



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00426

(22) Data de depozit: 19/07/2022

(41) Data publicării cererii:  
29/11/2022 BOPI nr. 11/2022

(71) Solicitant:

- JIANU IONEL-CĂLIN, CALEA ȘAGULUI NR. 21, SC. A, AP. 20, TIMIȘOARA, TM, RO;
- JIANU ADELINA-MARIA, CALEA ȘAGULUI NR. 21, SC. A, AP. 20, TIMIȘOARA, TM, RO;
- RADULESCU MATILDA, BD.LIVIU REBREANU NR.2/1, SC.B, AP.13, TIMIȘOARA, TM, RO;
- MIU CĂTĂLIN- ADRIAN, STR.ARH.VICTOR VLAD BL.34, SC.A, ET.1, AP.3, TIMIȘOARA, TM, RO;
- RUSU LAURA-CRISTINA, STR.NICOLAE IORGA, NR.4, ET.2, AP.9, TIMIȘOARA, TM, RO;
- ARDELEAN LAVINIA COSMINA, STR. CORIOLAN BREDICEANU, NR.25, TIMIȘOARA, TM, RO;
- FOLESCU ROXANA, SAȚ COMLOȘU MARE NR. 122, COMUNA COMLOȘU MARE, TM, RO;
- STREIAN CAIUS-GLAD, STR.COL.ION ENESCU, NR.5, TIMIȘOARA, TM, RO;
- MANTA MIHAELA-DANIELA, STR. STUPARILOR NR.51, BL.A92, ET.1, AP.4, TIMIȘOARA, TM, RO;
- VELIMIROVICI MILAN-DANIEL, STR.SUCEAVA NR.19, TIMIȘOARA, TM, RO;
- BERCEANU-VADUVA BIANCA-MANUELA, STR.JOHANN SEBASTIAN BACH NR.20, TIMIȘOARA, TM, RO;
- TIGMEANU CODRUTA- VICTORIA, CAL.MARTIRILOR 1989 NR.37/A, ET.3, AP.13, TIMIȘOARA, TM, RO;
- STANA LOREDANA, STR. FRUCTELOR, NR.6, SC.A, ET.1, AP.5, TIMIȘOARA, TM, RO;
- MANTA BOGDAN-ADRIAN, STR.ZORILOR NR.6, GHIRODA, TM, RO;
- MAGHIARI ANCA-LAURA, STR. IASPIC NR.6, TIMIȘOARA, TM, RO;

• BUCUR ADINA- IOANA, STR.SILISTRA NR.5, BL.225, ET.3, AP.8, TIMIȘOARA, TM, RO

(72) Inventatori:

- JIANU IONEL-CĂLIN, CALEA ȘAGULUI NR. 21, SC. A, AP. 20, TIMIȘOARA, TM, RO;
- JIANU ADELINA-MARIA, CALEA ȘAGULUI NR. 21, SC. A, AP. 20, TIMIȘOARA, TM, RO;
- RADULESCU MATILDA, BD.LIVIU REBREANU NR.2/1, SC.B, AP.13, TIMIȘOARA, TM, RO;
- MIU CĂTĂLIN-ADRIAN, STR.ARH.VICTOR VLAD BL.34, SC.A, ET.1, AP.3, TIMIȘOARA, TM, RO;
- RUSU LAURA-CRISTINA, STR.NICOLAE IORGA, NR.4, ET.2, AP.9, TIMIȘOARA, TM, RO;
- ARDELEAN LAVINIA COSMINA, STR.CORIOLAN BREDICEANU, NR.25, TIMIȘOARA, TM, RO;
- FOLESCU ROXANA, SAȚ COMLOȘU MARE NR. 122, COMUNA COMLOȘU MARE, TM, RO;
- STREIAN CAIUS-GLAD, STR.COL.ION ENESCU, NR.5, TIMIȘOARA, TM, RO;
- MANTA MIHAELA- DANIELA, STR.STUPARILOR NR.51, BL.A92, ET.1, AP.4, TIMIȘOARA, TM, RO;
- VELIMIROVICI MILAN- DANIEL, STR.SUCEAVA NR.19, TIMIȘOARA, TM, RO;
- BERCEANU-VADUVA BIANCA-MANUELA, STR.JOHANN SEBASTIAN BACH NR.20, TIMIȘOARA, TM, RO;
- TIGMEANU CODRUTA-VICTORIA, CAL.MARTIRILOR 1989 NR.37/A, ET.3, AP.13, TIMIȘOARA, TM, RO;
- STANA LOREDANA, STR.FRUCTELOR, NR.6, SC.A, ET.1, AP.5, TIMIȘOARA, TM, RO;
- MANTA BOGDAN-ADRIAN, STR.ZORILOR NR.6, GHIRODA, TM, RO;
- MAGHIARI ANCA-LAURA, STR.IASPIC NR.6, TIMIȘOARA, TM, RO;
- BUCUR ADINA-IOANA, STR.SILISTRA NR.5, BL.225, ET.3, AP.8, TIMIȘOARA, TM, RO

## (54) STRUCTURI NEIONICE COPOLIMERE-AMFOTERE SUPERFICIALACTIVE, SINTEZA, CARACTERIZARE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la derivați sulfonați alcalini și de etanolamoni (mono-, di-, tri-) de N-alchil R-2-[β-(p)- nonilfenilhomopolietilenoxi-heteropolipropilenoxi-etil]clorură de lutidiniu (4,6-dimetilpiridiniu), neionici amfoteri, având caracteristici coloidale. Derivații, conform invenției sunt reprezentați de formula structurală I, în care p

simbolizează izomerul para, n=3-18, m=3-18, R este un radical hidrocarbonat, selectat dintre CH<sub>3</sub> și C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>, M este un cation alcalin și/sau de etanolamoni.

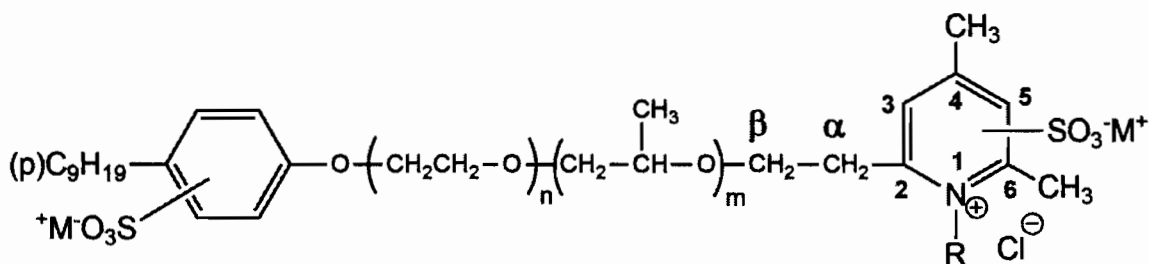
Revendicări: 7

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



**STRUCTURI NEIONICE COPOLIMERE-AMFOTERE SUPERFICIALACTIVE. SINTEZĂ,  
CARACTERIZARE**

Prezenta cerere de brevet invenție (CBI) descrie un procedeu de obținere a unei noi serii omologe de structuri superficialactive neionice-amfotere din categoria sulfonaților alcalini și de etanolamoniu (mono-, di-, tri-) ai N-alkil R (CH<sub>3</sub>/C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)-2-[β-(p)-nonilfenilhomopolietilenoxi (n=3-18) heteropolipropilenoxi (m=3-18)-etil] clorurii de lutidiniu (4,6-dimetilpiridiniu) cu formula generală:



în care p simbolizează izomerul para, n reprezintă gradul omogen de oligomerizare al oxidului de etenă în catena polioxietilenică cu valoare strict determinată, m reprezintă gradul heterogen de oligomerizare al oxidului de propenă în catena polioxipropilenică cu distribuție statistică (polidispersă) (3,6,9,12,18), R reprezintă un radical hidrocarbonat alifatic, liniar, saturat, CH<sub>3</sub>/C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>, iar M<sup>+</sup> un cation alcalin și/sau de etanolamoniu (mono-, di-, tri-).

