



MD 1274 G2

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) 1274 ⁽¹³⁾ G2
(51) Int. Cl.⁶: C 08 F 12/26;
C 07 C 337/06

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. depozit: 99-0038 (22) Data depozit: 1999.01.20	(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 1999.07.31, BOPI nr. 07/99
(71) Solicitant: Universitatea de Stat din Moldova, MD (72) Inventatori: Liu Van Boi, VN; Barbă Nicanor, MD; Florea Victoria, MD (73) Titular: Universitatea de Stat din Moldova, MD	

(54) Procedeu de obținere a oligo-4-(4-tiosemicarbazido)stirenului

(57) Rezumat:

1

Invenția se referă la chimia macromoleculară, în special la un procedeu de obținere a oligomerilor stirenului cu grupări tiosemicarbazidice, care pot fi utilizați la separarea compușilor carbonilici din diverse amestecuri sau la purificarea alcoolilor de aldehide, la sinteza unor pesticide și antioxidanți nevolatili.

Esența invenției constă în faptul că procedeul include tratarea unui derivat al stirenului cu agent de tiocarbonilare și apoi cu hidrat de hidrazină, unde în calitate de derivat al stirenului se utilizează oligo-4-aminostirenul, care se încălzește într-un dizolvant organic la temperatura de 80...110°C cu agentul de tiocarbonilare - disulfură de tetrametiluram, la un raport molar de 2:1,15 până

2

la eliminarea completă a sulfurii de hidrogen, apoi oligo-4-N,N-dimetiltioureidostirenul obținut se tratează la aceeași temperatură cu hidrat de hidrazină până la eliminarea completă a dimetilaminei.

Randamentul grefării pentru oligo-4-(4-tiosemicarbazido)stirenul obținut constituie 90...93% de grupări tiosemicarbazidice.

Rezultatul tehnic al invenției constă în grefarea substratului oligomeric cu gruparea tiosemicarbazidică prin intermediul unor reacții oligomer-ana-loage simple.

Revendicări: 1

5

10

15

MD 1274 G2

MD 1274 G2

3

Descriere:

Invenția se referă la chimia macromoleculară, în special la un procedeu de obținere a oligomerilor stirenului cu grupări tiosemicarbazidice, care pot fi utilizați la separarea compușilor carbonilici din diverse amestecuri sau la purificarea alcoolilor de aldehide, la sinteza unor pesticide și antioxidanți nevolatili.

Este cunoscut procedeu de obținere a poli-4-(4-tiosemicarbazido)-stirenului [1] prin tratarea poli-4-izotiocianostirenului (SU 229479 (1968)) cu hidrazină la încălzire. Conținutul grupelor tiosemicarbazidice în polimer atinge 92%. Polimerul este propus pentru purificarea alcoolilor de aldehide.

La dezavantajele acestui procedeu se referă utilizarea poli-4-izotiocianostirenului cu o capacitate mică de îmbibare în dizolvanți organici, ce creează anumite dificultăți în reacțiile polimer-analoage. În afară de aceasta, la obținerea poli-4-izotiocianostirenului se utilizează un monomer puțin accesibil, care se prepară printr-o tehnologie complicată, unde se folosesc compuși toxici sau inflamabili (tiofosgen, sulfură de carbon).

Mai apropiat după esența tehnică și rezultatul obținut (analogul proxim) este procedeu de obținere a 2,4-di(4-tiosemicarbazido)polistirenului cu indice de polimerizare $n \approx 160..400$, destinat pentru purificarea alcoolilor alifatici de aldehide. Procedeu include reducerea 2,4-dinitropolistirenului cu staniu metalic sau cu diclorură de staniu în prezență de acid clorhidric la temperatura de $120..125\text{ }^{\circ}\text{C}$ și tratarea 2,4-diaminopolistirenului obținut cu tiofosgen, apoi cu hidrat de hidrazină [2].

La dezavantajele acestui procedeu se poate atribui utilizarea 2,4-dinitropolistirenului cu masă moleculară relativ mare, ceea ce face dificilă îmbibarea produselor obținute în dizolvanți organici, micșorează viteza reacțiilor polimer-analoage ale 2,4-diaminopolistirenului și eficiența procedului. În afară de aceasta, utilizarea tiofosgenului toxic și greu accesibil ca agent de tiocarbonilare complică procesul tehnologic.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în obținerea oligo-4-(4-tiosemicarbazido)stirenului cu randament înalt prin utilizarea unui substrat cu masă moleculară mai mică și a unui agent de tiocarbonilare mai accesibil.

