

INSTITUTUL POLITEHNIC "TRAIAN VUIA"  
TIMISOARA  
FACULTATEA DE TEHNOLOGIE CHIMICA

ing.KORODI TIBERIU

TEZA DE DOCTORAT

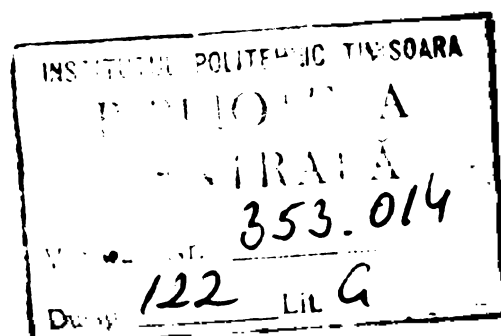
Studii privind reactivitatea și mecanismele de reacție  
în clasa iminodichlorurilor acidului carbonic.

Conducător științific :

Prof.emer.dr.doc. GEORGE OSTROGOVICH  
M.C. al Academiei R.S.R.

BIBLIOTECA CENTRALĂ  
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"  
TIMIȘOARA

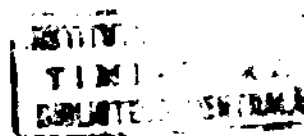
- 1978 -



## C U P R I N S

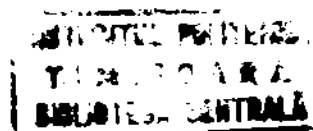
1. Introducere	
2. Iminodiclorurile acidului carbonic .....	1
2.1. Nomenclatura, clasificare .....	1
2.2. Metodele de obținere ale N-ariliminodiclorurilor acidului carbonic .....	2
2.2.1. Clorurarea izotiocianaților de aril .....	2
2.2.2. Adiția clorului la izonitrili .....	4
2.2.3. Clorurarea formanilidelor .....	5
2.2.4. Clorurarea izocianaților cu $PCl_5$ .....	6
2.2.5. Clorurarea anilinelor N,N - disubstituite .....	7
2.3. Reacțiile de substituție nucleofilă ale N-aril- iminodiclorurilor acidului carbonic .....	7
2.3.1. Reacții de înlocuire a ambilor atomi de clor cu oxigen, sulf și grupa imino .....	7
2.3.1.1. Formarea izocianaților .....	7
2.3.1.2. Formarea izotiocianaților .....	8
2.3.1.3. Formarea carbodiimidelor .....	8
2.3.2. Reacții de substituție nucleofilă a unui atom de clor .....	9
2.3.2.1. Formarea amidinelor acidului clorformic .....	9
2.3.2.2. Formarea esterilor și tioesterilor acidului iminoclorformic .....	9
2.3.3. Substituția nucleofilă a ambilor atomi de clor .....	10
2.3.3.1. Formarea guanidinelor .....	10
2.3.3.2. Formarea esterilor și tioesterilor acidului iminocarbonic .....	11
2.3.4. Substituția nucleofilă a atomilor de clor, cu două grupe diferite .....	12
2.3.5. Reacții de închidere de ciclu .....	13
2.3.5.1. Heterociclii cu cinci atomi .....	13
2.3.5.2. Heterociclii cu șase și mai mulți atomi .....	17