**1. Domeniile cu potențială aplicare a invenției.** Structurile superficialactive amfotere în general s-au impus treptat prin caracteristicile coloidale specifice încă din a doua jumătate a secolului trecut în procesarea alimentară, cosmetică, farmaceutică, post procesarea textilă sau "preparative organic chemistry". Cumularea sinergică în ansambluri moleculare neionice-amfotere de dată mai recentă a condus la actuala generație "de nișă" nesemnalată în literatura domeniului. Prezența catenelor bloc polimere polioxietilenice omogene/polioxipropilenice heterogene asigură structuri neionice mixte largi posibilități de modificare dirijată a balanței hidrofil/hidrofobe atât prin caracterul omogen cât și prin cel heterogen (polidispers). Vinilpiridinele cu izomerii lor de poziție 1,2,3,4 ca atare sau dimetilați (lutidinele) s-au consacrat în diverse aplicații industriale: monomeri în sinteza homo- și copolimerilor fiind termoplastici, insolubili în apă și alți solvenți (agenți de dispersie), electrotehnice (polielectroliți) produse fitofarmaceutice (fungicide, insecticide, bactericide) textile (antistatizanți) procesarea cauciucului natural și/sau sintetic (copolimer cu caracteristici elastomere, latexuri pentru imprimarea cardului), pielărie (adezivi), fotografice (adezivi, emulsionanți), materiale de construcții (lianți). Prin hidrogenare formează piperidine substituie (medicamente, acceleratori de vulcanizare), prin oxidare și/sau dimerizare oxidativă (reactivi analitici, ierbicide) prin hidroclorurare cu stearylamidă și aldehydă formică

*Ben* *sub* *ofy* *lin* *span*  
*Ma* *Pa* *CH* *Ut* *AF* *T*

(agent de hidrofobizare textilă) cu clorură de tionil (substanță de contrast Röntgen) cuaternarizare – clorură de lauril piridiniu (aditiv băi de filare, antistatizare/avivare textilă, inhibitor de decapare, fungicid), clorură de tetradecil piridiniu (agent de spălare, bacteriostatic pentru ambalaje în industria băuturilor) clorură de cetilpiridiniu (dezinfecant tegumente, mucoase), alchilare cu clorură de benzil (medicamente psihoterapeutice, antischizofrenice, antihistaminice, antidepresive, energizante, etc.), aminare cu amidură de sodiu (sedative, antihistaminice, antiseptic urinar, anestezic local). România dispune de posibilități și competențe reale de dezvoltare și diversificare a producției de baze piridinice dacă revigorează adecvat cocschimia și petrochimia.

**2. Stadiul cunoașterii (stadiul tehnicii).** De peste două secole cărbunii și țițeiul (zăcămintele fosile) au reprezentat baza energetică a primei revoluții industriale și a dezvoltării tehnologice, iar de peste un secol sursele de materii prime pentru procesarea petrochimică, ulterior și carbochimică. Frațiunile petrochimice și carbochimice grele, amestecuri complexe de peste 10000 compuși chimici (mulți heterociclici) din care puțin peste 400 au fost izolați și/sau valorificați individual, asociate și/sau ca atare folosite constituie încă un potențial incomplet valorificat de materii prime de substituție. Randamentele de valorificare studiate ale gudroanelor raportate la cărbune pirogenat (cu pondere de 3-4%) conduc prin chimizare integrată la compuși sau amestecuri de produse cu valoare de piață de 100-750 ori mai mare decât materia primă cocsificată. Frațiunile carbochimice volatile ale cocsificării prin condensare conduc la două mari grupe de subproduse: gaze de cocserie (baze piridinice, antracen brut, carbazol, naftalină, etc.) și gudron (naftalină, gudron bazic piridinic cu  $\alpha, \beta, \gamma$ -picoline, 2,6-lutidină, chinolină, etc.). În consecință indiferent de sursa de proveniență petrochimică sau carbochimică, recuperarea tehnologică integrată și integrală cât mai completă rămâne o necesitate de necontestat în evoluția tehnologică a viitorului.

**3. Problema tehnică propusă spre soluționare** poate fi formulată prin următoarele obiective majore: a) diversificarea sortimentului de coloizi de asociație neionici-ionici cu structuri neionice copolimere mixte homopolioxietilenice ( $n=3-18$ )/heteropolioxipropilenice ( $m=3-18$ ) amfotere; b) diversificarea gamei monomerilor vinilici heterociclici (piridinici) activați prin efecte electronice atrăgătoare de electroni participante la adiții nucleofile cu gruparea hidroxil; c) valorificarea integrată a noi subproduse de procesare carbochimică și/sau petrochimică (2-vinil-4,6-lutidină, nonilfenol, oxid de propenă, etc.) nominalizate de legislația europeană (directiva 2003/53/CE) ca potențiali "vectori de toxicitate".

**4. Metodologia de soluționare a obiectivelor propuse** include succesiv următoarele etape majore: a) caracterizarea chimică și/sau fizico-chimică a reactanților și intermediarilor "cheie" ai schemei de operare: nonilfenol, polietilenglicoli omogeni ( $n=6,9,12,18$ ) polipropilenglicoli heterogeni ( $m=6,9,12,18$ ), 2-vinil-4,6-dimetil-lutidină; b) sinteza, purificarea și caracterizarea catalizatorilor de transfer de fază, clorură de N-metil-N-benzil-N-etil-N- $\beta$ (p)octilfenil polietilenoxi ( $n=12$ ) etilamoniu omogen și clorură de N-metil-N-benzil-N-etil-N- $\beta$ (p)octilfenil polietilenoxi ( $n=3$ ) etilamoniu omogenă (Jianu. C. ș.a. RO132484 B1); c) structurarea "pas cu pas" a catenelor polioxietilenice omogene ( $n=3-18$ ) prin sinteză Williamson adaptată în condițiile catalizei de transfer interfazic; e) grefarea succesivă în condițiile catalizei de transfer interfazic a catenelor polioxietilenice omogene ( $n=3-18$ ) la (p)-nonilfenol purificat de izomeri

de poziție; f) grefarea succesivă în condițiile catalizei de transfer interfazic a catenelor polioxipropilenice heterogene (m=3-18) la (p)-nonilfenolul polietoxilat omogen (n=3-18); g) adiția nucleofilă a (p) nonilfenolului polietoxilat omogen (n=3-18) și polipropoxilat heterogen (m=3-18) la 2-vinil-4,6-lutidină; h) obținerea  $\beta$ -[(p)-nonilfenol homopolietilenoxi (n=3-18) heteropolipropilenoxi (m=3-18)]-2-etil-4,6-lutidinelor-N-cuaternare; i) sulfonarea  $\beta$ -[(p)-nonilfenol homopolietilenoxi (n=3-18) heteropolipropilenoxi (m=3-18)]-2-etil-4,6-lutidinelor-N-cuaternare; j) salefiera acizilor  $\beta$ -[(p)-nonilfenol homopolietilenoxi (n=3-18) heteropolipropilenoxi (m=3-18)]-2-etil-4,6-lutidinelor-N-cuaternare sulfonice cu cationi alcalini și/sau etanolamoniu (mono-, di, tri-).

**5. Principalele avantaje și elemente de noutate ale CBI:** a) obține în premieră coloizi de asociație neionici (copolimeri micști) amfoteri prin adiția nucleofilă în cataliză bazică a alcoolilor (p) nonilfenil homopolietoxilați (n=3-18) heteropolipropoxilați (m=3-18) la 2-vinil-4,6-lutidină, structură ulterior derivatizată prin alchilare și sulfonare; b) valorifică integrat 2-vinil-4,6-lutidina "potențial vector de toxicitate" (directiva 2003/53/CE); c) accesează o schemă de reacții clasice extinse, adaptate și/sau optimizate prin randamente, parametrii de operare și noi catalizatori de transfer interfazic.

Formal structurile hibrid neionice-amfotere propuse spre brevetare în prezenta CBI se pot asimila compușilor monoamino (lutidiniu) disulfonici (reprezintă un element de noutate) comparativ cu structurile asemănătoare monoamino (piridină) monosulfonice. Comportamentul fizico-chimic și coloidal diferă reciproc prin modificarea dirijată a pH-ului pe întreaga scară; un alt element de noutate este reprezentat de faptul că în structurile propuse spre brevetare ponderea fragmentelor hidrofobe nepolare respectiv și a celor hidrophile polare este net superioară altor structuri similare (ISO TR 896:1995; ISO 2131:1995). Hidrofilia noilor compuși neionici-amfoteri oferă posibilități de modificare controlată a balanței hidrofil/hidrofobe (HLB) mult mai extinse prin caracterul omogen al gradului de oligomerizare al catenelor homopolioxietilenice (n=3,6,9,12,18) ca atare, dar și prin cumulara sinergică cu caracterul heterogen al catenelor heteropolioxipropilenice (m=3-18). Asocierea celor două fragmente polieterice hidrophile permite și nominalizarea structurală precisă a coloizilor de asociație macromoleculari propuși spre brevetare pe întreaga plajă HLB și a competențelor coloidale (solubilitate, dispersie, stabilitate ridicată la duritatea apelor tehnologice, etalare-udare, emoliere, tensiuni superficiale, concentrație critică micelare, spălare, antistatizare, etc.). "Rezistența" la duritatea extremă (peste 5° duritate germană) a apelor tehnologice reprezintă atât un avantaj cât și un element de noutate datorat pe de o parte solubilității ridicate a structurilor hibrid neionice-amfotere salefiate cu cationi de calciu și magneziu în conformațiile de tip "sandwich" (peste  $n \leq 5$ ;  $m \leq 4$ ) sau "cușcă" (cavități elicoidale pentru  $n \geq 9$ ;  $m \geq 10$ ) (Pedersen, J., 1976). Compușii neionici-amfoteri coloidali se pot constitui în noi principii active în seria generalizată a auxiliarilor tehnologici (agenți de igienizare) coloidali pentru industriile farmaceutice, alimentare, fitofarmaceutice, cosmetice, etc. Varietatea noilor perspective de accesare tehnologică este susținută și de frecvența implicare a lutidinelor ca atare și/sau derivatizate în materii prime de substituție din cauza competențelor lor coloidale confirmate în structuri adecvate. Prezenta propunere de brevetare stimulează de asemenea diversificarea și dezvoltarea de noi tehnologii petrochimice și/sau carbochimice

