

MINISTERUL EDUCATIEI SI INVATAMINTULUI
INSTITUTUL POLITEHNIC "TRAIAN VUIA" DIN TIMISOARA
FACULTATEA DE TECHNOLOGIE CHIMICA

Ing. COTARCA LIVIUS

T E Z A D E D O C T O R A T

SINTEZE DE MATERII PRIME SI ADITIVI PENTRU SPUME
POLIURETANICE PRIN CLORURAREA DERIVATILOR ACIZILOR

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

Conducător științific :
Conf.dr.ing. RADU VĂLCEANU

T i m i ș o a r a
- 1 9 8 4 -

INSTITUTUL POLITEHNIC TIMIȘOARA	
BIBLIOTECA CENTRALĂ	
932	
CENTRALĂ	
Volume Nr.	
Data	3 11 G

**In amintirea Profesorului
G.OSTROGOVICH**

CUPRINS

	<u>PAG.</u>
1. INTRODUCERE	1
2. SINTEZA SI CARACTERIZAREA HALOALCHIL-1,3,5-TRIAZINELOR	4
2.1. Structura 1,3,5-triazinelor	4
2.1.1. Dimensiuni moleculare	4
2.1.2. Spectre de rezonanță magnetică nucleară	5
2.1.3. Spectre de UV și fotoelectronice	8
2.1.4. Spectre de infraroșu	9
2.1.5. Spectre de masă	10
2.1.6. Aromaticitate	12
2.2. Sintesa 2,4,6-haloalchil-1,3,5-triazinelor	13
2.2.1. Sintese din nitrili	
2.2.1.1. Trimerizarea nitrililor alifatici	13
2.2.1.2. Trimerizarea haloalchilnitrililor	18
2.2.1.2.1. Homociclotrimerizarea în estaliză acidă	18
2.2.1.2.2. Heterociclotrimerizarea în cataliză acidă	20
2.2.1.2.3. Trimerizarea în cataliză basică	22
2.2.1.2.4. Mecanisme de reacție pentru ciclotrimerizarea haloalchilnitrililor	23
2.2.1.3. Săruri de iminiu, ca intermediari în dimerizarea și trimerizarea nitrililor	28
2.2.1.3.1. Dimerizarea compușilor cianici în prezența hidracizilor halogenați	29
2.2.1.3.2. Reacții de codimerizare a nitrililor	31
2.2.1.3.3. Mecanismul dimerizării nitrililor	33
2.2.1.4. Sintesa unor nitrili alifatici halogenați precursori ai 2,4,6-haloalchil-1,3,5-triazinelor. Clorurarea acetonitrilului - procedee și mecanisme de reacție	37
2.2.1.4.1. Condiții de reacție	37
2.2.1.4.2. Mecanismul clorurării acetonitrilului	41
2.2.1.4.3. Reactivitatea nitrililor alifatici în procesul de clorurare	42
2.2.2. Sintesa 2,4,6-haloalchil-1,3,5-triazinelor prin halogenarea alchil-1,3,5-triazinelor	44
2.2.2.1. Monoclorurarea și monobromurarea 1,3,5-triazinelor	44
2.2.2.2. Polihalogenarea alchil-1,3,5-triazinelor	45
2.2.2.3. Mecanismul reacțiilor de halogenare a alchil-1,3,5-triazinelor	47
3. SINTEZA IZOCIANATILOR AROMATICI	52
3.1. Sintesa izocianatilor aromatici prin fosgenare. Mecanisme de reacție	52
3.2. Bis(triclorometil)carbonatul ca substrat în reacții de solveliză și aminoliză	65
3.2.1. Structura bis(triclorometil)carbonatului	65
3.2.2. Sintesa bis(triclorometil)carbonatului și a	

	pag.
altor carbonați de metil parțial clorurați	66
3.2.3. Reactivitatea bis(triclorometil)carbonatului și a altor carbonați de metil parțial clorurați	68
C E R C E T A R I O R I G I N A L E	
4. STUDII PRIVIND OBTINEREA TRICLORACETONITRILULUI PRIN CLORURAREA ACETONITRILULUI ÎN FAZA GAZOASĂ	71
4.1. Introducere	71
4.2. Condiții și produși de reacție	72
4.2.1. Modul de lucru	72
4.2.2. Identificarea produșilor de reacție	73
4.2.3. Determinarea cantitativă a produșilor de reacție	76
4.3. Interpretarea rezultatelor experimentale	78
4.3.1. Influența diferiților factori asupra conversiei acetonitrilului la tricloracetoneitril	78
4.3.2. Cinetică și mecanism de reacție	86
4.4. Concluzii	94
5. STUDII PRIVIND SINTEZA 2-ALCHIL-4,6-BIS(TRICLORMETIL)-1,3,5-TRIAZINELOR PRIN HETEROCICLOTRIMERIZAREA TRICLORACETONITRILULUI CU NITRILI ALIFATICI	97
5.1. Introducere	97
5.2. Identificarea și analiza produșilor de reacție	98
5.2.1. Produși de reacție	98
5.2.2. Analiza cromatografică	
5.2.2.1. Cromatografia gaz-lichid	100
5.2.2.2. Cromatografia de lichide de înaltă presiune	102
5.3. Studiul condițiilor de reacție	107
5.3.1. Homociclotrimerizarea tricloracetoneitrilului	107
5.3.2. Cotrimerizarea tricloracetoneitrilului cu acetonitrilul	111
5.4. Caracterizarea 2,4,6-haloalchil-1,3,5-triazinelor ca ignifuganți pentru spume poliuretane	115
5.4.1. Recepturi de spume poliuretane flexibile și rigide cu 2-haloalchil-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazine	117
5.4.1.1. Spume poliuretane flexibile cu ignifuganți 1,3,5-triazinici	117
5.4.1.2. Spume poliuretane rigide cu ignifuganți 1,3,5-triazinici	121
5.4.2. Mecanismul de inhibare a arderii prin aditivare cu haloalchil-1,3,5-triazine	124
6. STUDII PRIVIND SINTEZA BIS(TRICLORMETIL)CARBONATULUI PRIN CLORURAREA FOTOCIMICĂ A DIMETILCARBONATULUI	126
6.1. Condiții de reacție	126
6.2. Identificarea și analiza intermediarilor și a produșilor de reacție	127
6.3. Influența diferiților factori asupra randamentului reacției de fotoclorurare a dimetilcarbonatului	134
7. REACTII DE ALCOOLIZA ȘI HIDROLIZA A BIS(TRICLORMETIL)-CARBONATULUI	139
7.1. Studiul produșilor de reacție a bis(triclorometil)carbonatului cu metanolul	140

	<u>PAG.</u>
7.2. Cinetica și mecanismul reacțiilor de alcooliză și hidroliză ale bis(triclorometil)carbonatului	143
7.2.1. Influențe electronice și sterice asupra vitezei de reacție	143
7.2.2. Influența temperaturii asupra vitezei de reacție	147
7.2.3. Efecte izotopice cinetice	147
7.2.4. Concluzii privind mecanismul solvolizei bis(triclorometil)carbonatului	148
8. STUDII PRIVIND SINTEZA IZOCIANATILOR AROMATICI ȘI ALIPATIGI PRIN AMINOLIZA BIS(TRICLOROMETIL)CARBONATULUI	150
8.1. Condiții de reacție	151
8.2. Identificarea și analiza produsilor de reacție	152
8.2.1. Spectroscopia în infraroșu	152
8.2.2. Cromatografia gaz-lichid	154
8.2.3. Produsii secundari	157
8.3. Studiul influenței diferiților factori asupra randamentului aminolizei bis(triclorometil)carbonatului	158
8.3.1. Influența solventului și a temperaturii de reacție	158
8.3.2. Influența raportului molar al reactanților	159
8.3.3. Privire critică asupra bilanțului reacției de aminoliză	160
8.4. Procedeu continuu de obținere a izocianatilor prin aminoliza bis(triclorometil)carbonatului	160
8.5. Studiul cinetic al reacției bis(triclorometil)carbonatului cu amine aromatice	162
8.5.1. Produsii de reacție	162
8.5.2. Studiul cinetic	164
8.5.3. Cinetica și mecanismul primei etape	167
8.5.4. Cinetica și mecanismul celei de a doua etape	172
9. PARTEA EXPERIMENTALA	177
9.1. Sinteza tricloracetoneitrilului prin clorurarea acetoneitrilului în fază gazoasă	177
9.1.1. Instalația experimentală	177
9.1.2. Materii prime	178
9.1.3. Sinteza și purificarea tricloracetoneitrilului	180
9.1.4. Identificarea și dozarea produsilor de reacție	181
9.1.4.1. Sinteza și caracterizarea produsilor de reacție	181
9.1.4.2. Tehnica spectrometriei de IR, ¹ H-RMN și UV	182
9.1.4.3. Cromatografia gaz-lichid	183
9.2. Sinteza halocalchil-1,3,5-triazinelor	184
9.2.1. Instalația experimentală	184
9.2.2. Sinteza unor nitrili precursori ai 2,4,6-halocalchil-1,3,5-triazinelor	184
9.2.3. Sinteza și purificarea ciclotrimerilor tricloracetoneitrilului	184
9.2.3.1. Homociclotrimerizarea tricloracetoneitrilului	184
9.2.3.2. Cotrimerizarea tricloracetoneitrilului cu acetoneitrilul	186
9.2.3.3. Cotrimerizarea tricloracetoneitrilului cu alți nitrili alifatici	186

	<u>PAG.</u>
9.2.4. Identificarea și dozarea haloalchil- 1,3,5-triazinilor	187
9.2.4.1. Tehnica spectrometriei de UV, IR, ¹ H-RMN și analizei elemen- tare	187
9.2.4.2. Cromatografia gaz-lichid	188
9.2.4.3. Cromatografia de lichide de înaltă presiune	189
9.3. Sinteza și caracterizarea bis(triclorometil)- carbonatului	190
9.3.1. Instalația experimentală	190
9.3.2. Sinteza bis(triclorometil)carbonatului	191
9.3.3. Identificarea și dozarea produsilor reacției de fotoclorurare a dimetilcar- bonatului	191
9.4. Alcooliza și hidroliza bis(triclorometil)carbena- tului	192
9.4.1. Sinteza și caracterizarea produsilor de alcooliză	192
9.4.1.1. Materii prime	192
9.4.1.2. Metanoliza bis(triclorometil)- carbonatului	193
9.4.2. Cinetica reacției bis(triclorometil)- carbonatului cu compuși hidroxicilici	193
9.4.2.1. Tehnica studiului cinetic	193
9.4.2.2. Interpretarea determinărilor cinetice	194
9.5. Aminoliza bis(triclorometil)carbonatului	196
9.5.1. Sinteza și caracterizarea izocianatilor	196
9.5.1.1. Materii prime	196
9.5.1.2. Procedeu discontinuu de obți- nere a izocianatilor	196
9.5.1.3. Metode analitice pentru doza- rea aminelor și izocianati- lor aromatici	198
9.5.1.3.1. Determinarea purității to- luilendiaminei prin titrare potențiometrică	198
9.5.1.3.2. Dozarea toluilendiisociana- tului prin titrare potențio- metrică automată	198
9.5.1.3.3. Determinarea reactivității izocianatilor aromatici sin- tetizați prin aminoliza bis- (triclorometil)carbonatului	200
9.5.1.3.4. Determinarea gascromatogra- fică a 2,4-toluilendiise- cianatului	200
9.5.2. Cinetica reacției bis(triclorometil)- carbonatului cu amine aromatice	202
9.5.2.1. Produsi de reacție	202
9.5.2.2. Cromatografia de lichide de înaltă presiune a ureelor	202
9.5.2.3. Tehnica studiului cinetic	203
10. CONCLUZII	205
Bibliografie	

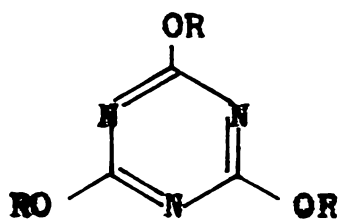
1. INTRODUCERE

Chimia poliuretanelor a apărut și s-a dezvoltat ca o ramură a chimiei izocianatilor, în ultimele cinci decenii ale secolului nostru. Deși multe din reacțiile izocianatilor au fost descoperite chiar de la primele investigații, efectuate sistematic de chimiști remarcabili ai secolului al XIX-lea cum sînt Hofmann și Curtius, a fost necesar aproape un secol pentru recunoașterea faptului că izocianatii sînt materii prime ideale pentru obținerea polimerilor printr-o simplă reacție de poliadiție. Extinderea remarcabilă a domeniilor de aplicații a polimerilor uretanici nu suportă comparație în scurta istorie a industriei materialelor plastice. Universalitatea acestor polimeri este concurată însă, de costul relativ ridicat al tehnologiei de obținere a izocianatilor care, în momentul de față, constă în fosgenarea aminelor corespunzătoare.

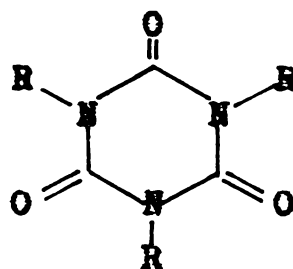
Cercetările efectuate în cadrul prezentei lucrări au urmărit sinteza izocianatilor și a unor aditivi cu structură triasinică prin clorurarea unor derivați ai acizilor. Studiile cu caracter preparativ au fost dirijate spre două direcții mai importante. Prima, abordează heterociclotrimerizarea tricloracetoneitrilului cu alți nitrili alifatici în vederea obținerii unor 1,3,5-triazine trisubstituite, compuși cu activitate retardantă de flacără pentru spumele poliuretanică rigide. Cea de a doua, vizează sinteza izocianatilor aromatici și alifatici prin aminoliza bis(triclorometil)carbonatului, preparat la rîndul său prin clorurarea fotochimică a dimetilcarbonatului.

1,3,5-Triazinele sînt printre primii compuși organici raportați în literatura chimică, fiind cunoscuți de Scheele încă din 1776 (acidul cianuric) și descriși de Sérullas și Liebig încă din 1828. Denumirea originală atribuită acestor compuși a fost de triazine simetrice, abreviată în mod obișnuit prin s- sau sim-triazine. Această denumire este preferată de Chemical Abstracts și The Ring Index. IUPAC și literatura britanică folosesc denumirea care redă dispunerea alternativă a celor trei atomi de carbon și a celor 3 atomi de azot în ciclul de șase, și anume, 1,3,5-triazine, denumire adoptată și în prezenta lucrare. În literatură au circulație și câteva denumiri nesistematice pentru unii compuși

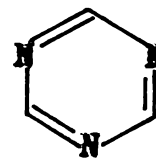
1,3,5-triazinici, cum sînt melamina, acidul cianuric și clorura de cianuril (Tabelul 1), denumiri folosite de peste 150 ani. Prin similitudine, 2,4,6-trialcoxi-1,3,5-triazinele 1 se denumesc cianurați iar 1,3,5-trialchil-1,3,5-triazinele 2 se denumesc izocianurați. Compusul care dă numele clasei, 1,3,5-triazina 3 a fost corect identificat abia în anul 1954^{1,2} și are o reactivitate mult mărită față de ceilalți membri ai clasei.



1



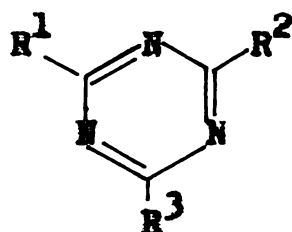
2



3

Chimia 1,3,5-triazinelor a fost descrisă periodic în literatură³⁻⁶, dar așa cum remarcă și ultima lucrare de sinteză⁷ ea devine greu de cuprins într-o lucrare monografică, datorită numărului mare de compuși. Spre exemplificare, cel de-al IX-lea Index Colectiv al revistei centralizatoare Chemical Abstracts, în secțiunea "Compound Index", dedică 138 pagini sistemului 1,3,5-triazinic⁷.

Tabelul 1. Denumiri ale unor 1,3,5-triazine importante



Denumirea	R ¹	R ²	R ³
Clorura de cianuril	Cl	Cl	Cl
Acid cianuric ^a	OH	OH	OH
Melamină	NH ₂	NH ₂	NH ₂
Amelină ^a	OH	NH ₂	NH ₂
Amelidă ^a	OH	OH	NH ₂
Acetoguanamină	CH ₃	NH ₂	NH ₂
Acetoguanidă ^a	CH ₃	NH ₂	OH
Acetoguanamidă ^a	CH ₃	OH	OH

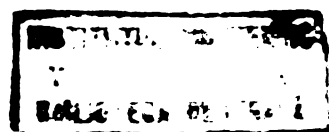
^a Predomină tautomerul cetonc

Prima sinteză remarcabilă a unei haloalchil-1,3,5-triazine³ are loc în 1860 când Otto, studiind clorurarea propionitrilului a obținut doi produși, unul lichid și altul solid. Ulterior, s-a arătat că "diclorpropionitrilul solid" ("festes Dichlorpropionitril") este trimerul nitrilului, 2,4,6-tris(1', 1'-dicloretil)-1,3,5-triazina.

Trimerizarea tricloracetnitrilului a fost raportată încă din 1892^{8,9}, iar heterotrimerizarea nitrililor alifatici halogenați este menționată în 1939¹⁰. După anul 1940, majoritatea informațiilor publicate despre 2,4,6-haloalchil-1,3,5-triazine provin din literatura de brevete, demonstrând prin aceasta creșterea numărului de aplicații industriale în care sînt implicați acești compuși.

Clorura de cianuril rămîne cea mai importantă materie primă pentru sinteza 1,3,5-triazinelor ; majoritatea ierbicidelor 1,3,5-triazinice, de exemplu, sînt preparate pornind de la acest compus.

Unica semnalare a prezenței 1,3,5-triazinelor în natură este detectarea solidului cianuric în humusul solului³. Hayatsu a determinat melamina și 2,4-diamino-1,3,5-triazin-2-ona în meteoritul Orgueil^{11,12}. Melamina a fost izolată, de asemenea, din meteoritul Murchinson¹³. Originea acestor compuși extraterestri este necunoscută, dar nu ar fi surprinzător ca ei să se fi format prin trimerizarea cianurilor.



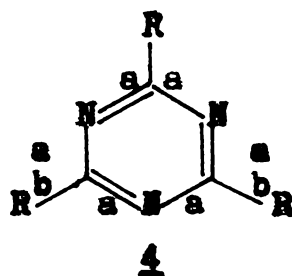
2. SINTEZA SI CARACTERIZAREA HALOALOHIL-1,3,5-
TRIAZINELOR

2.1. Structura 1,3,5-triazinelor

2.1.1. Dimensiuni moleculare

Există câteva studii privind dimensiunile moleculare ale 1,3,5-triazinelor, care evidențiază faptul că acești compuși au trăsături comune cu alte sisteme heterociclice ; unghiurile legăturilor CNC sînt mai mici de 120° , ciclul fiind distorsionat față de un hexagon regulat. Lungimile de legătură în câteva 1,3,5-triazine simetric substituite sînt prezentate în Tabelul 2.

Tabelul 2. Dimensiuni moleculare ale 1,3,5-triazinelor simetric substituite 4

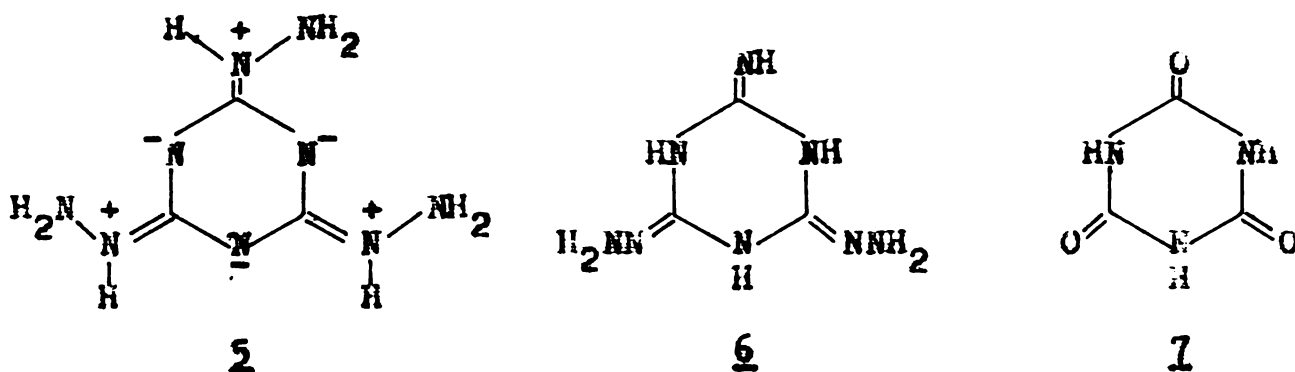


R	Lungimi de legătură Å		Unghiuri °		Metoda	Referință bibliografică
	a	b	CNC	NON		
H	1,319	0,998	113,2	126,8	X [■]	14
Cl	1,330	1,680	115,0	-	E [■]	14
4-ClC ₆ H ₄	1,31-1,33	-	-	-	X [■]	15
NH ₂	1,34-1,35	1,370	116-117	123-125	X [■]	14
NMe ₂	1,345	1,366	112,7	127,3	X [■]	14
N ₃	1,31-1,38	1,380	113,0	127,0	X [■]	16
NHNH ₂	1,336- 1,362	1,343- 1,362	112,7- 113,8	126,3- 127,4	X [■]	17

■ E = difracție electronică, X = cristalografie de raze X

Prezența substituenților are un efect relativ mic asupra lungimii legăturilor și unghiurilor ciclului. Moleculele de 2,4,6-trihidrazino-1,3,5-triazină sînt legate prin legături de hidrogen, cea mai scurtă legătură de acest tip avînd $2,83 \text{ \AA}$.

Legăturile C-N din ciclu au dimensiuni asemănătoare cu cele din melamină (Tabelul 2), iar legătura C-N a substituentului (legătura b în structura 4) indică o posibilă contribuție a structurii de rezonanță 5.



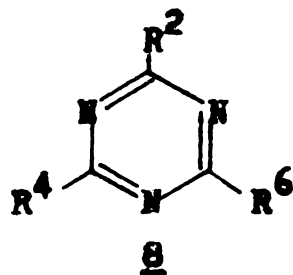
Nu s-a pus în evidență un tautomer imidic de forma 6. Analizele de raze X ale acidului cianuric au confirmat existența moleculei în forma tricetonică 7. Lungimile legăturilor C-N și C-O sînt de 1,371 și respectiv 1,223 Å, iar lungimea N-H este de 0,9 Å. Unghiurile CNC și NCN sînt 124,6 și respectiv 115,4°. Moleculele sînt asociate prin legături de hidrogen iar lungimile legăturilor sînt de 2,772-2,798 Å. S-a raportat și structura fenil isocianuratului¹⁹. Lungimile C-O și C-N sînt de 1,191 și respectiv 1,392 Å iar unghiurile CNC și NCN sînt de 125,1 și respectiv 114,9°. Ciclurile benzenice fac cu ciclul triazinic un unghi de 72,9°.

2.1.2. Spectre de rezonanță magnetică nucleară

Spectrele ¹H-RMN ale 1,3,5-triazinelor nu sînt deosebit de complicate. Protonii ciclului dau semnale bine rezolvate care nu sînt lărgite de relaxarea cuadrupolară a azotului²⁰. Deplasările chimice ale protonilor din ciclu sînt situate la cîmpuri mai scăzute cu 1-2 ppm decît protonii benzenului, probabil datorită efectului atomilor de azot din ciclu, iar prezența unor substituenți donori de electroni deplasează valorile spre cîmpuri ceva mai ridicate. Deplasările chimice tipice ale unor derivați 1,3,5-triazinici sînt date în Tabelul 3.

Literatura²⁴ conține un mare număr de date spectrale ¹H-RMN privind structura 1,3,5-triazinelor substituite cu grupe haloalchil. O parte din aceste date vor fi reluate în secțiunea consacrată metodelor de sinteză.

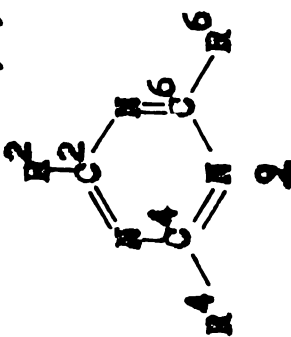
Tabelul 3. Deplasări chimice ^1H -RMN ale 1,3,5-triazinelor



R^2	R^4	R^6	Solvent	Deplasări chimice δ ppm Protoni din substitu- enți	Protoni din ciclul tri- azinic	Ref. Bibl.
H	H	H	CCl_4	-	9,18	20
H	H	H	CDCl_3	-	9,25	20
MeO	Me	H	CCl_4	2,54(CH_3)	8,80	20
MeO	MeO	H	CCl_4	4,01($\text{CH}_3\text{-O}$)	8,51	20
Et_2N	Et_2N	H	CCl_4	1,19(NCH_2CH_3) 3,54(NCH_2Me)	8,19	20
Ph	Ph	H	CCl_4	7,41($\text{H}_m + \text{H}_p$) 8,85(H_o)	9,07	20
MeS	MeS	MeS	CDCl_3	2,53(8CH_3)	-	21
CH_2Cl	Ph	Cl	CDCl_3	4,6(CH_2Cl) 7,5 și 8,45(Ph)	-	22
MeO	MeO	$-\text{CH}=\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{OH} \end{matrix}$	-	2,1(CH_3^M) 4,1(CH_3O) 5,5(H^M) 13,07($=\text{OH}$)	-	23
CH_2Cl	CH_2Cl	CH_2Cl	CCl_4	2,58(CH_3)	-	24
Me	Me	Me	CCl_4	2,58(CH_3)	-	24
$\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	CCl_4	4,67(CH_2)	-	24
CHBr_2	CHBr_2	CHBr_2	CCl_4	6,58(CH)	-	24
CHCl_2	CHCl_2	CH_3	CCl_4	2,86(CH_3) 6,63(CH)	-	24

Există relativ puține referințe în legătură cu spectroscopia ^{13}C -RMN a 1,3,5-triazinelor, iar în anumite cazuri este specificată doar o parte a spectrului. Cîteva exemple de deplasări chimice ^{13}C -RMN sînt prezentate în Tabelul 4.

Tabellul 4. Deplasări chimice ^{13}C -RIN ale unor 1,3,5-triazine în CDCl_3



Compușul		C-2	C-4	C-6	C_0^d	C_0^d	C_M^d	C_P^d	CN	CONH_2	Ref.
R^2	R^6										
H	H	166,1	166,1	166,1	-	-	-	-	-	-	25
Me	Me	175,9	175,9	175,9	25,4	-	-	-	-	-	25
Ph	Ph	171,7	171,7	171,7	136,4	128,6	129,1	132,3	-	-	25
Ph	CONH_2^a	166,4 ^b	171,7	171,7	134,7 ^b	128,9 ^b	133,3	133,3	-	163,6 ^b	26
Ph	CN	153,6	172,6	172,6	133,9	129,0 ^b	129,4 ^c	134,1	114,9	-	26

^a în $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$; ^{b,c} atribuțiile pot fi interschimbate ; ^d atom de C legat de un ciclu ;

C_0 , C_M , C_P = atomi de C orto, meta și respectiv para.

A fost realizat și spectrul de ^{14}N -RMN al 1,3,5-triazinei în diexan²⁷. Deplasarea chimică ($\delta_{\text{N}} = 9,0$ relativ la MeNO_2) reflectă densitatea mare de electroni la atomii de azot ai ciclului.

Este descris și spectrul de ^{19}F -RMN al perfluoro-2,4-diisopropil-1,3,5-triazinei. Deplasările chimice (la cimpuri superioare CFCl_3) sînt următoarele : 31,5(F), 73,7($\text{CF}(\text{CF}_3)_2$) și 183,1($\text{CF}(\text{CF}_3)$)²⁸.

2.1.3. Spectre de UV și fotoelectronice

Spectrele UV ale 1,3,5-triazinelor prezintă două benzi la 272 și 222 nm atribuite tranșițiilor $n \rightarrow \pi^*$ și respectiv $\pi \rightarrow \pi^*$ ²⁹. Spectrele UV ale unor 1,3,5-triazine simetric substituite sînt redată în Tabelul 5. Spectrul acidului cianuric depinde foarte mult de pH ; date fiind echilibrele de transfer de protoni posibile el suferă o deplasare hipsocromă odată cu scăderea pH-ului³⁰. Compusul absoarbe în regiunea ultravioletului îndepărtat, dar există o bandă foarte slabă ($\epsilon = 0,2$) la circa 280 nm.

Tabelul 5. Spectrele UV ale unor 1,3,5-triazine simetric substituite

Substituent	λ_{max} (ϵ)	Solvent	Ref.
H	272(891), 222(151)	Ciclohexan	29
Me	264(701), 227(289)	Ciclohexan	29
Et	259(696)	MeOH	29
MeO	258(521), 187(42000)	H ₂ O	29
NH ₂	236(slab), 208(51000)	H ₂ O	29
Et ₂ N	230(slab), 210(55000)	H ₂ O	29
OH	228(0,2) , 215(10500)	H ₂ O	29
Cl	256(600) , 196,5(45000)	H ₂ O	29
CCl ₃	219(2590), 287(790)	MeOH	32

Prezența substituenților care pot conjuga cu ciclul triazinic determină, așa cum este de așteptat, o deplasare batocromă, iar banda poate fi foarte intensă ; de exemplu, 4,6-dicloro-2-

(4-nitrofenil)-1,3,5-triazina prezintă o bandă intensă ($\epsilon = 24700$) la 279 nm^{31} . Mono- și diamino-1,3,5-triazinele au o bandă semnificativă la cea 260 nm , iar 2-amino-1,3,5-triazina absoarbe la 261 nm ($\epsilon = 1960$).

Spectrele UV ale 2,4,6-haloalchil-1,3,5-triazinelor sînt comparate în referința²⁴.

Spectrul fotoelectronic al 1,3,5-triazinei prezintă cinci benzi importante. S-au înregistrat potențialele de ionizare și atribuiriile picurilor³³. Benzile de la $10,37$ și $13,21 \text{ eV}$ au fost atribuite ionizării perechii de orbitali moleculari neparticipanți, iar cele de la $11,67$ și $14,67 \text{ eV}$ se datoresc ionizărilor orbitalului π . Banda de la $14,88 \text{ eV}$ a fost atribuită ionizării orbitalului σ . O analiză a 1,3,5-triazinei prin ESCA a dat rezultate similare deși nu s-a raportat ionizarea orbitalului σ ³⁴.

2.1.4. Spectre de infraroșu

1,3,5-Triazina are o simetrie de tip D_{3h} . S-a raportat spectrul IR și atribuiriile modurilor fundamentale de vibrație ale 1,3,5-triazinei și ale analogului său deuterat³⁵. Datele spectrale sînt prezentate în Tabelul 6.

Tabelul 6. Frecvențe fundamentale (cm^{-1}) ale 1,3,5-triazinelor simetric substituite²⁹

Substituent	Simetria vibrației			
	E'	E''	A_2''	E'
H	1555	1410	735	675
D	1530	1284	667	577
Me	1560	1410	775	-
Et	1560	1387	785	-
Cl	1510	1268	735	705
MeO	1565	1390	813	730
NH ₂	1534	1211	810	-
ND ₂	1530	1410	828	-

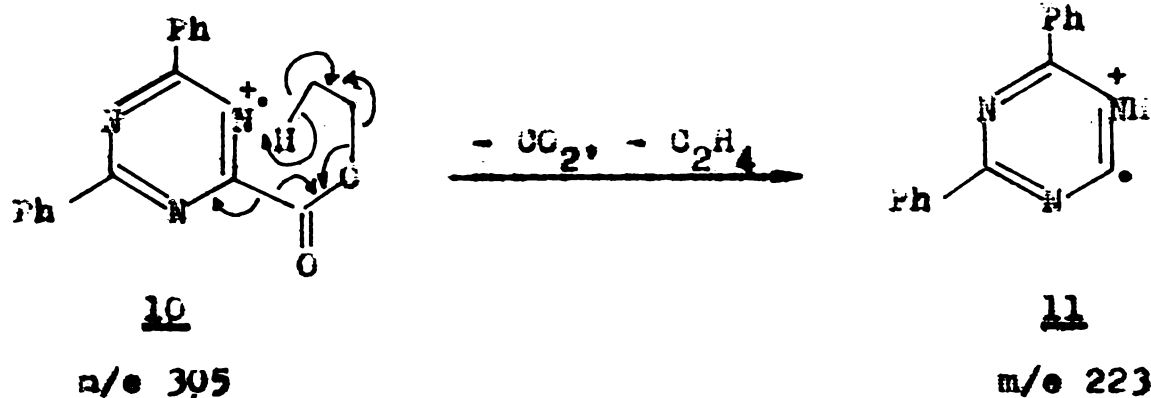
Trei dintre frecvențele tabelate caracterizează o mare varietate de 1,3,5-triazine, iar banda de la cea 675 cm^{-1} este adesea absentă. Această bandă nu este conținută în unii derivați perfluorofenilici sau cu grupe alcoxi parțial fluorurate³⁶.

Spectroscopia de IR s-a dovedit o metodă foarte adecvată pentru studiul tautomeriei triazinelor. Astfel, s-a arătat că acidul cianuric există, în principal, sub formă cetonică datorită prezenței benzilor de la 1710 cm^{-1} , 3210 și 3060 cm^{-1} ⁴³. Similar, spectrul acidului tritiocianuric prezintă în regiunea $2450-2600\text{ cm}^{-1}$ doar două benzi foarte slabe corespunzând vibrațiilor de valență S-H, iar în regiunea $2900-3250\text{ cm}^{-1}$ benzi intense corespunzătoare vibrațiilor de valență N-H, sugerând prin aceasta că compusul există în principal sub forma tioamidică. Benzile de la 1115 , 1330 și 1540 cm^{-1} au fost atribuite sistemului N-C-S. Spre deosebire de acidul tritiocianuric, melamina pare să existe sub forma amino și nu imino, așa cum o sugerează prezența unei benzi intense de la $3200-3600\text{ cm}^{-1}$, confirmată prin studii Raman³⁷.

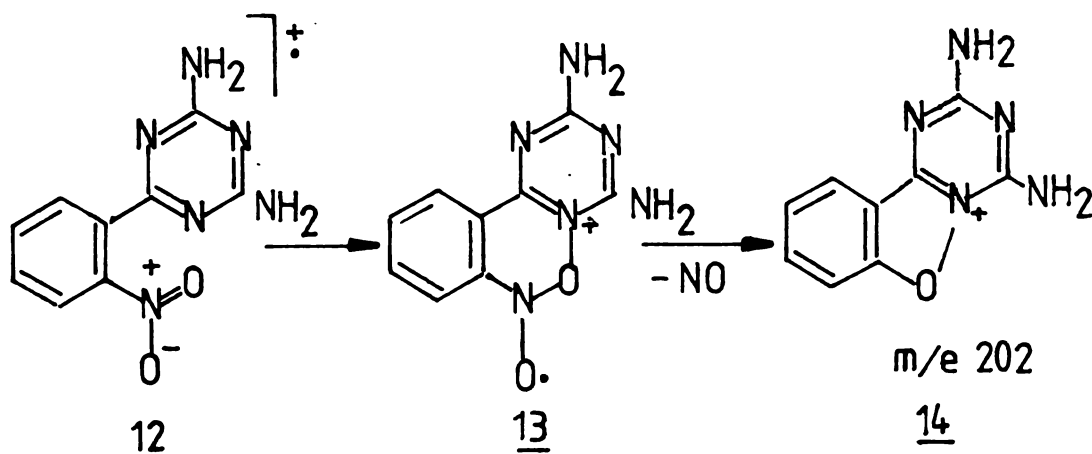
În general substituenții ciclului 1,3,5-triazinic absorb în regiuni previzibile ale spectrului IR; astfel, aldenidele 1,3,5-triazinice se caracterizează printr-o bandă carbonilică ascuțită la cea 1720 cm^{-1} . Dicloure-1,3,5-triazinele și clorura de cianuril dau o bandă cu valoare de diagnostic la 840 cm^{-1} datorată unei vibrații complexe care implică și o parte a ciclului triazinic³⁸. Isoocianurații prezintă benzi caracteristice pentru ciclu la 1690 și 1430 cm^{-1} ³⁹. Există câteva referințe care discută în detaliu spectrele IR ale derivaților 1,3,5-triazinici⁴⁰⁻⁴².

2.1.5. Spectre de masă

1,3,5-Triazina prezintă în spectrul de masă un pic de bază, așa cum este de așteptat pentru un compus aromatic, situat la m/e 81 (ionul molecular). Fragmentele principale (m/e 54 și 27) se formează prin pierderea treptată a două molecule de acid cianhidric. Derivatul 2-alcoxicarbonilic 10 pierde rapid CO_2 și etenă, probabil prin intermediul unui proces de fragmentare ciclic.



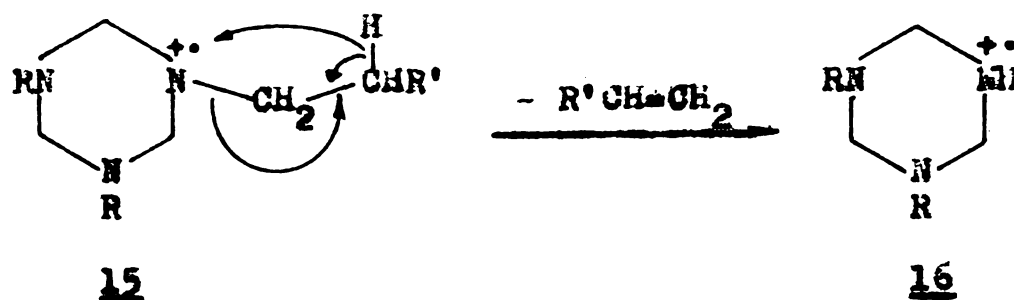
Etilemino-1,3,5-triazinele pierd etena într-un mod similar. Amino-1,3,5-triazinele dau naștere la fragmente de MHCN și NH_2CN , tautomerul iminic avînd o contribuție însemnată în această cale de fragmentare. Prezența unui substituent arilic substituit modifică considerabil modul de fragmentare. În mod obișnuit, substituenții meta sau para se pierd cei dintîi, iar apoi urmează scindarea ciclului triazinic; substituenții orto pot suferi transpoziții, așa cum se arată mai jos⁴⁴:



Spectrele de masă ale clorurii de cianuril și ale altor 1,3,5-triazine se caracterizează fie prin scindarea unui atom de clor care este un proces important pentru 2-amino-4,6-dicloro-1,3,5-triazine și compuși asemănători, fie prin scindarea ciclului cu expulsarea unei molecule de clorcian, proces important în cazul clorurii de cianuril⁴⁵. Analizele prin cromatografie GL cuplată cu spectrometrie de masă au permis investigarea structurii 2,4,6-trialcoxi-1,3,5-triazinelor (alchil cianurați)⁴⁶. Ionul molecular descrește în intensitate odată cu creșterea greutății moleculare. Fragmentele mai importante se pot atribui scindării catenelor alchilice; de exemplu, în cazul n-butil cianuratului principalele fragmente ionice sînt: m/e 297(C_4H_9^+), 242($\text{M}-\text{C}_4\text{H}_7$), 186($\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9 + \text{C}_4\text{H}_9$), 130(picul de bază). Izocianurații corespunzători (1,3,5-trialchil-1,3,5-triazin-2,4,6-trionele) se frag-

mentează pe căi asemănătoare.

Hexahidro-1,3,5-triazinele se analizează cu mare dificultate întrucât probele se pot descompune înaintea impactului electronic⁴⁷. Spectrele prezintă ioni moleculari de intensitate mică, iar ionul $M-1^+$ este de regulă mai intens. Grupele alchil se pot scinde în numeroase moduri. O variantă de fragmentare este arătată în schema de mai jos⁴⁸:



S-a raportat că energia eliberată în timpul descompunerii picurilor metastabile în spectrul de masă al 1,3,5-triazinei a fost de 187 μeV , o valoare mai mică decât în cazul piridinei sau pirimidinei⁴⁹.

Spectrele de masă ale haloalchil-1,3,5-triazinelor sînt discutate în cîteva lucrări de sinteză^{24,32}.

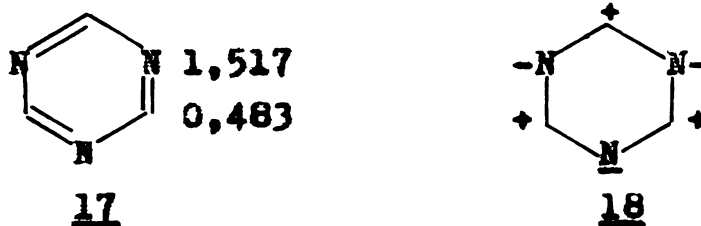
2.1.6. Aromaticitate

Datele obținute prin analiză cu raze X a 1,3,5-triazinei demonstrează caracterul aromatic al ciclului, dar structura nu este un hexagon regulat așa după cum s-a văzut din secțiunea 2.1.1. Coulson și Looyenga⁵⁰ au calculat unghiurile de legătură și au arătat că înlocuirea CH cu N în ciclurile aromatice conduce la o perturbație care schimbă toate unghiurile ciclului într-o anumită măsură. Calculele sînt în bună concordanță cu valorile experimentale.

Utilizînd o metodă SCF-LCAO-MO de tip Pariser-Parr-Pople s-a calculat energia de rezonanță a ciclului triazinic, obținîndu-se valoarea de 10,903 eV⁵¹. Prin metoda legăturii de valență s-a calculat energia de delocalizare, obținîndu-se o valoare de 121 kJ mol^{-1} (comparativ cu 172 kJ mol^{-1} pentru benzen)⁵². S-a măsurat și afinitatea electronică a 1,3,5-triazinei prin spectroscopie de transmisie electronică și s-a găsit valoarea de 0,45 eV. Valoarea este mai mare decât în cazul piridinei

sau diazinelor, așa cum era de așteptat⁵³.

1,3,5-Triazina prezintă o aromaticitate observată inferioară piridinei și diazinelor. Polaritatea legăturilor C=N crește cu numărul de electroni π parțial localizați la atomii de azot ai ciclului, diminuând, prin urmare energia de delocalizare. Distribuția sarcinii este arătată în schema de mai jos (17). Structura limită polară 18 are o contribuție importantă la structura 1,3,5-triazinei. Aceste proprietăți se reflectă în reactivitatea 1,3,5-triazinei față de nucleofili. 1,3,5-Triazina este descompusă cantitativ de către apă la rece, în timp ce piridina este instabilă doar în alcalii la cald.



2.2. Sinteză 2,4,6-haloalchil-1,3,5-triazinelor

2.2.1. Sinteze din nitrili

2.2.1.1. Trimerizarea nitrililor alifatici

Gruparea nitrilică este singura grupare funcțională derivată de la carboxil care are o structură electronică complet diferențiată. Ea se aseamănă mai degrabă cu gruparea funcțională omogenă - tripla legătură $-C\equiv C-$ existentă în alchine. Ea este alcătuită dintr-un atom de carbon cu hibridizare sp și un atom de azot foarte probabil nehibridizat. Legătura σ dintre acești atomi se face prin intermediul orbitalului hibrid $sp(C)$ și un orbital $p_x(N)$. Cele două legături π care însoțesc legătura σ se realizează prin întrepătrunderea orbitalilor p_y și p_z de la ambii atomi. Perechea de electroni neparticipanți se află dispusă în acest context pe un orbital s . Spre deosebire de legătura $-C\equiv C-$, legătura $-C\equiv N$ este relativ puternic polarizată ceea ce se reflectă printr-un moment dipol important, de exemplu la CH_3-CN 3,40 D. Energia de legătură este deosebit de mare ($670 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) fiind de

cea 3 ori mai mare decât legătura simplă C-N (cea 232,2 kJ. mol⁻¹)⁵⁵.

Reactivitatea nitrililor poate fi explicată avînd în vedere polarizarea legăturii triple C≡N, polarizare datorată electronegativității mai mari a atomului de azot :



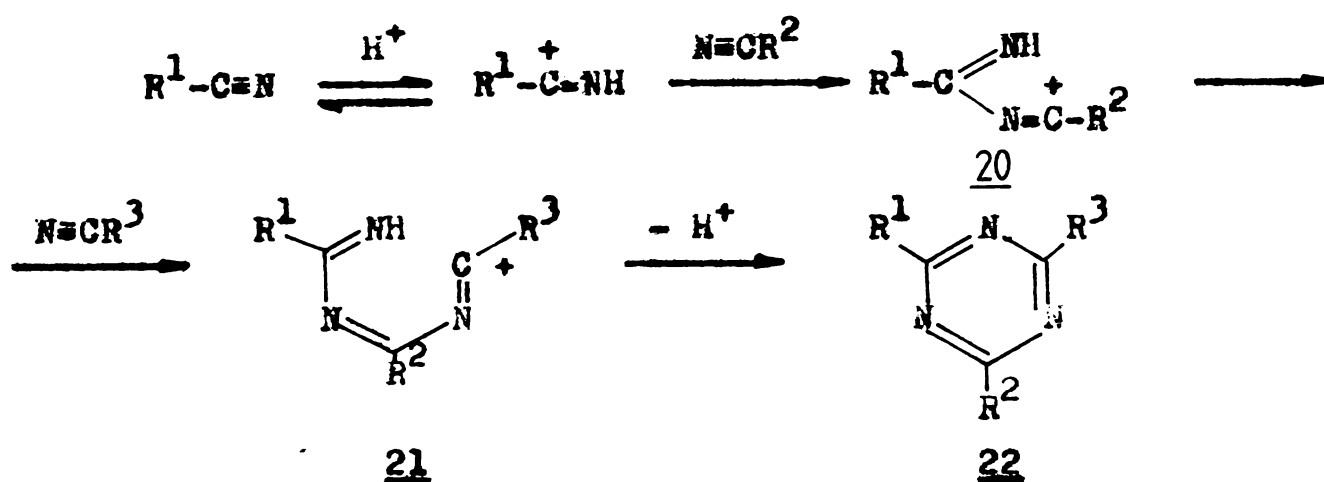
Reactanții nucleofili vor ataca atomul de carbon electrophil, în timp ce atomul de azot constituie un centru slab bazic. Interacția cu o specie acidă A⁺ mărește polarizarea și dă naștere unui compus cu susceptibilitate mărită la atac nucleofil,



Deși majoritatea reacțiilor nitrililor sînt aditii nucleofile la atomul de carbon nitrilic, există și exemple de reacții electrophile cum ar fi de alchilare la atomul de azot prin specii cationice. Reacțiile cu caracter radicalic sînt rare⁵⁴.

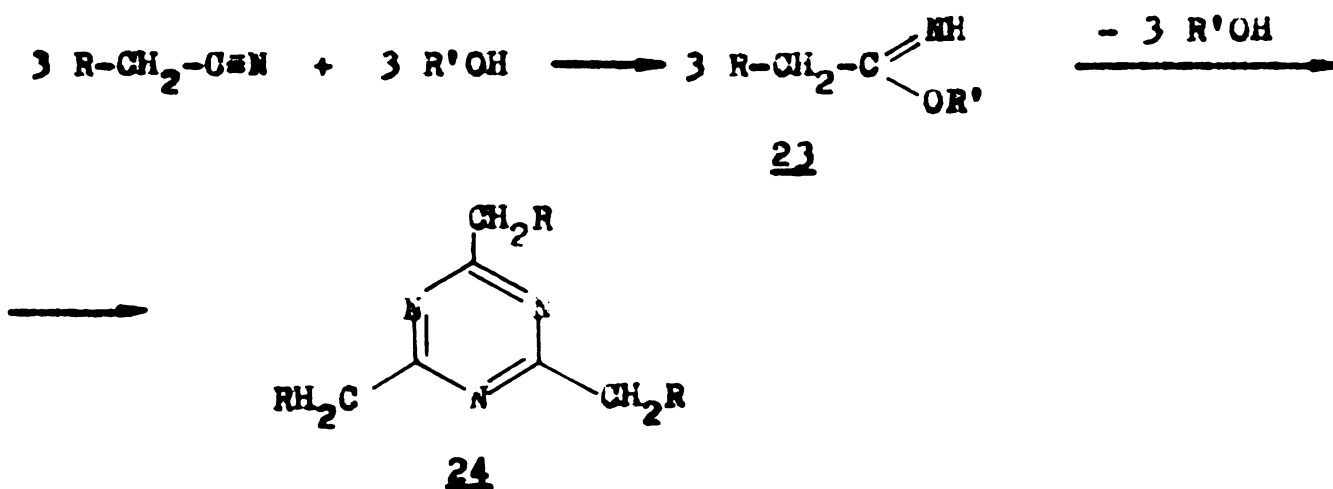
Efectele electronice ale substituenților au o influență considerabilă asupra polarizării legăturii carbon-azot. Propionitrilul are o reactivitate mai scăzută decât acetonitrilul în diverse reacții de adiție nucleofilă. Substituenții cu efect -I pot mări simțitor nucleofilicitatea atomului de carbon nitrilic și reactivitatea. În mod obișnuit, astfel de substituenți vor reduce de asemenea, densitatea de electroni de la atomul de azot⁵⁶ și vor reduce întrucîtva eficacitatea catalizatorilor acizi. În cianați, cianamide și halociani, substituentul are atât efect -I cît și +M. În aceste combinații, reactivitatea față de nucleofili este controlată de efectul inductiv al substituentului.

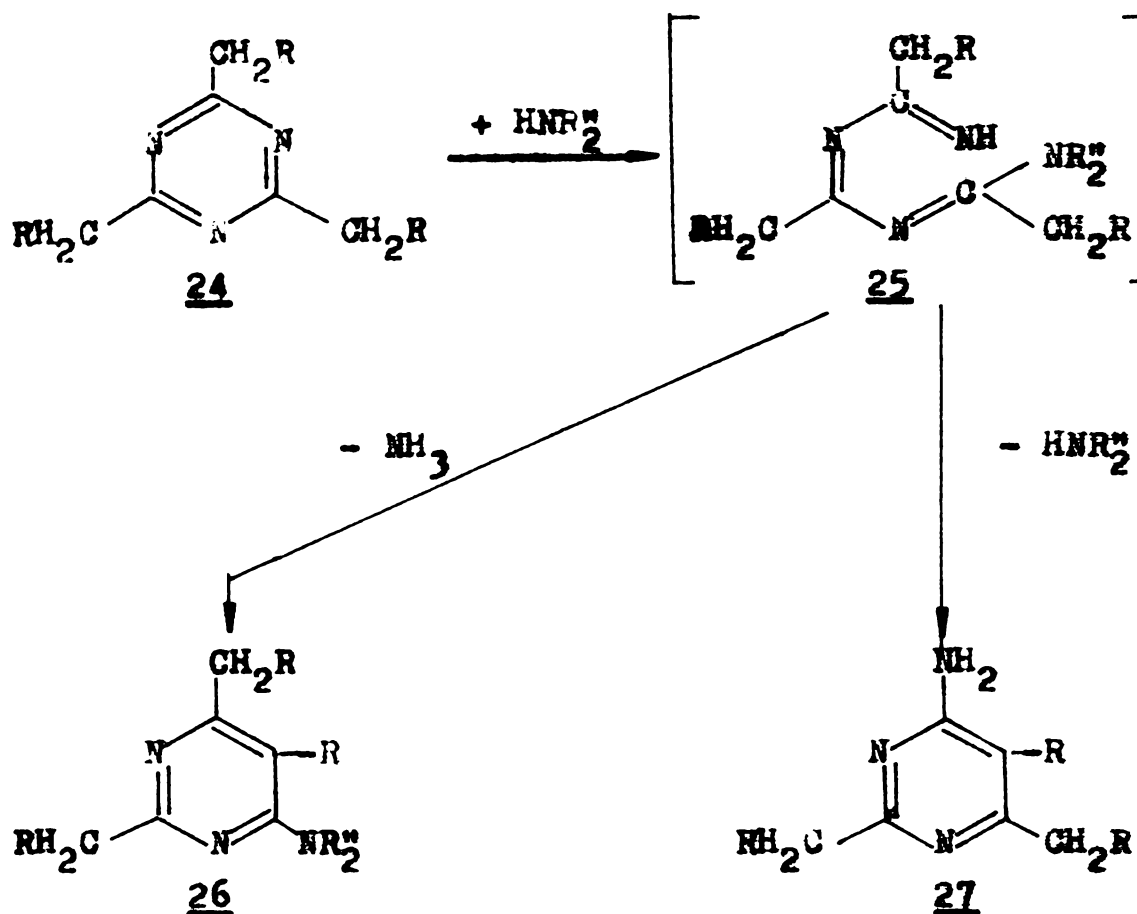
Intrucît atomul de carbon nitrilic este electrophil iar atomul de azot nucleofil, nitrilii pot participa la reacții de cicloadiție dipolară. Formarea sistemelor heterociclice de șase atomi și în particular a 1,3,5-triazinelor reprezintă un exemplu tipic de astfel de reacții care se desfășoară, probabil prin intermediul a doi ioni de nitriliu (20) și (21) care preced trimerul (22)⁵⁷⁻⁵⁹.



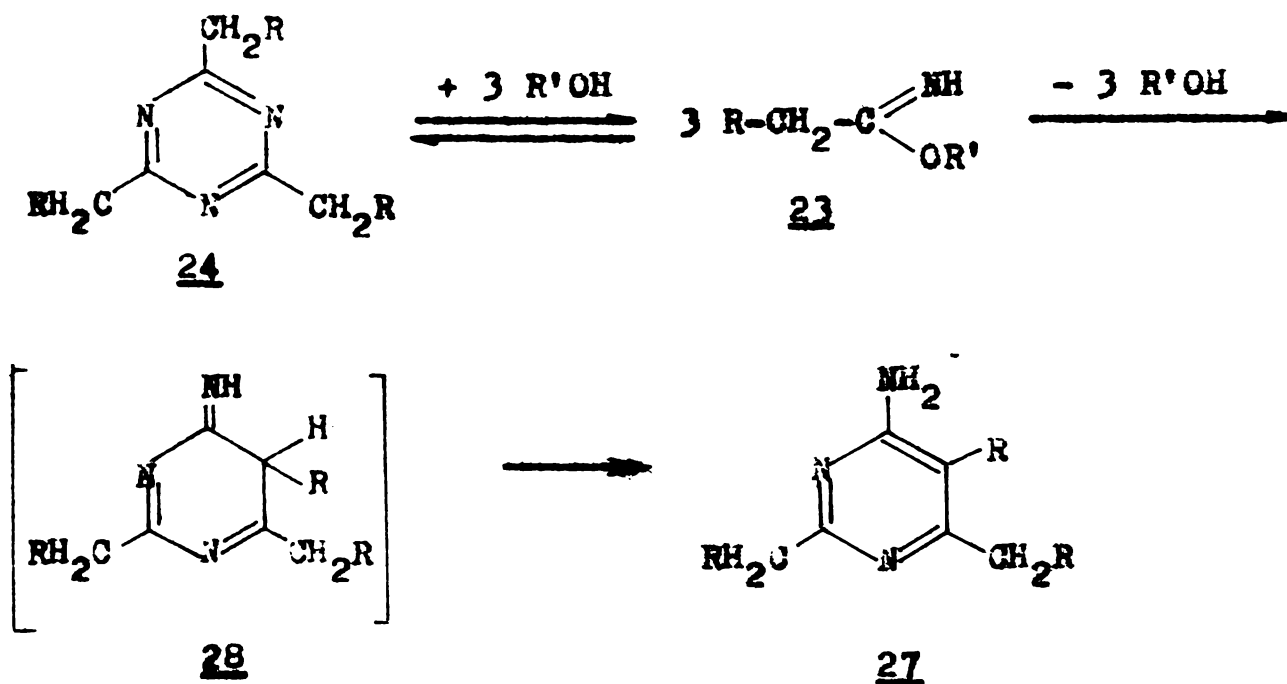
Ciclo-trimerizarea nitrililor este probabil calea cea mai cunoscută pentru sinteza 1,3,5-triazinelor. Metoda a fost prezentată recent într-o lucrare cu caracter de sinteză⁶⁰ și se aplică mai cu seamă la sinteza derivaților simetrici⁷. Multe triazine importante, cum ar fi clorura de cianuril, se prepară pe această cale. Alcan- și cicloalcan-nitrili dau produși de ciclo-trimerizare în condiții de reacții care necesită presiuni și temperaturi foarte ridicate. Este una dintre puținele reacții care se desfășoară la presiuni peste 1000 atmosfere. Deși există multe încercări de obținere a 1,3,5-triazinelor pe această cale⁶¹⁻⁷¹, numărul lucrărilor în care s-a putut realiza conversia la 1,3,5-triazine este mic. În Tabelul 7 se prezintă unele date privind sinteza alchil-1,3,5-triazinelor din nitrili alifatici.

Dacă reacția are loc în prezența bazelor tari, etapa lentă este deprotonarea legăturii C-H, urmată de formarea ciclului aminopirimidinic⁷⁴. În prezența aminelor secundare se formează în principal 4-aminopirimidine ca urmare a transpoziției 1,3,5-triazinei⁷². Literatura sugerează următorul mecanism pentru reacția sub presiune a nitrililor în mediu alcoolic și în prezența aminelor secundare :

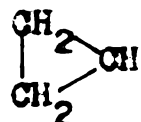




Transpoziția 1,3,5-triazinelor la 4-aminopirimidina a fost observată⁷⁵ și în absența aminelor, la presiuni de 9000 atm și 200°C. Jarre a explicat produsul de reacție prin următoarea schemă de reacție :

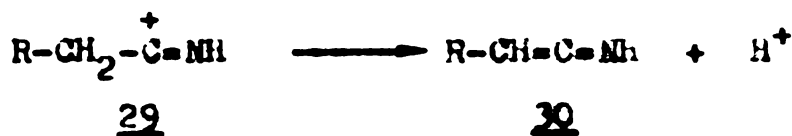


Tabelul 7. Formarea 2,4,6-trialchil-1,3,5-triazinelor (RCN)₃ prin ciclotrimerizarea nitrililor alifatici (R-CN)

R	Presiune (10 ³ atm)	Temperatură, °C	Solvent	Durată ore	Randament, %	Referințe bibliografice
Me	7,5	60	MeOH	24	39	74
	7,9	120	MeOH	10	29	74
	7,9	120	EtOH	10	6	74
	7,9	120	EtOH	24	11	74
Et	7,9	120	EtOH	24	7	74
	7-8	70	MeOH	65	36	72, 73
n-Pr	7,9	120	EtOH	24	1	74
n-Bu	7-8	150	MeOH	18	35	72, 73
	7-8	100	MeOH	18	7	72, 73
terț-Bu	10,5	130	Tetrametilen-sulfonă	8	50	75
	9	160	Tetrametilen-sulfonă	6	90	75
	8-9	200-210	EtOH	10-15	90	75
	8-9	200-210	n-PrOH	10-15	70	75

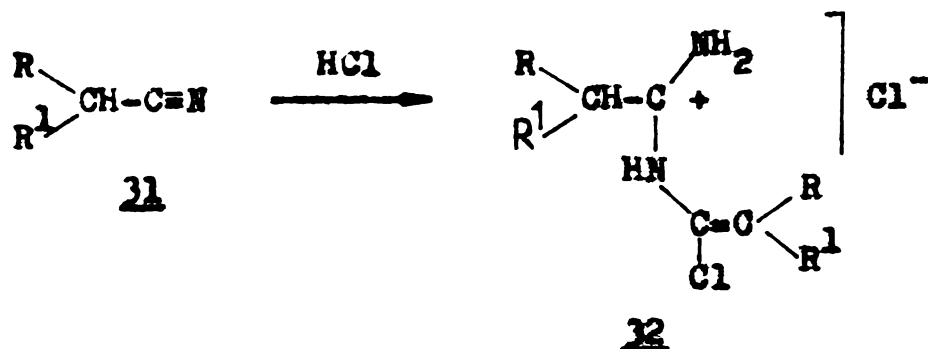
Pentru evidențierea iminoesterului intermediar 23 s-a efectuat reacția în prezența o-fenilendiaminei când s-au obținut benzimidazolii 2-substituiți corespunzători ⁷⁵. De aici rezultă că formarea 4-amino-pirimidinelor poate avea loc atât direct din nitril și alcool cât și prin intermediul 1,3,5-triazinei, ceea ce reduce considerabil perspectiva obținerii alchil-1,3,5-triazinelor pe această cale. Formarea 4-amino-pirimidinelor nu a fost observată însă la sinteza 1,3,5-triazinelor din iminoesteri în cataliză acidă ⁷⁶.

Ciclotrimerizarea alcan-nitrililor nu s-a putut realiza nici în cataliză acidă. Comportarea acestor nitrili în reacția de ciclotrimerizare este explicată de Ruske ⁷⁷, prin efectul hiperconjugativ al radicalului alchilic care scade caracterul electrophil al atomului de carbon nitrilic, și ca urmare adăptia unei molecule de alcan-nitril devine greu de realizat :



485932
3518

În prezența acidului clorhidric⁷⁸ produsul de reacție al încercării de trimerizare a alcan-nitrilului **31** a fost clorhidratul amidinei substituite **32**⁷⁹.



Nu s-au izolat 1,3,5-triazine nici la încercarea de ciclo-trimerizare a acetonitrilului în prezența unor acizi Lewis⁷⁹. Produsul de reacție a fost 2,6-dimetil-4-aminopirimidina.

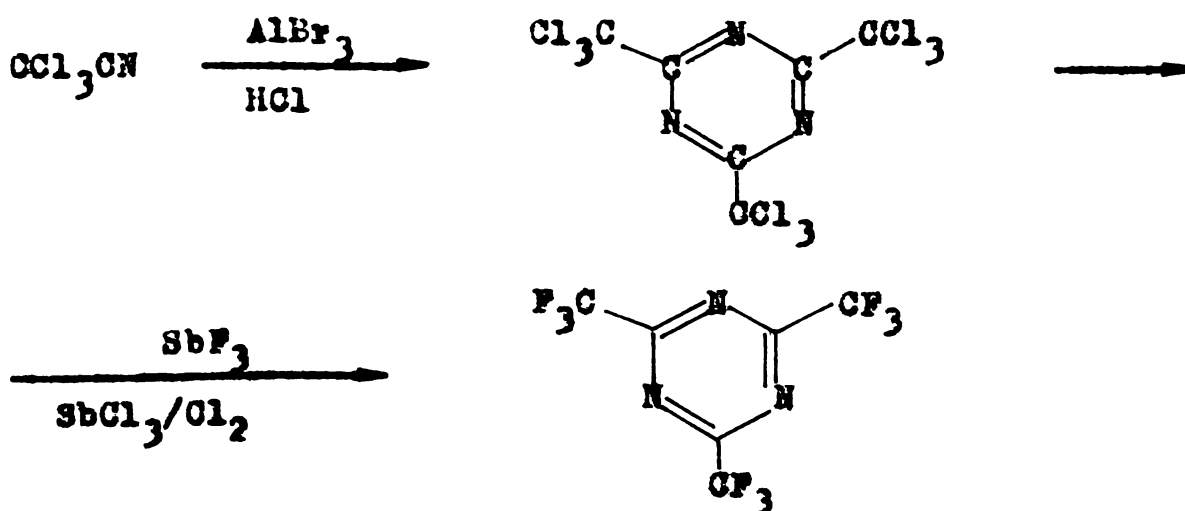
2.2.1.2. Trimerizarea halealchilnitrililor

Dacă substituentul grupei cian are un efect atrăgător de electroni, combinația nitrilică devine mult mai reactivă, fiind posibilă homo- sau heterociclotrimerizarea în cataliză acidă sau basică.

2.2.1.2.1. Homociclotrimerizarea în cataliză acidă

Homotrimerizarea nitrililor halogenați (Br, Cl) cu un alfa-hidrogen^{80,81} și a celor cu doi alfa-hidrogeni⁸²⁻⁸⁸ a fost observată încă din secolul trecut.

Trimerul trifluoracetnitrilului 2,4,6-tris(trifluorometil)-1,3,5-triazina a fost preparată prin trimerizarea tricloracetnitrilului sub presiune, cu catalizatori puternic acizi și fluorurarea ulterioară a 2,4,6-triclorometil-1,3,5-triazinei cu HF și SbCl₅ sau cu SbF₅ și SbCl₃⁸⁹.

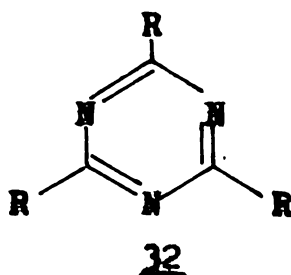


Sinteză directă a 2,4,6-tris(trifluormetil)-1,3,5-triazinei și a mai multor tris(perfluoralchil)-1,3,5-triazine a fost realizată și prin trimerizarea perfluoralchilnitrililor la 700-900 atm și 300-350°C⁹⁰. De remarcă, că pentru aceste reacții nu este necesar întotdeauna un catalizator acid, probabil datorită efectului inductiv al grapei perfluoralchilice care activează nitrilul, măbind caracterul electrofil al atomului de carbon nitrilic.

Homotrimerizarea tricloracetnitrilului în prezența HCl anhidru sau a combinațiilor catalitice acid Lewis-hidracid halogenat este un proces studiat în diverse condiții de reacție și cu randamente care depășesc 90%^{24,32,89-96}.

În tabelul 8 se indică o serie de reacții de homociclo-trimerizare în cataliză acidă a unor haloalchilnitrili.

Tabelul 8. 2,4,6-Tris(haloalchil)-1,3,5-triazine obținute prin homociclo-trimerizare



R	Catalizator	Presiune atm	Tempera- tură, °C	Durață ore	Randament %
Cl ₂ HC	HCl ; HBr	-	-	-	-
Cl ₂ HC	AlCl ₃	-	50-70	6	20
F ₃ C	HCl	0-0,5	-	18-20	-
F ₃ C	-	42-70	300	16	31
CF ₃ -CF ₂	-	-	300	120	48
CF ₃ (CF ₂) ₂	-	117-139	350-400	130	8
CF ₂ Cl-CFCl	AlCl ₃ /HCl	-	22-60	20	50
CF ₂ Cl-CFCl	AlCl ₃ /HCl	-	100	16	25
CH ₃ -CCl ₂	HCl	-	25	10 ³	-
CH ₃ -CCl ₂	-	7000-8000	100	18	74
CH ₃ -CCl ₂	-	7000-8000	100	18	8
CCl ₃	HCl	-	-10 + -25	12	2
CCl ₃	HCl	56	-	100	96

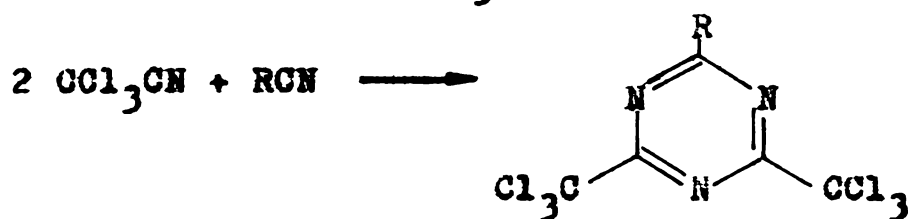
Tabelul 8 (continuare)

R	Catalizator	Presiune atm	Tempera- tură, °C	Durată ore	Randament %
CCl ₃	HBr	-	-10 - 25	12	34
CCl ₃	H ₂ SO ₄	-	150	4	-
CCl ₃	AlCl ₃	-	100	12	60
CCl ₃	AlF ₃ /HCl	-	-10 - 25	12	67
CCl ₃	AlCl ₃ /HCl	-	-10 - 25	12	36
CCl ₃	AlCl ₃ /HCl	-	75	5	93
CCl ₃	AlCl ₃ /HCl ; AlBr ₃ /HCl	-	-40 - 20	3-20	80-93
CCl ₃	AlBr ₃ sau HBr	-	-10 - 25	12	95
CCl ₃	AlBr ₃ /HCl	-	25 - 65	4	95
CCl ₃	BF ₃ eterat/HCl	-	-10 = 25	12	94
CCl ₃	PCl ₅ /HCl	-	100 - 105	240	82
CCl ₃	FeCl ₃ /HCl	-	-10 - 25	12	44
CCl ₃	ZnCl ₂ /HCl	-	-10 - 25	12	42
CCl ₃	SnCl ₄ /HCl	-	-10 - 25	12	52
CCl ₃	SnCl ₃ /HCl	-	-10 - 25	12	47
CCl ₃	TiCl ₄ /HCl	-	-10 - 25	12	41
CCl ₃	TiBr ₄ /HCl	-	-10 - 25	12	62
CBr ₃	HCl	-	-	100	-

2.2.1.2.2. Heterociclotrimerizarea în cataliză
acidă

S-au raportat heterotrimerizări ale tricloracetnitrilului cu alți nitrili R-CN (R = metil^{81,97-99,101,102}, 2-cloretil¹⁰⁰ și 2-brometil¹⁰⁰). Wakabayashi³² a investigat influența catalizatorilor combinați acid Lewis-HX (X : Br, Cl) asupra randamentului cotrimerizării CCl₃CN cu CH₃CN și a ajuns la concluzia că AlBr₃-HCl este combinația cea mai eficientă. Cu acest catalizator s-au obținut 1,3,5-triazine, pornind de la tricloracetnitril și alcan-nitrili (Tabelul 9).

Tabelul 9. Heterotrimerizarea CCl_3CN cu nitrili alifatici³²



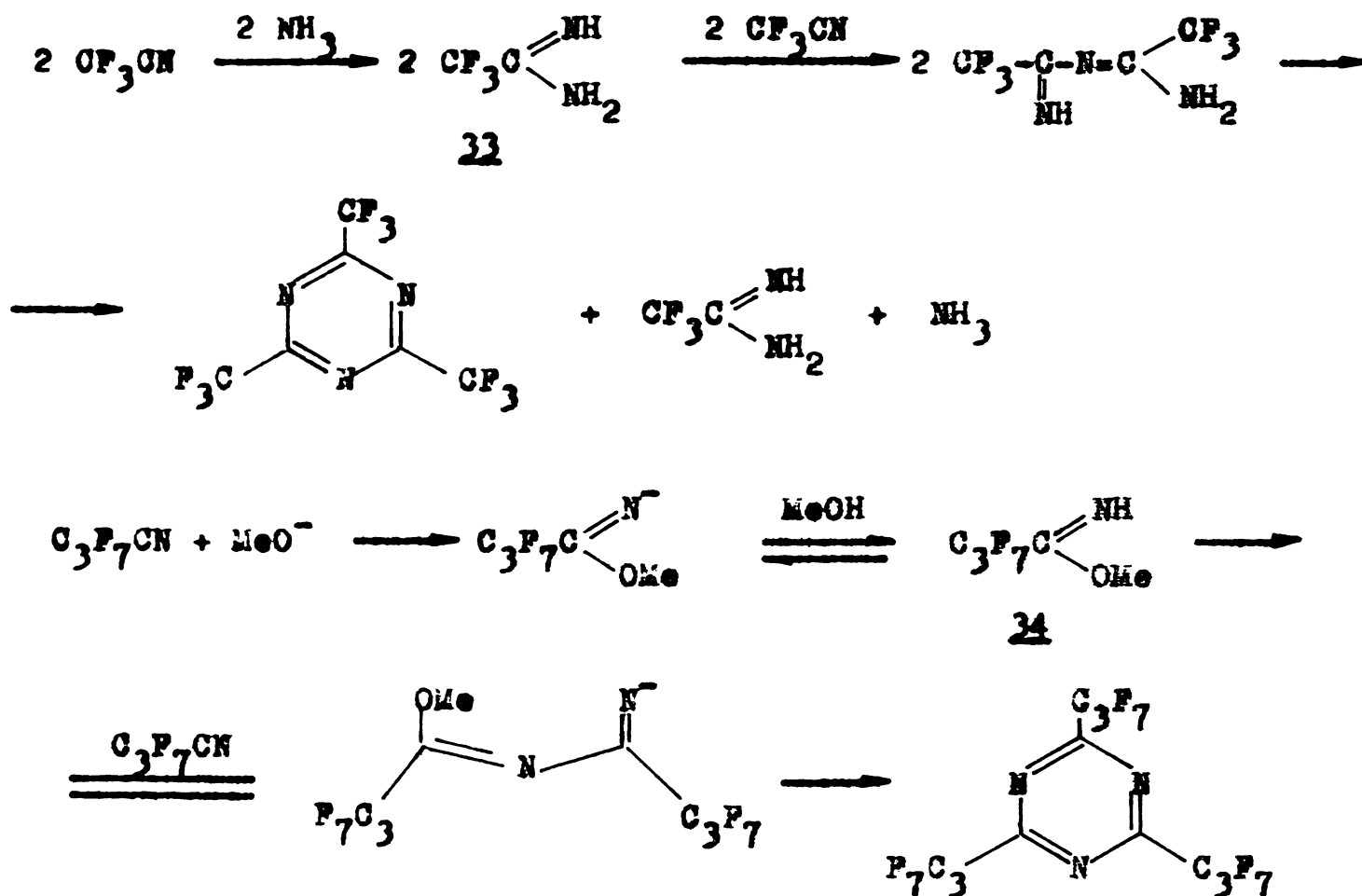
R	Randa- ment %	P.f. ^o C/mm Hg P.t. ^o C (din solvent)	UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{OH}}$ nm(ϵ)	IR [■] cm^{-1}	$\tau_{\text{RN}}^{\text{■}}$ τ (CDCl_3)
CH_3	95	96-97	219(1920) 280(950)	1543	7,02(s, 3H)
C_2H_5	92	165-166/11 34-36	221(1770) 278(570)	1525 1543	8,64(t, 3H) 6,79(q, 2H)
$n\text{-C}_3\text{H}_7$	93	136-138/2	220(1820) 278(660)	1528 1548	8,92(t, 3H) 8,01(h, 2H) 6,82(t, 2H)
$i\text{-C}_3\text{H}_7$	87	170-175/14	214(3220) 265(580)	1522 1545	8,55(d, 6H) 6,60(m, H)
$n\text{-C}_4\text{H}_9$	90	157-159/3		1528 1545	
$i\text{-C}_4\text{H}_9$	82	154-156/3	216(3840) 281(730)	1528 1545	8,97(d, 6H) 7,58(m, H) 6,94(d, 2H)
$s\text{-C}_4\text{H}_9$	81	142-146/3	222(1910) 276(600)	1528 1548	9,04(t, 3H) 8,56(d, 3H) 8,17(qi, 2H) 6,80(m, H)
$t\text{-C}_4\text{H}_9$	56	154-157/8 68-70	224(2220) 283(610)	1525 1543	8,50(s)
$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	95	175-177/5	216(3500) 280(650)	1528 1548	9,08(t, 3H) 7,93-8,72 (m, 6H) 6,83(t, 2H)
$n\text{-C}_9\text{H}_{19}$	78	192-194/5	216(2320) 262(450)	1525 1548	9,12(t, 3H) 7,42-8,46 (m, 14H) 6,84(t, 2H)
$n\text{-C}_{17}\text{H}_{35}$	92	210-215/4		1520 1548	
ClCH_2CH_2	69	65-67 (EtOH)	244(3320)	1528	6,36(t, 2H) 5,88(t, 2H)
$\text{CH}_2\text{ClCCl}_2$	87	47-48 (EtOH)	223(2330) 285(770)	1548	5,18(s)

■ absorbția caracteristică sistemului 1,3,5-triazinic

■ s, singlet, d, dublet, t, triplet, q, quartet, qi, cvintet,
h, heptet, m, multiplet

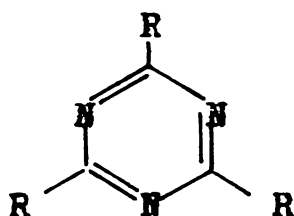
2.2.1.2.3. Trimerizarea în cataliză basică

Trimerizarea nitrililor la 1,3,5-triazine poate decurge și în cataliză basică. Sore exemplu, trifluoracetoneitrilul trimerizează în prezența amoniacului, probabil cu formarea unui intermediar amidinic 33¹⁰³. În mod similar, perfluor-n-propionitrilul formează 1,3,5-triazina corespunzătoare în prezența metoxidului de sodiu, prin intermediul unui imidat 34⁷².



În Tabelul 10 sînt prezentate condițiile de reacție și randamentele de obținere prin trimerizare în cataliză basică a unor fluoro-alkil-1,3,5-triazine.

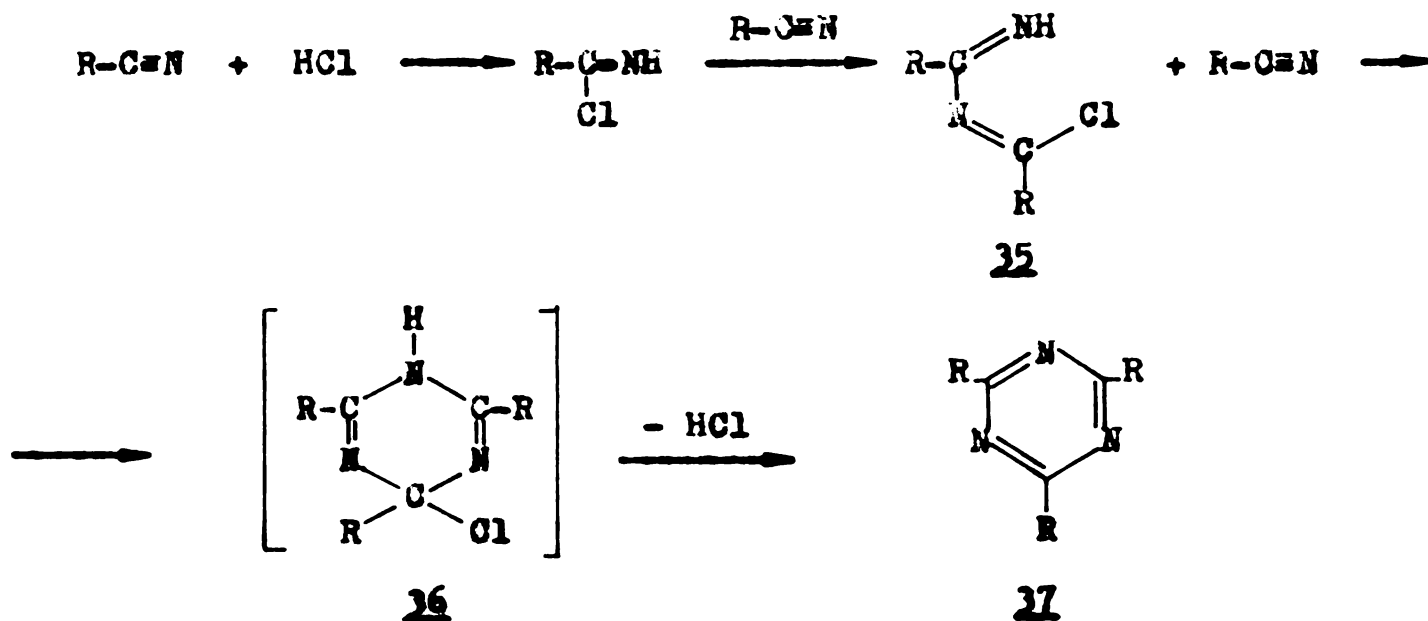
Tabelul 10. 2,4,6-Haloalchil-1,3,5-triazine obținute prin homociclotrimerizare în cataliză basică³²



R	Catalizator	Temperatură, °C	Durață ore	Randament, %
CHF ₂ -CF ₂ -O-(CF ₂) ₃ -O-(CF ₂) ₃ -	NH ₃	165-175	20	88
CHPCl-CF ₂ -O-(CF ₂) ₂ -	NH ₃	150	19	80
	NH ₃	150	14	88

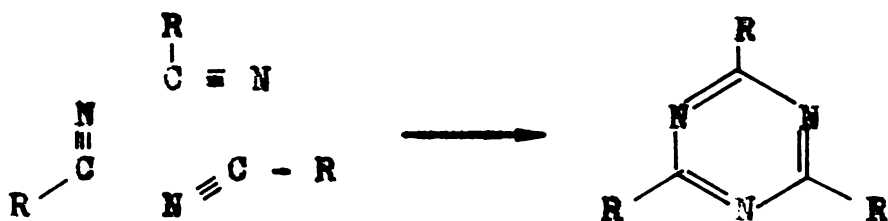
2.2.1.2.4. Mecanisme de reacție pentru ciclotrimerizarea haloalchilnitrililor

Grundmann și Weisse⁸¹ au propus pentru reacțiile de homociclotrimerizare a nitrililor în prezența HCl un mecanism care implică formarea unui sistem dienic 35 din două molecule de nitril și o moleculă de HCl. Cea de a treia moleculă de nitril se adăunează apoi la diena 35 printr-o reacție de tip Diels-Alder, iar aductul 36 se aromatizează prin pierderea unei molecule de HCl, formând 2,4,6-haloalchil-1,3,5-triazina 37.



Deși intermediarul **35** s-a izolat în reacția unor nitrili ușor trimerizabili, mecanismul de mai sus nu poate explica reactivitatea foarte mică a monohaloalcan-nitrililor în reacții de ciclotrimerizare și faptul că intermediarul **35** al tricloracetoneitrilului ($R-CCl_3$) tratat cu CH_3CN nu conduce la 1,3,5-triazina așteptată, 2-metil-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazina, produs care se obține însă cu randament mare³² în condițiile heterociclotrimerizării simultane a CCl_3CN cu CH_3CN în prezența HCl.

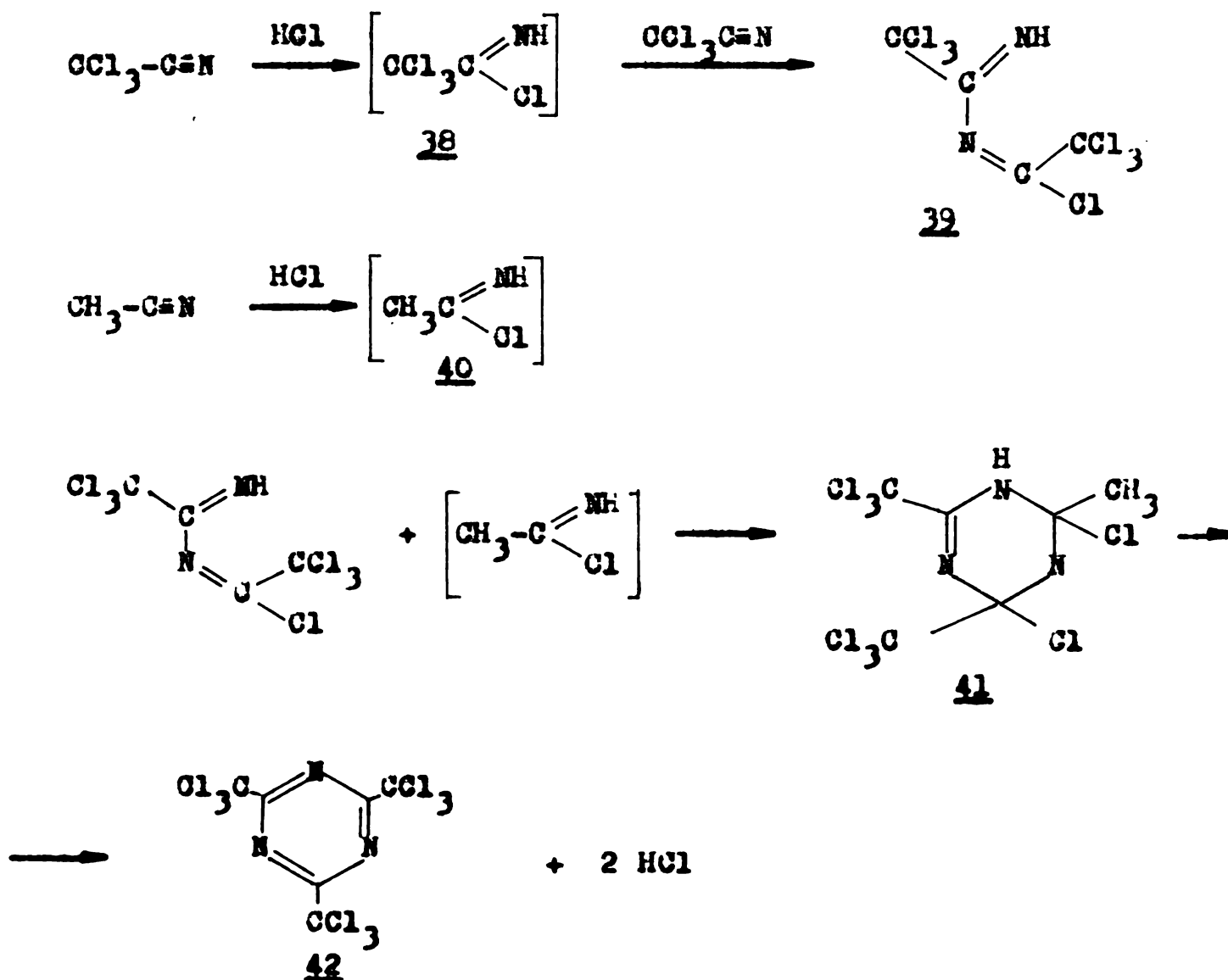
Zilberman^{104,105} a propus un mecanism care decurge printr-un transfer electronic ciclic la care participă atât nitrili liberi cît și combinațiile complexe ale acestora cu hidracisii halogenați.