3. Contribuții originale .....	16
3.1. Contribuții originale la studiul reacțiilor de substituție nucleofilă la N-ariliminodiclorurile acidului carbonic .....	18
3.1.1. Hidroliza derivațiilor halogenați ai acidului carbonic în prezența catalitică a piridinei ....	18
3.1.1.1. Cinetica reacției de hidroliză. Constante de viteză de ordin pseudouneu .....	19
3.1.1.2. Parametrii de activare .....	22
3.1.1.3. Concluzii privind mecanismul de reacție .....	23
3.1.2. Alcooliza N-ariliminodiclorurilor acidului carbonic .....	24
3.1.2.1. Studiul produșilor de reacție .....	25
3.1.2.2. Cinetica reacției de alcooliză. Corelarea de tip Taft .....	26
3.1.2.3. Efectele substituenților din nucleul aromatic asupra constantei de viteză. Corelare Hammett .....	30
3.1.2.4. Influența bazicității aminelor .....	31
3.1.2.5. Parametrii de activare .....	35
3.1.2.6. Concluzii privind mecanismul alcoolizei N-ariliminodiclorurilor acidului carbonic .....	36
3.1.3. Reacția N-ariliminodiclorurilor acidului carbonic cu aminele secundare .....	37
3.1.3.1. Studiul produșilor de reacție .....	37
3.1.3.2. Cinetica de reacție. Constantele de viteză și influența concentrației apei .....	40
3.1.3.3. Influența bazicității aminelor. Corelare de tip Brönsted .....	42
3.1.3.4. Efectele substituenților din nucleul aromatic. Corelare Hammett .....	46
3.1.3.5. Influența temperaturii asupra constantelor de viteză. Entalpia și entropia de activare .....	49
3.1.3.6. Concluzii privind mecanismul reacției N-ariliminodiclorurilor acidului carbonic cu aminele secundare .....	51



3.1.4.	Reacția N-ariliminodiclorurilor acidului carbonic cu aminele primare .....	52
3.1.4.1.	Producții de reacție și intermediari ..	53
3.1.4.2.	Cinetica de reacție. Constantele de viteză de ordin pseudounu și de ordin doi .....	58
3.1.4.3.	Influența bazicității aminei. Corelare de tip Brönsted .....	60
3.1.4.4.	Efectele substituenților din nucleul aromatic. Corelare Hammett .....	62
3.1.4.5.	Entalpia și entropia de activare .....	63
3.1.4.6.	Influența polarității solventului .....	67
3.1.4.7.	Concluzii privind mecanismul de reacție .....	71
3.2.	Contribuții originale la studiul reacțiilor de $\alpha$ -eliminare la N-ariliminodiclorurile acidului carbonic. Reacția de hidroliză în prezența aminelor terțiare .....	73
3.2.1.	Producții de reacție .....	74
3.2.2.	Cinetica de reacție. Constantele de viteză de ordin pseudounu și de ordin doi .....	76
3.2.3.	Influența bazicității aminei .....	78
3.2.4.	Efectele substituenților din nucleul aromatic. Corelare Hammett .....	83
3.2.5.	Entalpia și entropia de activare .....	85
3.2.6.	Influența polarității solventului .....	87
3.2.7.	Concluzii privind mecanismul de reacție .....	92
4.	Partea experimentală .....	96
4.1.	Obținerea și purificarea substanțelor folosite pentru studii cinetice .....	96
4.1.1.	Sinteza N-feniliminodiclorurii acidului carbonic .....	96
4.1.2.	Sinteza N-p.metoxifeniliminodiclorurii acidului carbonic .....	98
4.1.3.	Sinteza N-p.metilfeniliminodiclorurii acidului carbonic .....	99
4.1.4.	Sinteza N-p.clorfeniliminodiclorurii acidului carbonic .....	100
4.1.5.	Sinteza N-m.nitrofeniliminodiclorurii acidului carbonic .....	101

4.1.6. Sinteza N-p.nitrofeniliminodiclorurii acidului carbonic .....	102
4.1.7. Sinteza S-fenil ditioclorformiatului .....	103
4.1.8. Solvenți .....	104
4.2. Studii cinetice .....	105
4.2.1. Studiul produșilor de reacție .....	105
4.2.2. Măsurarea și calculul constantelor de viteză ..	109
4.2.2.1. Metoda folosită pentru studiile cinetice .....	109
4.2.2.2. Aparatura folosită pentru studiile cinetice .....	109
4.2.2.3. Efectuarea măsurărilor .....	110
4.2.2.4. Calculul constantelor de viteză și a parametrilor de activare .....	110
4.2.2.5. Determinare potențiometrică .....	118
5. Concluzii .....	121
Bibliografie .....	124



## I N T R O D U C E R E

Lucrarea de față prezintă o serie de studii cinetice și de mecanism ale substituțiilor nucleofile la N-ariliminodiclorurile acidului carbonic. Iminodiclorurile acidului carbonic sînt derivați funcționali ai acidului carbonic cu posibilități largi de substituție a atomilor de clor. Din acest motiv ele sînt utilizate ca materii prime în sinteza a numeroase substanțe cu importante aplicații practice. Astfel se obțin : feniliminoimidazolidine /52/ cu acțiune antihipertensivă; arilaminoimidazoline /51/ cu acțiune farmacologică largă, derivați arilaminooxazolinici /47/ cu acțiune secretolitică, antihipertensivă, sedativă, vasoconstrictoară, anestezică; guanidine substituite /40, 143, 144/ cu acțiune antihipertensivă, sterilizantă pentru o gamă largă de insecticide.