San  
Bu  
P  
U  
A  
S  
M

asociate sinergic cu valorificarea integrată a acestor coproduse. În acest sens CBI stimulează în premieră diversificarea accelerată în viitor prin identificarea de metodologii și soluții tehnice de structuri coloidale neionice-amfotere cu noi catene polieterice superioare omogene și/sau heterogene respectiv noi suporturi de cuaternarizare. Problema tehnică propusă în premieră de CBI este soluționată suplimentar prin asocierea compatibilă a fragmentelor hidrofili și hidrofobe cu parametrii de operare clasici optimizați și adaptați obiectivului final urmărit. Soluția tehnică aleasă în CBI reprezintă o alternativă sustenabilă de implicare a unor materii prime clasice (nonilfenol, oxid de etenă și/sau propenă, derivați piridinici, etc.) cu potențial tehnologic aplicativ larg ramificat nesemnlat în literatura de specialitate. Soluția tehnică adoptată în CBI diferă de alte procedee principal și prin protocoale de asociere noi, scheme de operații optimizate cu minim de produse secundare și catalizatori de transfer interfazic originali. Aceasta permite obținerea de noi auxiliari tehnologici dirijați cu consumuri specifice fundamentate științifice, eliminând dezavantajele tehnico-economice tradiționale (randamente limitate, puritate afectată de procese secundare paralele, concurente, etc.).

#### 7. Exemple de realizare a invenției:

1. **Purificarea p-nonilfenolului de izomeri de poziție.** Ca produs de procesare petrochimică (obținut prin alchilarea Friedel-Crafts a fenolului cu 1-nonenă) este un amestec de izomeri de poziție (majoritar para, urmat de orto- și urme de 2,4-; 2,6; 3,5-dinonilfenoli). Aceștia au fost izolați prin eluare cu sisteme binare și/sau ternare de solvenți cu polaritate dirijată pe coloană cromatografică preparativă deschisă umplută cu silicagel G. Puritatea izomerului para a fost confirmată prin analiză spectrală IR.
2. **Prepararea tripropilenglicolului monosodic.** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, refrigerent ascendent, atmosferă inertă controlată, se dizolvă precaut în cca. 70 mL solvent protic, 0,86 at. g sodiu, liber de oxizi și 0,86 moli tripropilenglicol, se încălzește la 40-45°C cca. 1,5 ore, după care solventul se îndepărtează prin distilare în vid. Conținutul în tripropilenglicol monosodic purificat prin cristalizări repetate sub atmosferă inertă, se determină prin titrare acid-bază în atmosferă similară. Randamentele față de tripropilenglicolul introdus sunt cuprinse în intervalul 90-95%. Procedând similar s-au obținut și alți polipropilenglicoli heterogeni monosodici (n=6,9,12,18).
3. **Prepararea hexapropilenglicolului heterogen în condițiile catalizei de transfer interfazic.** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent ascendent, atmosferă inertă controlată, se introduc 2 moli dipropilenglicolat monosodic, 0,0001 moli clorură de N-metil-N-benzil-N-etil-N-β-

Stănuș  
Ban  
Căpățâni  
Bărbulescu  
Utră  
Rădu

(p)octilfenil polietilenoxi ( $n=12$ ) etilamoniu omogenă, apoi precaut 1,1 moli 1,8-diclor-3,6-dioxo-2,5,8-trimetil-octan (diclördipropilenglicol) și se încălzesc cca. 72 ore la 90-95°C. Amestecul de reacție se neutralizează cu cca. 27 mL soluție alcoolică NaOH 30%. Produsul ce conține hexapropilenglicolul heterogen se purifică sub atmosferă inertă prin extracții repetate în sistemul eter etilic/apă.

4. **Prepararea nonapropilenglicolului heterogen în condițiile catalizei de transfer interfazic.** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent ascendent, atmosferă inertă controlată, se introduc precaut la 110-130°C în decurs de cca. 2 ore, 0,62 moli sare monosodică a tripropilenglicolului, 0,306 moli 1,8-diclor-3,6-dioxo-2,5,8-trimetil-octan respectiv 0,0001 moli clorură de N-metil-N-benzil-N-etil-N- $\beta$ -octilfenilpolietilenoxi ( $n=12$ ) etilamoniu omogenă sau N-metil-N-benzil-N-etil-N- $\beta$ -octilfenilpolietilenoxi ( $n=3$ ) etilamoniu omogenă și se încălzesc la 150°C până la reacție neutră la fenolftaleină. Nonapropilenglicolul heterogen se purifică prin extracții repetate în sistemul eter etilic/apă. Randamentul față de tripropilenglicolul monosodic introdus este cuprins între 90-96%.
5. **Prepararea dodecapropilenglicolului heterogen în condițiile catalizei de transfer interfazic.** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent ascendent, atmosferă inertă controlată, se introduc precaut 0,46 moli sare monosodică a tripropilenglicolului apoi la 130-135°C, 0,23 moli 1,17-diclor-3,6,9,12,15-pentaoxa-2,5,8,11,14,17 hexametil-heptadecan heterogen respectiv 0,0001 moli clorură de N-metil-N-benzil-N-etil-N- $\beta$ -octilfenilpolietilenoxi ( $n=3$ ) etilamoniu omogenă sau N-metil-N-benzil-N-etil-N- $\beta$ -octilfenilpolietilenoxi ( $n=12$ ) etilamoniu omogenă. Amestecul se încălzește la 170-180°C, până la reacție neutră față de fenolftaleină. Produsul brut ce conține dodecapropilenglicolul heterogen se purifică prin extracții repetate în sistemul eter etilic/apă. Randamentul față de tripropilenglicolul monosodic introdus este cuprins între 89-92%.
6. **Prepararea octadecapropilenglicolului heterogen în condițiile catalizei de transfer interfazic.** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent ascendent, atmosferă inertă controlată, se introduc 0,62 moli sare monosodică a hexapropilenglicolului heterogen, apoi precaut în cca. 2 ore, la 130-145°C, 0,306 moli derivat diclorurat al hexapropilenglicolului heterogen respectiv 0,0001 moli clorură de N-metil-N-benzil-N-etil-N- $\beta$ -(p)octilfenilpolietilenoxi ( $n=12$ ) etilamoniu



omogenă. Amestecul se încălzește la 175-180°C 5-6 ore până la reacție neutră față de fenoltaleină. Produsul obținut ce conține octadecapropilenglicolul heterogen se purifică prin extracții repetate în sistemul eter etilic/apă. Randamentul față de hexapropilenglicolul monosodic introdus este cuprins între 88-94%.

7. **Prepararea derivatului diclorurat al hexapropilenglicolului heterogen.** Într-un vas de reacție amplasat într-un spațiu ventilat, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent ascendent, atmosferă inertă controlată se dizolvă 0,124 moli hexaoxapropilenglicol heterogen, în cca. 300 mL piridină anhidră, și se adaugă precaut în decurs de cca. 15 minute la 40-50°C sub agitare, 2,67 moli clorură de tionil. Temperatura se menține la 75-80°C, cca. 30 minute, apoi se răcește la 20-25°C. Produsul de culoare galben-maronie se purifică prin extracții repetate în sistemul eter etilic/soluție saturată de clorură de sodiu apoi prin distilare în vid înaintat ( $10^{-3}$ - $10^{-4}$  mm col Hg). Frațiunea colectată între 100-120°C/10 mm col. Hg se caracterizează prin conținut în oxid de propilenă, temperatură de fierbere 169-170°C/0,1 mm (literatură 168-169°C/0,1 mm) și temperatură de solidificare (-12,4°C), literatură (-12,4°C). Randamentul față de hexaoxapropilenglicolul heterogen introdus este cuprins între 80-85%.
8. **Prepararea nonilfenolilor homopolietilenoxi (n=3-18) heteropolipropoxilați tosilați (m=3,6,9,12,18) în condițiile catalizei de transfer interfazic.** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent ascendent, atmosferă inertă controlată, se introduc cca. 50 mL toluen, la temperatura camerei, 0,1 moli nonilfenol homopolietilenoxi (n=3-18) heteropolipropoxilat (n=0,3,6,9,12,18), 15 mL soluție toluenică 0,0001 moli clorură de N-metil-N-benzil-N-etil-N-β-octilfenilpolietilenoxi (n=12) etilamoniu omogenă sau clorură de N-metil-N-benzil-N-etil-N-β-octilfenilpolietilenoxi (n=3) etilamoniu omogenă, cca. 20 mL soluție alcoolică NaOH 30%, apoi precaut 70 g soluție toluenică 38% clorură de tosil. Amestecul se menține sub agitare la 30-35°C. Reacția se consideră orientativ finalizată când mirosul de clorură de tosil dispăre. Nonilfenolii homopolietilenoxi (n=3-18) heteropolipropoxilați tosilați purificați, prin extracții repetate în sistemul toluen/apă și cloroform/eter de petrol (p.f.=30-60°C) s-au caracterizat prin conținut în oxid de etenă, oxid de propenă, indice de esterificare și maximul de absorbție în infraroșu, de la 1740-1750 cm<sup>-1</sup>. Valorile obținute corespund datelor teoretice din literatură.