Zilberman a studiat și mecanismul acțiunii $AlCl_3$ în trimerizarea nitrililor alifatici clorurați¹⁰⁶. $AlCl_3$ formează cu tricloracetoneitrilul trei complecși: $2CCl_3CN \cdot AlCl_3$, $CCl_3CN \cdot AlCl_3$ și $CCl_3CN \cdot 2AlCl_3$. Încălzind amestecul acestor complecși la 100-110°C, timp de 12 ore rezultă 2,4,6-tris(triclorometil)-1,3,5-triazină cu un randament de 60%. La 140-150°C complecșii de mai sus suferă o transformare cu rupere heterolitică a legăturii C-C din molecula de CCl_3CN și formarea hexacloretanului, dicianului și a unor produși de polimerizare resultați din ciclul triazinic. Reacția implică formarea anionului Cl_3C^- și a cationului NC^+ care reacționează cu moleculele polarizate ale complecșilor. Acest mecanism a fost confirmat refluxând amestecul complex în benzen, cînd s-a format Ph_3CCl . Dacă ruperea legăturii C-C ar fi fost homolitică, s-ar fi format radicalul $CCl_3\cdot$, inert din punct de vedere chimic față de benzen. Aceiași cercetători¹⁰⁷ prepară 2,4,6-tris(triclorometil)-1,3,5-triazină încălzind tricloracetoneitrilul cu o cantitate catalitică de H_2SO_4 la 150°C. Alți nitrili studiați au fost dicloracetoneitrilul și trifluoracetoneitrilul. Alături de triazină rezultă și $SO_2-(NH-COCX_3)_2$ unde X este un halogen.

Wakabayashi, investigînd cotrimerizarea CCl_3CN cu CH_3CN în prezența HCl, efectuează două experimente care aduc informații

suplimentare despre mecanism și anume : (i) aditția unui mol de CH_3CN la aductul format din doi moli de CCl_3CN și un mol HCl și (ii) aditția unui mol de CH_3CN care a absorbit în prealabil un mol HCl la aductul format din doi moli CCl_3CN și un mol HCl . Concluzia acestor experimente este că în condițiile (i) nu se obține 1,3,5-triazina de heterotrimerizare, în timp ce reacția (ii) permite obținerea ei cu randamente bune. De remarcă că nici Grundmann nu a obținut 2-metil-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazină⁸¹ în condițiile (i). Față de aceste rezultate experimentale Wakabayashi propune următorul mecanism :



Intermediarul 41 poate fi pus în evidență³². El se aromatizează prin pierderea a două molecule de HCl , la temperatura camerei, în cazul nitrililor aromatici și la încălzire energetică în cazul nitrililor alifatici din Tabelul 9.

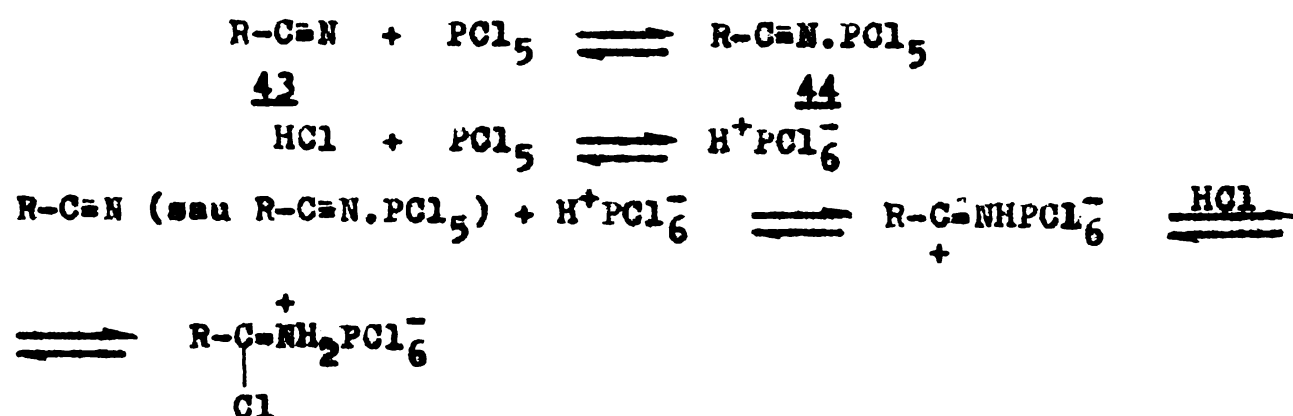
Deși aduce informații suplimentare în mecanism, față de

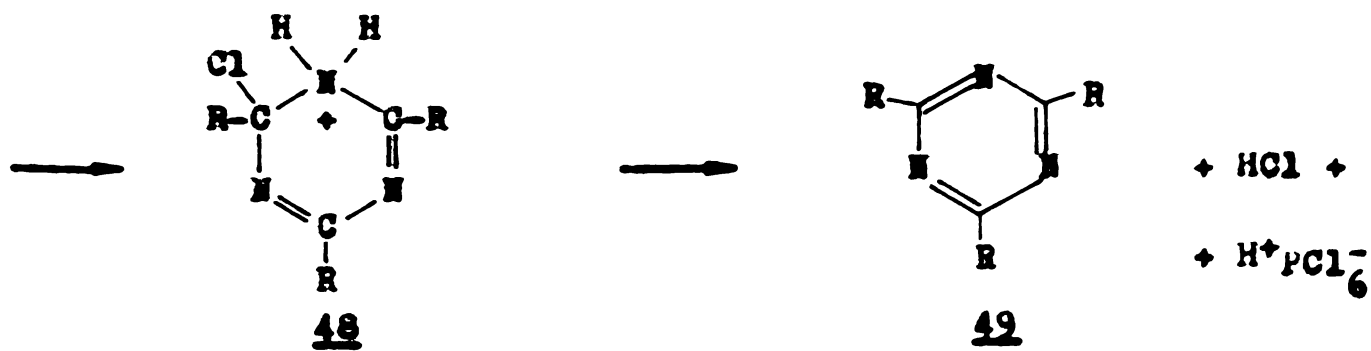
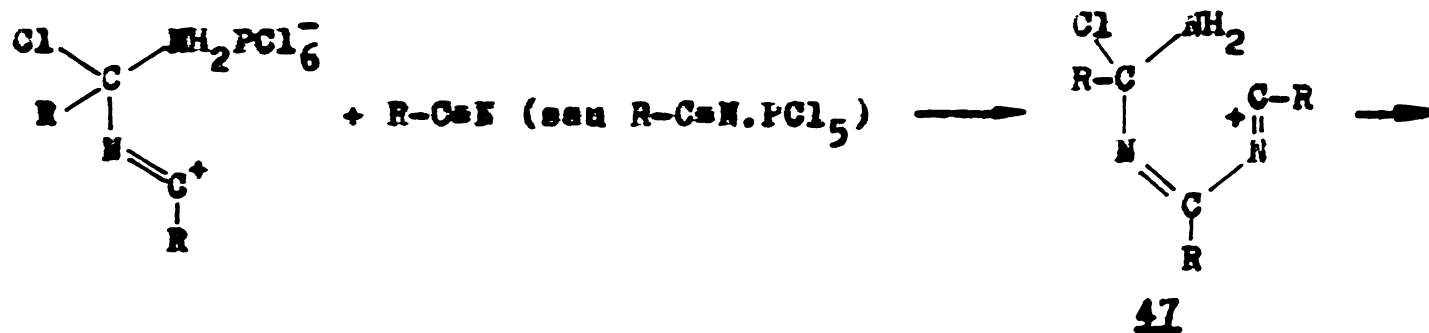
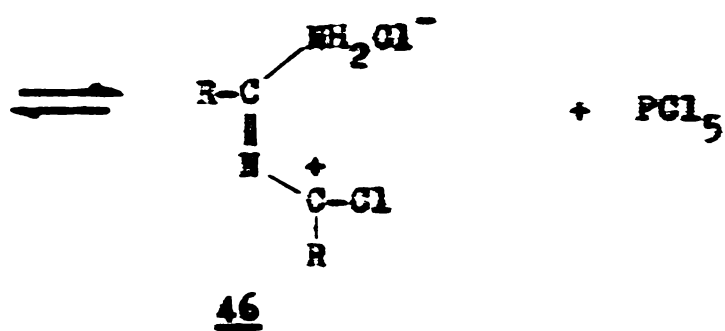
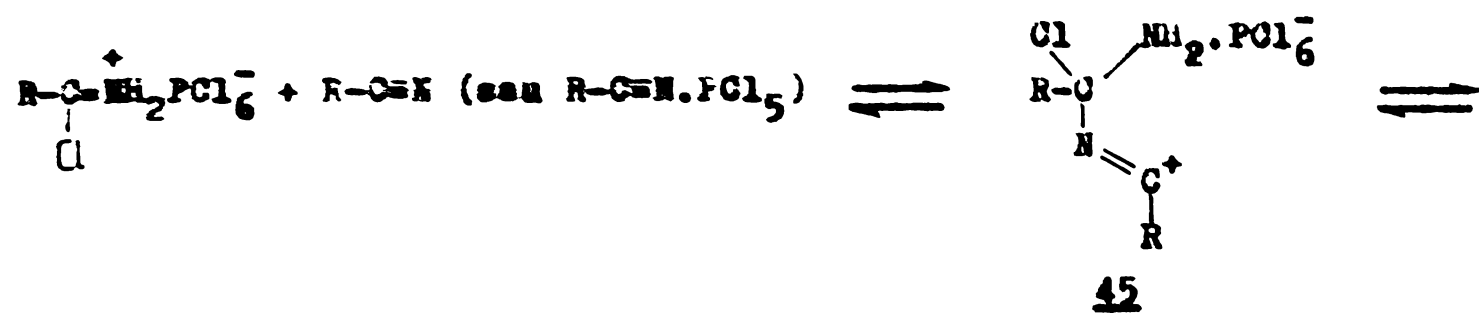
calea de reacție dată de Grundmann și Weisse³⁷, Wakabayashi nu explică rolul catalizatorilor combinați acid Lewis-XH, rol care pare a fi unul important, prin diminuarea considerabilă a timpului de reacție la cotrimerizarea CCl_3CN cu CH_3CN (de la 96 ore cu HCl fără AlBr_3 , la 3 ore în prezența $\text{AlBr}_3\text{-HCl}$, randament similar 85-90%).

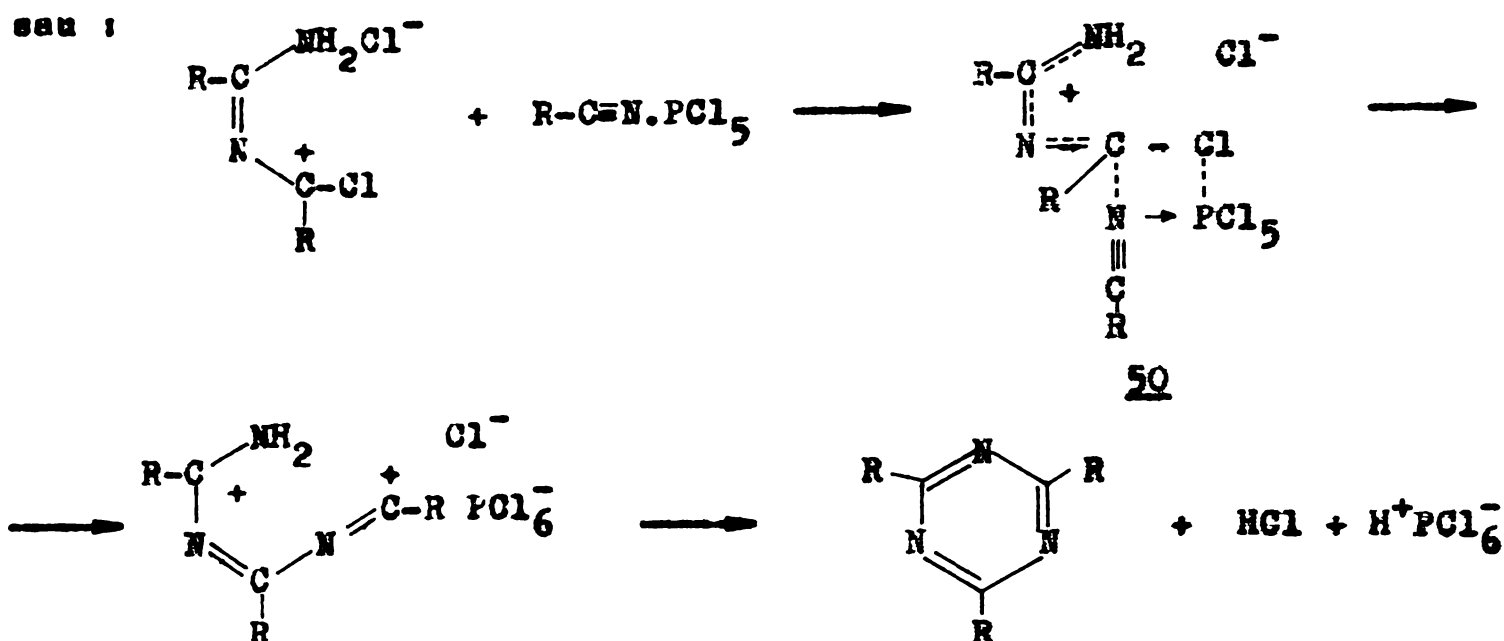
Catalizatori de eficacitate comparabilă cu cei raportați de Wakabayashi folosesc unele elemente din grupa Vb în combinații halogenate¹⁰⁸. Pentahalogenurile de Sb sau fosfor în prezența acidului clorhidric au fost studiate în reacții de obținere a unor săruri de nitriliu, dovedindu-se catalizatori și în reacția de obținere a 2,4,6-trialchil-1,3,5-triazinelor¹⁰⁹. Se revendică un nou catalizator combinat $\text{PCl}_5\text{-HCl}$, pentru trimerizarea nitrililor aromatici și a tricloracetnitrilului. În cazul CCl_3CN , trimerizarea în prezența $\text{PCl}_5\text{-HCl}$ a dat un randament de 82% în 2,4,6-tris(triclorometil)-1,3,5-triazină după 240 ore la temperatura camerei. Reacția tricloracetnitrilului cu PCl_5 a fost studiată încă din 1967¹¹⁰.

În baza analizei cu raze X și a spectrelor IR în soluție, s-a crezut că PCl_5 are un caracter ionic. Nu s-au pus în evidență complecși ai PCl_5 cu nitrilii¹¹¹. Totuși, s-a raportat că omologul său SbCl_5 reacționează cu nitrilii și formează aductul 1:1 RCN.SbCl_5 care reacționează imediat cu HCl sau cu clorurile de alchil pentru a da săruri de nitriliu^{112,113}. Prin analogie, se poate presupune că PCl_5 acționează ca un acid Lewis slab¹¹⁴. Se cunoaște că acizii Lewis polarizează grupa cian și cresc nu numai caracterul electrofil al carbonului dar și caracterul nucleofil al azotului⁵⁷.

În concordanță cu unele observații experimentale se formulează următorul mecanism probabil de acțiune a acestui catalizator combinat în dimerizarea și trimerizarea nitrililor¹⁰⁹:



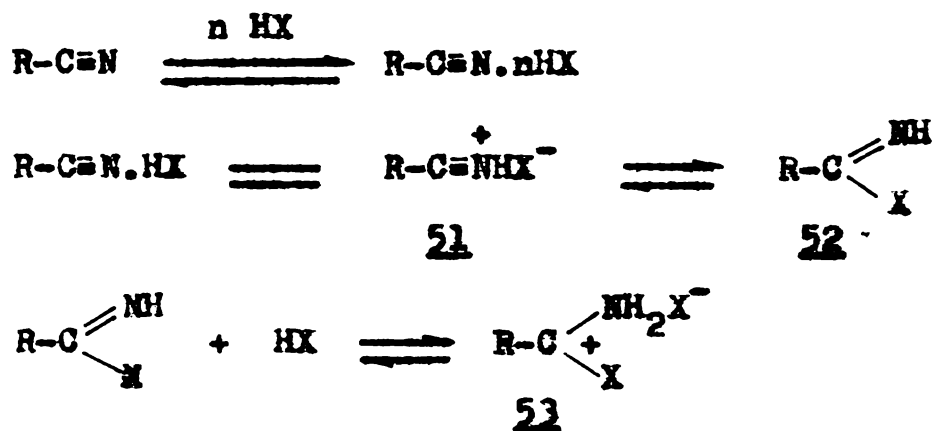




Probabil că PCl_5 și alți acizi Lewis intervin atât în formarea unui aduct intermediar nitril-HCl (de forma 2:2 ca mai sus), cât și în reacția aductului cu o altă moleculă de nitril pentru obținerea 1,3,5-triazinei simetric substituită^{109,115}.

2.2.1.3. Săruri de iminiu, ca intermediari în dimerizarea și trimerizarea nitrililor

Interacțiunile nitrililor cu acizi protici au fost studiate în literatură^{105,57,54,114,116-121}. În general, s-a acceptat ca primă etapă a echilibrului, asocierea unui proton la perechea de electroni neparticipanți de la atomul de azot :



Ionul de nitriliu 51 este cu mult mai susceptibil la un atac nucleofil decât ionul de iminiu 53 și joacă un rol important în reacțiile nitrililor cu nucleofili în prezența acizilor. Unii acizi de tip Lewis accelerează formarea ionului de nitriliu

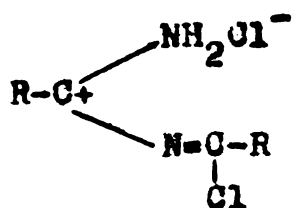
51 și a ionului de iminiu 53, mărindu-le totodată stabilitatea.

2.2.1.3.1. Dimerizarea compuşilor cianici în prezența hidracizilor halogenati

Se cunoaște de mult timp că nitrilii și hidracizii halogenati formează produși de adiție cu diverse compoziții cum ar fi $RCN.nHX$ ($n = 1, 5$) și $2RCN.nHX$ ($n = 1, 2, 3$), depinzând în special de temperatura de reacție^{54,105}. Deși aducții dimerici au fost propuși ca intermediari pentru a explica reacțiile secundare în reducerea Stephan¹²² și reacția Houben-Hoesch⁵⁷, izolarea acestor compuşii a fost destul de dificilă⁸¹. La timpul respectiv, dimerizarea nitrililor în prezența hidracizilor halogenati prezenta un interes limitat dar, mai recent, s-a stabilit că majoritatea nitrililor formează săruri de amidiniu-dimeri, în special cu acid clorhidric¹²¹.

S-a arătat că la temperaturi joase, tricloracetonitrilul reacționează cu acidul bromhidric și formează aducți nitril-HBr în raport 1:1 sau 1:2 în funcție de solventul folosit¹²³. În lucrările de homotrimerizare a CCl_3CN , Wakabayashi a constatat că aducții nitril-acid formați în prezența acizilor Lewis generează 2,4,6-tris(triclorometil)-1,3,5-triazină la încălzire³². Aceeași reacție efectuată în prezența doar a acidului clorhidric a dat un randament de 1,6% în triazăină iar în prezența HBr un randament de 34%.

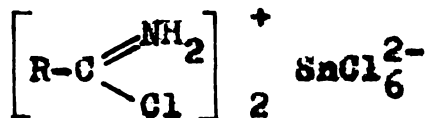
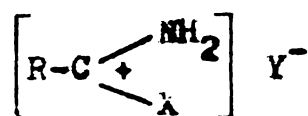
În literatură se găsesc foarte puține referințe care menționează dimerizarea tricloracetonitrilului în prezența acidului clorhidric. Grundmann⁸¹ a izolat bis(tricloroacetil)amina la hidroliza aductului intermediar dimer, dar aceste rezultate nu au fost confirmate de alte încercări de dimerizare¹²¹. Tröger⁸⁸ a constatat că 2,2-diclorpropionitrilul formează un aduct dimer cu acidul bromhidric. Mai târziu Grundmann⁸¹, investigând reacția a ajuns la concluzia că produsul are compoziția $2 CH_2CCl_2CN.HBr$. Faptul că sarea dă la hidroliză bis(2,2-diclorpropionitril)amină, indică o structură de tipul 54, deși argumentele nu sînt suficiente :



54

Trifluoracetoneitrilul reacționează cu HCl în eter etilic sub 0°C cu formarea unui precipitat neidentificat care este observabil numai într-un tub de reacție închis. Precipitatul dispare odată cu eliminarea gazului la deschiderea tubului. Produsul de reacție este 2,4,6-tris(trifluormetil)-1,3,5-triazina¹²¹.

Nitrili care posedă un atom de hidrogen în poziția alfa formează, de asemenea, săruri de iminiu 55-58 cu hidraciții halogenați la temperaturi de aproximativ 0°C^{105,123,124}. S-au descris și unele săruri de acizi Lewis cum sînt 58 și 59^{125,126}. Structura lor a fost investigată prin spectroscopie de IR¹²⁷ și analiză prin difracție cu raze X^{128,129}.



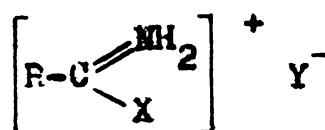
55 : R = CH₃, X = Y = Cl

56 : R = CH₃, X = Y = Br

57 : R = CH₃, X = Y = I

58 : R = CH₃, X = Cl, Y = SbCl₆

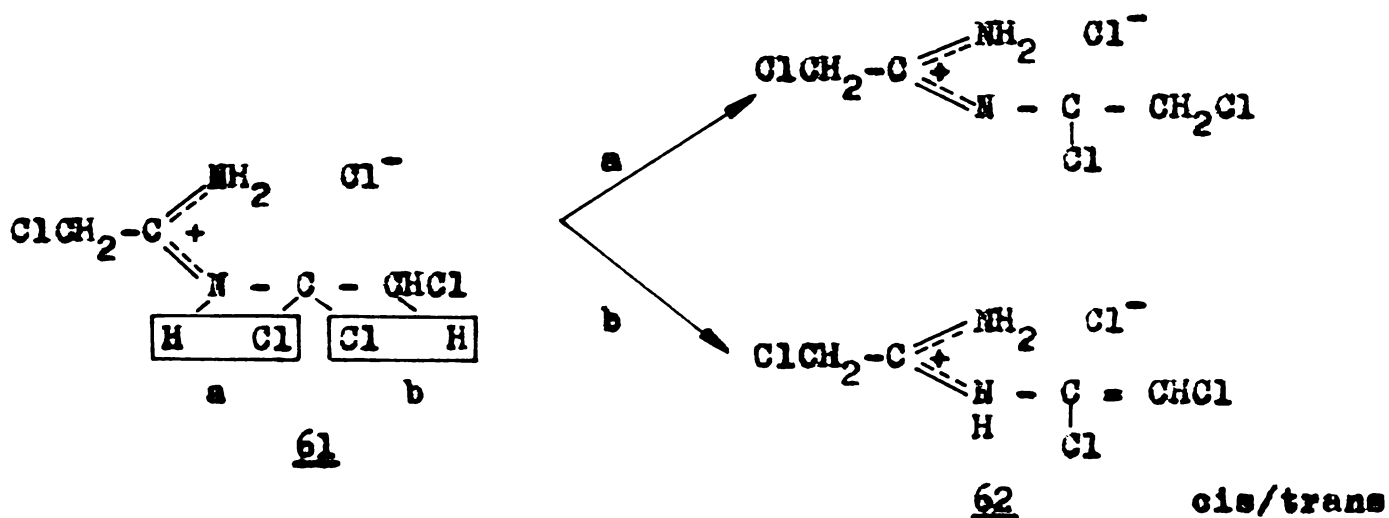
59 : R = CH₃



60 : R = PhCH₂
BrCH₂
FCH₂

Spectroscopia de IR sugerează o contribuție a structurii de rezonanță 55-58. Structura 60 a fost propusă pe baza lungimilor de legătură carbon-halogen și carbon-azot. Conform acestui criteriu, contribuția structurii 55-58 este minoră. Sarea de iminiu 55 este instabilă în aer descompunându-se la compusul de plecare¹²⁴. Descoperirea reacției generale de dimerizare a nitrililor a fost întârziată pînă relativ recent datorită instabilității acestor compuși și datorită informațiilor incorecte despre sărurile stabile ale unor nitrili cu acidul clorhidric.

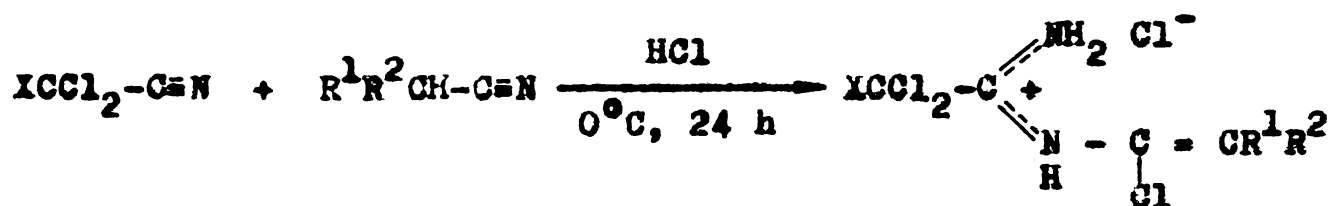
Prima sare stabilă de la cloracetnitril și acid clorhidric a fost raportată de Tröger⁸⁸. Ea a fost identificată ca o clorură de N-clorometilimidoil 52 (R = ClCH₂, X = Cl). Ulterior au fost descrise și săruri de alte compoziții, de exemplu 2ClCH₂CN.HCl sau 2ClCH₂CN.3HCl și 2ClCH₂CN.2HCl. S-a stabilit că cloracetnitrilul reacționează cu acidul clorhidric în eter la 0°C pentru a forma un aduct 2:3 cu structura 61, care pierde treptat acidul clorhidric pentru a da un aduct mai stabil 2:2 62 pe două căi⁷⁸. Aduetul 62 pierde HCl sub presiune redusă și formează 2,4,6-tris(clorometil)-1,3,5-triazina. S-ar părea că aduetul 2:1 menționat de Grundmann⁸¹ este un amestec de 62 și această triazină.



Aduetul obținut prin încălzirea componentelor într-un tub închis este aduetul stabil 2:2 62 și nu aduetul 2:3 61. Aduetii 2:3 de la brom- și fluoracetnitril au probabil aceeași structură ca și 61¹³⁰. S-a raportat că cloracetnitrilul reacționează cu acidul bromhidric pentru a da un aduct 2:1 a cărui structură și compoziție nu este complet elucidată ca și celea ale aduetului de la 2,2-diclorpropionitril și acid bromhidric¹³¹.

2.2.1.3.2. Reacții de codimerizare a nitrililor

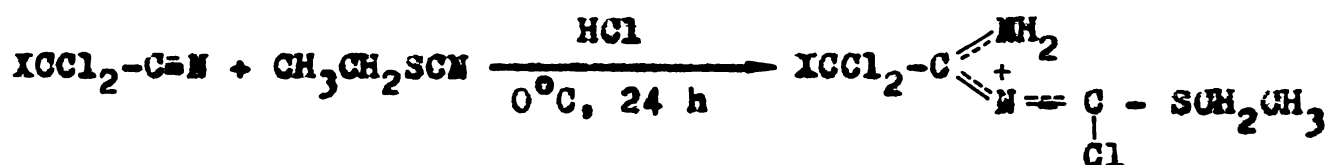
Reacțiile de codimerizare a compuşilor cianici au fost investigate în condițiile de sinteză a 1,3,5-triazinelor mixte corespunzătoare. Tricloracetnitrilul și 2,2-diclorpropionitrilul reacționează cu nitrilii alifatici și acidul clorhidric la 0°C cu randamente bune la clorura de N-(α -cloralchenil)tricloracetamidiniu 63 și respectiv clorura de N-(α -cloralchenil)-2,2-diclorpropionamidiniu 64¹²¹.



63 : X = Cl (cis/trans)

64 : X = CH₃(cis/trans)

Un exces de nitril clorurat și temperaturi de reacție scăzute dau cea mai bună selectivitate în codimer. În caz contrar are loc homodimerizarea nitrililor alifatici. Tioocianatul de etil codimerizează selectiv, în mod similar producând sărurile dimere 65. Tabelul 11 prezintă câteva exemple de dimeri de la nitrili alifatici halogenați.



65 : X = Cl

66 : X = CH₃

Tabelul 11. Codimeri 63-68 121

Codimerii	Nitrili halogenați ¹⁾	R ¹	R ²	Selectivitate ⁱⁱⁱ⁾	Rand. %
<u>63</u>	CCl ₃ CN	CH ₃	H	93	50
	CCl ₃ CN	CH ₃	CH ₃	100	53
	CCl ₃ CN	CH ₃	n-C ₆ H ₁₁	100	71
	CCl ₃ CN	CH ₃ CH ₂	CH ₃ CH ₂	100	23
<u>64</u>	CH ₃ CCl ₂ CN	CH ₃	H	74	46
	CH ₃ CCl ₂ CN	CH ₃	CH ₃	99	36
	CH ₃ CCl ₂ CN	CH ₃	n-C ₆ H ₁₁	100	12
	CH ₃ CCl ₂ CN	CH ₃ CH ₂	CH ₃ CH ₂	100	25
<u>65</u>	CCl ₃ CN		CH ₃ CH ₂ SCN	100	44
<u>66</u>	CH ₃ CCl ₂ CN		CH ₃ CH ₂ SCN	100	65
<u>67</u> ^{v)}	CF ₃ CN ⁱⁱ⁾	CH ₃	H	80 ^{iv)}	51 ^{iv)}
<u>68</u> ^{v)}	PhCCl ₂ CN	CH ₃	CH ₃	50 ^{iv)}	6 ^{iv)}

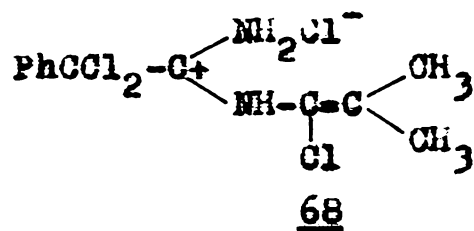
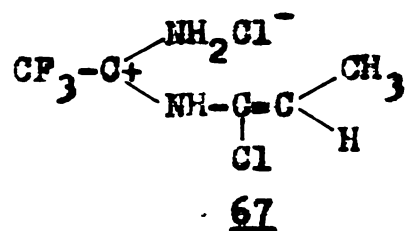
1) Raportul molar nitril/nitril halogenat este 1 cu excepția compusului 67

ii) Raport molar CH₃CH₂CN/CF₃CN = 1,31

iii) Selectivitatea codimerizării față de homodimerizare determinată prin RMN

iv) Nu au fost identificați produși secundari, astfel încât valorile nu au acuratețe

v)

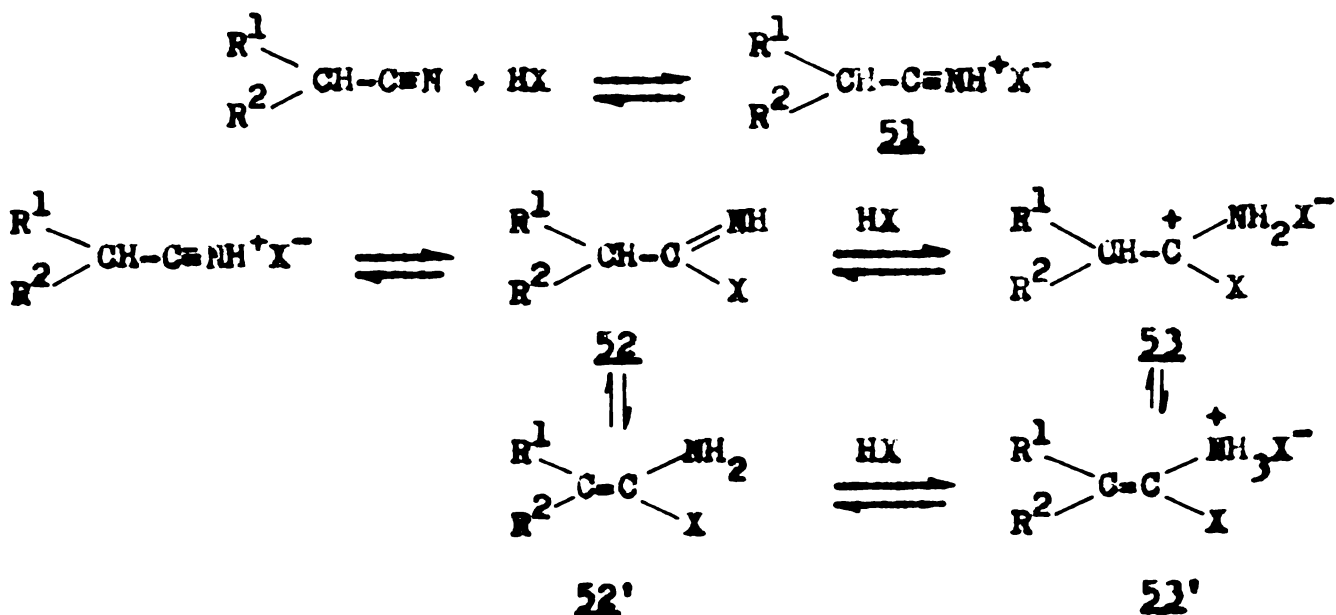


După cum s-a menționat anterior, reacțiile tricloracetoneitrilului cu acetonitrilul și benzonitrilul conduc la izolarea exclusivă a 2,4-bis(triclorometil)-1,3,5-triazinelor 6-substituite. Ele se pot forma prin reacția sărurilor codimere de tip 63 cu o nouă moleculă de tricloracetoneitril.

Explicația selectivității mari a acestor reacții de codimerizare pare să fie reactivitatea excepțională a ionilor de nitriliu generați de nitrili halogenați. Este de așteptat ca concentrația acestor ioni de nitriliu să fie relativ mică datorită basicității scăzute, basicitate compensată însă de reactivitatea lor electrofilă.

2.2.1.3.3. Mecanismul dimerizării nitrililor

În lumina acestor date experimentale, reacțiile compuşilor cianici cu hidracizii halogenați pot fi reprezentate de echilibrele următoare, a căror direcție depinde de temperatura de reacție, concentrația acizilor și de tipul compusului cianic și al acidului implicat.



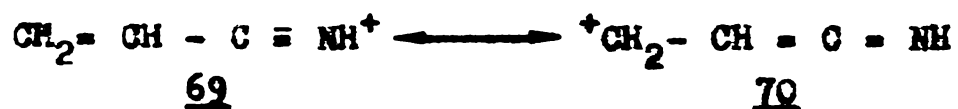
Reacțiile de dimerizare pot fi înțelese ca decurgând prin atacul unui nucleofil cum este nitriliu însuși, speciea 52 sau 52' asupra celui mai reactiv electrophil, fie ionul de nitriliu 51 fie ionul de iminiu 53.

Au fost propuse și alte mecanisme pentru reacțiile de dimerizare. Lazaris¹³⁰ a enunțat un mecanism care implică atacul nitriliilor asupra complexilor nitril-acid. Ulterior, Zilberman a propus mecanismul prin transfer ciclic de electroni discutat în cazul trimerizării¹⁰⁵. Johnson și Mandrenko¹¹⁷ și Yanagida¹¹⁵ au propus un mecanism care decurge prin intermediul ionului de iminiu 53. Ruske¹³² a sugerat un mecanism prin intermediul ionului de nitriliu 51.

Deși s-a crezut mult timp că ioni de iminiu 53 sînt cele mai electrophile specii, rezultatele experimentale recente au demonstrat că intermediarii de nitriliu 51 joacă rolul decisiv în dimerizarea compușilor cianici. Acești intermediari au fost izolați¹²⁶ și observați prin spectroscopie RMN¹³³. Spectrele de ¹³C-RMN și ¹⁵N-RMN au relevat că ioni de nitriliu au configurații liniare cu o contribuție minoră a structurii limită imino-carbocationice :



În cazul ionilor de nitriliu cu o dublă legătură la carbonul din poziția alfa 69, structura electronică va fi mai apropiată de structura limită 70, ca urmare a stabilizării prin conjugare. Astfel de ioni de nitriliu sînt, firește, mai puțin reactivi decît cei în care grupa cian este legată la un atom de carbon saturat.

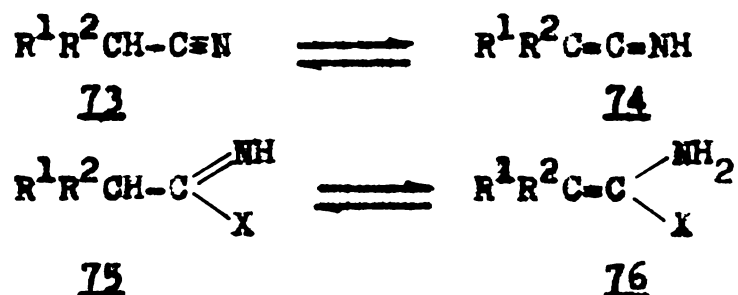


Stabilizarea prin efect mezomer donor de electroni este explicația reactivității diminuate și în cazul prezenței unor atomi donori în poziție adiacentă triplei legături nitrilice. Rezultatele experimentale ale dimerizării intramoleculare în cazul compușilor 71 și ale codimerizării sînt destul de concordante cu această anticipare.

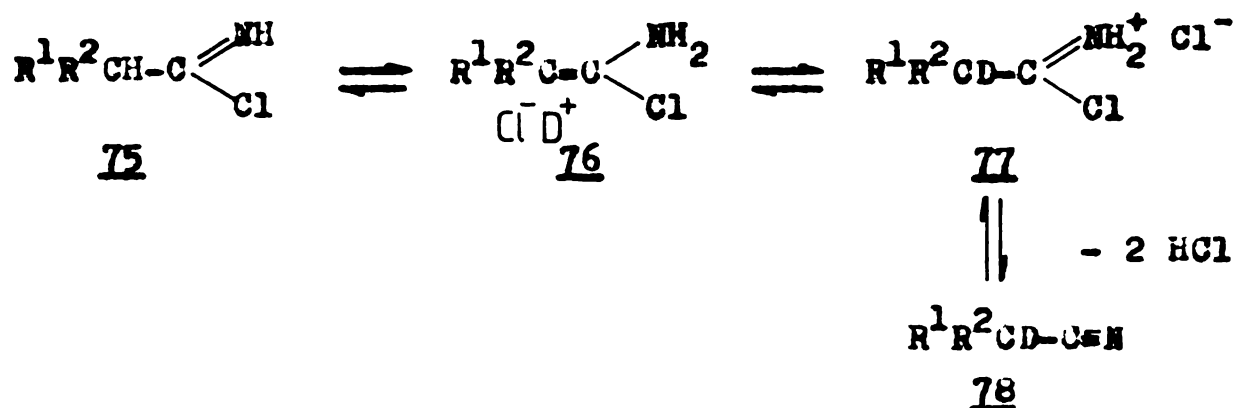


După cum s-a observat, halogenurile de imidoil 52 care sînt bazele conjugate ale sărurilor de iminiu 53 joacă rol de nucleofili față de sărurile de nitriliu. Deși există unele informații privind izolarea unor cloruri de imidoil în astfel de reacții de dimerizare^{134,135}, literatura subliniază că nu sînt menționate decît rar cloruri de imidoil N-substituite cu alfa-hidrogeni¹²⁰.

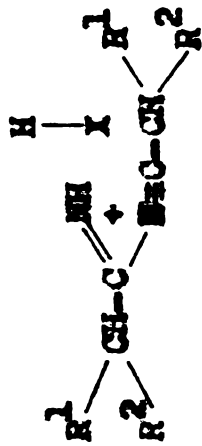
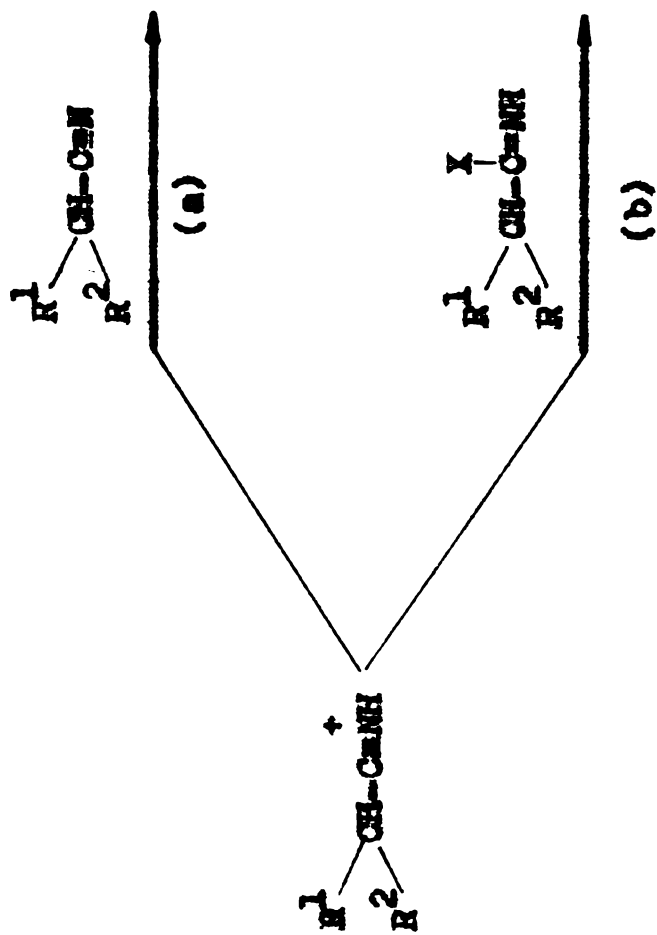
Un argument în favoarea intervenției în mecanism a halogenurilor de imidoil este observarea schimbului izotopic la atomii de hidrogen din poziția alfa (mai puțin pentru 2-etilbutironitril)^{136,137}. Următoarele două echilibre tautomere pot explica reacțiile de schimb izotopice :



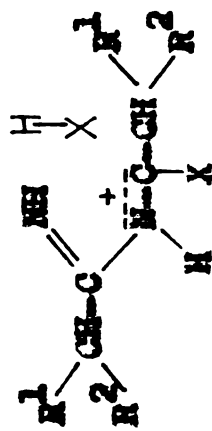
Este general recunoscut că structurile nitrilice și enaminice sînt mai stabile decît tautomerii ceteniminici și respectiv iminici¹³⁸. Este firesc să admitem deci, că halogenura de imidoil 75 odată formată, este în echilibru cu o alfa-haloenamină 76. În consecință, reacția de schimb H-D decurge probabil prin atacul unui proton asupra carbonului din poziția beta al alfa-clorenaminei, mai degrabă decît asupra celui din tautomerul ceteniminic :



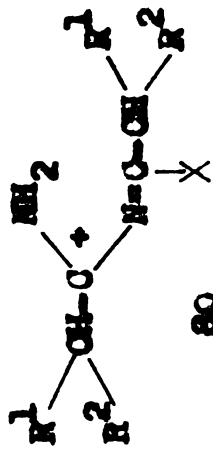
Pe baza tuturor informațiilor obținute în momentul de față se poate formula mecanismul de mai jos :



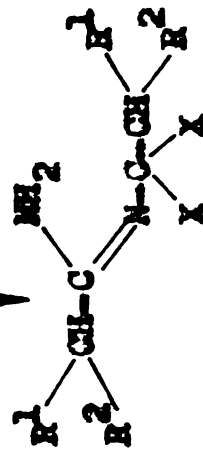
79



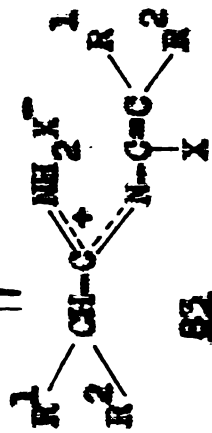
81



80



82



83

Formarea aducțiilor 2:3 cum sînt 82 trebuie să fie explicată prin mecanismul (b) deoarece aducții 2:2 de tipul 83 nu dau niciodată aductul 2:3 82 la tratare cu acid clorhidric. Trimerizarea la 1,3,5-triazină, observată în reacțiile cu clorocian, cianat de fenil și trifluoracetnitril, decurge probabil prin atacul consecutiv al nitrilului, al halogenurii de imidoil 52 sau a bazei conjugate sării dimerice 80 asupra intermediarului de nitriliu 79. Constantele de disociere pK_{HX} ale HCl și HBr în acetonitril sînt 8,9 și respectiv 5,5 ceea ce dovedește că ionizarea lor este incompletă ; în soluții diluate acești acizi păstrează un caracter covalent. Pe de altă parte, la temperaturi scăzute și la concentrații mari de acid, nitriliile formează complecși 1:1 sau 1:5 cu acidul clorhidric¹³⁹, combinații similare complecșilor nitril-acid Lewis. Complecșii nitril-monoclorură de iod nu sînt ionici¹⁴⁰. Astfel, concentrațiile scăzute și temperaturile scăzute nu favorizează reacțiile de dimerizare.

Acidul iodhidric și acidul bromhidric sînt acizi mai tari decît acidul clorhidric și se folosesc preferențial în formarea ionului de nitriliu 51. Totuși, ionii de iodură și bromură sînt nucleofili mai buni decît ionul de clorură. În plus, după cum arată și punctele de topire ale sărurilor de iminiu 55-57, iodura și bromura de iminiu sînt mai stabile decît clorura. Aceasta reflectă ordinea capacității donoare de electroni a atomilor de halogen¹⁰⁵. Astfel, reacțiile nitrililor cu acid bromhidric conduc exclusiv la precipitarea bromurilor de iminiu fără dimerizare intermoleculară.

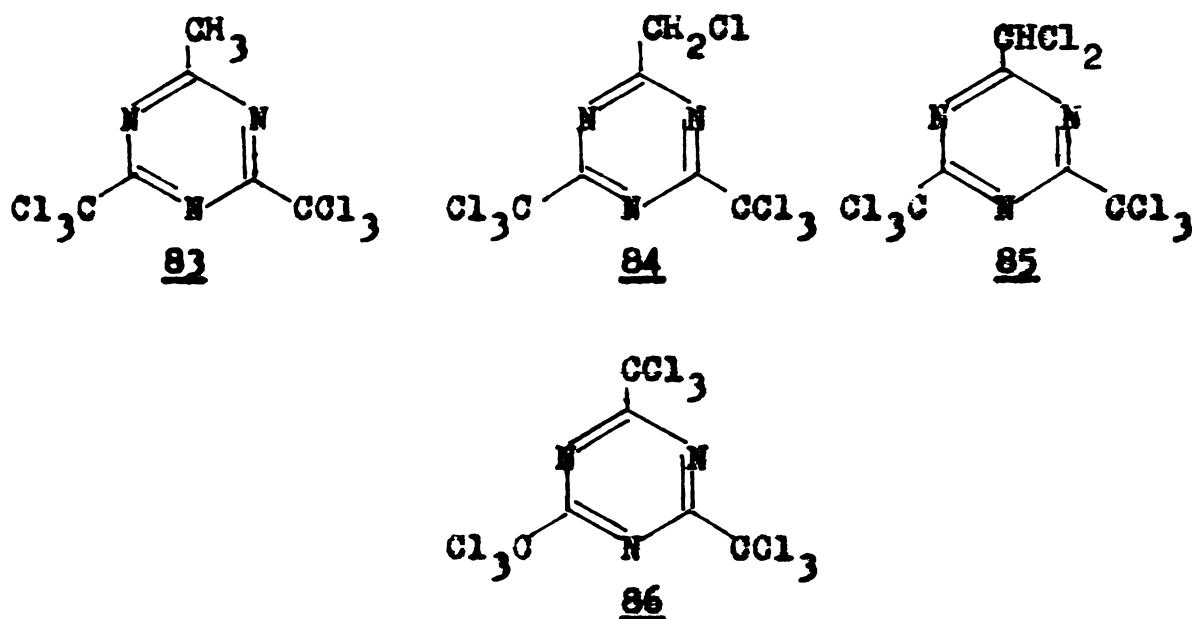
2.2.1.4. Sinteză unor nitrili alifatici halogenați precursori ai 2,4,6-haloalchil-1,3,5-triazinelor. Clorurarea acetonitrilului - procedee și mecanism de reacție

2.2.1.4.1. Condiții de reacție

Clorurarea acetonitrilului a fost observată încă din anul 1876¹⁴¹. În prezența iodului reacția este foarte lentă, clorurarea exhaustivă, realizîndu-se după 5 zile. Reacția a fost realizată

în fază lichidă cu iluminare la $50-70^{\circ}\text{C}$ ¹⁴² când se formează o cantitate însemnată de produs solid (derivat 1,3,5-triazinic) și în fază gazoasă la temperaturi peste 350°C peste un catalizator de AgCl suportat pe piatră ponce¹⁴³.

La clorurarea acetonitrilului în fază lichidă cu clor gazos, și sub acțiunea radiațiilor UV la atingerea unor conversii de cea 40% este inevitabilă o reacție de clorurare consecutivă a 2-metil-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazinei formate prin cotrimerizarea CCl_3CN cu CH_3CN . Se observă astfel, pe lângă produsul de reacție principal tricloracetoneitrilul, patru derivați 1,3,5-triazinici 83-86 :



Formarea amestecului de 1,3,5-triazine este principalul factor limitativ în atingerea unor conversii superioare. Derivatul 83 a fost preparat de Schaefer¹⁴⁴ prin clorurarea unei soluții de 2,4,6-trimetil-1,3,5-triazină în acid acetic, dar metoda cea mai practică de sinteză rămâne cotrimerizarea CCl_3CN cu CH_3CN în cataliză acidă descrisă de Wakabayashi¹⁴⁵. Evoluția clorurării acetonitrilului în fază lichidă este ilustrată în tabelul 12.

Din tabelul 12 rezultă că clorurarea acetonitrilului în fază lichidă este în același timp o metodă de sinteză a 2-metil-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazinei. Selectivitatea maximă pentru această triazină se obține când amestecul de reacție atinge densitatea de 1,2 g/cm³.

Propionitrilul și n-butironitrilul sînt clorurați în fază lichidă utilizînd metode similare acizilor corespunzători¹⁴⁶.

Tabela 12. Clorurarea fotochimică a CH_3CN în fază lichidă 145

Durata h	Cantitate specie clică amestec reacție g/amo	Analiza distilatului				Analiza rezidului	
		Moli, nitril nitrimeri- zat %	Randament în CCl_3CN %	Selectivitate nitril CH_3CN , %	Moli ni- tril tri- merizați %	Selectivitate tri- merizați %	
3	0,9010	100	8,7	91,3	0		
8	1,0004	100	18,2	81,8	0		
10	1,0512	100	24,4	76,5	0		
12	1,1004	100	30,6	69,4	0		
15	1,1502	99,4	36,8	63,0	0,6		
18	1,2010	97,9	43,6	55,5	2,0		
21	1,2504	82,6	40,3	51,2	17,5	3,4	1,8
24	1,3006	68,5	38,8	43,4	31,5	5,7	6,7
29	1,3500	53,5	37,3	30,5	46,4	7,7	8,4
33	1,4020	42,7	36,8	13,8	57,3	8,5	9,9
38	1,4492	38,8	36,2	6,7	61,1	7,8	10,4
						94,8	1,8
						100	6,7
						85,7	8,4
						72,9	9,9
						62,8	12,8
						58,8	23,0

Există o mare varietate de metode bazate pe halogenare pentru obținerea nitrililor alifatici halogenați care joacă rol de precursori în obținerea 2,4,6-haloalchil-1,3,5-triazinelor. În tabelul 13 se prezintă procedeele de obținere pentru unii nitrili alifatici halogenați.

Tabelul 13. Nitrili alifatici halogenați

Nitril	Descrierea metodei de sinteză	Referința bibliografică
BrCH_2CN	Reacția MeCN cu Cl/Br în fază gazoasă și iradiere UV la temperaturi cuprinse între p.f. al MeCN și p.f. al BrCH_2CN . Rezultă $\text{BrCH}_2\text{CN}/\text{ClCH}_2\text{CN} \approx 3:1$	147
ClCH_2CN	Clorurare în fază gazoasă a MeCN. Reacția MeCN cu Cl_2 în fază gazoasă și iradiere UV	148 149
	Clorurare MeCN în fază lichidă la temperaturi peste 50°C în condiții fotochimice	150
FCH_2CN și F_2CHCN	$\text{F}_2 + \text{H}_2$ peste MeCN în fază lichidă	151
CCl_3CN	Clorurare MeCN în fază lichidă (fotochimic sau catalitic) sau în fază gazoasă	141-146 151, 152-154
$\text{Cl}_2\text{CHCH}_2\text{CN}$	Clorurare fotochimică a $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ în fază lichidă	155
$\text{ClCH}_2\text{CHClCN}$	Fotoclorurarea acrilonitrilului în prezența unei baze slabe Na_2HPO_4	156
$\text{ClCH}_2\text{CCl}_2\text{CN}$	Clorurare catalitică a acrilonitrilului în prezența aminelor terțiare	157,159
	Clorurare acrilonitril la $15-50^\circ\text{C}$ cu iluminare și catalizatori (apă, alcool, acizi carboxilici și minerali)	158
$\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CN}$	Clorurare propionitril cu clor gazos în acetat de etil la 60°C	160-164

La clorurarea acetonitrilului în cataliză eterogenă, la temperaturi de $250-500^\circ\text{C}$, ca produși secundari se obțin mici cantități de mono- și dicloracetoneitril și tetraclorură de carbon. Randamentul în tricloracetoneitril este de 80-90% 143,151.

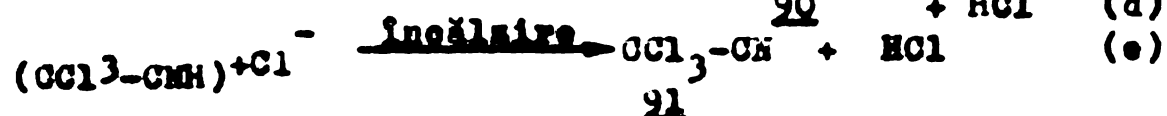
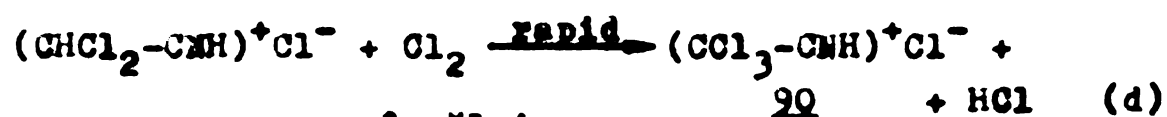
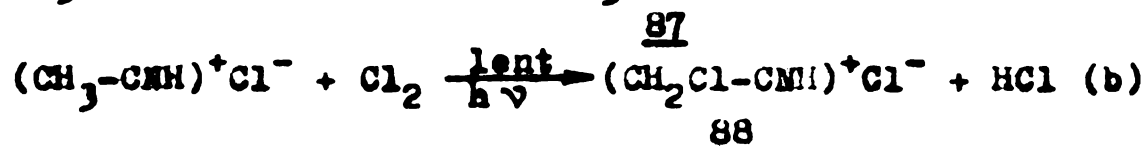
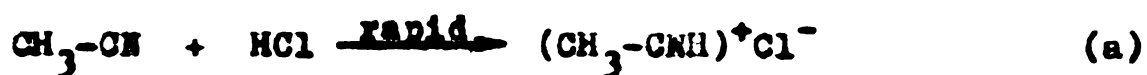
2.2.1.4.2. Mecanismul clorurării acetonitrilului

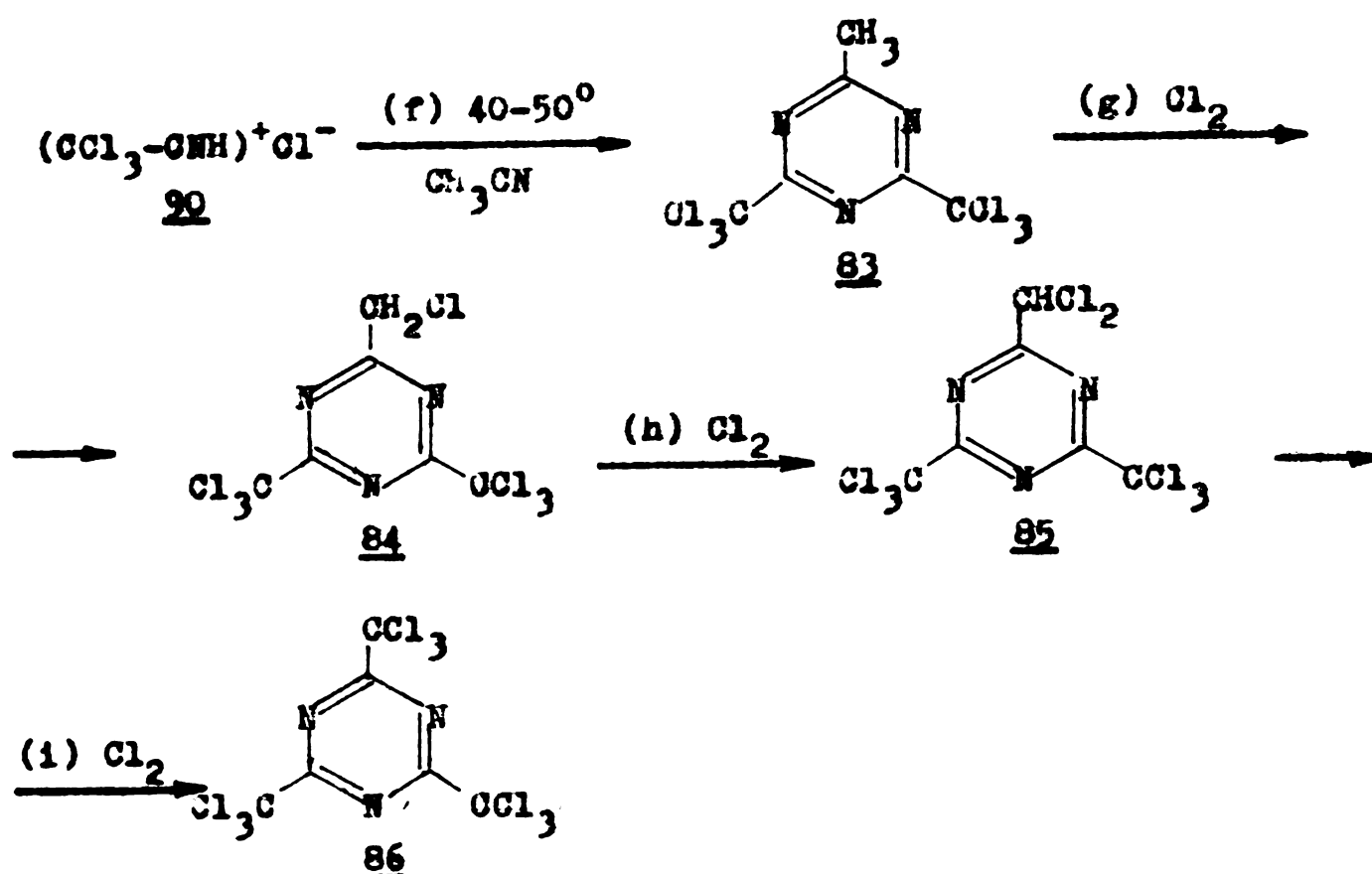
Reacția de clorurare în fază lichidă cu clor gazos permite obținerea selectivă a tricloracetonitrilului. Literatura încearcă să explice câteva observații experimentale și anume obținerea produsului de clorurare exhaustivă la viteze mici de reacție și faptul că nu se izolează produși de clorurare intermediară, mono- și dicloracetonitrilul¹⁴⁶. Cea mai probabilă ipoteză este aceea că acidul clorhidric eliberat în procesul de clorurare adăunează la nitrilul parțial clorurat. În continuare, sarea de nitriliu sau clorimina tautomeră este clorurată cu o viteză mult mai mare decât nitrilul inițial.

Din această presupunere, rezultă direct că tratarea preliminară a nitrilului cu acid clorhidric ar accelera în mare măsură viteza lui de clorurare. Această ipoteză a fost integral confirmată experimental. Influența catalitică a acidului clorhidric se poate explica prin reactivitatea sporită a clorurii de nitriliu formată prin adăuna 1:1 a HCl la nitrilul inițial. După cum s-a văzut, sarcina dobândită prin adăuna este localizată în cea mai mare parte la atomul de carbon, ceea ce determină o polarizare a atomului de carbon adiacent grupei nitrilice.

Intrucât este demonstrat, fără îndoială, un mecanism de fotoclorurare, trebuie să avem în vedere un proces fotochimic asupra cationului, mai rapid decât procesul fotochimic asupra nitrilului inițial.

Luând în considerare efectul catalitic al HCl precum și reacțiile paralele de cotrimerizare, mecanismul cel mai probabil al procesului de clorurare a acetonitrilului este următorul :





Speciile 88 și 89 nu produc, probabil, mono- și dicloracetnitril deoarece etapele (e) și (d) sînt foarte rapide. Sarea de nitriliu 90 se descompune la trichloracetnitril 91 la încălzire și se transformă în 1,3,5-triazina 83 prin reacție de cotrimeri-sare cu CH_3CN nereacționat, la răcire sau la temperatura de reacție. Etapele (e) și (f) sînt competitive și nu s-a găsit încă procesul selectiv care să favorizeze unul din cele două produse de reacție (91 sau 83).

2.2.1.4.3. Reactivitatea nitrililor alifatici în procesul de clorurare

În literatură există preocupări pentru a explica reactivitatea neobișnuit de mică a acetnitrilului față de alți nitrili alifatici în reacții de clorurare.

Kosugi, Tackeuchi și Migita ¹⁶⁵ au efectuat clorurarea fotochimică a unei serii de nitrili alifatici inferiori și au corelat reactivitatea acestora cu structura lor. Utilizînd fotoclorurarea competitivă în CCl_4 a nitrilului și a unui substrat standard (2,2-dicloropropan) ($R_1\text{H}$) și analiza prin cromatografie GL s-au determinat reactivitățile relative ale legăturilor C-H în acetnitril, propionitril, n-butironitril și pivalonitril

(R₂H). S-a putut aprecia astfel, efectul grupei CN asupra reactivității legăturilor C-H. La un exces mare de substrat, reactivitățile relative ale speciilor R₁H și R₂H s-au putut calcula din rapoarte molare prin ecuația :

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{[R_2Cl]}{[R_1Cl]} \cdot \frac{[R_1H]_0}{[R_2H]_0}$$

unde k_2/k_1 este raportul constantelor de viteză ale proceselor de clorurare a speciilor R₂H și respectiv R₁H, $[R_2H]_0$ și $[R_1H]_0$ sînt concentrațiile inițiale ale substraturilor, iar $[R_2Cl]$ și $[R_1Cl]$ sînt concentrațiile molare de produși clorurați. S-au calculat reactivități relative ale legăturilor C-H, corectînd constantele de viteză relative prin factori statistici. Reactivitatea unitară a fost atribuită unuia din cei șase atomi de hidrogen ai 2,2-dicloropropanului. In tabelul 14 se prezintă aceste reactivități relative.

Tabelul 14. Reactivități relative ale nitrililor la 40°C ¹⁶⁵

Nitril	^α C-H	^β C-H	^γ C-H
CH ₃ -CN	0,02	-	-
CH ₃ CH ₂ CN	0,98	1,4	-
CH ₃ CH ₂ CH ₂ -CN	0,39	7,7	3,7
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CN} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-	2,7	-

^α media a patru determinări independente

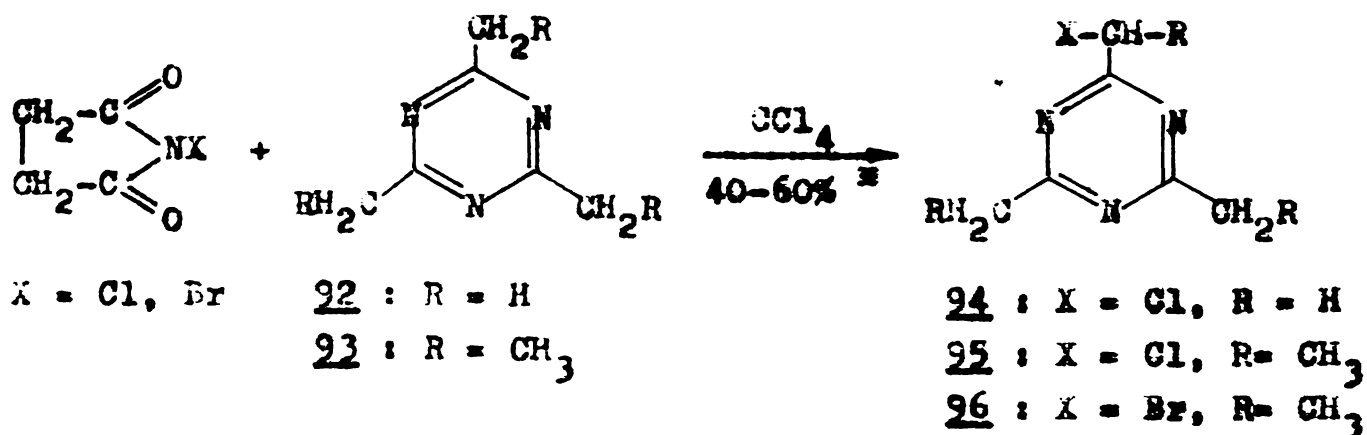
Valoarea determinată în cazul acetonitrilului este de cea 10 ori mai mică decît în raportarea anterioară din literatură¹⁶⁵ și este în concordanță cu procesele paralele de cotrimarizare observate la clorurarea în fază lichidă care nu permit o conversie mai mare de 40% a acetonitrilului la tricloracetitril.

2.2.2. Sinteză 2,4,6-haloalchil-1,3,5-triazinelor prin halogenarea alchil-1,3,5-triazinelor

Obținerea 2,4,6-haloalchil-1,3,5-triazinelor prin halogenare directă a devenit accesibilă după anul 1961 când Schaefer a sintetizat cu randamente bune 2,4,6-trimetil-1,3,5-triazina și 2,4,6-trietil-1,3,5-triazina ^{76,144,166,167}. Există puține referințe care descriu halogenarea grupelor alchilice grefate la nucleu 1,3,5-triazinice ^{168,169}. Reinhardt și Schiefer ¹⁷⁰ au preparat derivații mono- și dihalogenați (Cl și Br) ai 2-etil-4,6-difenil-1,3,5-triazinei prin halogenare directă. Clorurarea 2,4-diclor-6-metil-1,3,5-triazinei în condiții severe conduce la 2-triclor-4,6-diclor-1,3,5-triazină ¹⁷¹.

2.2.2.1. Monoclorurarea și monobromurarea alchil-1,3,5-triazinelor

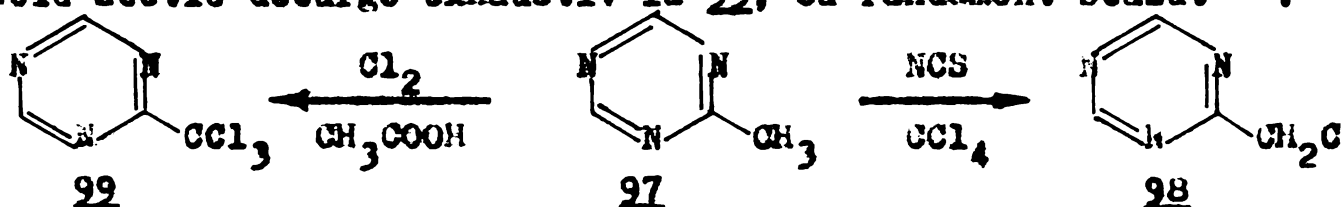
Prin analogie cu monosubstituiția derivaților metilato-
matici, primele experimente de monohalogenare a alchil-1,3,5-
triazinelor s-au efectuat cu N-clor- și N-bromsuccinimidă <sup>172-
177</sup>. În condiții clasice de halogenare, reacțiile au viteză
mică, iar randamentele sînt medii (în cazul 1,3,5-triazinelor
94-96). Bromurarea 2,4,6-trimetil-1,3,5-triazinei 92 cu N-
bromsuccinimidă decurge extrem de încet. Se obțin totodată
mici cantități de produși dihalogenați. Triazina 94 este sur-
prinsător de stabilă la acțiunea N-clorsuccinimidei.



* Valorile procentuale în ecuația reacției reprezintă
randamentul reacției.

Clorurarea și bromurarea directă cu halogenii respectivi a mai multor alchil-1,3,5-triazine decurg la temperatură moderată, sînt suficient de rapide, iar randamentele sînt cel puțin egale celor obținute cu N-halosuccinimide. Drept solvenți s-au folosit acidul acetic, cloroformul sau tetraclorura de carbon. Clorurarea 2,4,6-trimetil-1,3,5-triazinei 92 cu un amestec echimolecular de clor în acid acetic la 55°C a dat produși mono- și diclorurați în raport de 1:1. Folosirea unei cantități echimolare de CH₃COONa, deplasează acest raport la valoarea 1,7:1 cu o creștere corespunzătoare a conversiei triazinei 92. Randamentul în monoclor-triazină 94 a fost de 54%. monobromurarea nu a fost influențată de prezența CH₃COONa.

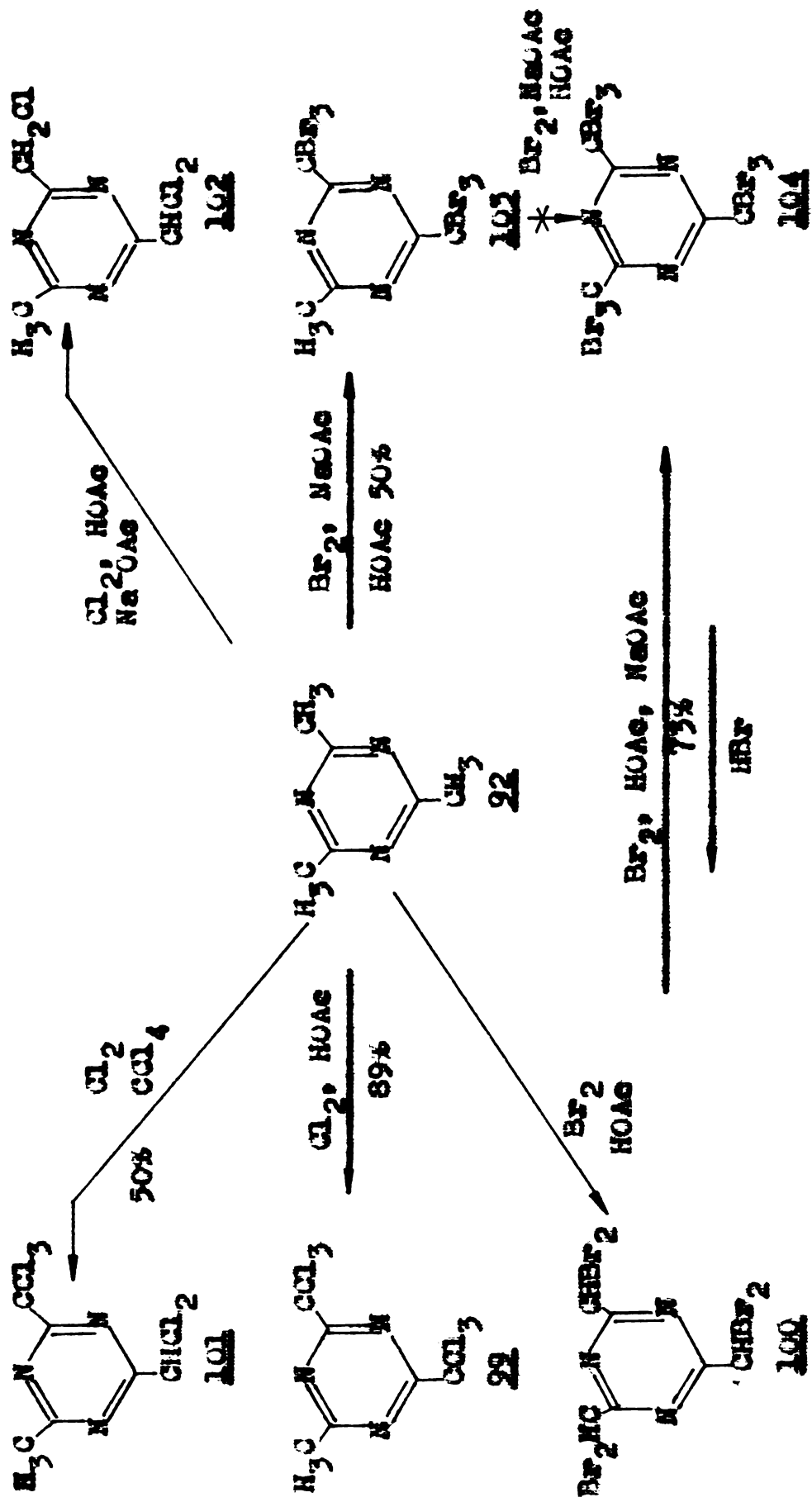
Clorurarea 2-metil-1,3,5-triazinei 97 cu N-clorsuccinimidă decurge cu dificultate, dar permite obținerea 2-clormetil-1,3,5-triazinei 98 cu randament mic. Clorurarea cu clor în mediu de acid acetic decurge exhaustiv la 99, cu randament scăzut¹⁶⁷.



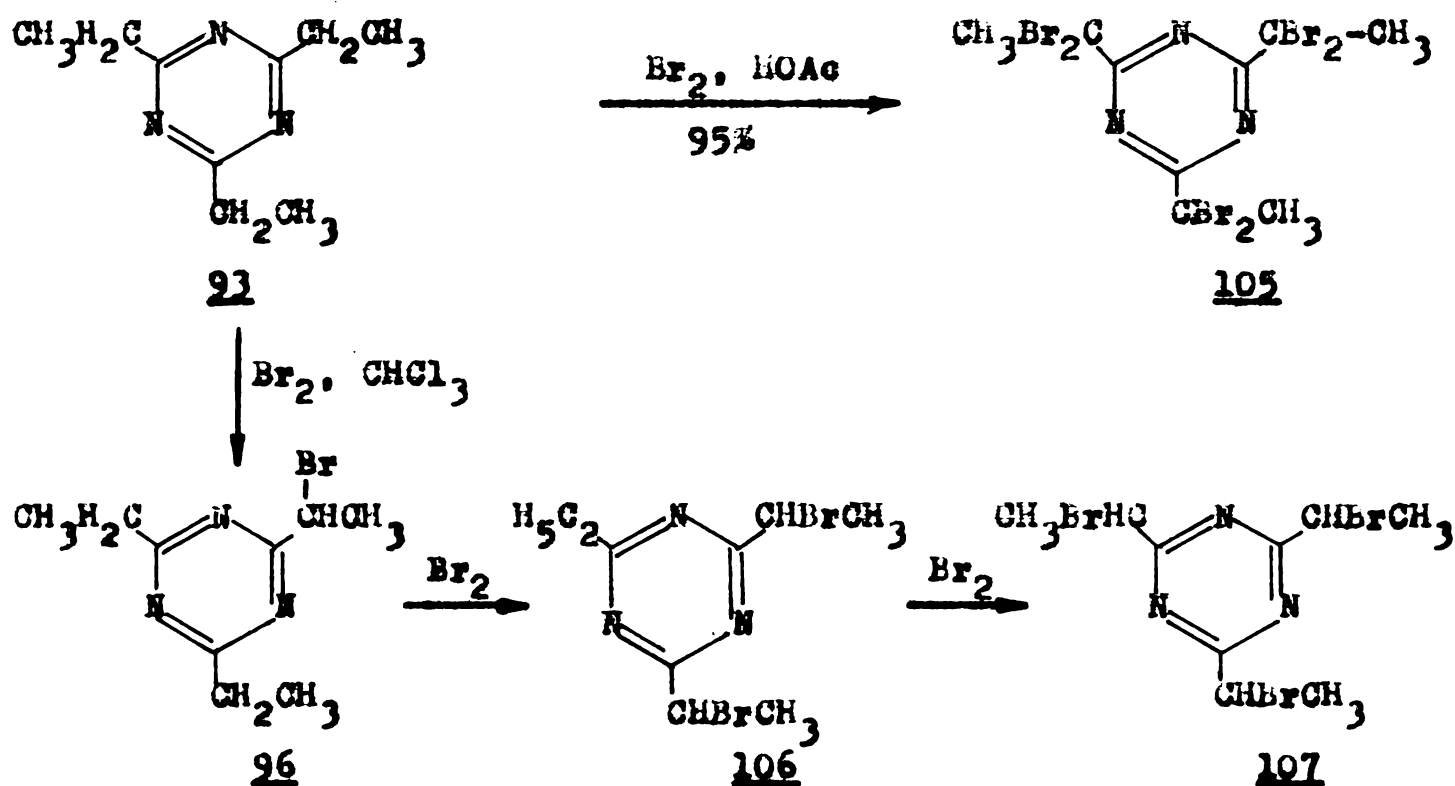
2-Etil-1,3,5-triazina și 2-isopropil-1,3,5-triazina reacționează cu clorul în mediu de CCl₄ pentru a da derivații alfa-cloraelchiliei. În nici un caz nu s-au detectat produși de clorurare la acidul triazinic. Deși s-a demonstrat că halogenarea alchil-1,3,5-triazinelor decurge regioselectiv în pozițiile alfa, nu se poate accepta exclusivitatea acestei orientări. Dacă halogenarea decurge printr-un mecanism radicalic este posibil și un atac al pozițiilor beta¹⁷².

2.2.2.2. Polihalogenarea alchil-1,3,5-triazinelor

Produșii finali de reacție ai alchil-1,3,5-triazinelor cu clor sau brom în exces depind în mare măsură de sistemul de reacție utilizat. Se pare că acidul acetic glacial constituie un mediu de reacție foarte bun, acționînd probabil ca un catalizator acid. Principalii produși care se obțin prin polihalogenarea 2,4,6-trimetil-1,3,5-triazinei 92 sînt redați în schema de mai jos :



Bromurarea 2,4,6-trietil-1,3,5-triazinei 93 în acid acetic glacial a dat cu randament aproape cantitativ produsul de substituție simetric 105. Cursul acestei reacții este argumentat de faptul că reacția triazinei 93 cu o cantitate echimoleculară de brom în cloroform a dat monobrometil-triazina 96, cantități izolare de 2,4-bis(1-brometil)-6-etil-1,3,5-triazină 106 și 2,4,6-tris(1-brometil)-1,3,5-triazină 107. Nu s-a detectat produsul de disubstituție 2,4-dietil-6-(1,1-dibrometil)-1,3,5-triazina.



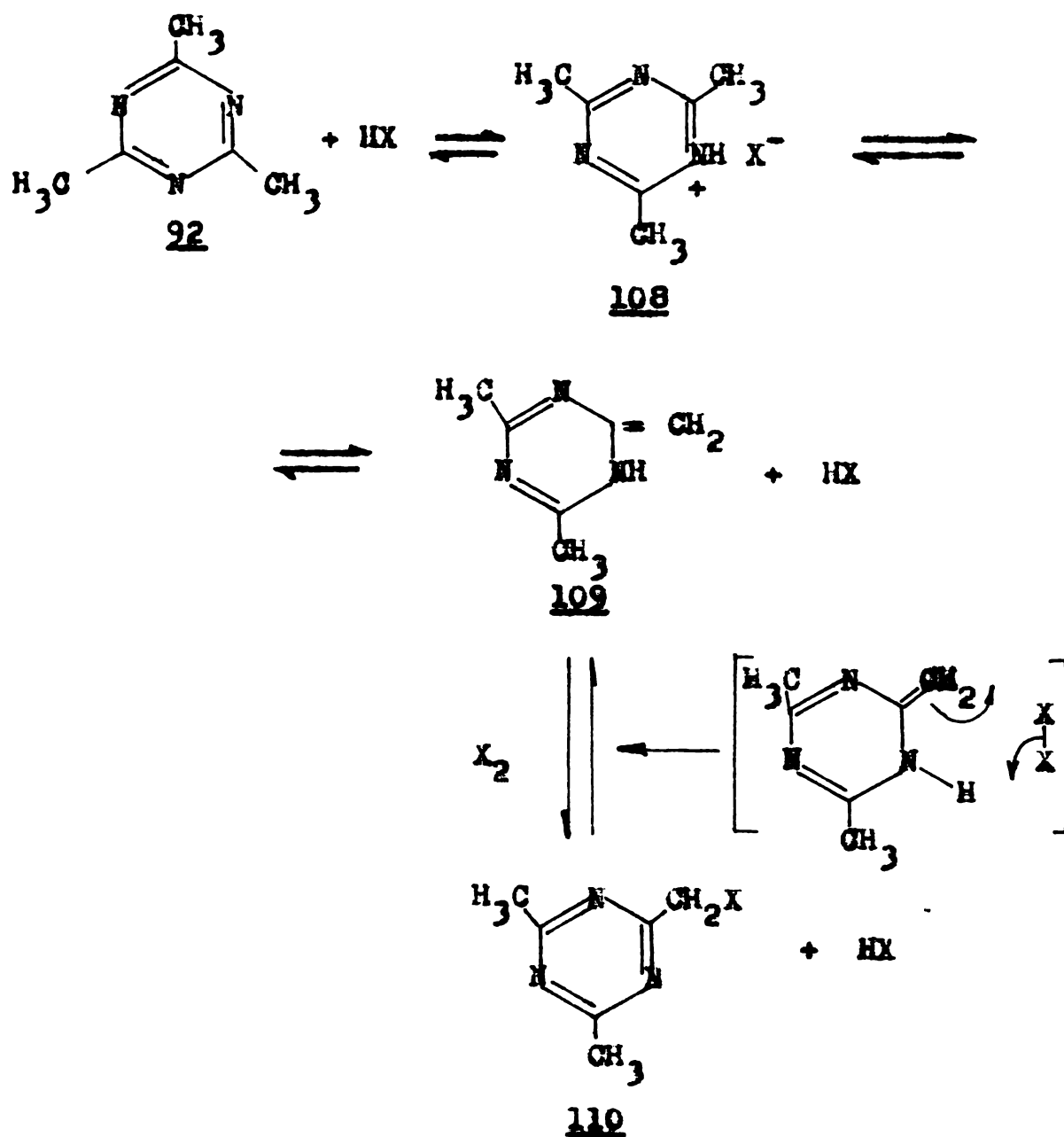
Structurile produșilor de halogenare au fost stabilite cu ajutorul spectroscopiei de rezonanță magnetică nucleară. Valorile deplasărilor chimice (τ) ale protonilor din grupele CH_2X - și CHX_2 - sînt situate în domeniile 7,02-7,52, 4,15-4,56 și 3,45-3,57 ppm.

2.2.2.3. Mecanismul reacțiilor de halogenare a alchil-1,3,5-triazinelor

Mai multe observații susțin ponderea minoră a reacțiilor radicalice în aceste procese de halogenare. Astfel, reacțiile de halogenare sînt practic neafectate de radiațiile ultraviolete sau de cataliza radicalică, dar sînt puternic influențate de concentrația hidracisilor sau de prezența unei baze. Ușurința substituției în poziția alfa față de ciclul triazinic puternic atrăgător de

electroni și excluderea substituției în beta sînt argumente pentru o regiospecificitate diferită față de cea întîlnită la halogenarea radicalică a altor molecule polare¹⁷².

