	-0.00000
L21.		1	0.08465	-0.19719	-0.11254
		2	0.05188	-	0.00000
		3	-0.22573	0.01437	-0.00000
		4	-0.38694	0.30071	-0.00000
		5	0.22585	-	0.00000
L22.		1	0.09341	-0.20000	0.00000
		2	0.06163		
		3	-0.22041	-0.10000	
		4	-0.16470	0.40000	0.00000
		5	-0.03105	0.14579	0.11000
L23.		1		0.10000	0.00000
		2	0.06238	-	0.00000
		3		-0.00000	-0.10000
		4		0.00000	0.00000
		5	0.35048		0.00000
		6			0.00000

INSTITUTUL DE
FIZICĂ

Table II.42. (Continued).

Ligand	Structural model.	Central	Benzene ring		
			o	u	
L24.		1	-0.32639	0.02687	-0.1
		2	0.07883	-0.15004	-0.1
		3	0.06125	-	-
		4	-0.48305	0.17300	-
		5	0.33130	-	0.1
L25.		1	-0.32638	0.02687	-0.1
		2	0.07779	-0.15000	-0.1
		3	0.05114	-	-
		4	-0.48300	0.17577	-
		5	0.33099	-	-
L26.		1	-0.32638	0.02687	-0.1
		2	0.07779	-0.15000	-0.1
		3	0.05114	-	-0.1
		4	0.16576	-0.02316	-0.1
		5	-0.05979	-0.14305	-0.1
		6	0.48307	0.17175	-0.1
		7	0.33177	-	-0.1
L27.		1	-0.32639	0.02687	-0.1
		2	0.07767	-0.15004	-0.1
		3	0.06114	-	-0.1
		4	0.18377	-0.02306	-0.1
		5	-0.05979	-0.14304	-0.1
		6	-0.48307	0.17175	-0.1
		7	0.33177	-	-0.1
L28.		1	-0.32632	0.02612	-0.1
		2	0.08202	-0.14479	-0.1
		3	0.06300	-	-0.1
		4	-0.31130	-0.15804	-0.1
L38.		1	0.09261	-0.03622	0.1
		2	0.06309	-	0.1
		3	-0.17018	-0.0	-0.1
		4	-0.16303	-0.0	-0.1
		5	0.09262	-0.03622	0.1
		6	0.06319	-	0.1
		7	-0.17014	0.21291	-0.1
		8	0.33191	-	-0.1
L39.		1	0.09261	-0.03603	0.1
		2	0.06309	-	0.1
		3	-0.17019	-0.03296	-0.1
		4	-0.17013	-0.04180	-0.1
		5	0.09264	-0.01972	0.1
		6	0.06209	-	0.1
		7	-0.48090	0.20867	-0.1
		8	0.33381	-	0.33000

Tabelul II.42. (continuare).

Cod Ligand	Structura model.	Control	Sarcina netă		
			σ	π	
L40.		1	0.09261	-0.09261	
		2	0.06209	-	
		3	-0.17019	-0.07	
		4	0.17019	0.01279	
		5	0.09261	-0.09261	
		6	0.06209	-	
		7	0.18977	-0.01279	
		8	-0.05979	-0.13279	
		9	-0.48427	0.17262	
		10	0.33477	-	
L41.		1	0.09261	0.09261	0.
		2	0.06209	-	0.
		3	-0.17019	-0.09261	0.
		4	-0.17019	-0.01279	0.
		5	0.09261	-0.02727	0.
		6	0.05209	-	0.
		7	0.18979	-0.01279	0.
		8	-0.05979	-0.13279	0.
		9	-0.48427	0.17266	0.
		10	0.33477	-	0.
L42.		1	0.09262	0.09261	0.
		2	0.06209	-	0.
		3	-0.17093	-0.03350	-0.
		4	-0.13847	-0.03320	-0.
		5	0.10097	-0.03560	0.
		6	0.06295	-	0.
		7	-0.31111	-0.01363	0.

Datele obținute oferă informații prețioase asupra rității suporturilor macromoleculare. Se poate conștientiza (pe lângă datele cantitative), că la azotul imidic apar încă localizări de sarcină negativă, datorate electronilor de legătură în mod clar, favorizând coordonarea metalului la azotul prin efecte electrostatice [17] cât și prin stabilizarea orbitalilor de complexare rezultate. Astfel de observații sunt și pregnant valabile pentru liganzii ce conțin ca centru de ancorare azot piridinic sau oxigen hidroxilic sau carboxilic.

Datele teoretice de structură electronică confirmă și estimările privind comportarea de liganzi mono-, bi- sau polidentati a polimerilor funcționalizați.

Polaritatea suportului influențează nu numai capacitatea de complexare ci și comportarea sa în aplicațiile studiate prin controlul gradului de solvatare a matricei polimerice, texturii și porozității acestora și a generării unor grade de solvabilitate asupra polimer + centre active / mediu de reacție. În acest caz, elemente inductoare de efecte de selectivitate și afinitate.

Rezultă în concluzie ca noile tipuri de polimeri
funcționalizați preparați prin contribuțiile originale ale re-
țeze, prezintă atât caracteristicilor generale impuse de
macromolecular, cât și tratamentul specific, ceea ce
deosebita valoare de întrebuintare într-o gamă largă de
utilizând specii chimice heterogenizate pe matrici polimerice.

II.3. CATALIZATORI GREUATI PE SUDPORFURI

În ultimii 10-15 ani, numeroase grupuri de cercetători au sugerat că frontiera între cataliza omogenă și cea eterogenă poate fi considerată doar formală, între ele fiind demonstrată o suprapunere și întrepătrundere. Rezultatul se materializează în tendința de a îmbina cataliza omogenă și a celei eterogene, eliminând dezavantajele specifice fiecăreia, prin grefarea catalizatorilor omogeni pe matrici polimere și obținerea de catalizatori în "fază hibridă" sau catalizatori omogeni eterogeni. Măntionează o selecție de lucrări de sinteză și reactivitate în acest domeniu [1 38,246-249].

Catalizatorii ce denumesc catalizatori în fază hibridă, deoarece speciile catalitice active nu își modifică substanțial mecanismul de acțiune catalitică ca o consecință a grefării (fapt confirmat de păstrarea mecanismului de reacție caracteristic omologilor omogeni, într-un număr foarte mare de cicluri) rămânând practic la fel de accesibile ca și în sistemele omogene, dar, prin legarea pe un suport macromolecular insolubil sau cu solubilitate și controlabilă în mediul de reacție, dobândesc și unele funcțiuni specifice catalizatorilor eterogeni.

Momentul declanșator al utilizării polimerilor în sinteza organică îl constituie realizarea de către J. E. McGrath, în 1963, a metodei, în multe privințe revoluționare, pe baza conceptului de "sinteză în fază solidă" a polimerilor prin reacții secvențiale pe un suport macromolecular utilizat ca grupare de protecție, urmată de clivarea finală a produsului.

Dintre avantajele catalizatorilor eterogeni și catalizatorilor pe suporturi polimerice se menționează:

- simplificarea netă a prelucrării amestecului de reacție, în vederea separării, izolării și purificării produsului de reacție. Avantajul devine extrem de important în cazul reacțiilor cu precepții foarte severe de puritate a produsului și utilizării unor catalizatori omogeni costisitori (cum ar fi complexii de metale tranzitionale) a căror separare după reacție, în vederea reciclării se impune ca o necesitate. În cazul polimerilor reticulați, separarea se realizează prin filtrare, fiind eliminate unele tehnici convenționale destul de laborioase și costisitoare. În cazul polimerilor liniari (solubili în numeroși solvenți) pot fi folosite tehnici de precipitare, sedimentare sau ultracentrifugare, deși acestea nu mai sunt atât de convenabile tehnologic.
- potențialitatea sau chiar accentuarea, în unele cazuri, a activității catalitice, comparativ cu omologii omogeni.

- inducerea unor efecte suplimentare de selectivitate și specificitate, datorate suportului polimeric. Acestea sunt în prezent studiate în mod intens în scopul îmbunătățirii catalizatorilor cu performanțe catalitice cât mai ridicate.

- prin grefarea catalizatorilor omogeni pe suporturi polimerice reticulate, cu rigiditate structurală avansată, se mălinează interacțiunile mutuale între speciile active și se asigură o coordonare cooperativă, interacțiuni care în mediu omogen pot duce la platonarea activității catalitice peste o anumită concentrație a catalizatorului.

- pe suporturi polimerice pot fi grefate mai multe specii catalitice, obținându-se catalizatori multiaționali care realizează mai multe etape de transformare a unui substrat.

- eterogenizarea catalizatorilor omogeni pe suporturi polimerice oferă posibilitatea automatizării și simplificării sintezelor secvențiale, repetitive și facilitarea deplasării reactivității în reactoare de tip coloană cu suport fix și funcționare continuă.

Reactivitatea unor specii chimice instabile de multe ori este atenuată prin grefare, în paralel cu apariția unor efecte nedorite ale materialelor corosive, toxice sau miresinoase prin încapsularea efectivă în structuri polimerice reticulate.

Dintre dezavantajele atribuite catalizatorilor eterogeni, se înalță cel mai frecvent asupra acestora faptul că adăugarea de suporturi polimerice este necesară în plus față de adăugarea de catalizator, ceea ce este atenuat, dacă nu complet compensat, de avantajele eterogenității și de faptul că catalizatorul este mai ușor de recuperat și reutilizat.

Încercările de a realiza reacții mai lente sau a unor condiții de funcționare mai nefavorabile sunt conjuncturale și în cele mai multe cazuri pot fi depășite prin alegerea suportului optim pentru o anumită reacție, adică prin "proiectarea" sa corespunzătoare.

Studierea mecanismului de acțiune catalitică și a condițiilor de funcționare este un domeniu de cercetare de mare interes, care contribuie la obținerea de catalizatori de mare eficiență, cu selectivitate și specificitate, pentru procese catalitice cu consumuri de energie reduse.

Unul dintre primele mecanisme de acțiune catalitică elucidat în detaliu este cel al enzimelor hidrolitice de tipul α -chimotripsinei. Ca și celelalte enzime care prezintă o structură globulară formată în special din lanțuri polipeptidice, α -chimotripsina este formată din 3 lanțuri polipeptidice, unite dintre un număr total de 241 de resturi de aminoacizi. Lanțurile polipeptidice formează un elipsoid compact, cu dimensiunile de $81\text{\AA} \times 40\text{\AA} \times 40\text{\AA}$. Cele mai multe din resturile de aminoacizi sunt localizate la suprafața enzimelor, în timp ce resturile hidrofobe sunt localizate în interiorul structurii enzimelor. Structura terțiară a

este stabilizată prin punți de disulfură.

Activitatea catalitică a α -chimotripsinei este asigurată de rețeaua de legături de hidrogen care implică reziduurile imidazolice din histidina-57, acizii amino grupurile hidroxil din serina-195 și grupurile carboxilice din aspartina-194. Ele formează un lanț de grupări funcționale legate prin legături de hidrogen, ce structurează "centrul activ" prezentat în Figura 11.34. :

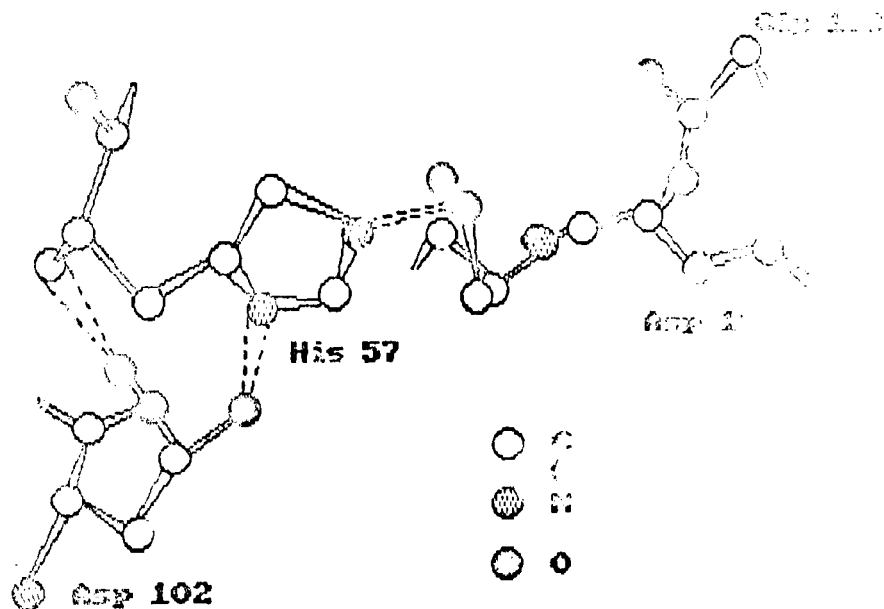


Figura 11.34.

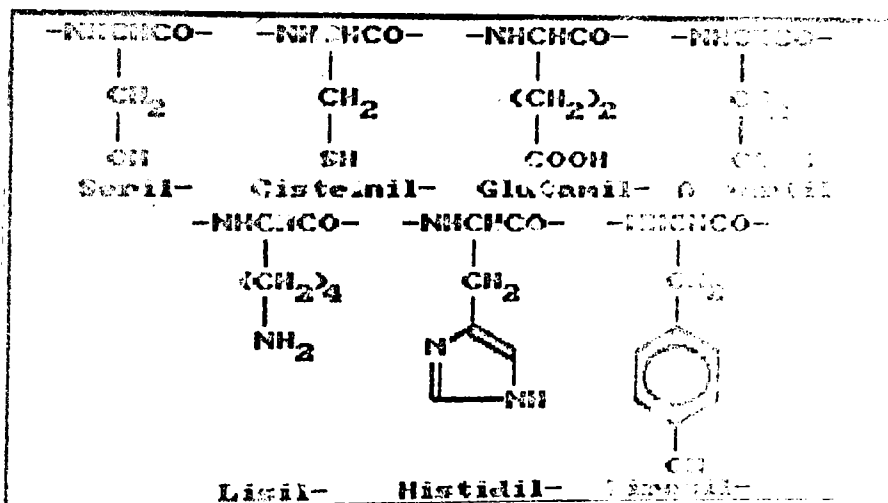
Natura polimeră a enzimelor este esențială în asigurarea structurii lor tridimensionale și a activității catalitice. Din acest motiv a apărut ideea că polimeri sau copolimeri sintetici încorporând unități structurale repetitive sau grupări funcționale de tipul celor prezente în structurile lor ar putea constitui modele de studiu a unor procese sau enzimatice complexe [2, 17, 22, 31-33, 240, 250].

În Tabelul 11.13. sunt prezentate resturile de acizi conținând grupări funcționale implicate direct în activitatea catalitică, care au fost introduse în structura catalizatorilor polimerici biomimetici. Numărul de grupări funcționale este prezentat în paranteze, având în vedere varietatea mare de enzime care catalizează reacții catalizate enzimatic.

Deși catalizatorii polimerici sintetici nu au evident lipsă de structură terțiară unică, specifică enzimelor, și lipsă și de structură secundară specifică, au realizat anumite similitudină între enzime și catalizatorii polimerici biomimetici sintetici.

- reactivității mai mari decât cele ale omologilor monomeri.
- specificitatea procesului de hidroliză față de substrat.
- inhibarea competitivă de către compuși similari substratul reactiv [251,252].
- cataliză bifuncțională implicând interacțiunea două grupe funcționale pendente și anume:
- fenomene de natură a catalizatorului [251,253-256].

Tabelul II.43. Resturi de aminoacizi cu activitate catalitică prezente în structura enzimelor.



Pe la prima mențiune, de către Overberger și col. [257], a activității catalitice în hidroliza esterilor polimerilor vinilici conținând grupări pendente imidazolice, a fost publicat un număr mare de lucrări științifice în acest domeniu. Rezultatele obținute de diferite grupuri de cercetare pot sistematizate într-o serie de lucrări de sinteză de literatură [1,2,21,22,31-36,38,248,249,258].

Cele mai multe studii au fost orientate asupra catalizatorilor polimeri mono-, bi- sau polifuncționali, și anume: polimerilor vinilici liniari [22,248,249,257,258], copolimerii tip: poli-(3(5)-vinilimidazol) și poli-(5(6)-vinilbenzimidazol) sau a copolimerilor vinilimidazolului sau vinilbenzimidazolului cu acid acrilic sau cu 4-vinilfenol ori a celor terpolimeri cu vinilimidazolul, acrilamida și acidului hidroxamic [259].

S-a stabilit că activitatea catalizatorilor polimerici diferă prea mult față de cea a omologilor monomeri și că ea este funcție de pH, natura neionică sau ionică (anionică sau cationică).

studii a substratului și de interacțiunile electrostatice și (foarte sau hidrofile) substrat-catalizator polimer și ca catalizatorilor bi- sau polifuncționali pot apărea efecte cooperative, sinergice.

În cercetările originale efectuate în cadrul acestui proiect au avut în vedere două obiective de studiu. Un prim obiectiv constă în studierea de noi tipuri de catalizatori care să hidrolizeze, conținând în structură grupări funcționale sau grupări structurale de tipul celor prezente în structura enzimelor, resturi azolice sau benzazolice, grupări $-NH_2$, etc., în studiul corelației structură-activitate catalitică și eventuale efecte cooperative.

Majoritatea studiilor de până acum au fost efectuate utilizând polimeri sau copolimeri liniari și desigur solubili în anumiți solvenți. Studiile au indicat că viteza hidrolitică a polimerilor sintetici depinde și de interacțiunile electrostatice între polimerul având regiuni încărcate și substraturi cu sarcină opusă sau interacțiuni datorate diferențelor de polaritate substrat-catalizator polimer-enzim. În concluzie, ca de exemplu interacțiuni nepolare între substraturile și grupuri hidrocarbonate lungi ai polimerilor hidrofilici.

Din acest motiv, un al doilea obiectiv de studiu în cercetărilor originale efectuate a vizat obținerea de noi tipuri de polimeri biomimetici, prin grefarea unor catalizatori enzimatici care hidrolizează investigați, pe structuri polimerice liniare, cu structura tridimensională permanentă sau schimbabilă prin gradul de reticulare, aspect mai puțin studiat până acum.

II.5.1. CINETICA HIDROLIZEI p-NITROFENILACETATULUI CATALIZATA DE UNELE AMINE TERȚIARE.

Cele mai importante și extensive studii asupra hidrolizei nucleofile au implicat amine terțiare ca piridină și piperidină. Utilitatea preparativă a piridinei în reacții de acilare este binecunoscută. Acilarea aminelor, alcoolilor și fenolilor cu clorura de acil sau anhidride în piridină este o reacție catalitică uzuală. Hidroliza anhidridei acetice în amoniac este puternic catalizată de cantități mici de piridină. S-a dovedit că reacția catalitică decurge cu formarea ca intermediar a ionului N-acetilpiridiniu [268]. Ulterior ionul a fost izolat sub formă de clorură de N-acetilpiridiniu. Reacția între clorura de acil și piridină în mediu acid. Piridina și piridinelor substituite catalizează și reacția hidrolitică a p-nitrofenilacetatului (PNFA) [269, 271] și a p-nitrofenilacetatului [269, 270]. Mecanismul de reacție este același ca și al unei catalize nucleofile [186]. Aminele terțiare alifatică catalizează și ele reacții nucleofile ale derivaților acizilor

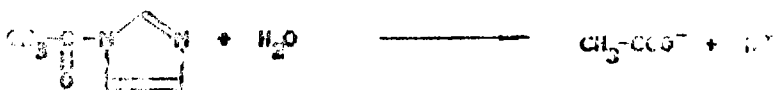
carbazolei. Antel trimetilamina catalizează hidroliza p-nitrofenilacetatului probabil prin formarea ionului de acetilamoniu intermediar [269,271]. Constanta de viteză catalitică mică datorită restricțiilor sterice, deși bazicitatea catalizatorului este pronunțată.

Gruparea imidazolică din histidină este activitatea catalitică a enzimelor hidrolitice. În altă măsură acționează ca un catalizator bazic în diferite reacții. Acest motiv imidazolul și derivații înrudiți au servit ca modele ale enzimelor hidrolitice. Deși imidazolica slab bazică nu poate deține direct rolul mai bazic, cele mai multe studii au fost orientate spre esterii activați, cum ar fi esterii fenilici sau esterii

Stadtmann a demonstrat [272] că imidazolul reacționează cu acetilul de acetil prin procesul de echilibru:



Ulterior s-a dovedit că N-acetilimidazolul este de ușurință în apă, viteza de reacție fiind apreciabilă în soluții neutre:



Suma reacțiilor (II.3.1) și (II.3.2) descrie hidroliza de acetil catalizată de imidazol, dacă vitezele de reacție cele două etape sînt corespunzătoare. Ulterior s-a dovedit că N-acetilimidazolul reacționează și cu alți nucleofili decât cum ar fi amoniacul, amine și hidroxilamina [273].

Hidroliza p-nitrofenilacetatului (PNPA) catalizată de imidazol și derivații ai săi a fost studiată cantitativ în detaliu sub diferitele ei aspecte [269,274-277], în Tabelul II.44 sînt prezentați catalizatorii utilizați.

Studiul cinetic al hidrolizei PNPA catalizată de imidazoli, la pH neutru sau slab bazic a fost realizat experimental, măsurînd scăderea în timp a concentrației de acetil și creșterea în timp a concentrației ionului p-nitrofenolat. Modificarea concentrației de N-acetilimidazol. La pH și ionică menținute constante, viteza de dispariție a acetilului și apariția a ionului p-nitrofenolat s-a dovedit direct proporțională atât cu concentrația de ester cît și cu cea de catalizator. Prin variația pH-ului s-a dovedit că viteza de reacție

proporțională cu concentrația de imidazol liber și invers proporțională cu concentrația ionului imidazoliu. Cinetica formării și dispariției intermediarului N-acetilimidazol au fost corelate relativ cu dispariția reactanților și formarea produsilor. Mecanismul de reacție propus este cel al unei catalize nucleofilice [272] care nu presupune un transfer de proton înaintea etapei lente, determinante de viteză. În etapa lentă, determi- nantă de viteză, substratul este atacat de catalizator cu formarea intermediarului N-acilat, urmată de etape de reacție rapide care hidrolizează intermediarul cu formarea produsului și regenerarea catalizatorului.

Tabelul II.44. Hidroliza PNPA catalizată de imidazol și derivat acestuia [276]*.

Catalizatorul	pK_a	$k_1 \cdot 10^4$ (s ⁻¹)
<i>Imidazoli:</i>		
1. Imidazol	6,95	0,001
2. 2-Metilimidazol	7,25	0,001
3. 4-Metilimidazol	7,35	0,001
4. 2-Bromimidazol	3,70	0,001
5. 4-Hidroxiimidazol	6,35	0,001
6. 4-Metilimidazol	1,500 (2,1)	0,001
<i>Derivatiimidazoli:</i>		
1. Imidazol	5,40	0,001
2. 2-Fenilbenzimidazol	6,10	0,001
3. 6-Vinilbenzimidazol	8,00	0,001
4. 6-Metilbenzimidazol	3,35	0,001
5. 4-Metilbenzimidazol	5,30	0,001
6. 4-Hidroxi-2-metilimidazol	5,10	0,001
7. 4-Hidroxi-6-nitrobenzimidazol	3,95	0,001
8. 4-Hidroxi-6-aminobenzimidazol	5,90	0,001
9. 2-Metil-4-hidroxi-6-nitrobenzimidazol	3,80	1,10
10. 2-Metil-4-hidroxi-6-amino- benzimidazol	6,65	1,10

* în soluție EtOH:H₂O (28,5:71,5), la pH = 8,0, țârie ionică $\mu = 0,55$ și 30°C.

Imidazolul catalizează și hidroliza tioesterilor și acetatului de etil [269] și acetiltiocolină [274]. El catalizează hidroliza acetatului de etil și a acetilcelinului. Datele cinetice indică faptul că viteza de hidroliză în prezența imidazolului, a acetatilor de fenil substituiți, depinde cantitativ de natura restului alcoolic din ester [269-275]. Imidazolul catalizează nucleofil dar hidroliza esterilor și tioesterilor derivați din alcooli sau tioli cu aciditate suficient de slabă ($pK_a > 11$). Clavașul legăturii tioesterice este atacat de catalizator la cataliza nucleofilă prin imidazol, din moment ce constanta de viteză de ordinul doi pentru reacția imidazolului

ionului hidroxil cu tioacetatul de etil sînt de același ordin, marime (0,996 [269] și respectiv 1,64 l.mol⁻¹.min⁻¹ [270]), vreme ce K_a pentru imidazol este de cca. 10^7 ori mai mică decât cea a ionului hidroxil. Nucleofilicitatea mult mai puțin ridicată a ionului hidroxil față de tioacetatul de etil este compensată de o răsunătoare pentru rolul important al acestuia în reacțiile biochimice.

În vederea obținerii de date care să permită "proiectarea" unor sisteme catalitice polimere de tip biominerale datorită similitudinii cu centrele active ale a chimice, am investigat în calitate de catalizatori pentru reacția de hidroliză a esterilor activați de tipul PNPA, sisteme nucleofile de tip azolic sau aminoazolic: imidazol, benzimidazol (Bim), 2-aminobenzimidazol (ABim), 5-metil-2-benzimidazol (5MeABim) și 1-metil-2-aminobenzimidazol (1MeABim). Conform datelor de literatură, doar imidazolul [276,277] și benzimidazolul [276] au mai fost studiați în calitate de catalizatori pentru reacția menționată.

Rezultate și discuții.

Ca substrat a fost utilizat PNPA de proveniență comercială (Aldrich). Cu excepția imidazolului (Merck), catalizatorii au fost preparați și caracterizați conform datelor de literatură [281-283].

Deoarece datele de literatură evidențiază că activitatea catalitică a imidazolului [22,250,277] este influențată de pH, țîria ionică, natura și polaritatea mediului de reacție, studiul cinetic a fost efectuat în setul de condiții care au permis să se figureze imidazolului activitatea catalitică optimă [277]:

- pH = 7,5 (sistem tampon: Tris-HCl).
- țîrie ionică : $\mu = 0,02$ (reglată cu HCl).
- mediu de reacție : amestec etanol-apă (10:90 v/v).

În studiul cinetic s-a lucrat cu exces de catalizator pentru a evita efectul de saturație caracteristic catalizatorilor enzimatici, în condițiile excesului de substrat:

- [PNPA] = $1 \cdot 10^{-4}$ M.
- [Catalizator] = $1 \cdot 10^{-4} + 1 \cdot 10^{-3}$ M.
- temperatura : 304 + 328 K.

Evoluția reacției s-a urmărit spectrofotometric, prin măsurarea absorbției ionului fenolat eliberat în timp, la lungimea de undă de 410 nm., corecționătoare maximului său de absorbție din vizibil. Măsurătorile au fost efectuate cu un spectrofotometru VSU-2P (Carl Zeiss, RDG) prevăzut cu dispozitiv de temperaturare a cuvelor.

