











# Funcționalizarea copolimerilor S-DVB clorometilați cu 2-amino-piridină

CORNELIU-MIRCEA DAVIDESCU<sup>1</sup>, ADRIANA POPA<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> Universitatea Politehnică Timișoara, Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului, Catedra de Chimie-Fizică, B-dul. V. Pârvan, Nr. 6, 300223, Timișoara, România

<sup>2</sup> Institutul de Chimie Timișoara, Academia Română, B-dul. Mihai Viteazul, Nr. 24, 300223-Timișoara, România

*Synthesis of pyridine groups grafted on copolymers is described. The method is applied, extended and optimised for gel-type styrene-divinylbenzene copolymers (S-DVB) with 5% and 7% degree of crosslinking.*

*Keywords: 2-amino-pyridine pendant groups, styrene-divinylbenzene copolymers*

De la introducerea sintezei în fază solidă a peptidelor de către Merrifield în 1963 [1], o preocupare de prim ordin în chimia polimerilor a devenit investigarea reactivității compușilor macromoleculari de sinteză în contextul utilizării lor ca și catalizatori [2,3], schimbători de ioni [4-6], agenți antibacterieni [7,8] respectiv reactanți polimerici [9,10].

Heterogenizarea catalizatorilor omogeni prin grefare pe suporturi catalitice polimere constituie în ultimii ani un domeniu de cercetare aflat în continuă evoluție și aprofundare. Pe această cale se obțin catalizatori "în fază hibridă", care îmbină avantajele catalizatorilor omogeni de tipul complexelor metalelor tranzitionale (activitate catalitică, selectivitate și/sau specificitate foarte ridicată în condițiile de operare blânde), cu cele ale catalizatorilor heterogeni.

În lucrare s-au prezentat tipuri de liganzi macromoleculari obținuți prin reacții polimer-analoge de funcționalizare a copolimerilor stiren-divinilbenzen cu grupări pendante de tip 2-amino-piridină. 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.

## Partea experimentală

### Reactivi

2-amino-piridină (Fluka, purum), copolimeri stiren-divinilbenzen clorometilați (Combinatul Chimic Victoria, cu caracteristicile prezentate în tabelul 1), alcool etilic (Reactivul p.a.), clorură de metilen (Reactivul, p.a.), eter etilic (Reactivul, p.a.).

### Obținerea copolimerilor S-DVB funcționalizați cu grupări 2-amino-piridină

Într-un balon de 250 mL, cu 3 gâturi, prevăzut cu condensator de reflux, agitator mecanic și termometru s-au adăugat 5 g copolimer stiren-divinilbenzen clorometilat (conținând 21,57; 23,47; 11,42 și respectiv 13,60 mmoli de clor) și un exces de piridină (raport molar amino / clor

Tabelul 1  
CARACTERISTICILE COPOLIMERILOR SURSĂ

Caracteristica <sup>a</sup>	Copolimerul clorometilat			
	S-5%DVB	S-5%DVB	S-7%DVB	S-7%DVB
Cod copolimer	I A	I B	IC	I D
%Cl inițial	15,30	16,64	8,10	9,65
r	0,05	0,05	0,07	0,07
x	0,5745	0,5396	0,2718	0,3317
G <sub>F</sub> CH <sub>2</sub> Cl (mmoli CH <sub>2</sub> Cl/g)	4,315	4,693	2,284	2,721
Suprafața specifică (m <sup>2</sup> /g)	19,09	22,43	40,45	24,36
Volumul porilor (cm <sup>3</sup> /g)	0,1633	0,2636	0,3444	0,1950
Distribuția porilor %				
0 - 15 Å	4,61	5,62	4,43	3,15
15-50 Å	3,28	1,92	3,79	1,50
50-100 Å	5,37	29,73	11,24	8,18
100-200 Å	14,86	23,56	21,13	20,06
200-300 Å	15,11	14,75	12,84	15,61
> 300 Å	56,77	24,72	46,57	51,50

<sup>a</sup> r - fracțiunea de unități de divinilbenzen;

x - fracțiunea de unități stirenice funcționalizată cu gruparea -CH<sub>2</sub>Cl inițială;

G<sub>F</sub> CH<sub>2</sub>Cl - gradul de funcționalizare cu grupări CH<sub>2</sub>Cl.