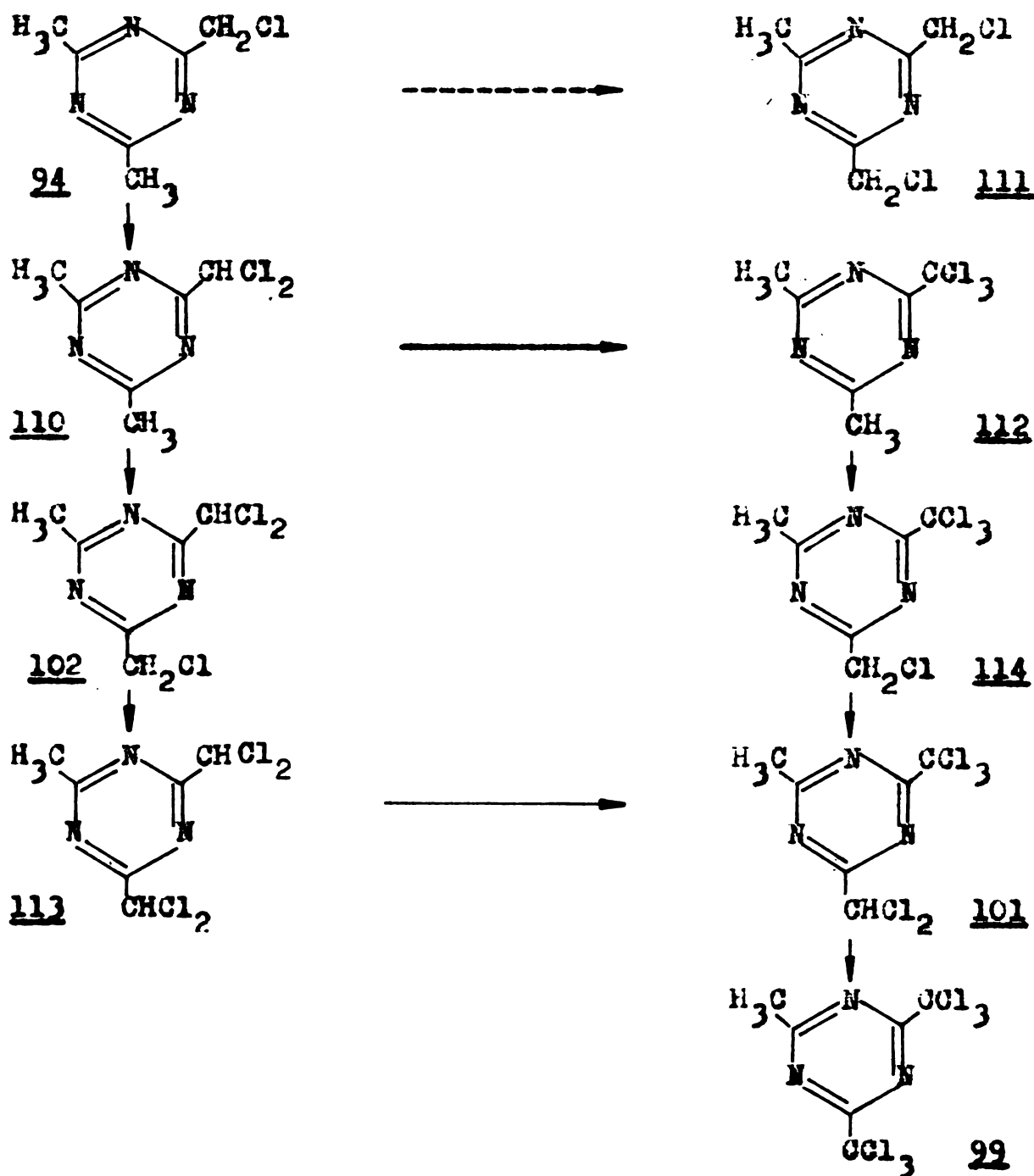
Procesul principal de halogenare decurge printr-o cataliză acidă, probabil după o perioadă de inducție în care acidul este generat printr-o reacție radicalică lentă. Alchil-1,3,5-triazina 92 este transformată în enolul corespunzător care reacționează cu o moleculă de halogen pentru a da halohidratul halometil-1,3,5-triazinei. Procesul poate fi reprezentat după modelul propus de Newman pentru bromurarea cetonelor în cataliză acidă¹⁷⁸.



Examinarea amestecurilor de produși obținute în reacția triazinei 92 cu cantități diferite de clor a permis identificarea etapelor de clorurare în prezența HCl.

Ce o consecință a acidității mai mari a grupei clorometi-

lice, produsul diclorurat principal este 2-diclorometil-4,6-dimetil-1,3,5-triazina 110, indiferent de condițiile de reacție.



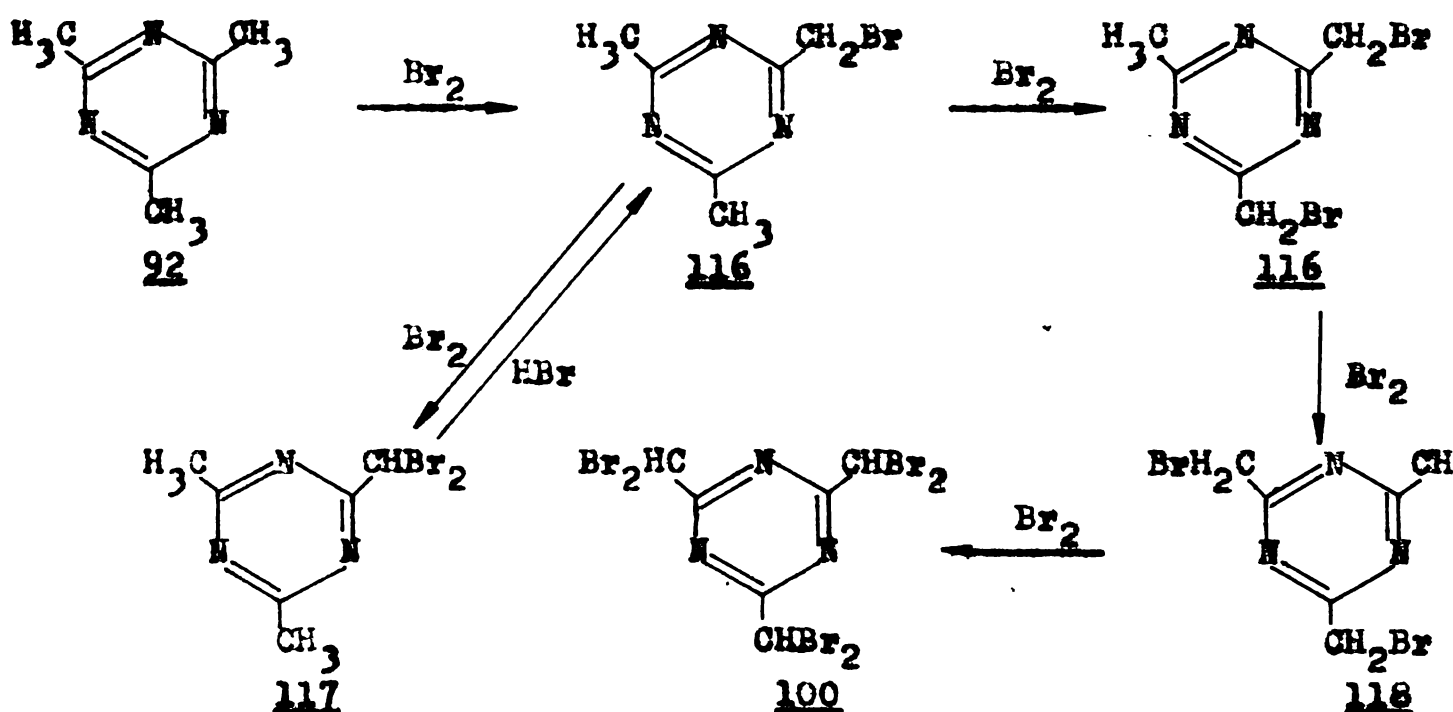
La reacția 2,4,6-trimetil-1,3,5-triazinei 92 cu 1,7 moli de clor în acid acetic se formează diclorometil- și triclorometil-triazinele 110 și respectiv 112 ca produși principali. Compușii 110 și 112 pot fi preparați cu randamente bune reciclând monoclorometiltriazina 94 care este un produs secundar și 2,4,6-trimetil-triazina 92. De asemenea, reciclând diclorometiltriazina 110 se poate obține convenabil 2-triclorometil-4,6-dimetil-1,3,5-triazina 112.

Diclorizomerul 110 este favorizat față de triazina 111. O clorurare ulterioară duce la triclorometil derivatul 112 în

principal, dar se formează o cantitate apreciabilă din triazina 102, în ciuda acidității mult mai mari a grupei diclorometilice față de o grupă metil nesubstituită¹⁴⁴. Acest argument poate fi luat în considerare la aprecierea inhibării sterice a etapei de clorurare a dicloroderivatului 110 la 2-triclorometil-4,6-dimetil-1,3,5-triazină 112. Triclorometiltriazina 112 se poate obține cu randamente bune și nu suferă cu ușurință o clorurare ulterioară.

Rolul acetatului de sodiu în reacția de clorurare a trimetiltriazinei 92 în acid acetic este de preluare a acidului clorhidric eliberat și, pe de altă parte, de reglare a raportului produșilor diclorurați 110, 111. La adăugarea unui echivalent de acetat de sodiu, raportul lor se modifică de la 10:1 la 7:1, iar în prezența a 3 echivalenți, acest raport ajunge la 2:1. Aceste rezultate sugerează un rol de cocatalizator basic, favorizând probabil etapa de enolizare.

În aceleași condiții, bromurarea decurge diferit, în sensul că concentrația relativ mare de HBr determină formarea 2-metil-bis(bromometil)-1,3,5-triazinei 115 ca produs majoritar. Acesta este rezultatul reversibilității reacției de formare a dibromometil-1,3,5-triazinei în prezența HBr care cauzează un control termodinamic și nu cinetic al distribuției produsului 179. Dacă în timpul reacției este prezent acetatul de sodiu, acidul bromhidric este îndepărtat iar produși dibromurați izomerici 115 și 117 rezultă în cantități egale.



Bromurarea trimetiltriazinei 92 decurge cu formarea, în

fiecare etapă, a produsului cu cel mai mic conținut de halogen/substituent. Reacția se oprește la derivatul dibromurat simetric 100 deoarece grupele tribromometilice sînt instabile în prezența HBr. Reacția tris(tribromometil)-triazinei 104 cu HBr va determina reducerea tris(dibromometil)-triazinei 100. Bromurarea 2,4,6-trietil-1,3,5-triazinei decurge în mod similar.

Este remarcabil faptul că la bromurarea trimetiltriazinei 92 în prezența acetatului de sodiu se obține ca produs principal 2-metil-4,6-bis(tribromometil)-1,3,5-triazina, iar ca produs secundar, în cantități mici, 2,4,6-tris(tribromometil)-1,3,5-triazina 104¹⁴⁴. În aceste condiții nu s-a reușit bromurarea 2-metil-4,6-bis(tribromometil)-1,3,5-triazinei 103. Pe de altă parte, tris(dibromometil)-derivatul 100 s-a bromurat ușor în prezența acetatului de sodiu, cu formarea tris(tribromometil)-triazinei 104.

La bromurarea exhaustivă a trimetiltriazinei 92 în acid acetic și în prezența acetatului de sodiu, produsul de reacție exclusiv este 2-metil-4,6-bis(tribromometil)-triazina 103, asemănător cu ceea ce au găsit Brown și Hammick în cazul metilpiridinelor, chinaldinelor și 2-metilchinoxalinei¹⁸⁰. Neglijînd activitatea reductoare a HBr, rezultatul este echivalent cu cel obținut la clorurare.

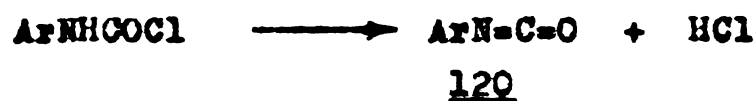
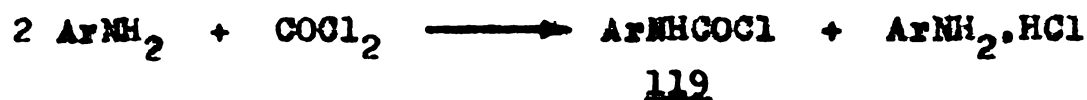
Clorurarea foarte dificilă a trimetiltriazinei 92 la 2-metil-4,6-bis(triclorometil)-triazina 99 într-un sistem acid acetic-acetat de sodiu și imposibilitatea bromurării grupării metilice reziduale din derivatul 103 în aceleași condiții sînt consecințe ale slabei activități catalitice a acidului acetic în prezența compuşilor polihalogenați, mai puțin bazici. Bromurarea rapidă a tris(dibromometil)-triazinei 100 la tris(tribromometil)-triazină 104 în aceleași condiții este în concordanță cu labilitatea mai mare a protonului din tris(dibromometil)-triazina 100.

3. SINTEZA IZOCIANATILOR AROMATICI

3.1. Sinteză izocianatilor aromatici prin fosgenare.

Mecanisme de reacție

Sinteză izocianatilor prin fosgenarea arilaminelor a fost menționată pentru prima oară de Hentschel în 1884¹⁸¹, iar câțiva ani mai târziu Gattermann¹⁸² a extins această reacție și pentru clorhidrații aminelor alifatiche. Reacția inițială a aminelor cu fosgenul în exces este formarea clorurii de carbamoil 119 care, la încălzire peste 50°C elimină acid clorhidric și formează izocianat 120.



Produsul secundar, clorhidratul aminei, este transformat la temperaturi înalte cu un exces de fosgen la izocianat, produsul de reacție. Se lucrează cu un exces mare de fosgen pentru a evita reacția clorurii de carbamoil cu amina liberă când se formează ureea N,N'-disubstituită. O altă metodă de prevenire a acestei reacții este fosgenarea "fără bază" care implică adăugarea aminei solvite într-un solvent inert peste fosgenul aflat în același solvent. Amestecul de reacție se încălzește lent peste temperatura de descompunere a clorurii de carbamoil (50-70°C) iar clorhidratul aminei este transformat cu excesul de fosgen la peste 100°C, în mod obișnuit la temperatura de reflux a solventului.

După un alt procedeu, amina liberă este tratată mai întâi cu HCl sau CO₂ pentru a forma o suspensie a sării corespunzătoare care este ulterior fosgenată la peste 100°C. Această metodă are dezavantajul că fosgenul gaseos reacționează foarte încet cu sarea aminei aflată în suspensie. Clorhidrații aminelor slab bazice sînt disociați considerabil la temperaturi peste 100°C în amina liberă și HCl și ca urmare, transformarea este destul de rapidă.

Solvenții cei mai utilizați în reacțiile de fosgenare

sînt benzenul, toluenul, xilenii, halobenzenii, halonaftalinele și uneori solvenții mai polari cum sînt acetatii, dioxanul, nitrobenzenul și dimetil sulfona. Solvenții foarte polari ca dimetil sulfoxidul, N,N-dimetilformamida și hexametilfosforamida nu sînt solvenți adecvați datorită reacției lor rapide cu fosgenul. A fost descrisă folosirea unui sistem de solvent organic apos în prezența NaOH pentru a neutraliza HCl¹⁸³. Această modificare nu este însă avantajoasă din punct de vedere industrial deoarece HCl generat este în mod obișnuit colectat și comercializat ca produs secundar în timp ce NaCl este dificil de valorificat.

Reacția clorhidraților aminelor cu fosgenul este catalizată de amine terțiare¹⁸⁴, halogenuri metalice¹⁸⁵ și trifluorura de bor¹⁸⁶. Valoarea acestor catalizatori este limitată deoarece ei catalizează totodată ciclotrimerizarea izocianatilor. Catalizatorii de tip acid Lewis au, de asemenea, tendința de a cataliza reacțiile electrophile ale grupei izocianice cu solventul. Cei mai buni catalizatori pentru fosgenarea clorhidraților aminelor aromatice sînt tetrametilureea, tetrametilfenilguanidina și N,N-dimetilformamida¹⁸⁷. În aceste cazuri catalizatorii efectivi sînt clorurile de iminiu care sînt generate prin reacția rapidă a catalizatorului cu fosgenul¹²⁰.

Structura alifatică sau aromatică a aminei poate fi substituită printr-o varietate de grupe nereactive față de fosgen (halo, cian, aloxi, carboaloxi etc.)¹⁸⁸.

Sintesa aril izocianatilor prin fosgenarea aminelor, iminelor, carbamatilor și ureelor este descrisă într-un număr foarte mare de lucrări dintre care, majoritatea constituie literatura de brevete¹⁸³⁻²¹³. De un real interes sînt lucrările cu caracter de sinteză care au apărut periodic^{188-191,200,202-204,214,215}.

Un număr foarte mic de lucrări însă, este consacrat studiului cineticii și mecanismelor de reacție implicate în procesele de fosgenare²¹⁶⁻²²⁴.

Osîrbs a dezvoltat prima metodă cinetică de urmărire a reacției de scilare a aminelor aromatice cu fosgen^{221,222}. Reacția a fost "înghețată" cu metoxid sau etoxid de potasiu, iar conținutul de amină liberă a fost determinat prin titrare cu acid percloric în mediu de acid acetic glacial²³⁶. Pentru cîteva amine aromatice s-au calculat constantele de viteză ale

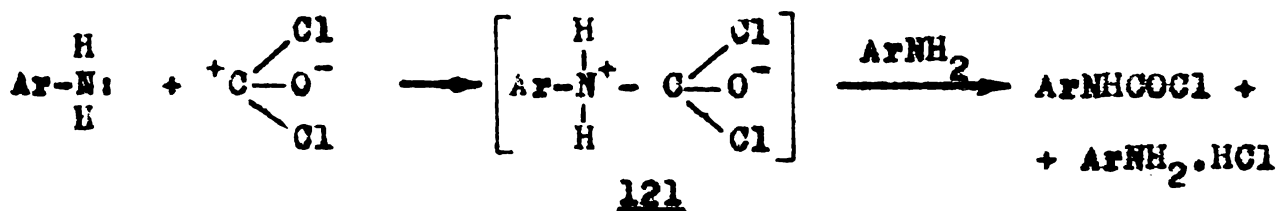
procesului bimolecular (avînd în vedere faptul că acidul clorhidric eliberat din reacție leagă o cantitate echivalentă de amină). Valorile medii ale acestor constante sînt redată în tabelul 15.

Tabelul 15. Constante de viteză de ordin doi pentru reacția²²²



Amină	k (l.mol ⁻¹ .sec ⁻¹)			ΔH [‡] kcal/mol	ΔS [‡] cal/mol ^o K
	-5 ^o C	+5 ^o C	25 ^o C		
Anilină	116	183	359	5,46	-28,5
p-Cloranilină	56,7	87,5	157	6,58	-26,5
	<hr/>				
	0 ^o C	+10 ^o C			
p-Toluidină	315	438	708	3,92	-27,6
o-Toluidină	85,2	123	288	6,44	-25,5
2,4-Toluilendiamină	39,0	58,3	113	5,40	-27,5
2,6-Toluilendiamină	18,8	27,6	57,2	5,86	-27,7

Mecanismul propus este cel al unei substituții nucleofile bimoleculare, caracteristic reacțiilor de N-acilare :

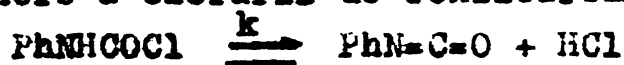


și constă din atacul nucleofil al aminei urmat de stabilizarea intermediarului 121 prin eliminarea unei molecule de HCl. Amina participă în reacție ca agent nucleofil. În consecință, substituenții atrăgători de electroni vor micșora viteza de reacție, iar cei donori vor determina mărirea ei. Aceași referință²²² remarcă efectul steric al substituenților din orto care reduc considerabil viteza de reacție. O corelare de tip Hammett a dat valoarea ρ = -0,66. Entropiile de activare au valori aproape egale, indicînd similitudinea stărilor de tranziție ale aminelor investigate.

Cea de a doua etapă a reacțiilor de fosgenare, eliminarea HCl de către clorurile de arilcarbamoil a fost studiată mai ușor întrucît este mult mai lentă decît formarea clorurilor de aril carbamoil.

Lesiak²¹⁹ a studiat cinetica descompunerii clorurilor de fenilcarbamoil în diverși solvenți. Vitezele de reacție au fost determinate prin măsurarea conductometrică a HCl eliberat. Procesul de eliminare a acidului clorhidric este un echilibru. În tabelul 16 se redă influența naturii solventului asupra constantelor de viteză de ordin unu.

Tabelul 16. Influența naturii solventului asupra vitezei de descompunere a clorurii de fenilcarbamoil²¹⁹

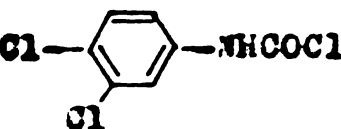
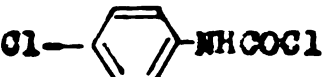


Solvent	Const. dielec. (D)	Solubil. HCl/20°C (% greut)	Temp. reac- tie (°C)	Conc. iniț. mol/l	Timp de injum.	k.10 ⁻² min ⁻¹	Coef. temp.	Energie activare E _a (kcal/mol)
Benzen	2,3	1,83	40	0,064	102,0	0,6	2,0	16,4
			50		55,0	1,2		
			60		25,3	2,7		
			70		10,0	6,3		
Toluen	2,4	2,06	40	0,064	86,3	0,8	2,4	16,0
			50		36,0	1,9		
			60		20,1	3,4		
			70		8,2	8,4		
Clor-benzen	5,6	1,04	40	0,064	90,2	0,6	2,1	16,5
			50	0,064	50,5	1,3		
			60	0,064	20,3	3,4		
			70	0,064	8,1	8,5		
			70	0,032	8,0	8,6		
70	0,096	8,2	8,5					
o-Diclor-benzen	9,9	0,60	40	0,064	88,6	0,8	2,3	16,4
			50		38,1	1,8		
			60		20,1	3,44		
			70		8,1	8,6		
Nitro-benzen	34,8	1,84	30	0,064	71,0	1,0	2,6	18,2
			40		27,0	2,5		
			50		11,4	6,0		
			60		9,0	7,7		
			70		5,6	12,4		
Acetat de etil	6,0	17,43	40	0,064	74,0	0,9	1,9	10,3
			50		39,3	1,7		
			60		28,7	2,4		
1,3-Dioxan	2,2	25,3	40	0,064	84,4	0,8	1,8	10,5
			50		45,4	1,5		
			60		29,3	2,3		
			70		20,0	3,5		

Aceiași autori²¹⁹ au studiat cinetica eliminării HCl din clorurade 4-clorfenilcarbameil și clorura de 3,4-diclorfenilcarbameil. Constantele de viteză sînt prezentate în tabelul 17.

Tabelul 17. Constante de viteză pentru eliminarea HCl din cloruri de aril carbameil²¹⁹

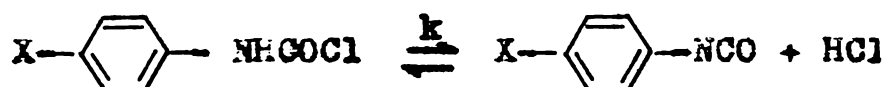
$$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCOC1} \xrightleftharpoons{k} \text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NCO} + \text{HCl}$$



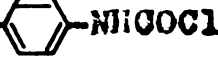
Substrat	Temperatura de reacție	$(k \pm 0,2) \cdot 10^2$ min^{-1}	Coefficient de temperatură
	30	0,7	2,1
	40	1,4	1,8
	50	2,7	
	30	0,7	2,3
	40	1,7	1,4
	50	2,4	

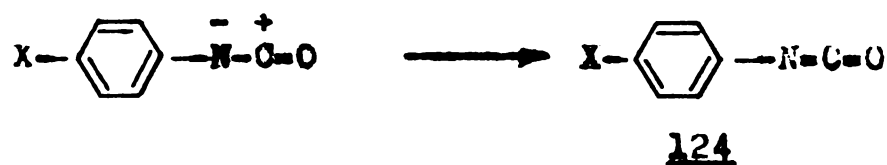
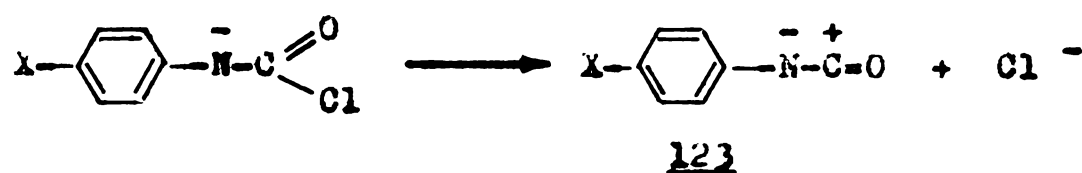
Csürös²²² a investigat echilibrul de transformare a clorurilor de arilcarbameil în izocianati și a stabilit că poziția lui depinde de natura solventului utilizat și de substituenții nucleului aromatic. Cinetica reacției a fost urmărită în prezența trietilaminei care blochează HCl eliberat sub formă de clorhidrat. Tehnica gravimetrică aplicată pentru măsurarea HCl eliberat nu a permis oprirea reacției la echilibru. Autorii au sesizat și prezența HCl încă din start datorită echilibrului care are la solubilizare, aplicînd în calcule corecția necesară. Dependența logaritmică a concentrației clorurii de carbameil de timp este liniară ceea ce indică o cinetică de ordinul întâi. Constantele de viteză calculate sînt redată în tabelul 18.

La aceeași temperatură, viteza de reacție crește în funcție de natura solventului în ordinea : toluen, benzen, clorbensen. Substituenții atrăgători de electroni măresc viteza de reacție. Valoarea entalpiei de activare este mai scăzută în toluen cu un minim în cazul clorurii de fenilcarbameil. Autorii studiului propun următorul mecanism de reacție pentru eliminarea HCl din clorurile de arilcarbameil :

Tabelul 18. Constante de viteză pentru reacția:



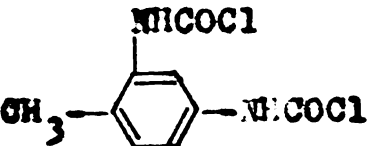
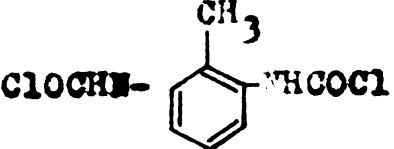
Clorura de carbameil	Solvent	\bar{k} (min ⁻¹)				ΔH^\ddagger cal/mol
		0°C	10°C	25°C	40°C	
	Benzen	-	0,0155	0,0694	0,2630	16,500
	Toluen	-	0,0440	0,0645	0,0925	4,370
	Cl-C ₆ H ₅	0,0072	0,0250	0,1320	-	20,400
Cl- 	Benzen	-	0,0170	0,0745	0,2880	16,850
	Toluen	-	0,0295	0,0760	0,1780	10,260
	Cl-C ₆ H ₅	0,0102	0,0340	0,1780	-	16,300
Br- 	Benzen	-	0,0150	0,0720	0,2900	13,870
	Toluen	-	0,0236	0,0695	0,1750	10,960
	Cl-C ₆ H ₅	0,0093	0,0295	0,1500	-	17,800



Procesul ar decurge prin scindarea unui proton în etapa lentă urmată de stabilizarea stării de tranziție 122 prin eliminarea anionului de Cl⁻ astfel încât perechea de electroni neparticipanți de la azot participă la formarea funcțiunii izocianice.

Modificând tehnica experimentală Csűrös²²² a extins studiul cinetic asupra unor compuși de importanță industrială și anume clorurile acizilor 2,4- și 2,6-toluilendicarbamic. Tabelul 19 redă valorile constantelor de viteză și entalpiile de activare ale proceselor de descompunere termică a celor doi compuși.

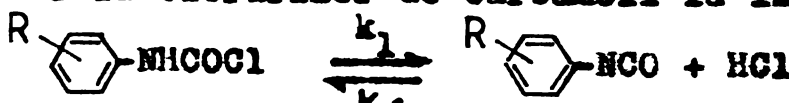
Tabelul 19. Constante de viteză și entalpii de activare pentru descompunerea termică a clorurilor de carbamoi 2,4- și 2,6-toluilendicarbamoi²²²

Clorura de carbamoil	k (min ⁻¹)			ΔH [‡] kcal/mol
	70°C	90°C	110°C	
	0,032	0,055	0,080	6,1
	0,018	0,095	0,219	10,8

Konecny²²⁰ a determinat constanta echilibrului reacției de descompunere a clorurii de fenilcarbamoil în clorbensen, la 70°C, K = 0,14 mol/kg. Valorile aproximative ale entalpiei și entropiei reacției sînt ΔH° = 12 kcal/mol și ΔS° = 31 cal/°K.mol.

Un studiu complet al echilibrului de eliminare a HCl din clorurile de arilcarbamoil a fost efectuat prin spectroscopie de UV în acetonitril²¹⁷. Constantele de echilibru și constantele de viteză ale conversiei clorurilor de carbamoil la izocianati sînt redată în tabelul 20.

Tabelul 20. Constante de echilibru și constante de viteză pentru conversia clorurilor de carbamoil la izocianati²¹⁷

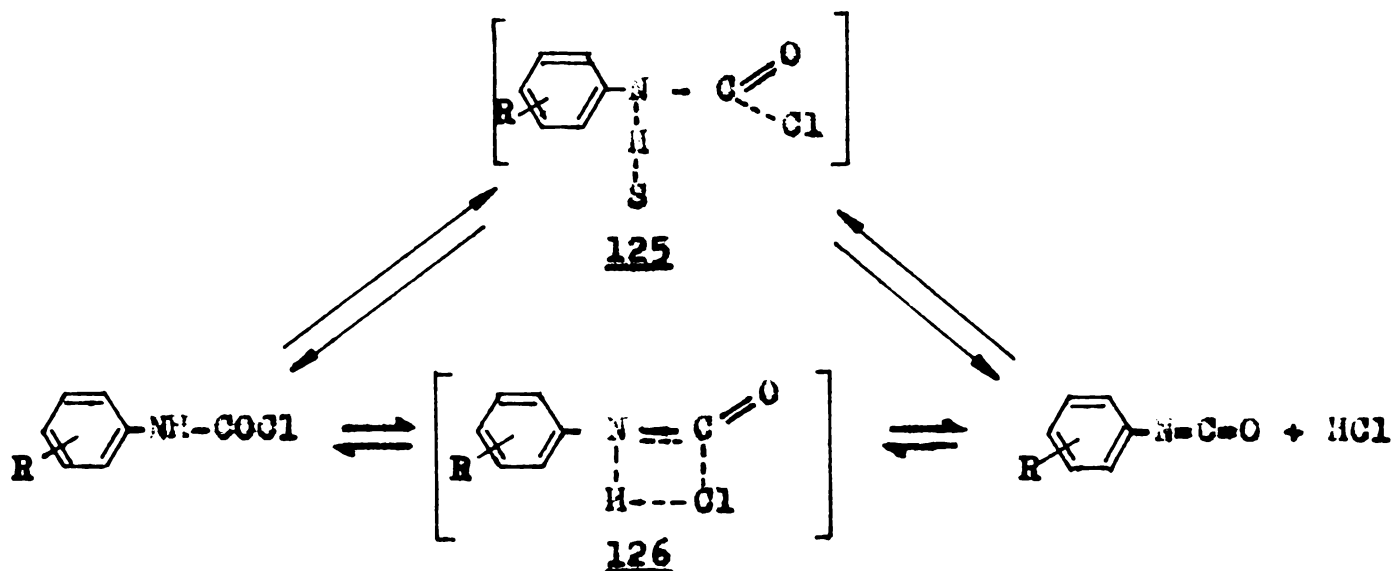
R	K · 10 ³ mol/l	k ₁ · 10 ⁴ , sec ⁻¹	k ₋₁ · 10 ² , l.mol ⁻¹ .sec ⁻¹
			
4-PhCH ₂ O	11,1		
4-MeO	9,61	2,37	2,47
4-EtO	8,96		
4-Me	8,54	2,55	2,98
3-Me	7,47		
H	6,26		
3-MeO	6,48		
4-Cl	4,90		
3-Cl	3,79	2,35	6,19
3-NO ₂	2,96	2,65	8,95
4-NO ₂	1,49		
2,6-Et ₂	573,0	24,4	0,043

Substituenții atrăgători de electroni micșorează constanta de echilibru K. Pentru substituenții meta și para s-a găsit o relație de energie liberă prin corelarea logaritmului constantei K cu parametrii σ^-

$$\log K = -2,17 - 0,52 \sigma^-$$

care sugerează că echilibrul este controlat într-o anumită măsură de efectele mezomere ale substituenților (valoare ρ relativ mică).

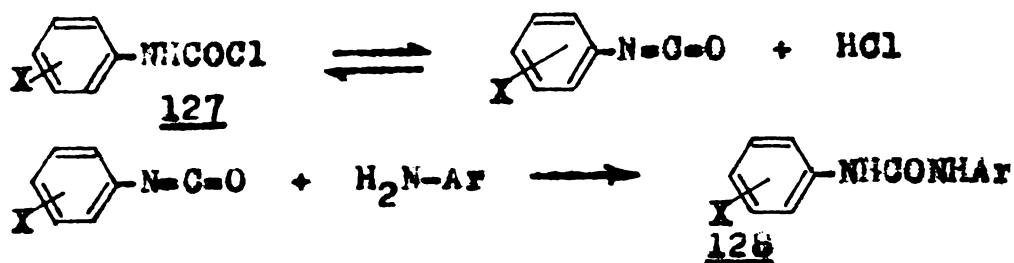
După cum este de așteptat, efectele sterice măresc valoarea constantei de echilibru la formarea izocianatului. Efectul cinetic izotero-izotopic determinat experimental este foarte apropiat de cel calculat cu ajutorul frecvențelor vibrațiilor de legătură N-H, H-Cl și D-Cl. Mecanismul cel mai probabil în lumina acestor determinări cinetice este următorul :



Independența constantelor k_1 de efectele electronice ale substituenților demonstrează că în starea de tranziție nu apar sarcini, astfel încât se poate exclude mecanismul care presupune un transfer de proton în formarea stării de tranziție, așa cum a fost propus de Csürös²²². Formularea stărilor de tranziție 125 și 126 (mai probabilă datorită basicității scăzute a solventului - acetonitril) este în concordanță cu aceste date experimentale. Efectele electronice asupra constantei k_1 sugerează că formarea legăturii C-Cl este un proces premergător formării legăturii C-N. Efectul steric marcant în cazul derivatului 2,6-diethylic accelerează eliminarea HCl. Toate aceste observații pledează pentru modificarea importantă de geometrie și hibridizare a atomului de azot în starea de tranziție.

A fost studiată și reacția clorurilor de carbonoil cu amine aromatice. Reacția inițială este o eliminare de HCl cu formarea

isocianatului care reacționează în continuare lent cu aminele primare sau secundare pentru a da diarii ureea corespunzătoare 128 ²¹⁶.



Eliminarea HCl din clorurile de carbamoil a fost investigată în prezența aminelor aromatice terțiare diverse substituie, determinându-se constantele procesului bimolecular (Tabelul 21), pentru două cloruri de arilcarbamoil substituie 4-metoxi și respectiv 3-Cl. Cu toate dificultățile calculării valorilor pK_a în acetonitril (solventul utilizat în determinările cinetice), pentru ambele cloruri de carbamoil se obțin corelări Brønsted bune ale logaritmului constantei de viteză cu pK_a a aminelor.

- pentru MeO-C₆H₄-NHCOCl $\log k = 1,26 pK_a - 3,43$

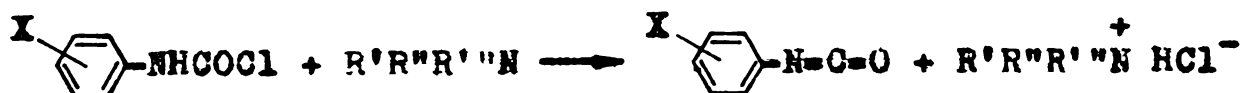
- pentru Cl-C₆H₄-NHCOCl $\log k = 1,28 pK_a - 3,00$

Tabelul 21. Constante de viteză de ordin doi pentru reacția clorurii de carbamoil 127 cu amine aromatice ²¹⁶

Y-C ₆ H ₄ -NRR'			pK_a	$k, \text{l.mol}^{-1}\text{sec}^{-1}$	
Y	R	R'		(127, X = 4-OMe)	(127, X = 3-Cl)
4-Me	Me	Me	5,85	8890	
4-Me	Me	Me	5,63	4310	
3-Me	Me	Me	5,22	1880	5110
H	Me	Me	5,07	948	3390
4-Br	Me	Me	4,23	76,6	218
3-Cl	Me	Me	3,82	27,0	90,8
H	Et	Et	6,52	5920	
H	n-Bu	n-Bu	6,21	2850	8010
H	H	Me	4,89	452	1750
H	H	H	4,65	338	1290
3-Cl	H	H	3,32	18,8	63,4
2,6-Me ₂	Me	Me	5,30	497	1600

Pentru ambele substraturi valoarea $\beta \approx 1$ sugerează că în starea de tranziție are loc un transfer de proton. Efectul catalitic mai scăzut al aminelor încărcate steric demonstrează implicarea aminei în starea de tranziție mai degrabă, decât într-un preechi-

libru cu transfer de proton care ar genera ioni liberi.



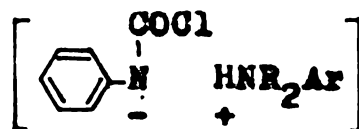
S-a determinat efectul deuterio-isotopic cinetic pentru reacția de eliminare a DC1 în prezența aminelor terțiare. În Tabelul 22 sînt prezentate constantele de viteză ale acestui proces și efectul cinetic deuterio-isotopic.

Tabelul 22. Efectul cinetic isotopic^{a)} la eliminarea DC1 în prezența aminelor aromatice terțiare²¹⁶.

Nr. crt.	X-C ₆ H ₄ -NDCOCl		Y-C ₆ H ₄ -NR ₂			k _D l.mol ⁻¹ . sec ⁻¹	k _H /k _D
	X	δD ^{b)}	Y	R	pK _a		
1.	3-Cl	79	4-Br	Me	4,23	182	1,25
2.	3-Cl	74	3-Cl	Me	3,82	73,4	1,34
3.	3-Cl	74	3-Cl	H	3,32	45,7	1,61
		84	4-Br	Me	4,23	60,0	1,35
4.	4-OMe	88				59,8	1,33
		80	3-Cl	H	3,32	7,5	4,06
5.	4-OMe	71				8,5	4,39

^{a)} La 25°C în acetonitril ; ^{b)} din spectre IR

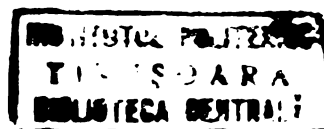
Pentru primele patru procese din tabelul 22 este propusă o stare de tranziție care se poate formula ca o pereche de ioni 129



129

Pentru reacția 5 (tabelul 22) unde a fost observat un efect isotopic cinetic apreciabil și basicitățile aminei și clorurii de carbameil sînt reduse, scindarea protonului și a ionului de clorură devin procese concertate iar mecanismul este o clasică eliminare bimoleculară (E2).

Au fost studiate și efectele structurii clorurii de carbameil asupra vitezei de reacție. În Tabelul 23 sînt ilustrate constantele de viteză ale reacției clorurilor de carbameil cu N,N-dimetilamilina și 4-brom-N,N-dimetilanilina.



Tabelul 23. Efecte structurale asupra constantelor de viteză de ordin doi pentru reacția clorurilor de carbamoil cu amine terțiare, la 25°C în MeCN ²¹⁶

X	σ	$k, l.mol^{-1}sec^{-1}$	
		<chem>c1ccc(NC(=O)Cl)cc1</chem>	<chem>c1ccc(NC(=O)Cl)cc1</chem>
4-PhCH ₂ O	-0,41		88,1
4-MeO	-0,27	948	76,6
4-EtO	-0,24	894	
4-Me	-0,17	1093	86,6
3-Me	-0,069	968	78,2
H	0,00	1035	
3-MeO	+0,115	1221	101
4-Cl	+0,227	2347	166
3-Cl	+0,373	3386	218
3-NO ₂	+0,710		481
4-NO ₂	+0,778		451
2,6-Et ₂			183

Corelația Hammett a logaritmului constantei cu constantele este ilustrată în Figura 1. Pentru substituenții cu valori σ

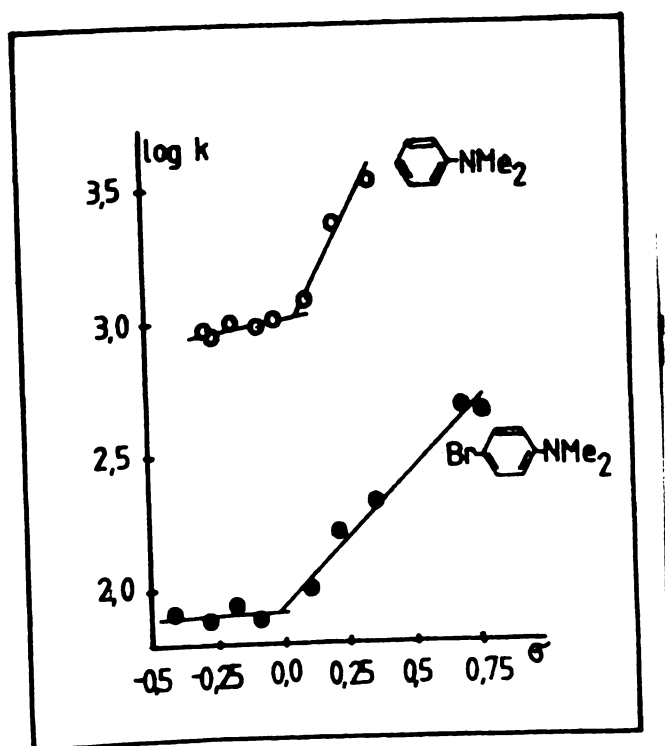


Fig. 1. Reacțiile clorurilor de N-arylcarbamoil cu amine aromatice terțiare

pozitive există o relație liniară între $\log k$ și σ de forma :

$$\log k = 0,86\sigma + 2,03$$

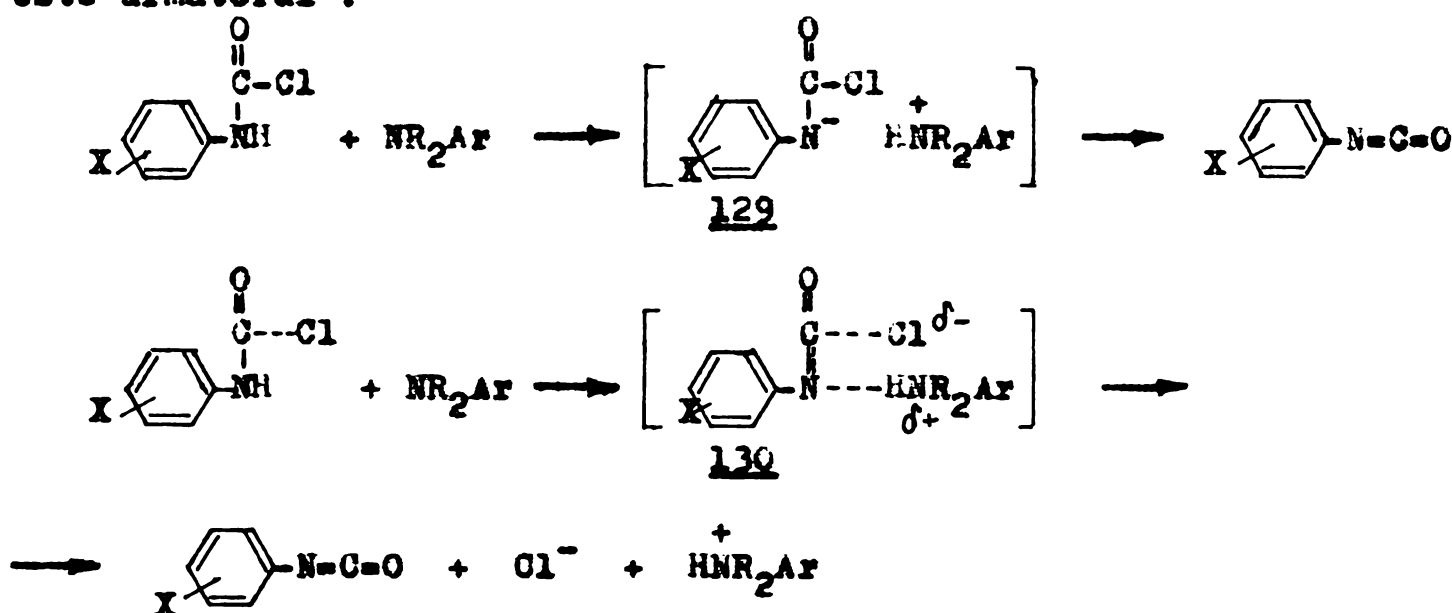
iar pentru cei cu valori σ negative,

$$\log k = 0,84\sigma + 1,92$$

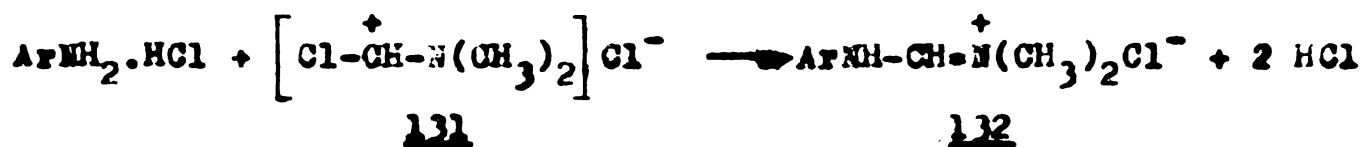
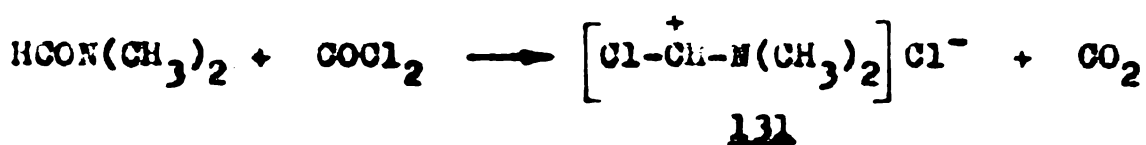
în cazul reacției cu 4-brom-N,N-dimetilanilina. Astfel de frânturi în corelările de tip Hammett explică de regulă, schimbări de mecanism ²²⁷ dacă sînt folosite constante de substituent adecvate ^{225,226}.

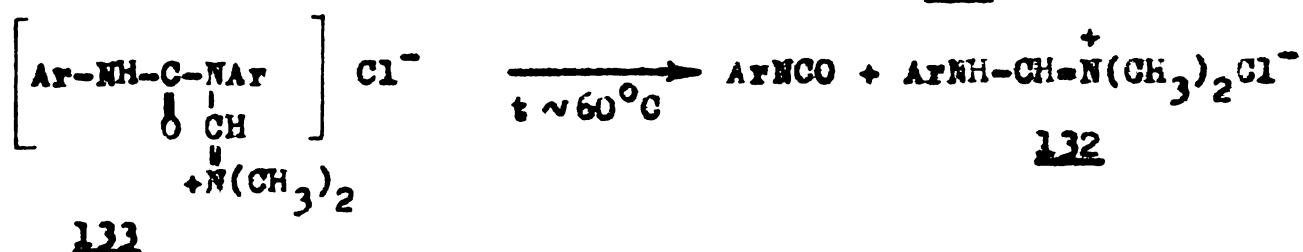
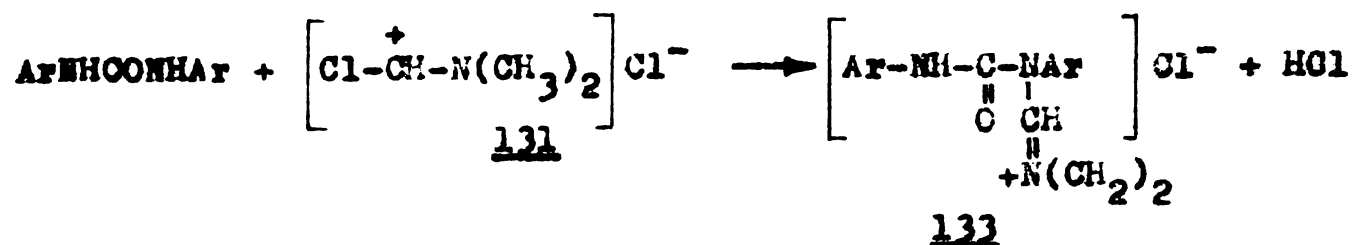
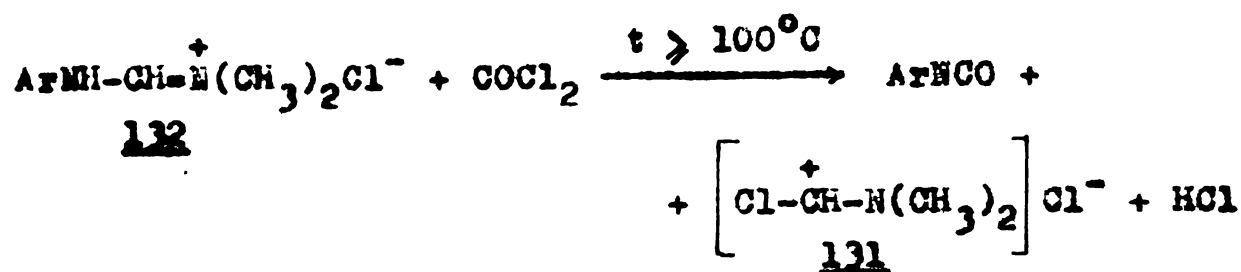
Se poate aprecia că, dacă clorura de carbamoil

conține un substituent respingător de electroni ($\rho = 0,9$), etapa determinantă de viteză este scindarea protonului pentru formarea intermediarului 129 care dă rapid produșii de reacție. Dacă clorura de carbamoil conține substituenți atrăgători de electroni iar $\rho = 0$ se poate formula un alt mecanism în care scindarea protonului și a ionului de clorură sînt procese concertate, analog unui mecanism clasic E2. În acest mecanism, substituenții donori de electroni ar trebui să asiste scindarea ionului Cl^- și să inhibe pierderea protonului. Se remarcă faptul că mecanismul reacțiilor de obținere a izocianatilor în prezența aminelor este complet diferit față de cel discutat anterior la eliminarea spontană a HCl din cloruri de carbamoil, unde constantele de echilibru pot fi corelate cu parametrul σ^- ²¹⁷. Mecanismul cel mai probabil este următorul :

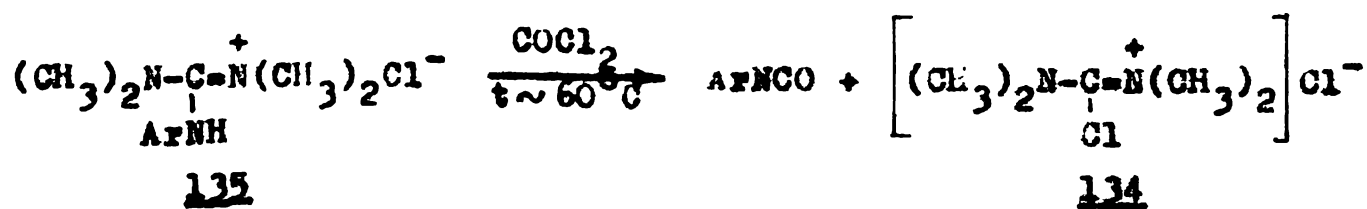
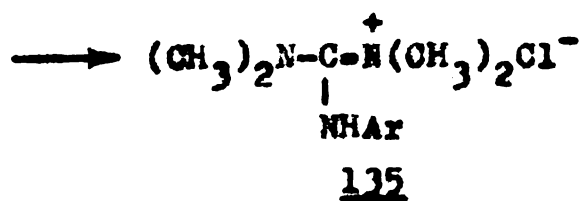
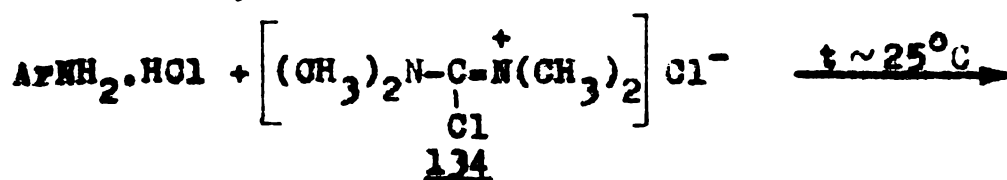
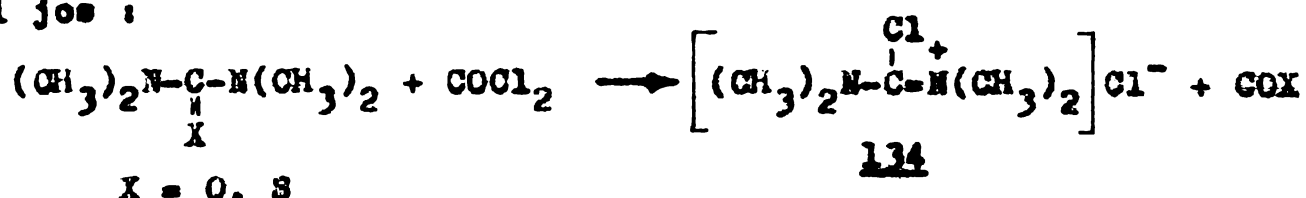


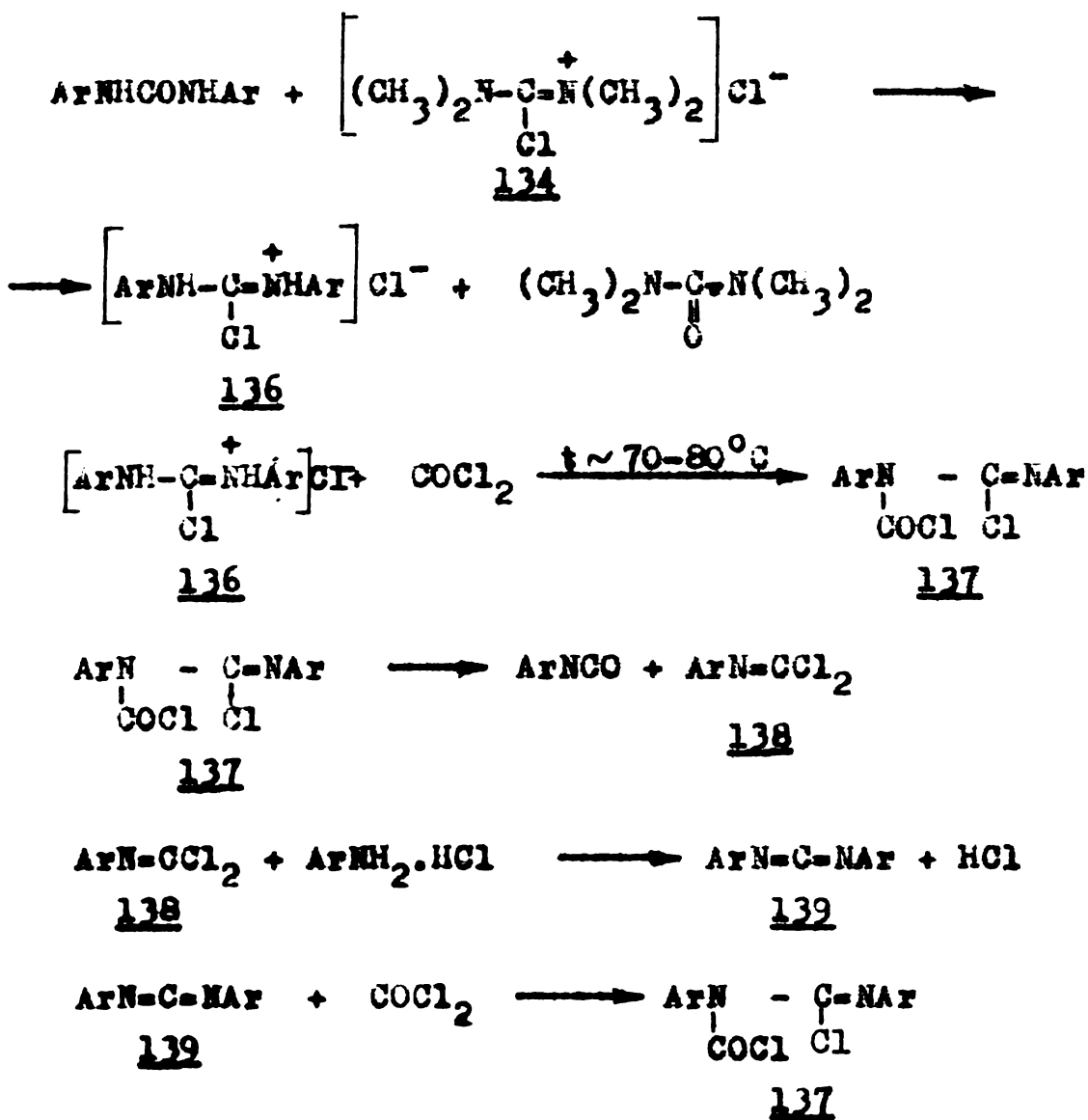
În scopul reducerii temperaturii reacțiilor de fosgenare au fost investigate câteva combinații cu potențial efect catalitic în reacția fosgenului cu aminele aromatice ²¹⁸. Se cunoaște că clorurile amidelor reacționează cu aminele aromatice primare cu formarea unor cloruri de amidiniu substituite ²²⁸. Reacția acestora cu fosgenul conduce la izocianat cu regenerarea catalizatorului. Procesele care ilustrează mecanismul catalitic al clorurii de dimetilformamidă 131 în sinteza izocianatilor este redat mai jos ²¹⁸:





Si compuși analogi proveniți de la uree sau tiouree au efect catalitic în reacția de sinteză a izocianatilor prin fosgenare. Astfel, tetrametilureea sau tetrametil tioureea formează cu fosgenul cloruri care reacționează cu clorhidrații aminelor aromatice sau cu ureele corespunzătoare la temperaturi sub 100°C²¹⁸. Mecanismul de acțiune al acestor catalizatori este redat mai jos :





3.2. Bis(triclorometil)carbonatul ca substrat în reacții de solvoliză și aminoliză

3.2.1. Structura bis(triclorometil)carbonatului. Proprietăți fizice și spectroscopice

Bis(triclorometil)carbonatul este produsul de clorurare exhaustivă a dimetilcarbonatului. El a fost semnalat în literatură pentru prima oară de Counciler²²⁹ dar sinteza sa a fost investigată în jurul anului 1920 în strinsă legătură cu dezvoltarea unor arme chimice^{230,240}.

Există puține studii cu privire la structura bis(triclorometil)carbonatului. Structura cristalină și dimensiunile moleculare au fost cercetate cu ajutorul difracției de raze X stabilindu-se că molecula conține un lanț planar Cl-C-O-C-O-C-Cl, cu

ceilalți patru atomi de clor plasați aproximativ simetric deasupra și dedesubtul acestui plan²⁴¹. Cristalul de bis(triclorometil)carbonat este un cristal monoclinic cu următoarele dimensiuni celulare : $a = 9.824 \pm 0,08 \text{ \AA}$; $b = 8.879 \pm 0,004 \text{ \AA}$; $c = 11,245 \pm 0,004 \text{ \AA}$ și unghiul $\beta = 91,7 \pm 0,01^\circ$. Există dovezi privind asocierea moleculară prin forțe slabe de transfer de sarcină O-----Cl.

Această structură este sugerată și de un studiu al spectrelor de infraroșu ale unei serii de cloroformiați și carbonați de metil clorurați²⁴², în care se dau câteva din principalele benzi de absorbție IR ale bis(triclorometil)carbonatului (cm^{-1}) : 1832, 1178, 967, 945.

Informații asupra structurii acestui compus pot fi deduse și din spectrele Raman ale unor cloroformiați²⁴³, spectrele UV ale analogului perfluorurat²⁴⁴, spectrele IR ale altor carbonați de alchil²⁴⁵ și spectrele de masă ale unor cloroformiați și carbonați²⁴⁶.

Are compoziția elementară a fosgenului (COCl_2) fiind denumit și "trifosgen". Este singurul cloroformat de metil solid la temperatura ambiantă.

3.2.2. Sinteza bis(triclorometil)carbonatului și a altor carbonați de metil parțial clorurați

Studiul clorurării progresive a unor formiați, cloroformiați și carbonați de metil a fost efectuat încă din 1887 de Hentschell²⁴⁷ care în ciuda unor erori în identificarea structurilor a adus numeroase informații despre acești compuși.

Clorurarea carbonatului de metil decurge, în etape, cu formarea tuturor celor 9 produși de clorurare intermediară descriși în Tabelul 24.

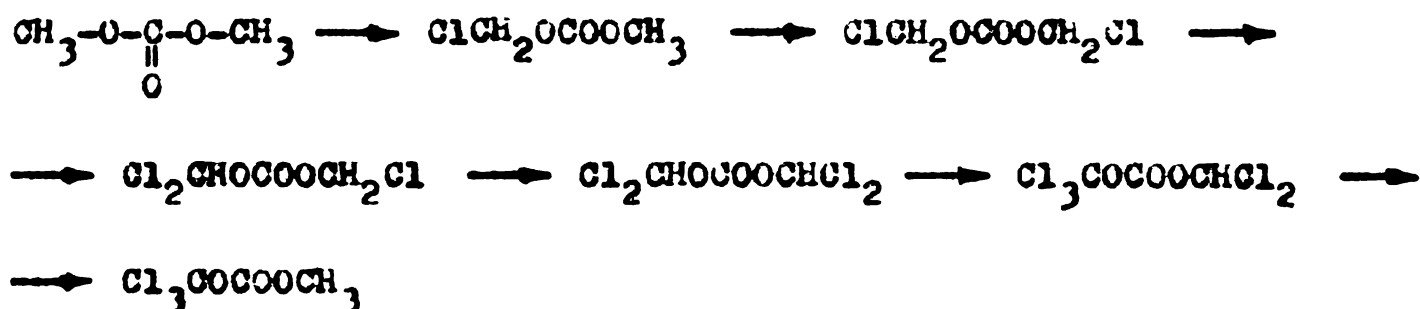
Monoclorocarbonatul de metil și di- și triclorocarbonații de metil nesimetrice au fost preparați din cloroformiații de metil clorurați corespunzători și alceol metilic la rece²³². Cei alți compuși clorurați au fost izolați în timpul procesului de clorurare fotochimică a carbonatului de metil, prin distilarea fracționată a amestecului de reacție ajuns la un anumit grad de clorurare.

Autorii primelor studii asupra clorurării carbonatului de metil, au putut aprecia (fără metode fizico-chimice de determinare

Tabelul 24. Carbonați de metil clorurați²⁴⁸

Formula chimică	P.t. °C	R.f. °C		d ₁₅ ^o g/cm ³	Purita- te, %
		760 mm	50 mm		
ClCH ₂ OCOOCH ₃	-	139-140	67	1,303	98,5
ClCH ₂ OCOOCH ₂ Cl	-	176	99	1,480	85
Cl ₂ CHOCOOCH ₃	-	147	72	1,421	100
Cl ₂ CHOCOOCH ₂ Cl	-	178	102	1,562	93
Cl ₃ COCOOCH ₃	viscos la -70	165	86	1,535	97,5
Cl ₂ CHOCOOCHCl ₂	aprox. -40	182-183	105-106	1,631	68-80
Cl ₃ COCOOCH ₂ Cl	viscos la -70	desc.150	110	1,631	91
Cl ₃ COCOOCHCl ₂	aprox. -30	desc.196	115	1,686	95
Cl ₃ COCOOCCl ₃		78 desc.ușoa- ră la 203	124	-	100

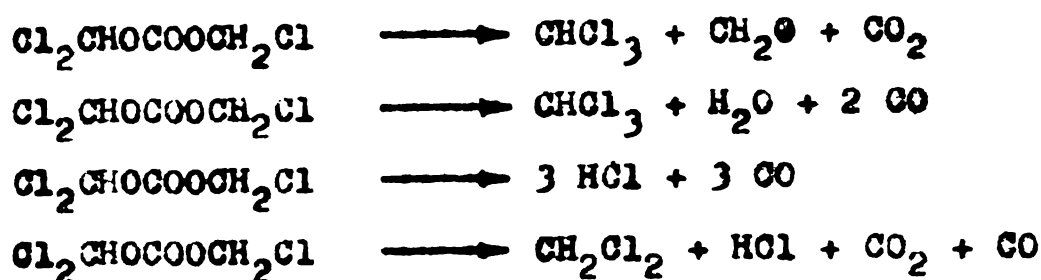
a structurii) compoziția amestecului de reacție și stabilitatea compușilor formați. Astfel, ordinea de substituție a atomilor de hidrogen este cea redată mai jos, derivații cu simetria cea mai avansată fiind și cei mai stabili din punct de vedere termic²³²:



Bis(triclorometil)carbonatul a fost observat ca produs secundar la clorurarea fotochimică a cloroformiatului de metil²³¹. Grignard a demonstrat că clorcarbonații de metil sînt produse inevitabile la clorurarea cloroformiatului de metil industrial care conține carbonatul de metil din procesul de fosgenare a metanolului²³⁰.

Constituția carbonaților de metil clorurați a fost determinată prin metode extrem de laborioase care au constatat în principiu în analiză elementară C, H, Cl și analiza calitativă și cantitativă a produselor de hidroliză²³⁰. Cîteva reacții care au stat la baza analizei constituției lor sînt reduse prin ecuațiile de mai jos²³⁰.



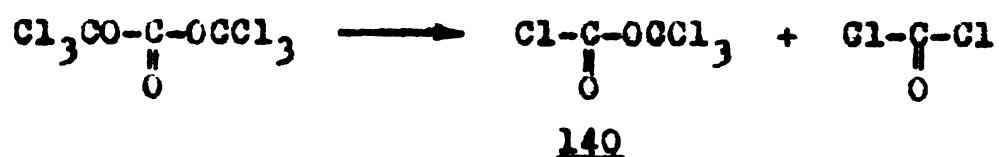


Reacțiile de hidroliză s-au dovedit a fi cantitative²⁴⁸.

Clorurarea exhaustivă a carbonatului de metil poate fi realizată prin trecerea unui curent de clor în prezența radiațiilor UV generate de o lampă de 0,5 W²³³ pînă la cristalizarea completă a masei de reacție. Bis(triclorometil)carbonatul se poate recristaliza din eter. Literatura nu menționează date de conversie, durată sau detalii experimentale privind această reacție.

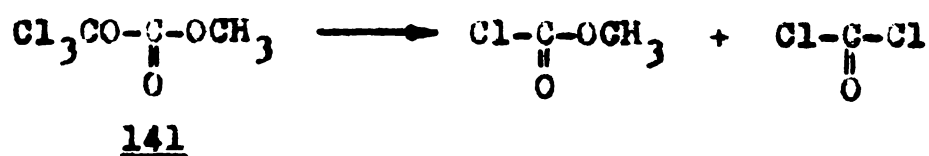
3.2.3. Reactivitatea bis(triclorometil)carbonatului și a altor carbonați de metil parțial clorurați

După cum s-a văzut mai sus, primele reacții ale acestor compuși, sesizate în literatură, sînt cele de hidroliză și descompunere termică. Spre exemplu, bis(triclorometil)carbonatul se descompune la încălzire prelungită sau în cursul distilării pe coloane lungi în cloroformiat de triclorometil 140 și fosgen²³¹.



Intrucît descompunerea compusului a fost observată la temperaturi superioare punctului de topire în prezența cărbunelui animal, se presupune rolul catalitic al acestuia din urmă.

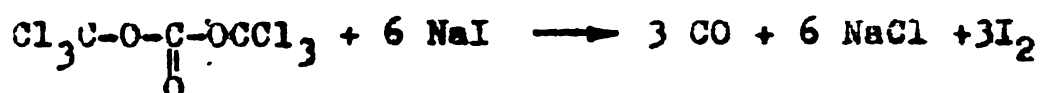
O descompunere similară este menționată²³¹ și în cazul carbonatului de 1,1,1-triclorometil 141 cînd se formează cloroformiat de metil și fosgen :



Counciler²²⁹ a observat o descompunere a bis(triclorometil)carbonatului în fosgen, tetraclorură de carbon și bioxid de carbon, asemănătoare celei menționate ulterior de Hood²³¹ pentru cloroformiat de triclorometil în prezența oxidilor de aluminiu, fier sau vanadiu. Grignard²³⁰ a menționat descompunerea bis(triclorometil)-

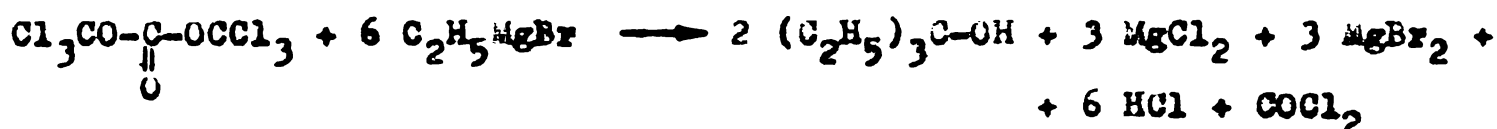
carbonatului în prezența $PbCl_4 \cdot 2NH_4Cl$ și a radiației UV la 80° în HCl și fosgen. Depolimerizarea la fosgen este menționată și de Marotta²⁴⁰ și Melnikov²⁵².

Bis(triclorometil)carbonatul este rezistent la acțiunea H_2SO_4 și a NaOH la rece, dar hidrolizează la cald în prezența alcaliilor²⁴⁰. Reacționează cu acetatul de sodiu formând anhidridă acetică și carbonat de 1,1,1-triclorometil²⁴⁹ și cu iodura de sodiu sau bromura de sodiu cu degajare de dioxid de carbon și iod^{250,251}:



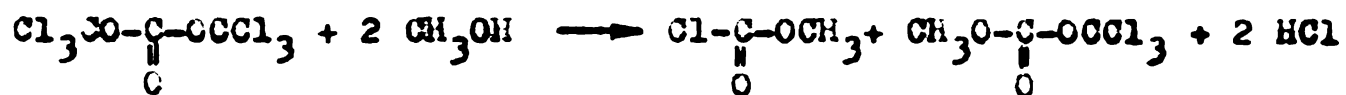
Reacția poate servi la dozarea volumetrică a bis(triclorometil)carbonatului.

Sînt raportate și reacții ale carbonaților de metil clorurați cu derivați organo-magnezieni, de exemplu cu bromura de etil-magneziu²⁵³:



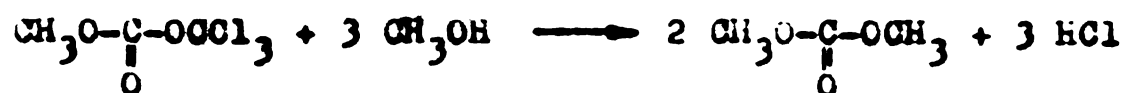
Cîteva referințe menționează utilizarea bis(triclorometil)carbonatului la prepararea bazelor piridinice clorurate^{254,255}.

Bis(triclorometil)carbonatul dă reacții de solvoliză dintre care metanoliza este un proces important care regenerează carbonatul de metil^{238,256-258}. Reacția decurge în două etape; în prima etapă se formează un amestec echimolecular de cloroformiat de metil și 1,1,1-triclorometilmetilcarbonat 142:



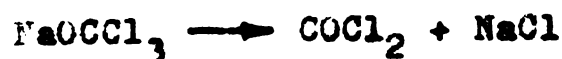
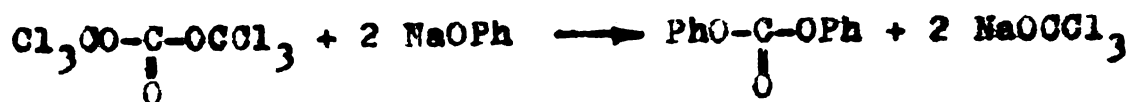
142

pentru ca apoi, carbonatul 142 să reacționeze cu excesul de alcool, rezultînd în final, drept produs principal de reacție, dimetilcarbonatul:



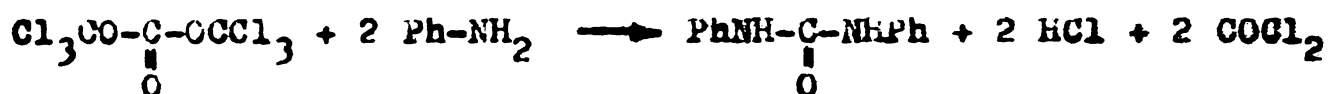
Literatura nu acordă valoare preparativă acestei reacții accentuînd faptul că fosgenarea directă a alcoolului metilic rămîne calea cea mai avantajoasă de obținere a dimetilcarbonatului²⁵⁸.

Substituția grupelor $OCCl_3$ se poate efectua și cu fenoxisi²⁴⁰. Este descrisă reacția bis(triclorometil)carbonatului cu fenoxidul de sodiu cînd se obține difenilcarbonat:

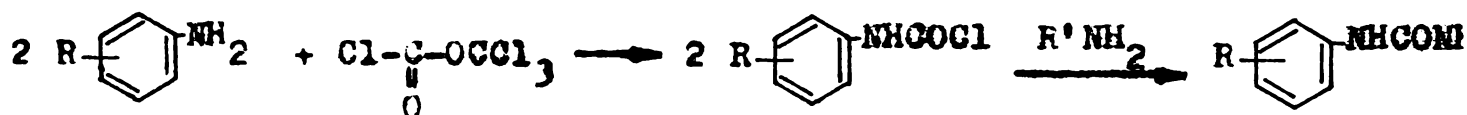


S-au izolat cu randamente de 63-89% fenilclorformiați Ar-O-COCl substituiți prin reacția ClCOOCCl_3 cu PhOH în toluen sau CH_2Cl_2 în prezența PhNH_2 , Et_3N sau NaHCO_3 .²⁶²

Aminoliza bis(triclorometil)carbonatului cu amine aromatice dă naștere la uree N,N'-disubstituite. Cu amoniacul, rezultă uree²⁴⁰. Reacția bis(triclorometil)carbonatului cu anilina, cu formarea N,N-difenilureei (carbanilida) este singura reacție de aminoliză descrisă în primele lucrări care tratează reactivitatea acestui compus^{231,256}.

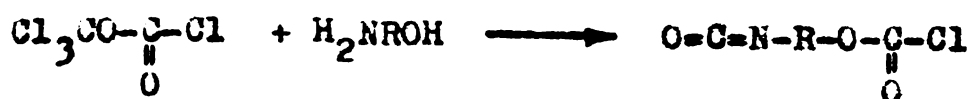
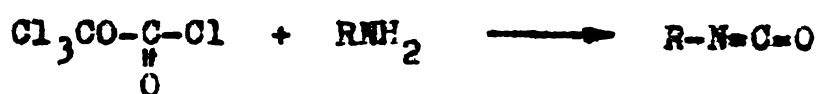


Reacțiile de aminoliză sînt investigate pe larg în cazul compusului anilor, cloroformiatul de triclorometil ("difosgen")^{253,259-261}. Produsul de reacție este același, ureea disubstituită. Takashi²⁶³ izolează intermediarul reacției de aminoliză clorura de aril-carbamoil 143.



143

Recent, aminoliza triclorometilcloroformiatului a permis obținerea izocianatilor alifatici cu un randament de 89%²⁶⁴. Reacția a fost remarcată și de Kurita²⁶⁵ care a investigat comportarea cloroformiatului de triclorometil în prezența aminelor, aminoacizilor și aminoalcoolilor.



Folosirea triclorometilcloroformiatului ca precursor de fosgen în transformarea aminelor primare în izocianati corespunzători este menționată și într-un brevet din 1941²⁶⁶.

CERCETARI ORIGINALE

4. STUDII PRIVIND OBTINEREA TRICLORACETONITRILULUI PRIN CLORURAREA ACETONITRILULUI IN FAZA GAZOASA

4.1. Introducere

Nitrilii alifatici halogenați în poziția alfa s-au dovedit precursori utili în sinteza 2,4,6-trihaloalchil-1,3,5-triazinelor, intermediari valoroși în industria pesticidelor și medicamentelor, prin ciclotrimerizarea lor în cataliză acidă.

Metodele clasice de sinteză a nitrililor alifatici halogenați implică fie deshidratarea amidelor halogenate în catenă fie substituția atomilor de hidrogen din catena nitrililor saturați cu halogenul corespunzător.

Clorurarea radicalică la carbonul din poziția alfa față de grupa nitrilică, încercată încă din secolul trecut¹⁴¹, a întâmpinat numeroase dificultăți legate de reactivitatea extrem de scăzută a legăturii C-H din alfa, comportare care diferențiază nitrilii alifatici de acizii corespunzători și de mulți din derivații lor funcționali^{146,267-269}. Astfel, reactivitatea legăturii alfa C-H din acetonitril la halogenare radicalică este de cea 5 ori mai mică decât cea din propionitril și de 70 ori mai mică decât cea a legăturii beta C-H din propionitril¹⁶⁵.

Reactivitatea relativă a legăturii C-H din poziția alfa, excepțional de mică, datorată dezactivării puternice a carbonului din această poziție, pare să indice că grupa -CN acționează numai prin efectul său puternic atrăgător de electroni și că stabilizarea prin efect mezoimer donor de electroni asupra unui radical intermediar este cu totul neglijabilă.



Substituția cu clor a atomilor de hidrogen din acetonitril se poate realiza prin două metode distincte: una în fază lichidă și una în fază gazoasă. Clorurarea nitrilului în fază lichidă cu clor gazos, în condiții fotochimice, cu sau fără catalizator, permite separarea unui trichloracetonitril de puritate avansată, dar cu randamente scăzute^{270,145}.

Sintesa a fost reluată și în laboratorul nostru²⁷¹ iar reexaminarea randamentului a condus la concluzia că în cele mai favorabile condiții de reacție, nu se pot depăși conversii de 40% în tricloracetoneitril, întrucât la densitatea de 1,2 g/cm³ a amestecului de reacție începe formarea ciclootrimerului mixt al tricloracetoneitrilului cu acetoneitrilul, 2-metil-4,6-bis-(trichlorometil)-1,3,5-triazina¹⁴⁵.

Clorurarea în fază gazoasă necesită trecerea amestecului de clor și acetoneitril peste un strat catalitic la temperaturi de 350-450°C. Metodele descrise în literatură au vizat o mare varietate de catalizatori și suporturi impunându-se ideea halogenurilor de metale nobile depuse pe piatră ponce sau azbest, condiții în care conversiile și selectivitatea procesului în favoarea acetoneitrilului pot depăși 70%¹⁵¹.

Randamentele superioare raportate de literatură pentru metoda de clorurare a acetoneitrilului în fază gazoasă ne-au determinat să investigăm acest procedeu în vederea stabilirii unor condiții de reacție optime pentru obținerea tricloracetoneitrilului, intermediar important în prepararea unor 2-alkil-4,6-bis-(trichlorometil)-1,3,5-triazine.

4.2. Condiții de reacție și produs²⁷²

4.2.1. Modul de lucru

Acetoneitrilul lichid menținut la o temperatură dată într-un vas de nivel constant este alimentat prin intermediul unei pompe peristaltice într-o zonă a reactorului cu o temperatură (150-200°C) inferioară stratului catalitic. Debitul de alimentare a acetoneitrilului a fost de 0,1-0,6 moli/h. Clorul gazos (debite între 0,25 și 3,0 moli/h) se introduce în așa fel încât să antreneze acetoneitrilul volatilizat practic instantaneu. Raportul molar clor/acetoneitril a fost între 2,5:1 și 5:1.

De asemenea, s-au efectuat experimente în care acetoneitrilul a fost antrenat dintr-un vas termostatat cu nivel constant, de un curent de clor. Prin măsurători cromatografice GL s-a determinat că la temperatura de 38°C, curentul de clor saturat

cu acetonitril care alimentează reactorul catalitic conține 3,5 moli clor la 1 mol acetonitril.

În o serie de experimente s-a introdus în amestecul de reacție și oxigen. Raportul molar oxigen/clor a fost de 0,2-3,3:1.

Catalizatorul selectat din clasa sărurilor de metale nobile a fost preparat prin impregnarea unor granule de piatră ponce cu o soluție de AgNO_3 , uscarea lor parțială la 100°C și expunere în reactor la un curent de aer umed conținând HCl . Activarea catalizatorului a avut loc în curent de clor (5 l/h) timp de minim 8 ore la temperatura de 450°C . Cea mai bună eficiență s-a obținut când AgCl suportată nu a depășit 5% la o suprafață sub $1 \text{ m}^2/\text{g}$. Drept suporturi pentru catalizator au fost încercați și asbestul și silicagelul, dar cu rezultate mai puțin promițătoare.

Volumul de catalizator utilizat în reactor a fost de 150-450 cm^3 . Timpii de contact realizați în aceste condiții au fost de 0-35 secunde (0-450 cm^3 catalizator x h/ mol reacțanți).

Temperatura stratului catalitic a fost variată între 200 și 450°C .

4.2.2. Identificarea produsilor de reacție^{273,274}

Produceii de reacție condensați prin răcire la -25°C constau din două faze, una solidă cristalină, care în condiții optime de reacție nu depășește 5% gravimetric și una lichidă.

După filtrare, cristalele au fost uscate și recristalizate din alcool etilic. Acestea s-au dovedit identice cu o probă autentică de 2-metil-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazină sintetizată prin ciclotrimerizarea acetonitrilului cu tricloroacetonitrilul prin compararea punctului de topire, spectrului IR, spectrului UV, spectrului $^1\text{H-RMN}$ și a timpilor de retenție din cromatografia GL și HPLC (Tabelul 25).

Tabelul 25. Identificarea 2-metil-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazinei în produsul de reacție solid cristalin

Caracteristica fisico-chimică	Produs cristalin rezultat la clorurarea acetonitrilului	Produs autentic
Aspect	cristale albe	cristale albe
Punct de topire, °C	96-97	96-97
Spectrul IR		
-CH ₃ V _{as}	2930(s)	2930(s)
-CH ₃ V _s	2870(s)	2870(s)
Sk ≡ V _{ciclu}	1543(i)	1543(i) ³²
	1490(u)	1490(u)
	1410(i)	1410(i)
	1350(i)	1350(i)
	975(s), 990(s)	975(s), 990(s)
	1010(s), 1050(s)	1010(s), 1050(s)
Sk ≡ γ _{ciclu}	850(i), 820(i)	850(i), 820(i)
	780(i)	780(i)
V _{C-Cl}	760(i)	760(i)
	690(i), 600(m)	690(i), 600(m)
	580(m), 510(s)	580(m), 510(s)
Spectrul UV, λ, nm (E_{max})		
(CH ₃ OH)	219 (1922)	219 (1920) ³²
	280 (954)	280 (950) ³²
Spectrul ¹H-RMN (CDCl₃)		
τ, ppm	7,02 (singlet, 3H)	7,02 (singlet, 3H) ³²
Țimp de retenție		
Cromatografie GL (relativ		
la MeCN, în 5% OV-7/Chrom.		
Wail)		
	11,1	11,1
Cromatografie HPLC (MicroPak		
MCH-10, gradient MeCN/H₂O,		
UV 254 nm), t_r, min		
	9,50	9,50

Faza lichidă, după degasare, a fost analizată prin cromatografie gaz-lichid punându-se în evidență șapte componente principale. O cromatogramă tipică pentru faza lichidă rezultată din procesul de clorurare a acetonitrilului după îndepărtarea acidului clorhidric este redată în figura 2.