Studiul cinetic preliminar a indicat ca pentru catalizatorii testati, reactia este de pseudoordin I in raport cu concentratia de substrat, in conditiile unui mare exces de in concordanta cu datele de literatura pentru imidazol [277]. Mai buni coeficienti de corelare au fost obtinuti pentru reactiari de tipul:

$$\ln(A_{\infty} - A_t) = \ln(A_{\infty} - A_0) - k_{\text{exp}} \cdot t \quad (\text{II.3.4})$$

caracteristice reactiilor de ordinul I. Valoarea A_{∞} a fost determinata dupa minimum 10 timpi de injumatare si este cinetica factor cu compozitia corespunzatoare din reactiile totale a PNPA. Linearitatea in reprezentarile de tip (II.3.4) a fost observata pna la convergenti de peste 70%.

Pentru evaluarea cit mai precisa a parametrilor cinetici au fost utilizate metodele Guggenheim [284,285] si Swinbourne [284,285], care nu necesita determinarea experimentală a valorii A_{∞} , inlaturind astfel imprecizia inerenta la masurarea acestuia.

In cazul metodei Guggenheim, constanta de viteza de pseudoordin I, k_{exp} , a fost determinata pe baza ecuatiei:

$$\ln(A_{\xi} - A_t) = -k_{\text{exp}} \cdot t + \ln[(A_{\infty} - A_0) \cdot (1 - \exp(-k_{\text{exp}} \cdot \Delta))] \quad (\text{II.3.4})$$

Prin metoda Swinbourne, constanta de viteza de pseudoordin I a fost determinata utilizand ecuatia:

$$A_t = \exp(k_{\text{exp}} \cdot \Delta \cdot A_{\xi} + A_{\infty} \cdot [1 - \exp(-k_{\text{exp}} \cdot \Delta)]) \quad (\text{II.3.5})$$

A_{∞} se poate determina prin intersectia dreptei (II.3.5) cu dreapta $A_t = A_{\xi}$.

In Tabelul II.45 sunt prezentate valorile de viteza de pseudoordin I, k_{exp} , determinate prin metodele Guggenheim-Swinbourne, la temperatura de 304 K. Pentru aceasta masurare au fost determinate si constantele de viteza de pseudoordin I la 320 si 328 K.

Tabelul II.45. Constantele de viteza de pseudoordin I, k_{exp} , pentru hidroliza PNPA la 304 K.

Catalizator	Constante de viteza $k_{\text{exp}} \cdot 10^5$								$k_{\text{cat}} \cdot 10^5$	$k_{\text{cat}} \cdot 10^5$	
	(Catal.) M.	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$			$8 \cdot 10^{-4}$
In		6,83	11,37	15,72	21,34	24,17	31,11	36,25	40,88	49,13	49,13
BiIn		1,65	1,78	1,71	2,05	2,22	2,32	2,45	2,59	1,35	1,35
AlIn		2,10	3,94	4,09	5,30	6,49	7,13	8,75	9,13		
SiO ₂ AlIn		2,96	4,15	5,44	6,77	8,61	9,53	11,22	12,03	17,44	
MgAlIn		2,39	3,07	3,86	4,59	5,43	6,18	7,08	7,75	7,75	

Pentru toți catalizatorii testați au fost determinate dependențe liniare ale constantei de viteză k_{exp} funcție de concentrația de catalizator (Figura II.35). Constanta de catalitică de ordinul II, k_{cat} , măsură a activității catalitice, a fost obținută din panta dreptelor, iar constanta de viteză a reacției necatalizate, k_0 , a fost determinată prin extrapolarea la concentrație de catalizator egală cu zero ($k_0 = 1,5 \cdot 10^{-5} s^{-1}$ la 304 K) și prin determinări cinetice experimentale în reactor, în absența catalizatorilor ($k_0 = 1,5 \cdot 10^{-5} s^{-1}$ la 304 K).

Constantele de viteză de ordinul II, k_{cat} , au fost determinate la 4 temperaturi, în vederea determinării energiei termodinamice de activare. Energia de activare a fost calculată pe baza ecuației Arrhenius și este respectată pentru toți catalizatorii. Ecuația de activare a fost calculată pe baza cuantitelor rezultate din teoria complexului activat, pentru concentrație standard de catalizator [764,235].

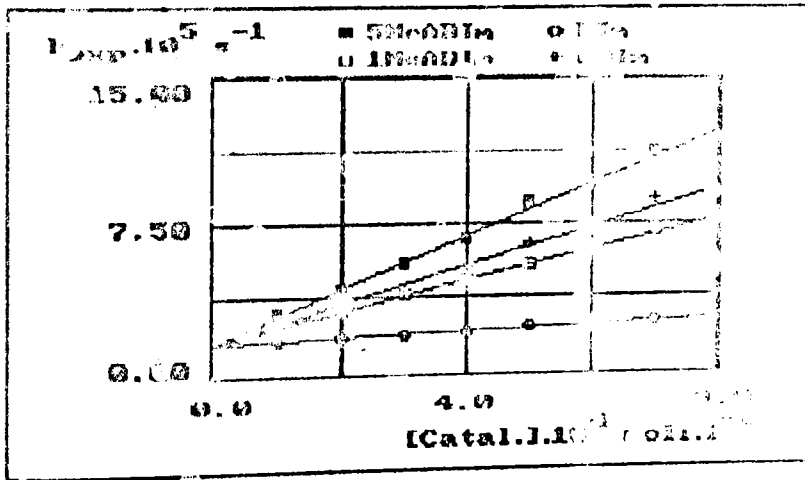


Figura II.35. Dependentele liniare $k_{exp} = f([Catal.])$ pentru hidroliza PNPA, la 304 K.

În Tabelul II.46 sînt prezentate sintetic valorile constantelor de viteză de ordinul II, k_{cat} , și cele ale partilor termodinamice de activare pentru hidroliza PNPA catalizate de urale aline terțiare.

După cum rezultă din datele prezentate, toți compuşii heterociclici testați prezintă activitate catalitică. Activitatea crește în secvența (vezi și tabelul II.47) :



Tabelul 11.46 Hidroliza PNPA catalizată de amine terț.

Catalizator.	$k_{cat} \cdot 10^2, l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$				Energia de activare și entalpia de activare
	304 K	311 K	320 K	328 K	
Im	49,18	68,53	107,90	142,35	$E_a = 37,7$ $A = 1,29 \cdot 10^{12}$ $\Delta H^\ddagger = 34,70$ $\Delta S^\ddagger = -136,76$
BIm	2,35	2,44	5,35	8,83	$E_a = 35,77$ $A = 2,7 \cdot 10^{11}$ $\Delta H^\ddagger = 63,14$ $\Delta S^\ddagger = -73,05$
ABIm	9,68	16,08	25,66	33,50	$E_a = 42,36$ $A = 2,39 \cdot 10^{11}$ $\Delta H^\ddagger = 40,24$ $\Delta S^\ddagger = -131,60$
50%ABIm	13,44	19,43	28,85	44,56	$E_a = 40,73$ $A = 1,36 \cdot 10^{11}$ $\Delta H^\ddagger = 39,16$ $\Delta S^\ddagger = 1,65,26$
100%BIm	7,79	11,71	20,30	28,25	$E_a = 41,23$ $A = 4,75 \cdot 10^{11}$ $\Delta H^\ddagger = 42,66$ $\Delta S^\ddagger = -125,89$
$k_{cat} \cdot 10^2$ s^{-1}	1,50	1,90	2,72	3,95	$E_a = 30,10$ $A = 3,19$ $\Delta H^\ddagger = 27,43$ $\Delta S^\ddagger = 247,17$

Activitatea catalitică a sistemelor heterociclice este determinată de proprietățile lor structurale și alți factori potențial de influență (pH-ul, temperatura și polaritatea mediului de reacție) nu sunt menționați.

Un factor esențial în determinarea activității este basicitatea catalizatorului. Se confirmă că activitatea catalitică cea mai pronunțată o prezintă imidazolul, care are basicitatea cea mai pronunțată ($pK_a = 7,21$ după [276] și după [276]). Condensarea cu un nucleu aromatic duce la un conjugare și accentuarea caracterului aromatic (vezi cu rezonanță per electron π . ERPE, tabelul II.49, pag.163). Basicității (vezi tabelul 11.44, pag.157) și imidazolului catalitic. Aceasta explică scăderea activității catalitice în seria benzimidazolilor, comparativ cu imidazolul.

Diferențele de activitate catalitică în seria imidazolilor pot fi explicate pe baza efectelor conjugate asupra denanțării de electroni la centrul de reacție și asupra basicității catalizatorului. Introducerea grupurilor

efect inductiv respingator de electroni ducă la creșterea
 tății de electroni la azot, a bazicității și nu a celui
 catalizatorului și implicit, a activității catalitice.
 explică activitatea catalitică mai pronunțată a benzimidazolului
 substituiți, comparativ cu benzimidazolul. Efectul inductiv
 mai pronunțat când substituentele oare placă la nucleul

Tabelul II.47. Viteze de hidroliză relative, comparativ cu
 benzimidazolul.

Catalizator	$r_k = \frac{(k_{cat})_X}{(k_{cat})_{BIm}}$			
	304 K	311 K	320 K	328 K
Im	36,43	28,10	20,17	16,12
BIm	1,00	1,00	1,00	1,00
ABIm	7,17	6,59	4,70	3,77
5MeABIm	9,98	7,56	5,39	4,29
1MeABIm	5,76	4,80	3,79	3,29

Tabelul II.48. Date termodinamice de activare pentru hidroliza
 PNPA.

Catalizator	Temp.	ΔG^* kJ.mol ⁻¹	K^*	$r_k = \frac{(K^*)_X}{(K^*)_{BIm}}$
Im	304 K	76,27	$7,83 \cdot 10^{-14}$	1,00
	311 K	77,23	$1,07 \cdot 10^{-14}$	
	320 K	78,46	$1,55 \cdot 10^{-13}$	
	328 K	79,56	$2,14 \cdot 10^{-13}$	
BIm	304 K	85,35	$2,16 \cdot 10^{-15}$	1,00
	311 K	85,86	$3,79 \cdot 10^{-15}$	
	320 K	83,52	$7,54 \cdot 10^{-15}$	
	328 K	87,10	$1,34 \cdot 10^{-14}$	
ABIm	304 K	80,25	$1,63 \cdot 10^{-14}$	7,55
	311 K	81,17	$2,33 \cdot 10^{-14}$	
	320 K	82,35	$3,60 \cdot 10^{-14}$	
	328 K	83,40	$5,21 \cdot 10^{-14}$	
5MeABIm	304 K	79,58	$2,11 \cdot 10^{-14}$	9,77
	311 K	80,54	$2,97 \cdot 10^{-14}$	
	320 K	81,74	$4,50 \cdot 10^{-14}$	
	328 K	82,85	$6,38 \cdot 10^{-14}$	
1MeABIm	304 K	80,93	$1,24 \cdot 10^{-14}$	1,00
	311 K	81,81	$1,81 \cdot 10^{-14}$	
	320 K	82,91	$2,88 \cdot 10^{-14}$	
	328 K	83,95	$4,26 \cdot 10^{-14}$	

Centrul de reacție onto azotul din poziția 1, dovedit prin păstrarea activității catalitice la schimbarea a azotului din poziția 1, în 1MeABIm.

Se poate admite un efect de asintetă, în gruparea amilică (analog celui al hidroxilului terciu în acetripainei), explicând activitatea catalitică mai puțin activă a aminobenzimidazolilor (de cca. 6 + 10 ori la 304 K) comparativ cu benzimidazolul (Tabelul II.47.).

Valerile calculate ale energiilor de activare concordă cu activitatea catalitică observată. Energiele de activare și factorii preexponențiali sînt de același ordin de mărime, reflectînd o influență similară a factorului asupra probabilității de reacție. După cum rezultă din comparația valorilor energiilor de activare și din calculul energiilor de activare și constantele de echilibru (Tabelul II.48.), reacția este preponderent controlată termodinamic. Aceasta se activează reflectă conștientizarea la grade de libertate care, la formarea complexului activat. În cazul benzimidazolului este favorizată entropic prin formarea unei stări de tranziție mai probabile, reacția este puternic controlată entropic. Argumente concludente în acest sens rezultă și din datele prezentate în Tabelule II.47 și II.48. Faptul că raportul dintre energiile de activare și constantele de viteză de ordinul II, și raportul dintre raportul relativ al constantelor termodinamice de echilibru confirmă observația că viteza de hidroliză este controlată de factori de natură termodinamică.

Pentru caracterizarea mai detaliată a structurii activității catalitice, în situația unei dependențe termodinamice au fost calculate sarcinile electrice (prin metoda lui Re [194]) și sarcinile nete π (prin metoda lui Hückel [195-199]) la centrul prezumat de reacție, azotul din poziția 1. Au fost utilizate programe proprii elaborate în acest scop, pentru calculatoare IBM PC. Rezultatele sînt prezentate în Tabelul II.49.

Tabelul II.49. Date calculate pentru catalizatorii cu gr. I.

Catalizator	E_a kJ/mol	E_{π} $ne^{-\pi}\beta$	ERPE/ β	Sarcina netă la azotul din poziția 1		π
				σ	π	
Im	37,33	1,1169	0,2039	-0,29339	-0,19301	-0,1
BI~	65,77	1,2463	0,1405	-0,29783	-0,20034	-0,2
ABI _m	42,86	1,1403	0,1850	-0,29370	-0,30104	0,3
ABMeABI _m	40,70	1,0727	0,2224	-0,29307	-0,21111	0,2
1MeABI _m	45,28	1,0333	0,1833	-0,29571	-0,30063	-0,3

Observațiile cinetice confirmă intervenția catalizatorului azolic în etapa lentă, determinantă de viteză și de caracterul său nucleofil. Pentru cei 4 catalizatori din benzimidazolului s-a constatat existența unei corelări între energia de activare și caracterul nucleofil al catalizatorului, cuantificat prin sarcina netă la azotul din poziția 3 :

$$E_a = 142,620 + 155,284 \cdot \Delta q \quad [\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}] \quad (11.3.10)$$

($r = 0,96517$; abatere standard = 3,7)

Prin eliminarea 1-metilbenzimidazolului (MBIm), prin care datele prezentate sugerează creșterea ponderii factorilor potențiali de influență (foarte probabil condiționată ordinar steric), corelația între energia de activare și caracterul nucleofil al catalizatorului devine excelentă:

$$E_a = 153,130 + 175,365 \cdot \Delta q \quad [\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}] \quad (11.3.11)$$

($r = 0,99813$; abatere standard = 1,12)

Se confirmă că factorul esențial în determinarea viteții catalizatorului este nucleofilicitatea acestuia, degrabă decât bazicitatea sa, cuantificată prin caracterul steric (ERPE/β), după cum rezultă pentru ABIm, ZABIm și MBIm din ecuația de corelare:

$$E_a = 106,938 - 312,991 \cdot \text{ERPE}/\beta \quad [\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}] \quad (11.3.12)$$

($r = 0,92240$; abatere standard = 7,57)

S-a constatat de asemenea că există o dependență liniară între logaritmul constantelor de viteză de ordinul II, k_{cat} , și sarcina netă totală la azotul din poziția 3, permițând extinderea celei teoretice a constantelor de viteză și pentru alte catalizatori azolice și aminoazolice substituite la nucleul aromatic:

$$304 \text{ K} : \log(k_{cat}) = -5,2836 - 6,8413 \cdot \Delta q \quad (11.3.13)$$

($r = 0,99989$; abatere standard = 0,002)

$$311 \text{ K} : \log(k_{cat}) = -4,7542 - 6,3051 \cdot \Delta q \quad (11.3.14)$$

($r = 0,99868$; abatere standard = 0,030)

$$320 \text{ K} : \log(k_{cat}) = -3,8423 - 5,1616 \cdot \Delta q \quad (11.3.15)$$

($r = 0,99739$; abatere standard = 0,042)

$$328 \text{ K} : \log(k_{cat}) = -3,4275 - 4,7536 \cdot \Delta q \quad (11.3.16)$$

($r = 0,99955$; abatere standard = 0,016)

Pentru cei 4 catalizatori testați din serulului datele confirmă o bună corelație între $\log(k_{cat})$

(coeficienti de corelare $r = 0,95 - 0,96$) după cum rezultă din Figura II.36.

Pentru cei cinci catalizatori testați sînt rezultați (coeficient de corelare $r = 0,9913$, $\beta = 411$ K) relațiile izocinetice (II.3.13) și (II.3.14) [294,295]:

$$E_a = E_0 + R \cdot \beta \cdot \ln(A) \quad (II.3.13)$$

$$\Delta H^* = \Delta H_0 + \beta \cdot \Delta S^* \quad (II.3.14)$$

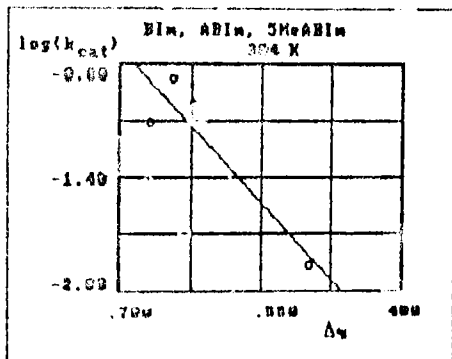


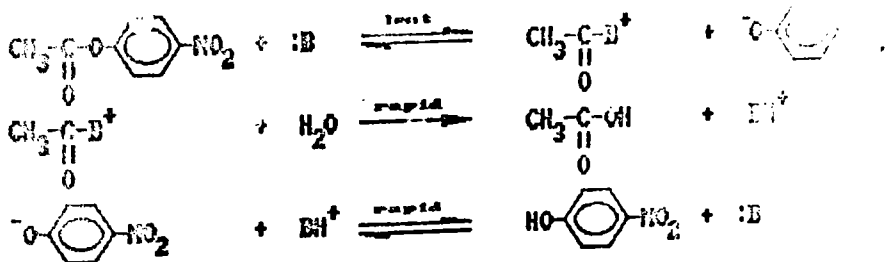
Figura II.36

Corelația între constanta de viteză de ordinul sarcina netă la atomul azot din poziția 3.

Pentru catalizatorii din seria benzimidazolului (ABIm, LMeABIm și 1MeABIm) a fost calculată pe baza relației liniare izocinetice, valoarea $\beta = 392$ K e temperaturii izocinetice:

$$\Delta H^* = 91042,9 + 392,4 \cdot \Delta S^*$$

Datele cinetice demonstrând cu claritate interacțiunea catalizatorului azolic în etapa lentă, determinată de corelația între constanta de viteză de ordinul II, k_{cat} , electofilitatea catalizatorului modelată prin sarcina netă la azotul din poziția 3 și valoarea temperaturii izocinetice susținute argumente în favoarea unui mecanism de tip nucleofil catalizei:



Rezultă în concluzia, ca prin coroborarea efectuate a fost demonstrată activitatea catalitică a 3- și heterociclice aminoazolice nucleofile, nementionate în literatură ca specialitate în calitate de catalizatori pentru hidroliza esterilor activați de tipul PNPA.

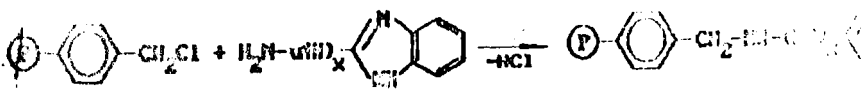
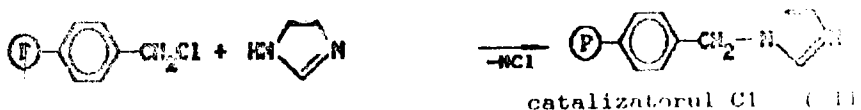
Reacția a fost studiată din punct de vedere cum s-au propus corelații structură-activitate catalitică și mecanism de reacție de tipul catalizei nucleofile [186], caracteristic și pentru imidazol, benzimidazol și alte amine azolice [269, 274-279].

Rezultatele obținute au fost sintetizate în articole științifice sau comunicate [287-290].

II.3.2. CATALIZATORI NUCLEOFILI GREFAȚI PE SUPORE POLIMERE PRIN LEGATURI C-C SAU C-N.

II.3.2.1. PREPARAREA ȘI CARACTERIZAREA CATALIZATORILOR GREFAȚI.

O primă serie de catalizatori grefați pe suport a fost obținută prin reacția polimer-analogă de funcționare a unor copolimeri stiren-divinilbenzen clorocilizați, și anume cu imidazol (Im), 2-aminobenzimidazol₂ (ABIm), și benzimidazol (HBIm):



unde: x = 0 pentru catalizatorul C2 (II)
x = 1 pentru catalizatorul C3

În calitate de suport polimer a fost utilizat un polimer insolubil, microporos, de tip "gel", S-7ZDV8 ca (9,65% Cl; 2,721 mmoli Cl/gram de polimer), de producție indigenă (Comb. Chimic Victoria), din producția de hidrogen sulfurat și rășinilor schimbătoare de ioni. Suportul polimeric este caracterizat în detaliu în Secțiunea II.1., prin caracterizarea fizico-chimică (Tab.II.1, pag.37), determinarea gradului inițial de funcționare, modelarea statistică a unității structurale și a distribuției (Tab.II.6, pag.45) și studiul proprietăților texturale (Tab.II.7, pag. 7).

Suportul polimer este microporos în stare uscată, cu o suprafață specifică $S=24,36 \text{ m}^2/\text{g}$, volumul adsorbit în condiții monomoleculare $V_m=5,56 \text{ cm}^3/\text{g}$ și un volum total al porilor $V_p=10,12 \text{ cm}^3/\text{g}$.

cm³/g. Volumul total al porilor poate reduce în anumite condiții mecanismul de formare a structurii poroase în copolimerizarea "p+1" [1,2,8], suportul polimer fiind practic lipsit de porozitate în stare uscată. Porozitatea suportului poate fi modificată în limite largi, prin controlul gradului de grefare al polimerului în mediul de reacție.

Curba de distribuție diferențială a dimensiunilor porilor (Figura II.12, pag.52) indică un sistem practic realizat cu distribuția de maximă probabilitate la 90 Å, pori-pori tranzitionali și cu maxime în domeniul mic și mare al microporilor, la 15 Å. Ca rezultat al acestei distribuție, raza medie a porilor are valoarea de 100 Å.

În reacția de grefare s-a lucrat cu exces de reactiv heterociclic, în solvenți asigurând confluența reactivității și în temperatura de reflux a solventului. În cazul reacției cu HBIm a fost necesară adăugarea de metanol, pentru stabilizarea aminei terțiare. Principalele condiții de sinteză sunt detaliate în Tabelul II.50:

Tabelul II.50 Condiții de sinteză în reacțiile de copolimerizare catalizatorilor grefați C1-C3.

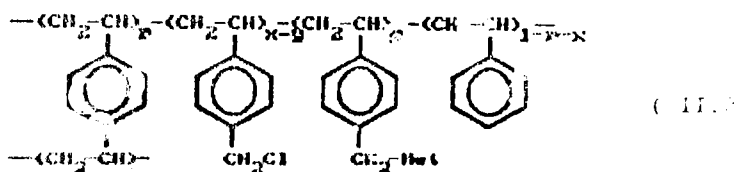
Cod catal. grefat	Catal. omogen grefat	Mmoli Cl/g polimer sursă	Raport molar Het/Cl	Condiții de sinteză
C1	Im	2,72	2,0:1	EtOH, 24h reflux
C2	ABIm	2,72	1,5:1	Toluen, 24h reflux
C3	BBIm	2,72	1,5:1	M. Etanol, 24h reflux

* Suport polimer: copolimer S-7%DVB clorometilat (p. sursă D, cu caracteristicile conf. Tab.II.6, pag. 46 Tab.II.7, pag. 47).

Transformările chimice produse în reacțiile analoge de funcționalizare (II.3.16) și (II.3.17) sunt cunoscute cu claritate de spectrele IR ale produselor și reactanților. Benzile de diagnostic ale grupării clorometil: deformare în ν (CH₂Cl), la 1430 cm⁻¹ și în afara planului, γ (CH₂Cl), la 1300 cm⁻¹ și reduc intensitatea în concordanță directă cu gradul de funcționalizare. Simultan apar benzile caracteristice sistemelor heterociclice [291,292]: benzile de schelet, Sk, la 1559, 1505 (x2) și 1232 cm⁻¹ pentru inelul imidazolic, în spectrul catalizatorului grefat C1 și benzile de schelet aromatic, la 1475, 1457, 1305-1340 (x2) pentru sistemul benzimidazolic (litur) de banda de absorbție de valență, ν C-N, la 1273 cm⁻¹. Spectrul IR al catalizatorului C2, în cazul catalizatorului

benzile sistemului heterociclic benzazolic au intensități scăzute, indicând un grad de funcționalizare mai mic decât în cazul catalizatorului C2. Sînt însoțite de vibrații de valență, ν_{N-N} , la 1040 cm^{-1} și de deformare plan, δ_{N-N} , la 651 cm^{-1} . Alte benzi caracteristice lor grefați C2 și C3, cum ar fi ν_{N-H} și δ_{N-H} sînt rezolvate sau mascate de benzi mult mai intense ale polimer.

Gradul de funcționalizare cu grupări heterociclice catalitic active și randamentul reacțiilor polimerizației de clor în catalizatorii grefați C1-C3, utilizând condiții detaliate în Secțiunea II.2.1 (varianta A) și procedeele de prelucrare statistică a unității structurale repetitive a catenelor polimer, prin structuri de tipul:



Rezultatele obținute în reacțiile polimer-amoniac de funcționalizare sînt prezentate în Tabelul II.51.

Tabelul II.51. Principalele caracteristici ale catalizatorilor grefați C1-C3.

Cod	Catal. grefat	Continut de Clor		Fractiunea de unit. function.		Grad de funcționalizare, în mmoli/g		Randament, %
		inițial	rezidual	y	x-y	-CH ₂ -Het	-Cl/Cl	
Suport	-	9,65	-	-	0,332	-	2,72	-
C1	H	9,65	3,61	0,201	0,131	1,57	1,02	64,6
C2	ABIm	9,65	3,41	0,196	0,135	1,39	0,96	69,1
C3	HBIm	9,65	7,42	0,063	0,270	0,48	2,69	55,7

Pentru catalizatorii grefați pe suport polimer C1-C3 gradele de încărcare cu grupări catalitic active sînt aproximativ 20% din unitățile stirenice ale copolimerului purtător. Aceste grupări pendente unități heterociclice, în condițiile în care gradul inițial de clorometilare a suportului polimer a fost relativ redus (33% din unitățile stirenice au fost clorometilate și în consecință disponibile pentru reacțiile polimer-amoniac de funcționalizare). În schimb randamentele de funcționalizare pot fi apreciate ca bune, comparativ cu cele obținute în mod uzual în

reactiile polimer-analoge. In cazul catalizatorului C1, gradul de functionalizare este scazut, doar 6% din nucleolele aromatice suportului polimer purtind grupari catalitice active.