\* email: [apopa\\_ro@yahoo.com](mailto:apopa_ro@yahoo.com)



$M_{SF} \cdot CH_2Cl$  - masa moleculară a unității repetitive de tip stiren funcționalizat cu grupări  $CH_2Cl$ ;

$M_{SF} \cdot CH_2-NHR$  - masa moleculară a unității repetitive de tip stiren funcționalizat cu grupări de tip 2-amino-piridină

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

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

$A_{Cl}$  - masa atomică a clorului

$G_F$  - gradul de funcționalizare, mmoli grupare funcțională / gram de copolimer

$\eta_F$  - randamentul de funcționalizare

$F_f$  - grupări pendante 2-amino-piridină

$F_-$  - grupări pendante  $-CH_2Cl$

Din procentul rezidual de clor din polymerul funcționalizat :

$$\%Cl_f = \frac{(x-y) \cdot A_{Cl}}{M_{mf}} \cdot 100 \quad (1)$$

$$\text{unde: } M_{mf} = M_{mi} + y(M_{SFf} - M_{SFi}) \quad (2)$$

$$M_{mi} = r \cdot M_{DVB} + x \cdot M_{SFCH_2Cl} + (1-r-x) \cdot M_S \quad (3)$$

rezultă fracțiunea de unități stirenice funcționalizate cu grupări de tip  $-CH_2-NH-R$ :

$$y = \frac{100 \cdot x \cdot A_{Cl} - \%Cl_f \cdot M_{mi}}{100 \cdot A_{Cl} + \%Cl_f \cdot (M_{SFCH_2-NH-R} - M_{SFCH_2Cl})} \quad (4)$$

S-au putut astfel calcula gradele de funcționalizare și randamentele reacțiilor polymer-analoage cu ajutorul relațiilor:

$$\eta_F = \frac{y}{x} \cdot 100 \quad (\% \text{ molare}) \quad (5)$$

$$G_{F-CH_2-NH-R} = \frac{y}{M_{mf}} \quad (\text{moli grupări } F_f / \text{ gram copolimer}) \quad (6)$$

Cerința principală care este impusă la utilizarea copolimerilor stiren-divinilbenzen clorometilați constă în existența unei structuri poroase aptă să permită o difuzie adecvată a reactivilor la centrele active din structura polymerului, fenomen care depinde de gradul de gonflare al copolimerului în mediu de reacție (etanol) care controlează mărimea efectivă a porilor și volumul acestora. Datele prezentate în tabelul 1 se referă la proprietățile texturale ale copolimerilor clorometilați de tip „gel” în stare uscată. Suprafețele specifice ale copolimerilor stiren-divinilbenzen sunt moderate, în general sub 25 m<sup>2</sup>/g de

copolimer, cu excepția copolimerului C, cu suprafața specifică de 40 m<sup>2</sup>/gram.

Volumul total al porilor este în general redus, fiind cuprins între 0,16 și 0,35 cm<sup>3</sup>/gram de copolimer, și indică o structură mediu afânată. În cazul copolimerului C, datorită gradului ceva mai înalt de reticulare (7% divinilbenzen), se obține un sistem cu porozitate mult mai ridicată și textură foarte afânată pentru o rășină de tip „gel”, caracteristici reflectate de repartiția procentuală a porilor deplasată spre limita porilor tranzitionali respectiv de valorile ridicate ale volumului porilor și suprafeței specifice.

Rezultatele obținute în funcționalizarea cu amino piridină a copolimerilor S-DVB clorometilați sunt prezentate în tabelul 3.

Datele prezentate indica faptul că prin procedeul propus se pot obține liganzi macromoleculari funcționalizați cu grupări pendante de tip 2-amino-piridină.

Pentru același tip de agent de funcționalizare, randamentele de modificare chimică sunt controlate și de natura și proprietățile texturale și porozimetrice ale copolimerilor sursă. Se constată că randamentele sunt mai mari în cazul materialelor suport mai poroase, cu maxime de probabilitate a distribuției porilor situate în domeniul macroporilor și porilor tranzitionali (tabelul 3, fig. 1), în condițiile utilizării aceluiași mediu de reacție.