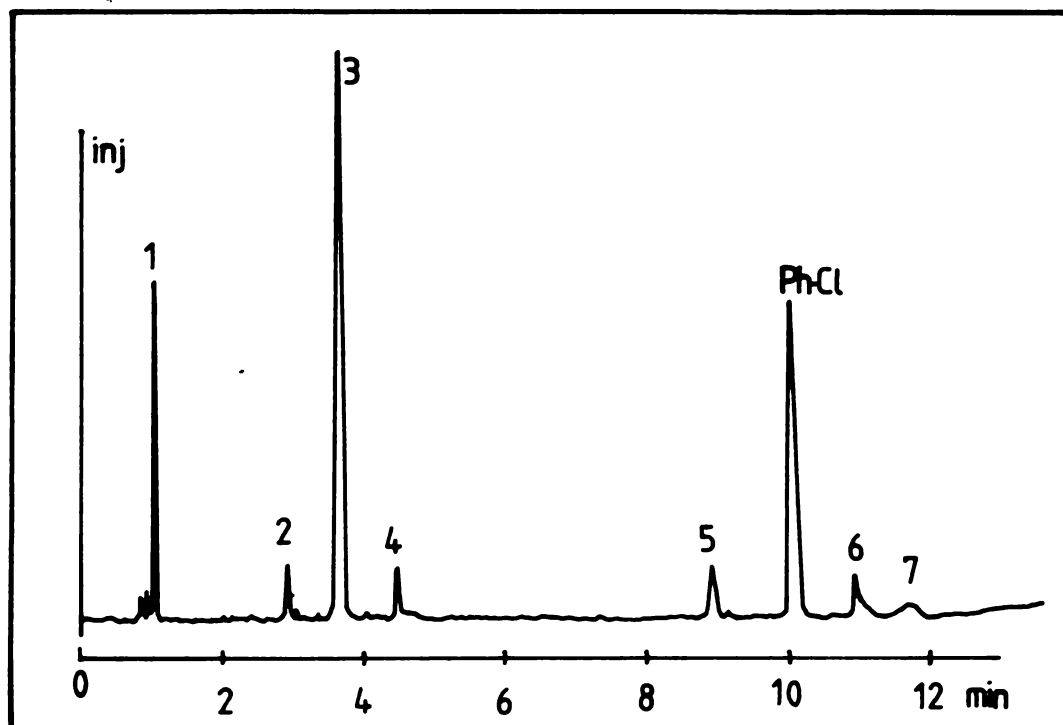


Fig. 2. Cromatograma fazei lichide \downarrow 15% DEGS/Chromogorb P, 60-80 mesh, coloană oțel inox 2mx4mm, 70-200°C (4°/min), 30 ml N₂, FID 3×10^8

Pentru o mai ușoară identificare a acestor componente s-a realizat o parțială separare prin distilare fracționată, la presiune atmosferică și în vid. Frațiunile obținute au fost analizate prin spectroscopie IR, cromatografie gaz-lichid și spectroscopie ¹H-RMN.

În fracțiunea 1 cu punct de fierbere până la 55°C/760 mm se poate identifica un component cu miros caracteristic având în spectrul IR o bandă intensă la 2201 cm⁻¹ corespunzătoare unei vibrații $\nu_{C\equiv N}$ identificat astfel a fi clorocianul. Cromatograma fracțiunii 1 prezintă un singur pic majoritar al cărui timp de retenție corespunde componentei (1) din figura 2.

Prin analiza spectrelor IR și ¹H-RMN ale fracțiunii 2 care distilă pe intervalul 77-87°C/760 mm s-a identificat prezența CCl₄, trichloroacetnitrilului și acetonitrilului (componentele 2, 3 și 4) iar în fracțiunea 3 (p.f. 110-115°C/760 mm) prezența dicloroacetnitrilului (5). Frațiunea 4 (p.f. 123-127°C/760 mm) conține în principal monocloroacetnitril (6).

Probe autentice din nitrili de mai sus, sintetizate din acizi prin esterificare, amidare și deshidratare au prezentat aceleași spectre ¹H-RMN, IR și aceiași timpi de retenție. Tetra-

clorura de carbon a fost identificată prin compararea timpului de retenție cu o probă autentică. În Tabelul 26 se prezintă proprietățile spectroscopice și cromatografice care au permis identificarea componentelor din fracțiunile izolate la distilarea fracționată a fazei lichide.

Ultima componentă identificată a amestecului, care apare în fracțiunea 58-61°C/12 mm se caracterizează printr-un important conținut de clor activ de tip amino-clorură și dă reacții specifice, cum ar fi cea cu KI. În spectrul IR apar două benzi caracteristice la 1600 și 1575 cm^{-1} , tipice pentru dubla legătură C=N substituită cu clor la ambii atomi²⁷⁶⁻²⁷⁹. Acestui component îi atribuim structura de clorură de N-clor tricloracetamidoil, $\text{Cl}_3\text{C}-\text{C}(\text{Cl})=\text{NCl}$. Produsul este ușor hidrolizabil cu formarea tricloracetamidei și polimerizează ușor, cum este de altfel de așteptat în baza structurii propuse.

4.2.3. Determinarea cantitativă a produsilor de reacție²⁸⁰

Analiza produsilor de reacție de la clorurarea în fază gazoasă a acetonitrilului presupune separarea unui amestec format din cloracetoneitrili (mono-, di- și tricloracetoneitril) și tetraclorură de carbon.

Cromatografia gazoasă permite identificarea și dozarea acestor componente în vederea stabilirii conversiei acetonitrilului, dacă se utilizează faze lichide polare din clasă A sau B²⁸¹. Folosind aceste faze staționare se obțin sisteme de repartiție quasi-ideale, componentele separându-se în ordinea punctelor lor de fierbere.

Literatura recomandă pentru analiza gazocromatografică a nitrililor cu sau fără atomi de hidrogen în poziția alfa, faze lichide suportate cum sînt: dietilenglicolsuccinat/Chromosorb W^{282,283}, dioctilftalat/Shimalite C¹⁴⁵, Penwalt 223 + 4% KOH/GasChrom R²⁸⁴.

Cantități măsurate din monocloracetoneitril, dicloracetoneitril, tricloracetoneitril și tetraclorură de carbon s-au injectat în amestec cu un standard intern (monoclorbenzen) cântărit, folosind o coloană umplută cu 15% dietilenglicol-

Tabellul 26. Identificarea componentelor fracțiunilor obținute la distilarea fazei lichide

Fracția 1		Fracția 2		Fracția 3		Fracția 4		CCl ₄		CH ₃ CN		CCl ₃ CN		CHCl ₂ CN		CH ₂ ClCN	
liq. inc.		liq. inc.		liq. inc.		liq. inc.		liq. inc.		liq. inc.		liq. inc.		liq. inc.		liq. inc.	
Interval fier-	13-55	77-87	110-115	123-127	12-13	76	81,6	83-84	112-113	124-126							
bere, C la																	
760 mm Hg																	
Indice de refracție n _D ²⁰	1,3780	1,4455	1,4340	1,4228	1,3668	1,4608	1,344	1,440		1,4225							
Spectrul IR (cm ⁻¹)	8,05 (s, 2H)	8,05 (s, 2H)	2,75 (s, 1H)	5,95 (s, 2H)	-	-	8,04 (s, 2H)	-	2,74 (s, 1H)	5,96 (s, 2H)							
romat. OL	0,112			0,110													
15% DEGS/	0,287	0,290		0,289													
chromosorb P;	0,265	0,265															
V. Fig. 2)	0,447	0,446					0,445		0,897	1,097							
Templ de re-			0,901	0,900													
tenție rela-				1,100													
tiv la C ₆ H ₅ Cl																	
Spectrul IR (cm ⁻¹)	2942	2945	2995	3016, 2992, 2972	2201	2270, 2220	2940	2990	2990	3015, 2970							
	2201, 2220, 2270, 2270	2200, 2270	2252	2250-2265	2201	2270, 2220	2270	2250	2250	2260							
	1552, 1493, 1454, 1432	1550	1430	1425	1550	1430	1430	1410	1410	1550							
	1412, 1375, 1410, 1375	1410	1410	1425	1410	1410	1410	1250	1270	1410							
	1252, 1225, 1251, 1225	1258	1270	1270	1250	1270	1270	1220	1210	1250							
	1035, 1005, 1030, 1004	1261	1261	1210	1220	1030	1030	1000	1000	1030							
	970, 960	1005	1005	1005	1000	1000	1000	970	970	1000							
	932, 921	972, 965	962	965, 935	970	970	920	970	960	960							
	792, 780	930, 924	771	774, 740	729	780	790	780	770	770							
	770, 752	790, 782	710	715, 500		710	750	710	710	710							
	730	771, 750															

succinat depus pe Chromosorb P silanizat. Pentru analiza gaz-cromatografică a acetonitrilului s-a utilizat o coloană cu 10% Carbowax 1500 depus pe Chromosorb P.

Atribuirea semnalelor cromatografice și determinarea timpilor de retenție relativi la monoclorbenzen a fost făcută prin compararea lor cu probe autentice de tetraclorură de carbon și nitrili sintetizați din acizii corespunzători prin esterificare, amidare și deshidratarea amidelor²⁸⁵.

În Tabelul 27 se prezintă timpii de retenție necorecțaiți relativi la monoclorbenzen, precum și factorii de răspuns molar ai detectorului de ionizare cu flacăără (DIF) prin standardizare cu monoclorbenzen ai componentelor analizate.

Tabelul 27. Timpii de retenție necorecțaiți relativi la monoclorbenzen și factorii de răspuns molar DIF pentru acetonitrili clorurați

Compusul	Masa moleculară M_1	Timpii de retenție relativi, necorecțaiți		Factorii de răspuns molar DIF	
		RIR	$s_{rel} \%$	f_1	$s_{rel} \%$
CH_3CN	41,05	0,445	2,93	2,625	6,21
CH_2ClCN	75,50	1,097	3,11	0,567	4,62
$CHCl_2CN$	109,94	0,897	3,16	0,264	3,40
CCl_3CN	144,39	0,363	3,72	0,120	4,63
CCl_4	153,82	0,289	3,45	0,140	5,85
ClC_6H_5	112,56	1,000		1,000	

[#] Fiecare valoare este media a 10 determinări

^{##} Deviația standard relativă s_{rel} % a fost calculată cu relațiile

$$s_{rel} \% = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \quad \bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

Factorii de răspuns molar au fost determinați cu relația :

$$f_1 = \frac{n_1 s_{st}}{n_{st} s_1}$$

unde n și s au semnificația de greutate măsurată (moli) și respectiv aria picului (unități arbitrare), iar indicii i și st se referă

la compusul analizat și respectiv la standardul intern.

Răspunsul neti(curentul de ionizare) al detectorului de ionizare cu flacără este proporțional cu debitul molar de pătrundere al componentei în elementul sensor și cu numărul atomilor de carbon prezenți în moleculă²⁸⁶. În cazul nitrililor alifatici halogenați studiați se poate aprecia că heteroatomul care substituie atomii de hidrogen din poziția alfa determină o diminuare importantă a răspunsului molar relativ la monoclorbenzen. Importanța efectului heteroatomului în compuşii cu număr mic de atomi de carbon²⁸⁶, precum și observația inițială că răspunsul detectorului de ionizare cu flacără este proporțional cu conținutul de halogen din molecula de nitril ne-au sugerat căutarea unei corelări între valorile f_1 și masa moleculară a acetnitrililor clorurați.

Cea mai bună corelare este cea dublu logaritmică de forma :

$$\log f_1 = -0,40076 \log M_1 + 1,79437 \quad (r = 0,9985)$$

S-au realizat de asemenea corelări liniare între timpii de retenție necorectăți relativi la monoclorbenzen (RIR) și masa moleculară de forma :

$$RIR = -0,01091 M_1 + 1,98020 \quad (r = 0,9797)$$

pentru mono-, di-, tricoloracetnitril și tetraclorură de carbon, precum și între timpii de retenție necorectăți relativi la monoclorbenzen și punctele de fierbere ale acetnitrililor clorurați de forma :

$$RIR = 8,776 \cdot 10^{-3} P_1 \quad (r = 0,9987)$$

unde P_1 sînt punctele de fierbere ale mono-, di- și tricoloracetnitrilului, confirmîndu-se astfel, realizarea unui sistem de repartiție quasi-ideal.

4.3. Interpretarea rezultatelor experimentale

4.3.1. Influenta diferitilor factori asupra conversiei acetnitrilului la tricoloracetnitril

Inercări preliminare de reproducere a datelor din literatura de brevete ^{143,152} au demonstrat inhibarea rapidă a activității

catalizatorului prin depunere de polimeri și carbon. Regenerarea sa se poate realiza în curent de oxigen și clor timp de 4-5 ore la 450-500°C (raport molar oxigen : clor 5:1, debit oxigen 5 l/h).

Datorită scăderii activității catalizatorului în timp, toate conversiile au fost determinate după o funcționare de 36 ore a reactorului, în scopul eliminării datelor aferente perioadei de intrare în regim.

În Tabelul 28 și figurile 3 și 4 se prezintă variația conversiei acetonitrilului la trichloracetoneitril și tetrachlorura de carbon funcție de timpul de contact pentru două variante de clorurare, în absența și în prezența oxigenului, la 390°C.

Tabelul 28. Influența timpului de contact asupra conversiei[■] acetonitrilului la CCl₃CN și CCl₄ la 390°C

Nr. exp.	Varianta I [■]				Varianta II [■]			
	Timp de contact, t, sec	CCl ₃ CN %	CCl ₄ %	CH ₃ CN %	Timp de contact, sec	CCl ₃ CN %	CCl ₄ %	CH ₃ CN %
1	9,26	0,0	0,0	100,0	3,97	0,0	0,0	100,0
2	9,53	3,0	0,0	90,0	5,29	0,0	0,0	60,0
3	9,92	30,0	0,0	66,6	6,62	41,0	0,0	35,0
4	10,52	53,0	1,0	39,0	7,94	62,0	0,0	18,0
5	10,92	64,0	3,2	32,0	8,60	69,0	0,0	12,5
6	11,25	70,0	4,5	17,5	9,26	72,5	0,0	7,5
7	11,71	72,0	9,0	4,7	10,32	76,0	0,0	3,5
8	12,04	70,0	16,0	0,8	11,25	79,0	0,0	2,5
9	12,37	71,0	17,0	0,0	13,24	80,0	0,0	0,0
10	12,77	73,5	19,8	0,0	15,22	84,0	0,0	0,0
11	12,97	62,0	23,5	0,0	16,41	90,0	5,0	0,0
12	13,23	64,0	30,0	0,0	17,87	92,5	4,5	0,0
13	13,56	56,5	40,0	0,0	21,18	82,0	7,5	0,0
14					22,37	65,0	9,0	0,0
15					26,87	58,0	9,0	0,0
16					29,38	36,0	15,0	0,0
17					30,31	33,0	16,0	0,0

[■] Valorile conversiilor sînt calculate din date cromatografice și exprimate în procente moli produs de reacție/moli acetonitril și reprezintă media a trei determinări independente pentru fiecare experiment.

■ Clorurare în absența oxigenului, volum catalizator 180 cm³, raport molar clor/acetonitril 3,5:1

● Clorurare în prezența oxigenului, volum catalizator 300 cm³, raport molar clor/acetonitril/oxigen 3:1:6,6

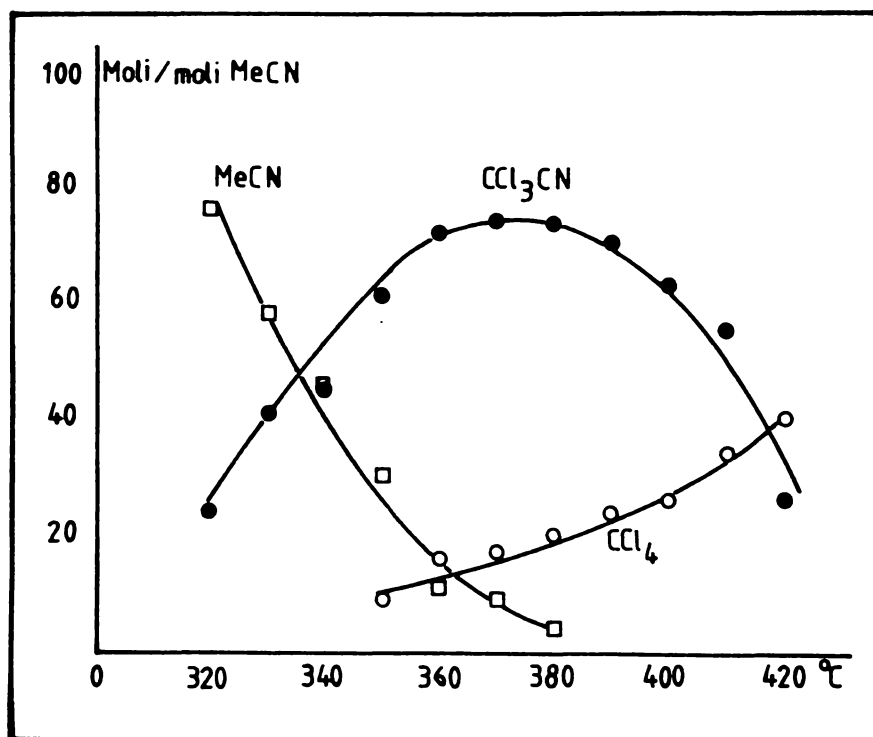


Fig. 3. Dependența conversiei de timpul de contact pentru clorurarea acetonitrilului în absența oxigenului la 390°C, Cl₂/MeCN 3,5:1, volum catalizator 180 cm³

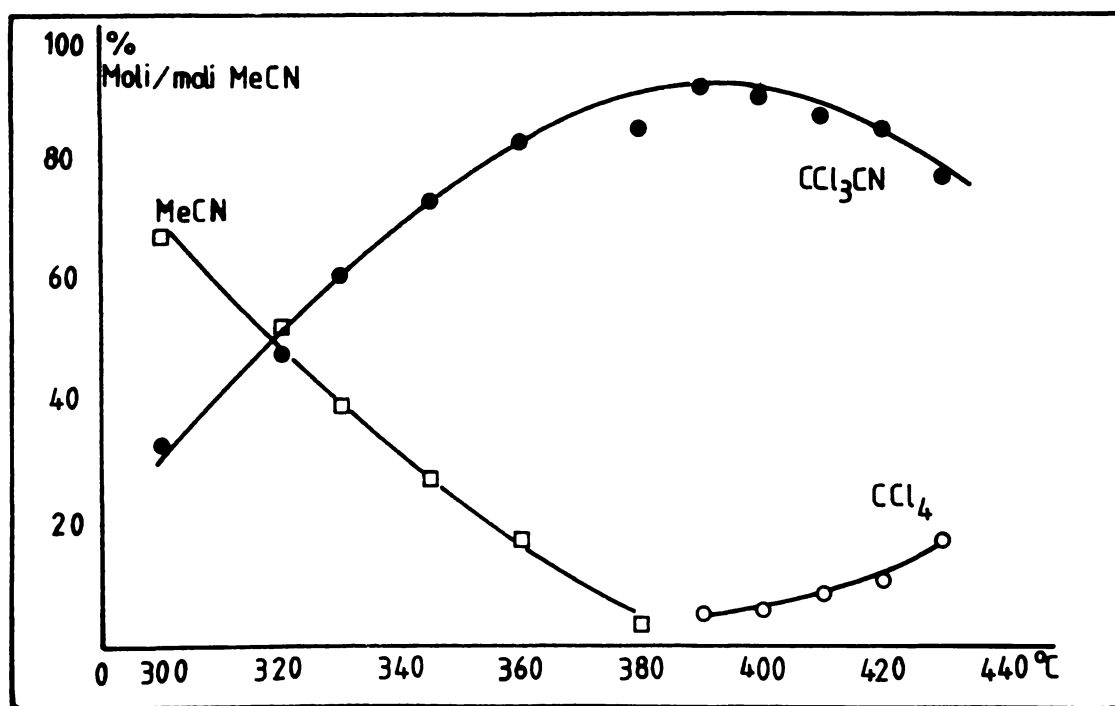


Fig. 4. Dependența conversiei de timpul de contact pentru clorurarea acetonitrilului în prezența oxigenului la 390°C, Cl₂/MeCN/O₂ 3:1:6,6, volum catalizator 300 cm³

Curbele de conversie la tricloracetonitril determinate la 390°C , la rapoarte molare clor/ MeCN 3,5:1 și respectiv clor/ MeCN /oxigen 3:1:6,6 prezintă maxime la 12,0 și respectiv 16,5 secunde în prezența oxigenului. Conversii la CCl_3CN sensibil mai mari (peste 85%) se obțin în prezența oxigenului dar la timpi de contact mai mari. La timpi de contact peste 13 secunde, la clorurarea în absența oxigenului, și de 18 secunde în prezența oxigenului conversia la CCl_3CN scade odată cu creșterea proporției de tetraclorură de carbon. La clorurarea în absența oxigenului proporția de CCl_4 este de aproximativ 10 ori mai mare la același timp de contact (14 secunde), sugerând concluzia că în clorurarea fără oxigen, conversia la tricloracetonitril este puternic redusă datorită reacției succesive de clorurare radicalică a tricloracetonitrilului la tetraclorură de carbon.

În cazul reacției în absența oxigenului, conversiile sînt limitate datorită faptului că pînă la timpi de contact de cea 12 secunde rămîne o cantitate importantă de acetonitril nereacționat. Peste acest timp de contact clorurarea tricloracetonitrilului la tetraclorură de carbon devine importantă.

În prezența oxigenului situația este mult îmbunătățită, deoarece formarea tetraclorurii de carbon începe la timpi de contact relativ mai lungi, 16-20 secunde. În domeniul 12-20 secunde acetonitrilul este practic integral transformat, iar conversiile la CCl_4 rămîn încă foarte mici.

În Tabelul 29 și figurile 5 și 6 este ilustrată dependența conversiei la tricloracetonitril și tetraclorură de carbon de temperatura stratului catalitic.

Valori optime ale conversiei se obțin în ambele variante pe intervalul $370-400^{\circ}\text{C}$ la timpi de contact de 12 secunde și respectiv 16,4 secunde în cazul clorurării în prezența oxigenului.

După cum se poate observa din Tabelul 29 și figurile 5 și 6 sub 360°C viteza de transformare a acetonitrilului în tricloracetonitril este relativ mică, ceea ce explică conversiile reduse.

În cazul clorurării în absența oxigenului, conversia la CCl_3CN scade drastic cu mărirea temperaturii favorizînd formarea tetraclorurii de carbon. Condițiile de clorurare energetică micșorează viața catalizatorului la 30-40 ore prin colmatarea reactorului cu produse polimerice.

Prezența oxigenului, chiar la rapoarte molare $\text{O}_2/\text{Cl}_2/\text{MeCN}$ 0,5:3:1 suprimă în mare măsură reacțiile radicalice și de polimerizare. Prin aceasta se reduce masiv cantitatea de CCl_4 formată

Tabelul 29. Influența temperaturii asupra conversiei^{II} MeCN la CCl_3CN și CCl_4

Nr. exp.	Varianta I ^{III}			Varianta II ^{IIII}				
	Temperatura °C	CCl_3CN %	CCl_4 %	CH_3CN %	Temperatura °C	CCl_3CN %	CCl_4 %	CH_3CN %
1	320	24,0	0,0	76,0	300	33,0	0,0	67,0
2	330	41,0	0,0	58,0	320	48,0	0,0	52,0
3	340	45,0	0,0	46,0	330	61,0	0,0	39,0
4	350	61,0	9,0	30,0	345	73,0	0,0	27,0
5	360	72,0	16,0	12,0	360	83,0	0,0	17,0
6	370	74,0	17,0	9,0	380	85,0	0,0	3,0
7	380	73,0	20,0	4,0	390	92,0	5,0	0,0
8	390	70,0	24,0	0,0	400	90,0	5,5	0,0
9	400	63,0	26,0	0,0	410	87,0	8,5	0,0
10	410	55,0	34,0	0,0	420	85,0	10,5	0,0
11	420	26,0	40,0	0,0	430	77,0	17,0	0,0

^{II} Valorile conversiilor exprimate în procente moli produs de reacție/moli MeCN sînt calculate din date cromatografice și reprezintă media a trei determinări independente pentru fiecare experiment

^{III} Clorurarea MeCN în absența oxigenului la timp de contact de 12 secunde și raport molar Cl_2/MeCN 3,5:1

^{IIII} Clorurarea MeCN în prezența oxigenului la timp de contact de 16,4 secunde și raport molar $\text{Cl}_2/\text{MeCN}/\text{O}_2$ 3:1:6,6

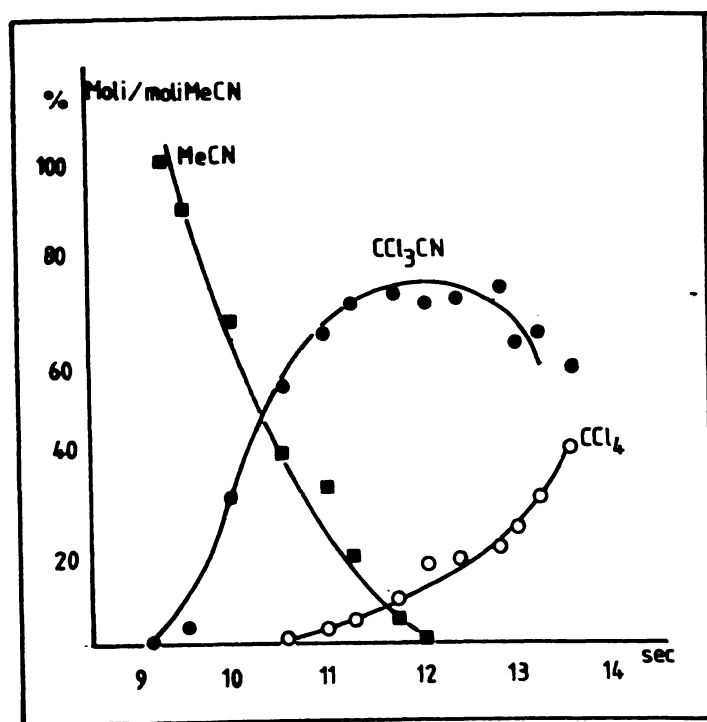


Fig. 5. Dependența conversiei de temperatură la clorurarea MeCN în absența oxigenului (varianta I, tabelul 29).

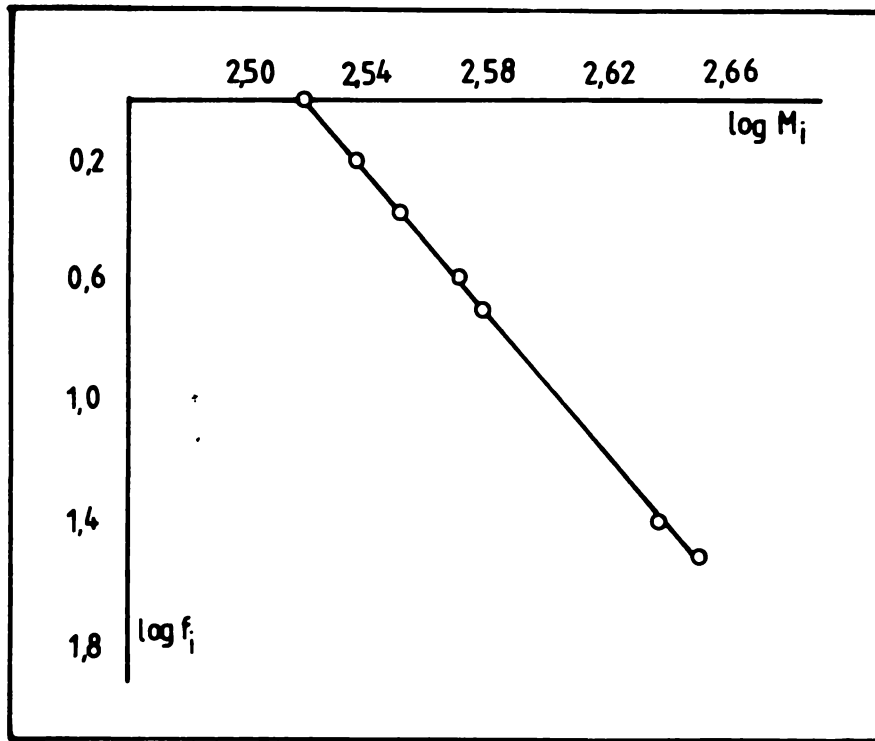


Fig. 6. Dependența conversiei de temperatură la clorurarea MeCN în prezența oxigenului (varianta II, tabelul 29)

și dispar practic depunerile de carbon și rășini pe catalizator. Examinarea catalizatorului după 400 ore de funcționare a condus la concluzia că este bine conservat.

Intr-o serie de experimente s-a urmărit efectul raportului molar Cl₂/MeCN (figura 7, Tabelul 30) și respectiv O₂/Cl₂/MeCN asupra conversiei la CCl₃CN.

Tabelul 30. Influența raportului molar Cl₂/MeCN asupra randamentului de obținere a CCl₃CN la 390°C și timp de contact de 12 secunde, volum catalizator 180 cm³

Bnr. exp.	Raport molar Cl ₂ /MeCN	Randament % CCl ₃ CN
1	1,51	1,32
2	2,86	29,46
3	3,08	73,59
4	3,55	76,77
5	3,93	70,00
6	4,12	65,70
7	4,24	56,91

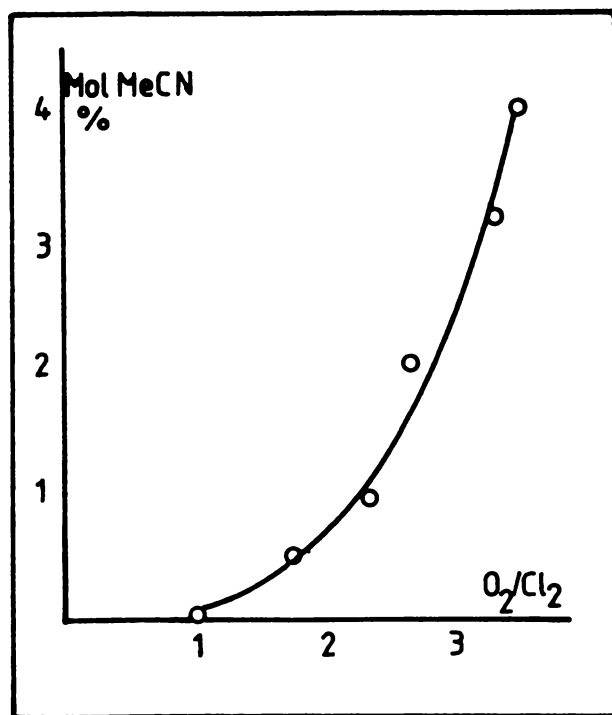


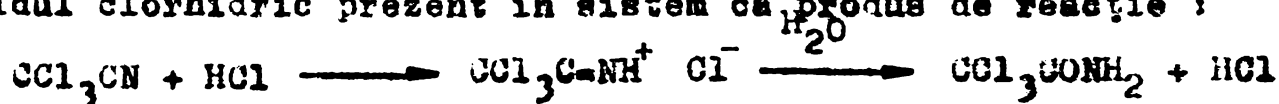
Fig. 7. Dependența randamentului în CCl_3CN de raportul molar Cl_2/MeCN la timp de contact de 12 secunde, 390°C

Dacă în cazul clorurării fără oxigen valoarea optimă a raportului molar Cl_2/MeCN s-a situat între 3,5-4/1, demonstrând necesitatea asigurării unui exces sub care reacțiile secundare de clorurare parțială și trimerizare au viteze importante, în cazul clorurării în prezența oxigenului necesarul de agent de clorurare scade până la proporția stoechiometrică, fapt explicabil dacă avem în vedere participarea simultană a oxigenului la reacția Deacon²⁸⁷:



Argumentul principal pentru apariția acestei reacții este detectarea în produșii de reacție a trichloracetamidei la rapoarte molare O_2/Cl_2 mai mari de 3,5/1 în condiții inițiale absolut anhidre ale reactanților și reactorului catalitic.

Hidroliza parțială a trichloracetoneitrilului este catalizată de acidul clorhidric prezent în sistem ca produs de reacție :



Tablelul 31 și figura 8 ilustrează faptul că la timp de contact mici (12 secunde), un raport O_2/Cl_2 mai mare de 3,5/1 are efect negativ asupra conversiei globale, conținutul de acetoneitril netransformat în produsul de reacție ajungând până la 5%.

Tabelul 31. Influența raportului molar O_2/Cl_2 asupra conținutului de acetonițril netransformat² în produsul de reacție, la $390^\circ C$ și timp de contact de 12 secunde

Nr. exp.	Raport molar O_2/Cl_2	% mol ² MeCN în produsul de reacție
1	1,33	0,30
2	1,70	0,50
3	2,30	0,95
4	2,66	2,00
5	3,33	3,15
6	3,50	4,00

² calculat din date cromatografice prin standardizare internă

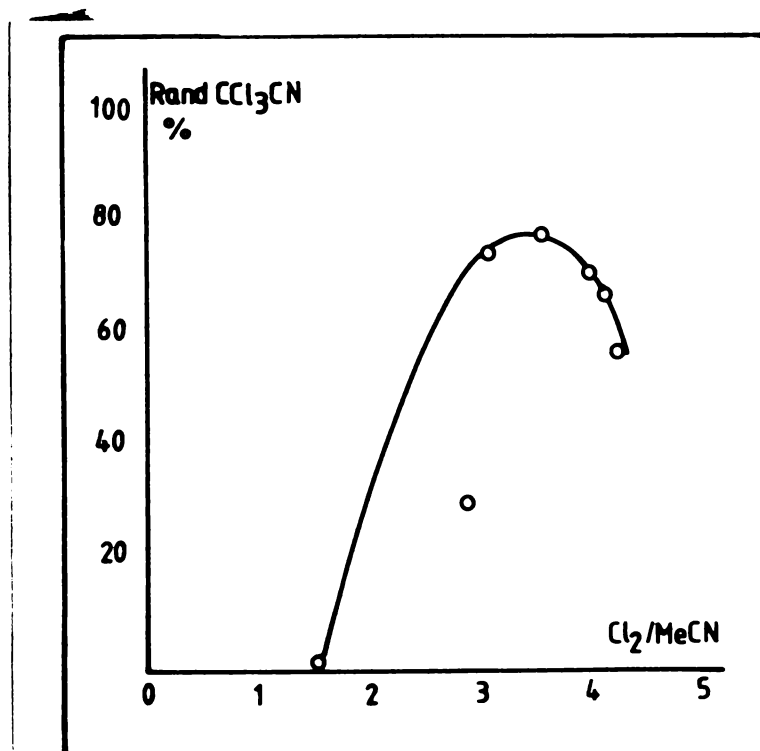


Fig. 8. Dependența conținutului de MeCN netransformat în produsul de reacție de raportul molar O_2/Cl_2 la $390^\circ C$ și timp de contact de 12 secunde

În varianta de micropilot a instalației continue de obținere pe această cale a tricoloracetonițrilului s-au preferat temperatura de $390-400^\circ C$, raportul molar O_2/Cl_2 de 2,3-2,5/1 și menținerea raportului molar $Cl_2/MeCN$ la valoarea raportului stoechiometric necesar, timpul de contact fiind în jur de 13-16 secunde, condiții în care conversiile la tricoloracetonițril nu au coborât sub 85%, produsul brut rezultat în urma degazării având o concentrație de minim 90% în tricoloracetonițril.

4.3.2. Cinetică și mecanism de reacție²⁷⁴

Datele cuprinse în tabelul 28 reprezentând influența timpului de contact asupra conversiei la trichloracetoneitril pot fi valorificate în vederea obținerii unor informații privind cinetica reacției de clorurare în condițiile date. Concentrația acetoneitrilului în fiecare moment este cunoscută, iar concentrația clorului poate fi calculată printr-un simplu bilanț de materiale.

În Tabelul 32 sînt cuprinse rapoartele efective ale numărului de moli ai tuturor componentelor din sistem față de numărul inițial de moli de CH_3CN care au fost citite pe curbele experimentale în vederea corectării erorilor alesterii.

Tabelul 32. Rapoarte molare efective ale componentelor din produsul de reacție la clorurarea acetoneitrilului în absența oxigenului la 390°C și raport molar Cl_2/AcCN 3,5/1

Nr. exp.	Timp de contact, t sec	$\frac{[\text{CCl}_3\text{CN}]}{[\text{CH}_3\text{CN}]_0}$	$\frac{[\text{CCl}_4]}{[\text{CH}_3\text{CN}]_0}$	$\frac{[\text{CH}_3\text{CN}]}{[\text{CH}_3\text{CN}]_0}$	$\frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{CH}_3\text{CN}]_0}$
1	9,50	0,100	0,000	0,90	3,47
2	9,75	0,190	0,000	0,75	2,93
3	10,00	0,340	0,000	0,63	2,48
4	10,25	0,450	0,000	0,52	2,15
5	10,50	0,540	0,010	0,45	1,84
6	10,75	0,610	0,020	0,37	1,59
7	11,00	0,670	0,030	0,31	1,37
8	11,25	0,700	0,045	0,25	1,22
9	11,50	0,730	0,065	0,21	1,05
10	11,75	0,740	0,085	0,16	0,94
11	12,00	0,750	0,110	0,14	0,81
12	12,25	0,745	0,135	0,11	0,725
13	12,50	0,730	0,165	0,09	0,65
14	12,75	0,710	0,200	0,07	0,57
15	13,00	0,680	0,250	0,05	0,46
16	13,25	0,580	0,300	0,04	0,56

Intrucît rezolvarea explicită prin metoda integrală obișnuită a sistemului cinetic poate fi foarte complicată s-a încercat o metodică diferențială de elucidare a aspectelor cinetice.

Variația raportului numărului de moli de acetoneitril față de numărul inițial de moli de acetoneitril (R) în funcție de timp

s-a exprimat în formă analitică printr-o corelare de cinci variabile de forma :

$$\ln R_{\text{CH}_3\text{CN}} = b_0 + b_1 \cdot t + b_2 \cdot t^2 + b_3 \cdot \ln t + b_4 \cdot \frac{1}{t}$$

unde $R_{\text{CH}_3\text{CN}}$ reprezintă raportul molar efectiv al acetonitrilului la momentul t .

În cazul reacției de clorurare în absența oxigenului la 390°C și raport molar Cl_2/MeCN 3,5:1 s-a obținut expresia :

$$\ln R_{\text{CH}_3\text{CN}} = 862,157 + 47,7979 \cdot t - 0,824890 \cdot t^2 - 477,863 \cdot \ln t - 1577,87 \cdot \frac{1}{t} \quad r = 0,9997$$

Viteza de reacție, de dispariție a acetonitrilului, în fiecare moment a putut fi exprimată prin derivarea expresiei de mai sus în funcție de timp :

$$v_{\text{CH}_3\text{CN}} = - \frac{d R_{\text{CH}_3\text{CN}}}{dt} = (47,7979 - 1,64978 \cdot t - 477,863 \cdot \frac{1}{t} + 1577,87 \cdot \frac{1}{t^2}) \cdot R_{\text{CH}_3\text{CN}}$$

În aceste condiții a devenit posibilă o corelare a logaritmului vitezei de reacție cu valorile rapoartelor molare efective ale acetonitrilului și clorului în fiecare moment. S-a obținut astfel :

$$\log v_{\text{CH}_3\text{CN}} = 0,460 \log R_{\text{CH}_3\text{CN}} + 0,55 \log R_{\text{Cl}_2} - 0,48102 \quad r = 0,999$$

Se pare că ordinul de reacție atât pentru acetonitril cât și pentru Cl_2 este de 0,5. În aceste condiții s-a încercat și corelarea în funcție de produsul acestor rapoarte molare (Tabelul 33 și figura 9).

$$\log v_{\text{CH}_3\text{CN}} = 0,516 \log(R_{\text{CH}_3\text{CN}})(R_{\text{Cl}_2}) - 0,44867 \quad r = 0,999$$

Expresia cinetică va avea deci forma :

$$v_{\text{CH}_3\text{CN}} = 0,356 (R_{\text{CH}_3\text{CN}})^{0,51} (R_{\text{Cl}_2})^{0,51}$$

În cazul reacției de clorurare a acetonitrilului în prezența oxigenului s-au obținut următoarele rapoarte molare efective ale componentelor prezente în produsul de reacție prin citirea valorilor de pe curbele experimentale (Tabelul 33).

Tabelul 33. Dependența logaritmică a vitezei de reacție, de dispariție a CH_3CN de $(R_{\text{CH}_3\text{CN}})(R_{\text{Cl}_2})$ la clorurarea în absența oxigenului

----- Timp de contact sec -----	$\log(R_{\text{CH}_3\text{CN}})(R_{\text{Cl}_2})$	$\log v_{\text{CH}_3\text{CN}}$ -----
9,50	0,4945	-0,2068
9,75	0,3419	-0,2777
10,00	0,1938	-0,3500
10,25	0,0484	-0,4228
10,50	-0,0820	-0,4954
10,75	-0,2304	-0,5675
11,00	-0,3719	-0,6390
11,25	-0,5157	-0,7102
11,50	-0,6566	-0,7812
11,75	-0,8227	-0,8532
12,00	-0,9450	-0,9263
12,25	-1,098	-1,0013
12,50	-1,2330	-1,0798
12,75	-1,399	-1,1624

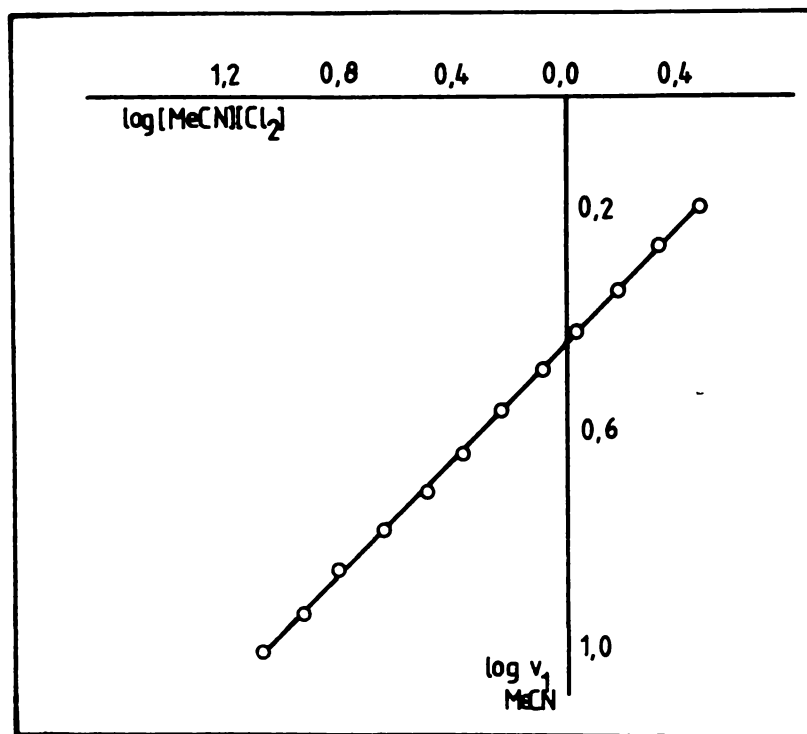


Fig. 9. Dependența logaritmică a vitezei de reacție de dispariție a CH_3CN de produsul $(R_{\text{CH}_3\text{CN}})(R_{\text{Cl}_2})$

de

Tabelul 34. Rapoarte molare efective ale componentelor din produsul de reacție la clorurarea acetonitrilului în prezența oxigenului la 390°C și raport molar Cl₂/AcCN/O₂ 3/1/6,6

Nr. exp.	Timp de contact sec	$\frac{[CCl_3CN]}{[CH_3CN]_0}$	$\frac{[CCl_4]}{[CH_3CN]_0}$	$\frac{[CH_3CN]}{[CH_3CN]_0}$	$\frac{[Cl_2]}{[CH_3CN]_0}$
1	4	0,00	0,000	1,00	3,00
2	5	0,15	0,000	0,57	2,55
3	6	0,33	0,000	0,39	2,01
4	7	0,52	0,000	0,27	1,44
5	8	0,64	0,000	0,18	1,08
6	9	0,71	0,000	0,10	0,87
7	10	0,77	0,000	0,05	0,69
8	11	0,81	0,000	0,03	0,57
9	12	0,85	0,000	0,00	0,45
10	14	0,89	0,000	0,00	0,33
11	16	0,91	0,050	0,00	0,04
12	17	0,91	0,055	0,00	0,05
13	18	0,90	0,060	0,00	0,06
14	19	0,88	0,065	0,00	0,01
15	20	0,86	0,070	0,00	0,14
16	21	0,83	0,072	0,00	0,22
17	22	0,79	0,075	0,00	0,33
18	23	0,75	0,082	0,00	0,42
19	24	0,70	0,090	0,00	0,54
20	25	0,65	0,095	0,00	0,67
21	26	0,59	0,105	0,00	0,81
22	27	0,53	0,118	0,00	0,94
23	28	0,47	0,130	0,00	1,07
24	29	0,41	0,145	0,00	1,19
25	30	0,34	0,160	0,00	1,34

În cazul reacției de clorurare în prezența oxigenului la 390°C și raport molar Cl₂/CH₃CN/O₂ 3/1/6,6 s-a obținut următoarea expresie pentru variația lui R_{CH₃CN} în funcție de timpul de contact:

$$\ln R_{CH_3CN} = -118,863 - 11,3711 \cdot t + 0,224142 \cdot t^2 + 81,7584 \cdot \ln t + 189,702 \cdot \frac{1}{t} \quad r = 0,9995$$

Viteza de reacție, de dispariție a acetonitrilului va fi :

$$v_{\text{CH}_3\text{CN}} = \frac{-d(R_{\text{CH}_3\text{CN}})}{dt} = (-11,3711 + 0,448284 \cdot t + 81,7584 \cdot \frac{1}{t} - 189,702 \cdot \frac{1}{t^2}) \cdot R_{\text{CH}_3\text{CN}}$$

iar corelarea vitezei de reacție cu produsul $(R_{\text{CH}_3\text{CN}})^{0,5} (R_{\text{Cl}_2})^{0,5}$ va fi fi de forma (Tabelul 35, figura 10) :

$$v_{\text{CH}_3\text{CN}} = 0,16057 (R_{\text{CH}_3\text{CN}})^{0,5} (R_{\text{Cl}_2})^{0,5} + 0,006345$$

$r = 0,9838$

de unde rezultă expresia cinetică :

$$v_{\text{CH}_3\text{CN}} = 0,161 (R_{\text{CH}_3\text{CN}})^{0,5} (R_{\text{Cl}_2})^{0,5}$$

Tabelul 35. Dependența vitezei de reacție, de dispariție a CH_3CN de produsul raportelor molare efective $(R_{\text{CH}_3\text{CN}})^{1/2} (R_{\text{Cl}_2})^{1/2}$ la clorurarea CH_3CN în prezența oxigenului la 2390°C și raport molar $\text{Cl}_2/\text{AcCN}/\text{O}_2 = 3/1/6,6$

Timp de contact sec	$-v_{\text{CH}_3\text{CN}}$	$(R_{\text{CH}_3\text{CN}})^{0,5} (R_{\text{Cl}_2})^{0,5}$
5	0,20308	1,2056
6	0,13037	0,8854
7	0,11778	0,6235
8	0,09084	0,4409
9	0,05795	0,2949
10	0,03241	0,1857
11	0,01685	0,1307

Ordinul de reacție fracționat poate, în principiu, să se determine mai multor împrejurări. Ar fi posibil ca procesele de difuzie pe suprafața catalizatorului a moleculelor reactante să constituie etapa lentă iar ordinul fracționat să fie un ordin aparent. Menținerea ordinului de reacție la timp de contact destul de diferiți - mai cu seamă în prezența oxigenului - ne face însă să considerăm că difuzia nu poate fi hotărâtoare. Este mai probabil ca etapa lentă să fie procesul chimic propriu-zis de pe suprafața catalizatorului. Intrucât factorii care inhibă procesele radicalice cum ar fi de exemplu, introducerea oxigenului, prezintă un rol favorabil

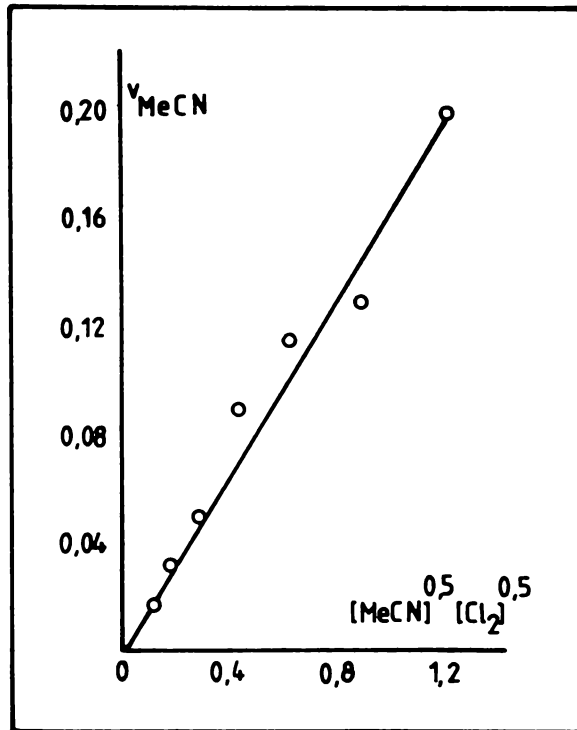
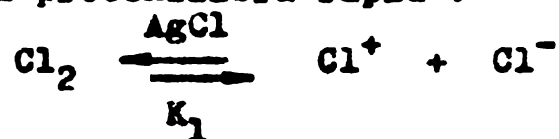


Fig. 10. Dependența vitezei de reacție, de dispariție a CH_3CN de produsul rapoartelor molare efective $(R_{\text{CH}_3\text{CN}})^{1/2} (R_{\text{Cl}_2})^{1/2}$, la clorurarea MeCN în prezența oxigenului la 390°C și raport molar $\text{Cl}_2/\text{MeCN}/\text{O}_2 = 3/1/6,6$

clorurării acetonitrilului, credem că pe suprafața catalizatorului de clorură de argint are loc un proces ionic. Ordinul de reacție fracționar sugerează existența unor reacții de echilibru rapide premergătoare etapei lente a procesului.

În cazul clorului, disocierea acestuia în ioni poate fi acceptată ca un preechilibru rapid :



Admițind că ionul Cl^+ este agentul de clorurare, se obține

$$K_1 = \frac{(p_{\text{Cl}^+})(p_{\text{Cl}^-})}{p_{\text{Cl}_2}}$$

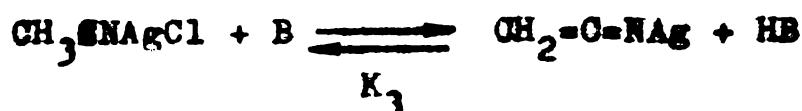
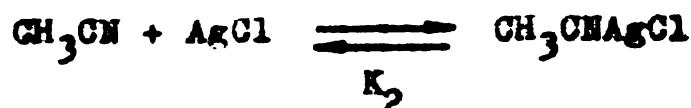
cum

$$p_{\text{Cl}^+} = p_{\text{Cl}^-} \quad \text{rezultă}$$

$$p_{\text{Cl}^+} = (K_1)^{1/2} (p_{\text{Cl}_2})^{1/2}$$

În cazul acetonitrilului trebuie să acceptăm ca preechili-

bru rapid formarea unui complex cu argintul și tautomerizarea pe suprafața catalizatorului :



unde B reprezintă probabil un centru basic pe suprafața catalizatorului.

Considerând, de asemenea, $p_{\text{CH}_2=\text{C}=\text{NAg}} = p_{\text{HB}}$ se poate obține :

$$K_2 = \frac{p_{\text{CH}_3\text{CN}}}{p_{\text{CH}_3\text{CNAgCl}}} \quad \text{și} \quad K_3 = \frac{(p_{\text{CH}_3\text{CNAgCl}})(p_{\text{B}})}{(p_{\text{CH}_2=\text{C}=\text{NAg}})(p_{\text{HB}})}$$

$$p_{\text{CH}_2\text{CNAg}} = \left(\frac{1}{K_2 K_3}\right)^{1/2} \cdot (p_{\text{B}})^{1/2} \cdot (p_{\text{CH}_3\text{CN}})^{1/2}$$

Admițând că viteza de reacție a etapei lente :



este :

$$v = k(p_{\text{Cl}^+})(p_{\text{CH}_2=\text{C}=\text{NAg}}) \left(\frac{K_1}{K_2 K_3}\right)^{1/2} (p_{\text{B}})^{1/2} (p_{\text{Cl}_2})^{1/2} \cdot (p_{\text{CH}_3\text{CN}})^{1/2}$$

Presiunile parțiale fiind proporționale cu fracțiile molare:

$$(p_{\text{Cl}_2})^{1/2} = (f_{\text{nCl}_2})^{1/2} \cdot p^{1/2}$$

$$(p_{\text{CH}_3\text{CN}})^{1/2} = (f_{\text{nCH}_3\text{CN}})^{1/2} \cdot p^{1/2}$$

rezultă :

$$v = \left(\frac{K_1}{K_2 K_3}\right)^{1/2} (p_{\text{B}})^{1/2} \cdot p \cdot (f_{\text{nCl}_2})^{1/2} \cdot (p_{\text{CH}_3\text{CN}})^{1/2}$$

La raport molar $\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN} = 3,5:1$ constant se poate demonstra că raportul dintre numărul de moli de acetonitril și numărul inițial de moli de acetonitril va fi proporțional cu fracția molară.

$$f_{\text{nCH}_3\text{CN}} = \frac{n_{\text{CH}_3\text{CN}}}{n_{\text{CH}_3\text{CN}} + n_{\text{OCl}_3\text{CN}} + n_{\text{HCl}} + n_{\text{Cl}_2}} = \frac{n_{\text{CH}_3\text{CN}}}{n_{\text{CH}_3\text{CN}}^0 + n_{\text{Cl}_2}^0} = \frac{1}{1 + \alpha} \cdot \frac{n_{\text{CH}_3\text{CN}}}{n_{\text{CH}_3\text{CN}}}$$

unde

$$n_{Cl_2}^0 / n_{CH_3CN}^0 = \alpha$$

$$f_{n_{Cl_2}} = \frac{n_{Cl_2}}{n_{CH_3CN} + n_{CCl_3CN} + n_{HCl} + n_{Cl_2}} = \frac{1}{1 + \alpha} \cdot \frac{n_{Cl_2}}{n_{CH_3CN}^0}$$

$$v = \left(\frac{k_1}{k_2 k_3} \right)^{1/2} (P_B)^{1/2} \cdot P \cdot \left(\frac{1}{1 + \alpha} \right) \left(\frac{n_{Cl_2}}{n_{CH_3CN}^0} \right)^{1/2} \left(\frac{n_{CH_3CN}}{n_{CH_3CN}^0} \right)^{1/2}$$

$$v = k_0 \cdot (R_{CH_3CN})^{1/2} \cdot (R_{Cl_2})^{1/2}$$

Monocloracetnitrilul format pe suprafața catalizatorului trebuie să aibă un caracter mult mai puternic acid față de acetnitril. In aceste condiții, etapa lentă, mai sus acceptată poate deveni foarte rapidă prin creșterea concentrației produsului de tautomerizare pe suprafața catalizatorului. Așa se poate explica clorurarea în continuare, foarte rapidă, a monocloracetnitrilului la diolor- și respectiv tricloracetnitril, care poate fi identificat în condițiile de lucru ca singurul produs stabil. Reacțiile de di- și triclorurare fiind mult mai rapide decât monoclorurarea nu intervin în expresia cinetică a procesului global.

In cazul prezenței oxigenului, pentru procesul ionic de pe suprafața catalizatorului el nu acționează decât ca diluant, practic neinfluențând nici echilibrul de formare a intermediarilor activi nici reacția propriu-zisă. Rolul său constă în scăderea concentrației reactanților - acetnitrilul și clorul - în fază gazoasă.

Introducând și numărul de moli de O_2 în expresia fracției molare și considerând raportul lor față de acetnitril constant :

$$n_{O_2} / n_{CH_3CN} = \beta$$

rezultă pentru expresia cinetică :

$$v = \left(\frac{k_1}{k_2 k_3} \right)^{1/2} (P_B)^{1/2} \cdot P \cdot \left(\frac{1}{1 + \alpha + \beta} \right) \cdot \frac{(n_{Cl_2})^{1/2} (n_{CH_3CN})^{1/2}}{(n_{Cl_2}^0)^{1/2} (n_{CH_3CN}^0)^{1/2}} =$$

$$v = k'_0 \cdot (R_{CH_3CN})^{1/2} (R_{Cl_2})^{1/2}$$

Raportul dintre cele două constante de viteză aparente ar fi în aceste condiții :

$$\frac{k_{\phi}}{k'_{\phi}} = \frac{\frac{1}{1+\alpha}}{\frac{1}{1+\alpha+\beta}} \cdot \frac{k_{\phi}^{\circ}}{k'_{\phi}{}^{\circ}} = \frac{1+\alpha+\beta}{1+\alpha} = \frac{1+3+6,6}{1+3,5} = 2,35$$

Raportul experimental este :

$$\frac{k_{\phi}}{k'_{\phi}} = \frac{0,356}{0,161} = 2,211$$

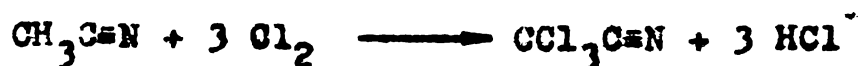
destul de apropiat de cel teoretic.

Interpretarea cinetică de mai sus, deși plauzibilă și în concordanță cu datele experimentale, trebuie considerată cu rezervă, având în vedere că studiul cinetic în sine nu a constituit obiectul principal al cercetării. În aceste condiții nu s-au efectuat determinări cinetice la rapoarte molare diferite dintre reactanți și temperaturi diferite care ar fi putut confirma ipoteza cinetică de mai sus cu mai multă siguranță.

Oricum, procesul ionic în cataliză eterogenă este foarte complex astfel încât, o confirmare deplină a mecanismului de reacție ar fi fost foarte greu de realizat. În fapt, prin optimizarea procesului de sinteză a tricoloracetonitrilului, scopul declarat al cercetării a fost îndeplinit.

4.4. Concluzii

Clorurarea exhaustivă a acetonitrilului conduce la formarea tricoloracetonitrilului după următoarea ecuație :

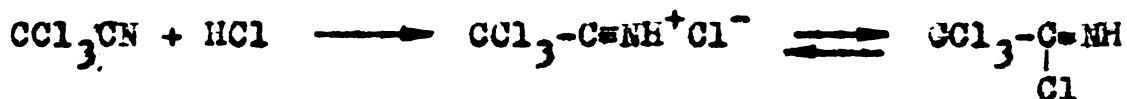
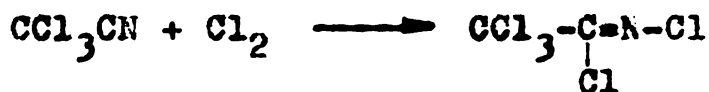


Prezența simultană, în reactorul de clorurare termică și în sistemul de captare a produsilor de reacție a acidului clorhidric și a clorului nereacționat la o temperatură între 300-450°C, induce reacții secundare dintre care, cele mai importante, puse în evidență în cercetările noastre sînt reacții de clorurare ulterioară.

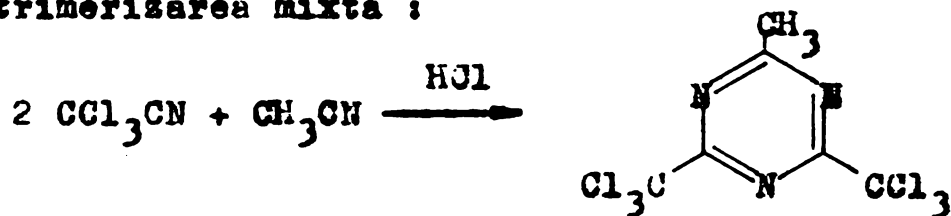
Clorurarea ulterioară a tricoloracetonitrilului are loc radicalic și conduce la formarea tetraclorurii de carbon cît și a clorcianului :



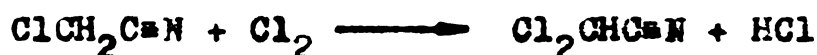
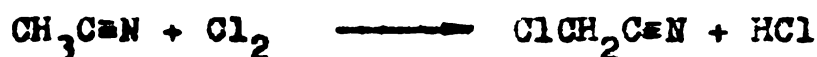
Adiția clorului și a acidului clorhidric la legătura triplă $-\text{C}\equiv\text{N}$ formează produse de natură N-cloriminică și săruri de nitriliu, tautomere cu clorura de imidă corespunzătoare :



La un conținut convenabil de acetonitril nereacționat are loc ciclotrimerizarea mixtă :



La temperaturi sub 320°C și rapoarte molare Cl_2/MeCN mici apar ca produși de reacție mono- și dicloracetonitrilul :



În acord cu datele experimentale privind structura produsilor de reacție în interiorul intervalelor de valori ale parametrilor luați în studiu, se poate presupune că clorurarea decurge pe suprafața catalizatorului prin intervenția ionilor de argint care preabil polarizează molecula de clor :



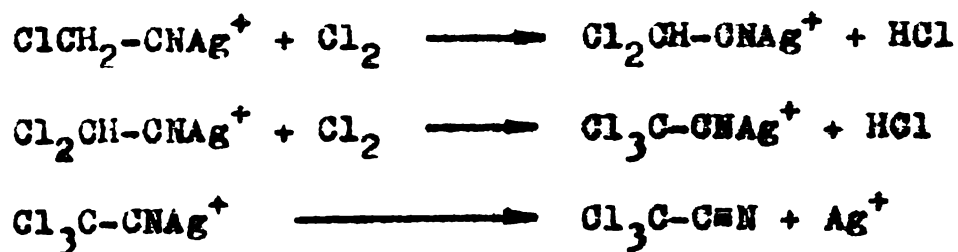
Este foarte probabilă formarea unei cetenimine prin polarizarea moleculei de acetonitril fie prin acțiunea ionilor de Ag^+ , fie prin cea a acidului clorhidric produs de reacție :



Clorurarea ia astfel un caracter ionic electrofil :



Clorurarea ulterioară decurge cu viteză progresiv crescândă, deoarece expulsarea protonului pentru formarea ceteniminilor corespunzătoare este favorizată :



Se explică astfel prezența în cantități foarte mici și numai în condiții speciale a produsilor de clorurare inferioară. În prezența oxigenului clorurarea radicalică a trichloracetoneitrilului la tetrachlorură de carbon, precum și alte procese radicalice secundare sînt inhibate.

Metoda de sinteză a trichloracetoneitrilului prin procedeul continuu de clorurare termică a acetoneitrilului în prezența oxigenului asigură o mare selectivitate și puritate a produsului de reacție. În condiții de raport molar Cl_2/MeCN sub cel stoechiometric necesar și temperaturi de 300-350°C procesul devine selectiv pentru trimerul 1,3,5-triazinic mixt, 2-metil-4,6-bis(trichlorometil)-1,3,5-triazina²⁷⁵.

**5. STUDII PRIVIND SINTEZA 2-ALCHIL-4,6-BIS(TRICLOR-
METIL)-1,3,5-TRIAZINELOR PRIN HETEROCICLOTRI-
MERIZAREA TRICLORACETONITRILULUI CU NITRILI ALIFA-
TICI**

5.1. Introducere

1,3,5-Triazinele ocupă o poziție importantă în chimia heterociclicilor datorită numeroaselor aplicații în industria chimică. Aceste aplicații se referă la materiale plastice, ierbicide, compuși cu acțiune fertilizatoare, explozivi, medicamente, intermediari foto și coloranți^{3-7,288}. Majoritatea compușilor conținând ciclul 1,3,5-triazinic sînt sintetizați industrial pornind de la trei derivați simetrici - acidul cianuric, melamina și clorura de cianuril. În special, ultimul derivat cheie, clorura de cianuril, manifestă o reactivitate remarcabilă în reacții de substituție cu nucleofili cu oxigen, sulf sau azot, permițînd, astfel, accesul la o largă varietate de 1,3,5-triazine.

Prin analogie, 2,4,6-cloralchil-1,3,5-triazinele cu un conținut mare de clor în moleculă pot prezenta un interes similar, substituția nucleofilă a grupelor cloralchilice fiind studiată extensiv în laboratorul nostru^{270,289}. 4-Amino-6-triclorometil-1,3,5-triazinele substituie în poziția 2 sînt compuși cu acțiune ierbicidă^{290,291}, fungicidă^{292,293}, inhibitoare de nitrificare în sol²⁹⁴⁻²⁹⁸ sau medicamente împotriva malariei²⁹⁹.

Sinteza cloralchil-1,3,5-triazinelor se poate realiza fie prin clorurarea alchil-1,3,5-triazinelor corespunzătoare, fie prin ciclotrimerizarea nitrililor, iminoeterilor sau amidinelor. Homo- și heterociclotrimerizarea unor halalcan nitrili cu structură adecvată în cataliză acidă este, probabil, metoda cea mai accesibilă de obținere a 2,4,6-halalchil-1,3,5-triazinelor (vezi capitolul 2.2.1.1).

Dintre alcan nitrili perclorurați, tricloracetoneitrilul este intermediarul care dă cea mai mare selectivitate la cotrimerizare¹⁴⁵. În acord cu datele din literatură și avînd în vedere accesul relativ simplu la tricloracetoneitril, prin procedeul de clorurare în cataliză eterogenă a acetoneitrilului, am investigat ciclotrimerizarea acestuia cu el însuși și cu alți nitrili din

seria alifatică, pentru a obține 4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazine substituie în poziția 2 cu grupa alchil sau cloralchil.

În cursul experimentelor de obținere a tricloracetoneitrilului prin clorurarea acetoneitrilului în cataliză eterogenă a fost observat, la conversii mici ale acetoneitrilului și temperaturi relativ scăzute în zona de condensare a produșilor de reacție (-10 - 20°C), un proces de cotrimerizare cu formarea ciclotrimerului mixt 2-metil-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazina (vezi capitolul 4.2.2). Punerea în evidență a acestei reacții (anterior Wakabayashi a raportat o metodă preparativă pentru acest compus prin clorurarea în fază lichidă a acetoneitrilului¹⁴⁵) ne-a determinat să studiem influența diferiților factori asupra randamentului și selectivității reacției de ciclotrimerizare pornind de la tricloracetoneitril izolat din procedeul descris în capitolul 4 al prezentei lucrări.

Reacția s-a desfășurat la presiune ambiantă, sub acțiunea catalitică a acidului clorhidric gazos, anhidru, folosit uneori în combinații complexe cu acizi Lewis. S-a studiat influența mai multor combinații de tip acid Lewis, cum sînt : AlBr_3 , AlCl_3 , BF_3 , FeCl_3 , SnCl_4 , ZnCl_2 și SbCl_3 .

Au fost urmărite influența naturii nitrililor parteneri în reacția de cotrimerizare asupra randamentului în 4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazine 2-substituie și a raportului molar de cotrimerizare.

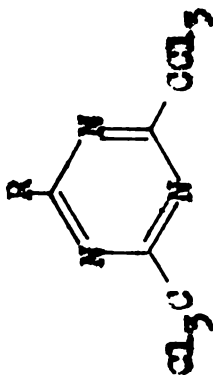
5.2. Identificarea și analiza produșilor de reacție³²³

5.2.1. Produși de reacție

Amestecul de tricloracetoneitril și acetoneitril conținînd dizolvată o cantitate măsurată de catalizator a fost saturat cu acid clorhidric gazos anhidru la o temperatură cuprinsă între -10 și -20°C. Ca urmare, este observabilă apariția unui intermediar solid, cristalin care este stabil doar la aceste temperaturi scăzute și care trece la încălzire în trimerul corespunzător.

Pentru ciclotrimerizarea tricloracetoneitrilului cu ni-

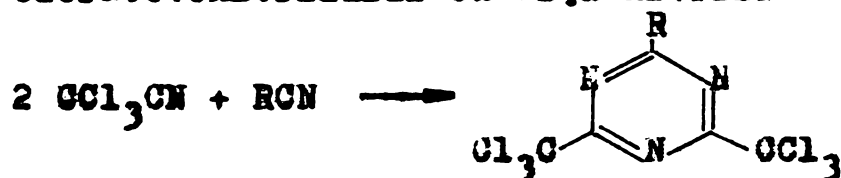
Tabela 16. 2,4,6-Alchil-1,3,5-triazine obținute prin ciclotrimerizarea CCl_3CN cu alți nitrili alifatici



Nr. crt.	R	Rende- ment %	P. f. c./mm Hg P. f. c. (solvent) Exp.	λ_{max} nm(E)	IR cm ⁻¹	Lit.*	Exp.	Lit.*	Exp.	Lit.*	Exp.	Lit.*	Exp.	Lit.*	Exp.	NMR		
																δ	Integ.	
1.	CH_3	90	96-97 (EtOH)	96-97	220(1925) 280(945)	219(1920) 280(950)	1545 1340	1543 1339	7,05 (s, 3H)	7,02 (s, 3H)								
2.	CCl_3	87	92-93 (EtOH)	92-93	220(2595) 289(795)	219(2590) 287(790)	1547 1340	1545 1341	-	-								
3.	C_2H_5	72	160-163/160 34-36	163-166/161 34-36	222(1775) 279(575)	221(1770) 278(570)	1529 1545	1525 1543	8,65(t, 2H) 6,8(q, 2H)	8,64(t, 3H) 6,79(q, 2H)								
4.	$\text{ClCH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ a b	45	62-64 (EtOH)	65-67	245(3325)	244(3320)	1530	1528	6,4(t, 2H) 5,9(t, 2H)	6,36(t, 2H) 5,88(t, 2H)								
5.	$\text{ClCH}_2\text{-CCl}_2$	47	45-47 (EtOH)	47-48	225(2329) 285(775)	223(2330) 285(770)	1550	1548	5,2(s, 2H)	5,18(s, 2H)								
6.	$\text{n-C}_3\text{H}_7$	52	175-178/15	170-175/14	221(1824) 279(660)	220(1820) 278(660)	1530 1550	1528 1548	8,9(t, 3H) 8,06(h, 2H)	8,92(t, 3H) 8,01(h, 2H)								
7.	$\text{n-C}_4\text{H}_9$	63	160-163/15	157-159/13	218(1825) 276(614)	-	1525 1545	1525 1543	8,50(s)	-								
8.	$\text{n-C}_{15}\text{H}_{31}$	28	205-207/5	-	219(1810) 275(650)	-	1522 1550	1520 1548	8,72(s)	-								

* referința 32 s-singlet, t-triplet, q-cuartet, h-heptet

Tabelul 37. Analiza elementară a unor 2,4,6-alkil-1,3,5-triazine obținute prin ciclootrimerizarea tricloracetoneitrilului cu alți nitrili



Nr. crt	R	Formula moleculară	Analiza elementară, %				
			C	H	N	Cl	
1.	CH ₃	C ₆ H ₃ N ₃ Cl ₆	Calculat	21,84	0,92	12,74	64,49
			Găsit	21,59	0,81	13,02	64,73
2.	CCl ₃	C ₆ H ₃ Cl ₉	Calculat	16,64	-	9,70	73,66
			Găsit	16,59	-	10,05	73,63
3.	C ₂ H ₅	C ₇ H ₅ N ₃ Cl ₆	Calculat	24,42	1,45	12,21	61,91
			Găsit	24,31	1,38	12,10	61,75
4.	ClCH ₂ -CH ₂ a b	C ₇ H ₄ N ₃ Cl ₇	Calculat	22,13	1,31	11,07	65,48
			Găsit	22,07	1,29	11,00	65,56
5.	ClCH ₂ -CCl ₂	C ₇ H ₂ N ₃ Cl ₉	Calculat	18,10	0,45	9,40	71,35
			Găsit	18,01	0,42	9,28	71,30
6.	n-C ₃ H ₇	C ₈ H ₇ N ₃ Cl ₆	Calculat	26,85	1,97	11,74	59,44
			Găsit	26,69	1,85	11,70	59,32
7.	n-C ₄ H ₉	C ₉ H ₉ N ₃ Cl ₆	Calculat	29,06	2,44	11,30	57,20
			Găsit	29,15	2,48	11,36	57,28
8.	n-C ₁₅ H ₃₁	C ₂₀ H ₃₁ N ₃ Cl ₆	Calculat	45,63	5,89	7,98	40,49
			Găsit	45,28	5,49	7,80	40,28

trilii C_3-C_{16} este preferabilă încălzirii, păstrarea sistemului de reacție timp de 2-3 zile la temperatura ordinară, trimerul separându-se prin cristalizare sau distilare fracționată.

Produsul de reacție al tricloracetonitrilului cu diverși nitrili din seria alifatică sînt substanțe cristaline sau lichide viscoase care pot fi izolate din masa de reacție și purificate prin filtrare și recristalizare respectiv prin distilare fracționată la presiune redusă.

În tabelele 36 și 37 se prezintă cele mai importante constante fizice, date spectrale determinate experimental comparativ cu cele indicate în literatură precum și rezultatele analizei elementare.

5.2.2. Analiza cromatografică

Asemănarea structurală a 2-alchil-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazinelor a făcut dificilă utilizarea metodelor analitice clasice pentru identificarea lor.

În literatură sînt descrise mai multe metode de separare cromatografică a 1,3,5-triazinelor.

S-a aplicat cu succes cromatografia în strat subțire sau cromatografia pe hîrtie³⁰⁰⁻³⁰³, fiind încercate chiar corelări structură-mobilitate pe plăci de silicagel sau pe hîrtie³⁰⁴. Cromatografia gaz-lichid a fost utilizată pentru a obține o rezoluție superioară, în special odată cu dezvoltarea chimiei ierbicidelor 1,3,5-triazinice. Sînt recomandate cu precădere combinațiile de faze lichide nepolare (OV-101, SE-30) cu cele polare (Carbowax 20M)³⁰⁵ sau SE-30 cu XE-60 sau Versamid 900³⁰⁶. Cromatografia capilară cu pelicule polare (Carbowax 20M) de 0,05-0,5 microni³⁰⁵ a devenit metoda cea mai adecvată pentru separarea tuturor ierbicidelor triazinice. Metodele gascromatografice sînt, însă, dezavantajate de timpul de analiză relativ lung, dificultatea operațiilor de pregătire a probelor și necesitatea de a utiliza mai multe sisteme de solvenți pentru aducerea cantitativă a compușilor 1,3,5-triazinici în coloană. Cromatografia de lichide de înaltă presiune s-a impus recent ca o metodă rapidă și sensibilă pentru analize unui mare număr de 1,3,5-triazine. Sînt descrise metode care folosesc coloane cu fază inversă C_{18} ^{307,310}, fază

normală -CN chimic legată³⁰⁸, fase normale -NH₂³⁰⁹ sau chiar fase cu schimbători de ioni (Zipax)³¹¹. S-a demonstrat³¹² că dacă compușii 1,3,5-triazinici diferă doar prin substituentul din poziția 2, ordinea de eluție în cromatografia gaz-lichid este identică cu cea din cromatografia HPLC. Grupele diferite în pozițiile 4 și 6 au de obicei efecte importante inversând, practic ordinea de eluție din GC.

Deși există o literatură cromatografică bogată despre 1,3,5-triazine, și chiar o lucrare de sinteză privind cromatografia triazinelor³¹³, aparent nu există informații publicate privind cromatografia 2-alkil-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazinelor. Greutatea moleculară mare, volatilitatea redusă și polaritatea diferită creează dificultăți la separările gascromatografice și HPLC.

5.2.2.1. Cromatografia gaz-lichid

Pentru identificarea și determinarea cantitativă a 1,3,5-triazinelor sintetizate s-a pus la punct o metodă cromatografică gaz-lichid care întrebunțează o fază lichidă de polaritate intermediară, OV-7, depusă pe Chromosorb W silanizat și o coloană metalică scurtă (1 m) cu detecție duală de ionizare în flacără. O cromatogramă a unui amestec sintetic din 1,3,5-triazinele obținute prin ciclotrimerizare este redată în figura 11.

Ordinea de eluție corespunde, în general ordinii de creștere a greutatei moleculare cu o excepție - 2-cloretil-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazina care eluează înaintea 2-n-Bu-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazinei. Aceasta se datorește cu mare probabilitate polarității coloanei, care deși mică (\sum_1^5 McReynolds 592) nu este de neglijat în interacțiile cu 1,3,5-triazinele polare. În Tabelul 38 sînt calculați principalii parametrii cromatografici ai separării și factorii de răspuns molar FID care permit analiza cantitativă a unora dintre triazinele analizate.

După cum este de așteptat, și în cazul acestor compuși triazinici atomii de halogen care substituie atomi de hidrogen în radicalul din poziția 2 diminuează factorii de răspuns molar FID. Și în cazul acestor compuși există o dependență liniară

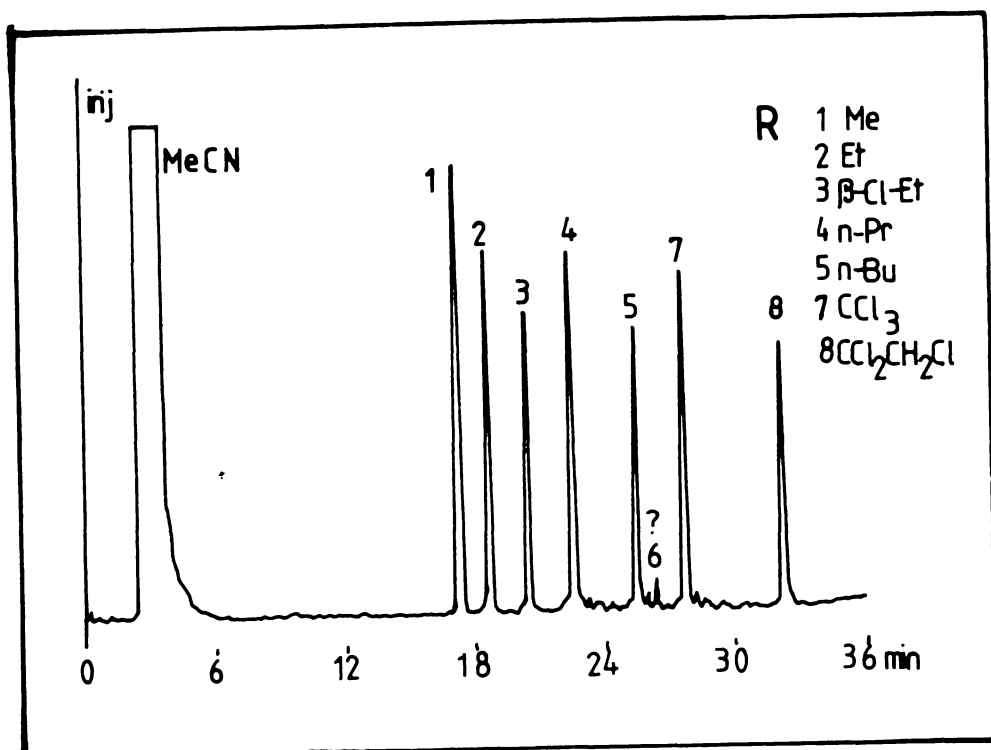
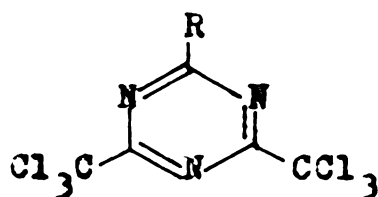


Fig. 11. Cromatograma gaz-lichid a unui amestec sintetic de 1,3,5-triazine pe coloană de 5%OV-7/Chromosorb W silanizat 80-100 mesh (1 m). Detector FID, N₂ = 35 ml/min, 160-300°C (4°/min).

Tabelul 38. Parametrii cromatografici de identificare a 2-alkil-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazinelor și factori de răspuns molar relativ FID. Coloană metalică inox 1m x 3 mm cu 5% OV-7/Chromosorb W silanizat, 160-300°C (4°/min)



R	M ^{a)}	t _R ^{b)}	k' ^{c)}	f ₁ ± s ^{d)}
CH ₃	330	5,75	4,75	1,000
C ₂ H ₅	344	6,20	5,20	0,632 ± 0,07
n-C ₃ H ₇	355	7,50	6,50	0,429 ± 0,06
n-C ₄ H ₉	372	8,50	7,50	0,261 ± 0,08
ClCH ₂ CH ₂	378,5	6,75	5,75	0,204 ± 0,09
CCl ₃	433,5	9,25	8,25	0,041 ± 0,009
ClCH ₂ CCl ₂	447,5	10,75	9,75	0,032 ± 0,007

a) M - masa moleculară ; b) t_R - timp relativ de retenție (față de MeCN)

- c) k' - factor de capacitate = $t_1 - t_M / t_M$ unde t_1 este timpul de retenție absolut necorectat al componentei i , iar t_M este timpul mort al coloanei care în GC cu detecție FID se alege ca fiind timpul de retenție absolut necorectat al solventului (MeCN) ;
- d) f_1 - factori de răspuns molar relativ FID.

a logaritmului factorilor de răspuns molar relativ de logaritmul masei moleculare, așa cum se poate observa în figura 12 și ecuația de mai jos :

$$\log f_1 = -11,4931 \log M_1 + 28,9476 \quad (r = 0,9995)$$

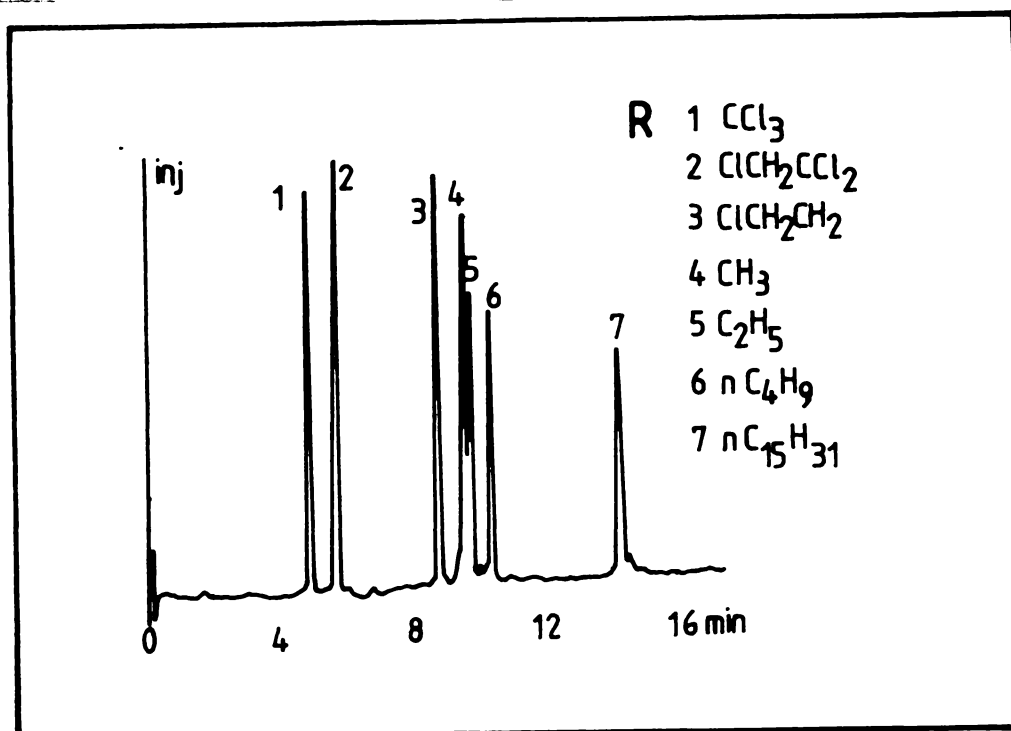


Fig.12. Dependența logaritmică a factorilor de răspuns molar relativ de masa moleculară a alchil-1,3,5-triazinelor.

5.2.2.2. Cromatografia de lichide de înaltă presiune³²¹

Cromatografia de lichide de înaltă presiune este o metodă analitică adecvată pentru separarea 2-alkil-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazinelor datorită absorbției în domeniul UV a ciclului 1,3,5-triazinic. Încercările preliminare cu soluții de 1,3,5-triazine în acetonitril de concentrații cuprinse între 1 și 2 mg/ml au demonstrat că acetonitrilul dă rezoluții superioare metanolului

în combinațiile fazei mobile.