In consecinta se poate aprecia ca metodele originale de functionalizare propuse (nemenționate in literatura) permit obtinerea de catalizatori cu nucleole aromatice pe suport polimer. Literatura mentioneaza doar obtinerea unui catalizator C1, obtinut prin tratarea unui copolimer de stiren-2%divinilbenzen clorometilat cu imidazol-litiu in tetrahidrofuran [293], dar procedeul de functionalizare este mult mai laborios și pretentios.

II.3.2.2. CINETICA HIDROLIZEI PNPA IN PREZENTA CATALIZATORILOR GREFATI PE SUPOORT POLIMER

Studiul cinetic al reactiei test de hidroliza a PNPA a fost efectuat in conditii identice cu cele utilizate in studiile tehnologice omogene, pentru a permite o comparatie directa a performantelor catalitice:

- pH = 7.5 (cintem tampon: Tris-HCl).
- forta ionică : $\mu = 0,02$ (reglata cu KCl).
- mediu de reactie : amestec etanol-apă (10:90 v/v)

In studiul cinetic s-a lucrat cu exces de catalizator pentru a evita efectul de saturatie caracteristic catalizatorilor enzimatice, in conditiile excesului de substrat:

- [PNPA] = $1 \cdot 10^{-4}$ M.
- [Catalizator] = $5 \cdot 10^{-4} + 1 \cdot 10^{-2}$ M.
- temperatura : $297 + 320$ K.

Experimentele cinetice au fost conduse intr-un reactor de sticla, prevazut cu agitare mecanica. Viteza de agitare a fost mentinuta constanta, in toate experimentele cinetice, la valoarea de 1000 rpm, pentru a preveni aparitia eventualei reactii de oxidare a substratului.

Evoluția reactiei a fost urmarita spectrofotometric prin măsurarea absorbantiei ionului fenolat eliberat in timp, la lungimea de unda $\lambda = 410$ nm, corespunzatoare maximului absorbtiei din domeniul vizibil. Măsurătorile au fost efectuate cu un spectrofotometru de precizie VSU-2P (Carl Zeiss, RIG) prevazut cu dispozitiv de termostatare a cuvelor.

Studiul cinetic a indicat ca, pentru toti catalizatorii testati, reactia este de pseudoordin I in raport cu concentratia de substrat, in conditiile unui mare exces de apă. Intocmai in cazul omologilor omogeni. Pentru a preveni erorile inerente implicate de măsurarea valorii A_m , constantele de viteza k_{exp} au fost determinate prin metoda pseudoordin I, k_{exp} au fost determinate prin metoda lui Swinbourne [284,286].

Pentru toți catalizatorii testați au fost obținute dependențe liniare ale constantei de viteză de pseudoreacție k_{exp} funcție de concentrația de catalizator:

$$k_{exp} = k_0 + k_{cat} \cdot [\text{catalizator}] \quad (II.3.15)$$

Din panta dreptelor au fost calculate constantele viteze de ordinul II, k_{cat} , măsură a activității catalitice din ordonatele la origine, constantele de viteză necatalizate, k_0 .

Experimentele cinetice au fost conduse la temperaturi, pentru a permite determinarea parametrilor termodinamici de activare, evaluați prin procedeele standard [284,285].

Rezultatele obținute în studiul cinetic sunt date în Tabelul II.52.

Tabelul II.52. Hidroliza PNPA utilizând catalizatorii grefați C1-C3.

Catalizator cod grefat	$k_{cat} \cdot 10^2, l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$			Parametri termodinamici de activare
	297 K	304 K	320 K	
C1 Im	3.76	4.83	8.55	$E_a = 28.32 \text{ kJ} \cdot mol^{-1}$ $A = 3578 \text{ l} \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ $\Delta H^\ddagger = 25.75 \text{ kJ} \cdot mol^{-1}$ $\Delta S^\ddagger = -125.49 \text{ J} \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
C2 ABIm	1.31	1.68	2.72	$E_a = 21.93 \text{ kJ} \cdot mol^{-1}$ $A = 325.4 \text{ l} \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ $\Delta H^\ddagger = 22.41 \text{ kJ} \cdot mol^{-1}$ $\Delta S^\ddagger = 205.40 \text{ J} \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
C3 HBIm	0.98	1.15	1.85	$E_a = 22.17 \text{ kJ} \cdot mol^{-1}$ $A = 76.36 \text{ l} \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ $\Delta H^\ddagger = 12.60 \text{ kJ} \cdot mol^{-1}$ $\Delta S^\ddagger = -217.48 \text{ J} \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

Datele prezentate confirmă faptul că toți catalizatorii nucleofili de tipul aminelor heterociclice, grefați pe o rășină polimerică, prezintă activitate catalitică în hidroliza esterilor activați de tipul PNPA.

Performanțele catalitice ale catalizatorilor grefați corelează cu caracteristicile lor structurale și în special cu bazicitatea aminei heterociclice, activitatea catalitică cea pronunțată prezentând-o imidazolul grefat (catalizatorul C1).

Se constată că valorile constantelor de viteză de ordinul II, k_{cat} , sînt de circa 10-15 ori mai mici în cazul catalizatorilor grefați, în comparație cu omologii omogeni și variația lor cu temperatura este mult mai puțin pronunțată.

Energiile de activare sînt mai mici în cazul catalizatorilor heterogenizați (22-28 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) decît în cazul omogenizatorilor (30-37 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), probabil datorită stabilizării intermediarului acilat de către suportul macromolecular.

Valorile destul de diferite ale factorilor k_{cat} sugerează că influența factorilor sterici asupra globale de reacție este predominantă, reflectând diferența a centrului catalitic activ, ca rezultat al grupărilor suportului macromolecular insolubil, a unor compunși heterociclici cu dimensiuni și complexitate structurală discretă. Acest lucru este cu atât mai important, cu cât grefarea catalizatorilor realizat în condiții în care polimerul era puternic încălzit și rășinat, în vreme ce în mediul de reacție predomină apă. Porozitatea suportului macromolecular este mult mai mare (cu toată creșterea de polaritate ca urmare a funcționării) și foarte probabil o parte din centrii activi localizați în aceste mici dimensiuni nu sînt accesibili pentru substrat. Aceste considerente justifică și afirmația că valorile mai mici ale constantelor de viteză catalitice k_{cat} pot fi rate influențate de factorul difuzional (difuzia internă în cazul polimer solvatat în mediul de reacție) sau a etapelor determinante de viteză.

Entropiile de activare sînt mai mici în cazul catalizatorilor omologilor omogeni și perfect justificate de caracteristicile adoptate de suportul macromolecular hidrofob, în mediul de reacție preponderent apă. Probabilitatea cea mai mare este că tranzițiile se observă în cazul greșilor induse. Entropiile de activare și factorii preexponențiali se corelează cu flexibilitatea și implicit mobilitatea punții de grefare a combinației heterociclice.

Reacția s-a dovedit și în acest caz de prim ordin în raport cu concentrația de substrat, în condițiile experimentale de apă și de oxigen parțial I în raport cu concentrația de substrat (exprimată prin concentrația molară de unități heterociclice), ca și în cazul omologilor omogeni. Nu sînt necesare să justifice o eventuală modificare a mecanismului de reacție care rămîne cel tipic unei catalize nucleofile.

S-a putut însă constata că activitatea catalitică este relativ scăzută, fapt datorat probabil restricțiilor de difuziv și lipsei unei conjugări extinse între sistemul heterociclic azolic sau benzazolic și nucleele aromatice din structura suportului macromolecular.

Rezultatele obținute au fost sintetizate într-o lucrare publicată [296].

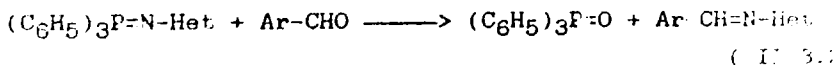
II.3.3. CATALIZATORI NUCLEOFILI GREFAȚI ÎN SUPTURI POLIMERICE PRIN LEGĂTURI C-O

Deoarece activitatea catalitică a catalizatorilor grețați prezentați în secțiunea II.3.2. este relativ scăzută, probabil și datorită lipsei unei conjugări extinse între heterociclic azolic sau benzazolic și nucleele grețate ale suportului macromolecular, am preparat, caracterizat și evaluat două serii de catalizatori heterogenizați pe suport macromolecular, printr-o legătură covalentă de tip iminic. În acest fel s-a facilitat extinderea conjugării și îmbunătățirea activității pe suport a speciei catalitice grețate.

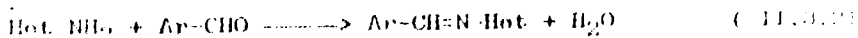
II.3.3.1. PREPARAREA ȘI CARACTERIZAREA CATALIZATORILOR NUCLEOFILI GREFAȚI.

Imine heterociclice au fost sintetizate relativ ușor prin două căi:

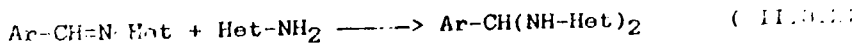
a). prin reacția Wittig modificată într-o compoziție molară substituibilă [2]: trifenilfosforina [204]:



b). prin sinteză Schiff directă [201-203]:

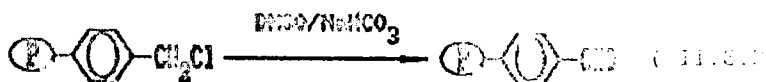


În sinteza Schiff directă poate deveni predominantă reacția secundară de formare a aminalilor [213], în special utilizarea unor rapoarte molare mari în favoarea sintezei amideteterociclice sau în cazul utilizării benzaldehidelor grețate cu grupări donoare de electroni (CH_3 , OCH_3):

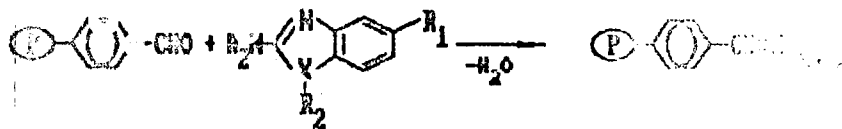


Datorită simplității preparative și faptului că au fost folosite în reacții polimer-analoge, am utilizat în sinteza Schiff directă pentru a greța pe suporturi macromoleculare iminele următorii catalizatori nucleofili de hidroliză a esterilor activati: 2-aminobenzimidazol (ABIm), 2-amino-1(6)metilimidazol (6B-ABIm), 2-amino-5(6)-clorobenzimidazol (5B-ABIm), 2-amino-1-cianobenzimidazol (1CNABIm), 2-aminobenzimidazol (2ABIm), 2-aminobenzoxazol (ABO) și 3-amino-1,2,4-triazol (3AT).

În calitate de suport macromolecular a fost utilizat polimerul aurca 5 (ADVR) format în D preparat și evaluat prin contribuțiile originale ale prezentei teze de doctorat (secțiunea II.2.1.1):



Catalizatorii nucleofili au fost grefați pe suportul polimer prin reacțiile polimer-analoge (II.3.23) și (II.3.24)



unde :

- X=N, R₁=H, R₂=H pentru catalizatorul CI1
- X=N, R₁=CH₃, R₂=H pentru catalizatorul CI2
- X=N, R₁=Cl, R₂=H pentru catalizatorul CI3
- X=N, R₁=H, R₂=CN pentru catalizatorul CI4
- X=S, R₁=H pentru catalizatorul CI5
- X=O, R₁=H pentru catalizatorul CI6



CI7

Optimizarea condițiilor de reacție în grefarea catalizatorilor nucleofili pe suport macromolecular s-a realizat prin reacția polimer-analogă model, de heterogenizare a 2-aminoimidazolului. Studiul preliminar de optimizare a condițiilor preparative s-a efectuat prin variantele de sinteză prezentate în tabelul II.53.

Tabelul II.53. Variante de sinteză la grefarea 2-aminoimidazolului pe suport polimer.

Nr. crt.	Raort molar -CHO/-P-A	Catalizator	Solvent	Durata de reacție, ore	Absorbanta la 1630 ^a și 820 ^b cm ⁻¹	Rend. funcție (%)
1.	1 : 1	-	Toluen	5	0,153 0,187	-
2.	1 : 1	-	Toluen	10	0,166 0,205	51,4
3.	1 : 1	-	Toluen	20	0,057 0,148	51,4
4.	1 : 1	APTS ^c	Toluen	20	0,028 0,101	79,7
5.	1 : 5	APTS	Toluen	20	0,076 0,280	79,7
6.	d	APTS	Toluen	20	0,310 0,415	-

a 1630 cm⁻¹

b 820 cm⁻¹

c acid para-toluensulfonic

d fără componentă aminoheterociclică

In această etapă, randamentele de funcționalizare sunt estimate (din considerente de operativitate) din datele spectroscopice IR, prin metoda liniei de bază. Ținând cu seama raportul dintre absorbanța benzii $\nu_{C=O}$ și cea a benzii ν_{C-H} din (neafectată prin reacția polimer-analogă) din polimerul format asupra Li.D. cu "y" același raport în polimerul funcționalizat ținând seama de creșterea în greutate a polimerului în timpul grefării, randamentul de funcționalizare s-a calculat cu relația:

$$\eta_F = \left(1 - \frac{x}{y} \right) \cdot 100 \quad [\%] \quad (110)$$

Polimerul suport format este stabil în condițiile reacției, fapt dovedit de identitatea spectrelor IR ale polimerului sursă și a polimerului recuperat după refluxarea în timp de 20 de ore, în absența componentei aminoheterociclice, și în prezența catalizatorului acid. În condițiile preparative utilizate, nu au fost sesizate reacții secundare de oxidare, disproporționare sau de altă natură.

Sintezele au fost efectuate și în absența catalizatorului acid, necesar conform unor date de literatură [107,108] la sinteza unor sisteme iminice heterociclice, constatându-se din date spectroscopice IR, identitatea produselor sintetizate, faptul că în aceleași condiții preparative viteza de funcționalizare-analoge nu este practic afectată (în limita erorilor experimentale inerente metodei utilizate de determinare a randamentelor de funcționalizare). Din aceste considerente, toate reacțiile polimer-analoge de grefare a catalizatorilor nucleofili au fost conduse în absența catalizatorilor.

Variind raportul molar dintre reactanți în sensul creșterii cantității de componentă aminoheterociclică s-a constatat din spectrele IR ale produselor sintetizate, ceea ce dovedește că spre deosebire de reacția benzaldehidelor monomere cu 2,4-dinitrofenilhidrazol, în cazul aldehidelor polimere nu se formează derivați aminalici, foarte probabil din motive sterice. Deci randamentele de funcționalizare nu sînt semnificativ afectate, la creșterea raportului molar $-CHO/heterociclu$.

În vederea stabilirii duratei optime de reacție, sintezele au fost efectuate prin refluxare timp de 5, 10 și 20 de ore în absența catalizatorului, constatîndu-se diminuarea absorbției benzii $\nu_{C=O}$ din spectrele IR ale produsilor sintetizate, creșterea corespunzătoare a randamentelor de funcționalizare. Se poate aprecia că în primele 5 ore reacționează, foarte probabil, grupările $-CHO$ mai accesibile, de la suprafața perlelor de polimer sau din macropori. În perioada următoare sînt angrenați în reacție și grupările aldehidice din porii tranzitoriali. Este sugestiv de altfel, că randamentele de funcționalizare se stabilizează la circa 80%, în deplină concordanță cu proprietățile

texturate ale suportului polimer, pentru care circa 30% volumul total al porilor este realizat de porii tranzitorii generatori (vezi Tabelul II.47, pag.47). Prolungirea duratei de reacție, peste 20 de ore, nu modifică caracteristicile de funcționalizare, foarte probabil datorită restricțiilor de ordin steric, de acces a moleculelor relativ voluminoase de aminoheterociclu în microporii din textura polimerului și iar gonflat într-un solvent bun cum este toluenul.

Avind în vedere aceste considerente, toate reacțiile ulterioare de grefare a catalizatorilor nucleofili au fost efectuate în condițiile precizate pentru sinteza 3, Tabelul II.53 în raport echimolar -CHO:heterociclu, în absența catalizatorilor și prin refluxare timp de 20 de ore în toluen.

Transformările chimice produse prin reacțiile polimerilor analoge de funcționalizare (II.3.23) și (II.3.24) și identitatea produselor de reacție au fost confirmate prin spectroscopie IR. Principalele benzi din spectrele IR ale polimerilor funcționalizați CI1-CI7 sunt prezentate în Tabelul II.54.

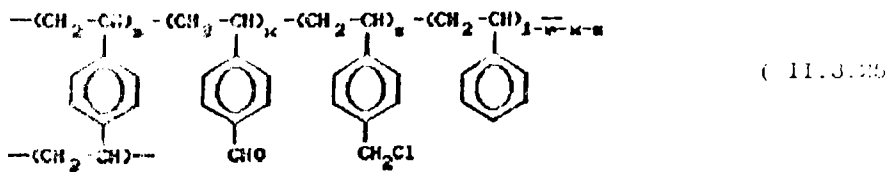
Tabelul II.54. Unele benzi IR ale catalizatorilor grefați CI1-CI7.

Cod polimer	Catalizator omogen greșat	$\nu_{\text{CH-N}}$ cm^{-1}	$\nu_{\text{C-N}}$ cm^{-1}	Alte benzi ale nintelor benzazolic.
CI1	ABIn	1633	1273	1445, 1420, 1367, 1340, 905, 825, 753
CI2	5H-ABIm	1636	1277	1443, 1425, 1370, 1350, 923, 845, 753
CI3	5ClABIm	1621	1271	1451, 1416, 1327, 1305, 923, 845, 753
CI4	1CNABIm	1627	1272	1450, 1433, 905, 825, 753
CI5	ABT	1622	1250	1447, 1433, 1365, 1310, 1170, 1150, 1120, 1110, 910, 753
CI6	ABO	1657	1273	1420, 1375, 1362, 1305, 900, 827, 753, 1240 ($\nu_{\text{C-O}}$), 1100 ($\nu_{\text{C-O-C}}$)
CI7	AT	1615	1270	1327, 1313, 1035 ($\nu_{\text{N-N}}$)

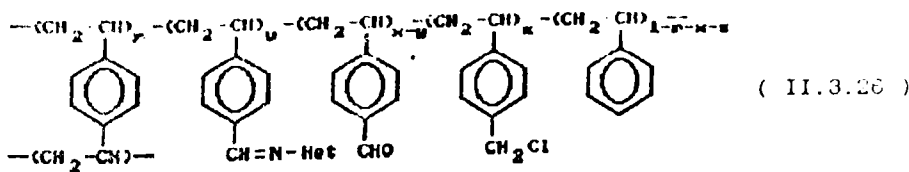
Comparând spectrul IR al copolimerului format în urma reacției 1.D cu cele ale catalizatorilor polimeri biomimetici CI1-CI7, s-a constatată diminuarea drastică a intensității benzii de absorbție a vibrației de valență a grupării carbonil: $\nu_{\text{C=O}}$ la 1630 cm^{-1} și apariția benzii de absorbție corespunzătoare armăturii a deformației de vibrații de deformare în plan a grupării CH carbonilice: 2800 cm^{-1} , a 2725 cm^{-1} și a benzii de rezonanță Fermi ν_{CH} la 2820 cm^{-1} . În spectrele IR ale polimerilor funcționalizați CI1-CI7 nu se observă benzi de absorbție corespunzătoare vibrațiilor de valență antisimetrice și respectiv simetrice ale grupării carbonilice la cca. 3500 și respectiv 3350 cm^{-1} caracteristice

rilor heterociclicei omogeni. Aceste observații demonstrează că polimerul reacționează la nivelul grupării aldehidice iar catalizatorul heterociclic la nivelul grupării aminice primare. Catalizatorul omogeni printr-o punte nenaturată ontă deosebită de a se vede în spectrele IR ale polimerilor funcționalizați, benzililor de intensitate medie sau redusă corespunzătoare vibrației 3 valență ale grupărilor iminice $\nu_{\text{CH=N}}$ între 1615 și 1600 cm^{-1} . Intensitatea mult mai redusă a acestei benzi comparativ cea carbonilică se explică prin momentul dipol mult mai mic al grupării iminice. Pozițiile relative ale benzililor în catalizatorii polimeri CII-CI7 pot fi explicate prin efectul steric al substituenților prezenți în sistemul heterociclic asupra coordonării și implicit asupra tăriei legăturii iminice. În tabelul IR ale polimerilor funcționalizați au fost decelate și caracteristicile sistemelor benzozoice [201,201,201], prezente și în spectrele omologilor omogeni.

Gradele de funcționalizare cu grupări heterociclice catalitic active au fost determinate prin metode recomandate în literatura de specialitate [214-216] și utilizând procedee detaliate în Secțiunea II.2.1 (varianta D, pag.60) și confirmate pe baza conținutului de azot (determinat prin metoda Kjeldahl) al polimerilor funcționalizați CII-CI7. Randamentele de funcționalizare au fost calculate ținând seama de caracteristicile copolimerului formulat sursă Li.D (Tabelul II.10, pag.62) și utilizând procedeul de modelare statistică a unității structurale repetitive a cuprinsului polimer în forma:



și a polimerilor funcționalizați, prin structuri de tipul:



Rezultatele obținute în reacțiile polimer-analoge de funcționalizare cu catalizatorilor omogeni pe matrici polimerice sunt prezentate în Tabelul II.55.

Prin metoda de funcționalizare propusă au fost obținute metode avansate de funcționalizare cu grupări catalitice active, randamentele de funcționalizare fiind mai mari de 70%, randamente foarte favorabile pentru o reacție polimer-analogă.

Tabelul II.5. Caracteristici ale catalizatorilor grași CI1-CI7.

Cod	Cataliz. grașat	Azot %	y x-y		Grad de funcționare în mmol/g. de polimer		
					-CH=N Hot	-CHO	
Poli- sursă	-	-	-	0.302	-	2.61	0.26
CI1	ABIm	7.19	0.247	0.055	1.71	0.38	0.12
CI2	5H-ABIm	6.70	0.233	0.069	1.60	0.47	0.12
CI3	5ClABIm	6.98	0.256	0.046	1.66	0.30	0.20
CI4	1CNABIm	6.43	0.226	0.076	1.53	0.52	0.20
CI5	ABF	4.15	0.213	0.089	1.48	0.62	0.22
CI6	ABO	4.26	0.214	0.088	1.52	0.63	0.22
CI7	AT	9.00	0.208	0.094	1.61	0.72	0.23

* Copolimer S-7%DVB formilat Li.D (Tabelul II.10, pag.62).

Gradele de încărcare cu grupări pendente heterociclice sînt mult mai avansate decît în seria catalizatorilor CI1-CI7 adîgurînd concentrații mari de centre catalitic active pe unitatea de masă de macromoleculă. În condițiile în care randamentele de obținere a copolimerilor formilați sursă sînt foarte ridicate, procentajul total de centre catalitice active pe unitatea de masă de suport poate fi înălțat în mod semnificativ, prin alegerea unui copolimer sursă cu un conținut de electrofilie mult mai ridicat (în cazul copolimerului S-7%DVB utilizat, circa 33% din unitățile stirenice au fost funcționalizate și deci apte de a fi angherite în reacțiile de funcționalizare). Rezultatele obținute în urma aplicării metodei de funcționalizare propusă, demonstrează posibilitatea metodei de funcționalizare propusă, de a fi aplicată în obținerea și testarea activității catalitice și a altor tipuri de catalizatori polimeri biomimetici conținînd grupări pendente aminoazolice.

Trebuie menționat caracterul de prioritate al cercărilor efectuate, catalizatori polimeri de tipul catalizatorilor CI1-CI7 nemaifiind pînă în prezent menționați în literatura de specialitate.

II.3.3.2. CINETICA HIDROLIZEI PNPA IN PRESENTA CATALIZATORILOR GREFATI PE SUPORT POLIMER

Studiul cinetic al reacției test de hidroliză a fost efectuat în condiții identice cu cele utilizate în test omologilor omogeni, pentru a permite o comparație directă a performanțelor catalitice:

- pH = 7,5 (sistem tampon: Tris-HCl).
- tărâie ionică : $\mu = 0,02$ (reglată cu KCl).
- mediu de reacție : amestec etanol-apă (10:90 v/v).

În studiul cinetic s-a lucrat cu exces de catalizator pentru a evita efectul de saturație caracteristic catalizatorilor enzimatici, în condițiile excesului de substrat:

- $[PNPA] = 1 \cdot 10^{-4}$ M.
- $[Catalizator] = 5 \cdot 10^{-4} \div 1 \cdot 10^{-2}$ M.
- temperatura : $304 \div 323$ K.

Experimentele cinetice au fost conduse într-un reactor de sticlă, prevăzut cu agitare mecanică. Viteza de agitare a fost menținută constantă, în toate experimentele cinetice, la o viteză de 1000 rpm, pentru a preîntâmpina eventuale restricții de difuzie externă.

Evoluția reacției a fost urmărită spectrofotometric prin măsurarea absorbției ionului fenolat eliberat în timp. Lungimea de undă $\lambda = 410$ nm, corespunzătoare maximumului absorbției din domeniul vizibil. Măsurătorile au fost efectuate cu un spectrofotometru de precizie VSU-2P (Carl Zeiss, RIG) prevăzut cu dispozitiv de temperaturare a cuvelor.

Studiul cinetic a indicat că, pentru toți catalizatorii testați, reacția este de pseudoordin I în raport cu concentrația de substrat, în condițiile unui mare exces de apă în raport cu un catalizator omogen. Pentru a preveni erorile implicite în cazul omologilor omogeni, constantele de viteză de pseudoordin I, k_{exp} au fost determinate prin metodele Guggenheime și Swinbourne [284,285].

Pentru toți catalizatorii testați au fost observate dependențe liniare ale constantei de viteză de pseudoordin I, k_{exp} , funcție de concentrația de catalizator:

$$k_{exp} = k_0 + k_{cat} \cdot [catalizator]$$

Din panta dreptelor au fost calculate constantele de viteză de ordinul II, k_{cat} , ca măsură a activității catalitice, iar din ordonatele la origine, constantele de viteză de ordinul I, k_0 , pentru catalizator necatalizat.

Experimentele cinetice au fost conduse la trei temperaturi, pentru a permite determinarea parametrilor termodinamici de activare, care au fost evaluați prin procedeele standard [286].

Rezultatele obținute în studiul cinetic sunt detaliate în Tabelul II.56.