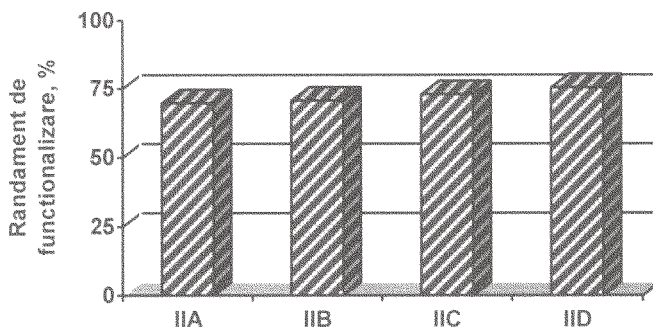


Fig. 1. Randamentele de funcționalizare cu grupări de tip 2-amino-piridină pe copolimerii de tip stiren-divinilbenzen

La copolimerii cu grad de clorometilare mai avansat, crește probabilitatea localizării grupărilor clorometil și în porii de dimensiuni mai mici, ceea ce mărește probabilitatea unor restricții de ordin steric, conformațional și difuziv.

Prin metodele propuse au fost obținute suporturi polimerice cu grade de funcționalizare cuprinse între 1,5 și 2,8 mmoli de grupări funcționale/gram de copolimer, asigurând o concentrație suficientă de centre de ancorare pe unitatea de masa de suport.

**Tabelul 3**  
CARACTERIZAREA LIGANZILOR POLIMERI FUNCȚIONALIZAȚI CU 2-AMINO-PIRIDINĂ

Cod copolimer funcționalizat	%Cl <sub>f</sub>	y	η <sub>F</sub> (% molar)	G <sub>F</sub> mmoli -NHR / gram copolimer
II A	4,42	0,400	69,63	2,76
II B	4,08	0,381	70,60	2,67
II C	2,08	0,198	72,84	1,58
II D	2,22	0,250	75,36	1,93



## Concluzii

Copolimerii stiren-divinilbenzen de tip „gel” funcționalizați cu grupări 2-amino-piridină se obțin prin procedee simple și eficiente.

Apreciem că produsele obținute pot fi aplicate cu succes în special în sinteza organică fină.

## Bibliografie

- 1.MERRIFIELD, J.R.B., J. Am.Chem.Soc., **85**, 1963, p. 2149.
- 2.PĂRVULESCU, V., POPA, A., DAVIDESCU, C.M., VÂLCEANU, R., VASS, M., LUCA, C., Reactive and Functional Polymers, **33**, 1997, p. 329.
- 3.POPA, A., PĂRVULESCU, V., ILIESCU, S., ILIA, G., DEHELEAN, G., CHINESE J. of Reactive Polymers, **10**, nr. 2, 2001, p. 102.
- 4.ALEXANDRATOS, S.D., BATES, M.E., Macromolecules, 21, 1988, p. 2905
- 5.ALEXANDRATOS, S.D., QUILLEN, D.R., BATES, M.E., Macromolecules, **20**, 1987, p. 1191
- 6.WARTH, L.M., COOPER, R.S., FRITZ, J.S., Chromatography, 479, 1989, p. 401
- 7.POPA, A., DAVIDESCU, C.M., TRIF, R., ILIA, G., ILIESCU, S., DEHELEAN, G., Reactive and Functional Polymers, **55**, 2003, p. 151
- 8.POPA, A., DAVIDESCU, C.M., ILIESCU, S., ILIA, G., DEHELEAN, G., MACARIE, L., TRIF, R., Chinese J. of Reactive Polymers, **9**, nr. 2, 2000, p. 118.
- 9.DAVIDESCU, C.M., POPA, A., Mat. Plast., **38**, nr. 2, 2001, p.83
- 10.POPA, A., ILIA, G., DAVIDESCU, C.M., ILIESCU, S., MACARIE, L., MARANESCU, B., Mat. Plast., **43**, nr. 1, 2006, p. 62
- 11.SCHÖNIGER, W., Mikrochimica Acta, 1959, p.670

Intrat în redacție: 5.06.2007