Pentru determinarea eficienței cinetice reală a coloanei HPLC cu fază inversă (C_{18}) utilizate, MicroPak MCH-10 (Varian), s-au calculat parametrii temporali ai picului corespunzător 2-metil-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazinei după metoda grafică descrisă de Barber și Carr³¹⁴, utilizând tabelele furnizate de autori. Performanța coloanei, obținută în aceste condiții a fost comparată cu cea calculată prin intermediul unui program de calculator elaborat după procedura de testare Bristow-Knox³¹⁵. Folosirea complementară a celor două metode se recomandă ca un procedeu de testare complexă a performanțelor coloanelor HPLC.

În figura 13 se prezintă separarea prin HPLC a amestecului de 2-alkil-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazine pe coloana MicroPak MCH-10 în condițiile eluției cu gradient de acetonitril (0 % - 100 %). Limitele de sensibilitate ale detectorului UV (254 nm) s-au situat în domeniul 100-120 ng, iar reproductibilitatea timpilor de retenție și a arilor semnalelor cromatografice, calculate cu integratorul microprocesorizat ODS III L s-a caracterizat printr-o abatere relativă standard de 0,50-0,73%.

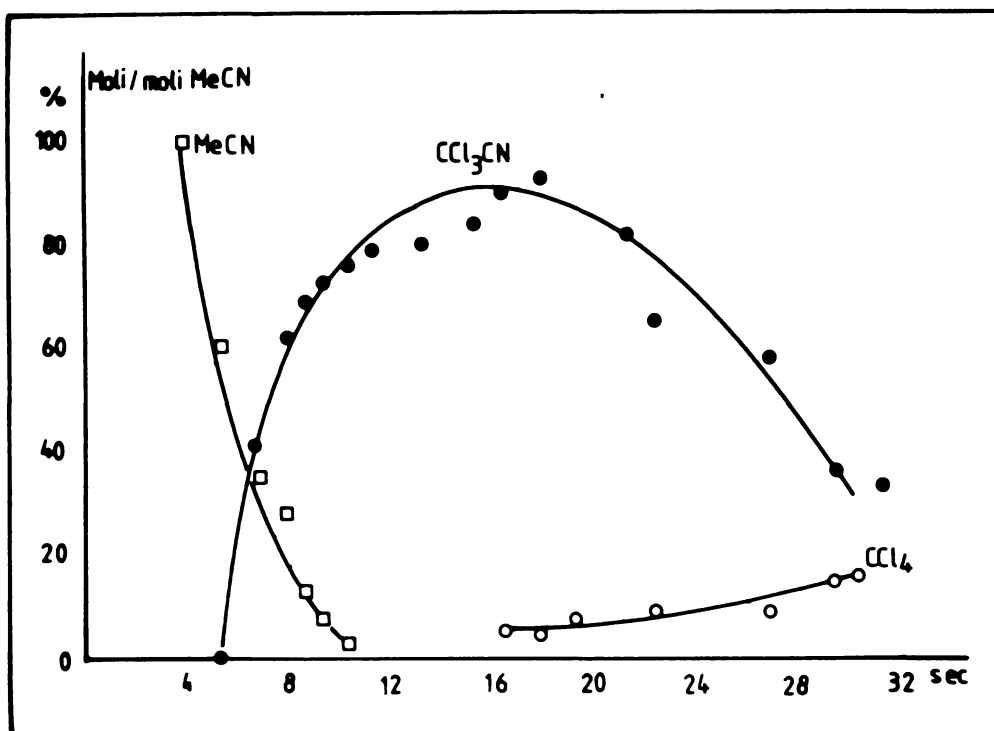
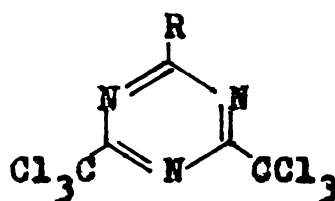


Fig. 13. Cromatograma HPLC a 2-alkil-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazinelor. Coloană MicroPak MCH-10, sistem Varian 5021. Solvent : MeCN; Fază mobilă : A - acetonitril, B - apă. Gradient liniar de la 0%A-100%A (20 minute). Debit 1,5 ml/min. Detector UV (254 nm, sensibilitate 0,64 AUPJ, viteza înregistrării : 1 cm/min.

Ordinea de eluție și comportarea cromatografică a 1,3,5-triazinelor investigate au sugerat o corelare a timpului de retenție cu structura lor. Incercări asemănătoare sînt semnalate în literatură pentru 2-hidroxi-4-etilamino-1,3,5-triazine 6-substituite³¹⁶. În acest scop se poate calcula un factor de activitate Φ reprezentînd suma constantelor polare de substituent σ^{π} a grupelor din pozițiile 2, 4 și 6. În Tabelul 39 se prezintă valorile σ^{π} selectate din literatură³¹⁷ și timpii de retenție ai triazinelor investigate.

Tabelul 39. Factori de activitate și timpii de retenție ai 2-alkil-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazinelor



R	σ^{π} a)	Factor de activitate Φ	t_r minute
CH ₃	0,00	5,30	9,50
C ₂ H ₅	-0,10	5,20	9,75
CCl ₃	+2,65	7,95	4,80
ClCH ₂ CH ₂	+0,385	5,685	8,72
ClCH ₂ CCl ₂	+2,485 ^{b)}	7,785	5,71
n-C ₄ H ₉	-0,130	5,14	10,30
n-C ₁₅ H ₃₁	-0,09 ^{b)}	5,21	14,11

a) din referința 317

b) calculate cu metoda descrisă în referința 317

De exemplu, pentru 2-etil-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazină $\Phi = -0,10 + 2,65 + 2,65 = 5,20$. Corelarea factorului de activitate cu timpul de retenție absolut (minute) poate fi o măsură a comportării unei serii de 1,3,5-triazine pe o anumită coloană cromatografică în condiții de eluție date.

Pentru seria de 1,3,5-triazine analizată, mai puțin derivatul cu R = C₁₅H₃₁, ecuația de mai jos exprimă dependența factorului de activitate de timpul de retenție :

$$\Phi = -0,570 t_r + 10,815 \quad (r = 0,991)$$

Pentru investigarea eficienței cinetice a coloanei HPLC,

s-a ales drept compus standard 2-metil-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazina pentru care eluția cu gradient a fost optimizată și transformată în eluție isocratică, cu păstrarea factorului de capacitate k' ³¹⁸.

Aplicarea metodei grafice de determinare a eficienței cinetice ³¹⁴ necesită măsurarea lățimii picului la $0,5 h_{\max}$ și $0,1 h_{\max}$, a valorilor w_{α} , A și B (figura 14) cu ajutorul unei lupe gradate cu precizie de 10^{-1} mm.

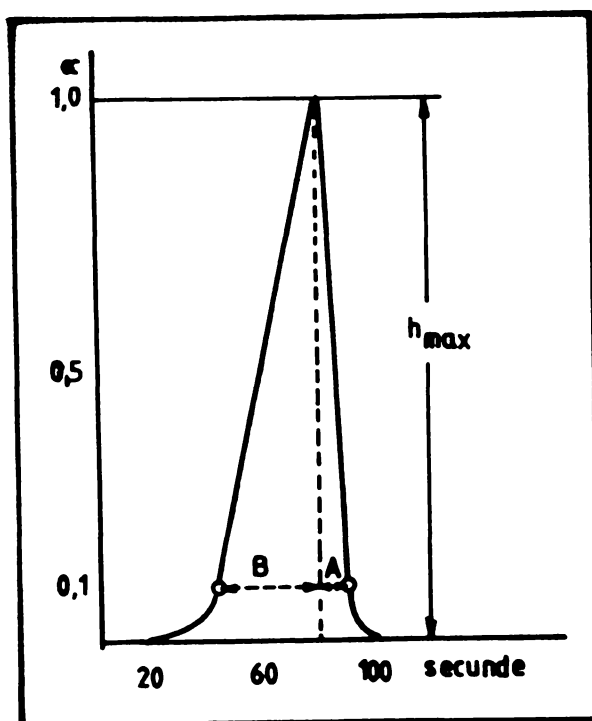


Fig. 14. Exemple de aplicare a metodei grafice :
la $\alpha = 0,1$ $B/A = 3,83$; pentru valoarea ³¹⁴
 $B/A-1 = 2,83$, $\tau/\sigma = 4,55$, $w_{\alpha} = A + B$

În Tabelul 40 se prezintă parametrii calculați cu metoda Barber-Jarr precum și eficiența coloanei (N) pentru două valori uzuale ale lui α (0,5 și 0,1).

Se poate remarca diferența între valorile N calculate în condițiile asimilării picului cromatografic cu un profil gaussian, N_G (considerând că asimetria este datorată efectelor exterioare coloanei) și cele obținute prin intermediul varianței, N_X , care sînt considerabil mai mici și nu deosebesc efectul coloanei asupra asimetriei. Coloanele destinate cromatografiei de lichide de înaltă presiune nu pot fi recomandate pentru analize cantitative dacă asimetria A/B la $\alpha = 0,1$ depășește valoarea 3 ³¹⁹.

La o valoare bună a asimetriei ($A/B = 1,1122$) la $\alpha = 0,5$, numărul de talere teoretice calculat prin asimilarea picului cu un profil gaussian (N_G) este cu aproximativ 30% mai mare decît

valoarea calculată cu modelul convențional ($N_w 0,5$) și cu 69,42% mai mare decât N_K . Pentru picurile cu asimetrie mică, acuratețea determinării lui N_K și N_G la $\alpha = 0,1$ este superioară față de aceeași determinare la $\alpha = 0,5$.

Tabela 40. Calculul eficienței coloanei MicroPak MCh-10 cu ajutorul metodei grafice Barber-Garr

Parametrul ^{b)}	$\alpha = 0,5$		$\alpha = 0,1$	
	Valoare	s% ^{a)}	Valoare	s% ^{a)}
t_p	321,7647	0,53	321,7647	0,50
w	11,7647	3,10	23,5294	2,90
$A/B-1$	0,1122	4,20	0,1860	3,90
t_r	319,1120	0,74	319,2113	0,71
σ	4,2186	3,04	4,6374	3,00
τ	3,5858	5,10	3,2462	4,70
m_1	322,6978	0,48	322,4575	0,47
\bar{m}_2	30,6544	3,70	32,0435	0,30
$N_w 0,5$	4144	0,75		
N_K	3377	9,76	3231	8,31
N_G	5722	6,30	4738	5,91

a) deviația relativă standard calculată din 10 determinări independente

b) N - număr de talere teoretice ; t_p - timpul de apariție a maximumului picului ; w - lățimea picului la $\alpha \cdot h_{\max}$ (figura 14) ; t_r - timpul de apariție a maximumului unui pic de forma gaussiană (centrul de greutate sau momentul statistic de ordinul întâi) ; σ - abaterea standard a profilului gaussian ; τ - constanta de timp a modificatorului exponențial ; $N_w 0,5$ - se calculează cu relația $N_w 0,5 = 5,54(t_p/w_h)^2$; N_K se calculează cu relația $N_K = t_p^2/\bar{m}_2$; N_G - se calculează cu relația $N_G = t_r^2/\sigma^2$; m_1 - se calculează cu relația $m_1 = t_r + \tau$; \bar{m}_2 - momentul statistic centrat de ordinul doi, se calculează cu relația $\bar{m}_2 = \sigma^2 + \tau^2$.

Preluarea de către un sistem de preluorare automată a datelor (CDS 111 L) a timpilor de retenție și determinarea cât mai exactă a valorilor A și B face ca precizia valorilor $N_w 0,5$ să fie satisfăcătoare, dacă viteza de înregistrare este mai mare de 1 cm/min. Determinarea aceluiași parametri la $\alpha = 0,1$ demonstrează că eficiența întregului sistem cromatografic este considerabil mai mică decât cea calculată convențional pentru coloană. Valoarea lui

```

LIST
100REM*COLUMN PARAMETER CALCULATION PROGRAM*
130PRINT
140PRINT*COLUMN PARAMETER CALCULATION PROGRAM*
150PRINT
160PRINT*INPUT DATA REQUEST*
170PRINT
200PRINT*VISCOSITY MM S/M2*:
210INPUTV
220PRINT* DIFFUSIVITY M2/S*:
230INPUTF
240PRINT*COLUMN LENGTH MM, BORE MM, PARTICLE DIAMETER UM*:
250INPUTL,B,D
260PRINT*CHART SPEED MM/S*:
270INPUTS
280PRINT*ELUENT DISTANCE MM, SOLUTE DISTANCE MM*:
281INPUTT0,T1
300PRINT*SOLUTE WIDTH AT HALF HEIGHT MM*:
310INPUTW1
320PRINT*PRESSURE BAR, FLOWRATE ML/MIN*:
330INPUTP,Q
340PRINT*INJECTION VOL UL*:
350INPUTI
380PRINT*
TEST CONDITIONS AND INPUT DATA*
381PRINT*-----
*****
390PRINT
420V1=V*1E-3
430PRINT*VISC :;V1: N S/M2*
450PRINT*DIFF :;F: M2/S*
470PRINT*COL LENGTH :;L: MM COL BORE :;B: MM*
480D1=1000*ML/D
490PRINT*PARTICLE DIA :;D: UM REDUCED LENGTH :;D1
510T0=T0/S
520T1=T1/S
530W1=W1/S
540PRINT*ELUENT TIME :;T0: S SOLUTE TIME :;T1: S*
560W2=W1*1.7
570PRINT*SOLUTE BASE WIDTH:;W2: S CHART SPEED :;S: MM/S*
580Q1=Q/60
590PRINT*PRESSURE DROP :;P: BAR FLOW RATE :;Q1: ML/S*
600PRINT*INJECTION VOL :;I: UL*
610W2=1.7*W1*Q/60
620PRINT*SOLUTE PEAK :;W2: ML*
640PRINT
650REM*CONVERT TO SI UNITS*
660L=L*0.001
670B=B*0.001
680D=D*1E-6
690P=P*1E5
700Q=Q*1E-6/60
710V=V*1E-3
720N=5.54*T1-T0/(W1+W1)
730H=L/N
740U=L/T0
750R=L*Q/F
760K=L*U*V/L*P
770PRINT
780PRINT*
CHROMATOGRAPHIC PARAMETERS*
781PRINT*-----
*****
790PRINT
795PRINT*PLATE NUMBER :;N
800REM*VIS ALLOW 2 MM ABOVE THE CALCULATED DISTANCE*
805N1=N*1.E4
810H2=H/D
820PRINT*HETP :;H1: UM REDUCED H :;H2
830U1=U*1000
840PRINT*LINEAR VELOCITY :;U1: MM/S REDUCED VELOCITY :;R*
850D2=D*Q/K
860PRINT*PERMEABILITY :;K: M2 RESISTANCE :;D2
870K1=1.E5*K*(T0/(H*H*V*T1))
880N1=N*H/K
890PRINT*PERF INDEX :;K1: /BAR 8 SEPARATION IMPEDANCE: *H1
900IF(B-2E-3)*(B-2E-3)/(L*Q)>(2.4+32/R)*N*H*H*H
910D1=D*Q/(L*Q)
921PRINT
922PRINT*
INFINITE DIAMETER MODE NOT POSSIBLE*
923PRINT
924PRINT*KNIX-PARCHER :;B1
930GOTO960
940D1=D*Q/(L*Q)
952PRINT
953PRINT*
INFINITE DIAMETER MODE POSSIBLE*
954PRINT
955PRINT*KNIX-PARCHER RATIO: *B1
960L1=Q*T0/(0.785*B*H*L)
970PRINT*TOTAL POROSITY :;L1
980T2=(T1-T0)/T0
990T3=T0/T1
1000PRINT*COLUMN CAP. FACTOR: *T2* RETENTION RATIO :;T3
1005PRINT
9998STOP
9999END
READY

```

Fig.15 Program în limbaj BASIC pentru calculul parametrilor cromatografici la separarea 2-metil-4,6-bis-(triclometil)-1,3,5-triazinei prin HPLC

RUN

COLUMN PARAMETER CALCULATION PROGRAM

INPUT DATA REQUEST

VISCOSITY MN S/M2
:0.58,
DIFFUSIVITY M2/S
:0.79E-09,
COLUMN LENGTH MM, BORE MM, PARTICLE DIAMETER UM
:300,4,10,
CHART SPEED MM/S
:0.17,
ELUENT DISTANCE MM, SOLUTE DISTANCE MM
:10.2,54.7,
SOLUTE WIDTH AT HALF HEIGHT MM
:2,
PRESSURE BAR, FLOWRATE ML/MIN
:32,1,
INJECTION VOL UL
:10.E-03,

TEST CONDITIONS AND INPUT DATA

=====

VISC	:	5.79999E-04	N S/M2				
DIFF	:	7.89999E-10	M2/S				
COL LENGTH	:	3.00000E 02	MM	COL BORE	:	4.00000E 00	MM
PARTICLE DIA	:	1.00000E 01	UM	REDUCED LENGTH	:	3.00000E 04	
ELUENT TIME	:	6.00000E 01	S	SOLUTE TIME	:	3.21764E 02	S
SOLUTE BASE WIDTH:	:	2.00000E 01	S	CHART SPEED	:	1.69999E-01	MM/S
PRESSURE DROP	:	3.20000E 01	BAR	FLOW RATE	:	1.66666E-02	ML/S
INJECTION VOL	:	9.99999E-03	UL				
SOLUTE PEAK	:	3.33333E-01	ML				

CHROMATOGRAPHIC PARAMETERS

=====

PLATE NUMBER	:	4.14404E 03					
HETP	:	7.23930E 01	UM	REDUCED H	:	7.23930E 00	
LINEAR VELOCITY	:	4.99999E 00	MM/S	REDUCED VELOCITY	:	6.32910E 01	
PERMEABILITY	:	2.71874E-13	M2	RESISTANCE	:	3.67816E 02	
PERF INDEX	:	1.66786E 03	/BAR S	SEPARATION IMPEDANCE:	:	1.92763E 04	

INFINITE DIAMETER MODE NOT POSSIBLE

KNOX-PARCHER	:	5.33333E 00					
TOTAL POROSITY	:	2.65393E-01					
COLUMN CAP. FACTOR:	:	4.36274E 00		RETENTION RATIO	:	1.86471E-01	

STOP AT 9998

READY

Fig.16 Parametrii cromatografici ai coloanei HPLC
MicroPak MCH-10 la separarea 2-metil-4,6-bis
(triclometil)-1,3,5-triazinei

N_k este astfel un indice important asupra performanței cinetice.

De la apariția lucrării de referință a lui Bristow și Knox ³¹⁵, literatura folosește preferențial metoda de testare standardizată a coloanelor HPLC care calculează unitar majoritatea parametrilor cromatografici prin intermediul unor programe în limbaj BASIC ³¹⁵ sau FORTRAN ³²⁰.

Utilizând procedura de testare propusă de Bristow și Knox s-a construit un program în limbaj BASIC, specific calculatoarelor de capacitate mică. Testarea programului și calculele au fost executate cu ajutorul unui calculator echipat cu microprocesor Intel 8080 (minisistemul de calcul MC-18). Pentru a exploata facilitățile sistemului, programul a fost conceput interactiv, calculul desfășurându-se sub forma unui dialog între utilizator și calculator. Timpul de execuție, în condițiile unui timp de gândire mediu al utilizatorului este de 1-2 minute. Memoria ocupată de programul BASIC este de 13 Ko. În figura 15 și figura 16 se prezintă programul sursă care implementează algoritmul de testare și parametrii cromatografici ai coloanei MicroPak MCH-10 la separarea 2-metil-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazinei în condițiile eluției izocratice ³²¹.

5.3. Studiul condițiilor de reacție

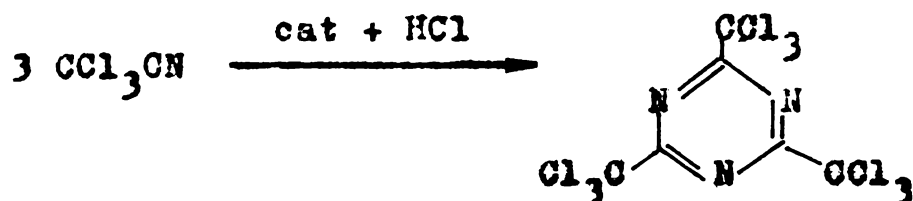
5.3.1. Homociclotrimerizarea tricloracetilnitrilului

Încercări preliminare de reproducere a experimentelor de ciclotrimerizare a tricloracetilnitrilului efectuate de Norton ⁸⁹ și Wakabayashi ^{32,24}, au arătat că randamentele în 2,4,6-tris(triclorometil)-1,3,5-triazină variază foarte mult cu natura catalizatorului, fiind greu de reprodus în condiții absolut anhidre ale mediului de reacție și ale reactanților. În cazul catalizatorilor combinați acid Lewis-acid clorhidric a fost investigat un alt parametru care după opinia noastră are o influență importantă, și anume timpul de absorbție (introducere) a HCl în amestecul de reacție.

În Tabelul 41 este ilustrată influența naturii catalizato-

rilor și a durstei totale de reacție asupra randamentului în trimerul ciclic al tricloracetoneitrilului.

Tabelul 41. Efectul naturii catalizatorilor combinați acid Lewis-acid clorhidric asupra randamentului în 2,4,6-tris(triclorometil)-1,3,5-triazină



Catalizator combinat		Durată de reacție	CCl ₃ CN moli	Produs de reacție moli	Randament %	
Acid Lewis	HCl	moli.10 ³ ac.Lewis				
-	HCl	-	16,0	0,52	0,0078	1,50
AlCl ₃	HCl	3,75	17,0	0,73	0,20	27,40
AlBr ₃	HCl	3,70	16,5	0,50	0,45	90,00
AlBr ₃	-	4,00	17,0	0,50	-	-
BF ₃	HCl	3,50 ^{a)}	17,3	0,84	0,76	90,5
FeCl ₃	HCl	3,70	16,0	0,51	0,18	35,3
SnCl ₄	HCl	3,75	16,5	0,43	0,21	48,8
ZnCl ₂	HCl	4,00	17,0	0,42	0,15	35,7
SbCl ₃	HCl	3,80	17,0	0,50	0,17	34,0

a) s-a utilizat o soluție de BF₃·(C₂H₅)₂O în eter de concentrație 47%

După cum rezultă din tabelul 41, catalizatorii combinați de tipul acid Lewis-hidracid halogenat dau randamente bune în triazină. Folosirea numai a acidului clorhidric conduce la randamente de 1,5% în timp ce ciclotrimerizarea cu AlBr₃ fără acid clorhidric nu a dat trimer. AlBr₃ și BF₃-eterat au constituit catalizatorii cei mai eficienți în combinații cu HCl. Au fost realizate experimente de trimerizare a tricloracetoneitrilului brut rezultat la clorurarea în fază gazoasă a acetoneitrilului, produs care este saturat cu HCl. Adăugarea de catalizator (AlBr₃) sau BF₃·(C₂H₅)₂O și păstrarea condițiilor de ciclotrimerizare a permis obținerea unor randamente comparabile (80-85%) cu cele obținute pornind de la nitril purificat.

În cursul reacției de ciclotrimerizare se pot observa două schimbări de fază; amestecul lichid supus reacției se transformă într-un produs cristalin care corespunde probabil unui inter-

mediar care la încălzire se lichefiază. După cca 20 ore, din acest amestec cristalizează trimerul. S-a efectuat un studiu asupra dependenței randamentului în triazină de durata de absorbție a HCl gazos în amestecul reactant și de raportul gravimetric nitril : HCl realizat prin absorbție. În Tabelul 42 se prezintă rezultatele obținute.

Tabelul 42. Influența raportului molar $\text{CCl}_3\text{CN}/\text{HCl}$ asupra randamentului în triazină. Temperatură de reacție -10°C , catalizator $\text{BF}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot 0,5 \cdot 10^{-3}$ moli/mol CCl_3CN ; 0,5 moli CCl_3CN . Durată de reacție 20 ore.

Mr. exp.	a) t_{HCl} ore	b) t_{int} ore	$\frac{\text{CCl}_3\text{CN}}{\text{HCl}}$	Randament în triazină, %
1	12,0	0,60	0,75	60,0
2	10,0	0,58	1,00	66,5
3	7,0	0,70	1,50	85,0
4	6,0	0,60	1,75	87,0
5	5,0	0,68	2,00	90,0
6	4,0	0,57	2,50	88,0
7	3,7	0,60	2,75	85,0
8	3,3	0,70	3,00	77,5
9	3,1	0,75	3,25	74,0

- a) timp de absorbție a acidului clorhidric gazos la -10°C
 b) durată de reacție pînă la apariția produsului cristalin intermediar

Din tabelul 42 și figura 17 rezultă că raportul molar optim între CCl_3CN și HCl se situează în domeniul 1,5-2,0. O saturare mai avansată cu HCl defavorizează ciclizarea la triazină, produsul de reacție fiind format din două faze, una cristalină care este triazina așteptată și una lichidă care este constituită din nitrilul de plecare, așa cum o dovedește analiza cromatografică gaz-lichid.

Randamentele ridicate (cca 90%) au fost reconfirmate și atunci cînd experimentul de ciclo-trimerizare s-a realizat prin absorbția HCl pînă la un raport molar nitril/HCl de 2,00 și adăugarea celui de-al treilea mol de CCl_3CN peste nitrilul care a absorbit în prealabil acid clorhidric.

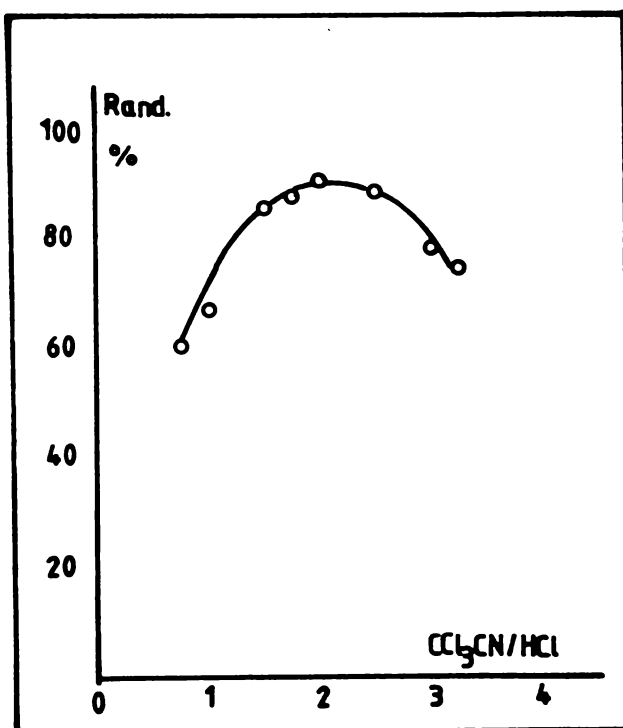
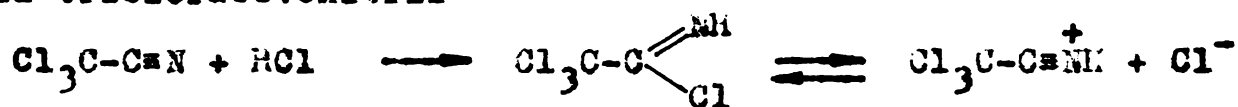


Fig. 17. Influența raportului molar $\text{CCl}_3\text{CN}/\text{HCl}$ asupra randamentului în 2,4,6-tris(tricloroacetyl)-1,3,5-triazină

Datele de literatură remarcă instabilitatea la temperatura ambiantă a aducțiilor tricloroacetonitril : acid clorhidric, și faptul că raportul celor doi parametri în aduct poate fi foarte diferit. Produsul cristalin intermediar în procesul de ciclotrimerizarea tricloroacetonitrilului este insolubil în solvenți nepolari (benzen, tetraclorură de carbon), dar poate fi analizat prin spectroscopie IR dacă este adus la temperaturi sub -20°C . Spectrul IR în pastilă (fig. 18) prezintă o bandă largă la $3100-3400\text{ cm}^{-1}$ și benzi de intensitate medie la 1690, 1630, 1550, 1380, 1340, 1100, 820, 750, 690 și 600 cm^{-1} .

În mod evident banda $3100-3400\text{ cm}^{-1}$ reprezintă un proton la atomul de azot puternic asociat prin legături de hidrogen, iar benzile dintre 1600 și 1700 cm^{-1} duble legături iminice. Astfel de elemente structurale intervin atât în produsul de adiție a HCl la tricloroacetonitril



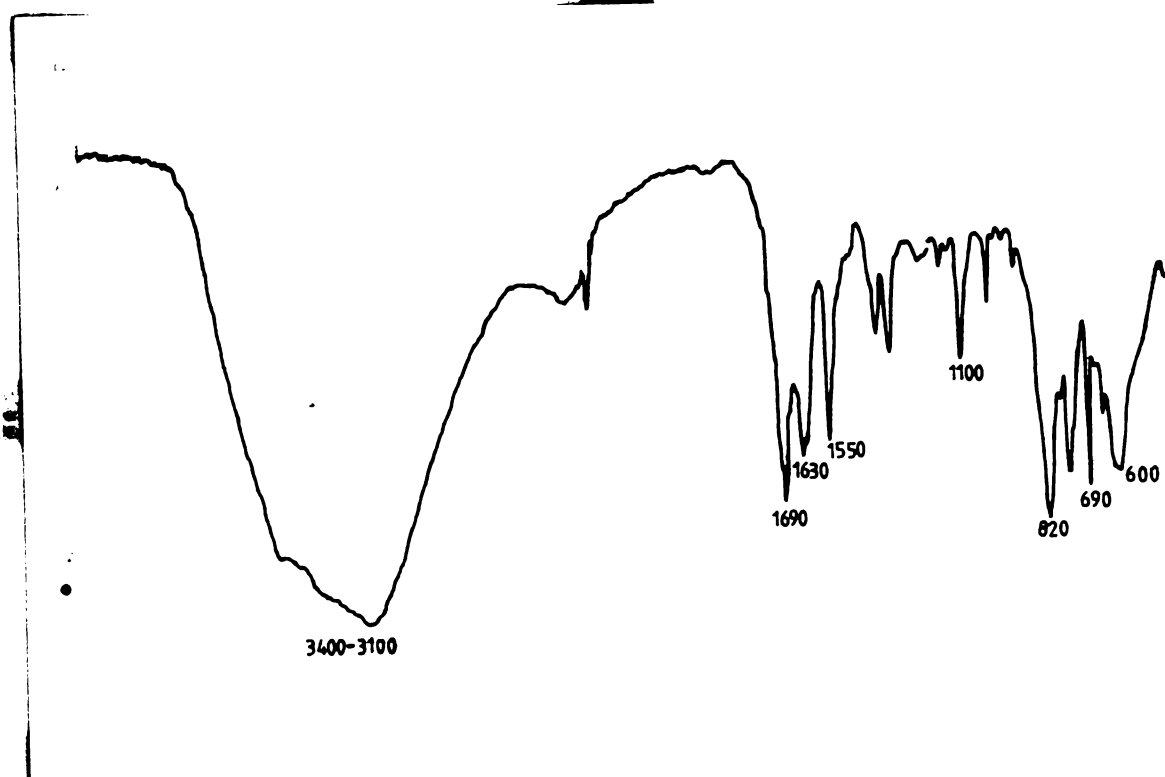
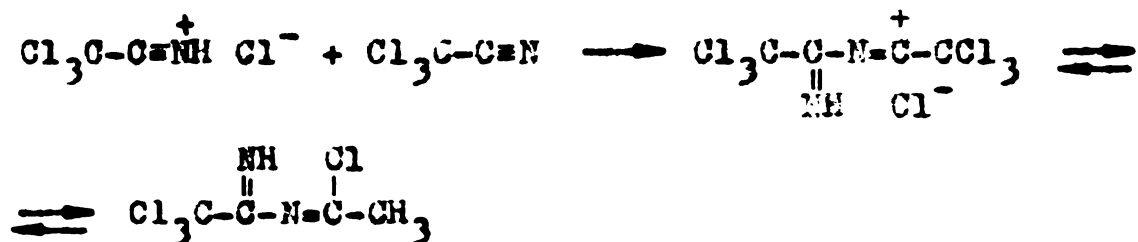


Fig. 18. Spectrul IR al intermediarului solid obținut la ciclotrimerizarea CCl_3CN

cit și la un eventual dimer, rezultat prin interacția acestui produs de adiție cu tricloracetoneitrilul însuși :



În fapt nu poate fi exclus un amestec al unor astfel de produse sau a unora similare. Instabilitatea marcată a acestor compuși nu a făcut posibilă conservarea și analiza lor mai detaliată.

5.3.2. Cotrimerizarea tricloracetoneitrilului cu acetoneitrilul

În condiții similare celor de la homociclotrimerizarea tricloracetoneitrilului s-a studiat cotrimerizarea CCl_3CN cu acetoneitrilul. În Tabelul 43 se prezintă influența naturii catalizatorului combinat asupra randamentului în 2-metil-4,6-bis(triclorometil)-

1,3,5-triazină la raport molar $\text{CCl}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{CN}$ 1,6.

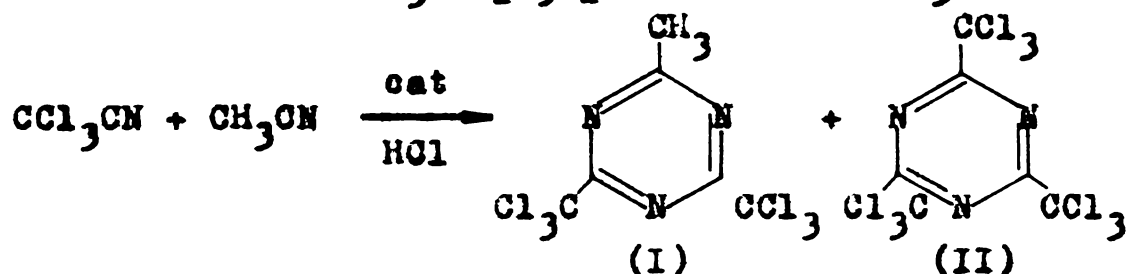
Tabelul 43. Influența catalizatorilor combinați asupra randamentului în 2-metil-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazină. Condiții : raport molar $\text{CCl}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{CN}$ 1,6 ; $2 \cdot 10^{-2}$ moli catalizator/mol CCl_3CN ; temperatură : -20°C

Catalizator combinat		Durată de reacție, ore	Randament %
Acid Lewis	HCl		
-	HCl	102	78,3
AlCl_3	HCl	14	75,1
AlBr_3	HCl	4	95,0
BF_3^{a}	HCl	5	95,0
FeCl_3	HCl	20	74,0
SnCl_4	HCl	21	70,5
ZnCl_2	HCl	18	68,3
SbCl_3	HCl	30	59,0
AlBr_3	-	100	0

a) soluție eterică 47% de $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$

Datele din tabelul 43 confirmă valoarea catalitică bună a combinației $\text{AlBr}_3\text{-HCl}$ și a $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ care micșorează durata reacției de cea 20 ori îmbunătățind sensibil randamentul în triazină. La mărirea raportului $\text{CCl}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{CN}$, în condiții catalizate de BF_3 -eterat, în amestecul de reacție poate fi identificată și 1,3,5-triazina de homotrimerizare a tricloracetă-nitrilului. În aceste condiții s-a efectuat un studiu al distribuției celor două triazine în produsul de reacție în funcție de raportul molar de cotrimerizare al celor doi nitrili. Produsul de reacție a fost analizat simultan prin cromatografie gaz-lichid și cromatografie de lichide de înaltă presiune (HPLC), determinându-se cantitativ selectivitatea procesului la diverse rapoarte molare. Tabelul 44 și figura 19 ilustrează dependența selectivității în cele două triazine de raportul molar de cotrimerizare.

Tabelul 44. Influența raportului molar $\text{CCl}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{CN}$ asupra selectivității procesului de cotrimerizare. 3 g catalizator $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ la un mol CCl_3CN .



Raport molar $\text{CCl}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{CN}$	Randament în (I) ^{a)} %	Selectivitate % ^{b)}			
		GC		HPLC	
		(I)	(II)	(I)	(II)
1,0	94,0	100,0		100,0	
1,5	94,3	100,0		100,0	
2,0		99,1	0,9	98,9	1,1
3,0		75,4	24,6	75,2	24,8
4,0		59,9	40,1	60,2	39,8
5,0		49,0	51,0	49,4	50,6

a) calculat în raport cu CCl_3CN

b) selectivitățile determinate la valori ale raportului $\text{CCl}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{CN}$ mai mari de 1,5 reprezintă media a trei experimente de cotrimerizare independente.

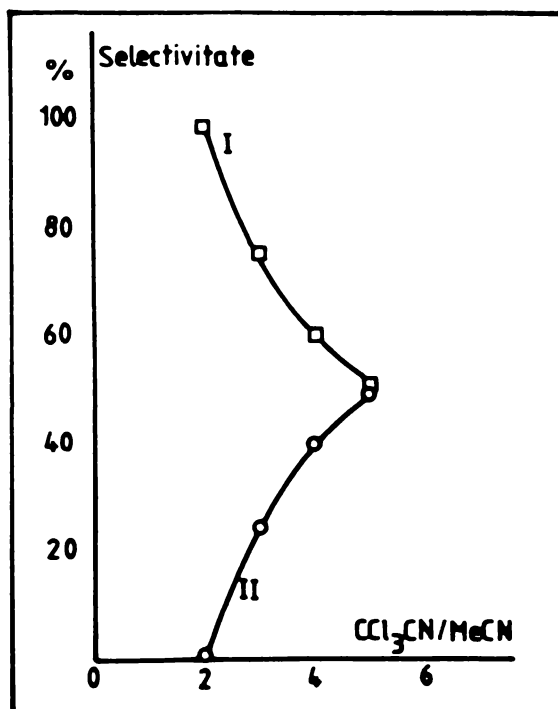
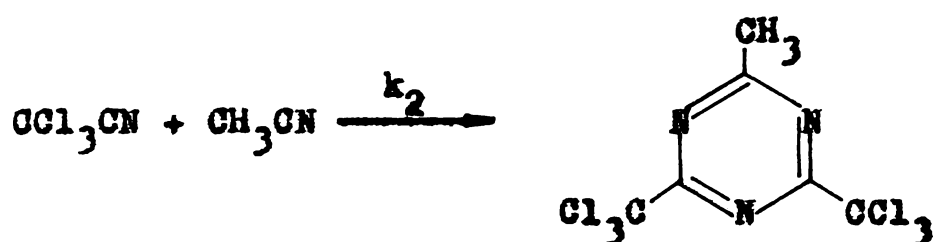
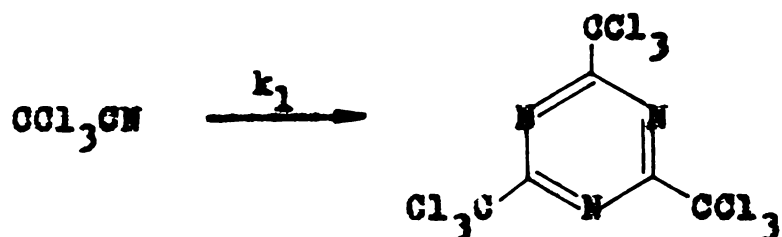


Fig. 19. Influența raportului molar $\text{CCl}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{CN}$ asupra selectivității în triazine la cotrimerizare. Date gaz-cromatografice.

Admițind că aceste valori ale selectivității reprezintă compoziția produsului final de reacție se poate încerca o interpretare cinetică prin metoda analizei compoziției finale. Dacă cele două ciclizări sînt reprezentate prin ecuațiile :



expresia vitezei de reacție pentru primul proces este :

$$v_1 = \frac{dx}{dt} = k_1(a-3x-2y)^n$$

iar pentru cel de-al doilea proces este :

$$v_2 = \frac{dy}{dt} = k_2(a-3x-2y)^n(b-y)$$

Efectuind raportul celor două viteze și admițînd același ordin de reacție, la condiții finale, $a = b = 0$, $y = y_f$ și $x = x_f$, rezultă prin integrare :

$$\ln y_f = - \frac{k_2}{k_1} x_f + C$$

Corelarea datelor gazeromatografice din tabelul 44 după modelul cinetic de mai sus a condus la ecuația (figura 20) :

$$\ln y_f = -1,7626 x_f + 0,06645 \quad (r = 0,9778)$$

determinîndu-se astfel raportul celor două constante aparente de viteză ca fiind $k_2/k_1 = 1,76$.

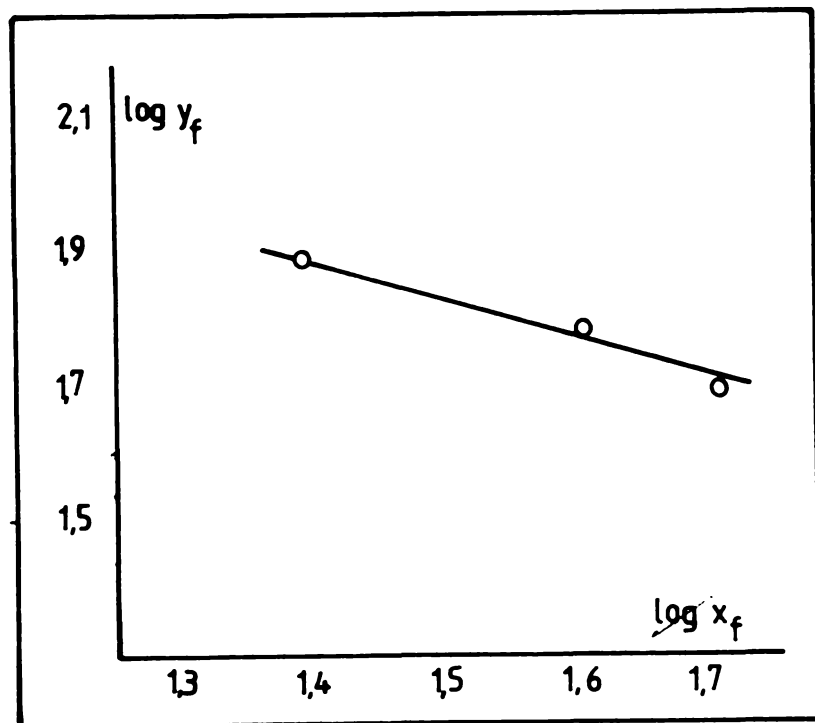


Fig.20. Dependența selectivităților în triazine (I) și (II) la cotrimerizarea OCl_3CN cu CH_3CN

5.4. Caracterizarea 2,4,6-haloalchil-1,3,5-triazinelor ca ignifuganți pentru spume poliuretanică

Introducerea polimerilor uretanici în domenii industriale foarte variate și acceptarea lor unanimă, au evidențiat utilitatea și adaptabilitatea lor în multe aplicații marcate de pericolul incendiilor. Produsele comerciale cele mai importante sînt spumele flexibile și cele rigide. Asemenea majorității polimerilor sintetici, poliuretanii sînt materiale inflamabile.

Spre deosebire de alți polimeri de condensare, modificările de compoziție necesare pentru a inhiba arderea spumelor poliuretanică sînt mai mici, probabil datorită conținutului ridicat de azot³²⁴. Metodele de reducere a inflamabilității spumelor poliuretanică sînt variate. S-au propus astfel, acoperiri rezistente, folosirea unor aditivi anorganici și modificări structurale ale poliuretanilor prin introducerea în izocianat sau polioliol a unor segmente cu rezistență mărită la ardere.

S-au imaginat metode simple de acoperire cu pelicule rezistente la foc, cum sînt azbestul sau ghipsul precum și de introducere a unor umpluturi inerte de tipul $BaSO_4$ și $CaCO_3$. Dezavantajul principal al acestor metode a fost acela că, peste o anumită concentrație, aceste umpluturi împiedică accesul speciilor acide (hidracizii halogenați) spre flacără, spumele avînd caracteristici de ardere foarte slabe^{325,326}.

Fabricarea spumelor izocianurate a reprezentat o soluție eficientă din punct de vedere economic pentru industria materialelor de construcție³²⁷. Caracterizate printr-o rezistență la ardere remarcabilă, spumele izocianurate corespund celor mai severe teste de ignifugare (indexul de oxigen și testul panoului radiant) și au proprietăți fizico-mecanice bune. Pentru utilizare în industria mobilei sau construcțiilor, spumele poliuretane trebuie să corespundă unor teste fizico-mecanice care evaluează proprietăți strîns legate de structura chimică a polimerului, cum sînt : rezistențe mari la compresiune, întindere și flexiune, rezistență la friabilitate, coeficient de transfer termic mic și rezistență mare la șocuri mecanice. Pînă în momentul de față, poliuretanii izocianurați modificați nu au întrunit toate condițiile impuse de aceste criterii.

Inhibarea arderii spumelor poliuretane poate fi realizată și prin introducerea unor aditivi organici. Deși metoda se recomandă cu precădere spumelor flexibile, fără o justificare întemeiată, există numeroase combinații organice cu efect retardant semnificativ în recepturi de spumă rigidă. Dintre cele mai importante clase amintim : fosfații organici³²⁸⁻³³⁰, fosfonații^{331,332}, fosfiții^{333,334} și halogenurile organice^{335,336}.

O cerință mai recentă, care condiționează utilizarea spumelor rigide, în particular a celor care conțin retardanți de flacără, este ca aceste materiale să nu genereze fum sau compuși gazeși toxici în procesul degradării termice³³⁷.

Tendențele moderne în cercetarea consacrată inhibării arderii, combină rezistența mărită la ardere cu alte caracteristici care pot fi imprimate spumei prin structura ignifugantului. Astfel, un retardant valoros trebuie să confere spumei o portanță mare, flexibilitate la temperaturi scăzute și diminuarea necesarului de catalizator.

5.4.1. Recepturi de spume poliuretice flexibile și rigide cu 2-haloalchil-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazine ³⁴¹

Conținutul important de clor a unor combinații (peste 60% în greutate) și stabilitatea termică însemnată a ciclului 1,3,5-triazinic ne-au determinat să investigăm comportarea la ardere a unor spume poliuretice aditivate cu 2-metil-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazină și 2,4,6-tris(triclorometil)-1,3,5-triazină, compuși care se obțin cu randamente foarte bune la ciclotrimerizare. În literatură nu există informații publicate în legătură cu utilizarea haloalchil-1,3,5-triazinelor ca retardanți de flacără pentru polimerii poliuretici.

Obiectivele studiului au fost :

- (a) elaborarea unor recepturi de spumare care să asigure compatibilitatea celor doi compuși triazinici solizi, cristalini cu restul componentelor ce participă la reacție și proprietăți fizico-mecanice bune ale polimerului
- (b) testarea comportării la ardere a spumelor poliuretice rigide și flexibile obținute cu recepturi având haloalchil-1,3,5-triazine.

5.4.1.1. Spume poliuretice flexibile cu ignifuganți 1,3,5-triazinici

S-au elaborat rețete pe bază de polioli polieter PETOL 46-23B fabricat la C.J. Râmnicu Vilcea având următoarele proprietăți : aciditate 0,1 mg KOH/g, apă 0,2% max., vâscozitate 580 cP, indice de hidroxil 46 mg KOH/g și densitate 1,01 g/cm³. Componenta isocianat a fost toluilen diisocianatul, amestecul de izomeri 2,4- (80%) și 2,6- (20%) cunoscut sub denumirea comercială TDI 80/20, iar drept catalizatori au fost încercați Desmorapid SO (Bayer), Niox Catalyst A-1 (Union Carbide), Dabco solid (Houdry) și Dabco WT (Houdry). Receptura de plecare pentru 2,4,6-tris(triclorometil)-1,3,5-triazină a fost :

Petol 46-23 B	100 părți în greutate
Apă	3,2 pg
Niox Catalyst A-1	0,1 pg

Desmorapid SO	0,3 pg
Silicon	1,0 pg
TDI (index 105)	39,2 pg

Triazina a fost solvită în polioli la cald, iar apoi amestecul poliolic a fost răcit până la temperatura recomandată pentru reacția cu componenta izocianat (25°C). La temperatura de 60°C solubilitatea triazinei în polioliul polieteric Petol 46-23B este de 13 g/100 g polioli. S-a încercat cu bune rezultate și solvirea triazinei în agentul de expandare (Freon-11), solubilitatea 2,4,6-tris(triclorometil)-1,3,5-triazinei fiind de 1 g/4 g Freon-11. Freonul-11 a fost dezasat apoi în componenta hidroxilică.

La un conținut de 1,0 părți în greutate 2,4,6-tris(triclorometil)-1,3,5-triazină, 100-105 pg Petol 46-23 B, 0,1-0,4 pg Niex A-1, 3,2 pg apă, 0,3-0,33 og Desmorapid SO, 1,0 pg Silicon și 39,2 pg TDI, spuma poliuretanică flexibilă nu întrunește minimum de condiții fizico-mecanice pentru testare. Polimerul prezintă fenomene de colaps și friabilitate avansată în timpul maturării și creșterii. Timpii de cremare s-au situat între 3 și 35 secunde iar timpii de creștere între 20 secunde și 5,5 minute.

A fost încercată și o rețetă bazată pe polioli poliesteric PAD (Solventul) - poliadipat de dietilenglicol :

PAD	100 pg
Apă	3,6 pg
N-metilmorfolină	0,2 pg
Niex Catalyst ES (Union Carbide)	0,55 pg
Silicone L 532 (Union Carbide)	1,5 pg
TDI (Bayer)	40,4 pg (index 105)
2,4,6-tris(triclorometil)-1,3,5-triazină	5, 10, 15 pg

Rețeta asigură o compatibilitate a ignifugantului cu sistemul de spumare, având următorii parametri de reticulare a polimerului (tabelul 46).

Proprietățile fizico-mecanice ale polimerului nu permit pregătirea unor eșantioane pentru testare la ardere. Comportarea reactivă a tris(triclorometil)-1,3,5-triazinei în sistemele de spumă flexibilă poate fi pusă pe seama efectului catalitic al acestui compus în reacția uretanică.

Tabelul 46. Spume poliuretane flexibile cu 2,4,6-tris(triclorometil)-1,3,5-triazină

Nr. exp.	Ignifugant P.G.	N-metil-morfolină P.G.	Niaz ES P.G.	L 532 P.G.	$t_{cm}^a)$ sec	$t_{cr}^a)$ sec	Timp final de reticulare (h)
1	-	0,20	0,55	1,5	22	100	0,5
2	5	0,20	0,55	1,5	20	120	colaps
3	5	0,25	0,60	1,5	25	150	2,0
4	5	0,20	0,60	2,0	20	105	3,0
5	10	0,20	0,60	2,0	20	115	colaps
6	10	0,20	0,60	2,5	15	115	3,0
7	15	0,20	0,60	2,5	22	115	3,0
8	15	0,20	0,60	3,0	24	118	colaps

a) t_{cm} - timp de cremare ; t_{cr} - timp de creștere

2-Metil-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazina are un conținut de clor de 64,6% și prin urmare, prezintă un interes similar triazinei simetric substituite cu grupe triclorometilice din punct de vedere al comportării la ardere a sistemelor poliuretane care o conțin. Modalitatea de formulare a recepturilor a fost similară cu cea experimentată în cazul 2,4,6-tris(triclorometil)-1,3,5-triazinei, exceptând catalizatorul aminic care a fost un amestec de trietilendiamină și săruri organice de staniu (Dabco WT). Drept compus siliconic s-a folosit Silicone LK 221, recomandat cu precădere pentru spume poliuretane semi-rigide. S-au obținut spume flexibile cu următoarea receptură și caracteristici de spumare (tabelul 46).

Tabelul 46. Spume poliuretane flexibile cu 2-metil-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazină

Rețeta	MeBTMT ^{a)} P.G.	Petel 46-23 B, PG	SO ^{b)} PG	Apă PG	LK 221 PG	Dabco WT, PG	$t_{cm}^c)$ sec	$t_{cr}^d)$ sec
1	2,0	100	0,3	3,2	1,0	0,4	45	288
2	3,0	100	0,3	3,2	1,0	0,4	23	249
3	4,0	100	0,3	3,2	1,0	0,4	48	256
4	5,0	100	0,3	3,2	1,0	0,4	43	263

a) 2-metil-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazină ; b) Desmorapid SO
c) timp de cremare ; d) timp de creștere

Caracteristicile fizico-mecanice ale eşantioanelor de spumă flexibilă realizată cu reţetele din tabelul 47 sînt prezentate în tabelul 4 .

Tabelul 47. Caracteristici fizico-mecanice ale spumelor PU flexibile cu 2-metil-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazină

Conţinut de KeBTCMT, pg	Densitate, g/cm ³	Portanţă, daN/cm ²	Fluaj, %
-	45,7	4,69	24,6
4,0	46,3	5,36	24,0
5,0	43,0	3,91	31,4

Structura spumei este satisfăcătoare cu toate că se pot remarca neomogenizări zonale în secţiune. S-au supus testului de ardere eşantioane din spume poliuretanelor flexibile conţinînd maximum 20 părţi în greutate 2-metil-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazină.

Pentru testarea comportării la ardere a spumelor poliuretanelor cu ignifuganţi triazinici s-a adoptat procedura standardizată a testului american ASTM D 1692-68, cel mai reprezentativ pentru materialele plastice celulare. Testul constă în măsurarea vitezei de ardere şi a lungimii de ardere a unei probe cu dimensiunile 152 x 50 x 12,5 mm aşezată orizontal pe o plasă de sîrmă standardizată. La una dintre extremităţi se aplică o flăcără cu lăţimea de 50 mm, timp de 60 secunde. Dacă frontul flăcării atinge marcajul de 127 mm de la extremitatea la care s-a aplicat sursa de combustie, proba se consideră că "arde" conform acestui test, în caz contrar, este clasificată ca "autostingătoare". Testul exprimă sensibilitatea la aprindere a materialelor celulare dispuse orizontal, la contactul cu surse de aprindere de intensitate mică.

Rezultatele testului ASTM D 1692-68 pentru spumele PU flexibile cu 2-metil-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazină sînt prezentate în Tabelul 48.

Rezultatele testului confirmă acţiunea retardantă a compusului triazinic aditivat. Viteza de ardere în cazul probei cu 10 pg ignifugat scade cu cea 56% faţă de spuma neignifugată. Deşi probele nu se clasifică "autostingătoare" prin acest test, este remarcabil faptul că ele ard cu formarea unei pelicule

carbonizate la suprafața polimerului. După îndepărtarea acestei pelicule se constată că structura interioară este neafectată de combustie.

Concentrația optimă de ignifugant în rețetă este de 10 pg ceea ce reprezintă 4,2% clor în spumă.

Tabelul 48. Parametrii de ardere^{a)} ai spumelor PU flexibile cu 2-metil-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazină

Proba	TimP de ardere (timP de ardere completă a probei) secunde	Lungime arsă mm	Viteză de ardere cm/min	Clasificare ASTM D 1692-68
Neignifugată	75(110)	127(total)	10,16	Arde
7 pg ignifugant	90(190)	127(total)	8,46	Arde
8 pg ignifugant	125(240)	127(total)	6,09	Arde
10 pg ignifugant	170(250)	127(total)	4,48	Arde
20 pg ignifugant	175(295)	127(total)	5,35	Arde

^{a)} valori medii pentru 10 eșantioane supuse testării

5.4.1.2. Spume poliuretanicе rigide cu ignifuganți 1,3,5-triazinici

Au fost efectuate o serie de experimente pentru testarea comportării la ardere a spumelor poliuretanicе rigide avînd în rețetură 2,4,6-tris(triclorometil)-1,3,5-triazină și poliol poliesteric indigen (PADT Solventul) comparativ cu aceeași formulare dar editivată cu un ignifugant de import Phosgard C-22-R (Monsanto) un polifosfat clorurat cu 27% clor și 15% fosfor, clasificat de literatura de specialitate printre cei mai activi retardanți de flacără destinat spumelor poliuretanicе. Rețeta aplicată a fost :

PADT (Solventul)	100 pg
Dabco 33 LV (Houdry)	0,75 pg
Dimetilaminoetanol	0,5 pg
Siltsone L 532 (Union Carbide)...	4,5 pg
Freon 11	30,0 pg
2,4,6-tris(triclorometil)- 1,3,5-triazină	0 15 20 25 pg

Phosgard C-22-R - - - - 20 pg
 Voranate M 270 (Dow Chemical) .. 155 pg

Densitatea eșantioanelor astfel obținute a fost cuprinsă între 63 și 87 kg/m³. Rezultatele testului ASTM D 1692-68 pentru spumele rigide cu 2,4,6-tris(triclorometil)-1,3,5-triazină sînt prezentate în tabelul 49.

Tabelul 49. Parametrii de ardere^{a)} ai spumelor PU rigide cu 2,4,6-tris(triclorometil)-1,3,5-triazină

Proba	Cl	P	Viteza de propagare a frontului flăcării em/min	Lungime medie de ardere, mm	Clasificare ASTM D 1692-68
Neignifugată	-	-	6,44	127 ^{b)}	Arde
15 pg triazăină	4,01	-	3,76	48,4	AS _{4,84/77,1} ^{c)}
20 pg triazăină	5,26	-	3,866	35,7	AS _{3,57/55,4}
25 pg triazăină	6,46	-	4,07	42,4	AS _{4,24/62,55}
20 pg Phosgard C-22-R	1,93	1,0	1,78	18,4	AS _{1,8/62}

- a) valori medii pentru 10 eșantioane supuse testării ;
- b) 6 probe din zece au atins marcajul și în conformitate cu prevederile testului spuma arde ;
- c) "autostingătoare" în 77,1 secunde la o lungime arsă de 4,84 cm

S-a efectuat o serie de experimente pentru elaborarea unor rețete de spume rigide compatibile cu 2-metil-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazine, pe bază de polioli poliesteric PADT fabricat de C.P. Solventul Timișoara. Rețeta optimizată pentru aceste spumări este :

PADT 100 pg
 Silicone LK 221 2 pg
 Dabco 33 LV 0,75 pg
 Dimetilaminoetanol 0,5 pg
 Freon-12 30,0 pg
 Voranate M 270 155,0 pg
 Ignifugant 2-metil-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazină 0-25 pg

În aceste condiții, eșantioanele cu 25 pg ignifugant triaziinic (5,7% elor în spumă) se clasifică "autostingătoare" prin testul ASTM D 1692-68 cu o viteză medie de ardere de 3,6 cm/min și o lun-

gime totală de ardere de 46 m, spre deosebire de proba neignifugată care arde complet în 200 secunde (viteză de ardere 6,65 cm/min). Aspectul combustiei este caracterizat prin propagarea frontului flăcării în zonele laterale ale eşantioanelor ignifugate și depunerea unei pelicule carbonizate superficiale. Structura internă celulară nu este practic afectată.

S-a elaborat, de asemenea, o formulare bazată pe o componentă poliolică de import în care cei doi ignifuganți triazinici au fost comparați cu un ignifugant aditiv specific pentru spumele poliuretanică, Berkflame T 23 P (tris(2,3-dibrometil)fosfat). În Tabelul 50 se prezintă sintetic această rețetă și rezultatele testului ASTM D 1692-68.

Tabelul 50. Spume poliuretanică rigide cu ignifuganți triazinici și polioli Voranel NC 1951-2

Probe nr. Componente	1	2	3	4
		părți în greutate		
Voranel NC 1951-2	141	141	141	141
Silicon L 540	2	2	2	2
Dabco 80/20	2,5	2,5	2,5	2,5
Freon-11	25	25	25	25
MeBTCMT	-	15	-	-
TTCMT	-	-	-	15
Berkflame T 23 P	-	-	15	-
Voranate M-270	142	142	142	142
Densitate, kg/m ³	51,6	58,7	27,4	45,5
Timp de ardere, sec				
- până la 127 mm	70	92	-	-
- până la autostingere	-	-	117	105
Lungime de ardere, cm	15,2	15,2	8,2	4,7
Viteză de ardere, cm/min	7,79	6,20	4,2	2,68
Clasificare	Arde	Arde	AS	AS

Rezultatele testării la ardere a polimerilor uretanici rigizi conținând haloschil-1,3,5-triazine confirmă caracterul ignifugant al compuşilor testați. Parametrii de ardere se situează la valori comparabile cu produsele importate. Timpul de autostingere este foarte asemănător iar viteza de propagare a frontului flăcării este de 2-4 cm/min corespunzând celor mai buni ignifuganți menționați în literatură 324.

Analiza structurii finale a spumei atestă o compatibilitate celulară excelentă, fără diminuarea caracteristicilor fizico-mecanice. Probele nu prezintă contracție după ardere fiind caracterizate prin carbonizare superficială. Testul ASTM D 1692-68 devine astfel o măsură a vitezei de propagare a frontului flăcării la suprafața polimerului.

5.4.2. Mecanismul de inhibare a arderii prin aditivare cu haloalchil-1,3,5-triazine

Deși studiul inhibării arderii spumelor poliuretane cu combinații triazinice nu a avut ca obiect mecanismele de retardanță, se poate aprecia că acești compuși produc o reticulare avansată a polimerului la suprafață, cel puțin în momentul arderii. Sub influența căldurii se formează o masă carbonizată care izolează polimerul din straturile inferioare de căldură din zona flăcării, prevenind piroliza ulterioară. În felul acesta se întrerupe accesul combustibilului necesar ciclului de combustie. Compușii triazinici clorurați acționează astfel, la început, prin inhibarea proceselor din faza solidă. La temperaturi ridicate pot avea loc substituții nucleofile ale grupelor triclorometil prin atomii de azot ai uretanului cu formarea unor polimeri tridimensionali reticulați.

Dată fiind structura chimică a acestor combinații, trebuie să admitem că ele acționează, probabil, și în fază gazoasă. Mai concret, aceste combinații pot genera în timpul pirolizei radicali liberi volatili, de tipul $\cdot\text{CCl}_3$ care au o capacitate remarcabilă de inhibare a reacțiilor radicalice din flăcără. Ei difuzează în zona flăcării și întrerup procesele radicalice. Astfel, pentru menținerea flăcării sînt necesare energii mari, care, nefiind disponibile, provoacă întreruperea lanțului radicalic.

Una dintre cele mai recente opinii³³⁸ privind mecanismul de acțiune al compușilor halogenați este aceea, că halogenii acționează în prima fază și prin reducerea căldurii de ardere a gazelor eliberate de polimer. Se admite astfel, că rolul halogenilor este în primul rînd, de a mări masa totală a compușilor

care trec în fază gazoasă, în unitatea de timp, fără o creștere corespunzătoare a fluxului termic de la flacără la faza solidă. Reducerea căldurii de ardere prin adăugarea halogenilor este un fenomen sensibil atunci când nu se aplică o sursă de căldură suplimentară din exterior. Dacă viteza de vaporizare a polimerului nu este ridicată, halogenii controlează satisfăcător inflamabilitatea acestuia.

Concentrația de clor necesară pentru inhibarea arderii poliuretanelor se admite a fi de 13% ³²⁴. După cum se poate observa, necesarul de clor în spumele rigide produse cu combinații triazinice este cu mult mai mic (4-7%). Din acest punct de vedere, conținutul de halogen al spumei se apropie de cel realizat cu compuși retardanți extrem de activi, cum sînt 1,2-dibrometanul (3,9%) sau 1,2,3,4-tetrabrombutanul (3,1%) ³³⁹.

Explicația acestei eficacități o constituie, probabil, efectul sinergetic de reticulare al ciclului triazinic, adică de formare a unei pelicule carbonizate rezultată la ardere și cel de inhibare a proceselor radicalice prin radicalii triclorometil, eventual, chiar modificarea temperaturii de ardere prin trecerea în fază gazoasă a compușilor clorurați.

**6. STUDII PRIVIND SINTEZA BIS(TRICLORMETIL)CARBONATULUI
PRIN CLORURAREA FOTOCHEMICA A DIMETILCARBONATULUI ^{342, 343}**

Bis(triclorometil)carbonatul sau hexaclordimetilcarbonatul, denumit uneori și "trifosgen" poate fi obținut prin clorurarea exhaustivă a dimetilcarbonatului în condiții fotochimice (capitolul 3.2.2).

Literatura nu conține date cantitative privind conversia și condițiile acestei reacții, astfel încât studiul preparativ a avut următoarele obiective :

a) identificarea și analiza intermediarilor și produșilor de reacție pentru urmărirea variației compoziției amestecului de reacție ;

b) determinarea parametrilor optimi ai procesului de clorurare fotochimică a dimetilcarbonatului în prezența unor inițiatori.

6.1. Condiții de reacție

Clorurarea dimetilcarbonatului a fost realizată într-o instalație din cuarț, termestată, sub radiația unei surse UV de 100 W cu filament de wolfram, la temperaturi cuprinse între 20 și 60°C și cu debite de clor de 7-30 l/oră. Experimentele au fost efectuate în prezența unor promotori de halogenare cum sînt peroxidul de benzoil și azoizobutironitrilul la concentrații de $1-5 \cdot 10^{-3}$ moli/moli dimetilcarbonat. La depășirea densității de $1,68 \text{ g/cm}^3$ a amestecului de reacție, reacția a fost întreruptă pentru a permite cristalizarea la temperatura ambiantă a bis(triclorometil)carbonatului, singurul carbonat de metil clorurat solid. Faza lichidă, separată la filtrarea produsului de reacție care conține produși de clorurare parțială avansată a dimetilcarbonatului se reintroduce la clorurare în amestec cu o nouă șarjă de dimetilcarbonat. Produsul cristalin separat se purifică prin recristalizare din eter. În mod uzual, este suficientă o spălare la rece cu eter pentru atingerea unor purități remarcabile (peste 99%).

6.2. Identificarea și analiza intermediarilor și a produsilor de reacție

Bis(triclorometil)carbonatul obținut prin fotoclorurarea dimetilcarbonatului este un produs cristalin (p.t. 76-78°C) cu miros sufocant și prezintă caracteristicile fizice și spectrale ilustrate de tabelul 51 și spectrul IR din figura 21.

Tabelul 51. Principalele proprietăți fizice și spectroscopice ale bis(triclorometil)carbonatului preparat prin fotoclorurarea dimetilcarbonatului

Caracteristica	Produs cristalin de sinteză		Literatură ^{242,248}
Punct de topire, °C	76-78		78
Aspect	cristalin, incolor		cristalin, incolor
Solubilitate la 25°C, g/100 ml	7/acetat de bu 7,3/cloroform 7,6/clorbenzen		eter, eter de petrol, benzen, CCl ₄ , clorbenzen, o-di-clorbenzen, dioxan
Analiza elementară	calc.	găsit	
	C%	12,14	12,12
	H%	0,00	0,08
	N%	0,00	0,09
Cl%	71,68	71,59	
Spectrul IR (cm ⁻¹)			
$\nu_{C=O}^{as}$	1830	1832	
ν_{C-OC}^s	1200	1178	
	944	967	
$\nu_{CCl_3}^{as}$	816	945	
$\nu_{CCl_3}^s$	676		

Faza lichidă obținută după separarea produsului cristalin este constituită din carbonați de metil parțial clorurați, așa cum rezultă din interpretarea spectrului de rezonanță magnetică protonică (figura 22) și a spectrului de infraroșu (figura 23).

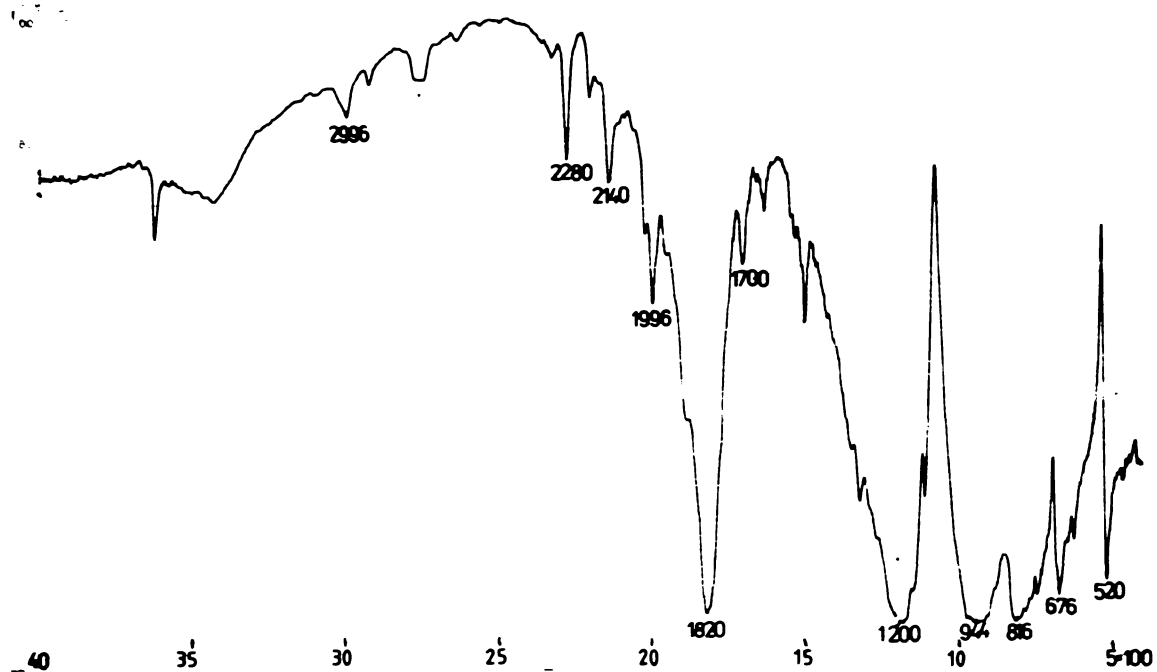


Fig.21. Spectrul IR al bis(triclorometil)carbonatului preparat prin fotoclorurarea dimetilcarbonatului.

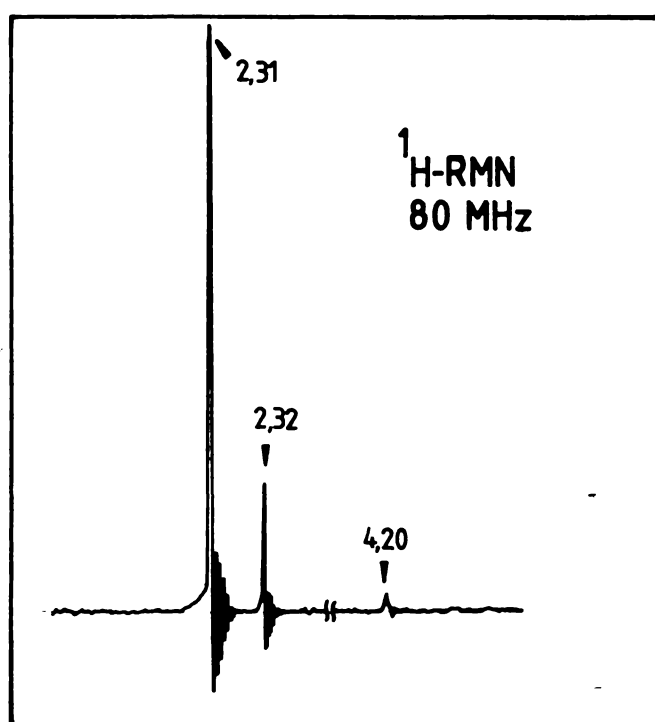


Fig.22. Spectrul de ^1H -RMN al produsului lichid separat la clorurarea dimetilcarbonatului.

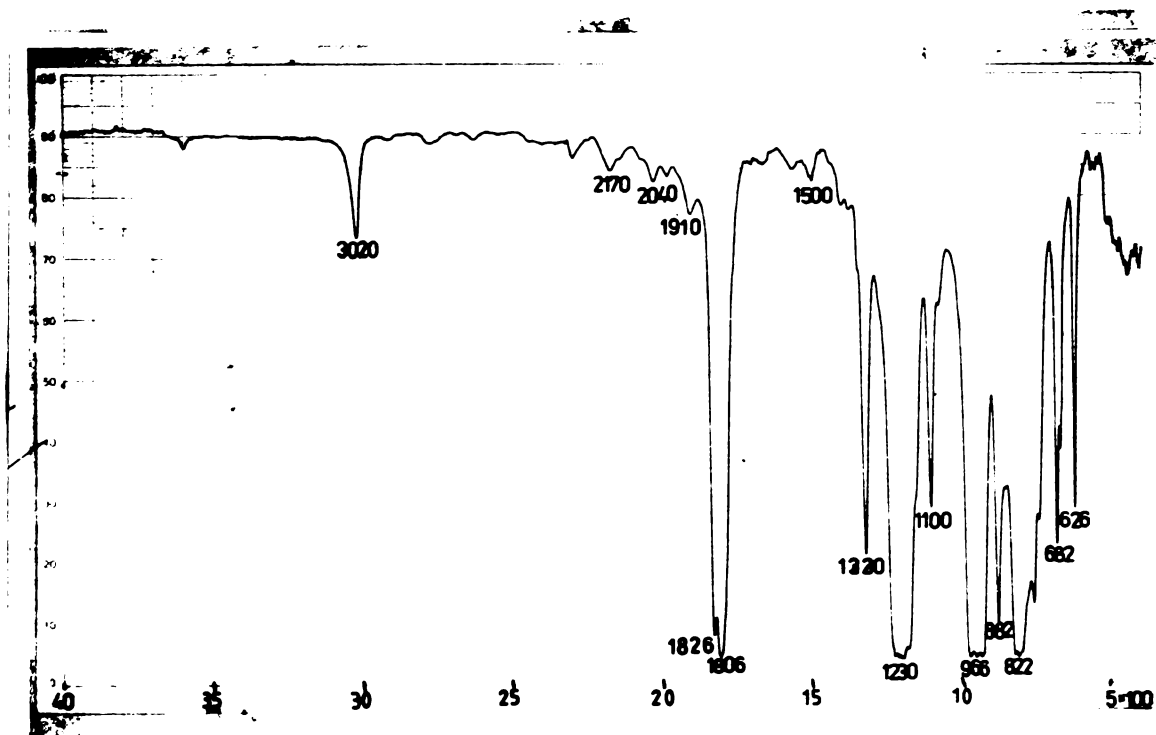


Fig. 23. Spectrul de IR (film lichid) al produsului lichid separat la clorurarea dimetilcarbonatului.

Spectrul $^1\text{H-NMR}$ al acestei faze lichide evidențiază prezența unor protoni nesubstituiți cu valori ale deplasării chimice situate la 2,31 ppm (τ), 2,32 și 4,20 ppm (τ), ceea ce demonstrează, așa cum se va vedea mai departe un grad avansat de clorurare a dimetilcarbonatului. Spectrul de infraroșu are benzi de absorbție la 3020 (ν_{CH}), 1826, 1806 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1330 (δ_{CH}), 1200, 1100, 966 ($\nu_{\text{C-O}}$), 882, 822, 682 și 626 ($\nu_{\text{C-Cl}}$), caracteristice unui amestec de dimetilcarbonați parțial clorurați.

Substituția radicalică a protonilor echivalenți din punct de vedere chimic din dimetilcarbonat poate fi urmărită prin rezonanță magnetică protonică, având în vedere apariția unor protoni neechivalenți în structura unor produși de clorurare inferioară, simetrici și nesimetrici. În tabelul 52 se prezintă tipurile de protoni identificați în spectrul $^1\text{H-NMR}$ și valoarea deplasărilor chimice corespunzătoare.

Analiza cantitativă a speciilor prezente în amestecul clorurat a fost efectuată folosind ca standard intern 1,1,2,2-tetraclorețanul ($M = 168$) reactiv p.a. purificat prin distilare pe coloană, cu puritatea verificată prin cromatografie gaz-lichid, al cărui semnal de rezonanță apare la τ 3,94 ppm și nu se suprapune peste semnalele probei.

Tabelul 52. Deplasări chimice ale protonilor din carbonați de metil parțial clorurați

Nr. comp.	Compusul	Tip de proton	Deplasarea chimică (τ), ppm
1.	$\text{CH}_3\text{O}-\text{CO}-\text{OCH}_3$	1- CH_3	6,23
2.	$\text{CH}_3\text{O}-\text{CO}-\text{OCH}_2\text{Cl}$	2- CH_3 2- CH_2	6,11 4,29
3.	$\text{ClCH}_2\text{O}-\text{CO}-\text{OCH}_2\text{Cl}$	3- CH_2	4,23
4.	$\text{CH}_3\text{O}-\text{CO}-\text{OCHCl}_2$	4- CH_3 4- CH	6,06 2,35
5.	$\text{ClCH}_2-\text{CO}-\text{OCHCl}_2$	5- CH_2 5- CH	4,22 2,34
6.	$\text{CH}_3\text{O}-\text{CO}-\text{OCCl}_3$	6- CH_3	6,06
7.	$\text{Cl}_2\text{CH}-\text{CO}-\text{OCHCl}_2$	7- CH	2,32
8.	$\text{Cl}_3\text{CO}-\text{CO}-\text{OCH}_2\text{Cl}$	8- CH_2	4,20
9.	$\text{Cl}_3\text{CO}-\text{CO}-\text{OCHCl}_2$	9- CH	2,31

Conținutul în diversele componente (în moli/kg) calculat cu ajutorul integralei semnalului de la o anumită deplasare chimică este :

$$C_{i,\tau} = \frac{I_{ij}}{I_s \cdot n_{ij}} \cdot \frac{2 \cdot m_s}{168 \cdot m_p}$$

unde I_{ij} și I_s reprezintă integralele în mm a protonilor din tipul j al speciei moleculare i și respectiv din standard, m_s și m_p reprezintă masa standardului și a produsului în probă, iar n_{ij} numărul protonilor de tip j a speciei moleculare i .

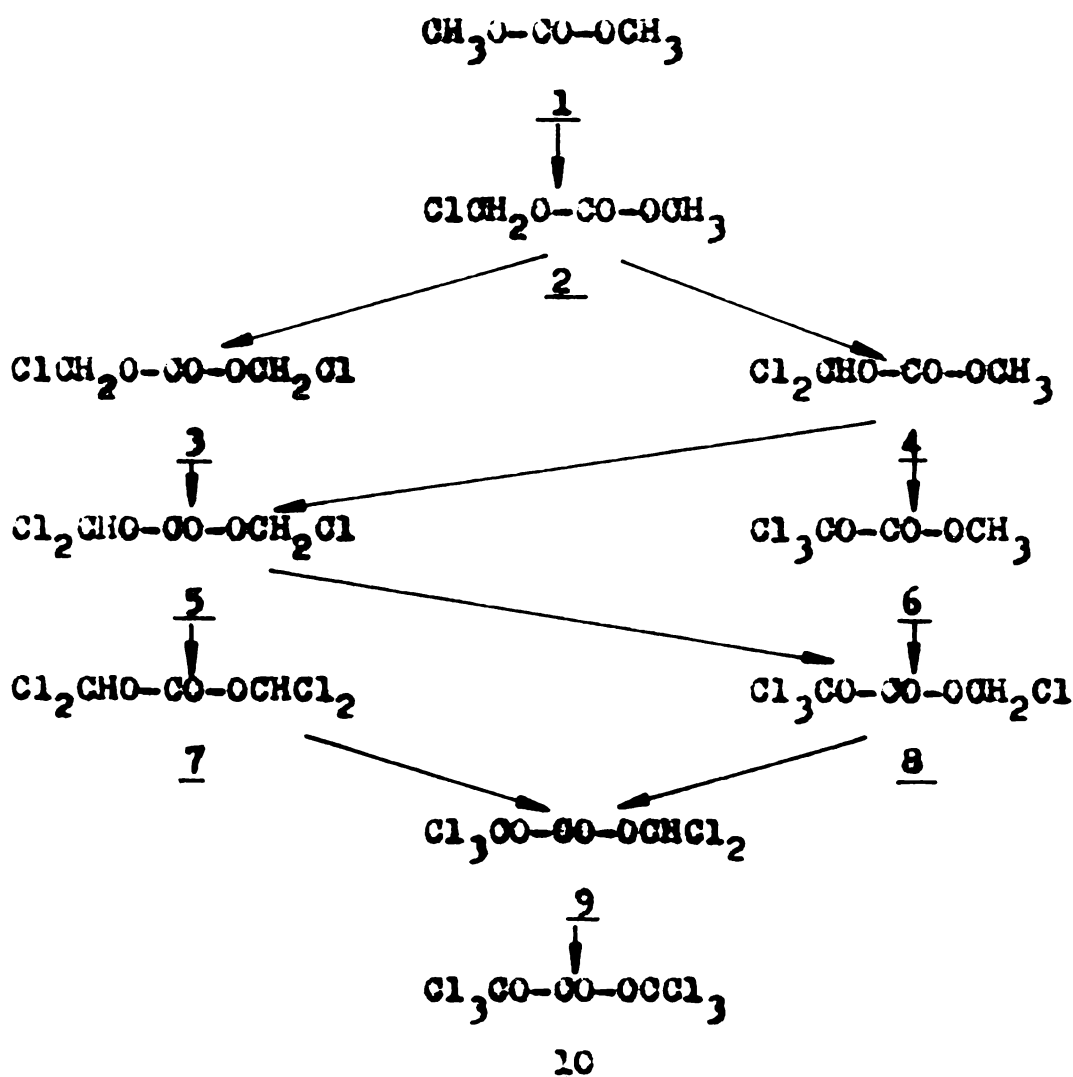
După cum se vede din tabelul 52, semnalele nu sînt complet distincte. În aceste condiții trebuie să se apeleze la un sistem de ecuații pentru calculul concentrațiilor componentelor individuale. Notînd cu $x_1 \dots x_9$ concentrațiile componentelor în conformitate cu numerotarea din tabelul 52 se obține :

$$\begin{array}{ll}
 (1) \quad x_1 = C_{6,23} & x_4 + x_6 = C_{6,06} \quad (4) \\
 (2) \quad x_2 = C_{6,11} & x_4 + x_5 = C_{2,35-2,34} \quad (5) \\
 (3) \quad 2x_3 + x_5 + x_8 = C_{4,23-4,20} & 2x_7 + x_9 = C_{2,32-2,31} \quad (6) \\
 & x_5 + x_8 = C_{4,23-4,20} \quad (7)
 \end{array}$$

Fiind un sistem cu 7 ecuații și 9 necunoscute nu este rezolvabil decât dacă facem anumite simplificări. Astfel, se poate considera să $x_8 = 0$ la începutul reacției când apare x_3 și x_5 . Intrucât x_4 apare în concentrații foarte mici, iar x_6 se produce din el, x_6 se poate neglija în ecuația (4). La un timp sub 36 ore se poate neglija x_9 , iar la un timp peste 50 ore x_7 .

Având în vedere cele de mai sus rezultă concentrațiile componentelor din tabelul 53 și figura 24.

Considerând evoluția concentrațiilor din figura 24, precum și posibilitățile teoretice de reacție se poate propune următoarea schemă de clorurare :



Dacă consultăm datele din figura 24 rezultă clar că 2 se formează direct din 1, iar 3 și 4 din 2. Dacă rapor-

Tabelul 51. Variația concentrațiilor unor specii elorurate în timpul reacției de elorurare a dimetilcarbonatului la 55°C în prezența azoisobutironitrilului ($1,58 \cdot 10^{-3} M$)

Nr. probă	t, ore	C o m p o n e n t ă						
		[1] b)	[2] b)	[3] b)	[4] b)	[5] b)	[6] b)	[7] b)
1	0,5	9,16	0,78					
2	1,0	7,08	0,85					
3	1,5	8,21	1,79					
4	2,0	6,75	2,03					
5	2,5	6,65	2,45					
6	2,75	7,10	2,64					
7	3,0	6,33	2,68					
8	3,5	6,21	3,30	0,25				
9	4,0	6,06	3,09	0,33				
10	5,0	5,31	3,54	0,41				
11	6,0	4,88	3,68	0,32				
12	7,0	4,20	4,09	0,48				
13	9,0	2,10	4,77	0,84				
14	10,0	1,68	4,94	1,10				
15	11,0	1,27	4,94	1,37				
16	12,0	0,80	4,96	1,64				
17	14,0	0,55	4,24	2,09	0,38			
18	17,0	0,27	3,28	2,46	0,52			
19	20,0	0,07	2,15	3,33	0,43			
20	23,0		1,57	3,85 ^{c)}	0,49	0,42		0,37
21	26,0		0,85	3,62 ^{c)}	0,34	0,53		0,42
22	30,0		0,66	3,05 ^{c)}	0,30	0,64		0,80
23	33,0		0,04	1,62 ^{c)}	0,04	1,33		1,58
24	36,0			0,51 ^{c)}		2,53	0,39	d)
25	40,0					3,94	0,42	
26	43,0					4,25	0,39	
27	46,0					3,35	0,15	
28	49,0					2,49	0,05	[9] b)
29	52,0					1,78		2,20
30	54,0					0,70		1,60

a) durată de reacție ; b) concentrația în mol/kg amestec pentru componente conform numerotării din tabelul 52 ; c) s-au calculat din integralele protonului 3-CH₂Cl scăzându-se concentrația [5] calculată cu integrala protonului 5-CH ; d) determinarea în continuare nu a fost posibilă datorită suprapunerii semnalului cu semnalul protonului 9-CH.