Tabelul II.56. Hidroliza PBA utilizând catalizatorii greșți CI1-CI7

Catalizator		$k_{cat} \cdot 10^2, \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$			Parametrii termodinamici de activare
cod	grefat	304 K	313 K	323 K	
CI1	ABIm	2.39	4.80	9.34	$E_a = 58.53 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $A = 2.4 \cdot 10^8 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ $\Delta H^\ddagger = 55.93 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Delta S^\ddagger = -92.05 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
CI2	1,3-ABIm	5.22	7.93	13.54	$E_a = 40.98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $A = 5.6 \cdot 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ $\Delta H^\ddagger = 38.37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Delta S^\ddagger = -143.53 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
CI3	5CI/ABIm	6.55	1.81	7.19	$K_A = 110.46 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ $A = 5.2 \cdot 10^{10} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ $\Delta H^\ddagger = 107.86 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Delta S^\ddagger = 6.23 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
CI4	1CNABIm	0.36	0.91	2.14	$E_a = 76.53 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $A = 5.2 \cdot 10^{10} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ $\Delta H^\ddagger = 73.93 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Delta S^\ddagger = -48.50 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
CI5	ABT			2.06	
CI6	ABO			0.80	
CI7	AT			6.30	

Datele prezentate confirmă faptul că toți catalizatorii nucleofili de tipul aminelor heterociclice, greșți pe suport polimer insolubile prin punți nesaturate iminice, prezintă o activitate catalitică în hidroliza esterilor activați de tipul PBA.

Performanțele catalitice ale catalizatorilor greșți corelează cu caracteristicile lor structurale și în special basicitatea aminei heterociclice. Activitatea catalitică este mult mai pronunțată decât în seria catalizatorilor CI-C3, deși încă ușor inferioară celei a omologilor omogeni (de 2-3 ori funcție de natura sistemului heterociclic).

Valorile parametrilor termodinamici de activare sugerează că limitările afectând viteza reacției de hidroliză sunt, în esență, de natură termodinamică. Cu excepția catalizatorului CI3, energiile de activare sînt de ordinul de mărime al celor necesare pentru omologii omogeni.

Valorile factorilor preexponențiali sugerează că influența factorilor sterici asupra vitezei globale de reacție este importantă, reflectînd geometria diferită a centrilor catalitici active, ca rezultat al greșării pe suportul macromolecular insolubil.

Tabl. 5. unor compuş heterociclici cu dimensiuni şi configura structurală diferită.

Se constată că entalpiile de activare, sarcina globală diferenţa de energie de rezonanţă, eventuala tendinţare între starea de tranziţie şi prezintă diferenţe semnificative, pe care le-am atribuit special comportării diferite la solvatare a catalizatorilor polimeri în mediul de reacţie.

Entropiile de activare reflectă renunţarea la gradul libertate de orientare, indusă de grefarea sistemelor heteroclice pe matricea polimeră prin legături imipice care reduce mobilitatea la nivelul centrului activ.

Datele cinetice sugerează cu claritate influenţa structurii sistemului heterociclic şi a efectelor substituenţilor asupra activităţii catalitice. Centrul de reacţie pare a fi în acest caz atomul de azot din poziţia 3, de vreme ce blocarea azotului din poziţia 1, în CI4, are ca efect retenţia activităţii catalitice.

Se constată că pentru catalizatorii din seriei danolului (CI1-CI4), se poate stabili o corelare cuantitativă acceptabilă între performanţa catalitică, exprimată prin $\log(k_{cat})$ şi caracterul nucleofil al catalizatorului, măsurat prin sarcina netă la centrul de reacţie prezumat, atomul de azot din poziţia 3. Sarcinile nete σ au fost calculate prin metoda Del Re [194] iar sarcinile nete π , prin metoda Omega Hückel [199], utilizând programe proprii elaborate în QuickBasic, pe calculatorul IBM PC-AT.

Tabloul II.57. Sarcinile electronice nete la atomul de azot din poziţia 3 al catalizatorilor grefaţi CI1-CI6.

Codificare catalizator	Specia grefată.	Sarcina electronică netă la azotul din poziţia 3		
		Sarcina σ	Sarcina π	Sarcina totală
CI1	ABIm	-0.28912	-0.17899	-0.46811
CI2	5MeABIm	-0.28917	-0.18445	-0.47362
CI3	5ClABIm	-0.28863	-0.17730	-0.46593
CI4	1CNABIm	-0.29093	-0.15900	-0.44993
CI5	ABT	-0.25325	-0.12469	-0.37794
CI6	ABO	-0.28560	-0.13693	-0.42253

Imbunătăţirea coeficientului de corelare odată cu creşterea temperaturii este un argument în favoarea concluziei mecanismului de reacţie este complex şi că nucleofilitatea catalizatorului, deşi foarte importantă, nu este singurul factor care afectează semnificativ activitatea catalitică a catalizatorilor polimeri CI1-CI7 :

$$\begin{aligned}
 304 \text{ K} : \log(k_{\text{cat}}) &= -22.91 - 40.25 \cdot (\Delta q) & (r = 0.9473) \\
 313 \text{ K} : \log(k_{\text{cat}}) &= -19.22 - 38.05 \cdot (\Delta q) & (r = 0.9171) \\
 323 \text{ K} : \log(k_{\text{cat}}) &= -17.00 - 34.08 \cdot (\Delta q) & (r = 0.9937)
 \end{aligned}$$

Un posibil efect limitativ poate fi atribuit fenomenelor de difuzie (internă și externă) și în principal restricțiilor de difuzie internă, care controlează accesul la centrele de reacție localizate în textura poroasă a suportului polimeric.

În cazul catalizatorilor polimerici CII-CI3 obținute odată cu rezultate excelente, ecuația Hammett:

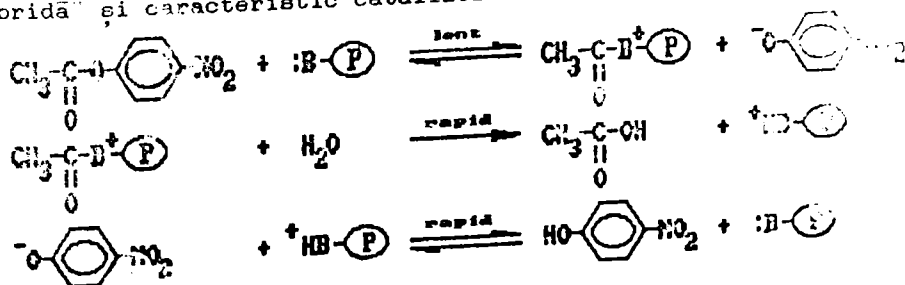
$$\begin{aligned}
 304 \text{ K} : \log(k_{\text{cat}}) &= -1.785\sigma - 1.600 & (r = 0.9) \\
 313 \text{ K} : \log(k_{\text{cat}}) &= -1.174\sigma - 1.308 & (r = 0.9) \\
 323 \text{ K} : \log(k_{\text{cat}}) &= -0.473\sigma - 0.982 & (r = 0.997)
 \end{aligned}$$

Semnul negativ al constantei ρ Hammett este un rezultat suplimentar, care subliniază importanța caracterului nucleofil al catalizatorului. Este interesant de remarcat că odată cu creșterea temperaturii, ρ Hammett scade în valoare absolută, ceea ce demonstrează scăderea sensibilității procesului de hidroliză față de efectele electronice ale substituenților, la creșterea temperaturii.

Cu toată rezerva impusă de controversele implicând utilizarea relațiilor liniare izocinetice [294,295], acestea sunt pentru un set relativ restrâns de date experimentale, un criteriu valid pentru hidroliza PNPA în prezența catalizatorilor heterogenizați la valoarea $\beta = 331 \text{ K}$ ($r = 0.9978$) a temperaturii izocinetice. Respectarea relațiilor liniare izocinetice poate constitui o confirmare calitativă a faptului că mecanismul de reacție rămâne nemodificat în coria catalizatorilor heterogenizați.

Datele prezentate, precum și observațiile cinetice confirmă că reacția este de pseudoordin I în raport cu concentrația de substrat și de ordin I în raport cu cea de catalizator, demonstrând intervenția catalizatorului azolic în etapa limitantă determinată de viteză și importanța caracterului său nucleofil.

Concluzia sugerată de studiul cinetic al hidrolizei PNPA în prezența catalizatorilor heterogenizați prin grefare pe suporturi polimerice și de valoarea constantă a temperaturii izocinetice este că mecanismul de reacție rămâne nemodificat în "formă hibridă" și caracteristic catalizei nucleofile :



Activitatea catalitică mai scăzută a catalizatorilor heterogenizați poate fi explicată și prin faptul că, în unele condiții de reacție ca și în cazul omoloților omogeni (pentru a permite o comparație directă) nu reprezintă cu siguranță cea mai bună variantă optimă, având în vedere caracterul hidrofoab al suportului catalizatorilor polimeri de suportul macromolecular, care constituie un dezavantaj evident în mediul de reacție propriu-zis, apă.

Totuși, chiar în condițiile unei activități catalitice mai scăzute, avantajele catalizatorilor heterogenizați printr-un suport polimeric, constând în special în ușurința recuperării lor din mediul de reacție în vederea reciclării și purității produsilor de reacție, rămân argumente importante în favoarea utilizării catalizatorilor în "fază hibridă".

Experimentele cinetice efectuate cu catalizatorii polimeri recuperați din mediul de reacție și reutilizați fără nicio recondiționare prealabilă, nu au indicat degradarea mecanismului acțiunii catalitice a catalizatorilor în cicluri consecutive.

Aprofundarea studiului unor astfel de sisteme catalitice și al relației structură-activitate catalitică, ar putea permite "proiectarea" unor catalizatori polimeri biomimetici cu funcționalitatea optimă într-o aplicație dată.

Rezultatele obținute au fost sintetizate într-o notă publicată [296].

II.4. CATALIZATORI DE TRANSFER INTERFAZIC GREFATI PE SUPORTURI CATALITICE POLIMERE.

II.4.1. CONSIDERATII GENERALE.

O serie de procedee preparative din sinteza organică au fost confruntate cu situația în care două sau mai multe grupuri chimice reactante se află localizate în faze distincte, cum este cazul a două lichide nemiscibile sau a unui lichid și unui solid. În astfel de cazuri, reacțiile sînt în general foarte lente și fie nu se produc [297]. Frecvent unul dintre reactanți este o sare anorganică solidă sau în soluție apoasă, iar celălalt o substanță organică în stare lichidă sau dizolvată într-un solvent organic. În unele cazuri problema a putut fi rezolvată utilizând solvenți protici, iar în altele a fost necesară utilizarea de solvenți aprotici dipolari (acetonă, dioxan, tetrahidropiran, dimetilformamida, acetonitril sau hexametilfosforamida). Reacții aprotici dipolari oferă avantajul că lasă anionul implectat în reacție, practic nesolvat, deci în stare foarte reactivă. Utilizarea unor astfel de solvenți ridică și o serie de probleme, cum ar fi: costul mai ridicat al solventilor, dificultăți de purificare și ucare a acestora și în unele cazuri, dificultăți asociate eliminării lor din produsele de reacție, în special în cazul unor prescripții de puritate avansată a acestora.

O soluție convenabilă a acestor probleme a fost găsită în ultimii ani, prin utilizarea unor așa numiți "catalizatori de transfer interfațic" (CTI) [298,299,1,2]. Acest tip de catalizatori sunt compuși organici care pot fi atașați la suportul catalitic, astfel încât să se realizeze o bună distribuție a reactivilor în ambele faze. Unii autori consideră că mecanismul actului catalitic poate varia în anumite limite, în funcție de natura sistemului reactant. Cele mai frecvente și caracteristice cazuri sînt cele în care sînt implicate reacții de substituție nucleofilă bimoleculară S_N2 , în care nucleofilul Y^- aflat în faza apoasă reacționează cu o clorură de alchil RX aflată în faza organică [297].

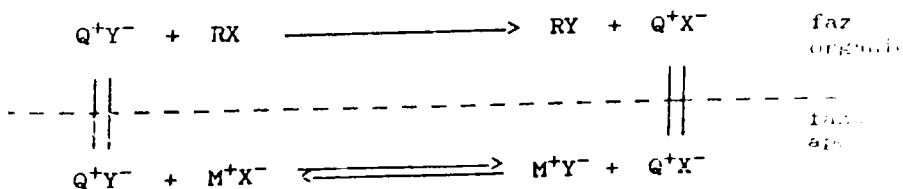


Figura II.37. Mecanismul catalizei cu transfer de fază (Starko [297]) în substituția nucleofilă bimoleculară.

impie H^+Y^- este sarea alcalina a nucleofilului dar Q^+X^- catalizatorul sare oniu. Se impune ca nucleofilul Y^- sa fie mai lipofil decit X^- . Catalizatorul de transfer de faza se impie intr-un echilibru rapid in faza apoasa, generind perechea de ioni Q^+Y^- . Din cauza caracterului lipofil al cationului Q^+ , nucleofilul Y^- este "transferat" in faza organica. Aici este facilitat contactul intre perechea de ioni slab solvatata Q^+Y^- si cationul de alchil RX si se produce reactia foarte rapida de substitutie nucleofila. In final, anionul substituit X^- este expulzat in faza apoasa sub forma perechii de ioni Q^+X^- , cu inchiderea ciclului catalitic.

Se apreciaza ca si in cazul catalizatorilor de transfer interfazic neutri (eteri coroana, criptanzi, polisteri) mecanismul de reactie este in esenta acelasi, cu observatia ca lipofilia citata cationului alcalin M^+ este crescuta prin interactiuni de solvatare sau complexare cu catalizatorul.

S-a constatat [1] ca ionii cuaternari cei mai activi sint mai degraba cei cu substituenti alchil voluminozi, decit cei cu un singur substituent constituit dintr-un lanț alchil lung si cu ceilalti substituenti de marime uzuala si cu caracter catalitic este destul de diferit fata de catalizatorii de transfer.

In multe cazuri se faciliteaza in aceste sisteme numai transferul interfazic ci si activarea nucleofilului foarte probabil datorita faptului ca acesta este practic neutralizat in faza organica si stabilizat doar de legatura slaba cu cationul sau lipofil. Rolul apei in astfel de sisteme nu este inca pe deplin clasificat, existind cazuri in care ea are un efect defavorabil asupra reactiei chimice.

Un dezavantaj rezultat prin utilizarea catalizatorilor de transfer interfazic consta in dificultatile implicate de separarea acestora din amestecul de reactie, din considerente de puritate a produselor de reactie si in special in cazurile in care recuperarea catalizatorilor se impune datorita costului ridicat, ca in cazul utilizarii de eteri coroana, criptanzi sau cationi chirale de oniu.

In aceste conditii a aparut ideea heterogenizarii catalizatorilor de transfer interfazic prin grefare pe suporturi polimere insolubile, cu efectele benefice uzuale ale acestor grefate: retentia proprietatilor, izolare si recuperare usoră din mediul de reactie in vederea reutilizarii, etc.

Primele mentiuni privind utilizarea cu succes a unor catalizatori de transfer interfazic heterogenizati prin grefare pe suporturi polimere se regasesc in lucrarile lui Regen [300] care utilizeaza specii grefate omologe sarurilor de benziltrimetilamoniu, urmato la scurt timp de lucrarile lui Brown [301] care utilizeaza specii similare si de cele ale lui Montanari și Tundo [302] care utilizeaza saruri de fosfoniu, eteri coroana și criptanzi grefati.

Referința a sugerat termenul de "cataliză trifazică" [302, 303-305] ca descriptor fenomenologic al procesului, având în vedere faptul că speciile catalitice grefate pe suportul macromolecular în cauză pot fi privite ca o a treia fază distinctă prezentă în sistem.

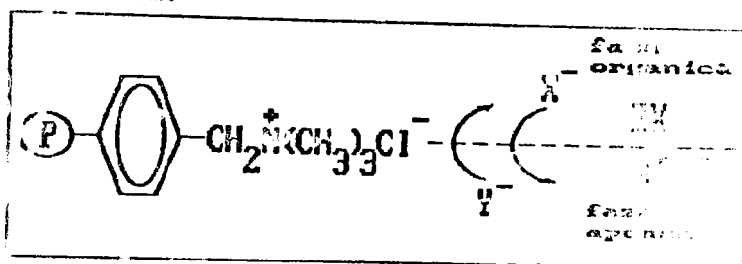


Figura II.38. Interfața la nivelul centrului activ în cataliza trifazică.

Procesul de transport al ionilor la interfață poate avea loc prin mișcările locale ale catenei principale sau grupurilor pendente ale suportului catalitic polimer. Dacă procesul catalitic ar avea loc după acest model, se poate prevedea că eficiența catalitică poate fi îmbunătățită prin creșterea mobilității și deci a flexibilității punții de grefare a catalizatorului de transfer interfațial, prin introducerea unei "punți de distanțare" ("spacer-arm"), fapt confirmat de o serie de experimentale [301, 303, 304, 47].

Importanța mobilității catalizatorului grefat și eficienței catalizatorilor de transfer interfațial a rezultat din rezultatele foarte bune obținute la grefarea acestor suporturi macromoleculare de tip "macronet" [47]. Aceste rețele macromoleculare tridimensionale obținute prin pontarea unor polimeri liniari, rețele foarte flexibile și capabile să absoarbă cantități mari de solvent.

Cele mai multe cercetări experimentale au fost efectuate utilizând în calitate de suport macromolecular rășini de tip "gel" stiren-divinilbenzen cu grade de reticulare de 1-4%, menționând de asemenea utilizarea rășinilor macroporoase [301, 303, 304], a polimerilor "popcorn" [303] sau a unor rășini schimbatoare de ioni de proveniență comercială.

Catalizatorii de transfer interfațial grefați pe suporturi polimerice (CTIP) sînt în prezent utilizați într-un număr de procedee de sinteză organică. Dintre acestea cel mai frecvent studiate sînt reacțiile de schimb a halogenului [302, 305, 47] și substituției nucleofile ale halogenurilor de alchil [302, 303, 305, 306, 47]. În cazul substituției ionilor iodură [302, 303, 47], cianură [301-303, 305] și tiofenat [47, 302] au fost utilizate soluții apoase concentrate ale unor săruri alcaline, în vreme ce în cazul reacțiilor implicînd ioni alcoxid sau fenoxid [305] au

sunt utilizata solutiile apoase concentrate de hidroxid de sodiu sau compuşii hidroxilici corespunzatori.

Alte reacții conduse cu succes în prezența catalizatorilor de transfer interfazic greșăți sînt: reacția diclorocarbenei cu alchene [305,307] și aldehide [307], în care randamentele de transformare sînt practic totale, alchilarea la carbonii terciari a nitrililor [307-309], dehalogenarea dibromurilor vicinale [309] cu iodură de sodiu/tiosulfat de sodiu cu formare de alchilaldehide sau alcoolilor la aldehide [305] cu hipoclorit de sodiu, oxidarea alcoolilor cu diclorocarbene [305] și reacțiile cu carbonilici, în prezența unor baze puternice, cu halogenarea alchililor [47] și cu clorometil p-tolilsulfone sau clorometilpiridil [310] cu formarea de cetone [47] și respectiv oxime [310].

Solventul organic cel mai frecvent utilizat este cel în care raportul molar CTIP / substrat este de $\approx 10^{-2}$. În cazul catalizatorilor ancorăți printr-o punte de greșărire (tipul I) formată dintr-un număr mare de atomi au putut fi utilizați și solvenți organici nepolari cum ar fi n-heptanul [303].

Dintre avantajele catalizatorilor de transfer interfazic greșăți pe suporturi polimere, comparativ cu omologii lor omogeni se menționează [298,299] :

- separarea simplă prin filtrare a catalizatorilor greșăți din mediul de reacție și posibilitatea de a utiliza același catalizator în cicluri catalitice repetate.
- posibilitatea de a utiliza catalizatorii greșăți în reactoare discontinue cu agitare (stirrer) sau în reactoare cu pat fluidizat, cu funcționare continuă, ceea ce conduce la procese mai rapide și mai eficiente, ceea ce nu este necesară utilizarea unor solvenți nepolari, costisitori.
- alterarea proprietăților tensioactive prin ancorarea catalizatorilor de transfer interfazic pe suporturi macromoleculare, poate conduce la eliminarea defectelor de separare a produșilor de reacție din faza organică, observate ca urmare a emulsificării amestecului de reacție la utilizarea unor săruri de amoniu cu fosfoniu solubile.
- timpi de reacție mai reduși și/sau temperaturi de reacție mai scăzute.
- prelucrarea mai simplă a amestecului de reacție în vederea separării produșilor utili.
- observarea modificării selectivității și specificității catalizatorilor.
- creșterea randamentelor de reacție într-un număr de cazuri, ca urmare a diminuării sau chiar evitării reacțiilor secundare.
- descoperirea unor reacții care nu sînt catalizate de catalizatori omogeni în sistemul de cataliză trifazică.

Se poate aprecia că dezavantajul rezultat prin suplimentar al catalizatorilor interfazic greșați pe suport polimeric este compensat în cazurile în care este posibil funcționalizarea catalizatorilor heterogenizați.

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

Vectoretatea de polimeri disponibili și a metodei de funcționalizare a lor prin reacții polimer-analoge este posibil controlul proprietăților de gonflare, a raportului hidrofilitate/lipofilitate și a structurii poroase și a dimensiunii macromoleculare în vederea "proiectării" și temului său cu funcționalitate optimă într-o aplicație dată.

În vederea optimizării activității catalizatorilor de transfer interfazic heterogenizați prin greșare pe matrice mere insolubile este necesară aprofundarea proceselor fundamentale ce condiționează performanța catalitică a unor astfel de sisteme. Analiza datelor de literatură a permis identificarea a trei procese fundamentale ale mecanismului de acțiune catalitică a catalizatorilor de transfer interfazic greșați, care pot descrie viteza globală a reacției [311-313]: transferul de masă al reactanților din masa de fază lichidă la suprafața catalizatorului heterogenizat, difuzia reactanților de la suprafața catalizatorului la centrele active și reacția în sine la centrul activ. Fiecare dintre aceste etape depinde independent sau simultan unul sau mai mulți parametri experimentali, așa cum rezultă datele sintetizate în Figura II.39 :

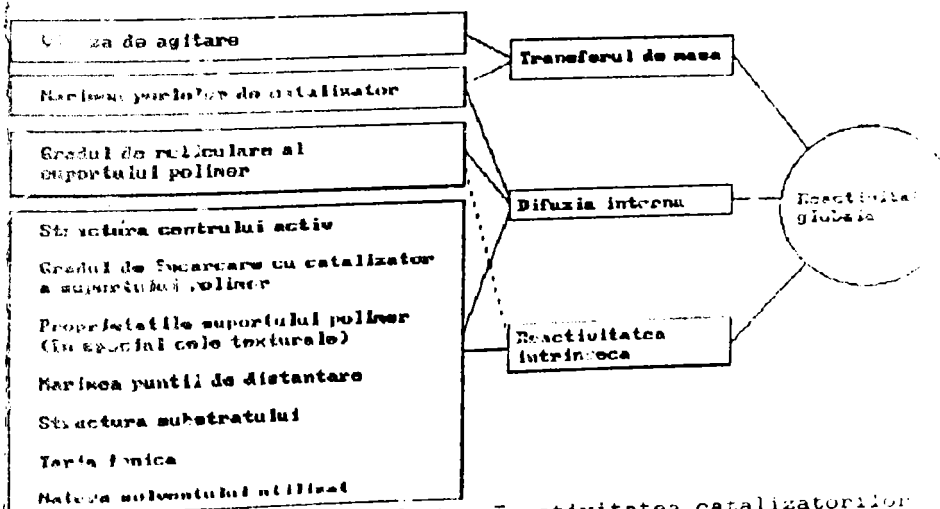
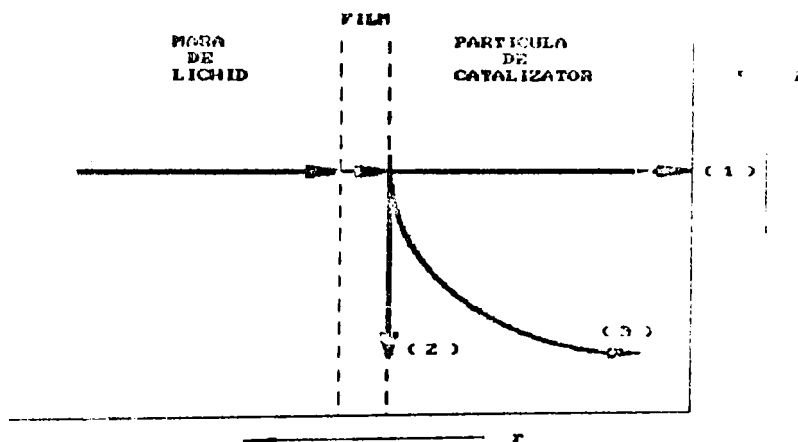


Figura II.39. Factori ce afectează activitatea catalizatorilor de transfer interfazic greșați pe suporturi polimerice

Transferul de masă poate avea loc prin difuziune în masa de lichid și este facilitat de agitare amestecării reacție. În absența agitării transferul de masă este controlat de viteza de difuziune a reactanților prin masa de lichid. Acest lucru conduce la reducerea grosimii stratului de difuziune în suprafața perlelor la o fracțiune din dimensiunea particulei catalizator. În Figura II.40 se indică modul în care fiecare proces al amestecării afectează grosimea filmului de difuziune. Acest model este aplicabil atât reactorilor discontinui, cât și reactorilor cu flux continuu și reactanților.

A. AGITARE PUTENTICĂ.



B. AGITARE MODERATĂ.

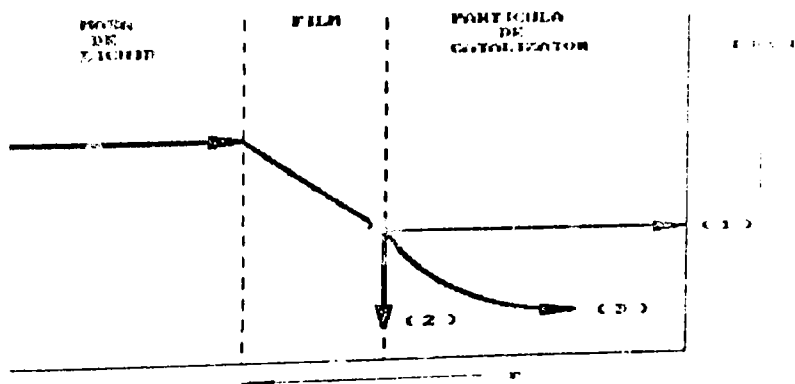


Figura II.40. Concentrația de reactant ca funcție de distanța de la centrul particulei de catalizator [311-313].
 (1) proces controlat de reactivitatea intrinsecă la centrul activ.
 (2) proces controlat de transferul de masă.
 (3) proces controlat de efectul combinat al difuziei interne și al reactivității intrinseci la centrul activ.