Bnc  
 Stan  
 Titu  
 Uta  
 D. Popa  
 Ar  
 F. Balazs  
 sub

9. **Prepararea nonilfenolului homopolietilenoxi (n=3-18) heteropolipropoxilat (m=3), în condițiile catalizei de transfer interfazic.** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent ascendent, atmosferă inertă controlată, se dizolvă 0,11 moli nonilfenol homopolietilenoxi (n=3-18) tosilat omogen, în cca. 100 mL toluen anhidru, se adaugă precaut soluția a 0,1 moli sare monosodică a tripropilenglicolului heterogen în 50 mL toluen anhidru respectiv 0,0001 moli clorură de N-metil-N-benzil-N-etil-N-β-octilfenilpolietilenoxi (n=12) etilamoniu omogenă sau clorură de N-metil-N-benzil-N-etil-N-β-octilfenilpolietilenoxi (n=3) etilamoniu omogenă. Se încălzește la reflux până la reacție neutră față de fenolftaleină și se îndepărtează exhaustiv toluenul (18-25°C/10-20 mm col. Hg). Rezultă un produs vâscos/ceros, de culoare slab gălbuie, din care se distilă în vid înaintat ( $10^{-3}$ - $10^{-4}$  mm col Hg) nonilfenolul homopolietilenoxi (n=3-18) heteropolipropoxilat (n=3). Randamentul față de tripropilenglicolul monosodic heterogen introdus este cuprins între 85-94%. Procedând similar s-a preparat seria omologă a nonilfenolilor polipropoxilați heterogeni (n=6,9,12,18).
10. **Prepararea nonilfenoxizilor homopolietilenoxi (n=3-18) polipropoxilați (m=6,9,12,18) alcalini heterogeni.** Într-un vas de reacție, se introduc sub atmosferă inertă (cca. 5 L  $N_2$ /oră), 200 mL soluție toluenică anhidră 0,1 m a nonilfenolului sau nonilfenolului homopolietilenoxi (n=3-18) polipropoxilat (m=6,9,12,18) heterogen, iar în nacela atașată instalației se cântăresc 0,28 at. g metal alcalin liber de oxizi. Se închide sifonul cu un dop „afânat” de vată de sticlă, se assemblează restul instalației apoi se încălzește precaut 2-3 ore la reflux, când se obține soluția toluenică a nonilfenoxidului homopolietilenoxi (n=3-18) polipropoxilat (m=6,9,12,18) alcalin heterogen, a cărei concentrație se determină prin titrare acid-bază cu  $H_2SO_4$  0,01 n sub atmosferă inertă. Soluția toluenică se conservă în continuare la 30-90°C, deoarece solubilitatea nonilfenolilor homopolietilenoxi (n=3-18) polipropoxilați (m=6,9,12,18) salefiați heterogeni alcalini în toluen este limitată (soluția devine opalescentă sub 20°C). Înaintea fiecărei prelevări de catalizator bazic se agită.
11. **Prepararea β-nonilfenil polietilenoxi (n=3-18) propionitrililor omogeni, în condițiile catalizei de transfer interfazic.** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent ascendent, atmosferă inertă controlată, la 50-55°C, se introduc 0,1 moli nonilfenol purificat, 0,0025 moli catalizator bazic ( $CH_3O^-Na^+$ ) 0,0001 moli clorură de N-metil-N-benzil-N-etil-N-β-octilfenilpolietilenoxi (n=12)

Ban Stan [initials] [initials] [initials] [initials] [initials] [initials] [initials]



etilamoniu omogenă și se suspendă 0,0025 moli  $\text{FeSO}_4$  anhidru fin mojarat. Se adaugă precaut, în decurs de 30-45 minute, 0,11 moli acrilonitril monomer astfel încât temperatura amestecului să nu depășească valoarea prescrisă, la nevoie vasul de reacție se răcește într-o baie cu apă-gheață. Se mențin aceste condiții cca. 2 ore pentru perfectarea procesului, se neutralizează catalizatorul bazic, cu cca. 4,8 mL soluție  $\text{CH}_3\text{COOH}$  5% se filtrează la cald sărurile precipitate; reziduul fluid de culoare slab gălbuie se purifică la nevoie de urmele de oligomeri ai acrilonitrilului prin eluare pe coloană cu silicagel. Randamentul față de nonifenolul introdus este practic cantitativ.

**12. Prepararea  $\beta$ -nonilfenilhomopolietilenoxi ( $n=3-18$ ) heteropolipropilenoxi ( $m=3-18$ ) propionitrililor.** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent ascendent, atmosferă inertă controlată, la 50-55°C, se introduc 0,1 moli  $\beta$ -nonilfenil homopolietilenoxi ( $n=3-18$ ) heteropolipropilenoxi ( $m=3-18$ ) respectiv 0,0025 moli catalizator bazic ( $\text{CH}_3\text{O}^-\text{Na}^+$ ) și 0,0001 moli clorură de N-metil-N-etil-N-benzil-N- $\beta$ -octilfenilpolietilenoxi ( $n=3$ ) etilamoniu omogenă. Se suspendă ulterior 0,0025 moli  $\text{FeSO}_4$  anhidru fin mojarat și se adaugă precaut sub agitare, în decurs de 30-45 minute 0,11 moli acrilonitril, astfel ca temperatura să nu depășească valoarea prescrisă (la nevoie vasul de reacție se răcește într-o baie cu apă-gheață). Se mențin aceleași condiții, cca. 2 ore pentru perfectarea procesului, se neutralizează catalizatorul cu cca. 4,8 mL soluție  $\text{CH}_3\text{COOH}$  5%, se filtrează la cald sărurile precipitate; reziduul fluid vâscos de culoare slab gălbuie în topitură, la nevoie se purifică de oligomerii monomerului vinilic prin eluare pe coloană cu silicagel. Randamentele față de  $\beta$ -nonilfenil homopolietilenoxi ( $n=3-18$ ) heteropolipropilenoxi ( $m=3-18$ ) introdus sunt practic cantitative.

**13. Prepararea polietilenglicolului omogen ( $n=3$ ) monosodic în condițiile catalizei de transfer interfazic.** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, refrigerant ascendent, atmosferă inertă controlată, se dizolvă precaut în cca. 70 mL alcool metilic absolut, 0,86 at. g sodiu, liber de oxizi și 0,86 moli trietilenglicol, 0,0001 moli clorură de N-metil-N-etil-N-benzil-N- $\beta$ (p)-octilfenilpolietilenoxi ( $n=12$ ) etilamoniu omogenă, se încălzește la 40-45°C cca. 1,5 ore, după care alcoolul metilic se îndepărtează prin distilare (cca. 20 mm col. Hg). Conținutul în trietilenglicol omogen monosodic obținut purificat prin cristalizări repetate în atmosferă inertă, se determină prin titrare acid-bază în atmosferă inertă monitorizată. Randamentele față de trietilenglicolul introdus sunt

cuprinse în intervalul 50-70%. Procedând similar s-au preparat și alți polietilenglicoli omogeni monosodici (n=6,9,12,18).

**14. Prepararea hexaoxietilenglicolului omogen în condițiile catalizei de transfer interfazic.**

Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, atmosferă inertă controlată, refrigerant ascendent, se introduc 4 moli dietilenglicolat monosodic 0,0001 moli clorură de N-metil-N-etil-N-benzil-N-β(p)-octilfenilpolietilenoxi (n=12) etilamoniu omogenă, apoi precaut 2,2 moli 1,8-diclor-3,6-dioxo-octan și se încălzește la 90-95°C (cca. 72 ore), după care amestecul de reacție se neutralizează cu cca. 27 mL soluție alcoolică NaOH 30%. Produsul de reacție, ce conține hexaoxietilenglicolul omogen se purifică în atmosferă controlată prin extracții repetate în sistemul eter etilic/apă. Randamentele față de dietilenglicolul introdus sunt cuprinse în intervalul 71-76%.