Deși iminodiclorurile acidului carbonic sînt cunoscute de peste 100 de ani /6/, studii de cinetică și de mecanism, precum și a influenței condițiilor de reacție asupra produșilor de reacție nu au fost efectuate pînă-n prezent. De aceea, pentru cunoașterea mai amănunțită a acestor procese, respectiv a condițiilor practice de reacție pentru obținerea unor derivați, s-a studiat cinetica și mecanismul lor.

## 2. I M I N O D I C L O R U R I L E A C I D U L U I C A R B O N I C.

### 2.1. NOMENCLATURA, CLASIFICARE.

Datorită numărului și varietății mari de derivați funcționali ai acidului carbonic, derivații săi halogenați pot fi încadrați în mai multe categorii /1-4/ :

1. Monohalogenuri acide ale acidului carbonic (ex. ClCOOH)
2. Dihalogenuri - tio, imino - ( ClCOCl; ClCSCl; ClCNrCl.)
3. Halogenuri - esteri, tioesteri, amide, amidine - în general halogen alături de alte tipuri de derivați funcționali, de exemplu : ClCOOR; ClCSOR; ClCSSR; ClCONR<sub>2</sub>; ClCNRNR<sub>2</sub>.
4. Halogenociani.

Iminodiclorurile se încadrează în categoria dihalogenuri, putând fi considerate derivați funcționali ai acidului iminocarbonic :



Prin înlocuirea grupelor OH cu halogen, rezultă iminodihalogenurile acidului carbonic.

Unii autori /5/ utilizează și alte denumiri : diclorizocianați, clorură de izonitril, iminofosgen. Aceste denumiri sînt legate pe de o parte de proprietățile, iar pe de alta de procedeele de sinteză.

Avînd în vedere că denumirea cea mai corectă ține seama de caracterul de derivat funcțional ai acidului carbonic, în continuare se va folosi cea de iminodicloruri acidului carbonic.

## 2.2. METODELE DE OBTINERE ALE N-ARILIMINODICLORURILOR ACIDULUI CARBONIC.

Metodele de sinteză a iminodiclorurilor acidului carbonic nu au o aplicabilitate generală. Pentru fiecare caz în parte este necesar să se aleagă procedeul cel mai adecvat.

### 2.2.1. Clorurarea izotiocianatilor de aril.

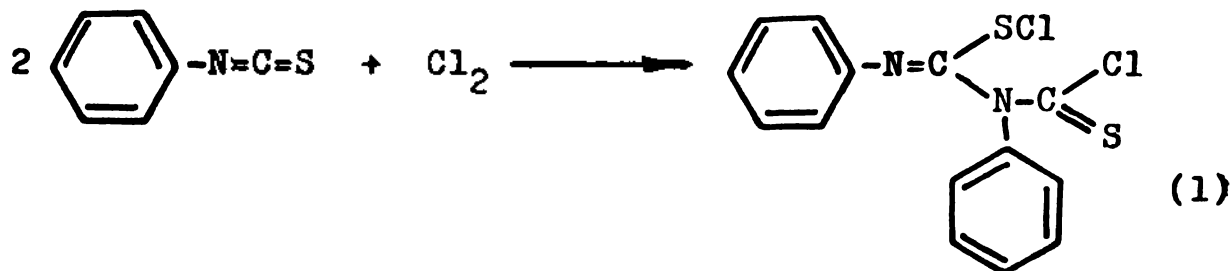
Această metodă este cunoscută de peste 100 de ani /6/. Prin clorurarea izotiocianatului de fenil, în cloroform, la temperatura scăzută, se elimină clorura de sulf, formînd N-feniliminodiclorura acidului carbonic :



Această metodă utilizată pe scară industrială duce la randamente foarte bune /5/, folosîndu-se ca solvent : cloroform, tetraclorura de carbon sau sulfură de carbon. Reacția poate să aibă loc și fără solvent, în acest caz  $\text{SCl}_2$  trebuie îndepărtat în condiții blînde, de exemplu prin distilare sub vid.