S-a putut constata că dependența constantelor de viteză de pseudoordin I, k_{obs} în substituițiile nucleare în reacție (mecanism S_N2 , în condițiile unui mare exces de nucleu) funcție de viteza de agitare au alura prezentată în Figura 11.41. Valorile de prag corespund la cca. 300 rpm în sistemele lichid-lichid (L-L) și la cca. 400-600 rpm pentru sistemele lichid-lichid-solid (L-L-S-Slurry, cu catalizator de transfer interfațial grefat pe suport polimer) [311-313]. În sistemele cu catalizator de transfer interfațial grefat constanta de viteză este dependentă și de natura și proprietățile texturale ale suportului polimer (în special funcție de gradul de reticulare și distribuția morfometrică a perlelor):

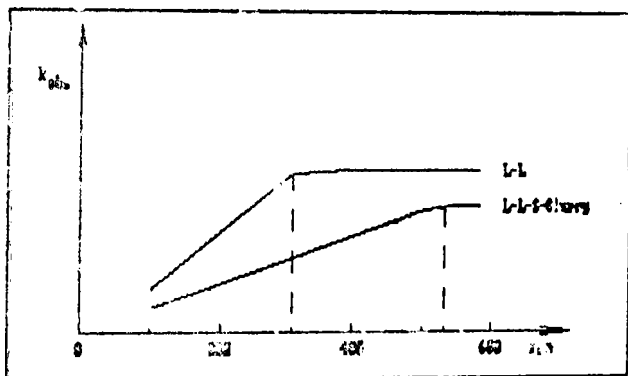


Figura 11.41.

Dependența constantelor de viteză de pseudoordin I, k_{obs} față de viteza de agitare

Difuzia internă este un al doilea factor ce contribuie în mod semnificativ la viteza globală a procesului catalitic. După diluția reactanților din masa de amestec de reacție la suprafața catalizatorului, producerea reacției este limitată de transportul reactanților la centrele active. În cazul catalizatorilor de transfer interfațial grefați pe matricea de tipul rășinilor "gel", suportul polimer se diluează și se agită lent. Întrucât numărul de centre active localizate în interiorul perlelor este relativ redus, reacțiile creștute de viteză sunt procese de difuzie internă la centrele active localizate în interiorul matricii polimerice gonflabile. Funcție de natura și proprietățile texturale ale suportului polimer, limitările de difuzie internă pot varia între două situații limită: ele pot fi practic neglijabile sau pot fi în unele cazuri atât de mari, încât efectul catalitic este practic datorat numai centrelor active situate pe suprafața perlelor. Se apreciază [311-313] că difuzia internă acționează singură ca un factor limitativ al vitezei de reacție, sau acționează întotdeauna conjugat cu reactivitatea intrinsecă la nivelul centrelor active.

Efectul limitărilor difuzionale asupra vitezei poate fi descris de ecuația:

$$-dN_A/dt = kM_C\lambda C_{AS}^0 \quad (11)$$

în care: k - constanta de viteză intrinsecă;
 M_C - concentrația molară a catalizatorului;
 λ - coeficientul de repartiție a substratului A la catalizator și masa de lichid;
 C_{AS}^0 - concentrația de reactant A la suprafața catalizatorului;
 η - factorul de eficiență (se caracterizează cu trictiile de ordin difuziv).

Factorul de eficiență η , caracterizează care difuzia internă reduce valoarea constantei de viteză, în comparație cu constanta de viteză intrinsecă a reacției chimice propriu-zise. În practică efectul limitărilor difuziei interne se poate situa între două situații limită: controlează activitatea catalitică a catalizatorilor de tip interfazic grefați pe suporturi polimere: cazul în care limitările de difuzie internă sînt atât de mari încît reacția are loc practic numai la centrele active localizate la suprafața celui de poliimer, situație în care η are semnificația fracției de centre active localizate la suprafața perlelor (activitate catalitică scăzută) și cazul în care difuzia internă este mult rapidă decît reacția chimică propriu-zisă, situație în care viteza de reacție observată este practic egală cu cea intrinsecă (activitate catalitică foarte ridicată). În cazul catalizatorilor de transfer interfazic grefați pe polimeri de tip "gel", gonfoși, gonflați în mediul de reacție, viteza de reacție este controlată prin efectul combinat al difuziei interne și reactivității intrinseci. În aceste cazuri apare un gradient de concentrație a reactantului între concentrația la suprafața catalizatorului, C_{AS}^0 și concentrația, mult mai scăzută, la centrele active localizate în porii suportului polimer (deci în centrul perlei). În această situație reactantul este transferat de măsura ce difuzează în polimerul gonflat, iar centrele active localizate la suprafața perlelor realizează un număr mult mai mic de cicluri catalitice în unitatea de timp, decît cele localizate în interiorul structurii poroase a matricii polimere suport. Astfel, viteza globală al reacțiilor chimice controlate de difuzia internă într-o particulă sferică de catalizator au fost descrise matematic în cazul rășinilor schimbătoare de ioni cu activitate catalitică [314] și al reacțiilor catalizate de enzime immobilizate în structuri de tip gel [315,316]. În cazul catalizatorilor de transfer interfazic grefați pe matrici polimere insolubile, cuantificarea cantitativă a contribuției limitărilor de difuzie internă asupra vitezei globale de reacție și implicit asupra

activității catalitice este mult mai greu de realizat, a vedea proprietățile texturale ale suportului polimer care variază în limite foarte largi în funcție de natura acestui material. Multitudinea de parametri experimentali ce afectează reacția este globală (vezi Figura II.49).

În cazul suporturilor polimerice macroporoase [317-319] intervine o etapă suplimentară de difuzie prin porii primarilor, de dimensiuni mai mari, reprezentând spațiile între lanțurile macromoleculare reticulate. Transportul reactanților suprafața suportului polimer are loc mai întâi prin difuzie macroporii plini cu solvent ai matricii polimerice gonflată, la suprafața internă a perlelor și apoi prin difuzie internă microporii, până la centrele active.

Reactivitatea intrinsecă este controlată de o serie de factori. Cel mai mult studiată este influența structurii catalitice. Aceasta este activ asupra eficienței catalitice a catalizatorilor grefați pe suporturi polimerice.

Constatările experimentale confirmă faptul că nucleofilitatea anionului crește în general odată cu creșterea sarcinii pozitive a cationului din perechea de ioni, prin creșterea intensității interacțiunilor electrostatice.

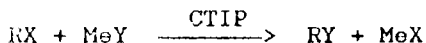
Activitatea catalitică a catalizatorilor de transfer interfațic grefați crește atunci când catalizatorii sînt anioni, printr-o punte de grefare alifatică cu un număr mai mare de grupe de carbon, comparativ cu cazul uzual al catalizatorilor grefați prin covalențizarea cu amine sau fosfine terțiare a polimerilor sau copolimerilor stirenici clorometilați.

Observațiile experimentale [311-313] indică că activitatea catalizatorilor de transfer interfațic heterogen pe suporturi macromoleculare de tipul polimerilor și copolimerilor stirenici este afectată și de procentul de nucleofilitate funcționalizată cu grupări catalitic active (NFX), dintr-o matrică polimerică suport. Gradul de funcționalizare depinde de natura chimică a suportului polimer și afectează raportul hidrofilicitatea și lipofilicitatea catalizatorilor grefați. Influențează în mod decisiv activitatea catalitică. Relația optimă între caracterul hidrofil și cel lipofil trebuie să asigure suportului polimer capacitatea de a facilita prin atracții electrostatice contactul între speciile reactante reactanților în interiorul structurii sale poroase. În general, nucleofilitățile nucleofilo catalizate de ioni anion heterogeni și activitatea catalitică optimă o au catalizatorii cu NFX < 20%. Cu toate acestea, catalizatorii grefați pe rășini schimbătoare de ioni de tip anion comercială, cu NFX > 40% sînt mult mai puțin activi. În marea majoritate a aplicațiilor, viteza globală de reacție este rezultatul combinării efectelor limitative de ordin difuzional și cele ce afectează reactivitatea intrinsecă.

1) Variabilele fiind de structură cat. II.4.1) care influențează raportul optim hidrofilicitate/lipofilitate afectează în egală măsură și activitatea catalitică în procesele de difuzie [311-313]. Din acest motiv, în cele multe cazuri nu este posibilă realizarea unei distincții contribuției fiecărui proces limitativ, prin studii în care variază structura centrului activ, natura și proprietățile structurale ale suportului polimer și gradul său de funcționalizare grupări catalitic active (NF%).

II.4.2. ELABORAREA MODELULUI CINETIC

Sintetizînd datele de literatură privind catalizatorilor de transfer interfazic heterogenizați (CTIP) în reacțiile de substituție nucleofilă a halogenurilor de alchil:



unde:

- R = radical alchil
- X = halogen
- Y = nucleofil (halogen, -CN, etc.)
- Me = metil alcalin

Se constată că în toate lucrările publicate pînă în prezent, acceptă că, datorită excesului mare de nucleofil (raport molar MeY/RX ≥ 10:1) etapa lentă, limitativă este transferul substratului RX din masa de fază organică la suprafața catalizatorului, difuzia sa ulterioară pe active localizate la suprafața catalizatorului și reacția chimică a substratului la centrele active situate în apropierea raportului polimer gonflat în mediul de fază organică. În aceste condiții, în tratarea cinetică se admite ca reacția să se desfășoare în raport cu concentrația de substrat (de obicei excesului mare de nucleofil), fiind acceptată o etapă lentă, vitează de tipul (II.4.1).

Tinînd seama de teoria reacțiilor trifazice și pentru sistemul studiat trebuie luate în considerare următoarele etape ce concurează, în succesiunea prezentată, la transformarea reactanților în produși, pe centrele active ale catalizatorilor de transfer interfazic heterogenizați:

1. Transportul nucleofilului din faza apoasă, la interfața lichid-lichid (LA - LO).
2. Transportul nucleofilului de la interfața lichid-lichid (LA - LO) în faza organică.
3. Transportul nucleofilului și substratului din faza organică, la suprafața catalizatorului.
4. Adsorbția reactanților în pori catalizatorului.
5. Adsorbția reactanților la centrele active.
6. Reacția chimică la suprafața catalizatorului.

În condițiile unui mare exces de nucleofil, din următoarele motive:

reacția de substituție nucleofilă are loc în faza apoasă:

- în absența catalizatorului, nucleofilul nu este transferat în faza organică și reacția nu are loc;
- formal există un mare exces de nucleofil în faza organică, dar acesta este localizat în faza apoasă.

În concluzie, considerăm că în timpul reacției trebuie luată în considerare *concentrația efectivă* în faza organică, care poate avea o valoare mare datorită existenței centrilor activi. Deoarece raportul molar catalizator este în general mai mare de 50-100%, reacția are loc practic în prezența unui exces de nucleofil.

În aceste condiții considerăm că *eta* este lentă și că *viteza este determinată de transferul nucleofilului din faza apoasă în faza organică, intermediat de catalizatorul de tranziție care este heterogenizat pe suport macromolecular (CTIP)*. În acest sens, îl constituie și faptul că reacția este însoțită de deshidratarea nucleofilului, care în general are loc foarte lent.

Modelul cinetic propus.

Viteza locală (în particula de catalizator) este dată de o ecuație de ordinul doi:

$$R = k_{11} \cdot [Y_G^-] \cdot [RX_G] \quad (1)$$

în care: k_{11} - constanta de viteză de ordinul doi;
 $[Y_G^-]$ - concentrația de nucleofil la centrul activ;
 $[RX_G]$ - concentrația de substrat la centrul activ.

Scăderea concentrației de substrat în fază apoasă este descrisă de ecuația:

$$R = \frac{d([RX])}{dt} = N_{CTIP} \cdot k_{11} \cdot [Y_G^-] \cdot [RX_G] \quad (2)$$

în care: N_{CTIP} - numărul de echivalenți de catalizator.

Ținând seama de structura sa chimică, polimerul (copolimer stiren-divinilbenzen de tip "gel") este foarte ușor extensiv solvatat de faza organică, cu care este în contact.

Întrucât transferul nucleofilului nu poate avea loc decât dacă gruparea oniu ajunge la interfața lichid-lichid, și datorită polarității compatibile cu faza apoasă, viteza de

ului de masă include numai termenii diferenței de concentrații
 afilului în faza apoasă (inclusiv dehidratarea sa):

$$R_{Y^-} = a_L \cdot k_L \cdot ([Y^-] - [Y_G^-]) \quad (11.4.3)$$

în care : a_L - aria interfacială
 k_L - coeficientul parțial de transfer de masă

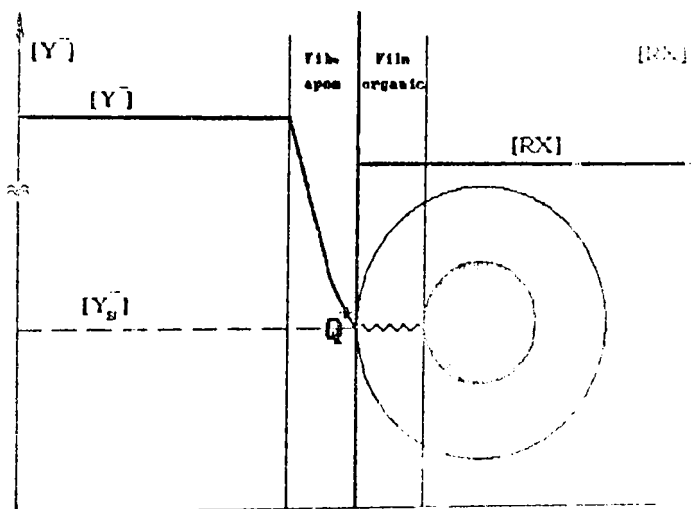


Figura 11.41. Profilul de concentrații în sistemul catalitic trifazic.

În regim staționar, viteza celor două procese

ecouale:

$$R = R_{Y^-} = - \frac{d([RX])}{dt} \quad (11.4.4)$$

În scopul simplificării modelului cinetic, catalizatorii de transfer interfațial greșăți pe matrice polimerică și matricele preparate, încât funcționalizarea sa de pe suprafața, pentru minimalizarea limitărilor impuse de difuzia internă. În absența difuziei interne se poate considera substratul are concentrație constantă pînă la suprafața catalizatorului de transfer interfațial greșătit.

Ecuația de viteză corespunzătoare modelului propus se obține prin eliminarea concentrației necunoscute între ecuațiile (11.4.3) și (11.4.4).

$$- \frac{d([RX])}{dt} = [Y^-] \cdot \left(\frac{1}{a_L \cdot k_L} + \frac{1}{N_{CTIP} \cdot k_{11} \cdot [RX]} \right)^{-1} \quad (11.4.5)$$

Separând variabilele se obține ecuația:

$$-\frac{1}{a_L \cdot k_L} \cdot d[RX] - \frac{1}{N_{CTIP} \cdot k_{11}} \cdot \frac{d[RX]}{[RX]} = [Y^-] \cdot dt \quad (II.4.7)$$

Integrarea ecuației (II.4.7) presupune că ecuației explicite a variației concentrației nucleofilice în timp, $[Y^-] = f(t)$. Stabilirea acestei ecuații de dependență a putea face pe baza datelor expererimentale obținute pentru concentrația de nucleofil în faza apoasă, $[Y^-]$, în momente și utilizând analiza de regresie. Ținând seama că în faza organică se află în mare exces față de substrat, variația concentrației sale pe parcursul reacției este mult mai puțin pronunțată decât a concentrației de substrat și în consecință determinarea sa experimentală ar putea fi afectată de erori mai mari. Având în vedere și avantajul necesității de a determina doar concentrația substratului RX în faza organică, concentrația de nucleofil în diferite momente s-a calculat cu relația:

$$[Y^-] = \frac{N_{Y^-} - (N_{RX_0} - N_{RX})}{V_{aq}} \quad (II.4.8)$$

unde: N - numărul de echivalenți din specia dată
 V_{aq} - volumul fazei apoase

Analiza de regresie a datelor astfel obținute a indicat că cea mai bună corelare cu datele experimentale se obține prin ecuație quartică de tipul:

$$[Y^-] = y_0 + y_1 \cdot t + y_2 \cdot t^2 + y_3 \cdot t^3 + y_4 \cdot t^4 \quad (II.4.9)$$

ceea ce permite determinarea coeficienților y_0, y_1, y_2, y_3 și y_4 .

Prin înlocuirea ecuației (II.4.9) în ecuația (II.4.7) și integrare se obține:

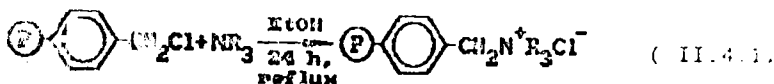
$$\frac{[RX]_0 - [RX]}{a_L \cdot k_L \cdot [Y^-]} + \frac{1}{N_{CTIP} \cdot k_{11} \cdot [Y^-]} \cdot \ln \frac{[RX]_0}{[RX]} = \quad (II.4.10)$$

$$= y_0 \cdot t + \frac{y_1}{2} \cdot t^2 + \frac{y_2}{3} \cdot t^3 + \frac{y_3}{4} \cdot t^4 + \frac{y_4}{5} \cdot t^5$$

Ecuația integrată (II.4.10) permite determinarea marilor de interes: $a_L \cdot k_L$ și k_{11} .

II.4.3. PREPARAREA SI CARACTERIZAREA UNOR CATALIZATORI DE TRANSFER INTERFAZIC GREFAȚI PE SUPORT POLIMER.

Catalizatorii de transfer interfațic grefați au
obținuti prin reacția polimer analogă de cuaternizare a
polimer stiren-7%divinilbenzen clorometilat (polimerul sur-
să cu 9,65% clor și caracteristicile precizate în tabelele II.6
II.7) cu trialchilamine, conform reacției:



unde: R = n-C₈H₁₃- pentru catalizatorul CTIP-1
n-C₈H₁₇- pentru catalizatorul CTIP-2

Au fost obținuți astfel, omologi grefați pe suport
polimer ai catalizatorilor omogeni de transfer interfațic,
tipul clorurii de benziltrialchilamoniu, activi în reacția
substituție nucleofilă S_N2.

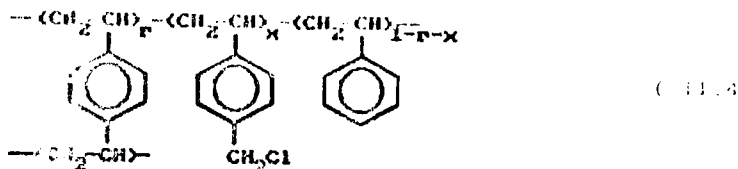
Copolimerul clorometilat sursă a fost funcționalizat
prin reacție cu trialchilamina corespunzătoare, în exces (rap.
molar Cl/NR₃ = 1/1,5 calculat față de conținutul inițial de
în copolimerul sursă D.). Reacția polimer-analogă a fost efectuată
în etanol, timp de 24 de ore la temperatura de reflux.

Producerea reacției polimer-analogă de cuaternizare
este demonstrată de creșterea în greutate a produsului de reacție
polimer și de schimbarea culorii de la alb zăpadă în cazul copolimerului
clorometilat sursă, în galben pal în cazul catalizatorului
polimer al clorurii de benziltrialchilamoniu. Produsul de reacție
nu a fost caracterizat prin spectroscopie IR, deoarece cuaternizarea
de amoniu nu prezintă benzi relevante [165,17]. Dealtfel nici în datele de literatură privind prepararea
catalizatori de transfer interfațic de tipul sărurilor cuaternare
de amoniu sau fosfoniu [111 (113,320,321)] nu se vorbește la
caracterizarea produsului de reacție prin alte tehnici de
apreciindu-se că în condițiile date nu poate avea loc
reacția de cuaternizare.

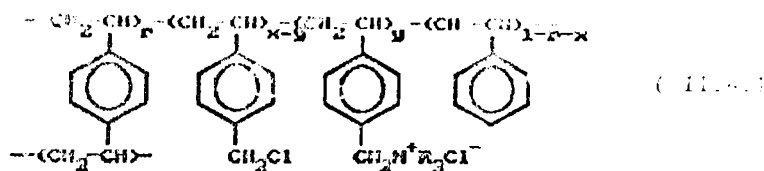
Randamentele și gradele de funcționare în reacție
calculată pe baza conținutului inițial de clor în copolimerul
clorometilat sursă (%Cl_i) și a conținutului de clor în copolimerul
funcționalizat (%Cl_f), ambele determinate prin metoda Schö-
ger [173] și utilizând metodele detaliate în secțiunea II.2.1
variante B (relația II.2.11):

$$y = \frac{(\%Cl_i - \%Cl_f)}{\%Cl_f} \cdot \frac{M_{n1}}{M_{NR_3}} \quad (\text{II.4.12})$$

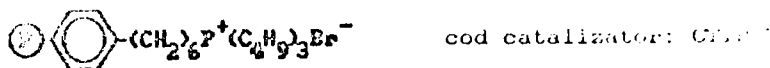
S-a modelat statistic unitatea structurală repetitivă a copolimerului clorometilat surse în forma:



și cea a copolimerului funcționalizat, în forma:



Pentru compararea activității catalitice a catalizatorilor de transfer interfazic greșți preparați au fost două sorturi de catalizatori de transfer interfazic: comercială (Fluka AG), greșți pe suportul unei rețele reticulate stirene. Examinăm în continuare rețelele structurale:



Rezultatele obținute în reacțiile de copolimerizare și unele caracteristici ale catalizatorilor de transfer interfazic greșți sunt prezentate sintetic în Tabelul 11.53. Principalele caracteristici ale catalizatorilor de transfer interfazic greșți pe suport polimer.

Cod catalizator.	Grad de reticulare. (%DVB)	Conținut de halogen		Frațiune de unități funcționalizate cu grupe		Grad de funcționare catalitică în polimer. (%DVB)
		inițial %	final %	-CH ₂ Cl x-y	-N ⁺ R ₃ Cl ⁻ y	
Polimer sursă D	7	9,65	-	0,332	-	(2,7%) (-CH ₂ Cl)
CTIP-1	7	9,65	5,94	0,049	0,285	1,43
CTIP-2	7	9,65	5,42	0,062	0,270	1,24
CTIP-3	2	-	-	-	-	0,65
CTIP-4	2	-	-	-	-	0,74

* Datele producătorului.

Din datele prezentate rezultă că metoda de funcționare propusă, permite obținerea cu randamente de circa 100% foarte ridicate și comparabile cu cele obținute în [11] prin alte variante preparative [311-313], a unor catalizatori de transfer interfazic heterogenizați prin grefare pe suport.

Reacția de cuaternizare a fost condusă în solvent care nu asigură gonflarea copolimerului suport la cuaternizarea grupărilor clorometil situate la suprafața polimerului suport sau eventual în macroporii acestuia, ceea ce conduce reacția de funcționare în aceste condiții, în rațiunea în tendința de a limita restricțiile de difuzie și de afectare viteză globală a proceselor catalizate de transfer de transfer interfazic grefați pe suporturi macroporoase. Se constată că randamentele de funcționare sunt în corelație directă cu proprietățile texturale ale copolimerului clorometilat sursă (Tabelul II.7, pag.47) și cu natura triaxială a aminei. În condițiile care etanolul nu asigură gonflarea adecvată a copolimerului clorometilat sursă, nepoate să acționeze decât ca agentul de funcționare sunt voluminoși, se poate aprecia că restricțiile de ordin steric primar, determinate de acestea, limitează cuaternizarea la suprafața perlelor de copolimer și la porii de dimensiuni mici. Astfel se poate stabili o corelație calitativă foarte bună între procentul total de grupări în macroporii în copolimerul clorometilat sursă în stare activă și randamentele de funcționare de 80-85%. În ceea ce privește randamentul ceva mai scăzut la cuaternizarea cu trietilamină, faptul că aceasta este mai voluminoasă decât trihexilamină.

Se constată de asemenea că procentul de nucleu funcționalizat (%NF) este de 27-28%, foarte aproape de valoarea considerată optimă de cca. 25%, conform unor date din literatura [101-103].

Cu amare a funcționării cu grupări perlelor se realizează și balanța impusă între caracterul hidrofil și lipofil, al catalizatorilor grefați pe suporturi polimerice asigurând funcționalitatea mecanismului de transfer interfazic catalizat.

În vederea corelării activității catalitice a catalizatorilor de transfer interfazic grefați, cu natura și proprietățile matricii polimerice suport, au fost evaluate proprietățile porozimetrice ale catalizatorilor, utilizând BET-BJH [174] de studiu a izotermelor de adsorbție-desorbție de azotului lichid. Determinările experimentale au fost efectuate cu un aparat Celo Keba Sorptomatice Serie 1800. Pentru evaluarea s-a utilizat un program propriu scris în limbaj C cu ajutorul pentru calculatoare IBM compatibile. Rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul II.59.

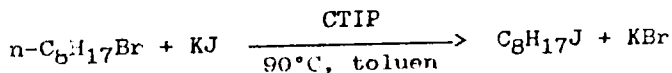
Tabloul II.59. Proprietăți texturale ale catalizatorilor de transfer interfazic grefați pe suport polimer.

Proprietatea	Suport polimer	Catalizator de transfer de fază grefat			
		CTIP-1	CTIP-2	CTIP-3	
Suprafața specifică S, mp/gram.	24,36	11,20	8,50	8,30	
Volum total al porilor V _p , cmc/gram.	0,19	0,03	0,10	0,06	
<u>Distribuția porilor %</u>					
< 100 Å	Λ	12,83	4,78	4,60	5,15
100 - 200 Å	Λ	20,06	37,23	39,42	39,31
200 - 300 Å	Λ	15,61	28,93	30,63	30,59
> 300 Å	Λ	61,50	29,06	24,30	24,95

Rezultatele obținute permit concluzia că reacții polimer-analoge de cuaternizare au fost conduse prin reacții preparative ce conferă produselor proprietățile generate. Concluzii în literatura de specialitate pentru catalizatori de transfer interfazic grefați pe suporturi macromoleculare.

II.4.4. VERIFICAREA MODELULUI CINETIC.

Modelul cinetic al unor reacții de substituție nucleofilă bimoleculară S_N2, în prezența unor catalizatori de transfer interfazic grefați pe suporturi macromoleculare a fost verificat pe reacția test:



Testarea s-a realizat cu catalizatorul în suspensie, în sistem "slurry", într-un reactor prevăzut cu agitare mecanică, la temperatură controlată. S-a lucrat cu exces de nucleofil, la rapoarte molare: C₈H₁₇Br : KJ : CTIP = 1 : 50 : 0,01 și rapoarte volumetrice: C₈H₁₇Br : toluen = 1 : 2 și respectiv V_{aq} : V_{org} = 1 : 4. Receptura de bază a fost calculată pentru o cantitate inițială de 50 miliechivalenți de substrat.

Avansarea reacției s-a urmărit prin dozarea produselor cromatografică a halogenurilor de alchil, pe un cromatograf 13.3.4, cu integrator electronic (Spectra Physics Minigrator), detector de ionizare în flacără (FID) și coloană capilară de sticlă (L = 50 m, ø = 0,3 mm) cu Carbowax 20M ca fază staționară. În următorul set de condiții:

Debit de gaz purtator = 1,5 ml/minut, t_0
 Raport de splitare = 1:100
 Temperatura - coloană = 110°C.
 - injecție = 150°C.
 - detecție = 140°C.

Datele experimentale obținute la testarea activității catalitice a celor 4 catalizatori de transfer interfațial pe suport macromolecular sînt prezentate în Tabelul II.60.

Tabelul II.60. Date obținute în reacția test* de substituție prezentă catalizatorilor de transfer interfațial.