**15. Prepararea nonaoxietilenglicolului omogen în condițiile catalizei de transfer interfazic.**

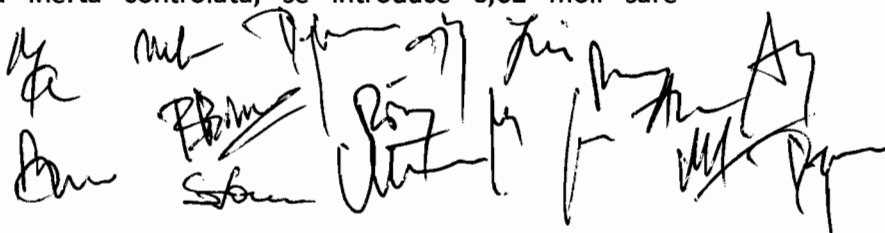
Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerant ascendent, atmosferă inertă controlată, se introduc precaut la 110-130°C în decurs de cca. 2 ore, 0,62 moli sarea monosodică a trietilenglicolului, 0,306 moli 1,8-diclor-3,6-dioxo-octan respectiv 0,0001 moli clorură de N-metil-N-etil-N-benzil-N-β-octilfenilpolietilenoxi (n=3) etilamoniu omogenă și se încălzesc la 150°C până la reacție neutră la fenolftaleină. Nonaoxietilenglicolul omogen se purifică prin extracții repetate în sistemul eter etilic/apă. Randamentul față de trietilenglicolul introdus este cuprins între 75-82%.

**16. Prepararea dodecaoxietilenglicolului omogen în condițiile catalizei de transfer interfazic.**

Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent ascendent, atmosferă inertă controlată, se introduc precaut la 130-135°C, 0,62 moli sare monosodică a trietilenglicolului, 0,23 moli 1,17-diclor-3,6,9,12,15-pentaoxaheptadecan, 0,0001 moli clorură de N-metil-N-etil-N-benzil-N-β-octilfenilpolietilenoxi (n=3) etilamoniu omogenă. Amestecul de reacție se încălzește la 170-180°C, până la reacție neutră față de fenolftaleină. Produsul brut ce conține dodecaoxietilenglicolul omogen se purifică prin extracții repetate în sistemul eter etilic/apă. Randamentul față de trietilenglicolul introdus este cuprins între 80-84%.

**17. Prepararea octadecaoxietilenglicolului omogen în condițiile catalizei de transfer interfazic.**

Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent, atmosferă inertă controlată, se introduce 0,62 moli sare



monosodică a hexaoxietilenglicolului omogen, apoi precaut (cca. 2 ore) la 130-145°C, 0,306 moli 1,8-diclor-3,6-dioxo-octan și 0,0001 moli clorură de N-metil-N-etil-N-benzil-N-β octilfenilpolietilenoxi (n=3) etilamoniu omogenă. Amestecul se încălzește la 175-180°C până la reacție neutră față de fenolftaleină. Produsul de reacție ce conține octadecaoxietilenglicolul omogen se purifică prin extracții repetate în sistemul eter etilic/apă. Randamentul față de hexaoxietilenglicolul omogen introdus este cuprins între 78-85%.

18. **Prepararea derivatului diclorurat al hexaoxaetilenglicolului omogen (1,17-diclor-3,6,9,12,15-pentaoxaheptadecan).** Într-un vas de reacție amplasat într-un spațiu bine ventilat, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent ascendent, atmosferă inertă controlată, se dizolvă 0,124 moli hexaoxaetilenglicol omogen, în cca. 300 mL piridină anhidră, se adaugă precaut (în decurs de cca. 15 minute) sub agitare la 40-50°C, 2,67 moli clorură de tionil. Temperatura se menține la 75-80°C, 30 minute, apoi se răcește la 20-25°C. Produsul de culoare galben-maronie se purifică prin extracții repetate în sistem eter etilic/soluție saturată de clorură de sodiu apoi prin distilare în vid înaintat ( $10^{-2}$ - $10^{-4}$  mm Hg). Frațiunea colectată la 100-120°C/10 mm col. Hg se caracterizează prin conținut în oxid de etilenă de 66,88% (calculat 68,96%), temperatură de fierbere 169-170°C/0,2 mm (literatură 168-169°C/ 0,2 mm) și temperatură de solidificare (-10,4°C), literatură (-10,4°C). Randamentul față de hexaoxaetilenglicolul omogen introdus este cuprins între 75-79%.
19. **Prepararea nonilfenolilor tosilați polietoxilați omogeni (n=0,3,6,9,12,18) în condițiile catalizei de transfer interfazic.** Într-un vas de reacție amplasat într-un spațiu bine ventilat, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent ascendent, atmosferă inertă controlată, se introduc cca. 50 mL toluen, la temperatura camerei, 0,1 moli nonilfenil oxii- respectiv polietilenoxi omogeni (n=0,3,6,9,12,18), 0,0001 moli clorură de N-metil-N-benzil-N-etil-N-β-octilfenilpolietilenoxi (n=12) etilamoniu omogenă sau clorură de N-metil-N-benzil-N-etil-N-β-octilfenilpolietilenoxi (n=3) etilamoniu omogenă, 18,66 mL soluție alcoolică NaOH 30%, apoi precaut 70 g soluție toluenică 38% clorură de tosil. Amestecul se menține sub agitare la 30-35°C. Reacția se consideră orientativ finalizată când mirosul de clorură de tosil dispare. Nonilfenolii tosilați polietoxilați omogeni (n=0,3,6,9,12,18) purificați, prin extracții repetate în sistemul toluen/apă și cloroform/eter de petrol (p.f.=30-60°C) s-au caracterizat prin conținut în

oxid de etilenă, indice de esterificare 165 mg KOH/g (calculat 164,7 mg KOH/g) și banda de absorbție în infraroșu, de la 1740-1750  $\text{cm}^{-1}$ . Valorile obținute corespund datelor din literatură.

**20. Prepararea nonilfenolului polietoxilat omogen (n=3) în condițiile catalizei de transfer interfazic.** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent ascendent, atmosferă inertă controlată, se dizolvă 0,11 moli nonilfenol tosilat, în cca. 100 mL toluen anhidru, se adaugă precaut soluția a 0,1 moli sare monosodică a tripropilenglicolului omogen în 50 mL toluen anhidru respectiv 0,0001 moli clorură de N-metil-N-benzil-N-etil-N- $\beta$ -octilfenilpolietilenoxi (n=12) etilamoniu omogenă sau clorură de N-metil-N-benzil-N-etil-N- $\beta$ -octilfenilpolietilenoxi (n=3) etilamoniu omogenă. Se încălzește la reflux până la reacție neutră față de fenolftaleină și se îndepărtează exhaustiv toluenul (18-25°C/10<sup>-2</sup>-10<sup>-3</sup> mm col. Hg). Rezultă un produs fluid vâscos, de culoare slab gălbuie, din care se distilă în vid (10<sup>-3</sup>-10<sup>-4</sup> mm col Hg) nonilfenolul polietoxilat omogen (n=3). Randamentul este cuprins între 72-78%. Procedând similar s-a preparat seria omologă a nonilfenolilor polietoxilați omogeni (n=6,9,12,18).

**21. Prepararea (p)-nonilfenilhomopolietilenoxi (n=0,3,6,9,12,18) heteropolipropilenoxizilor (m=3-18) alcalini.** Într-un vas de reacție cu accesorii standard, se introduc sub atmosferă inertă (cca. 5 L N<sub>2</sub>/oră), 200 mL soluție toluenică anhidră a nonilfenolului homopolietoxilat (n=0,3,6,9,12,18) heteropolipropoxilat (m=3-18) 0,1m, iar în nacela atașată instalației se cântăresc 0,28 at. g metal alcalin liber de oxizi. Se închide sifonul cu un dop „afânat” de vată de sticlă, se assemblează restul instalației apoi se încălzește precaut cca. 2-3 ore la reflux, când se obține soluția toluenică a (p)nonilfenilhomopolietilenoxi (n=3-18) heteropolipropilenoxizilor (m=3-18) alcalini, a cărei concentrație se determină prin titrare acid-bază cu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,01 n sub atmosferă inertă. Soluția toluenică se conservă în continuare la 30-90°C, deoarece solubilitatea (p)-nonilfenilhomopolietilenoxi (n=3-18) heteropolipropilenoxizilor (m=3-18) alcalini în toluen este limitată (soluția devine opalescentă sub 20°C). Înaintea fiecărei prelevări de produs se agită.

**22. Prepararea 2-[ $\beta$ -(p)-nonilfenilhomopolietilenoxi (n=3-18) heteropolipropilenoxi (m=3-18) etil]-4,6-lutidinelor.** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent ascendent, atmosferă inertă controlată, la

Ban de Stan 27  
 sub  
 [Handwritten signatures and notes]

cca. 50-55°C, se introduc 0,1 moli (p)nonilfenilhomopolietilenoxi (n=3-18) heteropolipropilenglicol (m=3-18), se adaugă 0,0025 moli catalizator bazic ( $\text{CH}_3\text{O}^-\text{Na}^+$ ) și se suspendă 0,0025 moli  $\text{FeSO}_4$  anhidru fin mojarat. Se adaugă precaut, în decurs de 30-45 minute, 0,11 moli 2-vinil-4,6-lutidină astfel încât temperatura amestecului să nu depășească valoarea prescrisă, la nevoie vasul de reacție se răcește într-o baie cu apă-gheață. Se mențin aceste condiții încă cca. 2 ore pentru perfectarea procesului, se neutralizează catalizatorul bazic, cu cca. 4,8 mL soluție  $\text{CH}_3\text{COOH}$  5% și se filtrează la cald sărurile precipitate; reziduul fluid vâscos de culoare slab gălbuie se purifică (la nevoie) de urmele de 2-vinil-4,6-lutidină prin eluare pe coloană cu silicagel. Randamentul față de (p)-nonilfenilhomopolietilenoxi (n=3-18) heteropolipropilenglicolul (m=3-18) introdus este practic cantitativ.