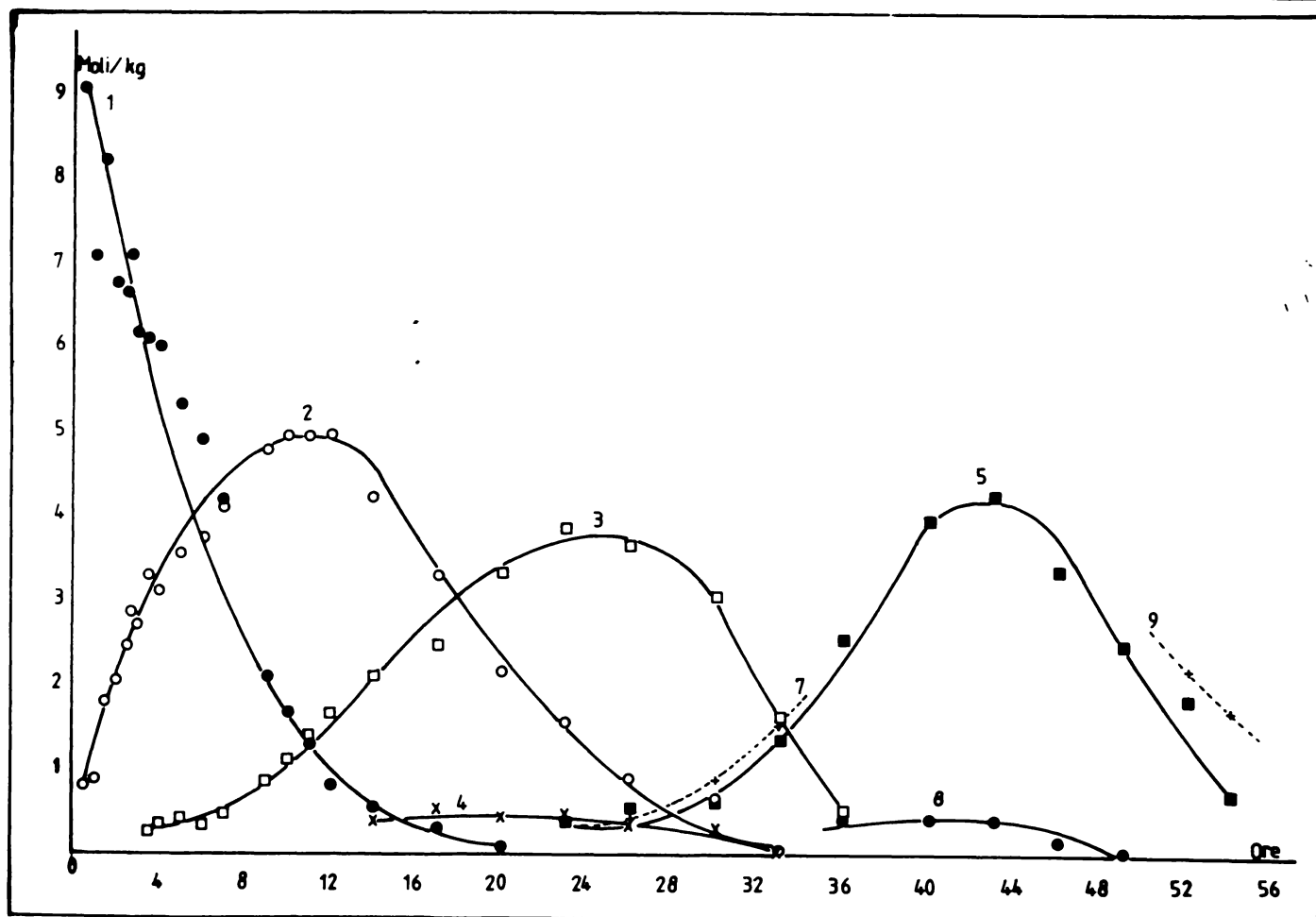


Fig.24. Variația concentrațiilor unor specii clorurate în timpul reacției de clorurare a dimetilcarbonatului la 55°C în prezența azobutironitrilului ($1,58 \cdot 10^{-3}$ M).

tăm concentrația [3] și [4] la valoarea maximă a componentelor după cea 20 ore vom obține o valoare de 7, aproximativ proporțională cu reactivitatea relativă a grupelor OCH_3 și $O-CH_2Cl$. Ținând seama și de factorul statistic, rezultă că un hidrogen în grupele OCH_3 este de cea 4,7 ori mai reactiv decât unul din OCH_2Cl .

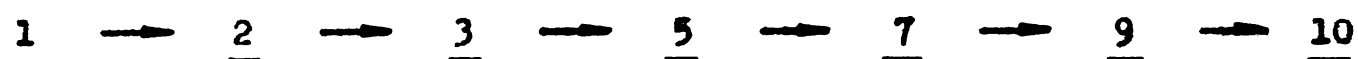
Componenta 7 poate rezulta numai din 5 deși apare aproape simultan cu aceasta. Componenta 8 rezultă și ea din 5 întrucât concentrația componentei 6 poate fi neglijată.

Dați considerăm raportul concentrațiilor componentelor 7 și 8 la 34 ore, singurul domeniu în care dispunem de astfel de date, putem aprecia că gruparea OCH_2Cl este mai reactivă decât $OCHCl_2$ de cea 10 ori. Ținând seama de factorul statistic rezultă

că hidrogenul din OCH_2Cl este de cea 5 ori mai reactiv decât cel din OCHCl_2 .

În concluzia acestor observații se poate aprecia că pe măsura introducerii atomilor de clor, reactivitatea atomilor de hidrogen scade de 4-5 ori, deci considerabil.

Este evident că în aceste condiții succesiunea principală de produse va fi :



Este de așteptat ca la începutul procesului viteza de absorbție a clorului să fie mult mai mare față de finalul său. La sfârșitul procesului debitul de clor trebuie redus pentru a preveni pierderile.

Este avantajos ca procesul să nu fie condus până la conversia integrală ci doar până la atingerea unui randament convenabil în bis(triclorometil)carbonat, urmînd ca produșii de clorurare parțială să fie recirculați. În acest fel se scurtează durata de clorurare, avînd în vedere scăderea foarte importantă a vitezei de reacție spre sfârșitul clorurării.

6.3. Influența diferiților factori asupra randamentului reacției de fotoclorurare a dimetilcarbonatului

S-a efectuat un studiu de optimizare a parametrilor care guvernează procesul de fotoclorurare în vederea obținerii unor randamente bune în bis(triclorometil)carbonat. Încercări preliminare au arătat că prezența unor promotori pentru reacția radicalică și debitul de agent de clorurare au o influență importantă asupra conversiei dimetilcarbonatului. De asemenea, după cum era de așteptat, în aceste condiții, temperatura constituie un factor ce trebuie corelat cu eficacitatea promotorului utilizat.

Rezultatele experimentale cele mai semnificative sînt ilustrate în tabelul 54.

Datele prezentate în tabelul 54 arată că randamentele cele mai bune se obțin la o temperatură de $55-60^\circ\text{C}$ la care are loc descompunerea promotorului în radicali și durata de reacție de 50-70 ore.

Depășirea unor randamente de 80% în bis(triclorometil)carbonat este posibilă numai într-un proces continuu care pre-

Tabelul 54. Condiții și randamente de reacție la fotoclorurarea dimetilcarbonatului

Nr. exp.	DIC ^{a)} moli	Clor, to- tal, moli e)	Promotor 10 ³ .moli/ moli DIC	Durată reacție, ore	Tempe- ratură, °C	Randament în bis- triclormetil)car- bonat, % b)
1	0,30	3,30	-	30	20	51,10
2	0,87	10,20	1,31 ^{c)}	45	50	54,60
3	4,70	65,00	1,93 ^{d)}	90	60	46,30
4	4,70	65,00	5,48 ^{e)}	56	60	79,00
5	4,16	59,00	4,3 ^{d)} + 0,8 ^{e)}	70	60	70,00
6	3,80	67,40	1,58 ^{c)}	79	55	71,38
7	3,80	92,60	4,52 ^{c)}	77	55	66,84
8	3,80	55,07	-	35	55	49,71
9	3,80	48,77	0,23 ^{c)}	37	55	56,37
10	3,80	56,44	1,58 ^{e)}	35	55	64,8

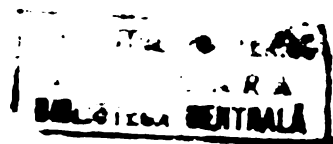
a) dimetilcarbonat ; b) calculat față de dimetilcarbonat introdus în fotoclorurator ; c) azoisobutironitril (AIBN) ; d) peroxid de benzoil (PB) ; e) debitele au fost variate pe durata sintezei.

supune recircularea clorului nereacționat și a fazei lichide conținând produși de clorurare avansată a dimetilcarbonatului. La o clorurare peste 80% într-o singură etapă devine posibilă cristalizarea în reactor și blocarea acestuia, iar timpul de reacție crește extrem de mult.

Urmărirea creșterii în greutate a produsului clorurat este un mod de a controla mersul reacției. La o conversie de 100% a dimetilcarbonatului în bis(triclormetil)carbonat, creșterea teoretică în greutate a amestecului supus clorurării este de 3,293 ori față de cantitatea de dimetilcarbonat introdusă în fotoclorurator.

În tabelul 55 și figura 25 se prezintă creșterea în greutate înregistrată la sinteze efectuate în prezența și absența promotorilor.

Utilizarea promotorilor și în special a azoisobutironitrilului mărește considerabil viteza de reacție în primele 10 ore ale procesului când greutatea amestecului practic se dublează. Selecția azoisobutironitrilului ca promotor este avantajoasă și din considerente de temperaturi de reacție, având o temperatură de descompunere în radicali relativ coborâtă.



Tabelul 55. Influența promotorilor asupra duratei procesului de clorurare fotochimică a dimetilcarbonatului la 55°C; 3,80 moli dimetilcarbonat. Debit mediu de clor 1,5 moli/h.

Nr. experiment	Durată, t, ore	M_t/M_0 a)		
		Fără promotor	Promotor I b)	Promotor II c)
1	10	1,37	2,00	2,25
2	20	1,75	2,38	2,62
3	30	2,00	2,52	2,87
4	35	2,12	2,60	2,90
5	50	2,37		
6	65	2,67		
7	70	2,80		

- a) raportul gravimetric al produsului de reacție la momentul t și respectiv dimetilcarbonatul supus clorurării, calculat fără izolarea produsilor de reacție
- b) $4,3 \cdot 10^{-3}$ moli peroxid de benzeil/moli dimetilcarbonat + $0,8 \cdot 10^{-3}$ moli azoisobutironitril/mol dimetilcarbonat
- c) $1,5 \cdot 10^{-3}$ moli azoisobutironitril/mol dimetilcarbonat

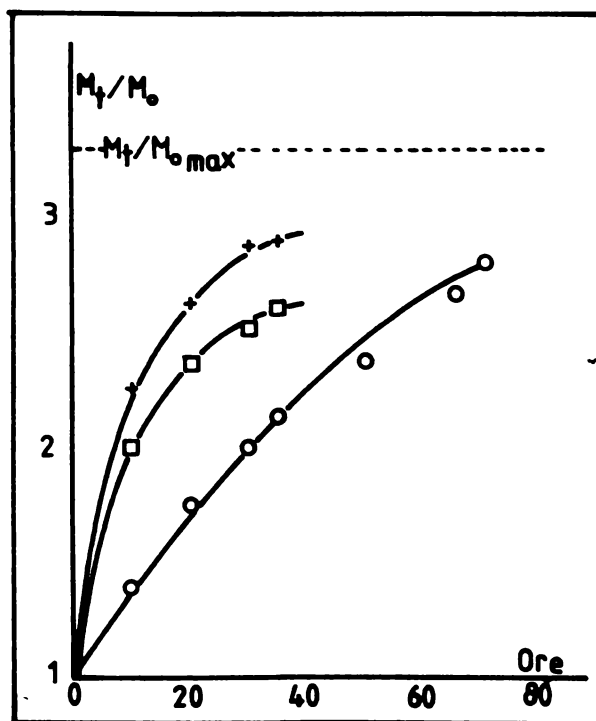


Fig.25. Influența promotorilor în fotoclorurarea dimetilcarbonatului. ○ fără prometer, □ promotor I, + promotor II

Din figura 25 se vede foarte clar că viteza de absorbție a clorului este mai mare la începutul procesului și apoi scade destul de repede, după cum am observat prin examinarea produșilor de reacție.

Pentru optimizarea consumului de clor, în primele 10 ore de reacție, s-a efectuat un studiu de debite la concentrații constante de promotor și temperatură de 55°C. Rezultatele acestui studiu sînt prezentate în tabelul 56.

Tabelul 56. Influența debitului de clor asupra conversiei dimetilcarbonatului la 55°C și concentrație de azoisobutironitril de $1,5 \cdot 10^{-3}$ moli/mol DMC, în primele 10 ore de reacție ; 3,8 moli dimetilcarbonat.

Nr. experim riment	Debit clor l/oră	Clor fixat ^{a)} moli	$\frac{m_t}{m_0}$ ^{b)}	Randament ^{c)} absorbție clor, %
1	8,93	3,96	1,40	99,37
2	10,10	4,46	1,45	98,95
3	22,90	9,91	2,00	97,02
4	25,75	10,40	2,05	90,51
5	28,50	10,90	2,10	85,70
6	31,80	11,40	2,15	80,33
7	36,20	12,39	2,25	76,70

a) calculat cu relația $(m_t - m_i) / 34,5$ unde m_t și m_i sînt masa produsului de reacție după 10 ore și respectiv masa inițială de DMC ;

b) pentru semnificație vezi tabelul 55 ;

c) calculat prin raportarea cantității de clor fixat la cantitatea de clor introdus timp de 10 ore.

După cum reiese din tabel, pentru a asigura o viteză de reacție mai mare este necesar un debit de clor mărit. Aceasta însă reduce cantitatea de clor absorbită și ridică problema separării clorului de acidul clorhidric format și recircularea clorului, ceea ce de altfel nu este de loc simplu din punct de vedere tehnologic

Pentru a mări viteza de reacție, și în același timp a asigura un randament convenabil de absorbție a clorului, viteza de introducere a acestuia trebuie gradată în funcție de viteza de evoluție a procesului de clorurare. La început se recomandă un debit mărit de clor care apoi trebuie scăzut progresiv.

Trei astfel de experimente sînt prezentate în tabelul 57. Toate trei sînt mai avantajoase decît introducerea clorului la debit constant fără însă ca vreunul să realizeze probabil optimul.

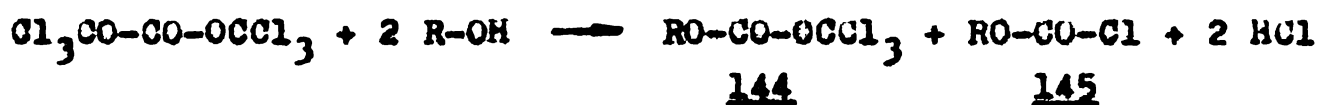
Tabelul 57. Influența debitului de gior asupra conversiei dimetilcarbonatului la 55°C și concentrație de promotor AIBN de $1,5 \cdot 10^{-3}$ mol/mol DMC ; 3,8 mol DMC

Nr. exp.	Dura- ta, t ore	Varianta I			Varianta II			Varianta III		
		Clor ^{a)} (moli)	$\frac{M_t}{M_0}$ ^{b)}	Randament Cl % ^{c)}	Clor ^{a)} (moli)	$\frac{M_t}{M_0}$ ^{b)}	Randament Cl ^{c)}	Clor ^{a)} (moli)	$\frac{M_t}{M_0}$ ^{b)}	Randament Cl ^{c)}
1	10	3,13	1,80	97,50	3,01	1,30	98,6	5,04	1,50	98,2
2	20	13,88	2,25	97,50	7,05	1,70	98,4	9,03	1,62	68,0
3	30	15,30	2,50	97,18	8,10	1,80	97,9	11,08	1,75	67,0
4	40	17,00	2,60	93,35	11,00	2,10	99,1	15,00	2,00	66,0
5	50				13,25	2,33	99,4	17,5	2,12	63,4
6	60				15,00	2,50	99,1	22,5	2,37	60,35
7	70				16,00	2,60	99,1	30,00	2,70	56,1

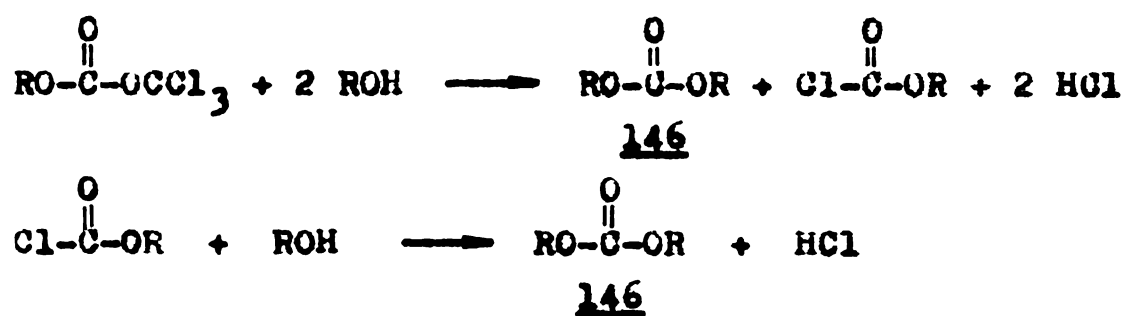
- a) introdus pînă în momentul t
- b) pentru semnificație, vezi tabelul 55
- c) calculat ca în tabelul 55.

7. REACTII DE ALCOOLIZA SI HIDROLIZA A BIS-
(TRICLORMETIL)CARBONATULUI³⁴⁵

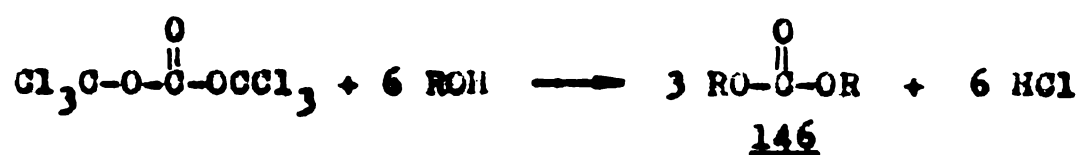
Bis(triclorometil)carbonatul reacționează cu compuşii hidroxilici formând un amestec echimolecular de 1,1,1-triclorometilalchilcarbonat 144 și alchil cloroformiat 145 ^{238,256,258}.



1,1,1-Triclorometilalchilcarbonatul 144 se poate transforma, cu un exces de alcool în alchilcloroformiat iar acesta la rândul său în carbonat de alchil 146



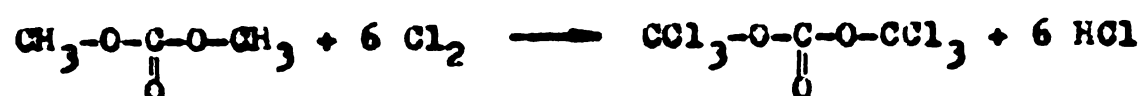
Reacția globală poate fi formulată :

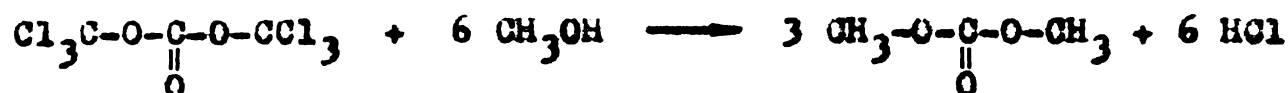


astfel înscit produsul final poate fi în exclusivitate carbonatul de alchil.

Deși această reacție nu a fost folosită în scopuri sintetice preferindu-se formarea directă a compuşilor hidroxilici²⁵⁸, cercetările noastre au pus în evidență valoarea ei preparativă și avantajele ce decurg din reactivitatea excepțională a bis(triclorometil)carbonatului în reacții de solvoliză.

Sintesa bis(triclorometil)carbonatului prin clorurarea fotochimică a dimetilcarbonatului și metanoliza sa la dimetilcarbonat pot fi privite ca un proces unitar de obținere a bis(triclorometil)carbonatului din clor și metanol :





Se observă ușor că la randamente teoretice unitare bilanțul produce continuu 2/3 moli bis(triclorometil)carbonat din 6 moli de clor și 2 moli de metanol.

Cinetica și mecanismul reacțiilor de hidroliză și alcoolisă a bis(triclorometil)carbonatului nu au fost investigate până în prezent.

7.1. Studiul produsilor de reacție ai bis(triclorometil)carbonatului cu metanol

Reacția bis(triclorometil)carbonatului cu metanol în exces la 50°C în absența unui solvent, sau utilizând ca mediu de reacție dioxanul sau tetraclorura de carbon la reflux, are ca produși de reacție carbonatul de metil și acidul clorhidric.

Carbonatul de metil a fost izolat prin distilare fracționată la presiune atmosferică și analizat prin spectroscopie de IR, spectrometrie de ¹H-RMN și cromatografie gaz-lichid, comparativ cu o probă autentică. Principalele constante fizico-chimice și date spectrale ale dimetilcarbonatului sintetizat prin metanoliza bis(triclorometil)carbonatului sînt prezentate în tabelul 58.

Metanoliza bis(triclorometil)carbonatului cu un exces de 50% metanol a fost urmărită prin cromatografie gaz-lichid. Standardizarea internă a permis calculul conversiei bis(triclorometil)carbonatului și a confirmat că în aceste condiții el se transformă integral în carbonat de metil. Intermediarii de tip 144 și 145 nu s-au putut evidenția prin analiza gaz-cromatografică, ordinea de eluție pe o coloană cu 5% Carbowax 1500/Chromosorb W-HP 100-120 mesh fiind (i) MeOH, (ii) dimetilcarbonat, (iii) bis(triclorometil)carbonat.

Distilarea fracționată a produsului de reacție permite izolarea unui dimetilcarbonat pur, dar cu randamente nesatisfăcătoare (cca 5-10%), deoarece aceste formează un azeotrop binar cu alcoolul metilic cu p.f. 62,7°C și compoziția 70% MeOH și 30%

dimetilcarbonat³⁴⁴. Din acest punct de vedere găsim eronată spălarea cu apă a produsului de reacție recomandată de literatură²³⁸ căci este semnalat un azeotrop dimetilcarbonat-apă cu p.f. 77,5°C și compoziția 11% apă, 89% dimetilcarbonat.

Tabelul 58. Proprietăți fizice și spectrale ale dimetilcarbonatului

Caracteristica	Dimetilcarbonat ^{a)} sintetizat prin metanoliză	Dimetilcarbonat, produs autentic	
Aspect	Lichid incolor	Lichid incolor	
Interval fierbere, °C	90-91	89,5-91	
Densitate g/cm ³ (d ₁₈ ⁴)	1,0730	1,0701	
Indice de refracție (n _D ²⁰)	1,3688	1,3685	
Spectrul de IR (cm ⁻¹)			
	V ^{as} CH ₃	3018 2960	3015 2962
	V ^s CH ₃	2900 2864	2865
	V ^{as} C=O	1745	1740
	δ ^{as} CH ₃	1456 1430	1450 1428
	δ ^s CH ₃	1310	1315
	δ ^{as} C-O-C	1274	1275
	δ ^s C-O-C	968 910 792	969 912 795
Spectrul de rezonanță magnetică nucleară τ, ppm	6,23	6,25	

Cercetările experimentale au urmărit alegerea unui solvent adecvat unei distilări azeotrope prin care să se recupereze dimetilcarbonatul din fracțiunea 62-72°C. Dintre combinațiile raportate de

literatură³⁴⁴, tetraclorura de carbon pare solventul cel mai potrivit avind următoarele proprietăți relativ la cei doi compuși din amestec : CCl_4 -MeOH azeotrop cu p.f. $55,7^\circ\text{C}$ (79,4% CCl_4) și CCl_4 -dimetilcarbonat, azeotrop cu p.f. $75,75^\circ\text{C}$ (88% CCl_4). Aceeași sursă bibliografică nu menționează un azeotrop ternar CCl_4 -MeOH-dimetilcarbonat, dar existența sa nu este imposibilă în baza analizei cromatografice a unor fracțiuni culese la distilarea azeotropă cu CCl_4 .

Fracțiunile separate la distilarea azeotropă cu tetraclorură de carbon au fost analizate cantitativ prin cromatografie gaz-lichid, efectuându-se totodată un bilanț de materiale pe fracțiuni. Compoziția fracțiunilor este redată în tabelul 59.

Tabelul 59. Analiza gaz-cromatografică a fracțiunilor separate la distilarea azeotropă a produsului de reacție a bis(triclorometil)carbonatului cu alcool metilic

	DMC ^{a)}		MeOH ^{a)}		CCl ₄ ^{a)}	
	g	% ^{b)}	g	% ^{b)}	g	% ^{b)}
Produs de reacție, 100 g + 280 g CCl ₄	37,00	9,73	63,00	16,58	280,00	73,68
Fracțiunea 1 (55- 57°C), 290,65 g	2,77	0,95	57,83	19,81	230,05	79,15
Fracțiunea 2 (61- 80°C), 59,19 g	7,04	11,89	5,20	8,78	46,95	79,32
Fracțiunea 3 (85- 91°C), 26,5 g	26,50	100,00	-	-	-	-
Total în fracțiuni	36,31		63,03		277,0	

a) pentru analiza cantitativă prin GC s-au folosit următorii factori de răspuns gravimetric FID determinați experimental : dimetilcarbonat (DMC) 0,45 , alcool metilic (MeOH) 0,34 și tetraclorură de carbon 1,00 ;

b) procente gravimetrice în amestecul inițial și respectiv în fracțiuni.

Din datele prezentate în tabelul 59 se poate observa că randamentul de purificare al dimetilcarbonatului prin distilare azeotropă cu CCl_4 este de cea 72%. În fapt, randamentul de recuperare a dimetilcarbonatului poate fi considerat 100% dacă avem în vedere valorificarea fracțiunii 2 prin reintroducerea ei în procesul de separare în locul CCl_4 .

Fracțiunea 1 se poate introduce în reacția de sinteză a

dimetilcarbonatului în local metanolului pur, deoarece tetraclorura de carbon joacă un rol favorabil de moderare a vitezei de reacție prin diluție neparticipând însă în nici o formă la reacție. În acest mod randamentul de separare a dimetilcarbonatului practic devine 100% atât față de hexaclordimetilcarbonat cât și față de metanol.

7.2. Cinetica și mecanismul reacțiilor de solvoliză și hidroliză ale bis(triclorometil)carbonatului

Cinetica reacției bis(triclorometil)carbonatului cu alcooli alifatici a fost urmărită conductometric prin măsurarea variației conductibilității amestecului de reacție datorată eliminării acidului clorhidric. În domeniul de concentrații ale substratului ($0,05-9,50 \cdot 10^{-2} M$) și alcoolului (2,7-12,4 M) studiat, conductibilitatea variază liniar cu concentrația acidului clorhidric. După cum se cunoaște din literatură^{217,346} și după determinările noastre, pentru concentrații de 0,003-0,6 M acid clorhidric, conductibilitatea Λ în soluții dioxanice respectă o relație liniară de forma :

$$\Lambda = 1,432 [HCl] + 0,205 \quad (r = 0,992)$$

unde conductibilitatea este exprimată în siemens (l/ohm), iar concentrația acidului clorhidric în moli/l.

7.2.1. Influențe electronice și sterice asupra vitezei de reacție

În tabelul 60 se prezintă constantele de viteză ale proceselor de solvoliză și hidroliză în condiții pseudomoleculare în dioxan la 50°C, pentru o serie de 12 compuși hidroxilici. Nu s-au putut determina, în aceste condiții, constantele de viteză pentru reacția bis(triclorometil)carbonatului cu 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropilalcoool și 2,2,2-trifluoroctanol, ambele reacții având viteze mult prea mici pentru a fi măsurate.

Logaritmul constantelor de viteză de ordin pseudomoleculare au fost corelate cu logaritmul concentrației alcoolului (figura 26).

$$\log k = a \log [ROH] + \log k_0 \quad k = k_0 [ROH]^a$$

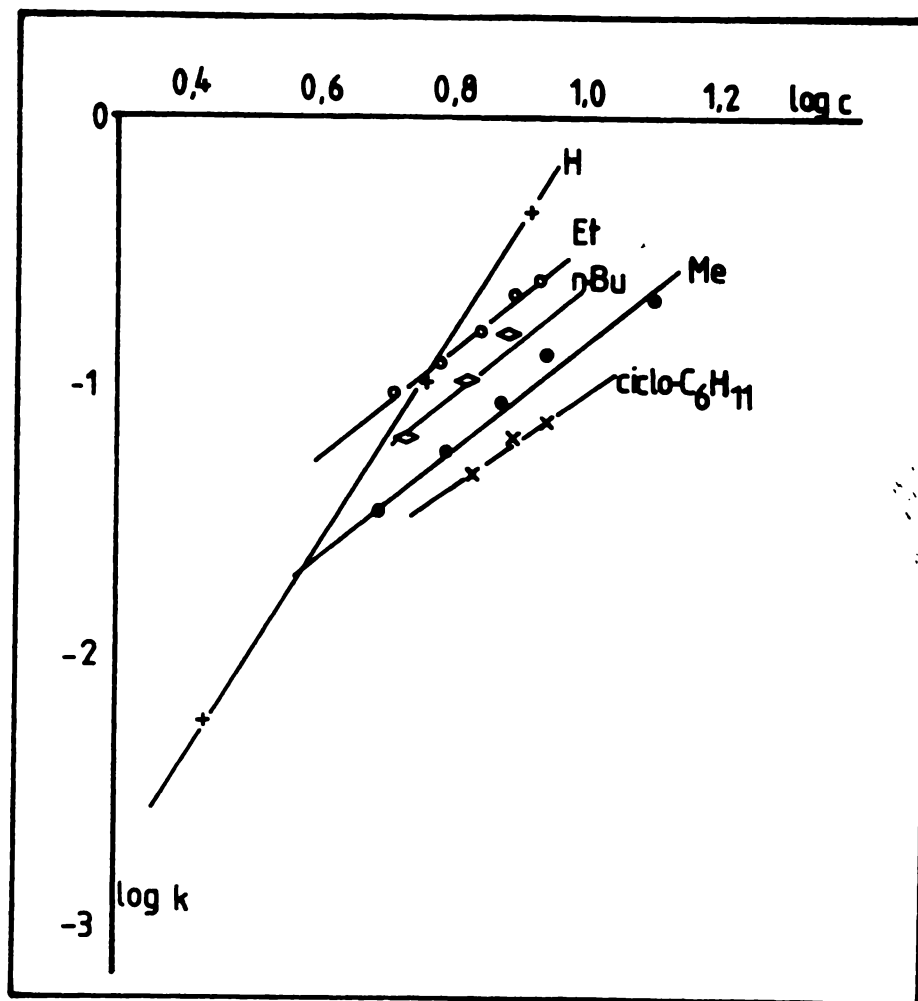


Fig. 26. Dependența logaritmică a constantelor de viteză de ordin pseudounu de concentrația alcoolului

Valorile parametrului α sugerează că în starea de tranziție compusul hidroxilic intervine cu 1-3 molecule (alcool) și 4 molecule (apă) mai mult decât în starea inițială, evidențiind rolul solvării substratului de către compusul hidroxilic. Probabil că în etapa lentă, rolul de agent nucleofil al compusului hidroxilic este mai puțin important decât cel în procesul de solvatare premergător.

Corelarea constantei k_0 cu parametrii Taft ai radicalului alcoolului conduce la următoarea relație (figura 27) :

$$\log k_0 = -3,3036^{\text{M}} + 0,325 E_s - 2,778 \quad (r = 0,960)$$

Creșterea vitezei de reacție datorată unor substituenți donori de electroni cât și apariția unei încărcări sterice spornite în starea de tranziție sînt compatibile cu atacul nucleofil al compusului hidroxilic în etapa lentă.

Tabelul 60. Influența naturii compusului hidroxilic (ROH) asupra vitezei de solvoliză a bistriclorometilcarbonatului la 50°C în dioxan ($k = k_0 [ROH]^a$)

R	Alcool		[ROH] mol/l	[C ₃ Cl ₆ O ₃] · 10 ² mol/l	k · 10 ² sec ⁻¹	k · 10 ³ sec ⁻¹	a
	σ ^{b)}	ρ ^{b)}					
H	+0,49	+1,24	2,72	2,18	0,58	0,112	3,95
			5,66	1,83	10,50		
			8,17	1,71	44,50		
Me	0,00	0,00	4,93	4,70-4,90	3,52±0,47 ^{c)}	0,116	1,93
			6,17	3,94-4,27	5,64±0,32 ^{c)}		
			7,40	0,80-0,87	8,00±0,11 ^{c)}		
			8,64	0,31-0,39	12,49±0,21 ^{c)}		
			9,87	0,15-0,38	13,30±0,30 ^{c)}		
			12,34	0,20-0,34	20,72±0,41 ^{c)}		
Et	-0,10	-0,07	5,15	3,93	9,67	3,44	2,02
			6,00	3,80	12,11		
			6,86	1,22	16,71		
			7,72	2,42	23,63		
			8,56	1,00	24,86		
i-Bu	-0,125	-0,93	5,41	2,75	6,75	0,550	2,83
			6,50	1,89	10,74		
			7,58	2,81	17,64		
n-Bu	-0,130	-0,39	8,51	3,68	9,29	3,57	1,52
			9,72	3,58	11,37		
			11,96	3,61	15,58		
ciclo-C ₆ H ₁₁	-0,15	-0,79	6,73	4,02	4,79	0,199	1,68
			7,69	2,35	6,61		
			8,65	3,92	7,28		
i-Pr	-0,190	-0,47	5,22	9,47	4,12	3,87	1,43
			6,53	7,69	5,64		
			9,14	2,85	9,17		
iPrMeCH-	d) -0,225	e) -1,13	5,56	5,98	7,12	7,65	1,30
			7,42	3,13	10,36		
			8,35	2,05	12,08		
t-Bu	-0,30	-1,54	7,42-10,0	3,19-3,52	0,045± 0,004 ^{e)}	-	-
Ph-Cl ₂	+0,215	-1,76	6,28	2,20	3,01	0,245	2,62
			7,24	3,82	4,54		
			8,21	2,22	6,07		
HOCH ₂ CH ₂	+0,234	-0,77	6,51	2,71	4,77	0,216	2,87
			7,60	3,93	7,06		
			8,87	1,75	11,60		
HOCH ₂ CH ₂	-	-	5,38 ^{f)}	2,28	5,94	5,89	0,956
			7,17	1,67	6,90		
			8,96	1,67	9,78		

- b) σ^{\ddagger} , s_s - parametri Taft pentru compușii hidroxilici din referința 317
- c) valori calculate din 4 determinări independente ;
- d) calculat conform referinței 317
- e) valoare pentru MeEtOH ;
- f) la calculul lui k s-au folosit valorile $[RQH]_{0.2}$
- g) viteza de reacție nu depinde practic de concentrația alcoolului terț-butilic

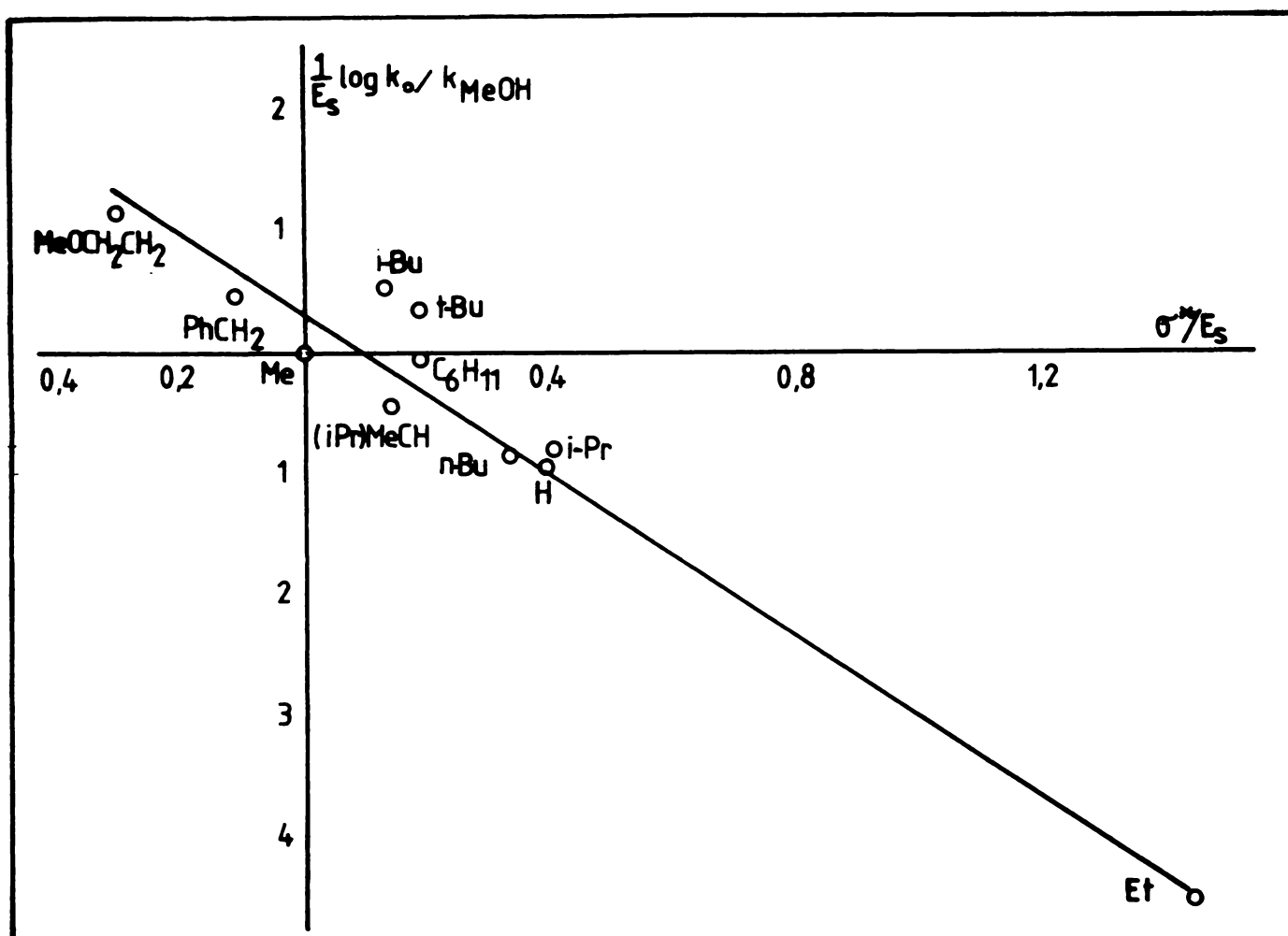


Fig. 27. Corelarea constantei k cu parametri Taft ai radicalului alcoolului

7.2.2. Influența temperaturii asupra vitezei de reacție

În tabelul 61 se prezintă influența temperaturii asupra vitezei de reacție la solvoliza bis(triclorometil)carbonatului în dioxan.

Tabelul 61. Influența temperaturii asupra vitezei de reacție la solvoliza bis(triclorometil)carbonatului ($k = k_0 [ROH]^a$)

R-OH	[R-OH] mol/l	[C ₃ Cl ₆ O ₃].10 ² mol/l	t°C	(k ₀ ±s).10 ⁴ sec ⁻¹	ΔS [‡] J/mol.K	ΔH [‡] kJ/mol
MeOH	12,34	0,05-0,10	-10	0,133±0,018 ^{b)}	-130,1	51,9
	12,34	0,05-0,10	- 5	0,338±0,022 ^{b)}		
	12,34	0,06-0,07	+ 5	0,486±0,008 ^{b)}		
	12,34	0,10-0,20	+50	16,223±0,454 ^{b)}		
EtOH	7,72	2,39	+30	14,673	-171,8	36,1
	7,72	2,11	+40	22,034		
	7,72	2,42	+50	38,060		
i-PrOH	9,14	3,17	+30	13,056	-155,8	41,4
	9,14	3,34	+40	17,450		
	9,14	2,85	+50	38,745		
HOH	5,66	1,87	+35	1,574	-118,2	59,0
	5,66	1,82	+40	2,103		
	5,66	1,71	+50	4,729		
t-BuOH	9,54	3,60-5,20	+50	4,5 ± 0,09 ^{b)}	+20,7	103,9
	9,54	3,67-5,24	+70	45,7 ± 0,83 ^{b)}		

^{b)} valoare calculată din cîte 3 determinări independente

Valorile deosebit de scăzute ale entropiei aparente de activare corespund cu un proces bimolecular pentru majoritatea compușilor hidroxilici. Valoarea pozitivă a entropiei aparente de activare în cazul alcoolului t-butilic sugerează o schimbare de mecanism și anume trecerea eventuală la un proces monomolecular.

Valorile entalpiei aparente de activare conduc la o concluzie similară. Entalpia aparentă de activare determinată la t-butanoliză, mult mai mare decât celelalte valori, corespunde cu valorile obișnuite în cazul solvolizei monomoleculare.

7.2.3. Efecte izotopice cinetice

În cazul reacției bis(triclorometil)carbonatului cu metanolul

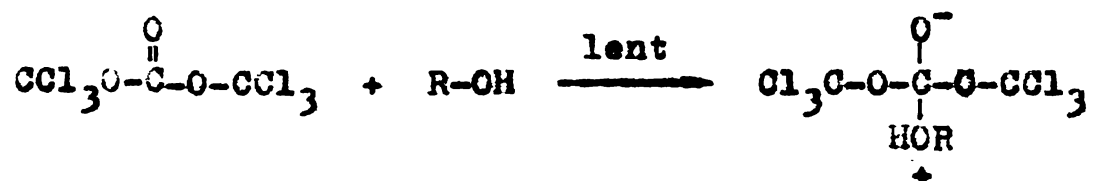
viteza de reacție crește la trecerea de la metanol la deutero-
metanol (CH_3OD), ($k_D = 12,7 \cdot 10^{-2}$, 50°C , $[\text{CH}_3\text{OD}] = 7,40 \text{ M}$), fiind
observat un efect izotopic cinetic invers $k_H/k_D = 0,63$.

Absența unui efect izotopic primar reprezintă o indicație
clară că nu există un transfer de proton în etapa determinantă
de viteză, putîndu-se formula un mecanism de substituție bimole-
culară.

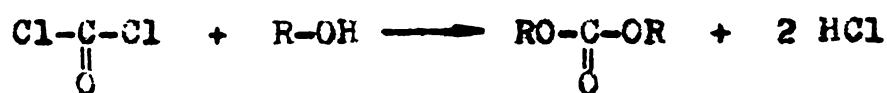
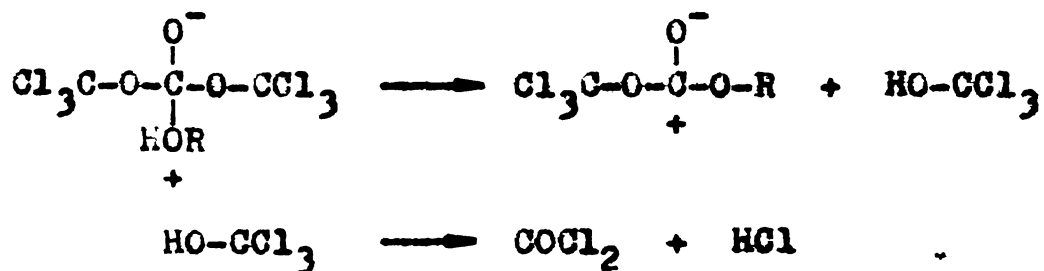
Creșterea vitezei de reacție la substituția H-D poate fi
interpretată ca efect izotopic cinetic secundar prin creșterea
caracterului p al stării de tranziție, la schimbarea hibridizării
atomului de oxigen al compusului hidroxilic. Astfel de rehibridi-
sări decurg, de regulă, cu mărirea vitezei de reacție în cazul
compusului deuterat³⁴⁷.

7.2.4. Concluzii privind mecanismul solvolizei bis- (triclormetil)carbonatului

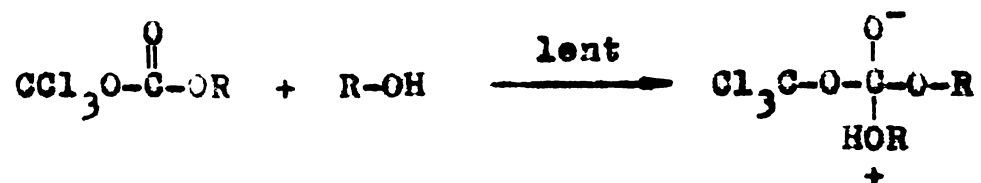
Stapa lentă a procesului trebuie să fie atacul nucleofil
al alcoolului la bis(triclormetil)carbonat :



Etapele următoare sînt toate rapide :



Triclormetil alchil carbonatul, în continuare, poate să
reacționeze cu alcoolul, probabil cu o viteză foarte apropiată de
cea a bis(triclormetil)carbonatului :



urmând o serie de etape rapide ca cele de mai sus.

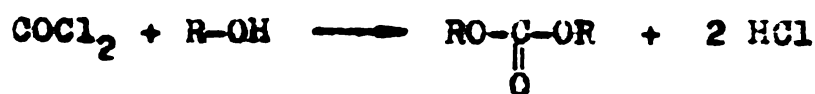
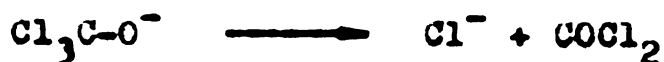
Inlocuirea grupării triclormetil printr-o grupare alchilică care se pare că nu modifică esențial viteza atacului nucleofil, ceea ce se evidențiază prin aceea că în nici un caz nu au putut fi sesizate două etape distincte ale procesului. Acest lucru este posibil dacă acceptăm că efectul electronic atrăgător al grupării triclormetil este compensat de efectul său important de împiedicare sterică. Celelalte procese sînt evident mult mai rapide decît atacul nucleofil. Se cunoaște de exemplu, viteza foarte mare de reacție a fosgenului cu alcoolii³⁴⁸.

In cazul alcoolului terț-butilic, viteza atacului nucleofil scade foarte mult (de cea 100 ori) din considerente sterice. Schimbările în viteza de reacție, comportarea la solvatare, entropia și entalpia de activare ne obligă să considerăm un alt mecanism de tip monomolecular.

Cum etapele următoare atacului nucleofil trebuie să fie accelerate steric prin prezența unui radical voluminos nu rămîne decît să acceptăm că are loc o ionizare lentă monomoleculară a însuși bis(triclormetil)carbonatului :



urmată de o serie de procese rapide :



Tot lent trebuie să fie și procesul :



urmat de reacții rapide ca mai sus.

In fapt solvoliza în prezența terț-butanolului nu depinde practic de concentrația alcoolului în limite de concentrații mari de alcool (85-99% în dioxan). La concentrații mai mici de alcool, polaritatea mediului este prea mică pentru ca ionizarea lentă să aibă loc.

8. STUDII PRIVIND SINTEZA IZOCIANATILOR AROMATICI SI ALIFATICI PRIN AMINOLIZA BIS(TRICLORMETIL)CARBONATULUI 372,374

Reacția bis(triclorometil)carbonatului cu anilina și amoniacul sînt singurele reacții de aminoliză descrise în primele lucrări care se ocupă de reactivitatea acestui compus^{231,256}. Produsul de reacție identificat în aceste lucrări este N,N-difenilureea (carbanilida) și respectiv ureea ca atare. Nu există date publicate privind randamentul acestei reacții sau observații asupra intermediarilor și mecanismului său.

Reactivitatea bis(triclorometil)carbonatului în substituțiile nucleofile cu oxigen și asemănarea structurală a compusului cu cloroformiatul de triclorometil ("difosgen") ne-au determinat să efectuăm cercetări în direcția izolării intermediarului cel mai probabil al acestei reacții de aminoliză și anume izocianatul. Obținerea izocianatilor prin aminoliza bis(triclorometil)carbonatului constituie o alternativă extrem de favorabilă pentru sinteza lor prin fosgenarea aminelor corespunzătoare, ținînd seama de structura sa care "include" trei molecule de fosgen și de starea sa de agregare solid, cristalin, precum și toxicitatea mai redusă decît a fosgenului.

Isocianații aromatici și alifatici sînt materii prime foarte importante în tehnologiile de obținere a polimerilor uretanici. Valoarea acestor polimeri este dictată de prețul isocianatilor din care se obțin. Procedeu clasic de sinteză a izocianatilor prin fosgenarea aminelor corespunzătoare este destul de costisitor, iar variantele moderne care îl ocolesc nu s-au putut impune industrial.

Ne apare astfel, deosebit de interesant un proces continuu de obținere a izocianatilor din bis(triclorometil)carbonat și amine aromatice sau alifactice care să se desfășoare în fază lichidă, la presiune atmosferică sau presiuni de pînă la 100 atm și la temperatura de reflux a mediului de reacție.

8.1. Condiții de reacție

Reacția de aminoliză a bis(triclorometil)carbonatului în vederea obținerii izocianatilor a fost studiată aplicând un procedeu discontinuu de laborator. După stabilirea unor condiții optime de reacție, s-a construit o instalație pilot cu funcționare continuă care permite conducerea reacției la presiuni de până la 200 atm.

Procedeu discontinuu se poate realiza folosind un exces de bis(triclorometil)carbonat de 200-500% (exprimat în moli COCl_2 /moli NH_3) solvit în dioxan, cloroform, tetraclorură de carbon, o-diclorbenzen, clorbenzen sau acetat de n-butil care constituie și mediul de reacție. La temperatură de reflux a mediului de reacție și rapoarte molare carbonat/amină adecvate, amestecul de reacție elimină acid clorhidric care părăsește sistemul, și formează izocianatul corespunzător care se izolează și se purifică prin distilare fracționată la presiune ambiantă, la presiune redusă sau prin recristalizare.

Astfel, mersul reacției poate fi urmărit prin controlul eliminării acidului clorhidric și prin urmărirea conversiei amină-izocianat (de exemplu, cromatografic).

La rapoarte molare peste 6 amină/l bis(triclorometil)carbonat, produsul de reacție cantitativ este ureea N,N-substituită, așa cum a fost identificată în primele raportări din literatură. Uree N,N-disubstituite sau produși similari se obțin și atunci când prima etapă a reacției se desfășoară la temperaturi ridicate, de exemplu la temperatura de reflux a mediului de reacție.

Procedeu continuu folosește un sistem de reacție similar (solvenți : cloroform, acetat de n-butil), reacția având loc într-un reactor tip țeavă de reacție cu o lungime de cca 10 m (diametru 10 mm). Amina și bis(triclorometil)carbonatul intră prin pompare în contact într-o cameră de amestec cu volum mic, situată la intrarea în reactor. Reacția se desfășoară la 50-150 atm și temperatură de 100-200°C în fază lichidă. Raportul molar bis(triclorometil)carbonat/amină primară este aproximativ de 1:3 ceea ce înseamnă practic un raport $\text{COCl}_2/\text{NH}_2$ 1:1, corespunzând raportului stoichiometric ideal de fosgenare.

8.2. Identificarea și analiza produsilor de reacție

Proprietățile fizice și spectroscopice ale izocianatilor obținuți sînt, în general, descrise în literatură, astfel încît nu a fost dificilă compararea cu aceste date sau cu date provenind de la probe autentice. Mai puțin descriși sînt produșii secundari care au o structură poliureică, a căror structură poate fi atribuită doar în baza spectrelor de infraroșu.

Procedeele de identificare s-au bazat pe separarea izocianatilor prin distilare fracționată sau acolo unde a fost cazul, prin recristalizare dintr-un solvent adecvat, și caracterizarea lor prin spectroscopie de infraroșu, cromatografie gaz-lichid, indice de refracție, puncte de topire, fierbere și densitate.

Principalele caracteristici fizice ale izocianatilor obținuți prin procedeul de aminoliză a bis(triclorometil)carbonatului sînt prezentate în tabelul 62.

8.2.1. Spectroscopia de infraroșu

Spectroscopia de infraroșu permite identificarea cu mare certitudine a grupării funcționale principale întrucît frecvența sistemului de duble legături cumulate O=C-N-R este caracterizată printr-o absorbție foarte intensă la aproximativ 2270 cm^{-1} , atribuită vibrației asimetrice a grupei N=C=O ³⁵³⁻³⁵⁵. Banda poate fi ușor deosebită de cea din nitrili a cărei intensitate este de cea 100 ori mai slabă. Poziția benzii este extrem de constantă. Ea nu este influențată de conjugare : atît izocianatii de alchil cît și izocianatii aromatici absorb în același interval. Banda vibrației simetrice care apare la unii izocianatii la $1350-1370\text{ cm}^{-1}$ este de intensitate slabă și nu are valoare de diagnoză.

Spectrul IR al izocianatului de fenil prezintă următoarele benzi mai importante : 3100 , $2260(1)$, $2242(1)$, $1601(1)$, $1590(\text{umăr})$, $1510(1)$, $1452(m)$, $1385(s)$, $751(1)$ și $686(1)\text{ cm}^{-1}$. Banda de la 3100 poate fi atribuită vibrației de valență C-H aromatic, iar cele de la 2260 și 2242 vibrației asimetrice N=C=O. Scindarea acestei benzi este caracteristică pentru izocianatul de fenil și se datorește rezonanței Fermi cu armonicile benzilor de frecvență joasă ³⁵⁴. Benzile de la 1601 , 1590 , 1510 , 751 și 686 cm^{-1} se datoresc vibrațiilor

Tabellul 62. Proprietăți fizice ale izocianatilor sintetizați prin aminoliza bis(triclorometil)carbonatului

Nr. com- pus	Formula de structură	P.f. ^o (solv.)		Indice de refracție n_D^{20}	Densitate d_4^{20}
		Exper.	Literatură		
		P.i. (mm Hg)		Exper.	Literatură
		Exper.	Literatură	Exper.	Literatură
1		160-162	162-169 (760) a)	1,5370	1,5350 a)
2		120-125 (10-15)	130-135 a) (20)	1,5665	1,5560 ³⁵¹
3		215-220 (2)	156-158 (0,1) 352 (2)	1,5461	1,5442 ³⁵¹
4		87-89	89 (eter de 352 pentrol) 352 237-227 (20) 352	1,4561	1,4551
5		167-169 (760)	168-170 349 (760)	0,945	0,936 ³⁵⁰
6		85-90 (15)	85-86 (14) 352 103 (30)	1,4480	0,987
7		130-135 (15)	130-132 (14) 352 130 (13)	1,4560	1,4525 ³⁵¹
				1,061	1,047 ³⁵²

a) valori determinate experimental pentru probe autentice
b) amestec de izomeri 2,4-(80%) și 2,6-(20%)

scheletului aromatic monosubstituit iar cele de la 1452 și 1385 cm^{-1} vibrației simetrice $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$.

În tabelul 63 se prezintă cele mai importante benzi IR identificate în spectrele compuşilor sintetizați și atribuirea lor.

Tabelul 63. Spectre IR ale izocianatilor obținuți prin aminoliza bis(triclorometil)carbonatului (cm^{-1})

Izocianati aromatici ^{a)}				Atribuire	Izocianati alifatici ^{a)}			Atribuire
1	2	3	4		5	6	7	
3100s	3050s	3000s		ν_{CH}				
	2960s		2920s	ν_{CH_3}	29421	29501	29501	$\nu_{\text{CH}_2}^{\text{as}}$
	2930s		2852s	$\nu_{\text{CH}_2}^{\text{as}}$	28601	28601	28601	$\nu_{\text{CH}_2}^{\text{s}}$
	2872s			$\nu_{\text{CH}_3}^{\text{s}}$				
22601	22701	2280	22751	$\nu_{\text{N}=\text{C}=\text{O}}^{\text{as}}$	22621	22651	22661	$\nu_{\text{N}=\text{C}=\text{O}}^{\text{as}}$
22421								
16011	16141	16201						
1590u	15601	15301		$\text{sk} = \nu_{\text{C}=\text{O}} + \delta_{\text{CH}}$	1580m			
1510s	15081		15161	$\nu_{\text{N}=\text{C}=\text{O}}^{\text{s}}$	14421	14401	14641	$\delta_{\text{CH}_2}^{\text{as}}$
1452m	1434m		1446m	δ_{NH}	13501	13401	13521	$\nu_{\text{N}=\text{C}=\text{O}}^{\text{s}}$
1385s			1412m	δ_{CH_2}				
	1054m	11201	1126m					
			1092m					
7511	872m	800m	8241	δ_{CH}	8901		8601	
					7281		7251	γ_{CH}
6861	810m	600	5561	$\text{sk} = \gamma_{\text{ciclu}}$	5761		5721	

a) Numerotarea compuşilor corespunde tabelului 62.

i = intens ; m = mediu ; s = slab

8.2.2. Cromatografia gaz-lichid 373

Metodele de analiză a izocianatilor includ colorimetria 356-358, cromatografia în strat subțire³⁵⁸⁻³⁶⁰, cromatografia de lichide de înaltă presiune³⁶¹⁻³⁶⁸ și cromatografia gaz-lichid³⁶⁹⁻³⁷¹.

Sunt descrise metode HPLC pentru analiza izocianatilor aromatici și alifatici care folosesc coloane ca Spherisorb S 5 ODS³⁶², μ-Bondapak CN³⁶³, Hypersil-ODS^{365,366}, Lichrosorb Si 60³⁶⁴ și Waters Radial Pak-A-ODS³⁶⁷. Fazele mobile tipice utilizate la eluție sunt MeOH : H₂O^{362,368}, MeCN : H₂O (tamponat)^{363,365-367}, EtOH : izooctan și MeOH : CH₂Cl₂³⁶⁴. Separările au fost realizate după o prealabilă derivatizare cu N-nitrobenzil-N-n-propilamină^{361,364}, 1-(2-piridil)-piperazină^{365,368} și p-(N-metilaminoetil)antracen³⁶⁷ pentru a obține compuși cu absorbție puternică în UV. S-au folosit, de asemenea, detecția fluorimetrică³⁶³ și electrochimică³⁶⁶.

Metodele gascromatografice implică hidroliza acidă a izocianatilor la amine, extracția cu toluen, reacția cu anhidridă acidului heptafluorebutiric pentru formarea amidelor corespunzătoare și separarea pe o coloană de sticlă umplută cu 3% OV-225 deșus pe Chromosorb W-HP și detecția cu captură de electroni. Di-aminele corespunzătoare diizocianatilor pot fi derivatizate, de asemenea, cu dimetil acetatul N,N-dimetilformamidei și analizate prin gascromatografie pe coloană de sticlă umplută cu 3% OV-1 deșus pe Gas Chrom Q (100-120 mesh) la 250°C și detecție cu spectrometrie de masă (m/e 232)³⁷⁰. Este descrisă și o metodă cromatografică pentru analiza urmelor aminelor precursore de izocianati, fără derivatizare, pe coloane de sticlă umplute cu Penwalt 223/KOH deșus pe Gas Chrom R (80-100 mesh) și programarea temperaturii de la 70 la 210°C, cu detector selectiv de azot³⁷¹.

Pentru urmărirea aminelizei bis(triclorometil)carbonatului s-a elaborat o metodă cromatografică gaz-lichid care folosește o coloană de sticlă umplută cu 5% OV-17 deșus pe Chromosorb W-HP de 80-100 mesh. În cele ce urmează se prezintă această metodă cu referire la un izocianat de uz industrial, 2,4-toluilen diizocianatul.

Pentru separarea și analiza cantitativă a izocianatilor au fost investigate numeroase faze lichide. Fazele lichide siliconice

de tip OV s-au dovedit superioare din toate punctele de vedere. Siliconii posedă, inerție și rezistență la atacul chimic al grupei izocianice nederivatizate precum și o stabilitate termică remarcabilă. De asemenea, legăturile polare Si-O-Si au o putere de separare foarte bună pentru compușii izocianici³⁵¹.

Totuși, coloanele siliconice trebuie verificate periodic, deoarece în aceste condiții au o durată de viață limitată. Primul semn de deteriorare este tailingul picurilor, urmat de pierderea rezoluției. În aceste cazuri rezultatele cantitative sînt eronate chiar dacă calibrarea este efectuată frecvent. Coloana folosită în cromatografia gaz-lichid a izocianatilor sintetizați în prezenta lucrare nu a prezentat o creștere semnificativă a asimetriei picului sau pierderea eficienței cinetice după 500 ore de funcționare. Pe de altă parte, selectivitatea pentru izocianatii izomeri cum sînt 2,4- și 2,6-toluilen diizocianatul nu este adecvată pentru separare și analiză cantitativă.

Ca solvenți și standard intern sînt recomandabili esterii alifatici. Probe test de 2,4-toluilen diizocianat solvite în acetat de n-butil au fost cromatografiate pentru stabilirea condițiilor optime și pentru aprecierea performanțelor coloanei. Pentru analiza cantitativă s-a ales o fază lichidă mediu polară OV-17 (\sum^5 McReynolds 884), depusă prin metoda filtrării pe Chromosorb W-HF. Pentru concentrații mici de toluilen diizocianat poate fi folosit drept standard intern stearatul de metil, iar pentru concentrații mai mari este adecvat chiar solventul, acetatul de n-butil.

Timpii de retenție necorecțaiți relativi la acetat de n-butil sînt : acetat de n-butil 1,00, 2,4-toluilen diizocianat 4,12, stearat de metil 8,51 și 2,4-toluilen diamina 9,60.

Factorii de răspuns FID (f_1) relativi la stearat de metil și acetat de n-butil s-au determinat prin reprezentarea dreptelor de calibrare pentru semnalele cromatografice ale soluțiilor de concentrații cunoscute de 2,4-toluilen diizocianat (0,5-10%) în acetat de n-butil, avînd aceeași concentrație de stearat de metil (3%).

Ecuațiile dreptelor de calibrare sînt :

$$K_1 = K_{st} \left(0,029 + 0,7087 \frac{S_1}{S_{st}} \right) \quad (r = 0,997)$$

pentru stearat de metil cu standard intern și :

$$g_1 = g_{st}(-0,0364 + 1,517 \frac{S_1}{S_{st}}) \quad (r = 0,995)$$

pentru acetat de butil ca standard intern, unde g_1 și g_{st} sînt cantități măsurate (grame) din 2,4-TDI și respectiv standard, iar S_1 și S_{st} sînt ariile semnalelor cromatografice ale 2,4-TDI și respectiv standard. Domeniul de răspuns liniar al detectorului a fost 10^5 . S-au efectuat o serie de determinări pentru reprezentarea dreptelor de calibrare absolută la concentrații mici de 2,4-TDI (pînă la 3%), utilizînd ca solvent acetatul de n-butil. Ecuația de calibrare este :

$$g_1 = 0,011 + 49,431 A \cdot S_1 \quad (r = 0,987)$$

unde g_1 reprezintă cantitatea injectată de 2,4-toluilen diisocianat (μg) iar S_1 arie picului (mm^2) care se multiplică prin atenuarea FID (A). S-a obținut o limită de detecție de 4,5 nanograme 2,4-toluilen diisocianat.

Utilizînd ecuația de calibrare cu standard intern stearat de metil, 2,4-toluilen diisocianatul a fost determinat în soluții de concentrații cunoscute prin cromatografie gaz-lichid, metoda A comparativ cu o metodă volumetrică de titrare potențiometrică automată a di-n-butilaminei nereacționate cu HCl, metoda B.

Tabelul 64. Rezultate comparative pentru determinarea gascromatografică (A) și volumetrică (B) a 2,4-toluilen diisocianatului

Cantitate cîntărită (g)	Metoda A			Metoda B		
	Găsit a) (g)	s_{rel} b) %	Eroare %	Găsit a) (g)	s_{rel} b) %	Eroare, %
0,7684	0,7707	0,244	0,23	0,7775	1,021	0,91
0,9356	0,9367	0,127	0,11	0,9481	1,314	1,25
1,4378	1,4404	0,251	0,26	1,4582	2,742	2,04
2,1563	2,1574	0,135	0,11	2,1672	1,625	1,09
3,0477	3,0500	0,249	0,22	3,0651	1,094	1,74

a) valori medii din 5 determinări independente din aceeași soluție

b) deviația relativă standard a cantităților de 2,4-TDI găsite.

Compararea rezultatelor prezentate în tabelul 64 arată o bună corespondență între valorile obținute prin cîntărire și cele determinate experimental precum și acuratețea superioară a metodei cromatografice comparativ cu cea volumetrică.

8.2.3. Produsi secundari

La sinteza prin procedeu discontinuu a izocianatilor, la temperaturi ridicate (temperatura de reflux a solventului) în prima etapă a reacției, apar produși secundari cu puncte de topire relativ ridicate (peste 150°C) a căror structură poate fi dedusă cu ajutorul spectroscopiei de infraroșu. Spectrele de IR ale compuşilor solizi izolați ca produși secundari la sinteza izocianatilor sînt redatăe numeric în tabelul 65.

Tabelul 65. Spectre IR (pastilă KBr) ale poliureelor separate la aminoliza bis(triclorometil)carbonatului (cm⁻¹)

<u>Compusi aromatici^{a)}</u>			<u>Compusi alifatici^{a)}</u>			
2	3	Atribuire	5	6	7	Atribuire
3394	3400	V ^{as} NH V ^s NH	3450 3350u	3410 3210u	3400	V ^{as} NH V ^s NH
2950i	3050i	V ^{as} CH V ^s CH	3200s	3050	3000u	
2924i	2950i	V ^{as} CH ₃ V ^s CH ₃	3080s	3000	2970u	V ^{as} CH ₂
2854i	2920i	V ^{as} CH ₂ V ^s CH ₂	3000u	2880u	2930i	V ^s CH ₂
	2850i		2930i 2860i	2750u 2680u 2480u	2850u	
2268i	2270i	V ^{as} N=C=O				
1700u	1700u	V ^{as} C=O		2000s	2000s	
1650m	1650m	"banda ureică II"		1690s	1690s	"banda ureică II"
1600m	1600m		1610i	1636m		
1546m	1540i	Sk = V _{C=C} ⁺ δ _{CH}		1590m	1594s	
1520m	1510i				1500m	
1450s	1410i	"banda ureică III"	1450s	1470 1466	1475	δ ^{as} CH ₂
	1385s		1350s	1410	1385	δ ^s CH ₂
			1340s			"banda ureică III"
1310m	1310m	V _C arom-H	1260s	1210s	1250	
1285s	1230m		1240s	1185m		
1270m						
1130i	1100m	δ _{CH} în plan	1150m	1100m	1040	
1070i	1060m		1100m			
910m	810m	γ _{CH}	890			Cl
734i						

^{a)} Numerele produsilor corespunde tabelului 62
i = intens ; m = mediu ; s = slab ; u = umăr ; l = larg

Compușii au o structură ureică caracterizată de vibrațiile de valență simetrice și asimetrice NH de la 3250-3450 și respectiv 3330-3550 cm^{-1} . În spectre se regăsesc și benzile "ureice" II (1590-1640 $\nu_{\text{CO}} + \delta_{\text{NH}_2} + \nu_{\text{CN}}$), III (1370-1430, $\nu_{\text{CO}} + \delta_{\text{NH}_2} + \nu_{\text{CN}}$) și IV (450-750 (ν_{CO})).

Spectrele produsilor aromatici prezintă clar banda corespunzătoare vibrației de valență $\nu_{-\text{N}=\text{C}=\text{O}}$ de la 2263-2270 cm^{-1} . Structura acestor compuși conține, prin urmare, grupări izocianice libere.

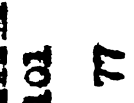

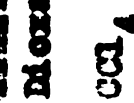

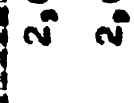
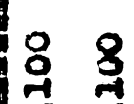

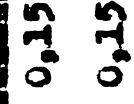

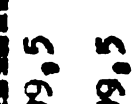
8.3. Studiul influenței diferiților factori asupra randamentului aminolizei bis(triclorometil)carbonatului

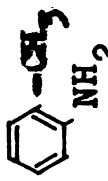
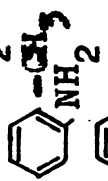
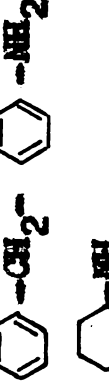





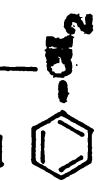
În tabelul 66 se prezintă rezultatele sintezelor de izocianati aromatici și alifatici în diverse condiții de solvent, raport molar al reactanților și durată de reacție.

8.3.1. Influența solventului și temperaturii de reacție

Solvenții folosiți la aminoliza bis(triclorometil)carbonatului sînt solvenții folosiți în mod obișnuit în procedeele de fosegnare a aminelor. Un solvent adecvat pentru reacția de aminoliză trebuie să solubilizeze cît mai multă amină și să favorizeze formarea izocianatului la temperaturi moderate. Dintre solvenții examinați, în procedeul discontinuu acetatul de n-butil are cea mai mare putere de solubilizare a diaminelor aromatice. Temperatura de reacție (126°) asigură descompunerea clorhidraților aminelor și o viteză de reacție satisfăcătoare. O temperatură de reacție ridicată în prima etapă (experimentul 15) sau o temperatură de reflux a mediului destul de înaltă (experimentul 5) favorizează formarea poliureei corespunzătoare toluilen diisocianatului, compus insolubil, deosebit de stabil termic ce nu mai poate fi trans-

Tabela 66. Influența condițiilor de reacție asupra randamentului aminolizei bis(triolormetil)-carbonatului

Nr. exp.	Structura	A.M.I.A.S.		Temp. °C	Solvent	COCl ₂ /NH ₂	Durata reacției	Rand. poliuree	Rand. ment iso-cianat, %	
		Puritate %	Moli							
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1.		99,5	0,15	0,100	2,0	Dioxan	101	4,0	-	87,0
2.		99,5	0,15	0,100	2,0	CCl ₄	77	4,0	-	86,0
3.		99,5	0,15	0,150	3,0	CHCl ₃	61	4,0	-	92,0
4 ^{d)}		82,0	0,026	0,076	4,38	Dioxan	101	6,0	40	10,0
5.		81,5	0,041	0,080	2,93	o-diclor-benzen	180	6,0	35	15,0
6 ^{d)}		85,0	0,063	0,117	2,78	clor-benzen	132	14,0	20	37,9
7.		96,0	0,063	0,117	2,78	clor-benzen	132	16,0	10	70,5
8.		98,0	0,056	0,240	6,43	Ac-n-Bu ^{d)}	126	16,0	5	82,0
9.		98,0	0,056	0,075	2,00	Ac-n-Bu ^{e)}	126	16,0	7	82,0
10 ^{d)}		98,0	0,066	0,270	6,13	Ac-n-Bu	126	26,0	30	69,0

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
11.	H_2N- 	98,0	0,059	0,222	5,64	Ac-n-Bu	126	16,0	5	87,0
12.	H_2N- 	98,0	0,151	0,303	5,00	Ac-n-Bu	126	20	1	85,5
13.	H_2N- 	99,5	0,04	0,12	4,5	Ac-n-Bu	126	20	5	90,0 ^{e)}
14.		99,0	0,21	0,27	3,86	Clorbensen	132	10	5	79,0
15.		99,0	0,21	0,27	3,86	Ac-n-Bu	126	6	42	10,0
16.		99,0	0,4	0,2	1,5	Toluen	110	11	5	64,0
17.		99,0	0,4	0,2	1,5	Ac-n-Bu	126	14	28	35,0
18.	H_2N- 	96,0	0,09	0,126	2,01	Ac-n-Bu	126	16	-	78,0
	H_2N- 									
19.	$H_2N(CH_2)_3NH_2$	98,0	0,2	0,40	3,00	Ac-n-Bu	126	16	10	47,0
20.	$H_2N(CH_2)_6NH_2$	96,0	0,15	0,30	3,00	Ac-n-Bu	126	15	24	67,0

a) determinată prin titrare potențometrică automată ; b) bis(triclorometil)carbonat ; c) conține 20% isomer 2,6- ; d) cu adăugarea aminei peste BTCMC la temperatura de reflux a solventului. Restul sînt cu adăugarea aminei la 200 ; e) p.f. 215-220/2 mm Hg. Pierderi la distilarea fracționată ; f) calculat față de amină. g) Ac-n-Bu = acetat de n-butil

format în izocianat. Din acest punct de vedere, un obiectiv al cercetării a fost diminuarea cantitativă a produsului secundar poliureic odată cu creșterea randamentului în izocianat.

A fost observată o creștere semnificativă de randament în izocianat dacă reactanții au fost introduși în reactor la temperatura ambiantă sau mai scăzută ($0-15^{\circ}\text{C}$), și apoi încălziți treptat până la reflux, comportarea sistemului fiind analogă cu fosgenarea clasică.

Nu s-au obținut randamente promițătoare la sinteza izocianatilor aromatici industriali (TDI, MDI) în mediu de cloroform sau tetraclorură de carbon. Este probabil că temperatura de reacție în cazul acestor solvenți este insuficientă pentru transformarea clorhidraților sau carbamaților formați ca intermediari, la izocianat.

Acetatul de n-butil a fost preferat și într-o variantă de proces care nu necesită solubilizarea integrală a aminei aromatice. A fost obținut un randament de 85% în izocianat (TDI) dacă reacția s-a desfășurat în prima etapă în suspensie, ordinea de adăugare a reactanților fiind întotdeauna amină peste carbonat.

8.3.2. Influența raportului molar al reactanților

În procedeul discontinuu de aminoliză a bis(triclorometil)carbonatului randamentul este strict dependent de excesul de clorocarbonat. În tabelul 66 s-a calculat raportul molar al reactanților exprimat formal în moli fosgen/moli amină monofuncțională, considerând că acesta redă cel mai cuprinzător influența excesului de "fosgen" asupra randamentului în izocianat. Se poate remarca că un exces de 50% COCl_2 este insuficient pentru randamente satisfăcătoare. Raportul molar optim este 3/1 ceea ce înseamnă un exces de 200% exprimat în moli fosgen. Acest raport se situează sub cel utilizat în mod obișnuit în procesele industriale de fosgenare (de exemplu la fosgenarea toluilen diamină se folosește un raport fosgen : toluilen diamină de 8:1, adică fosgen/monoamină 4:1 ³⁵²). La încălzire prelungită a bis(triclorometil)carbonatului, literatura ²⁴⁴ menționează posibilitatea reacției de descompunere în fosgen și triclorometil cloroformiat. Descompunerea termică a bis(triclorometil)carbonatului este greu de evidențiat în condițiile aminolizei omre, în sine, este un proces generator de fosgen. În cursul sin-

tezei s-a efectuat un control permanent al prezenței fosgenului în gazele care părăsesc reactorul prin reacția specifică cu o soluție de 5% difenilamină și 5% p-dimetilaminobenzaldehidă în etanol - colorație portocalie.

S-a constatat încă de la începutul reacției o degajare slabă de fosgen care devine permanentă până la terminarea procesului. Randamentul în izocianat este strict dependent de puritatea aminei. Diaminele aromatice au o sensibilitate sporită la oxidare în prezența umidității, oxidare ce consumă o parte din amină. În fapt, umiditatea reactanților reduce considerabil randamentul și prin reacția cu izocianatul care duce la acidul N-amil carba-mic ce trece în amină prin decarboxilare.

8.3.3. Privire critică asupra bilanțului reacției de aminoliză

S-a investigat sinteza unor izocianați aromatici și alifa-tici cu largă utilizare industrială care se obțin în momentul de față exclusiv prin fosgenare. Randamentele aminolizei bis(tri-clormetil)carbonatului se situează la nivelul celor raportate de literatură pentru izocianații aromatici și foarte apropiate de cele menționate pentru diizocianații alifatici³⁵². Randamentul de obținere a fenil izocianatului recomandă procedeul ca deosebit de eficient. Productivitatea lui este dictată de viteza de eliminare a acidului clorhidric care este un produs secundar valorificabil după o purificare adecvată. Cantitatea de HCl gazos este aprecia-bilă, practic 12 moli HCl/mol diizocianat, astfel încât un proce-deu industrial trebuie să țină seama de cuplarea cu un proces or-ganic consumator de HCl.

8.4. Procedeu continuu de obținere a izocianatilor prin aminoliza bis(triclorometil)carbonatului

S-a experimentat un procedeu continuu de obținere a fenil izocianatului prin reacția bis(triclorometil)carbonatului cu anili-

nă într-un reactor tip țevă de reacție de 18 m x 3 mm, la temperatură de 150-160°C și presiune de 100-120 atm, folosind ca solvent cloroformul. Cei doi reactanți sînt introduși în reactor (figura 28) cu ajutorul unei pompe cu piston cu două canale, cu debite de 150 cm³/oră, asigurîndu-se prin concentrația celor doi reactanți un raport molar carbonat/anilină de 1:3.

La timpi de staționare de 10-15 minute s au obținut randamente de 90% fenil izocianat raportate la anilina consumată. Purificarea produsului de reacție este relativ simplă, fenil izocianatul fiind izolat printr-o distilare fracționată la presiune ambiantă.

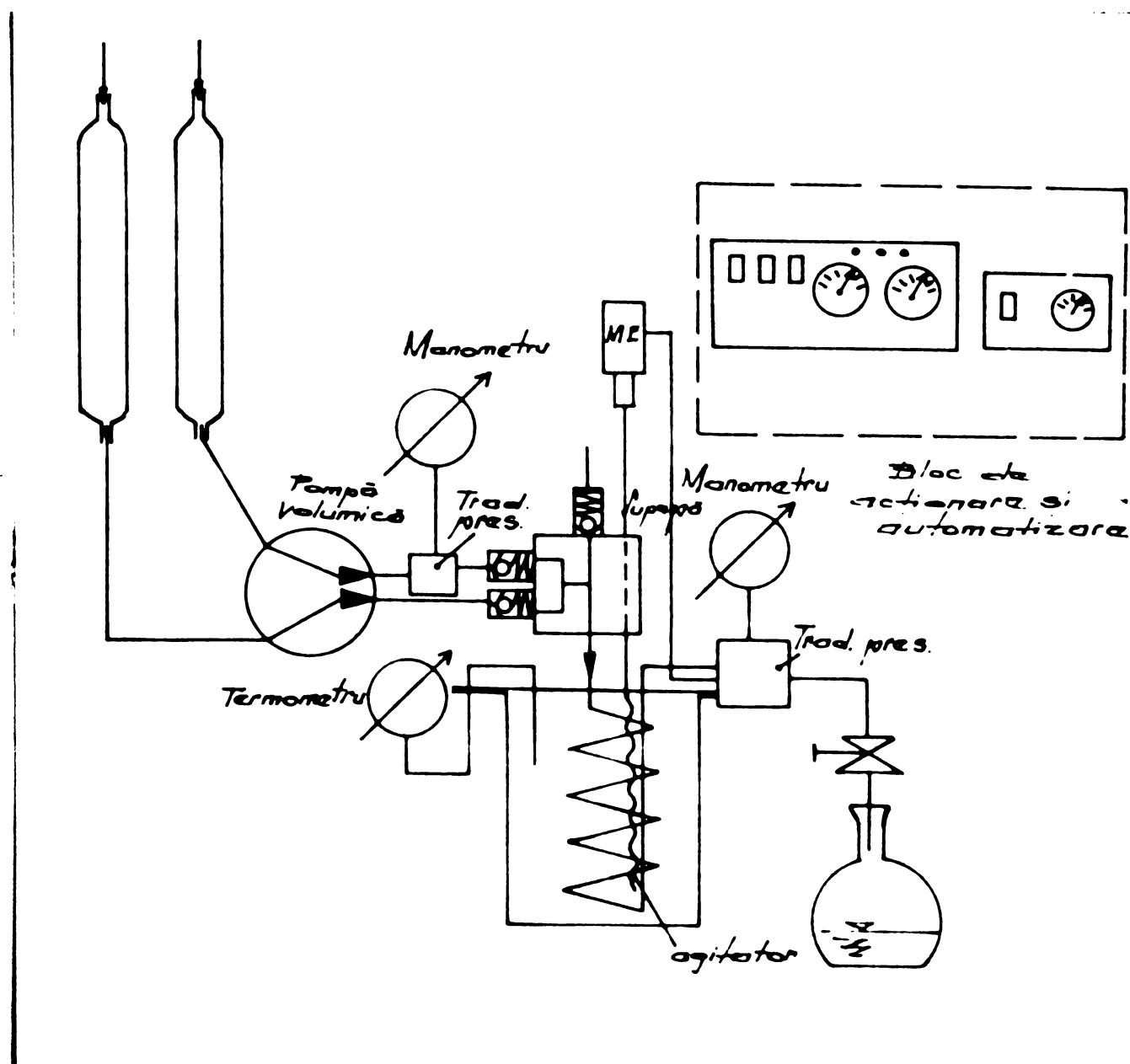


Fig.28

Schema instalației micropilet continuu pentru obținerea izocianatilor prin aminoliza bis(tri-clorometil)carbonatului.

8.5. Studiul cinetic al reacției bis(triclorometil)- carbonatului cu amine aromatice³⁷⁴

8.5.1. Produsi de reacție

Studiile de sinteză a izocianatilor aromatici și alifatici prin reacția dintre bis(triclorometil)carbonat și amine aromatice și alifatică au demonstrat că reacția principală a acestui proces este formarea izocianatilor corespunșatori :



În vederea elucidării mecanismului acestei reacții s-a efectuat un studiu cinetic în prezența unui exces masiv de amină aromatică (cca 16 moli amină/1 mol bis(triclorometil)carbonat), exces necesar simplificării cineticii sistemului. În acest caz, produsul de reacție așteptat este cel al reacției izocianatului de aril cu amina aromatică, adică ureea corespunșătoare :



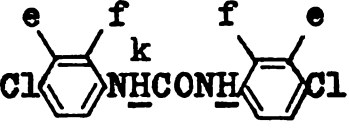


Structura produsilor de reacție a fost identificată în cazul reacției bis(triclorometil)carbonatului cu p-metoxianilină, p-cloranilină și p-nitroanilină. Produsii izolați din amestecul de reacție prin evaporarea solventului și spălarea cu apă a clorhidraților aminele aromatice sînt identice cu ureele respective după cum reiese din tabelul 67, în care se prezintă punctele de topire, spectrele de infraroșu și spectrele de ¹H-RMN.

S-a încercat și efectuarea unei reacții cu un amestec 1:1 p-metoxianilină și p-nitroanilină, ambele în mare exces față de bis(triclorometil)carbonat (8 moli p-metoxianilină, 8 moli p-nitroanilină la 1 mol bis(triclorometil)carbonat). Produsul de reacție izolat prin evaporarea solventului și spălarea cu apă a clorhidraților aminelor aromatice a fost analizat prin spectroscopie de ¹H-RMN și cromatografie de lichide de înaltă presiune (HPLC).