Catalizator	Compoziția sistemului reactant.	Durata de reacție			
		0h	0,5h	1,0h	1,5h
CTIP-1	R ₁ , % masă	0,0	18,8	45,4	64,3
	[RBr], mol·l ⁻¹	1,921	1,616	1,145	0,837
	[Y ⁻], mol·l ⁻¹	4,032	3,905	3,708	3,519
CTIP-2	R ₁ , % masă	0,0	20,5	50,8	67,8
	[RBr], mol·l ⁻¹	1,921	1,536	0,927	0,565
	[Y ⁻], mol·l ⁻¹	4,032	3,872	3,616	3,360
CTIP-3	R ₁ , % masă	0,0	20,7	40,5	47,5
	[RBr], mol·l ⁻¹	1,921	1,584	1,125	0,711
	[Y ⁻], mol·l ⁻¹	4,032	3,832	3,630	3,438
CTIP-4	R ₁ , % masă	0,0	13,7	21,5	30,0
	[RBr], mol·l ⁻¹	1,921	1,701	1,571	1,441
	[Y ⁻], mol·l ⁻¹	4,032	3,892	3,856	3,819

* Raport molar: RBr/MoI/CTIP = 1/50/0,01.

Raport volumetric: RBr/toluen = 1/2 și $V_{aq}/V_{org} = 2,4/1$.

Temperatura 90°C, Turbie agitator 1000 rotații/minut.

Modelul cinetic elaborat (ecuația II.4.2) verificat prin analiza de regresie multiplă a datelor experimentale prezentate în Tabelul II.60, utilizînd ca ecuație de calculare liniară ecuația (II.4.10) pusă în forma:

$$F(t) = a + b \cdot F_1(t) + c \cdot F_2(t) \quad (II.6)$$

$$\begin{aligned}
 \text{unde: } F(t) &= y_0 \cdot t + y_1 \cdot t^2/2 + y_2 \cdot t^3/3 + y_3 \cdot t^4/4 + y_4 \cdot t^5/5 \\
 F_1([\text{RBr}]) &= [\text{RBr}]_0 - [\text{RBr}] \\
 F_2([\text{RBr}]) &= \ln([\text{RBr}]_0/[\text{RBr}]) \\
 a &= \text{constantă} \\
 b &= 1/s_L \cdot k_L \\
 c &= 1/N_{\text{CTIP}} \cdot k_{11}
 \end{aligned}$$

Verificarea modelului cinetic pe baza datelor experimentale a fost realizată utilizând un program propriu dezvoltat în limbaj QuickBasic pentru un calculator IBM PC compatibil. Determinarea coeficienților y_0 , y_1 , y_2 , y_3 și y_4 din ecuația (II.4.9) și respectiv din ecuația de corelare (II.4.10) s-a făcut utilizând pachetul de programe MATHEASS. Rezultatele obținute sînt prezentate în Tabelul II.61.

Tabelul II.61. Rezultate obținute la verificarea modelului cinetic.

Catalizator	$-Q^+$	k_{11}	$s_L \cdot k_L$	$a/(Y^+)$	r^2
CTIP-1	$-N^+(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$	25,09	0,288	$6,55 \cdot 10^{-2}$	0,99
CTIP-2	$-N^+(\text{C}_{11}\text{H}_{17})_3$	92,02	0,332	$7,96 \cdot 10^{-2}$	0,99
CTIP-3	$-P^+(\text{C}_4\text{H}_9)_3$	66,15	0,263	$4,70 \cdot 10^{-2}$	0,99
CTIP-4	$-P^+(\text{C}_4\text{H}_9)_3$	1,37	0,046	$-1,55 \cdot 10^{-3}$	0,99

Datele prezentate confirmă prin valorile coeficienților de corelare și ordonatele la origine foarte apropiate de zero, concordanță foarte bună a modelului cinetic propriu cu experimentalul.

Dupa cum se poate constata, catalizatorii de tip interfașic preparați (CTIP-1 și CTIP-2) sînt comparabili chiar superiori, în privința activității catalitice, unor catalizatori de tip omolog (CTIP-3 și CTIP-4). CTIP-1 cu o structură principală asemănătoare a celui al CTIP-4 și cu o structură identică a punții de grăunț (grupare metilică) este de cca. 20 de ori mai activ.

Se confirmă că sărurile de fosfoniu prezintă o activitate mai pronunțată decît cele de amoniu [311-313] și că performanțele catalitice sînt dependente de structura centrului activ. Astfel, se poate constata că natura substituenților alchilici controlează activitatea catalitică a CTIP, prin modificarea raportului optim hidrofilicitate/lipofilicitate, o activitate mai pronunțată fiind indusă de substituenții alchilici mai voluminoși. Datele cinetice obținute indică faptul că omologul grăunț suport macromolecular al clorurii de benziltriocetilamoniu, CTIP-3 este de cca. 3,8 ori mai activ decît CTIP-1, omolog al clorurii de benziltrihexil-amoniu. În cazul utilizării unor substituenți

atolul mai voluminos, activitatea catalitică poate fi în
ip favoarea sărurilor cuaternare de amoniu (CTIP-2 comparativ
CTIP-3 și CTIP-4) care sînt în general mai puțin active decât
cele de fosfoniu.

Din datele experimentale obținute rezultă concluzia
mobilitatea punctii de grefare a porii oniu afectează într-
măsură decisivă activitatea catalitică. Această rată de reacție
de ori mai pronunțată în cazul CTIP-3 la care grefarea s-a realizat
zată printr-o punte de distanțare $-(CH_2)_6-$, comparativ cu CTIP-4
la care grefarea s-a făcut printr-o punte $-CH_2-$. Studiile preli-
minare sugerează că o îmbunătățire a activității catalitice
de transfer interfazic, de tipul omologilor clorurilor de benzil,
trichilamoniu, grefați pe matrici polimere ar fi în continuare
posibilă, prin creșterea extensiei punctii de grefare, care
îmbunătățește transferul nucleofilului la interfața lichid-lichid.

Aceste observații confirmă valoarea catalizatorilor
transfer interfazic preparați (CTIP-1 și CTIP-2), care prezintă
în plus față de cei de proveniență comercială (CTIP-3 și CTIP-4),
și avantajul unor grade de funcționalizare mai ridicate. Acest
avantaj poate deveni foarte important în eventuale aplicații
tehnologice, reducînd masa de polimer suport ce trebuie
în reactor, cu toate implicațiile pozitive ce decurg din

Se poate de asemenea constata că activitatea
este determinată în principal de natură și structura porii
activ, de vreme ce influența transferului de masă, cuantificat
prin $a_L \cdot k_L$ este similară, cu excepția catalizatorului CTIP-4. Din
datele experimentale obținute rezultă că în cazul catalizatorilor
testați, modelul cinetic este respectat atât în cazul cataliza-
torilor grefați pe suprafața externă a suportului (CTIP-1
CTIP-2), cît și în cazul catalizatorilor la care este probabil
distribuția a centrelor active și pe suprafața internă, deși
porii matricii polimere suport (CTIP-3 și CTIP-4, deși interfa-
lor preparativă nu este exact cunoscută).

Rezultatele experimentale justifică opțiunea pentru
funcționalizare la suprafața perlelor, adoptată la prepararea
catalizatorilor testați CTIP-1 și CTIP-2, la care tran-
sferul al nucleofilului la centrele active se realizează cu
vitezi limitative mai bune decît la catalizatorii CTIP-3 și CTIP-4, după
rezultă din valorile $a_L \cdot k_L$.

Diferențierea catalizatorului CTIP-4 în privin-
ferului de masă poate fi probabil atribuită particularităților
privind structura granulometrică, proprietățile porozimetrice și
gradul de reticulare al suportului polimer. În cazul cataliza-
torilor CTIP-3 și CTIP-4 este probabilă funcționalizarea și o
repartiția centrelor active și în porii perlelor de copolimer
suport, fapt ce accentuează influența difuziei interne ca factor
limitativ de viteză, căreia în modelul cinetic propus i s-a
atribuit un rol neglijabil. În cazul catalizatorilor grefați

CTIP-3 și CTIP-4, diferențele accentuate între valorile α_L și $\alpha_L \cdot k_L$ semnifică o comportare diferită la transferul intern al nucleofilului în gelul polimer gonflat și pot fi corelate calitativ cu lungimea punții de grefare, inductoare a mobilității nivelului centrului activ.

Cresterea gradului de reticulare al suportului polimeric de la 2%DVB în cazul catalizatorilor CTIP-3 și CTIP-4, în cazul CTIP-1 și CTIP-2, deși însoțită principalmente de creșterea porozității și a proporției porilor mici și de reducerea încălzirii, induce o creștere a limitărilor datorate difuziei interne. Acestea au fost evitate prin conducerea reacției de funcționare în condiții asigurând cuaternizarea preponderent la suprafața perlelor de copolimer. În plus, utilizarea unor copolimeri cu grade de reticulare mai ridicate conduce la creșterea stabilității și rezistenței mecanice a suportului polimer și face speciile catalitice CTIP-1 și CTIP-2 să fie mai bine adaptate utilizării în suspensie, în sistem "slurry", fiind cunoscută "fragilitatea" gelurilor polimerice gonflate, în condițiile agitației mecanice.

Pentru a evidenția rolul agitării asupra activității catalizatorilor de transfer interfazic heterogenizați pe suporturi macromoleculare au fost efectuate experimente similare utilizând catalizatorul CTIP-4, la diverse viteze de agitare în condițiile de reacție standard. Rezultatele obținute sunt sintetizate în Tabelul II.62.

Tabelul II.62. Influența vitezei de agitare asupra activității catalitice a catalizatorului CTIP-4.

Turația, rot/min	k_{11}	$\alpha_L \cdot k_L$	$\alpha/[Y^-]$	α
500	0,21	$4,81 \cdot 10^{-3}$	$3,57 \cdot 10^{-3}$	0,3
600	0,62	$1,52 \cdot 10^{-3}$	$3,03 \cdot 10^{-3}$	0,3
1000	1,37	$4,60 \cdot 10^{-2}$	$1,55 \cdot 10^{-3}$	0,3
1480	8,70	4,78	$2,68 \cdot 10^{-2}$	0,3337

Se constată că așa cum era de așteptat, viteza de agitare afectează eficiența transferului de masă al nucleofilului și implicit și viteza globală a procesului catalitic. Valorile α_L și k_L sînt relativ apropiate la turații < 1000 rotații/min. Dacă în literatură [311-313], valorile de prag în sistemele lichid-lichid-solid (L-L-L-Slurry, cu catalizator de transfer interfazic grefat pe suport polimer) se situează la cca. 400-600 rotații/minut, cercetările proprii indică o valoare de prag a turației la cca. 1000 de rotații/minut. Peste această valoare se constată că transferul de masă se îmbunătățește de o manieră

imprecionată, fapt reflectat de creșterea de cca. 100%
constantei $a_L \cdot k_L$, la creșterea turăției de la 1000 la
rotații/minut.

Deși în principiu constantele de viteză de ordinul
 k_{11} , ar trebui să fie independente de viteza de agita-
tă că ele cresc totuși apreciabil odată cu creșterea
agitatorului, în acord și cu date de literatură [311-312]
ritoare la reacții de substituție nucleofilă a halogenului
olebil în prezența catalizatorilor de tranșer inter-
fați. Se apreciază [311-313] că difuzia internă nu
singură ca factor limitativ al vitezei de reacție, ci
ta întotdeauna conjugat cu reactivitatea intrin-
centrelor active, fapt confirmat și de cercetări.
Această evoluție ar putea fi explicată pe baza modelului
propus, prin scăderea grosimii filmului limita din jurul
de copolimer suport, prin creșterea frecvenței
centrelor active la interfața lichid-lichid ce abate
eficiența tranșerului interfazic și prin creșterea stabilității
termodinamice a suspensiei, la creșterea vitezei de agitație.

Rezultatele obținute au fost sintetizate într-
publicația publicată [323].

Capitolul III.

Sectiunea experimentală.

III. SECTIUNEA EXPERIMENTALA.

III.1. REACTII POLIMER-ANALOG DE FUNCTIONALIZARE.

Toate reactiile polimer-analoge de functionalizare a copolimerilor stiren-divinilbenzen au fost conduse intr-o instalatie de laborator compusa din: balon de reactie cu trei plati (de capacitate adecvata volumului total de reactie), paza agitator mecanic cu turatie reglabila, KPG cu racire (cu apa), cu apa, termometru si refrigerent de reflux. Temperatura a fost mentinuta constanta in limitele a $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ prin inserarea reactorului intr-o baie de termostatare (tip UNIVAR) sau cu ulei siliconic.

Dupa terminarea sintezei, separarea polimerului se face prin filtrare pe frită și spălare, copolimeri functionalizati sunt lasati timp de 48 de ore, la 50°C și presiune remanenta de aer (15 mm Hg) in etuva de vid (tip SPT 200, Polonia).

Reactiile polimer-analoge de functionalizare au fost conduse in setul de conditii prezentate sintetic in Tabelul III.1.

Tabelul III.1

Produsul	Receptura	Conditii de reactie
L1	$-\text{CH}_2\text{Cl}/\text{NaHCO}_3 = 1/2$ în 200 ml DMSO.	130°C , 24h. Spălare: 100 ml DMSO, 5x200 ml apă distilată fierbinte, 300 ml diolan (2:1 v/v), 150 ml diolan, 100 ml apă, 100 ml benzen, 100 ml EtOH, 2x100 ml Et ₂ O anhidru.
L2	$-\text{CH}_2\text{Cl}/\text{NaCN} = 1/20$ în 150 ml DMSO	120°C , 12 h. Spălare: 100 ml HCl 0,1N, 2x200 ml apă, 100 ml diolan, 2x100 ml EtOH, 2x100 ml Et ₂ O anhidru.
L3	$-\text{CHO}/\text{H}_2\text{N}-\text{OH}\cdot\text{HCl} = 1/2$ 10 ml HCl conc.; 10 g. CH ₃ COONa în 150 ml de de CH ₃ COOH glacial	24h reflux. Spălare: 2x100 ml apă, 100 ml MeOH, 100 ml EtOH, 2x100 ml Et ₂ O.
L4.L5	100 ml CH ₃ COOH glacial 50 ml apă, 50 ml H ₂ SO ₄ concentrat	36h reflux Spălare: 2x100 ml apă, 100 ml MeOH, 100 ml EtOH, 2x100 ml Et ₂ O.
L6	1) $-\text{CH}_2\text{Cl}/(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 = 1/1$ în 150 ml CH ₂ Cl ₂ 2) 30 ml HCl conc. + 70 ml EtOH	24h reflux 6h reflux Spălare: 2x100 ml apă, 100 ml MeOH, 100 ml EtOH (1:1 v/v), 100 ml apă, 2x100 ml EtOH anh., 2x100 ml Et ₂ O.

Tabelul III.1 (continuare).

Produsul	Receptura	Conditii de reactie
L7	1)-CH ₂ CN/NaBH ₄ /CoCl ₂ = 1/4/1 în 150 ml EtOH 2) hidroliză cu 150 ml H ₂ SO ₄ 2N.	48h reflux 6h Spălare: 2x100 ml apă, 100 ml EtOH (1:1 v/v), 100 ml apă, 2x100 ml EtOH anh., 2x100 ml Et ₂ O
L8	-CH ₂ Cl/H ₂ N-(CH ₂) ₆ -NH ₂ = 1/20.	24h reflux Spălare: 2x100 ml apă, 100 ml EtOH (1:1 v/v), 100 ml apă, 2x100 ml EtOH anh., 2x100 ml Et ₂ O.
L9-L11	-CH ₂ Cl/R-NH ₂ = 1/2,5 în 200 ml EtOH	24h reflux Spălare: 2x100 ml EtOH, 200 ml apă 3x200 ml apă, 100 ml EtOH anh., ml Et ₂ O anhidru.
L12-L14	-CH ₂ Cl/R-NH ₂ = 1/3 în 200 ml EtOH	24h reflux Spălare: 2x100 ml MeOH, 2x100 ml apă, anhidru, 2x100 ml Et ₂ O anhidru.
L15-L17	-CHO/R-NH ₂ = 1/1,5 în 200 ml EtOH	24h reflux (pt. L17 cu 30 min) Spălare: 2x100 ml MeOH, 2x100 ml apă, anhidru, 2x100 ml Et ₂ O anhidru.
L18-L20	-CHO/R-NH ₂ = 1/2 în 200 ml EtOH	24h reflux Spălare: 2x100 ml MeOH, 2x100 ml apă, anhidru, 2x100 ml Et ₂ O anhidru.
L21	-CHO/H ₂ N-NH ₂ ·H ₂ O = 1/10 +50 ml NaOH etanolic (1N) +150 ml toluen	20h reflux Spălare: 2x100 ml acetona, 2x100 ml EtOH anh., 2x100 ml Et ₂ O.
L23	-CHO/H ₂ N-NH ₂ ·HCl = 1/10 +150 ml etanol + sol.de CH ₃ COONa în CH ₃ COOH	30h reflux Spălare: 2x100 ml apă, 2x100 ml MeOH, 2x100 ml EtOH anh., 2x100 ml Et ₂ O anh.
L24-L33	-NH ₂ /R-CHO = 1/3 în 200 ml EtOH	24h reflux Spălare: 2x100 ml MeOH, 2x100 ml apă, anh., 2x100 ml Et ₂ O anh.
L34-L37	-NH ₂ /R-CHO/NEt ₃ = 1/3/3 în 200 ml EtOH	24h reflux Spălare: 2x100 ml MeOH, 2x100 ml apă, anh., 2x100 ml Et ₂ O anh.
L38-L42	-CH=N-NH ₂ /R-CHO = 1/3 în 200 ml EtOH	24h reflux Spălare: 2x100 ml MeOH, 2x100 ml apă, anh., 2x100 ml Et ₂ O anh.

III.2. METODE DE CARACTERIZARE A POLIMERILOR FUNCIONALIZATI.

III.2.1. SPECTRELE IR.

Spectrele IR ale copolimerilor clorometilati sau ale copolimerilor funcționalizați prin reacțiile polimer-analogice au fost determinate prin metodele uzuale, în pastilă de utilizând un spectrofotometru SPECORD 76 IR. Concentrația polimer în pastilă a fost de cca. 5% (masă).

III.2.2. DETERMINAREA CONTINUTULUI DE CLOR.

Pentru calcularea gradului de funcționalizare (exprimat în mmoli sau mechevalenți de clor sau grupări clorometil/grupări copolimer) și a randamentului reacțiilor polimer-analogice de modificare chimică a copolimerilor sursă a fost necesară determinarea conținutului de halogen al polimerilor. În acest scop a fost utilizat un procedeu modificat, derivat din metoda Schomiger [15], metoda de principiu constă în arderea polimerului clorometilat în atmosfera de oxigen, absorbția gazelor de ardere în apă oxigenată acidulată cu acid azotic și dozarea volumetric a ionului de clorură. O metodă de dozare a ionilor de halogen recomandată în literatura [70], constă în precipitarea din exces de azotat de argint și retitrarea excesului cu sulfocianura de amoniu în prezența aluminului ferriamonic al cu indicarea pentru eliminarea impreciziei datorate subiectivității în aprecierea vîrfului în prezența precipitatului de halogenură de argint, ionul de halogenură a fost dozat potențiometric cu azotat de argint, utilizând ca electrod de măsură un electrod de argint. Volumul de echivalență a fost determinat din extremin (maxim) pe derivata întâia (dE/dV) a curbei de titrare ($E=f(V)$).

În calculele privind gradele de funcționalizare au fost utilizate valorile medii ale mai multor determinări, în condițiile unei abateri standard ce nu a depășit 0,65%.

III.2.3. DETERMINAREA CONTINUTULUI DE AZOT

Determinarea conținutului de azot în polimerii funcționalizați a fost realizată prin metoda Kjeldahl. Metoda folosește conștient în dezagregarea probei cu H_2SO_4 concentrat, astfel încît trecînd în soluție ca $(NH_4)_2SO_4$. Amoniacul a fost purtat în gaze (într-o instalație de tip Parnas Wagner) cu o soluție concentrată de NaOH și cules într-o soluție de HCl de titrare. Excesul de HCl a fost retitrat cu NaOH.

Conținutul procentual de azot a fost calculat
relația:

$$\% N = \frac{(n_1 \cdot F_{HCl} - n_2 \cdot F_{NaOH}) \cdot 14 \cdot 100}{25500 \cdot g}$$

unde: g - cantitatea de probă supusă dezagregării.
 n_1 - ml. soluție de HCl 0,04n pentru absorbția la
 n_2 - ml. soluție de NaOH 0,04n pentru retitrarea
sului de HCl după absorbția NH_3 .

Titlul real al soluției de HCl s-a stabilit prin referire la soluția de NaOH în prezența indicatorului Kjołdino de roșu de metil 0,2% în etanol (95%) și 10 ml de albastru metilic 0,2% în etanol (95%). Titlul real a a stabilit pe a 6 determinări din 10 efectuate.

Titlul real al soluției de NaOH s-a stabilit prin referire la $KH(JO_3)_2$ în prezența metiloranjului, ca a 8 determinări din 8 efectuate.

Dezagregarea probei s-a făcut cu 5 ml. de H_2O_2 30% per (Reactivul București, $8-1,031 \text{ g.ml}^{-1}$) în prezența a catalizator de dezagregare format din: Se (1,5 g), $(CH_3COO)_2$ (7,5 g) și K_2SO_4 (21 g).

III.2.4. DETERMINAREA GRADULUI DE FUNCTIONALIZARE CU GRUPARI BAZICE.

Determinarea gradului de funcționalizare cu grupele bazice a a realizat printr un procedeu recomandat de literatură de specialitate [214-216]: cca. 100 mg. de polimer funcționalizat cîntărite la balanța analitică se aduc într-un amestec format din 10 ml. dioxan, 20 ml. metanol și 5 ml. soluție de HCl 0,02n. Amestecul s-a menținut sub agitare magnetică min. 3 ore. Din filtrat s-au luat probe de 5-10 ml care au fost diluate cu 10 ml. de apă și titrate cu NaOH 0,02n.

III.2.5. CARACTERIZAREA PROPRIETATILOR POROZIMETRICI

În cercetările efectuate au fost utilizate metodele convenționale de studiu a proprietăților texturale: suprafața specifică a fost determinată prin metoda BET-BJH [174], volumul total al porilor și distribuția diferențială a razelor porilor au fost determinate, în cazul copolimerilor de tip "gel", prin măsurători de adsorbție-desorbție și condensare-vaporizare capilară a azotului lichid. Determinările experimentale au fost efectuate pe un aparat Carlo Erba Sorptomatic Serie 1800. Pentru calcule s-a utilizat un program propriu scris în limbaj QuickBasic, pentru calculatoare IBM PC-AT.

Pe baza proprietăților texturale ale rășinilor de "GOL" în stare uscată, depind de tratamentul industrial la uscarea rășinii și pentru eliminarea monomerilor rezidua [11,176,177], toate materialele polimere au fost tratate în extracție pe Soxhlet, cu metanol timp de 12 ore și uscate în vid la 2 kPa (15mm Hg). Timp de 24 ore la 50°C.

datorită rezistenței mecanice mai ridicate, în funcție de conținutul mai ridicat de comonomer bifuncțional, proprietățile texturale ale copolimerilor stiren-divinilbenzen modificat au fost studiate prin porozimetrie de penetrare cu mercur. Determinările experimentale au fost efectuate în cadrul Centrului Chimic Victoria, utilizând un porosimetru de tip Adsorb (Carlo Erba).

Capitolul IV.

Concluzii.

IV. CONCLUZII.

Cercetările abordate în teza de doctorat cuprind următoarele direcții principale:

- prepararea și caracterizarea unor noi tipuri de polimeri funcționalizați prin reacții polimer-analoge, cu scopul de a fi utilizate în calitate de suporturi polimere pentru grefarea unor catalizatori omogeni, a enzimelor, a catalizatorilor de transfer interfazic sau a unor reactivi sau în calitate de interfață pentru obținerea unor noi clase de polimeri funcționalizați.

- prepararea, caracterizarea și testarea activității catalitice a unor noi tipuri de catalizatori grefați pe suporturi polimere, cu comportare de catalizatori polimeri biominerale și de catalizatori în "fază hibridă".

- reinvestigarea modelului cinetic al catalizării prin transfer interfazic pentru cazul unei reacții test de substituție nucleofilă bimoleculară, la utilizarea unor catalizatori de transfer interfazic heterogenizați prin grefare pe suporturi polimere.

Rezultatele cercetărilor întreprinse fac obiectul unui număr de 7 lucrări publicate [116-118,136,287] sau în curs de publicare [296,323] în reviste de specialitate din țară și străinătate și a unui număr de 6 lucrări comunicate [180-185, 288-290] la manifestări științifice cu participare națională și internațională.

Cercetările prezentate în această teză cuprind următoarele contribuții originale de natură teoretică sau aplicativă:

A. Suporturi catalitice polimere:

1. Au fost preparate 42 de tipuri de suporturi catalitice polimerice, prin reacții polimer-analoge de funcționalizare a unor copolimeri stiren-divinilbenzen de tip "gel", microporoși, având o textură poroasă temporară și controlabilă prin variația gradului de gonflare în mediul de reacție.
2. Dintre cele 42 de tipuri de suporturi polimere preparate, 12 de polimeri funcționalizați (L10-L23, L25, L27-L42) reprezintă produse noi, nemenționate până în prezent în literatura de specialitate.
3. Celelalte 14 tipuri de suporturi polimere au fost preparate prin variante de sinteză modificate prin contribuțiile conținute în teza și asigurând randamente de funcționalizare mai mari decât cele obținute prin procedeele recomandate în literatura de specialitate.
4. De un interes deosebit sînt liganzii polimerici cu puncte de grefare în interior, omologii polimerici ai bazelor Schiff, în zonele oxime și azine polimerice (L15-L42), care asigură stabilitate mărită a speciei catalitice pe suporturi.

tate de electroni sporită la centrele de ancorare și realizarea unor sisteme cu conjugare extinsă.