**23. Prepararea β-octilfenil polietilenoxi (n=3-18) propionitrililor omogeni.** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent ascendent, atmosferă inertă controlată, la cca. 50-55°C, se introduc 0,1 moli octilfenol polietoxilat omogen (n=3,6,9,12,18), 0,0025 moli catalizator bazic ( $\text{CH}_3\text{O}^-\text{Na}^+$ ) se suspendă 0,0025 moli  $\text{FeSO}_4$  anhidru fin mojarat și se adaugă precaut sub agitare, în decurs de 30-45 minute 0,11 moli acrilonitril, astfel ca temperatura să nu depășească valoarea prescrisă (la nevoie vasul de reacție se răcește într-o baie cu apă-gheață). Se mențin aceleași condiții, încă cca. 2 ore pentru perfectarea procesului, se neutralizează catalizatorul cu cca. 4,8 mL soluție  $\text{CH}_3\text{COOH}$  5%, se filtrează la cald sărurile precipitate; reziduul fluid vâscos de culoare slab gălbuie în topitură, la nevoie se purifică de oligomerii acrilonitrilului prin eluare pe coloană cu silicagel. Randamentele față de octilfenolul polietoxilat (n=3-18) omogen introdus sunt practic cantitative.

**24. Caracterizarea structurală gascromatografică (piroliză cu dispozitiv „punct CURIE”) a 2-[β(p)nonilfenilhomopolietilenoxi (n=3-18) heteropolipropilenoxi (n=3,6,9,12,18) etil]-4,6-lutidinelor.** Proba de evaluat fluidă ampastată cu  $\text{P}_2\text{O}_5$  până la o vâscozitate consistentă se descompune termic monitorizat pe durata a 3-6 secunde în intervalul 40-480°C cu gradient de temperatură între 15-24°C/min în pirolizatorul de tip „punct CURIE” al cromatografului de gaze prevăzut cu FID, coloană din sticlă cu dimensiunile 150×0,4 cm umplută cu Chromosorb G 80/100 mesh silanizat cu 10% metil silicon SE-30 lichid de repartiție, alimentare cu  $\text{N}_2$  100 mL/min;  $\text{H}_2$  45-50 mL/min; aer 300 mL/min. Produsele de piroliză separate confirmă prin benzile de absorbție în infraroșu comparate cu

Handwritten signatures and initials at the bottom of the page, including names like "Ban", "Bran", "Timp", "Dzi", "P. An", "U. An", and "M. An".

etaloane de referință prezența 2-etil-1-hexenei (olefină); 2-metil-1,3-dioxanului; 1,4-dioxanului respectiv a propionaldehidei și piridinei. Eșantioanele solide de analizat ( $n \geq 9$ ) se dizolvă inițial la cald cu acid ortofosforic 80-90%, ulterior se ampastează cu  $P_2O_5$  la consistență vâscoasă.

**25. Caracterizarea fizico-chimică asociată (cromatografie pe strat subțire preparativă/spectroscopie în infraroșu) a 2-[ $\beta$ (p)nonilfenilhomopolietilenoxi (n=3-18) heteropolipropilenoxi (n=3,6,9,12,18) etil]-4,6-lutidinelor.** Separarea cromatografică pe strat subțire (Silicagel G nach Stahl) cu eluare ascendentă, unidimensională, în sistem ternar cloroform/metanol/apă (89/10/1 v/v/v) ulterior în sistem binar butanonă saturată cu apă și dezvoltare cu soluție alcoolică 0,1% galben de pinacriptol respectiv cu reactiv Dragendorff confirmă puritatea, caracterului omogen, unitar. Spotul detașat de pe suportul adsorbant a confirmat structura prin benzile de absorbție IR de la  $930\text{ cm}^{-1}$ ;  $1010\text{ cm}^{-1}$ ;  $1110\text{ cm}^{-1}$ ;  $1370\text{ cm}^{-1}$ . Eluarea în sistemul cuaternar toluen/acetona/metanol absolut/ amoniac 25% (40/45/10/5 v/v/v/v) urmată de dezvoltarea cu reactiv Dragendorff, și benzile de absorbție IR la  $676\text{ cm}^{-1}$ ;  $770\text{ cm}^{-1}$ ;  $1030\text{ cm}^{-1}$ ;  $1177\text{ cm}^{-1}$ ;  $1493\text{ cm}^{-1}$ ;  $1640\text{ cm}^{-1}$  a confirmat prezența heterociclului piridinic.

**26. Caracterizarea structurală gazcromatografică (piroliză cu dispozitiv „punct CURIE”) a (p)-nonilfenilhomopolietilenoxi (n=3-18) heteropolipropoxilat (n=3,6,9,12,18).** Proba de analizat ampastată cu  $P_2O_5$  se descompune termic controlat pe durata a 2-5 ore în intervalul de  $40-480^\circ\text{C}$  cu gradient de  $24^\circ\text{C}/\text{minut}$  în pirolizatorul tip „punct CURIE” al cromatografului de gaze prevăzut cu FID, coloană din sticlă cu dimensiunile  $150 \times 0,4\text{ cm}$  umplută cu Chromosorb G 80/100 mesh silanizat cu 10% metil silicon SE-30 lichid de repartiție, alimentare cu  $N_2$  100 mL/min;  $H_2$  46 mL/min; aer 300 mL/min. Produsele de piroliză separate confirmă față de etaloane pure prezența 2-etil-1-hexenei (olefină); 2-metil-1,3-dioxanului; 1,4-dioxanului respectiv a propionaldehidei. Eșantioanele solide de analizat ( $n \geq 9$ ) se dizolvă inițial la cald cu acid ortofosforic 80-90%, ulterior cu adaos de  $P_2O_5$  până la obținerea unei paste vâscoase.

**27. Prepararea N-metil-N- $\beta$ -octilfenil polietilenoxi (n=3;12)-etil aminelor secundare omogene.** Într-o autoclavă, prevăzută cu agitare magnetică, termometru, dispozitiv pentru admisia reactanților gazoși, se dizolvă în cca. 100-200 mL alcool n-propilic, 0,1 moli N- $\beta$ -octilfenil-polietilenoxi (n3;12)-etilamină primară omogenă, apoi se introduc treptat, sub agitare, la  $90-100^\circ\text{C}$  și 10 at., 0,12 moli clorură de metil sau 0,12 moli clorură

49

de etil. După cca. 3 ore, se îndepărtează sub vid solventul (10-30 mm col. Hg). Conținutul în N-metil- $\beta$ -octilfenil-polietilenoxi (n=3;12)-amină primară omogenă se determină prin titrare antagonistă. Operația bifazică se execută în chloroform cu o soluție de cetiltrimetilamoniu bromură 0,001m față de albastru de bromfenol soluție 0,04% în alcool etilic/apă sau în sistem bifazic în chloroform cu soluție de cetiltrimetilamoniu bromură 0,005m față de albastru de metilen soluție 0,04% în alcool etilic 95%.

**28. Prepararea N-metil-N-benzil-N- $\beta$ -octilfenil polietilenoxi (n=3;12)-etilaminelor terțiare omogene în condițiile catalizei de transfer interfazic.** Într-un vas de reacție, prevăzut cu agitare mecanică, termometru, pâlnie de picurare, refrigerent ascendent, atmosferă inertă controlată, se suspendă în apă cu adaos variabil de solvenți protici, 0,1 moli N-metil-N- $\beta$ -octilfenil polietilenoxi (n=3;12)-etilamină secundară omogenă, în cca. 100 mL solvent polar, 0,0001 moli clorură de N-metil-N-benzil-N-etil-N- $\beta$ -octilfenilpolietilenoxi (n=3;12) etilamoniu omogenă, se adaugă sub agitare 0,1 moli clorură de benzil, în decurs de 30-45 minute când temperatura crește la 80-90°C. După cca. 2 ore, reacția se consideră terminată și se îndepărtează sub vid (10-20 mm col. Hg) solventul. Reziduul fluid vâscos, de culoare galben-maronie, ce conține N-metil-N-benzil-N- $\beta$ -octilfenil polietilenoxi (n=3;12)-etilamină terțiară omogenă, se purifică prin extracții alcoolice repetate. Randamentele față de N-metil-N- $\beta$ -octilfenil-polietilenoxi (n=3;12)-etilamina primară omogenă introdusă sunt cuprinse în intervalul 90-95%.