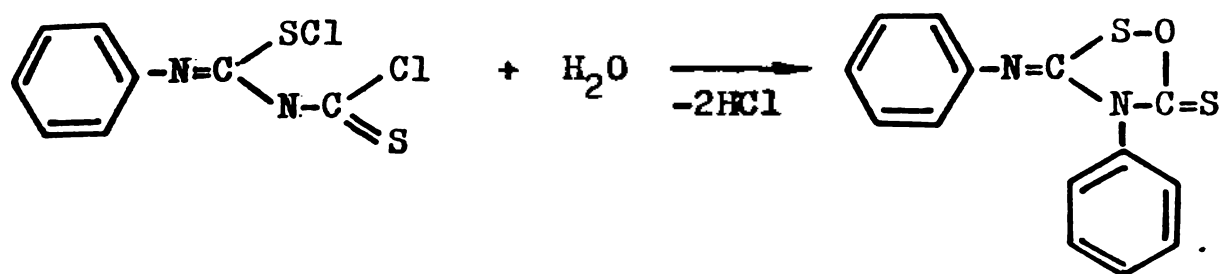
Introducerea unui exces de clor duce la clorurarea nucleului aromatic, astfel se obține N-p.clorfeniliminodiclorura acidului carbonic. Randament 61%. /7/.

Au fost emise diferite păreri contradictorii în legătură cu structura intermediarului la clorurarea izotiocianatilor. La clorurarea parțială al izotiocianatului de fenil a fost izolată o substanță instabilă /5,8/ :



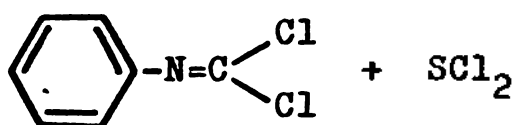
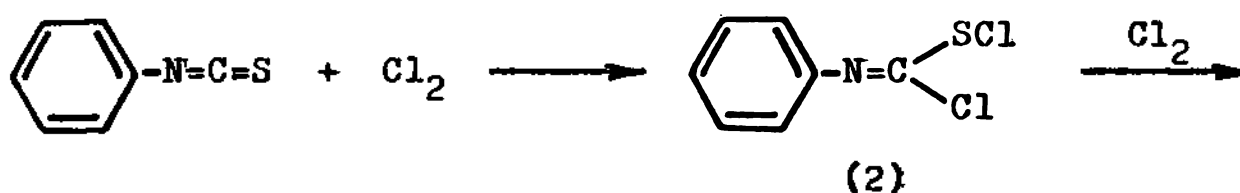
care prin hidroliză se transformă într-un compus fără clor /5/ :





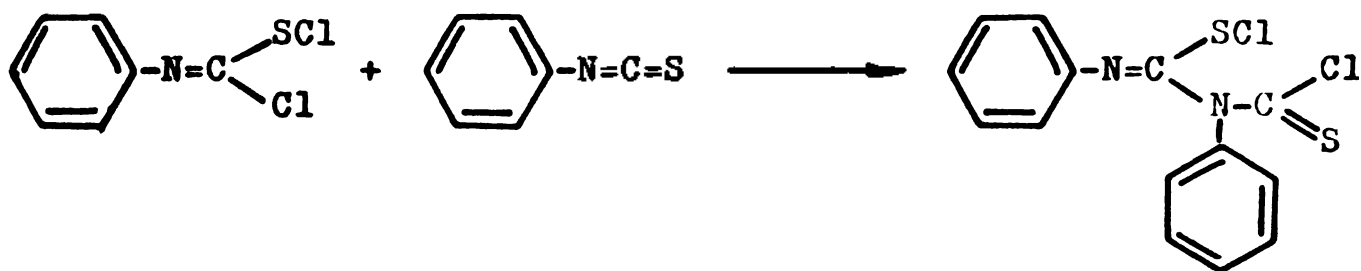
Au fost izolați deasemenea produșii de alcooliză a lui (1).