5. Producția obținută reprezintă cca 10% din cantitatea de suport pentru obținerea unor liganzi polimeri principal asemănători utilizării reacțiilor polimer-analoge de funcționalizare componentelor substituite. Natura substituenților permite "acordarea" densității de electroni la centrele de ancorare, în conformitate cu necesitățile specifice fiecărei aplicații, permițând "proiectarea" suportului polimer cu funcționalitate optimă în aplicația studiată.
6. Fiecare tip de suport catalitic polimer a fost preparat în câte 4 variante, plecând de la copolimeri sursă cu grade de reticulare diferite (5% sau 7% DVB) și având o încărcare diferită cu grupări funcționale pendente apte să ancoreze catalizatori omogeni. Au fost astfel realizate suporturi polimerice cu concentrație ridicată de centre de ancorare pe unitatea de masă de suport și respectiv suporturi cu concentrație scăzută de centre de ancorare, mimetizând cazurile "dilucție infinită" a catalizatorului și minimalizând interacțiunile mutuale între speciile catalitic active, interacțiuni care în mediu omogen pot duce la plafonarea activității catalitice peste o anumită concentrație limită de catalizator în mediul de reacție.
7. În practica utilizării polimerilor funcționalizați ca suporturi catalitice polimerice, cel mai frecvent utilizat (inclusiv sub formă de produse comerciale) sunt copolimerii stiren-divinilbenzen cu grade reduse de reticulare (1-2%) sau copolimerii macroreticulari. Prin contribuțiile prezentei teze au fost utilizați și copolimeri stiren-divinilbenzen de tip "Gel", cu grade de reticulare mai avansate (5% sau 7%), proveniență indigenă (Combinatul Chimic Victoria), din producția de serie destinată fabricării rășinilor schimbatoare de ioni.
8. Randamentele de funcționalizare obținute prin procedurile propuse sînt în majoritatea cazurilor, cuprinse între 80 și 85%, foarte avansate pentru cazul reacțiilor polimer-analoge și indică viabilitatea metodelor de sinteză realizate.
9. Caracterizarea copolimerilor sursă, a intermediarilor și suporturilor polimerice s-a realizat prin:
 - Spectroscopie IR: identitatea produselor nu este confirmată și prin alte metode spectroscopice, datorită opacității și a lipsei presiunii de vapori a copolimerilor reticulați.
 - modelarea statistică a unității structurale repetitive ale polimerilor funcționalizați, în vederea determinării randamentului reacțiilor polimer-analoge de modificare chimică și caracterizarea distribuției centrelor de ancorare pe textura suportului polimer. Pentru determinarea gradului de

funcționalizare, deși în general este recomandată
elementară, am căutat dezvoltarea sau adaptarea unor
dici mai simple și aplicabile în orice laborator (nu
implica necesitatea unei aparaturi prea sofisticate).

- caracterizarea structurii poroase a suporturilor polimerice și a modificărilor de textură induse prin reacțiile de funcționalizare. Caracterizarea proprietăților texturale s-a impus ca necesară, întrucât succedea reacțiilor de modificare chimică și cel al utilității acestor produse în calitate de suporturi polimerice depinde în mare măsură de configurația structurii poroase a componentului macromolecular.
10. Datorită naturii grupărilor funcționale pendante, complexele polimer-metal ce pot fi obținuți utilizând suporturile poroase LI-L42 se încadrează principial în clasa complexelor de tip Werner. Datorită nucleelor aromatice prezente în structura suportului macromolecular nu este însă exclusă nici posibilitatea unor complexe de tip non-Werner.
11. Prezența uneia sau mai multor tipuri de grupări funcționale pendante electronodonoare conferă suporturilor polimerice preparate fie comportare de liganzi macromoleculari monodentați, fie de liganzi bi- și/sau polidentati sau chelatizanti.

B. Catalizatori polimeri biomimetici.

În cercetările originale efectuate în cadrul acestui doctorat am avut în vedere două obiective de studiu:

- studierea unor noi tipuri de catalizatori omogeni de hidroliză, conținând în structură grupări funcționale sau unități structurale de tipul celor prezente în structura enzimelor hidrolitice: resturi azolice sau benzazolice, grupări $-NH_2$, în vederea studiilor corelativă structură-activitate catalitică și a unor eventuale efecte cooperative.

- obținerea de catalizatori polimeri biomimetici prin agregarea noilor catalizatori de hidroliză investigați, pe suporturi polimerice reticulate, cu structura tridimensională permanentă sau controlabilă prin gradul de reticulare.

Din cercetările efectuate se desprind următoarea concluzii:

Catalizatori omogeni de hidroliză.

1. În vederea obținerii de date care să permită "proiectarea" unor sisteme catalitice polimerice de tip biomimetic și a studierii similitudinii cu centrele active ale α -glucosidazei, am investigat în calitate de catalizatori pentru hidroliza hidroliză a esterilor activați de tipul p-nitrotoluenului, 3 sisteme heterociclice nucleofile nenumționate prin

prezent în literatura de specialitate ca și catalizatori: *2-aminobenzimidazol*, *5-metil-2-aminobenzimidazol* și *1-metil-2-aminobenzimidazol*, comparativ cu doi catalizatori utilizați: *imidazol* și *benzimidazol*.

2. Studiile cinetice au fost efectuate în setul de condiții care au asigurat imidazolului activitatea catalitică necesară pentru a permite o comparare directă.
3. Studiile cinetice au indicat că pentru toți catalizatorii testați reacția este de pseudoordin I în raport cu concentrația de substrat, în condițiile unui mare exces de apă, acord cu datele de literatură pentru imidazol.
4. Cercetările au confirmat că toți compuşii heterociclici testați prezintă activitate catalitică. Aceasta crește în secvența:



5. Activitatea catalitică a sistemelor heterociclice testate este determinată de proprietățile lor structurale, întrucât ceilalți factori potențiali de influență (pH-ul, variația temperaturii, natura mediului de reacție) au fost menținuți constanți.
6. Un factor important în determinarea activității catalitice este basicitatea catalizatorului. Diferențele de activitate catalitică în seria benzimidazolilor pot fi explicate prin efectul substituenților asupra densității de electroni în centrul de reacție și deci asupra basicității catalizatorului.
7. Centrul de reacție este azotul din poziția 3, fapt demonstrat prin păstrarea activității catalitice la blocarea prin alchilare a azotului din poziția 1.
8. Se poate admite un efect de asistență exercitat de gruparea $-\text{NH}_2$, explicând activitatea mult mai pronunțată a *2-aminobenzimidazolilor* comparativ cu benzimidazolul.
9. Din valorile parametrilor termodinamici de activare a reacției s-a constatat că reacția de hidroliză este preponderent controlată termodinamic.
10. Observațiile cinetice confirmă intervenția catalizatorului azolic în etapa lentă, determinantă de viteză și importantă caracterului său nucleofil. Această concluzie este susținută de corelația foarte bună între energia de activare și ritmul constantei de viteză de ordinul II și a sarcinii electrice catalizatorului, cuantificată prin sarcina netă din jurul azotului din poziția 3 a sistemului heterociclic.
11. Datele cinetice, care demonstrează intervenția catalizatorului azolic în etapa lentă, determinantă de viteză, corelația dintre constanta de viteză de ordinul II și nucleofilicitatea catalizatorului și valoarea temperaturii izocinetice sunt argumente în favoarea unui mecanism de reacție de tip nucleofil catalitic. Un astfel de mecanism este de altfel propus în literatura în cazul hidrolizei catalizate de imidazol, benzimidazol și alte amine terțiare.

Catalizatori grefați pe suporturi polimere.

1. Au fost preparate două serii de catalizatori nucleofili grefați pe suporturi polimere:
 - 3 catalizatori grefați prin legături C-C sau C-N, obținuți prin heterogenizarea imidazolului (C1), 2-amino-benzimidazolului (C2) și 2-hidrazinobenzimidazolului (C3);
 - 7 catalizatori grefați prin punți iminice, obținuți prin heterogenizarea pe suport macromolecular a 2-amino-benzimidazolului (CI1), 2-amino-5(6)-metilbenzimidazolului (CI2), 2-amino-5(6)-clorobenzimidazolului (CI3), 2-amino-1-ciano-benzimidazolului (CI4), 2-aminobenzotiazolului (CI5), 2-aminobenzoxazolului (CI6) și 3-amino-1,2,4-triazolului (CI7).
2. Cele 10 tipuri de catalizatori grefați pe suporturi polimerice (10 tipuri de catalizatori grefați pe suporturi polimerice preparate), caracterizați și testate, reprezintă contribuțiile originale ale prezentei teze de doctorat, produse noi, care nu au mai fost menționate până acum în literatura de specialitate.
3. Catalizatorii au fost grefați pe suporturi macromoleculare reticulate, insolubile în mediul de reacție, spre deosebire de majoritatea covârșitoare a catalizatorilor studiați în literatură, care sînt polimeri liniari și deci solubili în solvenți potriviți. Aceasta implică toate avantajele rezultate din utilizarea unui suport polimer insolubil: separarea ușoară din mediul de reacție prin simpla filtrare, posibilitatea mai avansată a produselor de reacție, posibilitatea de reutilizare a catalizatorilor în cicluri repetate, etc.
4. Catalizatorii grefați au fost caracterizați prin spectroscopie IR, modelarea statistică a unității structurale reactive, determinarea randamentului de funcționalizare, gradului de încărcare cu centre catalitice active. Randamentele de funcționalizare sînt mult mai mari în cazul catalizatorilor grefați prin punți iminice CI1-CI7 (70-85%), decât în cazul catalizatorilor C1-C3 (19-61%).
5. Cele două serii de catalizatori au fost testate în modelul de hidroliză a p-nitrofenilacetatului, în condiții ca și omologii omogeni și s-au dovedit catalitic active.
6. Din studiul catalizatorilor C1-C3 au rezultat următoarele concluzii:
 - toți catalizatorii testați prezintă activitate catalitică;
 - performanțele catalitice se corelează cu basicitatea a grupelor noi heterociclice;
 - ca și în cazul omologilor omogeni reacția s-a dovedit de pseudoordin I în raport cu concentrația de substrat, în condițiile unui mare exces de apă.

- valorile constantelor de viteză de ordinul II sînt cca. 10-15 ori mai mici decît în cazul omologilor omogeni și variația lor cu temperatura este mult mai puțin nădădată.
- valorile parametrilor termodinamici de activare reflectă particularitățile rezultate prin grefarea catalizatorilor omogeni pe suportul macromolecular și caracterizează limitările asupra vitezei de reacție ca fiind esență de natură termodinamică.
- nu sînt argumente care să justifice modificarea mecanismului de reacție în cazul catalizatorilor greșțiți, care rămîne cel tipic unei catalize nucleofile.
- activitatea catalitică mai scăzută a catalizatorilor greșțiți a fost atribuită lipsei unei conjugări eficiente între atomul heterociclic și nucleul aromatic din structura suportului macromolecular și unor posibile restricții de ordin difuziv.

7. Din studiul catalizatorilor greșțiți pe suport polimer pe la punți iminice, CII-CI7 au rezultat următoarele concluzii:

- toți catalizatorii testați prezintă activitate catalitică
- performanțele catalitice sînt determinate de caracteristicile structurale și în special de bazicitatea grupului heterociclic greștite.
- se confirmă propunerea că grefarea pe la o punte unei punți nesaturate iminice, care facilitează formarea unui sistem cu conjugare extinsă duce la o promovare a activității catalitice comparativ cu catalizatorii C1-C3.
- activitatea catalitică a atomilor CII-CI7 rămîne puțin inferioară celei a omologilor omogeni (de cca. 2-3 ori) în funcție de natura sistemului heterociclic).
- ca și în cazul omologilor omogeni centrul de reacție este azotul din poziția 3.
- s-au stabilit corelații cantitative între logaritmul constantei de viteză de ordinul II și caracterul nucleofil al catalizatorului, modelat prin sarcina netă a azotului din poziția 3. Importanța caracterului nucleofil al catalizatorului este demonstrată și de relațiile de tip Hammett.
- datele cinetice sugerează că mecanismul de reacție este un complex și că nucleofilicitatea catalizatorului, foarte importantă, nu este singurul factor care determină semnificativ activitatea catalitică.
- rezultatele obținute demonstrînd intervenția catalizatorului azolic în etapa lentă, determinată de viteza, importanța caracterului său nucleofil și valoarea energiei a temperaturii izocinetice permit concluzia că mecanismul de reacție rămîne nemodificat în "fază hibridă" și caracteristic unei catalize nucleofile.

- activitatea catalitică mai scăzută a catalizatorilor grefați poate fi explicată prin faptul că menținerea unei rași condiții ca și în cazul omologilor omogeni (pentru permite comparația directă) nu reprezintă cu certitudine varianta optimă, având în vedere caracterul hibrid conferit catalizatorilor grefați de acest fapt ce constituie un dezavantaj evident în reacție preponderent apos.
 - performanțele catalitice ale catalizatorilor grefați CI7 pot fi foarte probabil îmbunătățite prin modificarea unor parametri de reacție, cum ar fi compoziția amestecului de reacție și profilul de pH.
 - experimentele cinetice efectuate cu catalizatorii reciclați din mediul de reacție și reutilizați fara un reconditionare nu au indicat nici degradarea catalitică nici scăderea activității catalitice în 5 cicluri catalitice succesive.
7. Chiar în condițiile unei activități catalitice mai scăzute avantajele induse prin heterogenizare rămân argumente tante în favoarea utilizării catalizatorilor în :
8. Aprofundarea studiului unor astfel de sisteme catalitice și relației structură-activitate catalitică ar putea "proiectarea" unor catalizatori polimeri biomihi funcționalitate optimă în aplicația studiată.

C. Catalizatori de transfer interfazic greși pe suporturi catalitice polimere.

1. Ca rezultat al cercetărilor originale efectuate în cadrul tezei de doctorat am fundamentat teoretic și verificat experimental un nou model cinetic al reacțiilor de substituție nucleofilă bimoleculare în prezența catalizatorilor grefați interfazic grefați pe suporturi polimere (CTIP), model diferă esențial de cele propuse pînă în prezent în literatura de specialitate.
2. În modelul cinetic propus am apreciat că etapa lentă, limitantă de viteză este transferul nucleofilului din apasă în faza organică, transfer intermediat de catalizatorului de transfer interfazic, ținînd seama că reacția de substituție nucleofilă are loc în faza organică, că în absența catalizatorului reacția practic nu are loc și că excesul nucleofil este doar formal, prin localizarea sa în faza apasă. Deoarece concentrația efectivă de nucleofil în faza organică poate avea la un moment dat o valoare cel mult egală cu cea de catalizator și deoarece în toate studiile experimentale se lucrează cu exces mare de substrat comparativ cu

concentrația de catalizator (raport molar substrat/ CTE: 50±100 / 1), reacția are loc practic în prezența unui ex de substrat și nu a unuia de nucleofil.

3. Rezultatele obținute confirmă faptul că modelul cinet propus este valabil atât în cazul catalizatorilor de transfer interfazic greșiți preparați prin contribuțiile prezente în teze prin funcționalizarea la suprafața perlelor, sintetizate înaltare datorate difuziei interne și a substratului la controale de reacție, cât și în cazul catalizatorilor de transfer interfazic de proveniență comercială în care nu este exclusă nici localizarea grupurilor în textura poroasă a suportului polimer.

Bibliografie.

BIBLIOGRAFIE

1. Mathur N.K., Narang C.K. si Williams R.E. : "Polymers as Aids in Organic Chemistry", Academic Press, New York, 1980.
2. Hodge P. si Sherrington D.C. "Polymer-supported Reactions in Organic Syntheses", John Wiley, Chichester, 1986.
3. Smith G.V. Editor "Catalysis in Organic Syntheses 1977", Academic Press, New York, 1977.
4. Rylander P.N. si Greenfield H. Editors, "Catalysis in Organic Syntheses 1976", Academic Press, New York, 1976.
5. Delmon B. si Jannes G. Editors, "Catalysis : Heterogeneous and Homogeneous" (Proc. of the Intern. Symp. on the Relations between Heterog. and Homog. Catal. Phenom., 1974), Elsevier Sci. Publ. Co., Amsterdam, 1975.
6. Carrisier Ch.E.Jr., Sheats J.E. si Pittman C.U.Jr. Editors: "Organometallic Polymers", Academic Press, New York, 1974.
7. Kohler N. si Dawans F., Rev. Inst. Fr. Pet., **27**, 1972, p.105.
8. Chauvin Y., Comereuc D. si Dawans F., Prog Polym Sci., **5**, 1977, p.95.
9. Daly W.H., Makromol Chem., Suppl. **2**, 1979, p.5.
10. Urzhet J.M.J., Tetrahedron, **37**, 1981, p.603.
11. Goyst A. si Bartholin M., Prog. Polym. Sci. **8**, 1982, p.277.
12. Ciardelli F., Braca G., Carlini C., Sbrana G. si Valentini G., J. Mol. Catal., **14**, 1982, p.1.
13. Carlini C. si Sbrana G., J. Macromol. Sci., **A16**(1), 1981 p.323.
14. Pittman C.U.Jr., si Evans G.O., CHEMTECH, **19**(3), 1973, p.360.
15. Whitehurst D.D., CHEMTECH, **10**, 1980, p.43.
16. Briley D.C. si Langer S.H., Chem. Rev., **81**(2), 1981, p.109.
17. Kaneko M. si Tsuchida E., J. Polym. Sci., Macromol. Rev., **16**, 1981, p.397.
18. Luisi P.L. "Synthetic Optically Active Polymers as Catalysts for Asymmetric Syntheses" in Selegny E. (Editor), "Optically Active Polymers", D. Reidel Publ. Co., Amsterdam, 1979, p.357-401.
19. Leznoff C.C., Chem. Soc. Rev., **3**, 1974, p.1.
20. Leznoff C.C., Acc. Chem. Res., **11**, 1978, p.327.
21. Overberger G.C. si Sannes K.N., Angew. Chem., Int. Ed., **13**, 1974, p.99.
22. Overberger G.C., Smith T.W. si K.W., J. Polym. Sci., Symp., **59**, 1975, p.1.
23. Patchornik A. si Kraus M., Pure Appl. Chem., **43**, 1975, p.503.
24. Patchornik A. si Kraus M., Pure Appl. Chem., **44**, 1976, p.183.
25. Crowley J.I. si Rappoport P., Acc. Chem. Res., **9**, 1976, p.135.
26. Gates B.C. in "Chemistry and Chemical Engineering of Catalytic Processes", Prins R. si Schuit G.C.A. Editors, Sijthoff & Noordhoff, Alphen aan den Rijn, 1980, p.437.
27. Marnett L.J., Neckers D.C. si S. H. Snyder in "Applications of Biomedical Systems Chemistry", Jones R.B. Editor, John Wiley, New York, 1976, Cap. 2, p.925.
28. Fridkin M. in "The Peptides", Academic Press, Vol. II, New York, 1979, p.333.
29. Mazur S., Jayalashmy P., Anderson G. Matusinovic T., J. Amer. Chem. Soc., Symposium, **192**, 1982, p.43.
30. Dawidoff W., Faserforsch. und Textiltech., **25**, 1974, p.450.
31. Dawidoff W., Faserforsch. und Textiltech., **25**, 1974, p.499.
32. Dawidoff W., Faserforsch. und Textiltech., **27**, 1976, p.33.
33. Dawidoff W., Faserforsch. und Textiltech., **27**, 1976, p.189.
34. Dawidoff W., Faserforsch. und Textiltech., **29**, 1978, p.343.
35. Dawidoff W., Faserforsch. und Textiltech., **29**, 1978, p.359.
36. Dawidoff W., Acta Polymerica, **30**, 1979, p.119.
37. Grubbs R.H. si Su S.C.H., in "Enzymic and Non-Enzymic Catalysis", Dunnill P., Wiseman A. si Blakebrough N. Editors, Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1980, p.223.
38. Manecke G. si Reuter P., Pure Appl. Chem., **51**, 1979, p.2313.

39. Shambhu M., Theodorakis M.C. si Digenis G.A., *J. Polym. Sci. Chem.*, **15**, 1977, p.525.
40. Zupan M., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **42**, 1977, p.266.
41. Letsinger R.L. si Kornet M.J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 1963, p.3045.
42. Letsinger R.L., Kornet M.J., Mahadevan V. si Jernat D.M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 1964, p.5136.
43. Letsinger R.L. si Mahadevan V., *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 1965, p.3526.
44. Letsinger R.L. si Mahadevan V., *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 1966, p.5319.
45. Davankov V.A., Rogozhin S.V. si Tsyurupta M.I., *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **47**, 1974, p.95.
46. Davankov V.A., Tsyurupta M.J. si Rogozhin S.V., *Angew. Makromol. Chem.*, **53**, 1976, p.19.
47. Tundo P., *Synthesis*, **4**, 1978, p.315.
48. Reiter H.M. si Schluenz R.W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 1974, p.6469.
49. Farrell M.J. si Frechet J.M.J., *J. Org. Chem.*, **4**, (26), 1976, p.3877.
50. Brunelot T., Bartholin M. si Guyot A., *Angew. Makromol. Chem.*, **166**, 1974, p.79.
51. Neckers D.C., Kooistra D.A. si Groen G.W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 1972, p.9284.
52. Pepper K.W., Paisley H.M. si Young M.A., *J. Chem. Soc.*, 1953, p.4097.
53. Merrifield R.H., *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 1963, p.2149.
54. Lieto J., Rafalko J.J., Minikiewicz J.W., Rafalko P.W. si Gates B.C., *Commun. at the First Internat. Symp. on Homog. Catal.*, Corpus Christi Texas, Nov. 1978.
55. Lieto J., Teza de doctorat, Universite' de Droit, d'Economie et des Sciences d'Aix-Marseille, Faculte' des Sciences et Techniques St-Jerome, Marseille, 1980.
56. Feinberg R.S. si Merrifield R.H., *Tetrahedron*, **30**, 1974, p.3209.
57. Gracilat C., Jacobelli H., Bartholin M. si Guyot A., *Rev. Port. Quim.*, **19**, 1977, p.279.
58. Guyot A., Graillat C. si Bartholin M., *J. Mol. Catal.*, **3**, 1977/78, p.39.
59. Pascu D.V., Craciun V., Constantinescu M. si Moldovan E., *Brevet RSR*, nr. 71.653, 1977.
60. Sparrow J.T., *Tetrahedron Lett.*, 1975, p.4637.
61. DeMunck N.A., Verbruggen M.W. si Scholten J.J.F., *J. Mol. Catal.*, **10**, 1981, p.313 si p.331.
62. Grubbs R.H., Gibbons C., Kroll L.C., Bonds W.D. Jr. si Brubaker C.H. Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 1971, p.3062 si **95**, 1973, p.2373.
63. Grubbs R.H. si Sweet B.M., *J. Mol. Catal.*, **3**, 1977/78, p.259.
64. Bonds W.D. Jr., Brubaker C.H. Jr., Chandrasekaran E.S., Gibbons C., Grubbs R.H. si Kroll L.C., *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 1975, p.2128.
65. Chang B.H., Grubbs R.H. si Brubaker C.H. Jr., *J. Organomet. Chem.*, **172**, 1979, p.81.
66. Olah G.A., Beal D.A., Yu S.H. si Olah J.A., *Synthesis*, **8**, 1974, p.5.
67. Crosby G.A. si Kato M., *Brevet S.U.A.*, nr. 3.995.094, 1976.
68. Galeazzi D., *Brevet R.F.G.*, nr. 2.455.946, 1975.
69. Challa G., Sebouten J.A., Ten Brinke G. si Meinders H.C., *Amer. Chem. Soc., Symp. Ser.*, No. 121, "Modifications of Polymers" Carraher C.E. Jr. si Mizoru T. Editors, American Chemical Society, Washington, 1980, p.7.
70. Pascu D.V., Teza de Doctorat, Institutul de Cercetari Stiintifice "Traian Vuia" Timisoara, *Revista de Chimiea*, **1**, 4.
71. Arrato J.S., Karaday S., Slettinger M. si Weinstock L.M., *Synthesis*, 1979, p.970.
72. Freeman S.K., *J. Org. Chem.*, **28**, 1963, p.472.
73. Altares T.Jr., Wyman D.P., Allen V.R. si Meyerson K., *J. Polym. Sci. A*, **3**, 1965, p.4131.
74. Heitz W. si Michels R., *Makromol. Chem.*, **148**, 1971, p.9.
75. Crosby G.A., Weinschenker N.M. si Uh S-H., *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 1975, p.2232.
76. Weinschenker N.M., Crosby G.A. si Wong J.Y., *J. Org. Chem.*, **40**, 1975, p.1966.
77. Pittman C.U. Jr., Smith L.R. si Jacobson S.E. in: "Catalysis: Heterogeneous and Homogeneous", (Proc. of the Intern. Symp. on the Relationship between Heterogeneous and Homog. Catalysis, Brussels, Oct. 1974), Delmon B. si Janna G. Editors, Elsevier Publ. Co., Amsterdam, 1975, p.397.
78. Pittman C.U. Jr., Smith L.R. si Haanes R.L., *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**(7), 1975, p.1742 si **97**(8), 1975, p.1749.
79. Camps F., Castells J., Ferrando M.J. si Font J., *Tetrahedron Lett.*, 1971, p.1713.