**29. Prepararea 2-[ $\beta$ (p)-nonilfenilhomopolietilenoxi (n=3-18) heteropolipropilenoxi (n=3,6,9,12,18) etil]-4,6-lutidinelor.** Într-un vas de reacție prevăzut cu sistem de agitare mecanică KPG eficace, sistem de dozare reactanți, termostatare, refrigerent ascendent, atmosferă inertă controlată (N<sub>2</sub> 5 L/min fără oxigen, dioxid de carbon, umiditate) se introduc la 20-50°C (temperatură strict monitorizată) 0,1 moli  $\beta$ (p)nonilfenilhomopolietilenoxi (n=3-18) heteropolipropilenoxi (n=3-18) apoi sub agitare 0,1-0,3% benziltrimetilamoniu hidroxid ca soluție metanolică 40% și 0,1% sulfat feros raportat la  $\beta$ (p)nonilfenilhomopolietilenoxi (n=3-18) heteropolipropilenoxi (n=3-18). Ulterior se dozează precaut în decurs de 20-40 minute 0,11 moli 2-vinil-4,6 lutidină stabilizată cu 0,1% t-butil-pirocatechină. După perfectarea procesului (cca. 30-40 minute) de neutralizează catalizatorul bazic cu acid acetic 5% față de fenolftaleină, se îndepărtează sub vid (10<sup>-2</sup>-10<sup>-4</sup> mm col Hg) excesul de monomer vinilic, se filtrează menținând aceeași temperatură sărurile formate respectiv potențiale urme de oligomeri



și/sau polimeri, iar produsul obținut se caracterizează chimic și fizico-chimic. Evaluarea comparată încrucișată a valorilor înregistrate cu cromatogramele pe strat subțire ale produselor purificate în sistemele de solvenți menționate confirmă puritatea, structura și caracterul unitar. Se confirmă și prin frecvențele de grup specifice funcțiilor organice propoxi, alchil și piridinice.

30. **Prepararea acizilor sulfonici ai 2-[β(p)-nonilfenilhomopolietilenoxi (n=3-18) heteropolipropilenoxi (n=3,6,9,12,18) etil]-4,6-clorurilor de lutidiniu.** Într-un vas de reacție prevăzut cu sistem de agitare mecanică KPG eficace, sistem de reglare termică eficientă, rapidă (procesare exotermă), de dozare fină a reactanților, refrigerent ascendent, atmosferă inertă (N<sub>2</sub> 5 L/min fără oxigen, dioxid de carbon, umiditate) se introduc la 70-90°C (valoare strict monitorizată) 0,1 moli 2-[β(p)-nonilfenilhomopolietilenoxi (n=3-18) heteropolipropilenoxi (mn=3-18) etil]-4,6-clorură de lutidină, apoi sub agitare se suspendă 1-3% sulfat mercuric raportat la 2-[β(p)-nonilfenilhomopolietilenoxi (n=3-18) heteropolipropilenoxi (mn=3-18) etil]-4,6-clorură de lutidiniu. Treptat (5-10°C/minut) se încălzește amestecul la 120-140°C când se introduc strict monitorizat 0,22 moli acid sulfuric (exprimat ca volum de oleum cu 27-33% SO<sub>3</sub> liber) astfel încât temperatura să atingă fără să depășească în 10-20 minute valoarea protocolului de operare (190-230°C). Se definitivează sulfonarea încă cca. 20-22 ore. Se neutralizează la temperatura camerei cu soluție apoasă NaOH 30 % față de un indicator acido-bazic acidul sulfuric „epuizat” în exces și se filtrează la cald (40-60°C) sărurile anorganice formate. Produsul brut de consistență și culoare variabilă funcție de gradul de oligomerizare al oxidului de etenă și propenă se extrage în alcool etilic absolut. Acizii 2-[β(p)nonilfenilhomopolietilenoxi (n=3-18) heteropolipropilenoxi (n=3,6,9,12,18) etil]-4,6-lutidin sulfonici purificați se caracterizează chimic (conținut în oxid de etenă și propenă iodometric) și fizico-chimic (titrare antagonistă bifazică în cloroform cu soluție de cetiltrimetil amoniu bromură 0,001 m față de albastru de bromfenol soluție 0,04% în alcool etilic/apă sau bifazic în cloroform cu soluție de cetiltrimetilamomiu bromură 0,005 m față de albastru de metilen soluție 0,04% în etanol 95%.
31. **Prepararea sulfonaților alcalini și/sau de etanolamoniu (mono-, di-, tri-) ai 2-[β(p)-nonilfenilhomopolietilenoxi (n=3-18) heteropolipropilenoxi (m=3,6,9,12,18) etil]-clorurilor de 4,6-lutidiniu** Într-un reactor din sticlă cu „deschidere” largă și capac

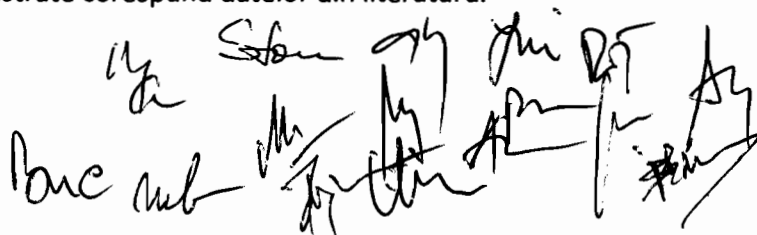
14  
 15  
 16  
 17  
 18  
 19  
 20  
 21  
 22  
 23  
 24  
 25  
 26  
 27  
 28  
 29  
 30  
 31  
 32  
 33  
 34  
 35  
 36  
 37  
 38  
 39  
 40  
 41  
 42  
 43  
 44  
 45  
 46  
 47  
 48  
 49  
 50  
 51  
 52  
 53  
 54  
 55  
 56  
 57  
 58  
 59  
 60  
 61  
 62  
 63  
 64  
 65  
 66  
 67  
 68  
 69  
 70  
 71  
 72  
 73  
 74  
 75  
 76  
 77  
 78  
 79  
 80  
 81  
 82  
 83  
 84  
 85  
 86  
 87  
 88  
 89  
 90  
 91  
 92  
 93  
 94  
 95  
 96  
 97  
 98  
 99  
 100



prevăzut cu agitare mecanică eficientă („ancoră”), termostatare, posibilitate de introducere controlată a agenților de neutralizare, soluție apoasă 30-40% hidroxizi alcalini, etanolamine (mono-, di-, tri-), se introduc în stare fluidă (la nevoie topitură) 0,1 moli acizi sulfonici 2-[β(p)nonilfenilhomopolietilenoxi (n=3-18) heteropolipropilenoxi (m=3,6,9,12,18) etil] ai clorurilor de 4,6-lutidiniu la temperatură adecvată menținerii fluidității și ulterior sub agitare se adaugă controlat până la pH slab alcalin 0,1-0,2 moli agent de neutralizare. Temperatura și omogenitatea amestecului se vor adapta funcție de vâscozitate.

32. **Prepararea 1-clor-tripropilenglicolului (1-clor-3,6,8-trioxa-2,5,8-trimetiloctan).** Într-un vas de reacție amplasat într-un spațiu bine ventilat prevăzut cu agitare mecanică eficientă, sistem de dozare reactanți, refrigerent ascendent, atmosferă inertă (5L/oră N<sub>2</sub>) controlată, termometru se dizolvă 0,1 moli tripropilenglicol 98-99% (liber de oligomeri adiacenți) în cca. 300 mL piridină anhidră, se introduc monitorizat 0,12 moli clorură de tionil în decurs de 10-15 minute, la 45-55°C. Se perfectează reacția la 75-80°C încă 30 minute, ulterior se răcește la temperatura camerei. Produsul de culoare galben-brună, se extrage în sistemul binar eter etilic/soluție saturată de clorură de sodiu ulterior se distilă în vid avansat (10<sup>-2</sup>-10<sup>-4</sup> mm col. Hg). Frațiunea colectată la 90-100°C se caracterizează fizico-chimic și chimic (temperatură de fierbere, solidificare, conținut în oxid de propenă). Randamentul față de tripropilenglicolul introdus este între 82-87%.
33. **Prepararea 2-(p)-nonilfenil polietilenoxi (n=3-18) omogeni tosilați în condițiile catalizei de transfer interfazic.** Într-un vas de reacție închis prevăzut cu agitare mecanică eficientă, termostatare, refrigerent ascendent, atmosferă inertă monitorizată, dozare controlată a reactanților se introduc la temperatura camerei cca. 50mL toluen, 0,1 moli 2-(p)-nonilfenil polietilenoxilat (n=3-18) omogen, 0,0001 moli clorură N-metil-N-benzil-N-etil-N-β-tridecilpolietilenoxi (n=9) α-metil propionamidoetilamoniu omogenă (Jianu. C. ș.a. RO133981 B1), cca. 20 mL soluție NaOH 30%, apoi precaut 0,11 moli clorură de tosil (p-toluensulfoclorură) soluție toluenică. Amestecul se menține sub agitare la 30-40°C. Reacția se consideră orientativ finalizată când mirosul clorurii de tosil dispare. 2-(p)-nonilfenil polietilenoxi (n=3-18) omogeni tosilați purificați prin extracții repetate în sistemul binar toluen/saturat cu apă, respectiv cloroform/eter de petrol (p.f. = 30-60°C) (1/1; v/v) s-au caracterizat prin conținut în oxid de etilenă, indice de ester și absorbția IR de la 1740-1750 cm<sup>-1</sup>. Valorile înregistrate corespund datelor din literatură.