E.Kühle și colaboratorii /5/, repetă această experiență, și ajung la concluzia că structura dată pentru (1), este foarte improbabilă, proponînd totodată alt mecanism. În prima fază se formează un aduct de clorurare (2) într-o reacție puternic exotermă, iar apoi prin eliminarea clorurii de sulf rezultă iminodiclorura:



Intermediarul (2) a fost preparat /9/ izolat și caracterizat /5,10/, el adăunează ușor la legătura dublă /11/.

Intermediarul (1) ar urma să rezulte prin adăune intermediarului (2) la izotiocianat :



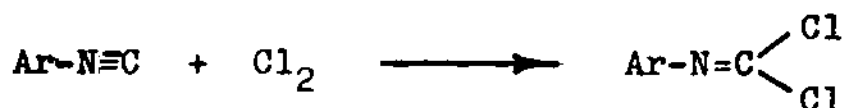
Clorurarea izotiocianatilor aromatici nu este o metodă general aplicabilă pentru sinteza N-ariliminodiclorurilor acidului carbo-

nic substituite. In tabelul următor sînt redade principalele iminodichloruri ale acidului carbonic (RNCCl<sub>2</sub>) obținute pe această cale :

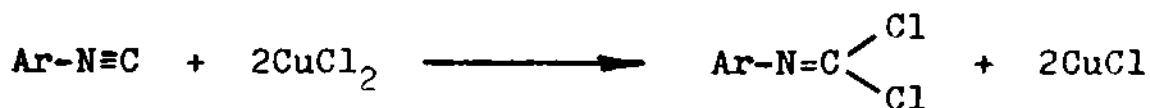
R	punct de fierbere °C/mm col.Hg	Randament %	Literatura
fenil	83-85/11	96	5
2-tolil	125-130/15		12
3-tolil	130/10		12
4-tolil	121-124/20		12
4-metoxifenil	155-160/15		12
2-naftil	153-156/2		13
2,3 dimetilfenil	127-130/16		14,15

### 2.2.2. Adiția clorului la izonitrili.

Adiția clorului la izonitrili, are loc într-un solvent organic inert, la temperatura camerei. Procesul se conduce pînă la dispariția mirosului caracteristic al izonitrilului /5/ :



Reacția de oxido-reducere a izonitrililor cu CuCl<sub>2</sub>, conduce deasemenea la formarea iminodichlorurilor acidului carbonic /16/ :

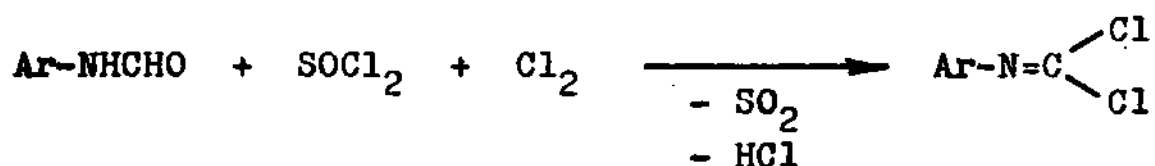


Următorul tabel cuprinde iminodichlorurile acidului carbonic, obținute prin clorurarea izonitrililor corespunzători :

R	Punct de fierbere °C/mm col.Hg	$n_D^{20}$	Literatura
fenil	204-205/760		5
2-tolil	214-215/760		5
4-tolil	225-226/760		5
2,6-dimetilfenil	72-76/o.4	1.5496	5
2-metoxi 6-metil- fenil	70-74/o.4		17
2-etil 6-metil- fenil	76-78/o.4		18

### 2.2.3. Clorurarea formanilidelor.

Prima încercare de clorurare a formanilidei în cloroform în prezență de clorură de tionil a condus la obținerea unui amestec de N-fenil-,N-4.clorfenil-,N-2.4 diclorfenil-iminodiclorura acidului carbonic și 2,4 diclor formanilidă /19/. E.Kühle utilizând clorura de tionil ca mediu de reacție, obține rezultate mai bune /20/ :



Folosirea clorurii de sulfuril ca agent de clorurare in bună-tățește în continuare randamentele /5,21/.