În spectrul ¹H-RMN s-au putut distinge protonii NH pentru diverșii produși rezultați. Astfel, protonul N-H din ureea simetric substituită cu gruparea p-MeO apare la τ 1,28 ppm, cel din ureea simetric substituită cu gruparea -NO₂ apare la 0,26 ppm iar protonul N-H din compusul mixt aflat în vecinătatea grupării p-MeO la 0,62 ppm. Prin raportarea integralelor acestor protoni s-a obținut compoziția procentuală din tabelul 68. Cromatografia de lichide de înaltă presiune s-a efectuat pe o coloană cu fază

Tabelul 67. Proprietăți fizice și spectroscopice ale ureelor izolate la aminoliza bis(triclormetil)carbonatului

Uree			
Interval de topire, °C	222-225	264-268	254-257
Spectrul IR (pastilă KBr) cm ⁻¹	3290 \checkmark_{NH}^{as} 2950 $\checkmark_{CH_3-O-R}^{as}$ 2920 $\checkmark_{CH_3-O-R}^s$ 2860 $\checkmark_{CH_3-O-R}^s$ 1620 "bandă ureică II" \equiv 1600 $Sk \equiv \checkmark_{C=C} + \delta_{CH}$ 1550 \checkmark_{C-NH}^{as} 1505 $Sk \equiv \checkmark_{C=C} + \delta_{CH}$ 1450 $\delta_{as}, \delta_{CH_3-O-R}^s$ 1430 $\delta_{as}, \delta_{CH_3-O-R}^s$ 1410 "bandă ureică III" \equiv 1300 $\checkmark_{C arom-N}$ 1250 \checkmark_{C-O-C}^{as} 1170 δ_{OH} in plan 1100 δ_{OH} in plan 1030 \checkmark_{C-O-C}^s 830 γ_{CH} 510 "bandă ureică IV"	3470 \checkmark_{NH}^{as} 3350 \checkmark_{NH}^s 3220 \checkmark_{NH}^s 1630 "bandă ureică II" \equiv 1590 $Sk \equiv \checkmark_{C=C} + \delta_{CH}$ 1575 \checkmark_{C-NH}^{as} 1525 $\checkmark_{NO_2}^{as}$ 1490 $Sk \equiv \checkmark_{C=C} + \delta_{CH}$ 1475 $Sk \equiv \checkmark_{C=C} + \delta_{CH}$ 1410 "bandă ureică III" \equiv 1345 $\checkmark_{NO_2}^s$ 1290 $\checkmark_{C arom-N}$ 1250 \checkmark_{C-NH}^s 1170 δ_{CH} in plan 1110 δ_{CH} in plan 830 $\gamma_{CH}, \delta_{NO_2 arom}$ 750 "bandă ureică IV" \equiv $\gamma_{NO_2}^{as}$	3300 \checkmark_{NH}^{as} 3100 \checkmark_{NH}^s 1640 "bandă ureică II" \equiv 1605 $Sk \equiv \checkmark_{C=C} + \delta_{CH}$ 1570 \checkmark_{C-NH}^{as} 1500 $Sk \equiv \checkmark_{C=C} + \delta_{CH}$ 1410 "bandă ureică III" \equiv 1305 $\checkmark_{C arom-N}$ 1290 $\checkmark_{C arom-N}$ 1250 $\checkmark_{C arom-N}$ 1110 δ_{CH} in plan 1090 δ_{CH} in plan 1020 δ_{CH} in plan 860 γ_{CH} 840 γ_{CH} 780 \checkmark_{C-Cl} 750 "bandă ureică IV" \equiv
Spectrul τ_{K-RMN} , ppm	$\tau_a = 3,21$ $\tau_b = 2,73$ $\tau_i = 1,28$ $\tau_1 = 6,31$ $J_{a,b} = 9$ Hz	$\tau_c = 1,86$ $\tau_d = 2,35$ $\tau_j = 2,66$ $J_{c,d} = 9$ Hz	$\tau_e = 2,77$ $\tau_f = 2,63$ $\tau_k = 2,45$ $J_{e,f} = 9$ Hz

\equiv bandă ureică II 1590-1640 $\checkmark_{CO} + \delta_{NH_2} + \checkmark_{CH}$
 bandă ureică III 1370-1430 $\checkmark_{CO} + \delta_{NH_2} + \checkmark_{CH}$
 bandă ureică IV 450 - 750 \checkmark_{CO}

inversă Lichrosorb RP-8 de 7 μ cu gradient acetonitril-apă și detecție în UV la 254 nm. Compozițiile aproximative obținute prin normarea arilor sînt prezentate în tabelul 68.

Tabelul 68. Compoziția finală a produsului de reacție la aminoliza bis(triclorometil)carbonatului cu amestec 1:1 p-metoxianilină și p-nitroanilină, în acetonă la 25°C

Ureea	<chem>COc1ccc(NC(=O)Nc2ccc(OC)cc2)cc1</chem>	<chem>COc1ccc(NC(=O)Nc2ccc([N+](=O)[O-])cc2)cc1</chem>	<chem>[N+](=O)[O-]c1ccc(NC(=O)Nc2ccc([N+](=O)[O-])cc2)cc1</chem>
Metoda analitică	%	%	%
¹ H-RMN a)	35,00	40,00	25,00
HPLC b)	33,56	41,86	24,57

a) din integralele protonilor NH (vezi tabelul 67)

b) prin normarea arilor semnalelor cromatografice

După cum se vede din acest tabel, concordanța dintre cele două metode este foarte bună. Produsul majoritar este cel mixt, dar și produșii simetrici se găsesc în cantități notabile. De aici se deduce că reactivitățile celor două amine nu sînt foarte diferite și că produșii de reacție se formează în două procese paralele. Amina mai bazică, p-metoxianilina, formează totuși o cantitate mai mare de produs simetric, ceea ce înseamnă că reacționează mai rapid decît amina mai puțin bazică, p-nitroanilina.

8.5.2. Studiul cinetic

Studiul cinetic a fost efectuat prin urmărirea variației conductibilității soluțiilor acetonice anhidre la concentrații de amină aromatică de $1,38 \cdot 10^{-2}$ - $3,50 \cdot 10^{-2}$ moli/l și de bis(triclorometil)carbonat de $0,4 \cdot 10^{-3}$ - $2,15 \cdot 10^{-3}$ moli/l, deci la rapoarte molare amină/carbonat între 12 și 38,8, la temperaturi între 25-45°C.

În aceste condiții apare evident că reacția decurge în două etape distincte. Prima etapă este un proces foarte rapid care determină o creștere bruscă a conductibilității care ajunge aproape staționară după cca 20-30 secunde. Cea de a doua etapă este mult mai lentă și poate fi observată numai dacă se urmărește procesul

timp de cea 10-20 ore. Si în acest caz conductibilitatea crește la început și apoi ajunge staționară. Un exemplu de variație a conductibilității în timp este prezentat în figura 29.

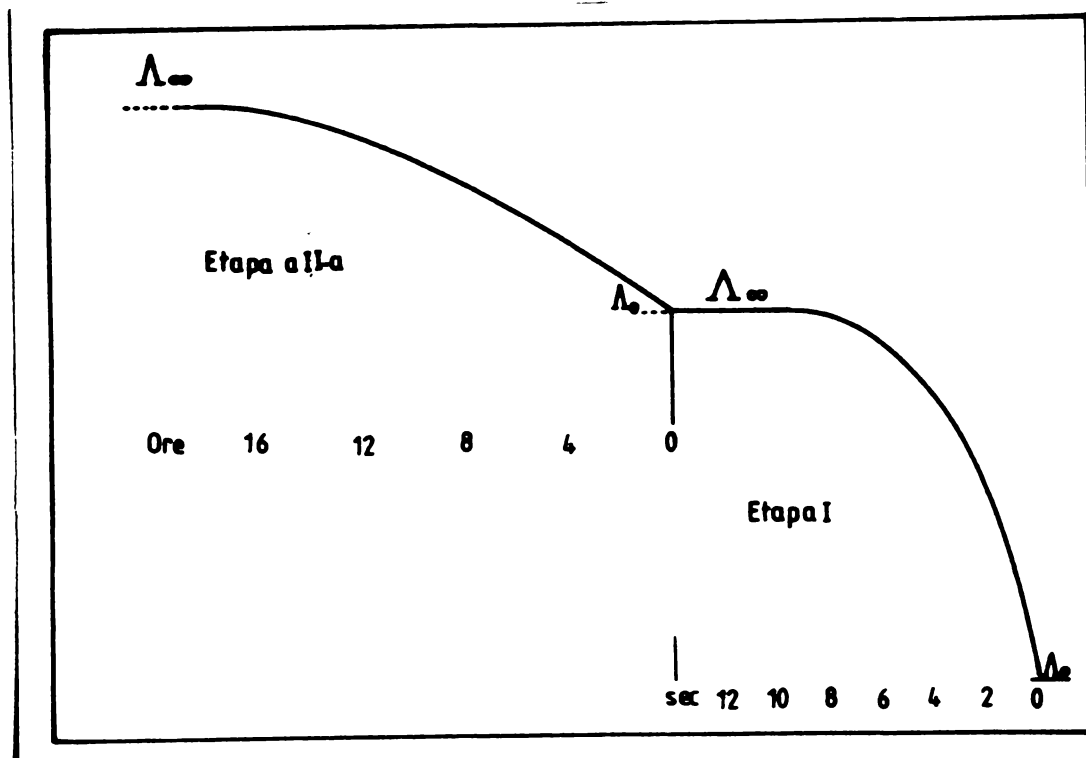


Fig.29. Variația conductibilității în timp la aminoliza bis(triclorometil)carbonatului cu amine aromatice

Dată fiind diferența foarte mare între vitezele celor două procese era evidentă posibilitatea urmăririi lor separate. Firește că în această situație rezultatele metodei conductometrice de studiu trebuie să fie afectate de erori importante și aceasta deoarece era foarte greu de a preciza limite între cele două procese. Aceste limite au o importanță deosebită în calculele cinetice, constituind conductibilitatea finală pentru primul proces și conductibilitatea inițială pentru cel de al doilea proces.

După o serie de încercări am ajuns la concluzia că cele mai bune valori pentru constantele de viteză ale ambelor etape se obțin dacă acceptăm o cinetică bimoleculară.

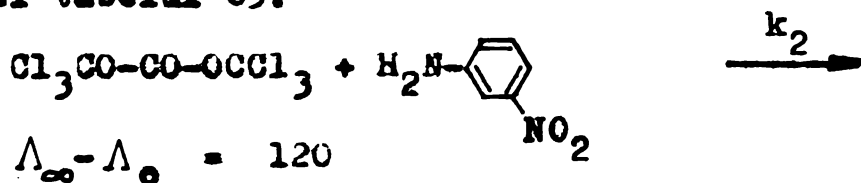
Pentru prima etapă, concentrația inițială a reactanților corespunde cu cea a bis(triclorometil)carbonatului (a) și cea a aminei aromatice (b), expresia cinetică devenind :

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-6x)$$

care duce prin integrare la :

***) Program de calcul CIN 2/1 construit pentru calculator Texas Instruments TI-59 ; r - coeficient de corelare, Y_0 - ordonata la origine, $Y_0/P(x)_{max}$ - raportul ordonatei la origine față de valoarea maximă a funcției conversiei, k_1 - valoarea constantei de viteză determinată din panta dreptei de regresie liniară, k_1^{COR} - valoarea medie a constantelor determinate, p - deviația standard a valorilor constantei de viteză k_1 .

Tabelul 70. Constante de viteză de ordin doi, k_2 , ale celei de a doua etape a procesului bimolecular. Pentru condiții vezi tabelul 69.



Nr.	Timp (sec.)	$\Lambda_t - \Lambda_0$	F(x)	$k_2 \cdot 10^3$ (l.mol ⁻¹ .sec ⁻¹)	Parametrii calculului cinetic
1	120	6	3,589	29,913	$r = 0,9986$ $Y_0 = 0,4842$ $\frac{Y_0}{P(x)_{max}} = 0,00633$ $k_2^{cor} = 33,298 \cdot 10^{-3}$ l/mol.sec $k_2 = 33,728 \cdot 10^{-3}$ l/mol.sec $p = 0,07756$
2	240	14	8,828	36,783	
3	360	19	12,401	34,433	
4	480	24	16,237	33,816	
5	600	29	20,367	33,933	
6	720	34	24,828	34,483	
7	840	38	28,665	34,116	
8	960	41	31,716	33,033	
9	1080	45	36,041	33,366	
10	1200	49	40,692	33,900	
11	1320	52	44,417	33,633	
12	1440	55	48,369	33,583	
13	1560	58	52,571	33,683	
14	1680	61	57,049	33,950	
15	1800	63	60,203	33,433	
16	1920	67	66,964	34,866	
17	2040	69	70,596	34,600	
18	2160	70	72,480	33,550	
19	2280	72	76,397	33,500	
20	2400	72	76,397	31,816	

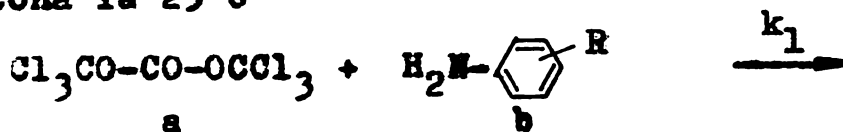
După cum se vede, atât pentru etapa 1 cât și pentru etapa 2 se obțin constante de viteză ce nu variază în timp, deci acceptabile.

8.5.3. Cinetica și mecanismul primei etape

În tabelul 71 se prezintă constantele de viteză ale primei etape determinate pentru diverse amine substituie. Dată fiind

precizia relativ scăzută, pentru unele amine s-au efectuat mai multe determinări independente. După cum se poate observa, în limita erorilor pe care le acceptăm, constantele de viteză nu depind de concentrația relativă a aminei și a bis(triclorometil)carbonatului.

Tabelul 71. Constante de viteză de ordin doi, k_1 , ale primei etape a aminolizei bis(triclorometil)carbonatului, în acetona la 25°C



Nr. det.	R	σ^e	$[a] \cdot 10^3$ moli/l	$[b] \cdot 10^2$ moli/l	$\frac{[b]}{[a]}$	k_1 l/mol.sec	$E_a \pm p$ l/mol.sec
1.	p-OCH ₃	-0,268	1,639	2,494	15,21	97,567	98,937±1,93
2.	p-OCH ₃		1,181	2,063	17,47	100,307	
3.	p-CH ₃	-0,17	1,420	2,751	19,36	27,601	27,601
4.	m-CH ₃	-0,069	2,010	3,504	17,43	25,036	25,036
5.	H	0,0	2,148	2,578	12,00	56,769	
6.	H		0,841	1,388	15,90	49,395	54,057±3,68
7.	H		0,792	1,613	20,37	57,248	
8.	H		0,424	1,646	38,80	52,816	
9.	p-Cl	+0,227	1,346	2,350	17,44	24,487	30,162±8,02
10.	p-Cl		1,269	2,438	19,21	35,837	
11.	m-Cl	+0,373	1,784	2,787	15,62	13,424	13,424
12.	m-NO ₂	+0,710	1,138	2,129	18,70	3,102	3,102
13.	p-NO ₂	+1,27 ^{e)}	0,959	1,770	18,45	1,187	
14.	p-NO ₂		1,043	3,117	29,88	1,030	1,032±0,15
15.	p-NO ₂		0,979	2,949	30,12	0,880	

e) constante de substituent Hammett³¹⁷

d) p - deviația standard a valorilor constantei k_1

e) σ^-

Reprezentînd grafic variația logaritmului constantelor de viteză în funcție de parametrii de substituent Hammett (figura 30) se obține o dreaptă de ecuația :

$$\log k_1 = -1,265 \sigma^- + 1,609 \quad (r = 0,971)$$

din care rezultă clar rolul nucleofil al aminei în etapa lentă.

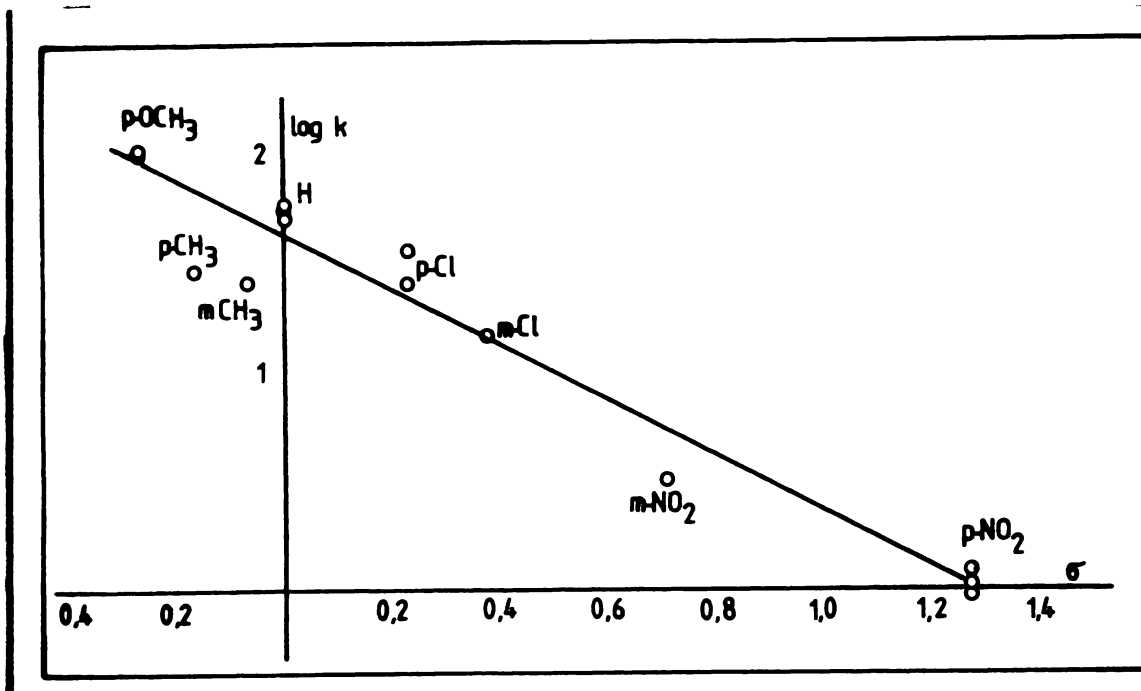


Fig. 30. Variația logaritmului constantei de viteză k_1 în funcție de parametrii de substituție Hammett

Efectul izotopic cinetic calculat în cazul deuteroanilinei (tabelul 72) are o valoare de 8,73 care este fără îndoială, corespunzătoare unui transfer de proton în etapa lentă a procesului.

Tabelul 72. Efectul izotopic cinetic la reacția bis(triclorometil)-carbonatului (a) cu deuteroanilină $C_6H_5ND_2$ (b) (prima etapă) în acetonă anhidră la $25^\circ C$

Nr. det.	$[a] \cdot 10^3$ mol/l	$[b] \cdot 10^2$ mol/l	$\frac{[b]}{[a]}$	k_{1D} l/mol.sec	K_{1D} l/mol.sec	$\frac{k_{1H}}{k_{1D}}$
1.	1,633	2,577	15,78	6,073	$6,193 \pm 0,170$	8,73
2.	0,792	1,613	20,37	6,314		

Importanța transferului de proton trebuie să fie foarte mare, deoarece efectul izotopic cinetic este apropiat de valoarea maximă de 9,2 a efectului izotopic cinetic corespunzător transferului de proton calculat din variația energiei de vibrație a legăturii NH/ND ⁵⁵.

Entalpia și entropia aparente de activare calculate pentru cazul p-nitroanilinei (tabelul 73) corespund cu un proces bimole-

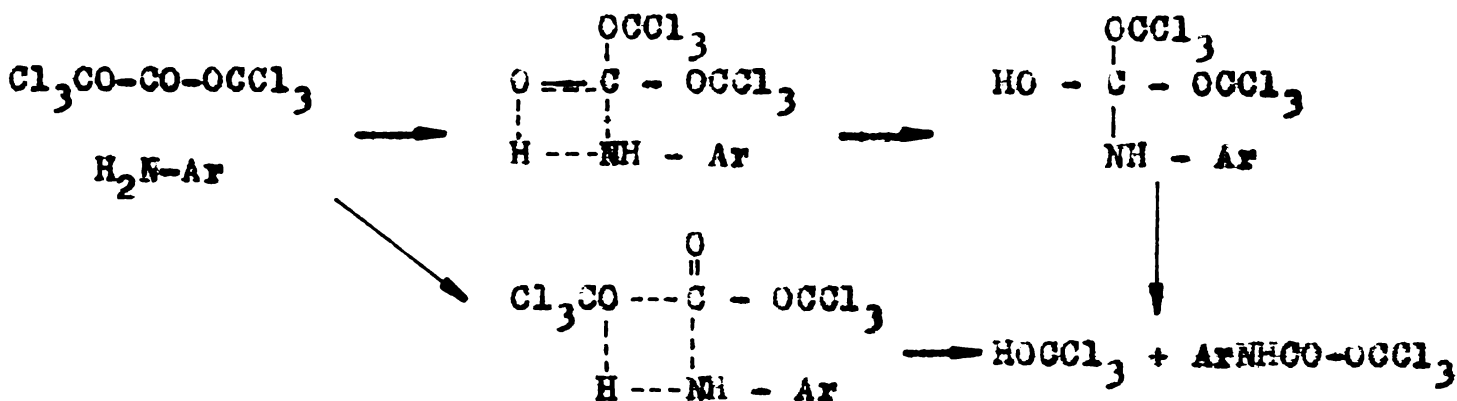
cular.

Tabelul 73. Parametrii aparenti de activare ai reacției bis(tri-clormetil)carbonatului (a) cu p-nitroanilină (b) (prima etapă)

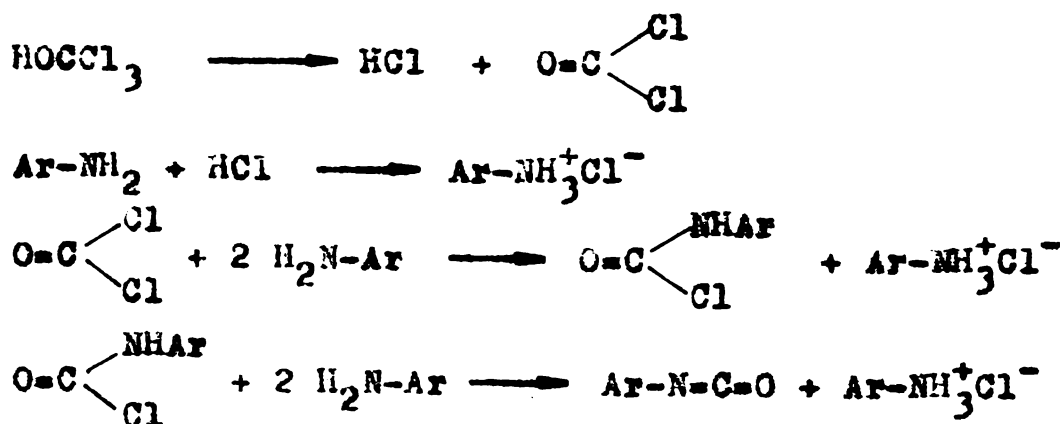
Nr. det.	[a].10 ³ mol/m	[b].10 ² mol/l	$\frac{[b]}{[a]}$	Temp. °C	k ₁ l/mol.sec	ΔS_1^\ddagger J/mol.K	ΔH_1^\ddagger kJ/mol	r
1.	1,043	3,117	29,88	25	1,030			
2.	1,239	2,089	16,86	35	1,505	-37,1	59,7	0,951
3.	1,878	3,184	16,95	45	5,068			

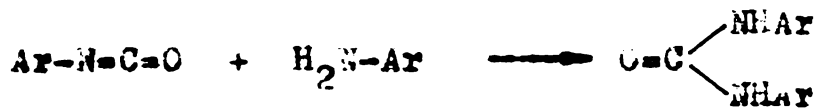
Entropia relativ scăzută presupune o ordine mare în starea de tranziție, iar entalpia scăzută, o compensare importantă a energiilor de rupere prin energiile de formare a noilor legături.

În aceste condiții trebuie să acceptăm ca etapă lentă, atacul nucleofil al aminei printr-o stare de tranziție în care are loc simultan și un transfer de proton. Se pot imagina două astfel de stări de tranziție :



Triclorometanolul trebuie să fie un produs foarte instabil care elimină foarte rapid HCl și generează fosgen. Fosgenul, după cum se știe²²², reacționează rapid cu aminele aromatice, generând cloruri de carbamil care în exces de amină formează izocianati și apoi uree :





Aceste procese rapide ulterioare nu sînt sesizate de cinetica măsurată de noi. Ele se traduc în esență prin formarea intermediarului ArNHCOOCCl_3 , probabil mult mai puțin reactiv decît bis-(triclormetil)carbonatul inițial și consumul a 6 moli de amină pentru formarea a 3moli clorhidrat de amină și a unui mol de uree.

S-au încercat și o serie de experimente cinetice mixte în care amina a fost înlocuită cu un amestec 1:1 a două amine de reactivitate diferită. După cum se vede din figura 31 care reprezintă variația constantelor de viteză a acestor procese în timp, constantele de viteză sînt ceva mai mici decît constanta componentei aminece celei mai reactive și scad apoi în timp, pe măsură ce aceasta se consumă iar în proces intervine și componenta mai puțin reactivă.

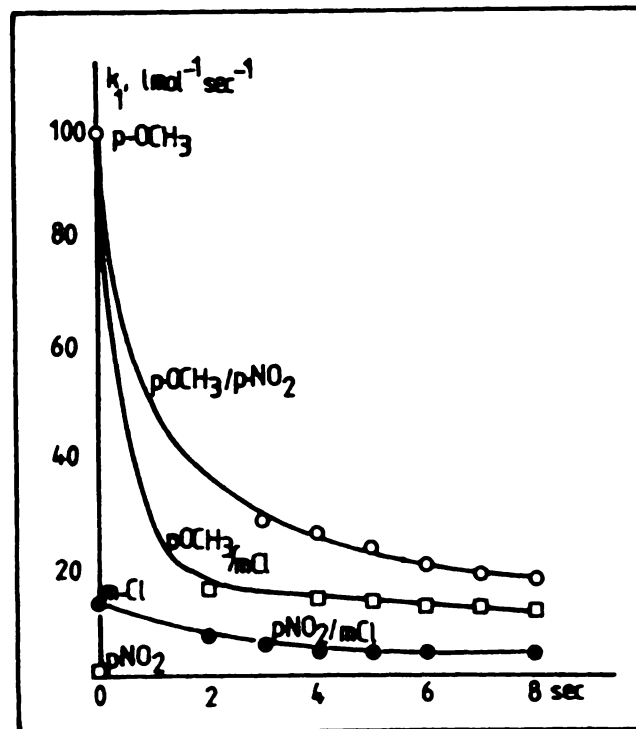


Fig. 31. Variația în timp a constantelor de viteză de ordin doi k_1 pentru aminoliza mixtă a bis-(triclormetil)carbonatului în acetonă la 25°C

O astfel de comportare este în conformitate cu mecanismul acceptat în care etapa lentă este constituită din atacul nucleofil. Intrucît reactivitatea aminei scade prin influența suostituenților atrăgători de electroni, este de așteptat ca atacul nucleofil pro-

După cum se vede, în limita unor erori rezonabile, constantele de viteză nu depind de raportul dintre reactanți. Reprezentând grafic variația logaritmului constantei de viteză k_2 în funcție de constantele de substituent Hammett, se obține figura 32.

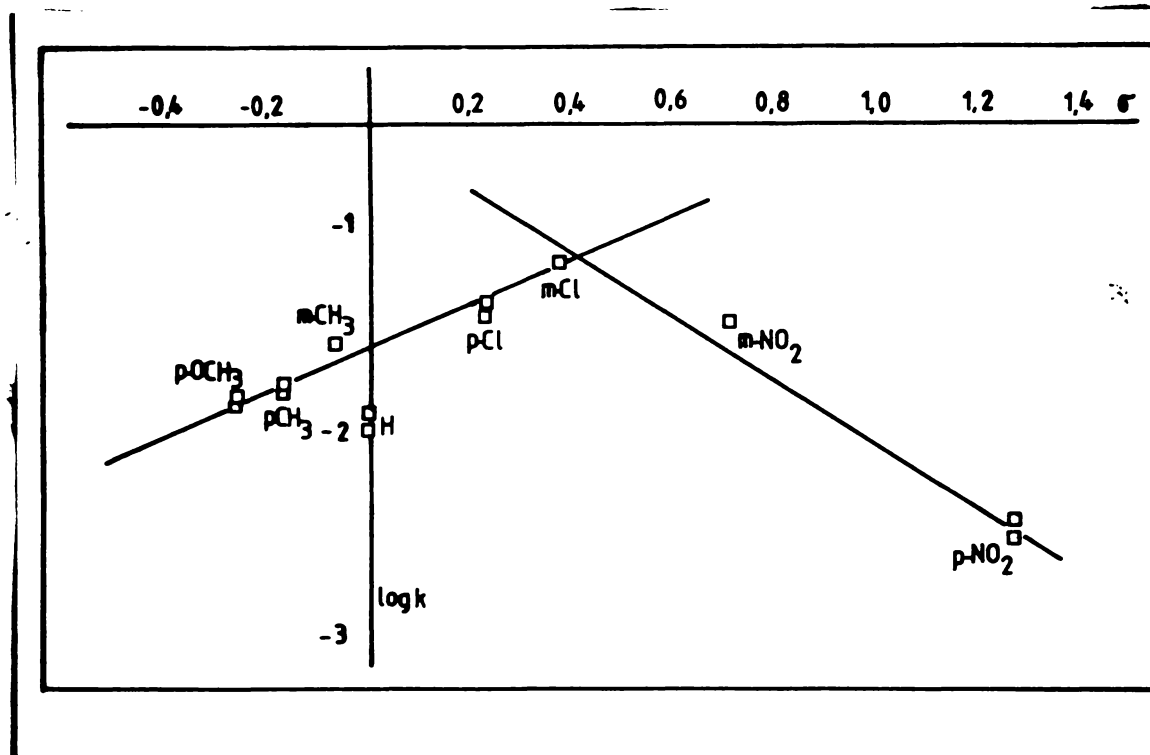


Fig. 32. Variația logaritmului constantei de viteză de ordin doi k_2 în funcție de parametrii de substituent Hammett.

În această figură se remarcă evident o frântură, viteza de reacție crescând odată cu creșterea caracterului atrăgător de electroni al aminei pînă la m-clorderivat, iar apoi scăzînd cu acesta.

Corelarea logaritmului constantei de viteză k_2 cu parametrii de substituent Hammett a condus la următoarele expresii :

$$\log k_2 = 1,001 \sigma - 1,609$$

($r = 0,976$, determinările 1-5, 10-12 din tabelul 74)

și

$$\log k_2 = -1,494 \sigma - 0,554$$

($r = 0,988$, determinările 12-15 din tabelul 74).

De aici rezultă foarte clar că în cel de al doilea proces paralel amina trebuie să joace un rol electrolil și unul nucleofil. În cazul substituenților donori de electroni, deci a aminelor mai

basice, devine limitativ rolul electrofil, iar în cazul substituenților atrăgători, deci a aminelor mai puțin bazice, devine limitativ rolul nucleofil.

Efectul izotopic cinetic în cazul deuteroanilinei (tabelul 75) se menține foarte mare, ceea ce implică în mod necesar transferul de proton în etapa lentă.

Tabelul 75. Efectul izotopic cinetic la reacția bis(triclorometil)-carbonatului (a) cu deuteroanilină $C_6H_5ND_2$ (b) (etapa a doua) în acetonă la 25°C

Nr. det.	[a].10 ³ mol/l	[b].10 ² mol/l	$\frac{[b]}{[a]}$	$k_{2D} \cdot 10^3$ l/mol.sec	$K_{2D} \cdot 10^3$ l/mol.sec	k_{2H}/k_{2D}
1.	1,633	2,577	15,78	1,291	1,310 ± 0,027	8,37
2.	0,792	1,613	20,37	1,330		

Entalpiile și entropiile aparente de activare determinate pentru reacția bis(triclorometil)carbonatului cu anilina și p-nitroanilina (tabelul 76) corespund cu un proces bimolecular.

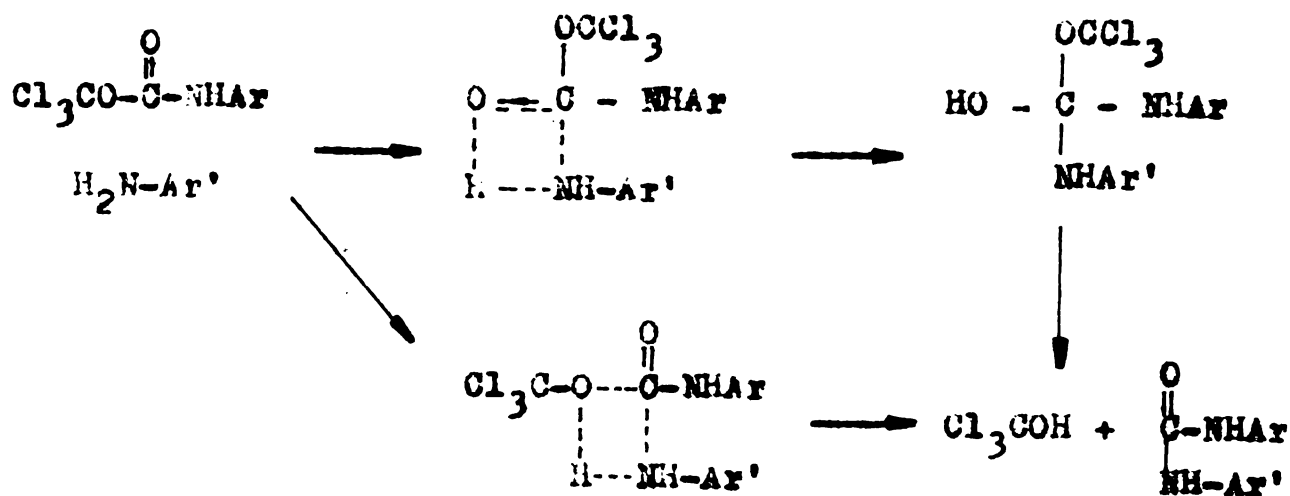
Tabelul 76. Parametrii aparenti de activare ai reacției bis(triclorometil)carbonatului (a) cu anilina și p-nitroanilina (b), etapa a doua, în acetonă

Nr. det.	R	[a].10 ³ mol/l	[b].10 ² mol/l	$\frac{[b]}{[a]}$	Temp. °C	$k_2 \cdot 10^3$ l/mol.sec	ΔS_2^\ddagger J/mol.K	ΔH_2^\ddagger kJ/mol	r
1.	H	0,969	2,194	22,63	25	9,441	-258,4	4,97	1,00
2.	H	1,791	2,853	15,92	45	11,423			
3.	p-NO ₂	0,979	2,949	30,12	25	3,650	-51,2	69,09	0,999
4.	p-NO ₂	1,266	1,948	15,38	35	9,499			
5.	p-NO ₂	1,878	3,184	16,95	45	22,568			

Entropiile foarte scăzute indică o stare de ordine avansată a sistemului care duce la o compensare importantă a energiei de rupere a legăturilor covalente prin energia de formare a altor legături și la o entalpie de reacție relativ scăzută.

În aceste condiții, trebuie să acceptăm că în etapa lentă procesul are loc tot bimolecular prin intervenția unei molecule de N-amil carbamat de triclorometil și a unei molecule de amină. În starea de tranziție are loc însă, cu necesitate, transferul unui

proton simultan cu atacul nucleofil al atomului de azot. Stările de tranziție care se pot imagina în acest caz sînt identice cu cele propuse pentru prima etapă a procesului.



Soarta trichlorometanoiului trebuie să fie aceeași ca și în prima etapă. Printr-o reacție foarte rapidă el trebuie să ducă la un mol de uree și 3 moli de clorhidrat de amină.

Stările de tranziție de mai sus corespund cu frîntura care apare în reprezentarea de tip Hammett. În cazul aminelor bazice cu substituenți donori de electroni, devine determinant transferul de protoni, iar în cazul aminelor mai puțin bazice, cu substituenți atrăgători de electroni, atacul nucleofil propriu-zis al atomului de azot.

Si în acest caz s-au încercat unele experimente cu amestec 1:1 de amine de reactivitate diferită. Variația constantelor de viteză în timp este redată în figura 33.

Din această figură se desprinde un aspect foarte interesant și anume că în cazul asocierii unei amine cu grupare atrăgătoare de electroni ($-\text{NO}_2$) și a unei amine cu grupare donoare de electroni ($-\text{OMe}$), viteza de reacție globală este cu mult mai mare decât cea a aminelor respective luate individual. Intrucît primul atac nucleofil îl realizează, după cum știm, fără îndoială, amina mai bazică, rezultă că prezența unor grupări donoare de electroni în nucleul aromatic grefat la azotul α -aril carbanatului de trichlorometil favorizează reacția. Reacția este favorizată, de asemenea, de grupările atrăgătoare de electroni, grefate pe nucleul aromatic al celeilalte molecule de amină care realizează atacul nucleofil.

Un astfel de aspect nu poate fi înțeles decât dacă se admite cea de a doua stare de tranziție propusă în care substituția grupării trichlorometoxi se face direct prin gruparea arilamino, fără a mai trece prin intermediarul tetraedric.

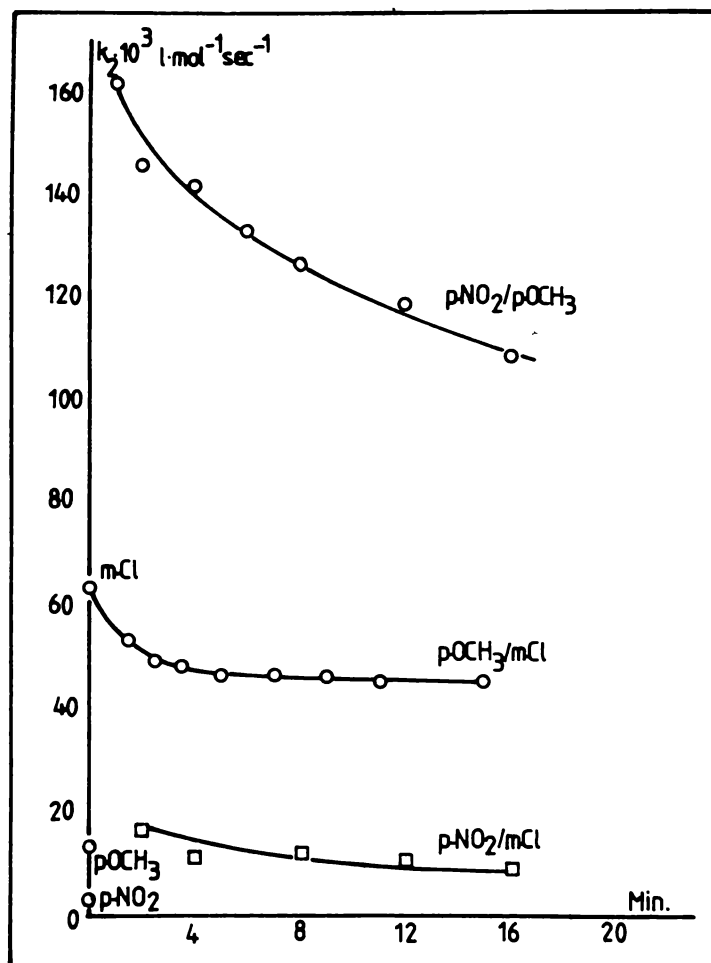


Fig. 33. Variația în timp a constantelor de viteză de ordin doi k_2 pentru aminoliza mixtă a bis-(triclormetil)carbonatului în acetonă, la 25°C

In concluzie, se poate afirma că mecanismul substituției nucleofile a grupării triclorometoxi prin arilamino la derivații acidului carbonic corespunde unei substituții directe printr-o stare de tranziție de patru centri în care atacul nucleofil are loc paralel cu transferul unui proton. Este vorba, fără îndoială, de un tip de mecanism care după cunoștințele noastre nu a mai fost pus cu certitudine în evidență. El este în acest caz particular favorizat de tendința extraordinară de mare de scindare a moleculei de triclorometanol.

9. PARTEA EXPERIMENTALA

9.1. Sintesa tricloracetoneitrilului prin clorurarea acetoneitrilului în fază gazoasă

9.1.1. Instalația experimentală

Clorurarea catalitică în fază gazoasă a acetoneitrilului s-a efectuat într-o instalație de laborator formată din trei părți mai importante : sistemul de generare și dozare a amestecului de clor-acetoneitril în raportul molar dorit, reactorul de clorurare catalitică prevăzut cu reglare automată a temperaturii prescrise și sistemul de captare la temperaturi joase a produșilor de reacție.

Generarea amestecului clor-acetoneitril în raportul molar dorit se realizează cu ajutorul unei pompe peristaltice UNIPAM, în prealabil etalonată pentru acetoneitril, care trimite lichidul într-o sonă de preamestecare a reactorului cu temperatura de 150-200°C. Clorul îmbuteliat este anhidrifecat prin trecere succesivă peste H₂SO₄ conc., K₂(ClO₄)₂ și P₂O₅. În traseul de clor se află un reometru cu capilară etalonat prin determinarea timpului de reacție a clorului cu o soluție de Na₂S₂O₃/KI de concentrație cunoscută în prezența amidonului.

Oxigenul, folosit în experimentele de clorurare a fost anhidrifecat prin trecere peste silicagel și site moleculare.

Au fost efectuate experimente la raportul molar clor/acetoneitril optim de 3,5:1 în care acetoneitrilul a fost antrenat dintr-un vas termostatat la 38 ± 0,2°C cu nivel constant de un curent de clor. Acetoneitrilul este alimentat în vas cu ajutorul unei biurete, prin picurare cu debit constant, astfel încât regimul termic de generare a amestecului Cl₂/MeCN să fie cât mai constant. Traseele de clor, acetoneitril și oxigen până la reactorul catalitic sînt confecționate din sticlă, izolate, și sînt prevăzute cu vase tampon.

Reactorul de clorurare catalitică este un tub de reacție de 1 m x 38 mm din sticlă Pyrex în care se plasează un volum de 150-450 cm³ catalizator. Tubul de sticlă se introduce într-un cup-tor tubular orizontal prevăzut cu reglare și control automat a temperaturii. Încălzirea se realizează prin două grupuri de rezistențe

electrice înfășurate pe elemente ceramice tubulare. Ansamblul este izolat spre exterior. Circuitul de măsură-reglare include un termocuplu Fe-Constantan plasat în zona uniform încălzită în care se află stratul catalitic. Studiile de temperatură de reacție au implicat ridicarea curbei profilului temperaturii în interiorul reactorului. Lungimea zonei uniform încălzite a fost de 300 mm cu o precizie de reglare a temperaturii de $\pm 3^\circ$. În această zonă a fost plasat stratul catalitic. Temperatura de lucru a fost de 200-450°C. Pentru operația de regenerare a catalizatorului temperatura a fost ridicată la 450-500°C.

Condensarea produșilor de reacție se realizează într-un vas prevăzut cu refrigerent ascendent, răcit la -25°C cu agent ultra-cristalin și protejat împotriva umidității cu tub cu CaCl_2 . Instalația mai conține două vase de absorbție cu răcire, cu NaOH 30% și $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

9.1.2. Materii prime

Acetonitrilul. S-a folosit acetonitril rezultat ca produs secundar la sinteza acrilonitrilului prin amonoxidarea propenei (C.P.Pitești). Întrucât puritatea sa este un factor determinant pentru randamentul în tricloracetoneitril, ne-am preocupat de găsirea unei metode eficiente de purificare. Metoda a fost cercetată și în legătură cu utilizarea acetonitrilului disponibil, în cromatografia de lichide de înaltă presiune (HPLC), care impune condiții severe de puritate.

După unii autori³⁷⁵ și după cum am constatat prin cromatografie gaz-lichid, acetonitrilul conține apă, amine ușor volatile, acrilonitril, alcool alilic, bensen și n-octanol (sub 0,5 mg/l). Apa și aminele ușor volatile sînt ușor de îndepărtat. Prezența alcoolului alilic a fost verificată prin formarea N-fenil-alil-carbamatului la adăugarea fenilizocianatului la acetonitrilul brut. Acrilonitrilul poate fi îndepărtat prin ciano-etilare, alcoolul alilic prin tratare cu un acid tare, iar bensenul prin distilare azeotropă. Propionitrilul este aproape imposibil de eliminat. Se recomandă astfel trei etape de purificare :

- tratare cu o bază tare urmată de distilare rapidă (îndepărtarea acrilonitrilului),
- tratarea cu acid sulfuric concen-

trat urmată de o distilare îngrijită în care se îndepărtează prima porțiune (alcool alilic, aminele și benzenul) și c) îndepărtarea apei prin trecere peste o coloană cu alumina activată.

Reteta de purificare a fost următoarea : La 3 l MeCN tehnic se adaugă 300 ml soluție 0,3 M octanolat de sodiu în n-octanol. Amestecul a fost încălzit la reflux 2 ore și apoi distilat repede cu un debit de aproximativ 500 ml/h. Ultimii 500 ml de reziduu galben-brun au fost îndepărtați. La fiecare litru de distilat s-au adăugat 10 ml acid sulfuric concentrat. Amestecul rezultat a fost distilat pe o coloană Vigreux izolată. Menținând acetonitrilul la reflux și un debit de distilare de aproximativ 50 ml/h, cu ajutorul unui cap de reflux ajustabil, s-a obținut o bună fracționare. Prima porțiune de 15% din volumul total a fost îndepărtată deoarece conține cantități mari de benzen. Imediat înainte de utilizare, acetonitrilul dublu distilat a fost trecut peste o coloană conținând 250 g alumina activată pentru fiecare litru de MeCN. Se obține așa 2,15 l acetonitril purificat utilizabil și în cromatografia de lichide (absorbantă maximă 0,1 la 210 nm).

S-au încercat și alte metode de purificare, cum ar fi îndepărtarea apei cu Na_2SO_4 anhidru, a compușilor bazici cu P_2O_5 iar a celor acizi prin distilare de pe K_2CO_3 anhidru³⁷⁶. După o altă metodă, apa poate fi îndepărtată cu silicagel activat sau site moleculare de 4 Å (nu KOH solid deoarece cauzează descompunere). Solventul parțial uscat se agită cu hidrură de calciu care se adaugă în porțiuni până la încetarea degajării de hidrogen. Solventul este decantat de pe solid și distilat fracționat pe o coloană eficientă (p.f. 81-82°C/760 mm)³⁷⁷. O colecție de rețete de purificare comentate se află în referința 378.

Prepararea catalizatorului. Catalizatorul a constatat din clorură de argint suportată pe piatră ponce. Prepararea catalizatorului s-a făcut în următoarele etape : a) obținerea soluției apoase a precursorilor fazei active a catalizatorului în proporția care să ducă la concentrația optimă pe suport, b) impregnarea suportului granular cu soluția respectivă, c) evaporarea excesului de apă, d) obținerea fazei active și e) activarea catalizatorului.

Granulele de piatră ponce cu un diametru de cca 5 mm au fost impregnate cu o soluție formată din 10 g azotat de argint (minim 98%, Reactivul) și 100 ml apă. Granulele au fost păstrate în această soluție 12 ore după care au fost uscate lent.

Faza activă a fost obținută prin trecerea peste catalizatorul plasat într-un cupor tubular a unui curent de aer umed conținând HCl generat din NaCl/HCl concentrat și acid sulfuric, până când nu s-au mai detectat gaze nitrozice (control cu hirtie iod-amidonată). Culoarea albă a stratului catalitic este un bun indiciu asupra sfârșitului etapei de obținere a fazei active. Catalizatorul se usucă în curant de aer (viteză volumară de 1000 h⁻¹, creșterea temperaturii:

100°/h pînă la 450°C, timp de 6 ore).

Activarea are loc în curent de clor (5 l/h) timp de 8 ore la 450°C. Catalizatorul a fost caracterizat prin determinarea suprafeței specifice (0,1078 m²/g) și a distribuției porilor cu ajutorul unui aparat SORPTOMATIC (Carlo Erba).

9.1.3. Sinteza și purificarea tricloracetoneitrilului

Se prezintă mai jos modul de lucru al unui experiment de clorurare a acetoneitrilului în prezența oxigenului.

66,5 g (1,62 moli) acetoneitril menținut la 38°C se amestecă cu clor uscat (4,86 moli) și este trecut în reactorul catalitic într-o zonă aflată la 390°C conținând cca 300 cm³ catalizator preparat prin depunere de AgCl pe piatră ponce. Simultan, în reactor este admis oxigen cu un debit de 0,713 moli/h. Durata experimentului a fost de 15 ore la un timp de contact de 16 secunde. Producția de reacție se condensează prin răcire la -25°C. Se obțin 230 g fază lichidă și 7 g produs cristalin, 2-metil-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazina. Faza lichidă, după degazare, spălare cu apă și distilare fracționată permite obținerea a 208 g CCl₃CN de minim 98%, randament de 87,2% față de CH₃CN consumat. Impuritatea principală este CCl₄. Într-o serie de experimente, după degazare, produsul brut a fost tratat cu N,N-dimetilformamidă care catalizează probabil regenerarea tricloracetoneitrilului din producția de aditie a clorului și acidului clorhidric. În aceste condiții, randamentul de purificare crește, atingându-se randamente globale de 92-95%.

Intrucît clorurarea acetoneitrilului în fază gazoasă a fost studiată în diverse condiții de reacție care au dus la producții de reacție de compoziție foarte diferită, studiul a necesitat elaborarea unor metode de purificare adecvate pentru producții de reacție obținute.

Prezentăm, în continuare cîteva variante de purificare a produsului brut.

- a) La un volum de aproximativ 250 ml (370 g) produs brut fază lichidă se adaugă în porțiuni 50-60 g carbonat de potasiu anhidru, pînă la încetarea efervescentei. Se filtrează la presiune redusă. Filtratul se supune imediat distilării la presiune atmosferică și se culeg două fracțiuni importante: prima fracțiune cu p.f. 79-83°C care reprezintă azeotropul CCl₄-CCl₃CN de compoziție 20% CCl₄ și 80% CCl₃CN și a doua fracțiune 83-86°C care constă în tricloracetoneitril pur. Faza solidă a produsului brut separată prin decantare sau filtrare se supune recristalizării din alcool etilic pentru recuperarea 2-metil-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazinei.
- b) Dacă produsul brut conține în faza lichidă o cantitate mare de produși cu structură N-cloriminică care la distilare induc o descompunere rapidă a produsului brut și polimerizări, se recomandă o tratare succesivă cu carbonat de potasiu, tiosulfat de sodiu anhidru și N,N-dimetilformamidă, urmată de distilarea fracționată la presiune atmosferică.
- c) După separarea fazei solide prin filtrare se efectuează o de-

gazare a produsului brut lichid în curent de aer uscat (tub de clorură de calciu). Debitul de aer trebuie să fie moderat pentru a evita pierderile de tricloracetonitril prin antrenare. Se tratează în continuare cu tiosulfat de sodiu și se distilă fracționat. Dacă produsul brut mai conține acetonitril nereacționat (IR, GC), după îndepărtarea completă a HCl, se poate spăla cu 50 ml apă distilată (acetonitrilul este solubil în apă spre deosebire de tricloracetonitril care este practic insolubil). Se usucă apoi pe sulfat de sodiu anhidru și se distilă fracționat.

Toate operațiile de purificare se execută în nișă cu mască de figură, produsul de reacție fiind toxic și puternic lacrimogen.

9.1.4. Identificarea și dozarea produsilor de reacție

9.1.4.1. Sinteză și caracterizarea produsilor de reacție

Mono-, di- și tricloracetonitrilul, probe autentice, au fost sintetizați din acid mono-, di- și tricloracetic prin esterificare, amidare și deshidratarea amidelor corespunzătoare.

Esterificarea acizilor cloracetici s-a făcut prin saturarea soluțiilor etanolice ale acizilor cu HCl gazos³⁷⁶ cu răcire moderată și izolarea esterilor prin separare și distilare fracționată. Randament 80%. Aceeași sinteză poate fi efectuată prin refluxarea unui amestec de acid și alcool absolut cu acid sulfuric când se obține un randament de 70%³⁷⁹.

Amidele acizilor cloracetici s-au obținut prin tratarea esterilor cu soluție amoniacală concentrată la temperatura ambiantă și distilarea alcoolului și apei sub presiune redusă³⁸⁰. Amidele cristalizează în masa de reacție și se recristalizează din apă. Randament 78-84%.

Mono-, di- și tricloracetonitrilul au fost sintetizați prin deshidratarea amidelor cu pentoxid de fosfor folosind mediul de reacție lichid (trimețilbenzen)³⁸¹ sau prin încălzirea reactanților sub o ușoară presiune^{382, 383}. Punctele de topire și fierbere ale esterilor, amidelor și nitrililor sintetizați sînt redată în tabelul 77.

2-Metil-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazina autentică a fost sintetizată cu următoarea rețetă :

Un amestec de 289 g (2 moli) tricloracetonitril și 41 g (1 mol) acetonitril a fost saturat cu HCl uscat la -10°C . Timpul necesar saturării este de cca 1-2 ore, după care amestecul de reacție se solidifică prin formarea sării de nitriliu intermediare. Se păstrează la temperatura camerei cca 100 ore și apoi se încălzește energetic la 110°C la presiune redusă (vidul trompei de apă). Produsul de reacție topit se toarnă într-un pahar cu cca 200 ml apă și se lasă 5 ore la temperatura ambiantă pentru cristalizarea triazinei. Randament 75% în 2-metil-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazină cu p.t. $96-97^{\circ}\text{C}$ și spectrul IR : 2920s, 1545i, 1410i, 1340i, 1050m, 1010m, 990m, 980m, 830i, 780i, 760i, 690i, 580m. $^1\text{H-NMR}$: 7,05 ppm (τ), singlet, 3H. Analiza prin cromatografie gaz-lichid și prin cromato-

grafie de lichide de înaltă presiune (HPLC) a compusului autentic este descrisă în secțiunea referitoare la caracterizarea haloalehil-1,3,5-triazinelor.

Tabelul 77. Puncte de fierbere și topire ale esterilor amidelor și nitrililor sintetizați din mono-, di- și tricloracetoneitril

Compusul	Punct de topire, °C	Punct de fierbere, °C	Literatură
$\text{ClCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$		144-146	145 350
$\text{ClCH}_2\text{CONH}_2$	119-121		120-121 350
ClCH_2CN		124-126	124 350
$\text{Cl}_2\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$		158-160	158 350
$\text{Cl}_2\text{CHCONH}_2$	98-99		98 350
Cl_2CHCN		112-113,5	112-113 384
$\text{Cl}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$		167-168	167-168 350
Cl_3CONH_2	137-141		141 350
Cl_3CCN		84-86	84-86 349, 350

9.1.4.2. Tehnica spectrometriei de IR, ^1H -RMN, UV și determinarea punctului de topire

Spectrele de infraroșu au fost efectuate în film lichid (NaCl) sau după caz, în pastilă de KBr, cu ajutorul unui spectrograf SPECORD 75 IR.

Frecvențele benzilor folosite în identificarea produșilor de reacție și a probelor autentice au fost citite în regim manual de parcurgere a domeniului de la 450 la 4000 cm^{-1} .

Spectrele de ^1H -RMN au fost înregistrate cu un spectrometru TESLA BS 481 C de 80 MHz la temperatura ambiantă, folosind ca standard intern tetrametilsilanul, în soluție de CCl_4 sau CDCl_3 .

Spectrele de ultraviolet au fost înregistrate în soluție metanolică cu un aparat PYE UNICAM SP 8000 sau cu un aparat VARIAN CRY 17 D.

Punctele de topire au fost determinate cu ajutorul unui

aparatură cu placă încălzitoare Boetius prevăzută cu filtre polarizate.

9.1.4.3. Cromatografia gaz-lichid

Materiale cromatografice. S-au folosit monocloracetoneitril (Loba Chemie) și acetoneitril (BDH) de puritate cromatografică. Tetraclorura de carbon a fost de proveniență Reactivul (uz cromatografic). Mono-, di- și tricloracetoneitrilul au fost produse purificate în urma sintezei din acizii corespunzători (descrisă mai sus, 9.1.4.1) cu o puritate mai mare de 99,5% (analiză gaz-cromatografică). Fazele lichide, dietilenglicolsuccinat și Carbowax 1500 precum și suportii, Chromosorb P și Chromosorb P silanizat sînt de proveniență Carlo Erba.

Aparatură. Analiza gazcromatografică a fost realizată cu un cromatograf CHROMATRON GCHF 18.3 cu programare de temperatură și detector dual cu ionizare de flacără, echipat cu înregistrator SPEEDOMAX XL 681 A (0-2 mV). Coloanele utilizate au fost din oțel inox 200 x 0,3 cm (d.i.), iar temperatura de lucru de 70-200°C (4°C/min). Drept gaz purtător s-a folosit azot cu debit de 30 ml/min. Raportul debitelor de gaze a fost N₂/H₂/aer 2:1:9. Probele au fost introduse cu o microsiringă Hamilton de 1, 5 sau 10 μl. Temperaturile la injector și detector au fost de 200 și respectiv 220°C.

Umplutura coloanelor cromatografice. Pentru analiza cantitativă a produsului de reacție de la clorurarea acetoneitrilului s-a folosit o coloană cu DEGS (15%) suportat pe Chromosorb P silanizat de 60-80 mesh. Pentru analiza cantitativă a unor probe cu conținut foarte scăzut de acetoneitril, care eluează cu tailing pe coloana de mai sus, s-a utilizat o umplură de Carbowax 1500 (10%) depus pe Chromosorb P de 80-100 mesh.

Amestecurile sintetice pentru calibrare au fost preparate utilizînd 0,2-1,0 g din fiecare nitril și standard intern (monoclorbenzen) în concentrații similare celor estimate în produșii de reacție rezultați la clorurarea acetoneitrilului. Au fost injectate volume de 1,0 μl din aceste amestecuri de compoziție cunoscută. Sennalele cromatografice au fost atribuite în baza comparării timpilor de retenție relativi și au fost evaluate cu ajutorul unui sistem digital de citire și a unui program adecvat de calcul al cromatogramelor scris pentru calculatorul Hewlett Packard 9810

9.2. Sinteza haloalchil-1,3,5-triazinelor

9.2.1. Instalația experimentală

Instalația experimentală pentru studiul ciclotrimerizării nitrililor a fost alcătuită dintr-un balon cu trei gaturi, prevăzut cu agitare și baie de răcire la -10 , -25°C , vase de uscare succesivă a acidului clorhidric gazos cu acid sulfuric și clorură de calciu. Acidul clorhidric gazos a fost preparat din soluție de acid clorhidric concentrat și NaCl peste care s-a adăugat în picături acid sulfuric concentrat. Instalația a fost protejată de umiditate printr-un tub cu clorură de calciu, iar acidul clorhidric neabsorbit de amestecul de reacție a fost neutralizat în două vase de absorbție cu apă și respectiv soluție de NaOH 10%.

9.2.2. Sinteza unor nitrili precursori ai 2,4,6-haloalchil-1,3,5-triazinelor

Acetonitrilul tehnic provenit de la C.P.Pitești a fost purificat după metoda descrisă în secțiunea 9.1.2 în vederea utilizării sale în experimentele de heterociclotrimerizare. Tricloracetonitrilul a fost obținut prin clorurarea catalitică în fază gazoasă a acetonitrilului după metoda prezentată în capitolul 4 al prezentei lucrări. Monoclorpropionitrilul, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ a fost preparat din acrilonitril după metoda descrisă în literatură³⁸⁵ iar triclorpropionitrilul $\text{ClCH}_2\text{CCl}_2\text{CN}$ a fost obținut prin clorurarea acrilonitrilului³⁸⁶ provenit de la C.P.Pitești.

n-Propionitrilul, n-butironitrilul și valerionitrilul au fost preparați prin deshidratarea amidelor corespunzătoare cu pentoxid de fosfor.

Nitrilul acidului hexadecaneic, $n\text{-C}_{15}\text{H}_{31}\text{-CN}$ a fost de puritate minim 98% (Fluka).

9.2.3. Sinteza și purificarea ciclotrimerilor tricloracetonitrilului

9.2.3.1. Homociclotrimerizarea tricloracetonitrilului

Prepararea 2,4,6-tris(triclorometil)-1,3,5-triazinei a fost realizată după următoarea rețetă :

72 g (0,5 moli) tricloracetonitril și 0,986 g (0,037 moli) AlBr_3 s-au introdus într-un balon cu trei gțuri aflat într-o baie criostatată la -10°C . S-a lucrat cu bromură de aluminiu proaspăt preparată din aluminiu și brom și distilată cu puțin timp înainte de experimentul de trimerizare. Amestecul a fost saturat timp de 5-6 ore cu acid clorhidric gazos anhidru la temperatura de $-10-0^\circ$, după care a fost lăsat cca 17 ore la temperatura ambientă. La aproximativ 30-40 minute de la admiția HCl în amestecul de reacție, acesta se solidifică cu formarea unui produs cristalin alb, instabil în aer sau la temperatura ambientă, care își schimbă aspectul în timp, solubilizându-se la temperatura camerei. După cca 17 ore, amestecul de reacție se topește prin încălzire la $100-110^\circ\text{C}$, operație însoțită de o masivă degajare de HCl. Topitura se toarnă în cca 200 ml apă rece și se lasă cca 24 ore pentru cristalizare la temperatura camerei. Produsul cristalin, 2,4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazina se filtrează, se usucă în aer și se recrystalizează din alcool etilic. Randament 90%, p.t. $92-93^\circ\text{C}$.

O altă procedură experimentată prepară 2,4,6-tris(triclorometil)-1,3,5-triazina în modul următor :

Intr-o instalație asemănătoare cu cea descrisă mai sus s-au introdus 144 g (1 mol) tricloracetonitril uscat și 2,5 g (0,0094 moli) bromură de aluminiu. Amestecul s-a răcit pînă la temperatura camerei și s-a saturat cu acid clorhidric gazos uscat. Balonul de reacție s-a introdus într-o baie de apă și a fost încălzit treptat, astfel încît să ajungă la 65°C în timp de 3 ore, timp în care masa de reacție se solidifică. Se ridică temperatura băii de apă la fierbere și apoi se adaugă peste amestecul de reacție un volum egal de apă la fierbere, sub agitare energetică. Produsul de reacție se răcește pînă la cristalizarea completă a triazinei, după care se decantează faza apoasă, se filtrează cristalele și se recrystalizează din alcool etilic. Randament 57-63% în 2,4,6-tris(triclorometil)-1,3,5-triazină, p.t. $93-95^\circ\text{C}$.

Rețeta descrisă mai sus este o variantă a metodei raportată de Norton⁸⁹ și dă randamente mai puțin reproductibile decît ciclo-trimerizarea cu absorbția HCl la temperaturi scăzute.

Studiul influenței naturii catalizatorilor combinați HCl-acid Lewis a fost efectuat prin saturarea amestecului tricloracetonitril - acid Lewis cu acid clorhidric gazos uscat. Catalizatorul a fost în prealabil solvit în tricloracetonitril și dozat în amestecul de reacție sub forma acestei soluții.

Influența raportului molar $\text{CCl}_3\text{CN}/\text{HCl}$ a fost studiată prin măsurarea greutateii amestecului de reacție în timp, obținându-se rapoartele molare nitril/HCl în funcție de durata absorbției HCl.

9.2.3.2. Cotrimerizarea tricloracetoneitrilului cu acetoneitrilul

Rețeta folosită în experimentele de cotrimerizare a fost următoarea :

144 g (1 mol) tricloracetoneitril, 25 g (0,61 moli) acetoneitril și aproximativ 3 g catalizator $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ sub formă de soluție 47% în eter s-au introdus într-un balon cu trei gâturi de 250 ml. Amestecul a fost saturat cu HCl gazos uscat la -25°C cu agitare puternică. Este observabil și în acest caz intermediarul cristalin, care se transformă în triazina mixtă. Cotrimerizarea durează cca 4-5 ore la temperatura camerei, după care produsul de reacție este topit prin încălzire la $100-120^\circ\text{C}$ și turnat în cca 500 ml apă pentru spălarea acidului clorhidric și a catalizatorului. 2-Metil-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazina cristalizează lent. Se filtrează și se recrystalizează din alcool etilic. Randament 95%.

Durata relativ redusă a experimentului permite efectuarea studialui de influență a raportului molar al celor doi nitrili asupra selectivității procesului de cotrimerizare. Experimentele redate în tabelul 44 au fost efectuate plecând de la 0,25 moli CCl_3CN și cantități de acetoneitril corespunzătoare rapoartelor molare investigate. S-a aplicat modul de lucru descris mai sus, în prezența $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, iar produsul de reacție cristalin brut, a fost analizat prin cromatografie gaz-lichid și HPLC.

9.2.3.3. Cotrimerizarea tricloracetoneitrilului cu alți nitrili alifatici

Cotrimerizările tricloracetoneitrilului cu beta-clorpropionitril și triclorpropionitril decurg după o procedură similară cu cea a tricloracetoneitrilului cu acetoneitrilul.

1 mol tricloracetoneitril, 0,6 moli propionitril clorurat ($\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ sau $\text{ClCH}_2\text{CCl}_2\text{CN}$) și 0,01 moli catalizator (AlBr_3 anhidră) au fost saturați la -30°C cu acid clorhidric gazos uscat. După apariția intermediarului temperatura de reacție a fost urcată la 0°C și sub continuă agitare s-a continuat admiția HCl în masa de reacție viscoasă. Amestecul de reacție a fost menținut peste noapte la temperatura camerei. Îndepărtarea acidului clorhidric se face la presiune redusă (vidul trompei de apă) și încălzire progresivă la $150-200^\circ\text{C}$. Producții de reacție cristalizează greu după cca 48 ore fără însă a fi necesară spălarea cu apă. Se recrystalizează din alcool etilic. 2-Beta-cloretil-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazina, p.t. $62-64^\circ\text{C}$ se obține cu un randament de 45% iar 2-(beta-clor-alfa-dicloretil)-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazina, p.t. $45-47^\circ\text{C}$ se obține cu un randament de 47%.

La rapoare molare CCl_3CN /propionitril clorurat inferioare valorii de 1,64 produşii de reacţie sînt neunitari, în conformitate cu analiza efectuată prin cromatografie de lichide de înaltă presiune. Deşi nu a fost efectuat un studiu asupra selectivităţii reacţiei de cotrimerizare în acest caz este probabilă apariţia în produsul de reacţie a triazinelor corespunzătoare cotrimerilor trichloracetoneitril/propionitril clorurat 1:2. În absenţa unor compuşi autentici, cromatogramele HPLC care conţin 3 componente principale nu au putut fi interpretate.

Cotrimerizările trichloracetoneitrilului cu nitrili alifatici liniari cu 3, 4, 5 şi respectiv 16 atomi de carbon decurg relativ diferit faţă de ciclotrimerizările descrise mai sus. Produşii de reacţie sînt lichide viscoase care se izolează prin distilare fracţionată la presiuni reduse (5-15 mm Hg). Reţeta aplicată în aceste cazuri este următoarea :

0,1 moli trichloracetoneitril şi 0,06 moli nitrili alifatici liniari se omogenizează la 35-40°C cu catalizatorul (0,001 moli AlBr_3 sau $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$). Se coboară temperatura la cca 0-10°C şi se introduce sub agitare energică HCl gazos uscat, timp de 4-5 ore. Nu se observă schimbări de fază, amestecul de reacţie păstrîndu-se omogen. După cca 100 ore de păstrare la temperatura camerei, se elimină HCl prin încălzire la 100-120°C sub presiune redusă, la vidul trompei de apă. Produsul de reacţie se supune distilării fracţionate la 5-15 mm Hg cînd se separă cotrimerii corespunzători cu randamente cuprinse între 28% ($\text{R} = \text{C}_{15}\text{H}_{31}$) şi 72% ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$).

9.2.4. Identificarea şi dozarea haloalchil-1,3,5-triazinelor

9.2.4.1. Tehnica spectrometriei de UV, IR, $^1\text{H-NMR}$, analizei elementare şi a determinării punctelor de topire

Spectrele de UV au fost înregistrate cu un aparat PYE UNICAM SP 8000, în soluţii metanolice, determinîndu-se lungimile de undă la care compuşii 1,3,5-triazinici prezintă maxime de absorbţie. La aceste valori s-a verificat valabilitatea legii Lambert-Beer, determinîndu-se coeficienţii de extincţie molari (ϵ).

Spectrele de IR au fost efectuate cu un aparat SPCORD IR 75 (Carl Zeiss Jena) utilizînd tehnica pastilării cu KBr sau, în cazul

triasinelor fluide la temperatura ambiantă, utilizând tehnica filmului lichid cu discuri de NaCl. Frecvențele caracteristice au fost citite în regim manual de parcurgere a domeniului de la 450-4000 cm^{-1} .

Spectrele de ^1H -RMN ale soluțiilor deuterocloroformice de triazine au fost înregistrate cu un aparat TESLA BS 481 C de 80 MHz, la temperatura ambiantă, utilizând tetrametilsilanolul ca standard intern. S-au calculat deplasările chimice ale tipurilor de protoni prezente în fiecare structură, precum și integralele acestor protoni.

Analiza elementară automată pentru C, H și N a fost efectuată cu ajutorul unui analizor PERKIN ELMER 240 B echipat cu microbalanță și calculator TEKTRONIX-31. Dosarea clorului a fost efectuată prin metoda Schöniger.

Punctele de topire au fost determinate cu un aparat cu placă încălzitoare de tip Boetius prevăzut cu filtre polarizate.

9.2.4.2. Cromatografia gaz-lichid

Materiale cromatografice. Solventul utilizat în determinările cromatografice, acetonitrilul (BM) a fost de puritate cromatografică. Haloalchil-1,3,5-triazinele au fost produși autentici purificați în vederea studiului cromatografic cu structura confirmată prin analiza elementară, spectroscopie IR și ^1H -RMN. Faza lichidă OV-7 și suportul Chromosorb W silanizat au fost de proveniență Applied Science.

Aparatura. Determinările au fost realizate cu un cromatograf FRACTOVAP 2400 T (Carle Erba) echipat cu programator de temperatură și sistem dual de detecție cu ionizare de flacără. Înregistrarea a fost efectuată cu un înregistrator SPEEDOMAX XL 681 A (0-2 mV). Coleanele utilizate au fost din oțel inox 100 x 0,3 cm (d.i.), iar temperatura de lucru de 160-300°C (4°/min). Drept gaz purtător s-a folosit azot cu un debit de 35 ml/min. Raportul debitelor de gaze a fost $\text{N}_2/\text{H}_2/\text{aer}$ 2:1:9. Probele au fost introduse cu o microsiringă Hamilton de 5 μl . Temperaturile la injector și detector au fost de 180°C și respectiv 320°C.

Umplutura coleanelor cromatografice. S-a preparat o

umplutură cromatografică formată dintr-o fază lichidă de polaritate medie OV-7 (5%) suportată pe Chromosorb W silanizat 80-100 mesh, utilizând metoda depunerii prin filtrare³⁸⁷. A fost condiționată oca 8 ore cu debit moderat de azot (20 ml/min) la 340°C.

Calibrarea răspunsului detectorului FID. Au fost preparate amestecuri sintetice de concentrații cunoscute din triazinele autentice în acetonitril la care s-a adăugat o cantitate măsurată de standard intern, 2-metil-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazină. Simultan a fost determinat și răspunsul absolut al detectorului pentru fiecare compus. Volumele injectate au fost de 1-1,5 μ l. Semnalele cromatografice au fost atribuite în baza timpilor relativi de retenție și au fost evaluate prin metoda lățimii la jumătatea înălțimii picului. Lățimea la jumătate (înregistrare cu minim 1cm/min) a fost măsurată cu o lupă cu precizie de 10^{-1} mm.

9.2.4.3. Cromatografia de lichide de înaltă presiune (HPLC)

Reactivi. 1,3,5-Triazinele au fost produși autentici purificați înainte de analiza cromatografică. Faza mobilă a fost constituită din acetonitril, purificat după metoda descrisă în secțiunea 9.1.2. și din apă, proaspăt bidistilată de pe permanganat de potasiu într-o instalație din sticlă. Ambii solvenți au fost filtrați înainte de utilizare pentru eliminarea particulelor mai mari de 2 microni.

Aparatura. S-a folosit un sistem cromatografic VARIAN 5021 cu trei linii de solvent și gradient binar, echipat cu injector automat cu buclă de 10 μ l (Valco), detector UV la lungime de undă fixă 254 nm, sensibilitate 0,64 AUPS, sistem de prelucrare automată a datelor (Control Data System CDS 111 L) și înregistrator cu două canale Varian 9176 (1 cm/min).

Coloana și tehnica de elutie. S-a utilizat o coloană cu fază inversă MicroPak MCH-10 conținând o fază staționară octadecilsilanică (C_{18}) chimic legată de suport (30 cm x 4 mm) cu diametrul mediu al particulelor de 10 μ m și având o eficiență de 4144 talere teoretice pentru 2-metil-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazină (vezi tabelul 40) și de 4300 talere teoretice pentru antracen (determinată cu MeCN/H₂O, 55:45 v/v), la un debit de

1,5 și respectiv 2,0 ml/min. Temperatura de lucru a fost de 25°C. O eluție cu gradient liniar de solvent (de la 0% la 100% MeCN în H₂O) în timp de 15-20 minute permite separarea 1,3,5-triazinelor investigate cu factori de capacitate foarte buni (figura 13). Presiunea în timpul eluției variază între 47 și 72 atm.

Sensibilitatea detectorului. În domeniul de concentrații examinat s-a observat un răspuns liniar, astfel încât se poate calcula concentrația limită de detecție (CLD) cu ajutorul relației :

$$CLD = \frac{(5.N)(AT_1)}{(h_2)(AT_2)} \cdot C_T$$

unde N este nivelul zgomotului în mm la o anumită atenuare (AT₁), iar h₂ este înălțimea picului de 1,3,5-triazină la atenuarea AT₂. Pentru aceste măsurători s-a utilizat o concentrație de 1-2 mg/l (C_T) 1,3,5-triazină. Limita minimă de detecție astfel obținută a fost de 100-120 ng.

9.3. Sinteza și caracterizarea bis(triclorometil)-carbonatului

9.3.1. Instalația experimentală

Clorurarea fotochimică a dimetilcarbenatului (produs purificat, Centrul de cercetări ICECHIM, Râmnicu Vâlcea) s-a realizat într-o instalație din cuarț, termostată, cu un volum de 800 ml, având o sursă de radiații UV de 100 W cu filament de wolfram. Admisia clorului are loc la baza coloanei de lichid prin intermediul unei frite de 10 um, iar evacuarea sa are loc printr-un orificiu situat la partea superioară a reactorului, protejat împotriva umidității. Reactorul de fotoclorurare are orificii la partea superioară și inferioară care permit desfășurarea reacției în procedeu continuu. Traseul de clor cuprinde un reometru cu capilară, în prealabil etalonat pentru clor, 3 vase de uscare cu acid sulfuric concentrat, Mg(ClO₄) și P₂O₅,

protejate la intrare și ieșire cu vase tampon și un vas de saturare cu dimetilcarbonat termostatat la temperatura de reacție plasat imediat înainte de reactorul principal. Producții gazoși care părăsesc reactorul la partea superioară sînt trecuți într-un vas prevăzut cu refrigerent ascendent răcit la -20°C și apoi în două vase de absorbție cu NaOH 30% și respectiv $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

9.3.2. Sintesa bis(triclorometil)carbonatului

317 ml (3,8 moli) dimetilcarbonat în care s-au solvit 0,9865 g (0,006 moli) azoizobutironitril se introduc în reactorul de fotoclorurare și se termostatează la 55°C . Se deschide robinetul de admisie a clorului de la baza reactorului și simultan, se conectează sursa de radiații UV. Se stabilește debitul de clor la cea 18 l/h pentru primele 10 ore de reacție. După o perioadă de inducție de aproximativ 0,5 ore, amestecul de reacție degajă masiv acid clorhidric. După 10 ore de clorurare, debitul de clor se reduce progresiv pînă la cea 9,5 l/h, urmărindu-se evoluția eliminării de acid clorhidric precum și densitatea amestecului de reacție. La depășirea densității de $1,68 \text{ g/cm}^3$ a amestecului de reacție, reacția a fost întreruptă pentru a permite cristalizarea bis(triclorometil)carbonatului. Produsul cristalin se filtrează la presiune redusă și se spală pe filtru cu 50 ml hexan anhidru sau tetraclorură de carbon. Nu este necesară recristalizarea pentru a obține un produs cu puritate 98-99% și p.t. $78-79^{\circ}\text{C}$. Randament 71-79%.

Toate operațiile de manipulare a amestecului de reacție și a bis(triclorometil)carbonatului se execută în nișă, cu mască pe figură, produsul fiind toxic și sufocant.

9.3.3. Identificarea și dozarea produsilor reacției de fotoclorurare a dimetilcarbonatului

Spectrele de IR ale produsilor de clorurare parțială au fost înregistrate în film lichid (NaCl), iar cel al bis(triclorometil)carbonatului în pastilă (KBr), cu ajutorul unui aparat SPECORD 75 IR.

Spectrele de $^1\text{H-NMR}$ ale produsilor reacției dimetilcarbonatului cu clorul au fost înregistrate la temperatura ambiantă cu un spectrometru TESLA BS 481 C de 80 MHz folosind ca standard intern TMS și CCl_4 ca solvent.

Urmărirea reacției de clorurare a dimetilcarbonatului prin $^1\text{H-NMR}$ s-a realizat prin prelevarea unor probe din amestecul de reacție (0,07-0,2 g) la care s-a adăugat standardul intern (TMS) în CCl_4 și standardul folosit în analiza cantitativă, 1,1,2,2-tetracloretanul (0,09-0,17 g). Spectrele acestor amestecuri au fost realizate la temperatura ambientă în condiții optime pentru înregistrarea corectă a integralelor protonilor caracteristice fiecărui tip de compus. Cu aceste date s-au putut calcula concentrațiile speciilor clorurate prezente la un moment dat în amestecul de reacție (tabelul 53).

Analiza elementară automată s-a realizat cu un analizor PERKIN ELMER 240 B echipat cu microbalanță și calculator TEKTRONIX-31, iar analiza de clor s-a efectuat prin metoda Schöniger.

9.4. Alcooliza și hidroliza bis(triclorometil)-carbonatului

9.4.1. Sinteză și caracterizarea produsilor de alcooliză

9.4.1.1. Materii prime

Bis(triclorometil)carbonatul a fost obținut prin clorurarea dimetilcarbonatului și purificat prin recristalizare din dioxan, p.t. $78-79^\circ\text{C}$. Compușii hidroxilici au fost produse comerciale purificate prin refluxare pe magneziu activat cu iod, refluxare cu CaO și apoi distilare fracționată³⁷⁸.

Controlul purității compușilor hidroxilici a fost efectuat prin cromatografie gaz-lichid, cu ajutorul unui cromatograf FRACTOVAP 2400 T, Carlo Erba echipat cu FID dual, coloană de 3 m x 2 mm din oțel inox umplută cu 2% glicerină + 2% 1,2,6-hexantriol/Chromosorb P 100-120 mesh. Debitul de gaze au fost N_2 30 ml/min, H_2 - 30 ml/min, aer - 300 ml/min, iar temperaturile de operare, $t_{\text{coloană}}$ $80-120^\circ\text{C}$ (constantă), t_{detector} 160° , t_{injector} $110-150^\circ\text{C}$.

Tetraclorura de carbon a fost de puritate cromatografică (Reactivul). Dioxanul a fost obținut prin ciclizarea dietilenglicolului în cataliză acidă și purificat prin refluxare cu HCl

în curent de azot, tratare cu KOH pînă la îndepărtarea fazei apoase și refluxare cu Na metalic. După distilare fracționată puritatea a fost controlată prin cromatografie gazoasă pe o coloană cu Chromosorb 102 și detecție de conductibilitate termică (H_2 - 40 ml/min, Fractovap 2400 T).

Metanolul deuterat (CH_3OD) utilizat în studiile cinetice a fost preparat la Institutul de Tehnologie Izotopică și Moleculară din Cluj-Napoca și a avut o puritate de 99,0%.

9.4.1.2. Metanoliza bis(triclorometil)carbonatului

În vederea analizei produșilor de reacție, 54 ml (1,33 moli) alcool metilic anhidru se încălzesc la reflux și se adaugă în picături, sub agitare, o soluție de 44 g (0,148 moli) bis(triclorometil)carbonat în 50 ml tetraclorură de carbon anhidră sau dioxan. Se continuă încălzirea pînă la încetarea degajării de HCl. Se distilă fracționat dimetilcarbonatul culegîndu-se fracțiuni la 55-57°C, 61-80°C și 85-90°C. Ultima fracțiune este constituită practic din dimetilcarbonat pur. Fracțiunea 61-80°C se recirculă la o nouă distilare azeotropă cu CCl_4 (vezi bilanțul în tabelul 59) pentru recuperarea carbonatului de metil, sau mai eficient, la o nouă garjă de metanoliză a bis(triclorometil)carbonatului pentru îmbunătățirea randamentului de metanoliză. Randament 82%.

Reacția poate fi urmărită prin cromatografie gaz-lichid utilizînd o coloană cu 5% Carbowax 1500/Chromosorb W-HP 100-120 mesh cu temperaturi de coloană 90°C, injector 110°C și detector 160°C.

Produsul de reacție, dimetilcarbonatul a fost caracterizat prin spectroscopie de IR (SPECORD 75 IR) utilizînd tehnica în film lichid (NaCl), indice de refracție n_D^{20} (refractometru Abbe, Carl Zeiss Jena) și spectrometrie de 1H -RMN (TESLA BS 481 C) la temperatura ambientă, standard intern TMS.

9.4.2. Cinetica reacției bis(triclorometil)carbonatului cu compusi hidroxicilici

9.4.2.1. Tehnica studiului cinetic

Cinetica reacției bis(triclorometil)carbonatului cu alcooli alifatici a fost urmărită conductometric prin măsurarea variației

conductibilității amestecului de reacție datorată eliminării acidului clorhidric.

Instalația experimentală a fost alcătuită dintr-o celulă conductometrică de 150 ml din sticlă, prevăzută cu manta de termostatare și izolată, echipată cu agitare eficientă, termometru cu precizie de 10^{-1} °C și electrod OK 902 (Radelkis).

Celula conductometrică a fost termostată cu ajutorul unui termostat U 1 sau cu ultracriostat MK 75. Conductibilitatea soluțiilor a fost măsurată cu un conductometru CIM 2c (RADIOETER Copenhaga) și înregistrată cu un înregistrator SPEEDOMAX XL 681 A (Carlo Erba).

O determinare cinetică a fost realizată în următoarele condiții : s-au introdus în celula conductometrică dioxanul anhidru și componenta hidroxilică în raportul volumetric corespunzător concentrației studiate. Amestecul celor două componente și fiola (3 ml) care conține o soluție de concentrație cunoscută a bis(triclorometil)carbonatului în dioxan se termostatează sub agitare, înregistrându-se conductibilitatea inițială (Λ_0) a soluției. La atingerea temperaturii programate se sparge fiola cu o baghetă din sticlă și se înregistrează creșterea conductibilității în timp.

O astfel de conductogramă arată că reacția decurge rapid, ceea ce determină o creștere bruscă a conductibilității care ajunge aproape staționară după cea 20-50 secunde.

9.4.2.2. Interpretarea determinărilor cinetice

După o serie de încercări am ajuns la concluzia că cele mai bune valori pentru constantele de viteză ale procesului se obțin dacă acceptăm o cinetică pseudomonomoleculară. Concentrația inițială a reactanților corespunde cu cea a bis(triclorometil)carbonatului (a), expresia cinetică fiind :

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$$

care duce prin integrare la :

$$kt = \ln \frac{a}{a-x}$$

Valoarea gradului de transformare se poate calcula din

conductibilități cu ajutorul expresiei :

$$x = a \cdot (\Lambda_t - \Lambda_0) / (\Lambda_\infty - \Lambda_0)$$

Modelul de calcul adoptat conduce la constante de viteză corespunzătoare pînă la conversii de 80-85%.

Prezentăm mai jos (tabelul 78) un exemplu de calcul al unui experiment cinetic de alcooliză a bis(triclorometil)carbonatului în dioxan la 50°C.