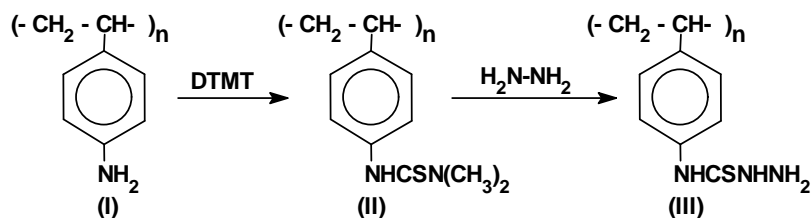
Esena invenției constă în faptul că procedeu include tratarea unui derivat al stirenului cu agent de tiocarbonilare și apoi cu hidrat de hidrazină, unde în calitate de derivat al stirenului se utilizează oligo-4-aminostirenul, care se încălzește într-un dizolvant organic la temperatura de $80..110\text{ }^{\circ}\text{C}$ cu agentul de tiocarbonilare - disulfură de tetrametiluram, la un raport molar de 2 : 1,15 până la eliminarea completă a sulfurii de hidrogen, apoi oligo-4-N,N-dimetiltioureidostirenul obținut se tratează la aceeași temperatură cu hidrat de hidrazină până la eliminarea completă a dimetilaminei.

Randamentul grefării pentru oligo-4-(4-tiosemicarbazido)stirenul obținut constituie $90..93\%$ de grupări tiosemicarbazidice.

Rezultatul tehnic al invenției constă în grefarea substratului oligomeric cu gruparea tiosemicarbazidică prin intermediul unor reacții oligomer-analoage simple.

Rezultatul tehnic al invenției se datorează oligo-4-(4-tiosemicarbazido)stirenului obținut, care posedă o masă moleculară mai mică (de 10 ori mai mică față de analogul proxim), mai bine se îmbibă sau se dizolvă în dizolvanți organici și se caracterizează printr-o eficacitate mai înaltă în reacțiile polimer-analoage. În afară de aceasta, oligo-4-(4-tiosemicarbazido)stirenul devine mai accesibil, fapt confirmat de însuși procedeu de obținere ce necesită o tehnologie mai simplă, în care tiofosgenul toxic se înlocuiește cu disulfura de tetrametiluram mai ieftină.

Transformarea oligo-4-aminostirenului (I) în oligo-4-(4-tiosemicarbazido)stiren (III) se efectuează după următoarea schemă:



50

MD 1274 G2

4

5

Oligomerul (I) se obține cu un randament de 95...100% la dizolvarea 4-aminostirenului într-o soluție de acid acetic cu concentrația de 50...60% (Барба Н.А., Ясин Габр, Депон. МолдНИИИТИ, 1988, № 1000). Oligo-4-N,N-dimetiltioureidostirenul (II) se obține la încălzirea oligomerului (I) într-un dizolvant organic cu disulfură de tetrametiltiuram (DTMT) până încetează eliminarea hidrogenului sulfurat. Oligomerul (II) fără a fi eliminat se tratează cu un mic exces de hidrat de hidrazină până încetează eliminarea dimetilaminei. Astfel se obține oligomerul (III), care se elimină și se purifică prin dizolvare în acid clorhidric diluat, filtrare și neutralizarea soluției.

10

Conținutul procentual al unităților structurale 4-(4-tiosemicarbazido)stirenice din oligomerul (III) se determină din conținutul de azot sau sulf.

15

Cercetările au demonstrat (exemplele 1-3), că procedeul propus permite obținerea oligo-4-(4-tiosemicarbazido)stirenului cu un conținut înalt de grupe tiosemicarbazidice (90...93%), utilizând ca dizolvanți organici: benzen, toluen, dioxan și un mic exces de reagenți (disulfură de tetrametiltiuram sau hidrat de hidrazină).