14/12/2014  
București

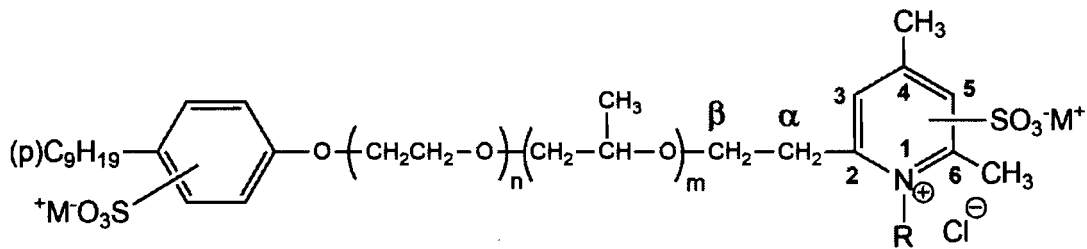


34. Prepararea **2-(p)-nonilfenil homopolietilenoxi (n=3-18) heteropolipropilenoxi tosilaților (m=3,6,9,12,18) în condițiile catalizei de transfer interfazic.** Se urmează protocoalele de operare similare exemplului anterior cu deosebirea că temperaturile aparțin intervalului 40-90°C, durata procesului cca. 3-4 ore. 2-(p)-nonilfenil homopolietilenoxi (n=3-18) heteropolipropilenoxi (n=3,6,9,12,18) tosilați purificați au fost caracterizați prin aceeași indicatori fizico-chimici. Valorile corespund datelor de literatură, iar randamentele față de 2-(p)-nonilfenil homopolietilenoxi (n=3-18) heteropolipropoxilații (n=3,6,9,12,18) introduși în procesare s-au încadrat în intervalul 87-95%. Suplimentar se remarcă banda de absorbție IR intensă, largă de la 1110-1140 cm<sup>-1</sup> specifică vibrației de valență C-O-C, iar între 1600-2000 cm<sup>-1</sup> trei benzi caracteristice de intensitate medie crescătoare specifice nucleului aromatic 1,4 disubstituit și vibrațiile de valență și de deformare ale grupei funcționale -O-SO<sub>2</sub>- (grupare tosilat) de la 660-680 cm<sup>-1</sup>; 1170-1220 cm<sup>-1</sup>; și 1050 cm<sup>-1</sup> (parțial suprapuse cu absorbțiile aromatice IR). Cromatograma pe strat subțire (silicagel G nach Stahl) a produsului purificat în sistem ternar cloroform/metanol/apă (89.10/1; v/v/v) și binar butanonă saturată cu apă dezvoltată cu reactiv Dragendorff confirmă caracterul omogen (existența unui singur spot).
35. Prepararea **1-clor-nonapropilenglicolului (m=9) heterogen (1-clor-3,6,9,12,15,18,21,24,27,28-decaoxo-2,5,8,11,14,17,20,23,26,29 decametil-29-hidroxi-nonacosan) și a 1-clor-hexapropilenglicolului (m=6) heterogen (1-clor-3,6,9,12,15,17-hexaoxo-2,5,8,11,14,17,-hexametil-17-hidroxi-heptadecan) în condițiile catalizei de transfer interfazic.** Se urmează un protocol de operare similar exemplului 32 cu temperatura cuprinsă între 85-90°C (reflux), durată 20-30 minute cu adaos de 0,0001 moli clorură de N,N-dimetil-N-etil-N-β-tridecilpolietilenoxi (n=9) α-metil propionamidoetilamoniu omogenă, catalizator de transfer de fază. Derivatul clorurat purificat se caracterizează chimic și fizico-chimic. Evaluarea comparată încrucișată a valorilor determinate confirmă puritatea, structura.

BB  
 SK  
 Bouc  
 Sub  
 P  
 M  
 A  
 A  
 A

## REVENDICĂRI

1. Structuri superficialactice neionice (copolimere) amfotere din categoria sulfonaților alcalini și de etanolamoniu (mono-, di-, tri-) ai N-alchil R (CH<sub>3</sub>/C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)-2-[β-(p)-nonilfenilhomopolietilenoxi (n=3-18) heteropolipropilenoxi (m=3-18)-etil] clorurii de lutidiniu (4,6-dimetilpiridiniu) cu formula generală:



în care p simbolizează izomerul para, n reprezintă gradul omogen de oligomerizare al oxidului de etenă în catena polioxietilenică cu valorare strict determinată, m reprezintă gradul heterogen de oligomerizare al oxidului de propenă în catena polioxipropilenică cu distribuție statistică (polidispersă) (3,6,9,12,18), R reprezintă un radical hidrocarbonat alifatic, liniar, saturat iar M<sup>+</sup> un cation metalic alcalin și/sau cationii mono-, di- și trietanolamoniu.

2. Procedeu de sinteză adaptat și optimizat a unor structuri din categoria sulfonaților alcalini și de etanolamoniu (mono-, di-, tri-) ai N-alchil R (CH<sub>3</sub>/C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)-2-[β-(p)-nonilfenolhomopolietilenoxi (n=3-18) heteropolipropilenoxi (m=3-18)-etil] clorurii de lutidiniu (4,6-dimetilpiridiniu), caracterizat prin aceea că sa lefiază cu cationi alcalini și/sau de etanolamoniu (mono-, di- și tri-) acizii sulfonici 2-[β(p)-nonilfenil homopolietilenoxi (n=3-18) heteropolipropilenoxi (m=3-18)-etil N-alchil R (CH<sub>3</sub>/C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>) ai clorurilor de lutidiniu (4,6-dimetilpiridiniu).
- 2.1. Procedeu conform revendicării 2, caracterizat prin aceea că sulfonici acizii 2-[β(p)-nonilfenil homopolietilenoxi (n=3-18) heteropolipropilenoxi (m=3-18)-etil] N-alchil R (CH<sub>3</sub>/C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>) ai clorurilor de lutidiniu (4,6-dimetilpiridiniu) se obțin prin sulfonarea cu acid sulfuric oleum (20% SO<sub>3</sub>) la 160-180°C a clorurilor 2-[β(p)-nonilfenil homopolietilenoxi (n=3-18) heteropolipropilenoxi (m=3-18)-etil] N-alchil R (CH<sub>3</sub>/C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>) de lutidiniu (4,6-dimetilpiridiniu);

Handwritten signatures and initials at the bottom of the page, including "Buc", "Stam", "Blin", "97", "Jui", "Cub", and "Uta".

- 2.2. Procedeu conform revendicării 2, caracterizat prin aceea că clorurile 2-[ $\beta$ (p)-nonilfenil homopolietilenoxi (n=3-18) heteropolipropilenoxi (m=3-18)-etil] N-alkil R (CH<sub>3</sub>/C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>) de lutidiniu (4,6-dimetilpiridiniu) se obțin prin cuaternarizarea (alchilarea) cu cloruri de alchil (CH<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>) a 2-[ $\beta$ (p)-nonilfenil homopolietilenoxi (n=3-18) heteropolipropilenoxi (m=3-18)-etil] -4,6-dimetil piridinei (lutidinei);
- 2.3. Procedeu conform revendicării 2, caracterizat prin aceea că 2-[ $\beta$ (p)-nonilfenil homopolietilenoxi (n=3-18) heteropolipropilenoxi (m=3-18)-etil] -4,6-dimetil piridinei (lutidina) se obține prin adiția nucleofilă a (p)-nonilfenil homopolietilenoxi (n=3-18) heteropolipropilenoxi (m=3-18) în cataliză bazică la 2-vinil-4,6-dimetil-piridină (lutidină);
- 2.4. Procedeu conform revendicării 2, caracterizat prin aceea că (p)-nonilfenil homopolietilenoxi (n=3-18) heteropolipropilenoxi (m=3-18) se obțin prin grefarea în condiții de sinteză Williamson adaptate (cataliză de transfer interfazic) a heteropolipropilenglicolilor (m=3-18) la (p)-nonilfenil homopolietoxilat (n=3-18);
- 2.5. Procedeu conform revendicării 2, caracterizat prin aceea că (p)-nonilfenil polietoxilați omogeni (n=3-18) se obțin prin grefarea în condițiile sintezei Williamson adaptate (cataliză de transfer interfazic) a homopolietilenglicolilor (m=3-18) la (p)-nonilfenol purificat de izomerii de poziție.

By Søren Skov  
 Melby og Jørgensen  
 Børge Skov