Tabelul 78. Constante de viteză de ordin pseudounu k pentru reacția bis(triclorometil)carbonatului (a) cu alcool ben-zilic în dioxan la 50°C. Concentrația alcoolului ben-zilic 7,24 moli/l, $a = 0,03825$ moli/l, $\Lambda_\infty - \Lambda_0 = 55$

Nr.	Timp (sec)	$\Lambda_t - \Lambda_0$	$F(x)$ ^{*)}	$k \cdot 10^2$ (sec^{-1})	Parametrii calculului cinetic ^{**)}
1.	1	5,0	0,095	9,531	$r = 0,9996$ $Y_0 = 0,0427$ $\frac{Y_0}{F(x)_{\max}} = 0,03122$
2.	3	9,0	0,178	5,956	
3.	5	13,0	0,269	5,393	
4.	7	16,0	0,343	4,911	
5.	9	20,0	0,451	5,022	
6.	11	23,0	0,541	4,923	$k_{\text{cor}} = 0,0454164$ $\bar{k} = 0,0524345$
7.	13	26,0	0,640	4,923	
8.	15	28,5	0,730	4,867	$p = 0,01232$
9.	17	30,5	0,808	4,756	
10.	19	33,0	0,916	4,822	
11.	21	35,0	1,011	4,817	
12.	23	36,0	1,062	4,621	
13.	25	38,0	1,174	4,696	
14.	27	39,5	1,266	4,690	
15.	29	41,0	1,368	4,718	

^{*)} $F(x) = \ln(a/a-x)$

^{**)} Program de calcul CIN 2/1 construit pentru calculator Texas Instruments TI-59 : r - coeficient de corelare, Y_0 - ordonata la origine, $Y_0/F(x)_{\max}$ - raportul ordonatei la origine față de valoarea maximă a funcției conversiei, k_{cor} - constanta de viteză determinată din panta dreptei de regresie liniară, \bar{k} - valoarea medie a constantelor determinate, p - deviația standard a valorilor constantei de viteză k .

9.5. Aminoliza bis(triclorometil)carbonatului

9.5.1. Sinteza și caracterizarea izocianatilor

9.5.1.1. Materii prime

Bis(triclorometil)carbonatul a fost obținut prin clorurarea dimetilcarbonatului și purificat prin recristalizare din tetraclo-rură de carbon sau hexan, p.t. 78-79°C.

Aminele aromatice și alifatiche au fost reactivi p.a. și au provenit din diverse surse, după cum urmează : anilina p.a. Reactivul , 4,4'-diamino-difenilmetan p.a. Fluka, ciclohexil-amina p.a., 1,3-propandiamina și 1,6-hexandiamina p.a. Merck. Dibensil-4,4'-diamina a fost obținută în laborator din clorhi-dratul corespunzător provenit de la Uzina de intermediari Săvinești, iar toluilendiamina (amestec de izomeri 2,4- 80% și 2,6- 20%) a fost preparată în laborator din izocianatul comer-cial TDI 80/20 cu rețeta de mai jos :

Intr-un balon cu trei gaturi prevăzut cu agitare și re-frigerent eficace se introduc 450 ml acid clorhidric concentrat și se picură sub agitare, la temperatura camerei, timp de 1 oră, 164 ml (1,148 moli) toluilendiizocianat (amestec de izomeri 2,4-80% și 2,6- 20%). După adăugarea întregii cantități de TDI 80/20 se încălzește lent pînă la reflux unde se menține cca 6 ore, după care se mai adaugă 50 ml HCl concentrat. Clorhidratul di-aminei formate precipită sub forma unor cristale albe. Se men-ține la reflux încă 6 ore, apoi se diluează cu 200 ml apă ob-ținându-se o soluție limpede care se împarte în trei porțiuni. Se înlocuiește refrigerentul cu un termometru și se face racor-dul la o butelie de azot. Sub agitare energetică și pernă de azot se precipită amina liberă prin picurarea de soluție NaOH 50% pînă la pH 6,5. Temperatura se menține sub 15°C pentru a evita oxidarea aminei. Amina se filtrează sub pernă de azot și se usucă foarte bine într-o etuvă sub vid la 50°C și 10 mm Hg. Se obțin 133 g precipitat de culoare albă sau slab roz cu p.t. 94-96°C. Spectrul IR (pastilă KBr) ; 3430 l, 3370 l, 3300 l, 3200 l, 3020 s, 2960 s, 2940 s, 2905 s, 2850 s, 1640 i, 1605 u, 1580 i, 1510 i, 1470 i, 1480 u, 1310 i, 1220 i, 1180 m, 1140 m, 1080 s, 1000 m, 850 i, 795 i, 700 i, 620 m, 475 m.

9.5.1.2. Procedeu discontinuu de obținere a izociana-tilor

Sinteza izocianatilor alifatici și aromatici în proce-deu discontinuu s-a realizat într-o instalație alcătuită din

balon cu trei gîturi, agitator KPG, refrigerent, tub cu clorură de calciu și vas de absorbție cu soluție NaOH 30%.

S-au cercetat experimental mai multe variante de reacție a bis(triclorometil)carbonatului cu aminele. Cele mai bune rezultate s-au obținut cînd au fost îndeplinite următoarele criterii generale :

- a) solvent de reacție și reactanți purificați și anhidri
- b) alegerea solventului cu p.f. situat peste temperatura de descompunere a clorhidraților aminelor, dar sub 180°C
- c) adăugarea aminei peste bis(triclorometil)carbonatul în exces de minim 200% exprimat în moli COCl_2 /moli NH_2
- d) desfășurarea reacției la temperatură de $0-25^{\circ}\text{C}$ în prima etapă de adăugare a aminei și încălzirea lentă pînă la reflux în a doua etapă
- e) distilarea solventului și purificarea izocianatilor imediat după încetarea degajării acidului clorhidric.

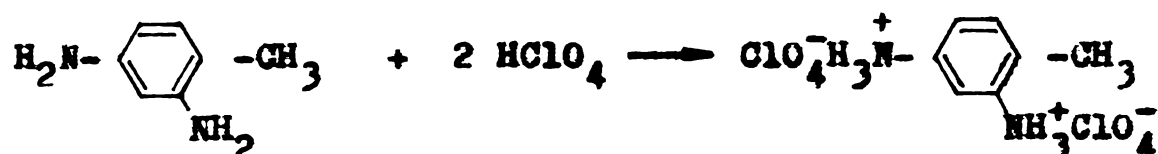
Obținerea izocianatului de uz industrial 2,4-toluilen diisocianatul a constituit obiectivul principal al cercetării experimentale. Se prezintă mai jos o rețetă optimă de preparare a acestui compus prin procedeul de aminoliză a bis(triclorometil)carbonatului.

Se introduce într-un balon de 500 ml cu trei gîturi, prevăzut cu agitator KPG și refrigerent răcit cu apă o soluție de 22,2 g (0,075 moli) bis(triclorometil)carbonat în 100 ml acetat de n-butil anhidru. Se adaugă în picături sub agitare la temperatura ambientă o soluție de 7,2 g (0,056 moli) toluilendiamină în 100 ml acetat de n-butil anhidru. Amină are o puritate de minim 95% (titrare potențometrică). Precipită abundant intermediarul carbamic R-NH-CO-OCCl_3 . După 10-15 minute de la adăugarea întregii cantități de amină se încălzește lent pînă la refluxul mediului de reacție. Se degajă intens acid clorhidric. După cca 1 oră de reflux amestecul de reacție devine limpede sau slab opalescent. După cca 6 ore de reflux degajarea de HCl devine nesemnificativă și reacția se consideră terminată. Se distilă solventul la presiune redusă (20 mm Hg) recuperîndu-se un volum de 180-190 ml acetat de n-butil. Se trece produsul de reacție într-un balon de 50 ml în formă de pară prevăzut cu o colonită Vigreux de 10 cm și se distilă la presiune redusă (10 mm Hg). Se obțin 8,5 g TDI 80/20 care distilă la $116-120^{\circ}\text{C}$ (10 mm Hg) sau $120-125^{\circ}\text{C}$ (10-15 mm Hg), $n_D^{20} = 1,565$. Randament 86-87% față de amină, calculat din date de titrare potențometrică și cromatografie gaz-lichid (vezi 9.5.1.3). Reziduu solid (poliuree cu grupe NCO libere) 0,7-1 g, p.t. 150°C .

9.5.1.3. Metode analitice pentru dozarea aminelor și izocianatilor aromatici

9.5.1.3.1. Determinarea purității toluidiaminei (TDA) prin titrare potențometrică

Principiul metodei. Proba se titrează ca un compus dibazic, în mediu neapăsător cu acid percloric 0,1N în acid acetic. Reacția care are loc este următoarea :



Aparatură și reactivi. Potențiometrul echipat cu electrod măsurător de sticlă și electrod de calomel ca referință. Pahare Berzelius de 150 ml, acid acetic glacial, acid percloric 0,1 N în acid acetic glacial. Factorul soluției de HClO₄ 0,1 N se determină potențometric folosind în calitate de standard acid de potasiu.

Mod de lucru. Se cântărește prin diferență, la o balanță analitică 0,2-0,25 g probă într-un pahar Berzelius de 150 ml. Se dizolvă proba în 80 ml acid acetic glacial sub agitare magnetică. Se titrează potențometric cu soluție 0,1 N HClO₄ în acid acetic pe scala de pH.

Calculul rezultatelor. Conținutul procentual de toluidiamină în amestec este dat de expresia :

$$\% \text{TDA} = \frac{0,6109 \cdot n \cdot F}{G}$$

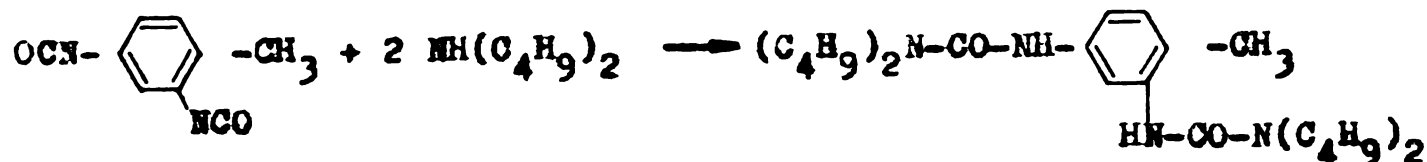
unde n este numărul de ml HClO₄ 0,1 N utilizați până la echivalența probei de analizat, F este factorul soluției de HClO₄ 0,1 N, iar G este greutatea probei de analizat.

9.5.1.3.2. Dozarea toluidiizocianatului (TDI) prin titrare potențometrică automată

Principiul metodei. Aminele primare și secundare reacționează cu izocianatul pentru a da ureea substituită corespunzătoare :



Reacția este cantitativă în prezența unui exces de amină și este reacția de bază în majoritatea metodelor de determinare a conținutului de izocianat. Excesul de amină se retitreză cu o soluție de HCl 1 N. Reacția dintre di-n-butilamină și toluilendiisocianat se poate formula astfel :



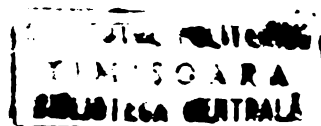
Aparatură și reactivi. Toluen p.a. anhidru, soluție 2 N de di-n-butilamină în toluen anhidru, soluție 1 N de HCl, alcool izopropilic p.a., Titrarea potențiomtrică automată s-a realizat cu ajutorul OP-208 cu electrod de sticlă și calomel, biuretă automată RADELKIS OP-930 și înregistrator OH-814/1.

Mod de lucru. Se cântărește într-un pahar Berzelius de 150 ml 1,0-1,2 g toluilendiisocianat la balanța analitică. Se introduc în pahar 10 ml soluție di-n-butilamină 2 N din biuretă sau cu o pipetă. Se spală pereții paharului cu 10 ml toluen anhidru și se acoperă cu o sticlă de ceas. Se lasă în repaus pentru desăvirșirea reacției 15 minute la temperatura camerei. Se adaugă 50 ml alcool izopropilic cu cilindrul gradat. Se titreză potențiomtric cu agitare magnetică pe scala de pH cu acid clorhidric 1 N, folosind un electrod măsurător de sticlă și ca referință un electrod de calomel. Se execută o probă marter în aceleași condiții dar fără TDI. Utilizând o instalație de titrare automată, viteza de adăugare a acidului clorhidric este constantă în timpul determinării, înregistrându-se simultan și curba de titrare.

Calculul rezultatelor. Conținutul procentual de toluilendiisocianat în probă este dat de relația :

$$\% \text{ TDI} = \frac{8,708 (n_1 - n_2) \cdot F}{G}$$

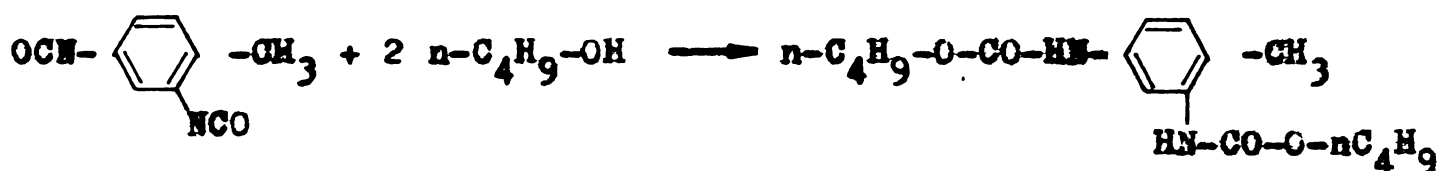
unde n_1 reprezintă numărul de ml HCl 1 N folosiți până la punctul de echivalență al probei marter, n_2 - numărul de ml HCl folosiți până la punctul de echivalență al probei de analizat, F - factorul soluției de HCl 1 N, iar G - greutatea probei de analizat în grame.



9.5.1.3.3. Determinarea reactivității izocianatilor aromatici sintetizați prin aminoliza bis(triclorometil)carbonatului

S-a efectuat un studiu cinetic comparativ al reactivității toluidendiizocianatului sintetizat în laborator prin aminoliza bis(triclorometil)carbonatului și a unui produs de uz industrial livrat de firma DOW CHEMICAL.

Studiul a fost efectuat cu un spectrofotometru de infraroșu apropiat SPECORD 61 NIR (Carl Zeiss Jena) urmărind apariția în timp a armonicii superioare a vibrației de valență NH uretanice de la 6735 cm^{-1} ca urmare a reacției toluidendiizocianatului cu n-butanol :



Reactivi. S-a lucrat cu soluții relativ concentrate de izocianat în CCl_4 (cca 13%). S-au folosit TDI 80/20 de proveniență Dow Chemical, TDI 80/20 obținut în laborator prin aminoliza bis(triclorometil)carbonatului, n-butanol Reactivul, distilat și păstrat pe site moleculare, tetraclorură de carbon p.a. Reactivul, distilat și păstrat pe site moleculare.

S-a lucrat la un raport molar toluidendiizocianat/n-butanol 1:2. După cum se poate vedea din figura 34 în care se prezintă curbele cinetice la 25°C ale celor doi izocianati, comportarea lor față de n-butanol dovedește identitatea lor reactivă.

9.5.1.3.4. Determinarea gascromatografică a 2,4-toluidendiizocianatului

Reactivi. S-au utilizat 2,4-toluidendiizocianat (Merck), stearat de metil (Merck) și acetat de n-butil (Reactivul) de puritate cromatografică. Solventul a fost anhidrificat după metodele descrise în literatură³⁷⁸. Faza lichidă OV-17 și suportul Chromosorb W-HP 80-100 mesh au fost de proveniență Applied Science și respectiv Carlo Erba.

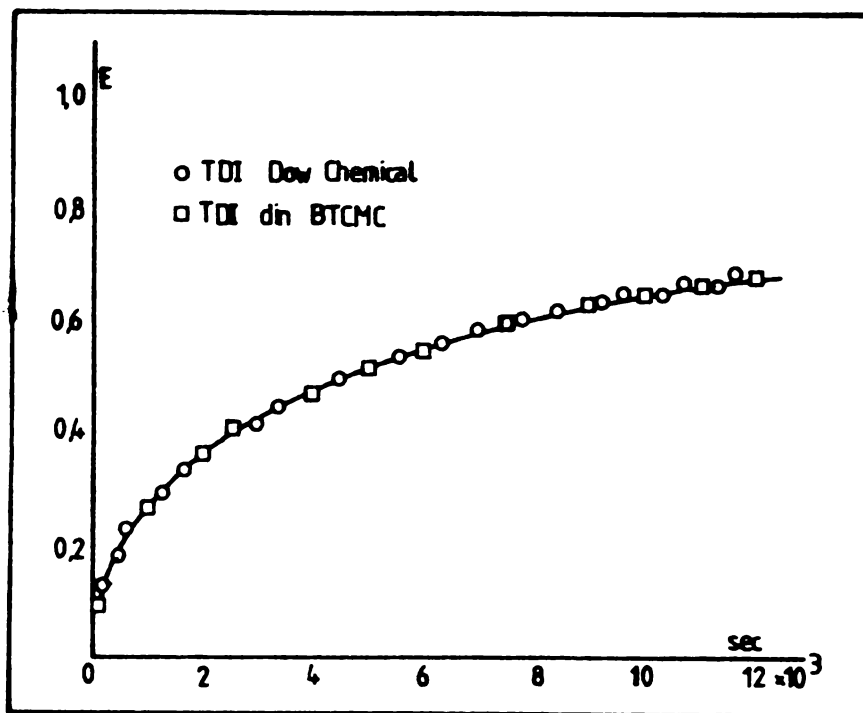


Fig. 34. Variația în timp a extincției benzii de NIR (6735 cm^{-1}) corespunzătoare armonicii superioare a vibrației de valență NH la reacția teluilendiisocianatului cu n-butanol la 25°C

Umplutura coloanelor. Faza lichidă OV-17 (5%) a fost depusă pe suport, Chromosorb W-HP, 80-100 mesh, prin tehnica filtrării, în conformitate cu procedura descrisă în literatură³⁸⁷. După introducerea în coloane de sticlă, umplutura a fost condiționată peste noapte în curent slab de azot (15 ml/min) la 330°C .

Aparatura. S-a folosit un cromatograf FRACTOVAP 2400 T (Carlo Erba), cu programator de temperatură și detecție duală de ionizare în flacără. A fost echipat cu un înregistrator SPEEDOMAX XL 681.A. S-au utilizat coloane din sticlă $200 \times 0,3\text{ cm}$ (d.i.) la temperatura de lucru $120\text{--}265^{\circ}\text{C}$ ($10^{\circ}/\text{min}$). Drept gaz purtător s-a folosit azot cu un debit de 30 ml/min. Raportul debitelor de gaze $\text{N}_2/\text{H}_2/\text{aer}$ a fost 2:1:9. Injecțional și detectoarele s-au menținut la o temperatură de 250 și respectiv 300°C . Probele au fost introduse cu o microsiringă Hamilton de 5 μl , volume injectate de 0,5-1,0 μl . Pentru măsurarea suprafețelor s-a folosit o lupă gradată cu precizie de 10^{-1} mm .

Calculul concentrațiilor a fost efectuat prin metoda standardizării interne.

9.5.2. Cinetica reacției bis(triclorometil)carbonatului cu amine aromatice

9.5.2.1. Produsi de reacție

În vederea elucidării mecanismului aminolizei bis(triclorometil)carbonatului au fost efectuate experimente de aminoliză mixtă după următorul procedeu exemplificat în cazul amestecului de p-nitroanilină și p-metoxianilină :

O soluție de 2,79 g (0,0202 moli) p-nitroanilină în 50 ml acetonă anhidră și o soluție de 2,488 g (0,0202 moli) p-metoxianilină în 50 ml acetonă s-au adăugat peste o soluție de 1 g (0,003367 moli) bis(triclorometil)carbonat în 50 ml acetonă la 25°C. Amestecul de reacție a fost păstrat la această temperatură cca 60 ore pentru desăvârșirea reacției, după care solvențul a fost evaporat la presiune redusă (evaporator rotativ). Precipitatul a fost spălat de 3 ori cu câte 15 ml apă. Insolubi-lile s-au filtrat, uscat și cântărit (4,0 g), dovedindu-se a fi uree (RMN, IR), iar soluția apoasă s-a evaporat la sec, recuperându-se clorhidrații corespunzători (cca 2,0 g).

Spectrele IR, RMN ale produșilor de reacție au fost comparate cu spectrele produșilor autentici obținuți prin reacția bis(triclorometil)carbonatului cu fiecare din cele două amine, ajungându-se la concluzia că produsul de reacție al aminolizei mixte este un amestec al celor două urei simetric substituie și ureea nesimetrică.

9.5.2.2. Cromatografia HPLC a ureelor

Analiza cromatografică a ureelor obținute prin reacția bis(triclorometil)carbonatului cu amine aromatice s-a realizat prin tehnica cromatografiei de lichide cu fază inversă, utilizând o coloană Li-Chrosorb RP-8 (7 μm) de 250 x 4 mm și detecție în UV la 254 nm (cromatograf WATERS 244). Kluzia cu gradient a avut ca fază mobilă sistemul MeCN-H₂O (+0,1% acid propionic), 55-100% MeCN, gradientul fiind efectuat cu curba 10. Debitul a fost de 1,2 ml/min, presiunea maximă 1600 psi, viteza de înregistrare 30 cm/h. Temperatura coloanei a fost de 25°C. În aceste condiții, ordinea de eluție a fost (1) ureea simetrică

de la *o*-nitroanilină 4 min, (ii) ureea nesimetrică de la *p*-nitroanilină și *p*-metoxianilină 10,35 min și (iii) ureea simetrică de la *p*-metoxianilină 16,75 min.

9.5.2.3. Tehnica studiului cinetic

Cinetica reacției bis(triclorometil)carbonatului cu amine aromatice a fost urmărită conductometric prin măsurarea variației conductibilității amestecului de reacție datorată eliminării acidului clorhidric.

Instalația experimentală a fost alcătuită dintr-o celulă conductometrică de 150 ml din sticlă, prevăzută cu manta de termostatare și izolată, echipată cu agitator KPG, termometru cu precizie de 10^{-1} °C și electrod OK 902 (Radelkis). Conductibilitatea soluțiilor a fost măsurată cu un conductometru CDM 20 (RADIOMETER Copenhaga) și înregistrată cu un înregistrator SPEEDOMAX XL 681 A (Carlo Erba).

O determinare cinetică a fost realizată în următoarele condiții : s-a introdus în celula conductometrică cantitatea de amină corespunzătoare raportului molar investigat (amina se cîntărește direct în celula conductometrică) și acetona anhidră. Soluția acetonică de amină aromatică și fiola (3 ml) care conține o soluție de concentrație cunoscută a bis(triclorometil)-carbonatului în acetonă se termostatează sub agitare, înregistrîndu-se conductibilitatea inițială a soluției. La atingerea temperaturii programate se sparge fiola cu o baghetă din sticlă și se înregistrează creșterea conductibilității în timp. Intrucît diferența între vitezele de reacție ale celor două etape (vezi capitolul 8.5) este foarte mare, înregistrarea conductogramelor implică schimbarea sensibilității conductometrului și a vitezei de înregistrare în cursul determinării și etalonarea corespunzătoare a variației conductibilității în funcție de sensibilitatea conductometrului.

O astfel de curbă cinetică și interpretarea rezultatelor este prezentată în capitolul 8.5 al prezentei lucrări.

Se obțin constante de viteză corespunzătoare pînă la con-

versi de 80-85% ale bis(triclermetil)carbonatului.

10. CONCLUZII

Cercetările abordate în teza de doctorat de față cuprind două direcții principale : studiul sintezei 2-alkil-4,6-bis-(triclormetil)-1,3,5-triazinelor prin ciclotrimerizarea tricloracetoneitrilului ca atare și cu alți nitrili alifatici și respectiv studiul reacțiilor de amineliză a bis(triclormetil)carbonatului în vederea elaborării unui nou procedeu de obținere a izocianatilor. O atenție particulară a fost acordată studiului sintezei celor doi intermediari cheie, tricloracetoneitrilul, preparat prin clorurarea termică a acetoneitrilului și respectiv bis(triclormetil)carbonatul, preparat prin fotoclorurarea dimetilcarbonatului.

Pe această cale a fost pusă la punct tehnologia fabricării unui ignifugant pentru spume poliuretane rigide care urmează a fi fabricat într-o stație pilot la Intreprinderea de spume poliuretane din Timișoara.

S-a elaborat, de asemenea, o tehnologie pentru obținerea izocianatilor aromatici și alifatici fără fosgen cu reale perspective de aplicare industrială.

Rezultatele cercetărilor întreprinse fac obiectul unui număr de nouă note științifice publicate²⁸⁰ sau în curs de publicare^{274, 321, 323, 341, 343, 345, 373, 374} și a unui număr de șase brevete de invenție publicate^{272, 322, 340} sau în curs de publicare^{275, 342, 372}.

Cercetările prezentate în această teză cuprind următoarele contribuții cu caracter original de natură teoretică și aplicativă :

1. S-au stabilit condițiile optime de sinteză a tricloracetoneitrilului prin clorurarea termică în cataliză eterogenă a acetoneitrilului, în procedeu continuu, care au permis atingerea unor randamente de peste 90% și purități de minim 90% ale produsului de reacție. Procedeu continuu la scară micropilot se desfășoară la 330-400°C, rapoarte molare Cl₂/MeCN de 3:1, O₂/Cl₂ de 2,3-2,5:1 și timp de contact de 13-16 secunde. În condiții de raport molar Cl₂/MeCN sub cel stoechiometric necesar și tempera-

turi de 300-350°C procesul devine selectiv pentru trimerul mixt 2-metil-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazina, constituind astfel o nouă metodă directă de obținere a acestei triazine prin clorurarea termică a acetonitrilului.

2. Printre produșii de reacție ai clorului cu acetonitrilul s-au pus în evidență compuși de adiție a clorului la tripla legătură -CN de tipul clorurii de N-clor-tricloracetimidol, $\text{Cl}_3\text{C}-\text{C}(\text{Cl})=\text{N}-\text{Cl}$.

3. S-a elaborat o metodă cromatografică gaz-lichid de analiză a produșilor de reacție la clorurarea acetonitrilului, stabilindu-se, totodată, relații logaritmice masă moleculară - retenție cromatografică și masă moleculară - răspuns molar al detectorului FID. Ordinea de eluție și corelarea retenției cu punctele de fierbere au demonstrat realizarea unor sisteme de repartiție quasi-ideale.

4. Datele experimentale obținute în studiul preparativ au fost valorificate în vederea obținerii unor informații privind cinetica și mecanismul reacției de clorurare a acetonitrilului în condițiile date. Au fost deduse experimental, expresii cinetice pentru procesele de clorurare a acetonitrilului în prezența și în absența oxigenului, ajungându-se la concluzia că ordinea de reacție este 1/2 atât pentru acetonitril cât și pentru clor și sunt egale cu 1/2. În acord cu datele experimentale s-a propus un mecanism ionic electrophil, pe suprafața catalizatorului, prin intervenția ionilor de Ag^+ care polarizează molecula de clor și cea de acetonitril, favorizând formarea unei cetenimine care suferă în continuare atacul electrophil.

5. S-au efectuat studii preparative privind sinteza 2-alkil-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazinelor prin heterociclotrimerizarea tricloroacetonitrilului cu alți nitrili alifatici, la temperatură scăzută -10 - -30°C, în prezența catalizatorilor combinați acid Lewis - acid clorhidric, stabilindu-se condițiile optime de obținere a 8 compuși din această clasă.

6. S-au elaborat metode cromatografice gaz-lichid și respectiv HPLC pentru separarea și analiza cantitativă a 2-alkil-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazinelor sintetizate, stabilindu-se totodată relații masă moleculară - factori de răspuns FID (pentru CGL) și respectiv structură - retenție cromatografică (pentru HPLC). S-au efectuat cercetări privind eficiența cine-

tică a coloanei cu fază inversă (HPLC) la separarea triazinelor sintetizate, aplicându-se metoda grafică Barber-Carr și procedura standardizată Bristow-Knox pentru care s-a elaborat și un program de calculator în limbaj Basic.

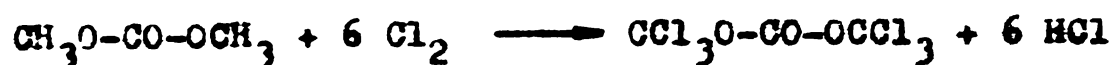
7. S-a investigat comportarea la ardere a unor spume poliuretane flexibile și rigide având în receptură aditivi din clasa 1,3,5-triazinelor sintetizate, pe bază de componente hidroxilice indigene și de import. 2-Metil-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazina și 2,4,6-tris(triclorometil)-1,3,5-triazina, ambele având un conținut important de clor în structură s-au dovedit retardanți de ardere extrem de eficace pentru spumele poliuretane rigide. În cazul spumelor poliuretane flexibile a fost observată o diminuare a vitezei de propagare a flăcării cu 56% fără însă a clasifica spuma ca "autestingătoare". Explicația acestei eficacități o constituie, probabil, efectul sinergetic de reticulare a ciclului triazinic, de formare a unei pelicule carbonizate rezultată la ardere și cel de inhibare a proceselor radicalice prin radicalii triclorometil, eventual chiar modificarea temperaturii de ardere prin trecerea în fază gazoasă a compuşilor clorurați.

8. S-au stabilit condițiile optime de sinteză a bis(triclorometil)carbonatului prin clorurarea fotochimică a dimetilcarbonatului în prezența azoisobutironitrilului ca promotor. Cele mai bune rezultate (randamente de cca 80%) în procedeu discontinuu s-au obținut la temperatura de 55°C, concentrații de $1,5 \cdot 10^{-3}$ M azoisobutironitril și debite variabile de clor 19-9,5 l/h, fiind produsul de reacție are o puritate de 98-99%.

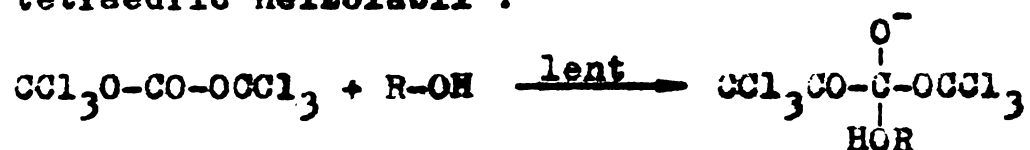
9. Substituația radicalică a protonilor echivalenți din punct de vedere chimic din dimetilcarbonat a fost urmărită prin spectrometrie de $^1\text{H-NMR}$ punându-se în evidență apariția și dispariția speciilor de clorurare parțială simetrice și nesimetrice ale dimetilcarbonatului. Analiza cantitativă a produsului de reacție în timp a permis stabilirea unei scheme de clorurare și determinare a reactivităților relative a legăturii -O-H din compuşii parțial clorurați.

10. S-a studiat alcooliza și hidroliza bis(triclorometil)carbonatului, punându-se în evidență valoarea preparativă a reacției de metanoliză care permite obținerea dimetilcarbonatului cu randamente practic cantitative. Clorurarea exhaustivă a dimetil-

carbonatului și metanoliza bis(triclorometil)carbonatului pot fi privite ca un proces unitar de obținere a bis(triclorometil)carbonatului din clor și metanol :



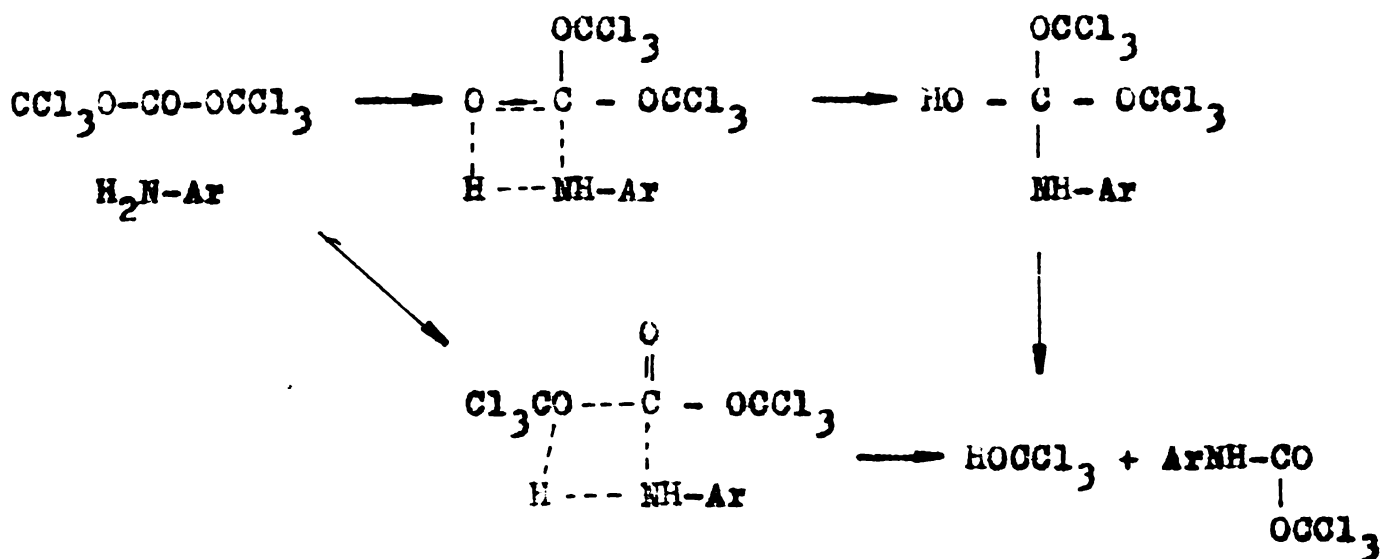
11. S-a studiat cinetica și mecanismul reacțiilor de solvoliză a bis(triclorometil)carbonatului stabilindu-se natura bimoleculară a procesului care debutează cu atacul nucleofil lent al alcoolului la bis(triclorometil)carbonat cu formarea unui intermediar tetraedric neizolabil :



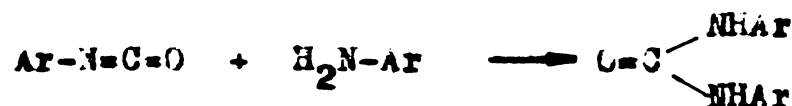
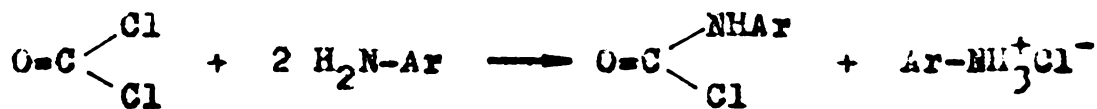
Etapele următoare sînt rapide și cuprind eliminarea unei molecule de triclorometanol, instabil, care generează fosgen și acid clorhidric. În cazul alcoolului terț-butilic etapa determinantă de viteză este o ionizare monomoleculară a bis(triclorometil)carbonatului, urmată de o serie de procese rapide.

12. S-a studiat sinteza izocianatilor alifatici și atomatici prin aminoliza bis(triclorometil)carbonatului. Reacția a fost aplicată într-un procedeu discontinuu de laborator la presiune atmosferică și temperatura de reflux a mediului de reacție, precum și într-un procedeu continuu sub presiune (50-150 atm) și temperatură de 100-200°C, în fază lichidă, realizîndu-se în acest scop o instalație la scară de micropilot industrial. Randamentele în izocianati aromatici (80-90% la toluidendiizocianat) fac procedeul competitiv cu metoda clasică de fosgenare a aminelor. Noul procedeu de sinteză a izocianatilor are avantajul folosirii bis(triclorometil)carbonatului, un produs cristalin, solubil în majoritatea solvenților aprotici, în locul fosgenului, gazos și incomparabil mai toxic.

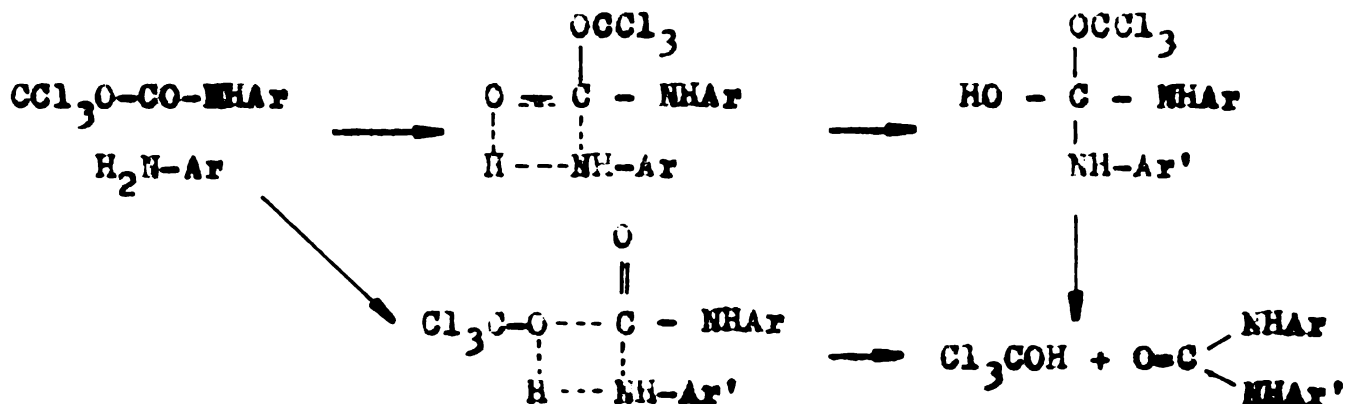
13. S-a studiat cinetica și mecanismul reacțiilor de aminoliză a bis(triclorometil)carbonatului cu amine aromatice, punîndu-se în evidență două etape distincte. Prima etapă decurge bimolecular prin atacul nucleofil al aminei printr-o stare de tranziție în care are loc simultan și un transfer de proton :



Triclorometanolul, instabil, elimină foarte rapid HCl generând fosgen care reacționează rapid cu aminele aromatice cu formarea isocianatilor și apoi a ureelor corespunzătoare :



Etapa a doua este cu mare probabilitate tot un proces bimolecular care decurge prin intervenția unei molecule de N-aril carbamat de triclorometil și a unei molecule de amină. Stările de tranziție care se pot imagina în acest caz sînt similare cu cele de mai sus pentru prima etapă și implică cu necesitate transferul unui proton simultan cu atacul nucleofil al atomului de azot :



Printr-o reacție foarte rapidă cu apă, triclorometanolul generează în continuare izocianat și apoi uree.

Mecanismul substituției nucleofile a grupării triclorometoxi prin arilamino la derivații acidului carbonic pus în evidență în cazul bis(triclorometil)carbonatului corespunde unei substituții directe printr-o stare de tranziție de patru centre în care atacul nucleofil are loc paralel cu transferul unui proton, și după cunoștințele noastre, este nesemnălat în literatură.

14. Compușii sintetizați au fost caracterizați prin punct de topire, punct de fierbere, indice de refracție, analiză elementară, spectroscopie de ultraviolet, infraroșu, spectrometrie de ^1H -RMN, cromatografie de gaze și cromatografie de lichide de înaltă presiune.

bibliografie

1. C.Grundmann și A.Kreutzberger, J.Am.Chem.Soc. 76, 632 (1954).
2. C.Grundmann și A.Kreutzberger, J.Am.Chem.Soc. 76, 5646 (1954).
3. E.M.Smolin și L.Rapoport, s-Triazines and Derivatives, Inter-science, New York, 1959.
4. E.J.Medest, s-Triazines, cap.8 în R.C.Elderfield, Heterocyclic Compounds, vol.7, John Wiley & Sons, New York, 1961, p.627.
5. M.H.Palmer, The Structure and Reactions of Heterocyclic Compounds, E.Arnold, London, 1978, p.93.
6. R.M.Achenson, An Introduction to the Chemistry of Heterocyclic Compounds, ed.a III-a, John Wiley, New York, 1976, p.433.
7. J.A.E.Quirke, 1,3,5-Triazines în Comprehensive Heterocyclic Chemistry, A.R.Katritzky și C.W.Rees (editori), Pergamon Press, Oxford, 1984.
8. N.Tscherven-Iwanoff, J.prakt.Chem. 2, 46, 142 (1892).
9. C.Broche, J.prakt.Chem. 2, 47, 304 (1983).
10. K.Dachlauer, Brevet german 682.391 (1939).
11. R.Hayatsu, Science 146, 1291 (1964).
12. E.Anders, R.Hayatsu și M.H.Studier, Science 182, 781 (1973).
13. R.Hayatsu, M.H.Studier, L.P.Moore și E.Anders, Geochim.Cosmo-chim.Acta 39, 471 (1975).
14. G.J.Bullen, D.J.Corney și P.S.Stephens, J.Chem.Soc.,Perkin Trans. 2, 642 (1972).
15. D.Belitskus și G.A.Jeffrey, Spectrochim.Acta 21, 1563 (1965).
16. J.E.Knaggs, Proc.R.Soc.London, Ser.A, 150, 576 (1935).
17. D.S.Brown, J.D.Lee și P.R.Russell, Acta Crystallogr.,Part B, 32, 2101 (1976).
18. G.C.Verschoor, Nature (London) 202, 1206 (1964).
19. A.Ussunas, Acta Crystallogr.,Part B, 35, 1117 (1979).
20. P.Declerck, R.Degroote, J.de Lannoy, R.Nasielski-Hinckens și J.Nasielski, Bull.Soc.Chim.Belges 74, 119 (1965).
21. M.L.Tosato și L.Paelini, J.Chem.Soc.(C), 909 (1966).
22. R.L.N.Harris, Aust.J.Chem. 34, 623 (1981).
23. M.Bessière-Chretien și H.Serne, J.Heterocycl.Chem. 11, 317 (1974)
24. K.Wakabayashi, Teză de doctorat, Universitatea Tokio, ian.1969.
25. S.Braun și G.Frey, Org.Magn.Reson. 7, 194 (1975).
26. S.Braun și K.Hafner, J.Heterocycl.Chem. 15, 1055 (1978).
27. M.Witanowski, L.Stefaniak, H.Januszewski și G.A.Webb, Tetrahe-dron 27, 3129 (1971).
28. R.D.Chambers, P.D.Philpot și P.L.Russell, J.Chem.Soc.,Perkin Trans. 1, 1605 (1977).

29. A.I. Finkelshtein și E.N. Boitsov, Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.) 31, 712 (1962).
30. K.M. Sancier, A.P. Brady și W.W. Lee, Spectrochim. Acta 20, 397 (1964).
31. H. Koopman, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 80, 158 (1961).
32. K. Wakabayashi, M. Tsunoda și Y. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Japan 42, 10, 2924 (1969).
33. R. Gleitner, E. Heilbronner și V. Hornung, Helv. Chim. Acta 55, 255 (1972).
34. C.R. Brundle, M.B. Rebin și N.A. Knebler, J. Am. Chem. Soc. 94, 1466 (1972).
35. J.E. Lancaster, R.F. Stamm și H.B. Colthup, Spectrochim. Acta 17, 155 (1955).
36. T.S. Hermann, Spectrochim. Acta 21, 663 (1965).
37. W. Sawodny, K. Niedenzu și J.W. Dawson, J. Chem. Phys. 45, 3155 (1966).
38. R.A. Shaw și P. Ward, J. Chem. Soc. (B) 123 (1967).
39. P.A. Argabright și B.L. Phillips, J. Heterocycl. Chem. 7, 725 (1970).
40. W.M. Padgett, II și W.F. Hamner, J. Am. Chem. Soc. 80, 803 (1958).
41. E. Allenstein, W. Podszun, P. Kienle, H.J. Madk și J. Weidlein, Spectrochim. Acta 32 A, 977 (1976).
42. A. Heckle, H.A. Ory și J.M. Talbert, Spectrochim. Acta 17, 600 (1961).
43. R. Newman și R.M. Badger, J. Am. Chem. Soc. 74, 3545 (1952).
44. P.N. Preston, W. Steedman, M.H. Palmer, S.M. MacKensie și M.F.G. Stevens, Org. Mass Spectrom. 3, 863 (1970).
45. J.A. Ross și B.G. Tweedy, Org. Mass Spectrom. 3, 219 (1970).
46. A. Zeman și R. Wörle, Org. Mass Spectrom. 13, 43 (1978).
47. R.A. Corral și O.O. Orazi, Org. Mass Spectrom. 11, 1221 (1976).
48. F. Schumacher și R. Taubenest, Helv. Chim. Acta 49, 1439 (1966).
49. J.H. Beynon, R.M. Caprioli și T. Ast, Org. Mass Spectrom. 5, 229 (1971).
50. C.A. Coulson și H. Looyenga, J. Chem. Soc. 6858 (1965).
51. A.J.S. Dewar și G.J. Gleicher, J. Chem. Phys. 44, 759 (1966).
52. A. Maccoll, J. Chem. Soc. 670 (1946).
53. I. Nenner și G.J. Schulz, J. Chem. Phys. 62, 1747 (1975).
54. F.C. Schafer, Nitrile Reactivity in The Chemistry of the Cyano Group, Z. Rappoport (editor), Interscience, New York, 1970, p.239.
55. R. Bacaloglu, C. Csunderlik, Curs de chimie organică, Institutul Politehnic "Traian Vuia" Timișoara, 1982.

56. S.Soundarajan, Indian J.Chem. 1, 503 (1963).
57. A.I.Meyers și J.C.Sircar, Additions to the Cyano Group to Form Heterocycles, in The Chemistry of the Cyano Group, Z.Rappoport (editor), Interscience, New York, 1970, p.341.
58. J.F.Schaefer și J.J.Bloomfield, in Organic Reactions, vol.15, A.C.Cope (editor), John Wiley & Sons, New York, 1967.
59. W.D.Emmons, H.A.Rolewicz, W.N.Cannon și R.M.Ross, J.Am.Chem. Soc. 74, 5524 (1952).
60. D.Martin, M.Bauer și V.A.Pankratov, Uspehi Khimii 47, 1814 (1978).
61. A.G.Bayer, Ber. 2, 319 (1869).
62. E.V.Meyer, J.prakt.Chem. 22, 261, 364 (1880).
63. E.V.Meyer, J.prakt.Chem. 26, 337 (1882).
64. E.V.Meyer, J.prakt.Chem. 27, 152 (1883).
65. C.Riess, E.V.Meyer, J.prakt.Chem. 31, 112 (1885).
66. E.V.Meyer, J.Tröger, J.prakt.Chem. 37, 396 (1888).
67. E.V.Meyer, J.prakt.Chem. 38, 336, 584 (1888).
68. E.V.Meyer, J.prakt.Chem. 39, 156, 188, 262 (1889).
69. R.Wache, J.prakt.Chem. 39, 425 (1889).
70. R.Schwarse, J.prakt.Chem. 42, 1, (1890).
71. E.Frankland, H.Kolbe, Lieb.Ann.Chem. 65, 287 (1848).
72. T.L.Cairns, A.W.Larcher și B.C.Kusic, J.Am.Chem.Soc. 74, 5633 (1952).
73. T.L.Cairns, A.W.Larcher și B.C.McKusic, Brevet SUA 2.503.999 (1950); C.A. 44, 6445 (1950).
74. K.Yanagiya, M.Masunoto, M.Kurabayashi, Bull.Chem.Soc.Japan 46, 2804 (1973).
75. W.Jarre, D.Bienek, P.Kerte, Tetrahedron 31, 619 (1975).
76. P.C.Schaefer, G.A.Peters, J.org.Chem. 26, 2778 (1961).
77. W.Ruske, Rev.Roum.Chim. 7, 1245 (1962).
78. S.Yanagida, T.Fujita, M.Ohoka, I.Katagiri, S.Komori, Bull.Chem. Soc.Japan 46, 292 (1973).
79. E.Oikawa, K.Mori, G.Saito, Bull.Chem.Soc.Japan 39, 1182 (1966).
80. E.Ghigi, Gazz.chim.ital. 71, 641 (1941); Chem.Zentr. 1942, II-37.
81. C.Grundmann, G.Weisse, S.Seide, Ann. 77, 577 (1952).
82. R.Otto, Lieb.Ann.Chem. 116, 195 (1860).
83. R.Otto, Lieb.Ann.Chem. 132, 181 (1864).
84. H.Backunts și R.Otto, Ber. 9, 1593 (1876).
85. H.Backunts și R.Otto, Ber. 10, 2040 (1877).
86. R.Otto, Ber. 21, 836 (1890).
87. R.Otto și K.Voigt, J.prakt.Chem. 36(2), 78 (1887).

88. J.Tröger, J.prakt.Chem. 46(2), 353 (1892).
89. T.Norton, J.Am.Chem.Soc. 72, 3527 (1950).
90. L.Reilly și H.C.Brown, J.org.Chem. 22, 698 (1957).
91. N.McBee, J.Pierce și M.Bott, Ind.Eng.Chem. 39, 391 (1947).
92. T.Norton, Brevet SUA, 2.525.714 (1950).
93. K.Dachlauer, Brevet german, 699.493 (1940).
94. C.Broche, J.prakt.Chem. 47(2), 304 (1893).
95. A.Weddige, J.prakt.Chem. 33(2), 76 (1886).
96. C.Broche, J.prakt.Chem. 50(2), 97 (1894).
97. C.Grundmann și A.Kreutzberger, Brevet SUA, 2.858.310 (1958).
98. G.I.Braz, G.V.Myasnikova, A.Ya.Yakubovich, V.P.Bazov și K.I.Sakodinskii, Zhur.obshchei Khim. 33, 1939 (1963).
99. F.Okuzu, K.Wakabayashi și T.Okada, Brevet Japonia 11.750 (1967).
100. Z.N.Pazenko și T.N.Lebedeva, Ukr.Khim.Zhur. 29, 1192 (1963).
101. H.Herlinger, Angew.Chem. 10, 437 (1964).
102. C.Grundmann, Ber. 97(11), 3262(1964).
103. H.C.Brown, P.D.Shuman și J.Turnbull, J.org.Chem. 32, 231 (1967).
104. E.N.Zilberman, Reacții nitrilov, Himia, Moscova, 1972, p.37.
105. E.N.Zilberman, Uspehii Khim. 31, 1309 (1962).
106. E.N.Zilberman, E.G.Pomerantseva, A.E.Kulikova și A.A.Michurin, Zh.Org.Khim. 5(12), 2143 (1969).
107. A.A.Michurin, E.A.Sivenkov și E.N.Zilberman, Izv.Vyssh. Ucheb.Zaved.Khim.Technol. 12(11), 1534 (1969).
108. S.Komori, S.Yanagida și M.Yokoe, Brevet Japonia 73 34.890 (1973) ; C.A. 79, 32111j (1973).
109. S.Yanagida, M.Yokoe, I.Katagiri, M.Ohoka și S.Komora, Bull.Chem.Soc.Japan, 46, 306 (1973).
110. P.P.Kornuta, V.I.Shevchenko și A.V.Kirsanov, J.Gen.Chem. URSS 37, 2657 (1967).
111. I.R.Beattie și M.Webster, J.Chem.Soc. 38 (1963).
112. I.Klages și W.Grill, Ann.Chem. 592, 21 (1951).
113. E.Allenstein și A.Schmidt, Spectrochim.Acta 20, 1451 (1964).
114. G.A.Olah, Friedel-Crafts and Related Reactions, vol.1, Interscience, New York, 1963, p.201.
115. S.Yanagida, T.Fujita, M.Ohoka, I.Katagiri, M.Miyake și S.Komori, Bull.Chem.Soc.Japan 46, 303 (1972).
116. R.Bonnetti, The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond (S.Patai, editor), J.Wiley & Sons, New York, 1970, p.597.

117. F. Johnson și R. Madronero, *Advances in Heterocyclic Chemistry*, vol. 6 (R. A. Katritzky, editor), Academic Press, New York, 1966, p. 95.
118. G. Simchen și G. Entenmann, *Angew. Chem. Intern. Ed. (Engl.)* 12, 119 (1973).
119. S. Yanagida și S. Komori, *Synthesis*, 189 (1973).
120. H. Ulrich, *The Chemistry of Imidoyl Halides*, Plenum Press, New York, 1968.
121. S. Yanagida și M. Okahara, *Iminium and Nitrilium Salts in the Dimerisation of Cyano Compounds in Acids*, în *Iminium Salts in Organic Chemistry* (H. Böhme, editor) din seria *Advances in Organic Chemistry*, vol. 9, Pt. 2, John Wiley, 1979, p. 523.
122. J. A. Knight și H. D. Zook, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 4560 (1952).
123. A. Hantzsch, *Chem. Ber.* 64, 667 (1931).
124. G. J. Jans și S. S. Danyluk, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 3846, 3850 (1952).
125. F. Klages și W. Grill, *Ann. Chem.* 594, 21 (1955).
126. F. Klages, R. Ruhnau și A. Hauser, *Ann. Chem.* 626, 60 (1959).
127. E. Allenstein și A. Schmidt, *Spectrochim. Acta* 20, 1451 (1964).
128. S. W. Peterson și J. H. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 2866 (1966).
129. B. Matkovic, S. W. Peterson și J. W. Williams, *Croat. Chem. Acta* 39, 139 (1967).
130. A. Y. Lazaris, E. N. Zilberman și O. B. Strishakov, *J. Gen. Chem. USSR* 32, 890 (1962).
131. J. Tröger, *J. prakt. Chem.* 69(2), 347 (1904).
132. W. Ruske, *Friedel-Crafts and Related Reactions*, vol. 3, Pt. 1, (G. A. Olah, editor), J. Wiley, New York, 1964, p. 383.
133. G. A. Olah și T. E. Kiovsky, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 4666 (1968).
134. E. M. Philbin și T. S. Wheeler, *Chem. Ind.* 449 (1952).
135. E. Ronwin, *Can. J. Chem.* 35, 1031 (1957).
136. M. Ohaka, T. Kojitani, S. Yanagida și S. Komori, *J. Org. Chem.* 40, 3540 (1975).
137. G. Simchen și W. Kramer, *Chem. Ber.* 102, 3656 (1969).
138. J. March, *Advanced Organic Chemistry*, ed. II-a, McGraw-Hill, New York, 1977, p. 74.
139. F. E. Murray și W. G. Scheider, *Can. J. Chem.* 33, 797 (1955).
140. R. S. Mulliken, *J. Phys. Chem.* 56, 801 (1952).
141. H. Backunts, *Ber.* 9, 1954 (1876).
142. K. Dachlauer, *Brevet german* 694.479 (1942).
143. J. J. Gray și P. Burgess, *Brevet SUA* 2.426.091 (1947).
144. F. C. Schaefer și J. H. Ross, *J. Org. Chem.* 29, 1527 (1964).
145. K. Wakabayashi, K. Tsunoda și Y. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Japan* 44, 148 (1971).
146. P. N. Stepanov și N. I. Shirokova, *J. Gen. Chem. USSR* 25, 905 (1955).

147. M. Teijiro, A. Toshihiko, W. Masamitsu, Brevet Japonia 71 06.893 (1971) ; C.A. 75, 19732k (1971).
148. J.P. Henry și J.W. Clark, Brevet SUA 3.121.735 (1964); C.A. 60, 11905e (1964).
149. M. Sadajiro, A. Toshihiko, Brevet Japonia 71 11.489 (1971) ; C.A. 75, 48476 (1971).
150. A. Toshihiko, W. Masamitsu și M. Teijiro, Brevet Japonia 72 08.288 (1972) ; C.A. 76, 153200j (1972).
151. S.P. Makarov, I.V. Ermakova și V.A. Shapanski, Zh. obshchei Khim. 36(8), 1419 (1966) ; C.A. 66, 2428 (1967).
152. R.T. Poster, Brevet SUA 2.375.545 (1945).
153. D. Gold și S.S. Roessler, Brevet SUA 750.712 (1956).
154. P.L. Bartlett, Brevet SUA 3.418.228 (1968).
155. M.J. D'Errico, Brevet SUA 3.161.577 (1964) ; C.A. 62, 6399c (1965).
156. Brevet SUA 6.612.041 (1967) ; C.A. 67, 63870u (1967).
157. I.G. Khaskin și Z.A. Vasilieva, Brevet URSS 163.601 (1964); C.A. 62, 15980f (1965).
158. I.G. Khaskin, Z.A. Vasilieva și S.A. Gryza, Brevet URSS 198.312 (1967) ; C.A. 68, 104973 (1968).
159. M. Tsurushima și Y. Ando, Brevet Japonia 71 09.243 (1971); C.A. 75, 35180j (1971).
160. K. Smeykal, H. Pallutz și W. Stoss, Brevet Anglia 1.171.186 (1969) ; C.A. 72, 66429p (1970).
161. K. Smeykal, H. Pallutz și W. Stoss, Brevet RDG 64.699 (1968); C.A. 71, 12612e (1969).
162. K. Smeykal, Brevet Franța 1.503.324 (1967) ; C.A. 69, 105947s (1968).
163. K. Smeykal și H. Pallutz, Brevet german 1.191.799 (1965) ; C.A. 63, 4165f (1965).
164. K. Smeykal și H. Pallutz, Brevet Anglia 979.380 (1965) ; C.A. 62, 11696h (1965).
165. M. Kosugi, K. Tackeuchi și T. Migita, Bull. Chem. Soc. Japan 42, 3242 (1969).
166. F.C. Schaefer, J.org. Chem. 27, 3362 (1962).
167. F.C. Schaefer, J.org. Chem. 27, 3608 (1962).
168. H.K. Reimschuessel și N.T. McDevitt, J. Am. Chem. Soc. 82, 3756 (1960).
169. C.G. Overberger și S.L. Shapiro, J. Am. Chem. Soc. 76, 93, 1061 (1954).
170. H. Reinhardt și E. Schiefer, Chem. Ber. 90, 2643 (1957).
171. E. Kober și C. Grundmann, J. Am. Chem. Soc. 81, 3769 (1959).
172. C. Walling, Free Radicals in Solutions, J. Wiley & Sons, New York, 1957, p.162.

173. C. Djerassi, *Chem. Rev.* 43, 271 (1948).
174. B. H. Walker, *J. org. Chem.* 25, 1047 (1960).
175. H. Gershon, K. Dittmer și R. Braun, *J. org. Chem.* 26, 1874 (1961).
176. N. P. Bun-Hoi, *Ann.* 556, 1 (1944).
177. A. Hirschberg și P. E. Spoerri, *J. org. Chem.* 26, 2356 (1961).
178. M. S. Newman, *J. Am. Chem. Soc.* 73, 4993 (1951).
179. F. Kröhnke, *Ber.* 69, 615, 921 (1936).
180. B. R. Brown, D. L. Hamrick, B. H. Theweis și D. J. Walbridge, *J. Chem. Soc.* 1369 (1953).
181. W. Hentschel, *Chem. Ber.* 17, 1284 (1884).
182. L. Gattermann, *Ann. Chem.* 244, 34 (1884).
183. Imperial Chemical Industries Ltd., Brevet Anglia 1.152.877 (1969) ; C.A. 71, 48896 (1969).
184. J. G. Lichty și N. V. Seeger, Brevet Anglia 2.362.648 (1944) ; C.A. 39, 2764 (1945).
185. E. Burgoine și R. G. A. A. New, Brevet Anglia 574.222 (1945) ; C.A. 42, 7789 (1948).
186. T. C. Allen și D. H. Chadwick, Brevet SUA 2.733.254 (1956) ; C.A. 50, 13093 (1956).
187. A. A. R. Sayigh și H. Ulrich, Brevet SUA 3.492.331 (1970) ; C.A. 72, 78652 (1970).
188. A. A. R. Sayigh, H. Ulrich și W. J. Parrisey jr., cap. 5 in *Condensation Monomers*, John Wiley & Sons, New York, 1972, p. 369.
189. D. Burton, *Comprehensive Organic Chemistry*, vol. 2, Pergamon, New York, 1979.
190. R. Richter și H. Ulrich, *Synthesis and Preparative Applications of Isocyanates*, cap. 17 in S. Patai, *The Chemistry of Cyanates and Their Thio Derivatives*, J. Wiley, 1977, p. 620.
191. J. H. Saunders și K. C. Frisch, *Polyurethanes, Chemistry and Technology*, vol. I, Interscience, New York, p. 17.
192. H. Ulrich, R. Richter, B. Tucker, *Synthesis*, 4, 277 (1979).
193. N. D. Ghatge și G. D. Khane, *Indian Chem. J.* 3, 1 (1979).
194. H. Ulrich, R. Richter, P. J. Whitman, A. A. R. Sayigh și W. J. Rabourn, *J. org. Chem.* 39, 2897 (1974).
195. H. Ulrich, B. Tucker și A. A. R. Sayigh, *Angew. Chem.* 6(14), 651 (1967).
196. H. Ulrich, B. Tucker și A. A. R. Sayigh, *Angew. Chem.* 6(8), 708 (1967).
197. H. Ulrich, B. Tucker și A. A. R. Sayigh, *Angew. Chem.* 16, 726 (1967)
198. A. A. R. Sayigh, J. N. Tilley și H. Ulrich, *J. org. Chem.* 29, 3344 (1964).
199. W. J. Hamphlett și C. V. Wilson, *J. org. Chem.* 26, 2507 (1961).

200. S.Petersen, Methoden zur Herstellung und Umwandlung von monomeren Kohlensäurederivaten, in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), editor E.Müller, vol.VIII/3, G.Thieme, Stuttgart 1952, p.120.
201. R.J.Slocombe, E.E.Hardy, J.H.Saunders și R.L.Jenkins, J.Am.Chem.Soc. 72, 1888 (1950).
202. W.Siefken, Ann.Chem. 562, 75 (1949).
203. J.H.Saunders și R.J.Slocombe, Chem.Rev. 43, 203 (1948).
204. G.M.Dyson, Chem.Rev. 4, 109 (1927).
205. J.J.Tazuma, Brevet SUA 2.884.435 (1959) ; C.A. 53, 19973 (1959).
206. H.Ulrich, Brevet Anglia 1.153.261 (1969) ; C.A. 71, 49543 (1969).
207. L.M.Alberino, H.Ulrich și A.A.R.Sayigh, J.Polym.Sci.A 5, 3212 (1967).
208. G.Nishk, Brevet SUA 2.898.363 (1969) ; C.A. 54, 9846 (1970).
209. W.Zeher și H.Holtschmidt, Brevet german 1.170.398 (1964) ; C.A. 51, 4267 (1964).
210. H.Krimm și H.Schnell, Brevet german 1.228.249 (1966) ; C.A. 66, 28541 (1967).
211. W.Pelz și J.Dannhäuser, Brevet SUA 3.449.294 (1969) ; C.A. 67, 21620 (1967).
212. V.P.Kozyukov, V.F.Kironov și V.D.Sheludyakov, Brevet Franța 1.563.380 (1969) ; C.A. 71, 81516 (1969).
213. L.I.Samaras, V.P.Belaya, O.V.Vishnevskii și G.I.Derkach, Zh.org.Khim. 4, 720 (1968).
214. R.Ozaki, Chem.Rev. 72, 457 (1972).
215. M.Twichett, Chem.Soc.Rev. 3, 209 (1974).
216. R.Bacaloglu și C.A.Bunton, Tetrahedron 29, 2725 (1973).
217. R.Bacaloglu și C.A.Bunton, Tetrahedron 29, 2721 (1973).
218. Z.Csűrös, R.Sóos, I.Bitter și E.Kárpáti-Adám, Period. Polytechnica Budapest 16(4), 315 (1972).
219. F.Lesiak, L.Szezepkowski și J.Sierakowski, Roczn.Chem. 44, 2007 (1970).
220. J.Konecny, Helv.Chim.Acta 53, 361 (1970).
221. Z.Csűrös, R.Sóos, I.Bitter, L.Szeghy și I.Petneházy, Magyar Kémikusok Lapja 24(1), 1 (1969).
222. Z.Csűrös, R.Sóos, I.Bitter, L.Szeghy și I.Petneházy, Acta Chim.Hung. 61, 197 (1969).
223. Z.Csűrös, R.Sóos, L.Szeghy și I.Bitter, Period.Polytechnica Budapest 10(4), 495 (1966).
224. D.F.Kitepov, J.obshchei Khim. 30, 2024 (1960).
225. L.P.Hammett, Physical Organic Chemistry, ed.a II-a, cap.11, McGraw-Hill, New York, 1970.

226. C.D.Johnson și K.Schofield, J.An.Chem.Soc. 95, 270 (1973).
227. J.E.Leffler și S.Grünwald, Rates and Equilibria of Organic Reactions, cap.7, J.Wiley, New York, 1963 .
228. H.Bilingsfeld, M.Seefelder și H.Weidinger, Angew.Chem. 72, 836 (1960).
229. C.Counder, Ber. 13, 1697 (1880).
230. V.Grignard, G.Rivat și E.Urbain, Ann.de Chim. 13(9), 229 (1920).
231. H.P.Hood și H.R.Murdock, J.Phys.Chem. 23, 498 (1919).
232. A.Kling, D.Florentin și E.Jacob, C.r.d.l'Acad.des Sciences 170, 111 (1920).
233. F.Bayer, Brevet german, 297.933 (1921) ; Chem.Zentr. 1921, II-803.
234. V.Grignard, G.Rivat și E.Urbain, C.r.d.l'Acad.des Sciences 169, 1143 (1919).
235. A.Kling, D.Florentin, A.Lassieur și R.Schmutz, C.r.d.l'Acad. des Sciences 169, 1046 (1919) ; Chem.Zentr. 1920 I-417.
236. A.Kling, D.Florentin, A.Lassieur și R.Schmutz, C.r.d.l'Acad. des Sciences 169, 1166 (1919) ; Chem.Zentr. 1920 I-417.
237. A.Kling, D.Florentin, A.Lassieur și R.Schmutz, Ann.de Chim. 13(9), 44 (1919) ; Chem.Zentr. 1920 I-773.
238. A.Kling., D.Florentin, E.Jacob, Ann.de Chim. 14(9), 189 (1920) ; Chem.Zentr. 1921 I-279.
239. A.Kling, și D.Florentin, C.r.d.l'Acad.des Sciences 172, 63 (1921) ; Chem.Zentr. 1921 I-656.
240. D.Marotta, Gaz.chim.ital. 59, 955 (1929) ; Chem.Zentr. 1930 I-2546.
241. A.M.Soerensen, Acta Chim.Scand. 25(1), 169 (1971) ; C.A. 74, 147523j (1971).
242. J.L.Hales, J.I.Jones și W.Kynaston, J.Chem.Soc. 618 (1957) ; C.A. 51, 7148h (1957).
243. H.S.Joglekar, Philos.Mag.J.Sci. 24(7), 405 (1937) ; Chem.Zentr. 1938 I-1765.
244. L.Varetti, P.J.Aymonino, An.Assoc.Quim.Argent. 59(6), 435 (1971) ; C.A. 76, 133802d (1972).
245. B.Collingwood, H.Lee și J.K.Wilmshurt, J.Chem.Soc. 19(9), 1637 (1966) ; C.A. 65, 16827a (1966).
246. V.K.Krishnamurty, Indian J.Chem. 7(2), 161 (1969) ; C.A. 71, 25798v (1969).
247. W.Heuschel, J.prakt.Chem. 99, 209, 305, 468 (1887).
248. A.Kling, D.Florentin, E.Jacob, C.r.d.l'Acad.des Sciences 170, 234 (1920).
249. K.N.Melnikov și E.A.Szidorova, J.oshchei Khim 1(63), 740 (1932) ; Chem.Zantr. 1932 II-2313.
250. A.Perret și J.Brechler, C.R.Hebd.Seances Acad.Sci. 203, 84 (1936) ; Chem.Zentr. 1936 II-249.

251. A.Perret și J.Brechler, Bull.Soc.Ind.Mulhouse 105 (1937) ; Chem.Zentr. 1937 II-374.
252. V.N.Melnikov, J.Russ, Phys. Chem. 62, 2019 (1930) ; Chem.Zentr. 1931 I-2864.
253. N.N.Melnikov, J.obshchei Khim. 4, 166, 1057 (1936) ; Chem.Zentr. 1936 I-3131.
254. Heyden/Dresda, Brevet german 109.933 (1900) ; Chem.Zentr. 1900 II-460.
255. G.C.I.Basel, Brevet Elveția 401.643 (1932) ; Chem.Zentr. 1934 II-2133.
256. W.Nekrasov și N.Melnikov, J.prakt.Chem. 126(2), 81, (1930) ; Chem.Zentr. 1930 II-547.
257. W.Nekrasov și N.Melnikov, J.prakt.Chem. 127(2), 210 (1930) ; Chem.Zentr. 1930 II-3266.
258. M.Matzner, R.P.Kurkcy și R.J.Cotter, Chem.Rev. 64(6), 645 (1964).
259. N.Melnikov, J.obshchei Khim. 2(64), 484 (1932) ; Chem.Zentr. 1933 I-412.
260. N.Melnikov, J.prakt.Chem. 128(2), 233 (1930) ; Chem.Zentr. 1931 I-1101.
261. N.Melnikov și M.M.Winkurav, J.obshchei Khim. 2(64), 484 (1932) ; Chem.Zentr. 1933 I-412.
262. B.Shigeyoshi, O.Akira, Brevet Japonia 78 108.945 (1978) ; C.A. 90, 87075h(1979).
263. M.Takahi, T.Juzuko, Brevet Japonia 79 05.942 (1979) ; C.A. 91, 56666 (1979).
264. O.Shoichiro, I.Masao și M.Haruki, Brevet Japonia 78 18.515 (1978) ; C.A. 89, 42426 (1978).
265. K.Kurita, T.Matsumura și Y.Iwakura, J.org.Chem. 41, 2070 (1976).
266. W.Hentrich și H.J.Engelbrecht, Brevet SUA 2.261.156 (1941) ; C.A. 36, 1045 (1942).
267. E.M.Movsum-Zade, Uspehi Himii, 48, 3, 520 (1979).
268. S.D.Mehtiev, Nitrili, Azerbaidjanskoe Gos.Izd-vo, Baku, 1966.
269. M.Hudlicky, Prep.and Procedures Int. 10(4), 181 (1978).
270. I.Iorga, Teză de doctorat, Institutul Politehnic "Traian Vuia" Timișoara, 179 (1982).
271. Ko Wakabayashi, Comunicare personală.
272. R.Bacaloglu, N.Marcu, L.Cotarcă, A.Tîrnăveanu, N.Pop, D.Cosma, St.Tölgyi, Brevet RSR nr.81.761 din 2.02.1981.
273. L.Cotarcă, R.Bacaloglu, N.Marcu, D.Cosma, St.Tölgyi, Al II-lea Congres Național de Chimie, sept.1981, București, Rezumate, vol.I, p.133.
274. L.Cotarcă, R.Bacaloglu, N.Marcu, A.Tărnăveanu, D.Cosma,

Rev.Roun.Chim., depus spre publicare.

275. N.Marcu, R.Bacaloglu, L.Cotarcă, A.Tărnăveanu, I.Iorga, N.Pop, R.Vuca, V.Pode, S.Tölgyi, D.Cosma, Dosar OSIM nr. 103.534 din 26.02.1981.
276. J.Geevers și W.P.Trompen, Tetrahedron Letters 18, 1687 (1974).
277. J.Geevers și W.P.Trompen, Tetrahedron Letters 18, 1691 (1974).
278. W.P.Trompen, J.Geevers și J.T.Hackmann, Rec.Trav.Chim.Pays Bas 90, 458 (1971).
279. W.P.Trompen, J.Geevers și J.T.Hackmann, Rec.Trav.Chim.Pays Bas 90, 463 (1971).
280. L.Cotarcă, R.Bacaloglu, Bul.șt.tehn.al I.P."Traian Vuia" 27(41), 95 (1982).
281. H.M.McNair și E.J.Bonelli, Basic Gas Chromatography, Varian Instrument Division, Palo Alto, 1969, p.40.
282. J.S.Lewis, Compilation of Gas Chromatographic Data, ASTM Special Technical Publication No.343, ASTM Philadelphia, 1963, p.315.
283. Y.Gelas-Miale și R.Vessière, Synthesis, 1005 (1980).
284. R.J.Card și L.Schmitt, J.org.Chem. 46, 4, 754 (1981).
285. E.B.Reisner și E.C.Horning, Org.Syntheses, Coll.Vol.IV, J.Wiley & Sons, New York, 1963, p.144.
286. J.Novák, Quantitative Analysis by Gas Chromatography, Marcel Dekker, New York, 1975, p.56.
287. S.A.Sciukarev, Neorganiceskaia Himia, Izdat-vo "Vissiaia Skola", Moskva, 1970, p.201.
288. R.J.A.Walsh, K.R.H.Wooldridge, D.Jackson și J.Gilmour, Eur.J.Med.Chem. 12, 6, 495 (1977).
289. G.Ostrogovich, R.Bacaloglu și E.Fliegl, Tetrahedron 24, 2701 (1968).
290. R.Yamamoto, I.Yamamoto și H.Honda, Brevet Japonia 17.796 (1965).
291. M.Okusu, K.Wakabayashi și T.Okada, Brevet Japonia 6.825 (1967).
292. K.Matsui, H.Kasugai, K.Wakabayashi și S.Motojima, Brevet Japonia 74.210 (1967).
293. O.Weiberg, Brevet german 1117131 (1961).
294. M.Okusu, K.Wakabayashi și T.Okada, Brevet Japonia 15.889 (1967).
295. M.Okusu, K.Wakabayashi și T.Okada, Brevet Japonia 25.170 (1967).
296. Y.Yokoi, K.Wakabayashi, Y.Suzuki și L.Tsuda, Brevet Japonia 5.752 (1968).
297. M.Okusu, K.Wakabayashi și T.Okada, Brevet Japonia 30.187 (1965).

298. M.Okuzu, R.Hayashi, K.Wakabayashi și Y.Suzuki, Brevet Japonia 52.006 (1967).
299. S.Birtwell și W.Hepworth, Brevet Anglia 767.848 (1957).
300. C.I.Harris, J.Agric.Food Chem. 15, 157 (1967).
301. D.D.Kaufmann, P.C.Kearney și T.J.Sheets, J.Agric.Food Chem. 13, 238 (1965).
302. R.H.Shimabukuro, Plant Physiol. 43, 572 (1971).
303. P.C.Kearney, D.D.Kaufmann și T.J.Sheets, J.Agric.Food Chem. 13, 369 (1965).
304. M.A.Leos și P.C.Kearney, J.Chromatogr.Science 16, 86 (1978).
305. E.Matisova și J.Krupčik, J.Chromatogr. 142, 597 (1977).
306. M.A.Klicenko, C.Kudela, D.B.Ghirenko, M.S.Petrosian, Journ.Analiticeskoi Himii 36, 7, 1383 (1981).
307. D.J.Subach, Chromatographia 14, 6, 371 (1981).
308. E.Smolkova și V.Pacakova, Chromatographia 11, 12, 698 (1978).
309. P.Pufek, V.Pacakova și E.Tesarova, J.Chromatogr, 191, 115 (1980).
310. EPA, Manual of Chemical Methods for Pesticides and Devices, Assoc.Official Anal.Chem., Arlington, 1983, p.172.
311. Gow-Mac Applied Sep.Techniques, Peak to Peak, 112 LC, 1983.
312. The Supelco Reporter 2, 3, 1 (1983).
313. C.E.Parker, C.A.Haney, D.J.Horvan și J.R.Hass, J.Chromatogr. 242, 77 (1982).
314. W.E.Barber și P.W.Carr, Anal.Chem. 53, 1939 (1981).
315. P.A.Eristow și J.M.Knox, Chromatographia 10, 6, 279 (1977).
316. D.J.Subach, Chromatographia 14, 6, 371 (1981).
317. J.E.Leffler și E.Grünwald, Rates and Equilibria of Organic Reactions, John Wiley & Sons, New York, 1963, p.222.
318. L.R.Snyder și J.J.Kirkland, Introduction to Modern Liquid Chromatography, ed.a II-a, John Wiley & Sons, New York, 1979, p.218.
319. E.L.Johnson și R.Stevenson, Basic Liquid Chromatography, Varian Associates, Palo Alto, 1978, p.21.
320. R.W.A. Oliver și J.Sugden, Chromatographia 12, 9, 620 (1979).
321. L.Cotarcă, D.Ciubotariu, St.Holban, M.Cotarcă, Rev.Chim., *depus spre publicare*.
322. N.Marcu, R.Bacaloglu, L.Cotarcă, A.Tărnăveanu, I.Iorga, N.Pop, R.Vucu, V.Pode, St.Tölgyi și D.Cosma, Brevet RSR 77.115 din 2.02.1981.
323. L.Cotarcă, R.Bacaloglu, N.Marcu, A.Tărnăveanu, I.Iorga, St.Tölgyi, Rev.Chim., *depus spre publicare*.

324. W.C.Kuryla și A.J.Papa, Flame Retardancy of Polymeric Materials, vol.1, Marcel Dekker, New York, 1975, p.2.
325. K.Treadwell, Brevet SUA 3.635.821 (1972).
326. C.V.Rose, Union Carbide Corp., Technical Service Bulletin "High Resiliency Filled Formulation", Report No.TL-FL-307.
327. G.W.Ball, L.S.Ball, M.G.Walker și W.J.Wilson, J.Cell.Plast. 7, 5, 241 (1971).
328. C.J.Hreado, P.E.Burgess și W.R.Proops, J.Cell.Plast. 4, 1, 20 (1968).
329. G.R.Kreutz, Brevet Canada 899.529 (1972).
330. R.J.Turley, Brevet SUA 3.707.586 (1972).
331. E.Kuehn, Brevet SUA 3.639.535 (1972).
332. A.F.Kerst, Brevet SUA 3.664.975 (1972).
333. J.Langrish și P.P.Perry, Brevet SUA 3.429.837 (1969).
334. H.Coates și M.V.Cooksley, Brevet Anglia 1.069.524 (1967).
335. H.S.Block și L.S.Schmerling, Brevet SUA 3,525.713 (1970).
336. J.C.Wyant, R.M.Anderson și B.J.Prill, Brevet SUA 3.655.726 (1972).
337. L.Cotarcă, Poliuretani modificați și cu rezistență mărită la ardere, Referat doctorat, 1977.
338. x x x How Halogens Reduce Polymer Flammability, Chem.Eng. News, sept.1976, p.13.
339. S.Jolles, Plast.Inst.Trans.J., Conf.Suppl.No.2, 3-8 (1967).
340. R.Bacaloglu, N.Marcu, L.Cotarcă, I.Iorga, A.Tărnăveanu, N.Pop, C.Isfan și S.Rist, Brevet RSR 75.577 (1981).
341. N.Marcu, L.Cotarcă, A.Tărnăveanu, R.Bacaloglu, N.Pop, Mater. Plast., depuse spre publicare.
342. R.Bacaloglu, L.Cotarcă, N.Marcu, A.Tărnăveanu, Dosar OSIM 113.273 din 11.01.1984.
343. L.Cotarcă, R.Bacaloglu, C.Csunderlik, N.Marcu, A.Tărnăveanu și C.Bolcu, Rev.Roum.Chim., depus spre publicare.
344. S.K.Ogoridnikov, Azeotropiile amestecurilor, Izdatelstvo Khimii, Leningrad, 1971, p.297.
345. L.Cotarcă, R.Bacaloglu, N.Marcu și A.Tărnăveanu, J.prakt.Chem. depus spre publicare.
346. J.F.Coetse, Progr.Phys.Org.Chem. 4, 57 (1967).
347. R.W.Alder, R.Baker și J.M.Brown, Mechanism in Organic Chemistry, Wiley - Interscience, 1975, p.19.
348. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, vol.8, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1952, p.101.
349. J.G.Grasselli și W.M.Ritchey, Atlas of Spectral Data and Physical Constants for Organic Compounds, CRC Press, Cleveland, 1975.
350. Lange's Handbook of Chemistry, ed. XI-a, editor J.A.Dean, McGraw-Hill Book, New York, 1973.
351. D.J.David și H.B.Staley, Analytical Chemistry of the Polyurethanes, Wiley - Interscience, New York, 1969.

352. A.R.Sayigh, H.Ulrich și W.J.Farrissey, Diisocyanates, cap.5, în Condensation Monomers, J.Wiley & Sons, New York, 1972.
353. M.Avram și G.D.Mateescu, Spectroscopia în infraroșu, aplicații în chimia organică, Editura tehnică, București, 1966, p.525.
354. K.Nakanishi, P.H.Solomon, Infrared Absorption Spectroscopy, ed. a II-a, Holden-Day, San Francisco, 1977, p.22.
355. N.B.Colthup, L.H.Daly și S.E.Wiberley, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, 2nd ed. Academic Press, 1975, p.239.
356. K.Marceli, Anal.Chem. 29, 552 (1957).
357. K.E.Grim și A.L.Linch, Amer.Ind.Hyg.Ass.J. 25, 285 (1964).
358. R.L.Larkin și R.E.Kupel, Amer.Ind.Hyg.Ass.J. 30, 640 (1969).
359. J.Keller, K.L.Dunlap, R.L.Sandridge, Anal.Chem. 46, 1845 (1974).
360. J.Keller și R.L.Sandridge, Anal.Chem. 51, 11, 1868 (1979).
361. C.R.H.Vogt, C.H.Ko și T.R.Ryan, J.Chromatogr. 134, 451 (1977).
362. D.A.Bagon și H.L.Hardy, J.Chromatogr. 152, 560 (1978).
363. S.P.Levine, J.H.Hoggatt, B.Chládek, G.Jungelaus și J.L.Gerlock, Anal.Chem. 51, 8, 1106 (1979).
364. D.A.Bagon și C.J.Purnell, J.Chromatogr. 190, 175 (1980).
365. P.A.Goldberg, R.F.Walker, P.A.Wilwood și H.L.Hardy, J.Chromatogr. 212, 93 (1981).
366. C.J.Warwick, D.A.Bagon și C.J.Purnell, Analyst (London) 106, 676 (1981).
367. K.Anderson, A.Gudehn, J.Levin și C.Nilsson, Chemosphere 11, 1, 3 (1982).
368. S.N.Chang și W.R.Burg, J.Chromatogr. 246, 113 (1982).
369. G.Skarping, C.Sengo și B.E.F.Smith, J.Chromatogr. 208, 2, 313 (1981).
370. A.D.Pascale, L.Cobelli, R.Paladino, L.Pastorello, A.Frigerio și C.Sala, J.Chromatogr. 256, 352 (1983).
371. G.Audunsson și L.Mathiasson, J.Chromatogr. 261, 253 (1983).
372. R.Bacaloglu, L.Cotarcă, N.Marcu, A.Târnăveanu, M.Ionescu și V.Georgescu, Dosar OSIM 113.274 din 11.01.1984.
373. L.Cotarcă, A.Moraru, R.Bacaloglu, Bui.șt.tehn.al I.P."Traian Vuia", 29(43), (1984), în curs de apariție.
374. L.Cotarcă, R.Bacaloglu, N.Marcu, A.Târnăveanu, C.Csunderlik, J.prakt.Chem., deus spre publicare.
375. L.Carlsen, H.Egsgaard și J.P.Andersen, Anal.Chem. 51, 1939 (1979).
376. G.Hilgetag și A.Martini, Preparative Organic Chemistry, John Wiley & Sons, New York 1970, p.1102.
377. Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry, ed.a 4-a, Addison-Wesley, New York, 1973, p.668, 371.

378. D.D.Perrin, F.L.F.Armarego și D.R.Perrin, Purification of Laboratory Chemicals, ed.a 2-a Pergamon Press, 1980, p.79.
379. H.Adkins, N.Isbell și B.Wojcik, Org.Syntheses, Coll.Vol.II, John Wiley & Sons, New York, 1966, p.263.
380. F.A.Jacobs și M.Heidelberger, Org.Syntheses, Coll.Vol.I, John Wiley & Sons, New York, 1941, p.153.
381. D.B.Reisner și E.C.Horning, Org.Synthesis, Coll.Vol.IV, John Wiley & Sons, New York, 1963, p.144.
382. E.School, Ber. 29, 2415 (1896).
383. J.Steinkopf, Ber. 41, 2540 (1908).
384. Beilstein Handbuch der organischen Chemie, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, vol.2, 1920, p.205.
385. R.Stewart și R.H.Clark, J.Am.Chem.Soc. 69, 714 (1947).
386. N.B.Lovette, J.org.Chem. 26, 2324 (1961).
387. G.R.Supina, The Packed Column in Gas Chromatography, Supelco, Bellefonte, 1979, p.95.