20

Exemple de realizare a invenției

25

Exemplul 1. Amestecul format din 1,19 g (0,01 moli) oligo-4-aminostiren, 1,38 g (0,00575 moli) disulfură de tetrametiltiuram și 20 mL benzen se fierbe 3 h până se sfârșește eliminarea sulfurii de hidrogen. La amestecul reactant se adaugă 0,6 g (0,012 moli) hidrat de hidrazină și la agitare se continuă fierberea încă 2 h până încetează eliminarea dimetilaminei. Produsul obținut se filtrează, se spală cu apă, apoi se dizolvă într-o cantitate echivalentă de acid clorhidric cu concentrația de 5%, se filtrează impuritățile insolubile. Filtratul se neutralizează cu o cantitate echivalentă de hidroxid de sodiu, sedimentul se filtrează și se spală pe filtru cu apă distilată. Se obțin 1,7 g oligo-4-(4-tiosemicarbazido)stiren (III).

30

Oligomerul (III) conține 19,9% azot și 14,9% sulf. S-a calculat pentru $C_9H_{11}N_3S$: 21,76% N și 16,58% S. Oligomerul (III) conține aproximativ 90,5% grupe tiosemicarbazidice.

35

Exemplul 2. Amestecul format din 1,19 g (0,01 moli) oligo-4-aminostiren, 1,38 g (0,00575 moli) disulfură de tetrametiltiuram și 20 mL toluen se încălzește la temperatura de 80...85°C 3 h până se sfârșește eliminarea sulfurii de hidrogen. În continuare prin agitare se adaugă 0,6 g (0,012 moli) hidrat de hidrazină și amestecul se fierbe 1 h, până încetează eliminarea dimetilaminei. Oligomerul (III) se elimină și se purifică conform exemplului 1. Se obțin 1,73 g produs ce conține 20,6% N și 15,1% S. Oligomerul (III) astfel obținut corespunde unui conținut de aproximativ 93% grupe tiosemicarbazidice.

40

Exemplul 3. Amestecul format din 1,19 g (0,01 moli) oligo-4-aminostiren, 1,38 g (0,00575 moli) disulfură de tetrametiltiuram și 10 mL dioxan se încălzește la temperatura de 80 °C 2 h până încetează eliminarea hidrogenului sulfurat. În continuare se adaugă 0,6 g (0,012 moli) hidrat de hidrazină și amestecul se refluxează 1 h. Oligomerul (III) se elimină și se purifică conform exemplului 1. Se obțin 1,68 g produs cu un conținut de 20,9% N și 14,9% S, ce corespunde oligomerului (III) cu un conținut de 90...96% grupe tiosemicarbazidice.

45

Eficacitatea sporită a oligomerului (III) ca reagent pentru purificarea alcoolilor de aldehide a fost confirmată experimental. De exemplu, pentru purificarea completă a 100 g etanol, ce conține 0,22% aldehydă acetică este necesară fierberea etanolului cu 1,5 g oligo-4-(4-tiosemicarbazido)stiren timp de 1 h. Conform analogului proximal pentru o probă analoagă se utilizează 1,5 g 2,4-di(4-tiosemicarbazido)polistiren la o durată de încălzire de 2 h.

50

55

MD 1274 G2

5

5

(57) Revendicare:

Procedeu de obținere a oligo-4-(4-tiosemicarbazido)stirenului, prin tratarea la încălzire a unui derivat al stirenului cu agent de tiocarbonilare și hidrat de hidrazină, **caracterizat prin aceea că** în calitate de derivat al stirenului se utilizează oligo-4-aminostiren, care se încălzește într-un dizolvant organic la temperatura de 80...110°C cu agentul de tiocarbonilare disulfură de tetrametiltiuram, la un raport molar de 2:1,15 până la eliminarea completă a sulfurii de hidrogen, apoi oligo-4-N,N-dimetiltioureidostirenul obținut se tratează la aceeași temperatură cu hidrat de hidrazină până la eliminarea completă a dimetilaminei.

15

(56) Referințe bibliografice:

1. Барба Н.А., Шур А.М., Нгуен Конг Зинь. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1970, т.13, № 2, с. 267
2. SU 729202 A

Șef secție: CRECETOV Veaceslav

Examinator: JOVMIR Tudor

Redactor: CANȚER Svetlana