80. Benson L.S., Perkins P. și Vollhardt K.P.C., Amer.Chem.Soc., Symp.Ser. No.152, "Catalytic Activation of Carbon Monoxide", Ford P.C. Editor, American Chemical Society, New-York, 1981, p.168.
81. Scott G.L., Rebek J., Ovsyanko I. și Sims C.L., J.Amer.Chem.Soc., **99**, 1977, p.625.
82. Grubbs R.H., Sweet F.M. și Phisanbut S. in "Catalysis in Organic Syntheses 1977", Smith G.V. Editor, Academic Press, New-York, 1977, p.153.
83. Braun D., *Angew.Chem.*, **50**, 1959, p.85; **51**, 1959, p.161 și **54**, 1961, p.264.
84. Parnell J., *Polymer*, **17**, 1976, p.351.
85. Bullock A.T., Cameron G.G. și Smith P., *Polymer*, **13**, 1972, p.89.
86. Plate N.A., Jempolskaia M.A., Davydova E.L. și Kargin V.A., *U.Soviet.Chem.*, **22**, 1969, p.547.
87. Cellmann F.P., J. Peddie L.S., Cooke M.P.Jr., Norton J.R., Dolcetti G. și Marquardt D.N., *J.Amer.Chem.Soc.*, **94**, 1972, p.1789.
88. Fieser G.O., Pittman C.U.Jr., McMillan R.C., Beach R.T. și Jones R., *J.Organomet.Chem.*, **6**, 1971, p.295.
89. Grubbs R.H. și Si S.C.H., *J.Organomet.Chem.*, **122**, 1976, p.11.
90. Grubbs R.H., Su S.-H. și Yamashita T., *Polym.Prepr., Amer.Chem.Soc., Div.Polym.Chem.*, **17**, 1976, p.257.
91. Hojatori F., *Polymer*, **15**, 1976, p.58.
92. Imberta G., Modelli A., Scagnolari F. și Felloni A., *J.Organomet.Chem.*, **185**, 1980, p.493.
93. Heitz W. și Michels R., *Angew.Chem., Inter.Ed.*, **11**, 1972, p.298.
94. Farrell M.J., C. Smet M.D. și Prechet J.M.J., *J.Polymer*, **20**, 1979, p.675.
95. Melby L.R. și Strohbach D., *J.Amer.Chem.Soc.*, **89**, 1967, p.459.
96. Eberhardt G.G. și Dost W.A., *J.Org.Chem.*, **29**, 1964, p.2828.
97. Gosnell A.B., Gerwas J.A., Woods D.K. și Stanett W., *J.Polym.Sci., C*, **22**, 1961, p.611.
98. Chalk A.J. și Hay A.A., *J.Polym.Sci., A-1*, **7**, 1969, p.691.
99. Harada H., Shima K. și Minoura Y., *J.Polym.Sci., A-1*, 1968, p.559.
100. Minoura Y. și Harada H., *J.Polym.Sci., A-1*, **7**, 1969, p.3.
101. Tate D.P., Halasa A.F., Webb J., Tate R.W. și Oberster A.E., *J.Polym.Sci., A-1*, **9**, 1971, p.129.
102. Chalk A.J., *J.Polym.Sci., B*, **6**.
103. Bullock A.T., Cameron G.G. și Smith P.M., *Polymer*, **14**, 1973, p.525.
104. Borg Warner Co., Brevet Angles no. 1.172.477, 1969; C.A., **72**, 32.773, 1970.
105. Clouet G. și Bronsas J., *Makromol.Chem.*, **160**, 1979, p.807.
106. Fyles T.M. și Leznoff C.C., *Chem.Rev.*, **54**, 1976, p.935.
107. Lau C.P., Chang B.H., Grubbs R.H. și Brubaker C.H.Jr., *J.Organomet.Chem.*, **218**, 1981, p.325.
108. Braun D., *Angew.Chem.*, **71**, 1959, p.5.
109. Braun D., *Angew.Chem.*, **73**, 1961, p.147.
110. Dondos A. și Remp P., *Chem.Abstr.*, *Chem.Acad.Sci.*, **256**, 1964, p.4045.
111. Greber G. și Tolle J., *Makromol.Chem.*, **53**, 1962, p.208.
112. Greber G. și Tolle J., *Makromol.Chem.*, **71**, 1964, p.47.
113. Remp P. și Decker-Freyss D., *J.Polym.Sci., C*, **16**, 1968, p.4077.
114. Bullock A.T., Cameron G.G. și Smith P.M., *Polymer*, **18**, 1977, p.930.
115. Prechet J.M.J. și Schuerch C., *J.Amer.Chem.Soc.*, **93**, 1971, p.492.
116. Vâlceanu R. și Davidescu C.M., *Mat.Plastic*, **22**(3), 1985, p.151.
117. Vâlceanu R. și Davidescu C.M., *Mat.Plastic*, **22**(4), 1985, p.209.
118. Vâlceanu R. și Davidescu C.M., *Mat.Plastic*, **24**(3), 1987, p.135.
119. Popescu F., *Rev.Roum.Chim.*, **13**, 1969, p.1525; **15**, 1970, p.1355 și **16**, 1971, p.255.
120. Popescu F., Teza de doctorat, *Institute Chimie Macromoleculare "Petru Poni" Iasi, 1969*.
121. Whitehurst D.D., Preprints of the 5th Canadian Symp. on Catalysis, Calgary, Alberta, 1977.
122. Haug W.O. și Whitehurst D.D., Brevet S.U.A., nr. 4.098.727, 1968.
123. DeMunck N.A., Verbruggen M.W. și Scholten J.J.F., *J.Mol.Catal.*, **11**, 1981, p.111.
124. Bloustey B.C., Turner L.M. și Newkens D.C., *Tetrahedron Lett.*, **21**, 1973, p.1823.

125. Moreto J., Albaiges J. si Camps F., *Ann. Quim.*, **70**, 1974, p.638.
126. Innorta G., Modelli A., Scagnolari F. si Foffani A., *J. Organometal. Chem.*, **186**, 1980, p.271.
127. Chiellini E. si Carlini C., *Makromol. Chem.*, **178**, 1977, p.2545.
128. Allum K.G. si Hancock R.D., Brevet R.F.G., nr. 1.948.988, 1970; Brevet Anglia, nr. 1.277.737, 1972; Brevet S.U.A. nr. 3.652.884, 1972.
129. Allum K.G., Hancock R.D. si Pitkethly R.C., Brevet Anglia, nr. 1.295.673, 1972 si nr. 1.291.237, 1972.
130. Allum K. G. si Hancock R. D., Brevet Anglia, nr. 1.295.674, 1972 si nr. 1.291.237, 1972.
131. Allum K.G., Hancock R.D., Howell I.V., Pitkethly R.C. si Robinson P.J., *J. Organometal. Chem.*, **67**, 1975, p.189.
132. Sanger A.R., Preprint of the 5th Canadian Sympon Catalysis, Calgary, Alberta, 1977, p.281.
133. Sanger A.R. si Schallig L.R., *Colloq. Int. CBRS*, **281**, 1977, p.293.
134. Sanger A.R. si Schallig L.R., *J. Mol. Catal.*, **3**, 1974/75, p.101.
135. Mornel H., Teza de doctorat, Ludwig Maximilian Universität, München, 1977.
136. Valdescu R. si Davidescu C.M., *Mat. Plastics*, **22(4)**, 1977, p.188.
137. Issleib K. si Tschach A., *Chem. Ber.*, **92**, 1959, p.1118.
138. Kosolapoff G.M. si Mayer L. "Organic Phosphorus Compounds", Vol. I, John Wiley, New York, 1977.
139. Tamborski C., Ford E.B., Lehn W.L., Moore G.J. si Sosolki E.J., *J. Org. Chem.*, **27**, 1962, p.819.
140. Haug W. si Whitehurst D.D., Brevet Belgie, nr. 721.655, 1969.
141. British Petroleum Co., Brevet Anglia, nr. 732.607, 1969.
142. Haug W. si Whitehurst D.D., Brevet R.F.G., nr. 1.800.379 si 1.800.380, 1969.
143. Allum K. G., Hancock R. D. si Robinson P.J. Brevet R.F.G., nr. 1.948.987; Brevet Anglia, nr. 1.277.736 si Brevet SUA, nr. 3.652.678, 1972.
144. B.A.S.F., Brevet Anglia, nr. 1.254.182, 1971.
145. Bartholin M., Graillon C. si Guyot A., *J. Mol. Catal.*, **10**, 1981, p.361.
146. Bartholin M., Graillon C. si Guyot A., *J. Mol. Catal.*, **10**, 1981, p.377.
147. Grubbs R.H. si Sweet E.M., *Macromolecules*, **8**, 1975, p.241.
148. Andersson C. si Larsson R., *Chem. Scripta*, **15(1)**, 1980, p.45.
149. Andersson C. si Larsson R., *J. Am. Chem. Soc.*, **58(6)**, 1981, p.675.
150. Pinna F., Candilera C., Strukul G. si Bonivento M., *J. Organometal. Chem.*, **178**, 1977, p.91.
151. Issleib K., *Rev. Pure Appl. Chem.*, **9**, 1967, p.205.
152. Strukul G., Bonivento M., Graillon M., Cernio B. si Palladino N., *Inorg. Chem. Acta*, **12**, 1975, p.15.
153. Nagel U., Teza de doctorat, Ludw. Maximilian Universität, München, 1977.
154. Tkatchenko L., C.R. Hebd. Acad. Sci., Ser. C., **282**, 1976, p.229.
155. Coran J., Bartholin M. si Guyot A., *J. Mol. Catal.*, **1**, 1973/78, p.175.
156. Lieto J., *Rivista Italiana Catalisi*, **1**, **62**, 1980, p.149.
157. Otero-Schipper Z., Lieto J. si Gato J. Catal., **62**, 1980, p.175.
158. Prenzowa R., McQuade K.J., Glatzer G., Wolff M., Knozinger H. si Ruhman W., *J. Am. Chem. Soc.*, **101(18)**, 1979, p.5436.
159. N'Guini-Effa J.-B., Lieto J. si Anne J.P., *J. Mol. Catal.*, **15**, 1982, p.367.
160. Freeman M.B., Patrick M.A. si Gato J.C., *J. Catal.*, **74**, 1982, p.87.
161. Aguyar A.M., Greenberg H.L. si Reinstein K.E., *J. Org. Chem.*, **2**, 1963, p.2021.
162. Pinna F., Bonivento M. si Strukul G., *J. Mol. Catal.*, **1**, 1975/76, p.309.
163. Strukul G., D'Olimpio P., Bonivento M. si Pinna F., *J. Mol. Catal.*, **2**, 1977, p.179.
164. Frechet J.M.J. si Amaralunga W., *Polym. Bull.*, **7**, 1982, p.361.
165. Nakamichi K. si Solomon P.H.: "Triplet Absorption Spectroscopy", 2nd Ed., Holden Day, San Francisco, 1977.
166. Silverstein R.M., Bassler G.C. si Merrill T.C.: "Spectrometric Identification of Organic Compounds", 4th Ed., John Wiley, New York, 1981.

167. Bacaloglu R., Caundenik C., Cotarea L. si Glatt H.H.: "Tabele pentru determinarea structurii compusilor organici", Ed. II-a, Litografia IPT/IT, 1982.
168. Wiley R.H. si Sale E.E., *J. Polym. Sci.*, **42**, 1960, p.491.
169. Malinsky J., Klaban J. si Dusek K., *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A5**, 1975, p.1071.
170. Schwachula G., *J. Polym. Sci., Symp.*, **53**, 1975, p.107.
171. Kwant P.W., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17**, 1979, p.1331.
172. Bartholin M., Boissier G. si Dubois J., *Mikrochim. Acta*, **182**, 1981, p.2075.
173. Schöngar W., *Mikrochim. Acta*, 1959, p.870.
174. Barrett H.T., Joyner J.G. si Halenda P.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1951, p.373.
175. Kun K.A. si Kunin R., *J. Polym. Sci.*, **A1(6)**, 1968, p.2639.
176. Hauptke K. si Pientka J., *J. Chromatog.*, **102**, 1975, p.117.
177. Sedláček W.L. si deJong G.J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 1973, p.2835.
178. Pace H.R. si Monagle J.J., *J. Org. Chem.*, **24**, 1959, p.1792.
179. Ayres J.T. si Mann C.K., *Polym. Lett.*, **3**, 1965, p.305.
180. Davidescu C., Vălcăeanu R. si Tribunescu P.: "Superturi catalitice polimerice obtinute prin reactii polimer-analogie. Preparare si caracterizare", *Ceade comunicari stiintifice*, ICFAO J. IX, Medias, **24** 26.X.1985.
181. Davidescu C. si Vălcăeanu R.: "Noi clase de polimeri functionalizati cu aplicatii in cataliza", *AIH* la Congres National de Chimie, Bucuresti M. 24 IX. 1988.
182. Vălcăeanu R. si Davidescu C.: "Contributii privind aplicarea compusilor macromoleculari in sinteza organica", *Zilele Academice Timisene*, Timisoara, **25** 27 mai 1989.
183. Muetterlich C.: "Homogeneous Transition-Metal Catalysis. A Gentle Art", Chapman and Hall, London, 1981.
184. Takahashi N., Imai H., Bertello C.A. si Stille J.K., *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 1971, p.3062.
185. Grubbs R.H. si Kroil L.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 1971, p.3062.
186. March J.: "Advanced Organic Chemistry. Reactions, Mechanisms and Structure", 2nd Ed., McGraw-Hill Japan, Tokyo, 1981.
187. Bellamy L.J. si Williams, *Spectrochim. Acta*, **9**, 1957, p.341.
188. Smith J.M.: "Chemical Engineering Kinetics", 3rd. Ed., McGraw-Hill, Hamburg, 1973, p.450-521.
189. Holy N.L., *Tetrahedron Lett.*, **42**, 1971, p.3703.
190. Holy N.L., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1978, p.1074.
191. Holy N.L., *J. Org. Chem.*, **44(2)**, 1979, p.100.
192. Holy N.L., *Fundam. Res. Homogeneous Catal.*, **3**, 1979, p.691.
193. Rohm und Haas, Technical Bulletin "Summary Bulletin. Ambselite Polymeric Adsorbents".
194. Del Re G., *J. Chem. Soc.*, 1958, p.4031.
195. Hueckel E., *Z. Physik*, **70**, 1931, p.20.
196. Hueckel E., *Z. Physik*, **70**, 1931, p.201.
197. Hueckel E., *Z. Physik*, **76**, 1931, p.205.
198. Bacaloglu R., Caundenik C., Cotarea L., Glatt H.H.: "Structura si proprietati fizico-chimice ale compusilor organici", Vol. I, Ed. Tehnica, Bucuresti, 1977.
199. Gheorghiu M. si Filip T.: "Aplicatiile catalizatoarelor in chimie", Ed. Stiintifica, Bucuresti, 1973.
200. Savitch W.J.: "Turbo Pascal 4.0/4.1. Introduction to the Art and Science of Programming", The Benjamin/Cummings Publishing Co., Redford City, 1989.
201. Koffman E.B.: "Turbo Pascal. Problem Solving and Program Design", 2nd Ed., Addison-Wesley, Reading, 1989.
202. Knifton J.F., *J. Org. Chem.*, **40**, 1975, p.119.
203. Knifton J.F., *Tetrahedron Lett.*, 1975, p.2163.
204. Knifton J.F., *J. Org. Chem.*, **41**, 1976, p.1250.
205. Muetterlich C.L., Band G E., Pretzer V.H. si Thomas M.G., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1970, p.7380.
206. Kuplan L., *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1966, p.1833.
207. Urry W.H., Nishihara A. si Niu J.Y.H., *J. Org. Chem.*, **88**, 1967, p.347.
208. Toromanoff E., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1962, p.1190.
209. Layer R.W., *Chem. Rev.*, **63**, 1963, p.489.

210. Weingarten H., Chupp J.P. si White W.A., *J. Org. Chem.*, **32**, 1947, p.3247.
211. Bonnett R. si Emerson T.R., *J. Chem. Soc.*, 1965, p.4598.
212. Morrison R.T. si Boyd R.N. : "Organic Chemistry", 4th Ed., Allyn and Bacon, Boston, 1983.
213. Brädeker J., Courault K., *J. prakt. Chem.*, **32**(2), 1902, p.336.
214. Tomoi M., Kato Y. si Kakiuchi H., *Macromol. Chem.*, **186**, 1986, p.2117.
215. Tomoi M., Arita Y. si Kakiuchi H., *J. Polym. Sci.*, **A**, **25**, 1987, p.2455.
216. Tomoi M., Suzuki T. si Kakiuchi H., *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, **8**, 1987, p.291.
217. Day A.C. si Whiting M.C., *Org. Synth.*, **50**, 1970, p.3.
218. Newkome G.R. si Fabel D.L., *J. Org. Chem.*, **31**, 1966, p.677.
219. Jencks W.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1959, p.475.
220. Duhamel E. si Cantacurone J., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1962, p.1843.
221. Szmuszkowicz J., *Adv. Org. Chem.*, **4**, 1963, p.1413.
222. Sandoy R.A. si Arnold C., *J. Org. Chem.*, **25**, 1960, p.277.
223. Friedman L. si Shechter H., *J. Org. Chem.*, **25**, 1960, p.877.
224. Beck W., Hofer R., Frbe J., Menzel H., Nagel U., Platzen G., *Z. Naturforsch.*, **29b**, 1974, p.367.
225. Nagel U., Menzel H., Lednor P.W., Beck W., Guyot A. si Barthelin M., *Z. Naturforsch.*, **36b**, 1981, p.578.
226. Kraus M. si Tomanova D., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 1974, p.1781.
227. Findley J.A. si Tang C.S., *Can. J. Chem.*, **45**, 1967, p.1014.
228. von Es A., *J. Chem. Soc.*, 1965, p.1564.
229. Metzner H., Feilhammer W.P. si Beck W., *Z. Naturforsch.*, **37b**, 1981, p.201.
230. Satoh T. si Suzuki S., *Tetrahedron Lett.*, 1969, p.4555.
231. Siggia S., Hanna G., si Kervenski I.R., *Anal. Chem.*, **22**, 1950, p.1295.
232. Hawens W., Smith D.M. si Mitchell J.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1944, p.1662.
233. Siggia S. si Kervenski I.R., *Anal. Chem.*, **23**, 1951, p.117.
234. Brown M.E. : "Introduction to Thermal Analysis. Techniques and Applications", Chapman and Hall, Cambridge, 1938.
235. Henrici Olive O. si Olive S.: "Coordination and Catalysis" Verlag Chemie, Weinheim, 1977.
236. Greenwood N.N. si Earnshaw A.: "Chemistry of the Elements", Pergamon Press, Oxford, 1984.
237. Lee J.D. : "A New Concise Inorganic Chemistry", 3rd. Ed., Van Nostrand Reinhold, Wokingham, 1977.
238. Avilov V.A., Vorod'ko Yu.G., Panov V.B., Khidoloi M.L. si Cherkii P.S., *Kinet. Katal.*, **9**, 1968, p.582.
239. Plimov O.N., Bromenko O.N., Ovharenko A.G., Khidoloi M.L. si Cherkii P.S., *Bull. Acad. Sci. SSSR, Div. Chem.*, 1969, p.70.
240. Plimov O.N., Khidoloi M.L., si Cherkii P.S., *Primenenie Oksidov*, *J. Gen. Chem. USSR*, **34**, 1961, p.11.
241. Bevs'kiy A.S., Grigor'ev V.A., si M.S. si Tsedikov V.V., *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, **3**, 1973, p.696.
242. Avilov V.A., Khidoloi M.L., Plimov O.N., Ovharenko A.G. si Cherkii P.S., *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **3755**, 1973.
243. Kurimura Y., Tsuchida F. si Kaneko M., *J. Polym. Sci., A-1*, **9**, 1971, p.3511.
244. Kurimura Y., Yamada K., Tsuchida F. si Kaneko M., *J. Polym. Sci., A-1*, **9**, 1971, p.3521.
245. Kurimura Y., Sekino I., Tsuchida F. si Karino Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 1974, p.1823.
246. Akelah A. si Sherrington D.C., *Chem. Rev.*, **81**(6), 1981, p.557.
247. Tomoi M., "Papers on Polymer Science, Reagents, Catalysts and Adsorbents, 1967", Yokohama National University, Yokohama.
248. Overberger C.G. si Salamone J.C., *Anal. Chem. Res.*, **2**, 1969, p.217.
249. Overberger C.G. si Dixon K.W. in "Reactions on Polymers", Moore J.A. (editor), Int. Publ. Co., Boston, 1973, p.1.
250. Overberger C.G. si Mitra S., *Pure Appl. Chem.*, **51**, 1979, p.1391.
251. Letsinger R.L. si Klaus I., *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 1965, p.3380.

252. Kunitake T., Shimada F. si Aso C., *Makromol.Chem.*, **126**, 1969, p.276.
253. Yoshikawa S. si Kim O.S., *Bull.Soc. Chim. Jpn.*, **39**, 1966, p.1729.
254. Morawetz H. si Vogel B., *J.Amer.Chem. Soc.*, **91**, 1969, p.863.
255. Overberger C.G., Morimoto M., Cho I. si Salamone J.C., *J.Amer.Chem.Soc.*, **93**, 1971, p.3228.
256. Molyneux P. si Frank H.P., *J.Amer. Chem. Soc.*, **83**, 1961, p.3169 si p.3175.
257. Overberger C.G., Pierre T.St., Vorschheimer N. si Yaroslavsky S., *J.Amer.Chem.Soc.*, **85**, 1963, p.3513.
258. Overberger C.G., Salamone J.C. si Yaroslavsky S., *Pure Appl.Chem.*, **15**, 1967, p.453.
259. Kunitake T. si Okahata Y., *Bioorg.Chem.*, **4**, 1975, p.136.
260. Kunitake T. si Okahata Y., *J.Amer.Chem. Soc.*, **93**, 1971, p.773.
261. Kunitake T. si Okahata Y., *Macromolecules*, **9**, 1976, p.15.
262. Kunitake T. si Okahata Y., *Adv. Polym.Sci.*, **20**, 1976, p.217.
263. Bains S.L. si Gold V., *J.Chem. Soc.*, 1953, p.1495.
264. Gold V. si Jefferson E.G., *J.Chem.Soc.*, 1953, p.1468 si p.1409.
265. Gold V. si Jefferson E.G., *J.Chem.Soc.*, 1953, p.1416.
266. Butler P.E. si Gold V., *J.Chem. Soc.*, 1951, p.4762.
267. Becht R.W. si Jenks W.P., *J.Amer.Chem. Soc.*, **82**, 1960, p.5442.
268. Keshland D.B.Jr., *J.Amer. Chem.Soc.*, **74**, 1952, p.2266.
269. Bender M.L. si Turnquist B.W., *J.Amer. Chem.Soc.*, **79**, 1957, p.1656.
270. Bruice T.C. si Lupinski R., *J.Amer.Chem. Soc.*, **83**, 1961, p.2368.
271. Jenks W.P. si Carriulo J., *J.Amer.Chem. Soc.*, **82**, 1960, p.1775.
272. Stadtman E.R. si White F.H., *J.Amer. Chem.Soc.*, **75**, 1953, p.2022.
273. Wieland T. si Schneider O., *Ann.*, **580**, 1953, p.159.
274. Bender M.L. si Turnquist B.W., *J.Amer. Chem.Soc.*, **79**, 1957, p.1652.
275. Bruice T.C. si Schmir G.L., *J.Amer.Chem. Soc.*, **79**, 1957, p.1663.
276. Bruice T.C. si Schmir G.L., *J.Amer.Chem. Soc.*, **80**, 1958, p.148.
277. Overberger C.G. si Morimoto M., *J.Amer. Chem.Soc.*, **93**, 1971, p.3222.
278. Bender M.L., *Chem. Rev.*, **52**, 1952, p.1.
279. Bergman P., *Rev. Roum. Chim.*, **6**, 1958, p.493.
280. Rylas' er P.N. si Tarbell D.E., *J.Amer. Chem.Soc.*, **74**, 1952, p.3921.
281. Glatt H.H., "Teza de doctorat", Institutul Politehnic "Traian Vuia" Timsoara, 1981.
282. Glatt H.H., Barry M.F., C.Csunderik, Bacaloglu R., Medeleanu M. si Leuter M., *Rev.Roum.Chim.*, **30**, 1985, p.127.
283. Glatt H.H., Barry M.F., C.Csunderik, Bacaloglu R., Botocoa M., Savu-Botocoa E. si Fechet D., *Rev.Roum.Chim.*, **31**, 1986, p.273.
284. Moore J.W. si Pearson R.G., "Kinetics and Mechanism", Ed. III-a, John Wiley, New-York, 1981.
285. Wilkinson F., "Elemental Kinetics and Reaction Mechanisms", van Nostrand Reinhold Co., New-York, 1981.
286. Bamford C.H. si Tipper C.E.H., "Organic Chemical Kinetics", Elsevier Publ. Co., Amsterdam, 1972.
287. Davidescu C. si Valceanu R., *Rev.Chim.*, **38**(17), 1988, p.1030.
288. Davidescu C., Glatt H.H. si Vale "Cinetica hidrolizei esterilor activati in oxigena, in prezenta unor catalizatori in filtr", Sesiunea de Comunicari Stiintifice a Combinatului Chimic "Rin.Valcecu, IJ. N.111-a, Caimanesti, 15-17.10.1987.
289. Davidescu C., Valceanu R. si Tribuzaru P., "Cinetica hidrolizei PNPA in prezenta unor catalizatori heterociclici", Conferinta de Chimie si Inginerie Chimica, Bucuresti, 22-24.10.1987.
290. Davidescu C., Valceanu R. si Tribuzaru P., "Cinetica hidrolizei esterilor activati in prezenta unor catalizatori nucleofili", Al III-lea Congres National de Chimie, Bucuresti, 21-24.07.1988.
291. Preston P.M., "Benzimidazoles", John Wiley, New York, 1981, p.187.

292. Katritzky A.R., "Physical Methods in Heterocyclic Chemistry", Academic Press, New York, 1963, p.239.
293. Collman J.P. si Reed C.A., J.Amer.Chem.Soc., **95**, 1973, p.2048.
294. *- , "Advances in Linear Free Relationships", Chapman N.B. si Skuter J., (Editori), Plenum Press, London, 1972.
295. Wells P.R., "Linear Free Energy Relationships", Academic Press, London, 1968.
296. Davidescu C.F., Vălcceanu R. si Heister L., Rev.Roum.Chim., in press.
297. Starks C.M., J.Amer.Chem. Soc., **93**, 1971, p.195.
298. Dehmlov E.V., Angew.Chem. Intern.Ed., **16**, 1977, p.493.
299. Starks C.M. si Liotta C., "Phase Transfer Catalysis. Principles and Techniques", Academic Press, New York, 1978.
300. Regen S.L., J.Amer.Chem.Soc., **97**, 1975, p.5956.
301. Brown J.M. si Jenkins J.A., Chem.Comm., 1976, p.458.
302. Cinquini M., Colonna S., Montanari F. si Tundo F., Chem.Comm., 1976, p.392.
303. Regen S.L., J.Amer.Chem.Soc., **98**, 1976, p.6270.
304. Tomoi M., Abe O., Ikeda M., Kibara K. si Kakiuchi H., Tetrahedron Lett., 1978, p.3031.
305. Regen S.L., J.Org.Chem., **42**, 1977, p.875.
306. Regen S.L. si: "Catalysis in Organic Synthesis" (Smith G.V. Ed.), Academic Press, New York, 1977, p.119.
307. Chiellini E. si Solaro R., Chem.Comm., 1977, p.231.
308. Chiellini E., Solaro R. si D'Antone S., Makromol.Chem., **178**, 1977, p.3165.
309. Khomcili-Zadeh H., Dou H.J.M si Metzger J., J.Org.Chem., **43**, 1978, p.156.
310. Colonna S., Fornasier R. si Pfeiffer U., J.Chem.Soc., Perkin I, 1978, p.8.
311. Tomoi M. si Ford W.T., J. Amer. Chem., **103**, 1981, p.3821.
312. Tomoi M. si Ford W.T., J. Amer. Chem., **103**, 1981, p.3823.
313. Ford W.T. si Tomoi M., Adv. Polym. Sci., **55**, 1984, p.49.
314. Smith N.L. si Amundson N.R., Ind.Eng.Chem., **43**, 1951, p.2156.
315. Veith W.R., Chem.Eng.Sci., **28**, 1973, p.1013.
316. Korus R. si O'Driscoll K.F., Can.J.Chem. Eng., **52**, 1974, p.775.
317. Kunin R., Meitzner E. si Bertalack N., J.Amer.Chem.Soc., **84**, 1962, p.395.
318. Millar J.T., Smith D.G., Man W.H. si Kressman T.R.E., J.Chem.Soc., 1963, p.218.
319. Seidl J., Malinsky J., Dusek K. si Heitz W., Adv.Polym.Sci., **5**, 1967, p.113.
320. Tomoi M., Ogiwara E., Hasekawa Y. si Kakiuchi H., J.Polym.Sci., Polym.Chem.Ed., **20**, 1982, p.3015.
321. Ford W.T., Lee J. si Tomoi M., Makromolecules, **15**, 1982, p.1246.
322. Ramachandran P.A. si Chaudhary D.V.: "Three-Phase Catalytic Reactors", Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1983.
323. Davidescu C., Vlădea R., Ruznic L. si Simandan T.: "Polymer-Grafted Phase Transfer Catalysts. Kinetic Model for a Nucleophilic Substitution", submitted to Makromol.Chem.