Clorurarea formanilidelor substituite, poate fi efectuată și cu  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{COCl}_2$  sau clorură de oxalil, dar cu randamente mai mici. /5/. Saygh și Ulrich /22/ descriu clorurarea 2-tolil formamidei cu fosgen și clorura de sulfuril în diclor etan.

Următorul tabel cuprinde iminodiclorurile acidului carbonic, obținute prin clorurarea formanilidelor corespunzătoare cu clorură de sulfuril, utilizând ca mediu de reacție clorură de tionil. /5/.

Ar	temperatura de reacție	punct de fierbere °C/mm col.Hg	punct de topire °C.
fenil	10-12	94-99/14	
2-clorfenil	10-15	104-106/10	
2,4-diclorfenil	15-20	126-132/15	
2,5-diclorfenil	15-20	128-132/15	
2,3-diclorfenil	15-20	142-149/14	
3,5-diclorfenil	20-25	147-155/13	
2,6-diclorfenil*	10-60	100-102/3	
2,4,5-triclorfenil	35-40	156/14	
2-metil 4-clorfenil	15-20	121-123/10	
2-clor 6-metilfenil	20-25	143-146/10	
2-metoxi 4-clorfenil	20-25	111-116/11	81
4-bromfenil	20-25	161-162/12	
2,4-dibromfenil	20-25	127/o.35	80
4-nitrofenil	60-70	120-125/o.5	69
2-clor 4-nitrofenil	55-60	131-133/o.1	
4-clor 3-nitrofenil	30-40	118/o.11	
4-metil 3-nitrofenil	20-25	166-168/13	
2-metil 5-nitrofenil	40-50	119-120/o.15	59

\* - literatură /21/.

#### 2.2.4. Clorurarea izocianatilor cu pentaclorură de fosfor.

Încercările de obținere a iminodiclorurilor acidului carbonic din reacția izocianatilor cu  $PCl_5$ , nu au dat rezultatele scontate. Astfel Gumpert /23/ din reacția izocianatului de fenil cu  $PCl_5$  obține doar un produs rășinos.

Ulrich și Saygh /22/ respectiv E.Kühle /24/ observă că reacția are loc cu degajare de fosgen, obținând randamente foarte scăzute în iminodiclorura (cca. 10%), produsul principal fiind carbo-diimida.

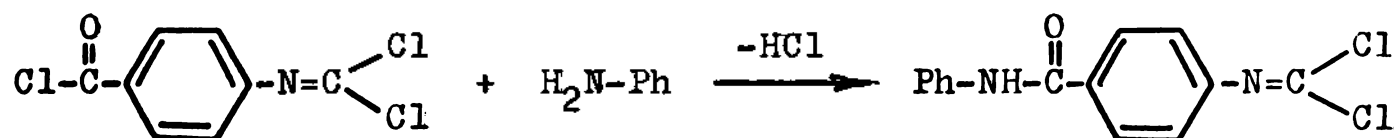
### 2.2.5. Clorurarea anilidelor N- substituie.

Intr-o reacție puternic exotermă, la o temperatură suficient de înaltă, clorurarea anilidelor N- substituie, duce la formarea iminodichlorurilor acidului carbonic /25/. În prezența de  $AlCl_3$  sau  $FeCl_3$  are loc și clorurarea restului aromatic. /26/.

### 2.3. REAȚIILE DE SUBSTITUȚIE NUCLEOFILA ALE N-ARILIMINO-DICHLORURILOR ACIDULUI CARBONIC.

Dat fiind faptul că efectul mezomer atragător de electron (-M) a grupării =NR este mai mic decât în cazul grupării =O /27/, iminodichlorurile acidului carbonic sînt mai puțin electrophile decât clorurile de acil, în consecință reactivitatea în procesele de substituție nucleofilă scade.

Cele de mai sus, sînt confirmate și de reacția N-4.clorcarbonilfenil iminodichlorurii acidului carbonic cu anilină, în care are loc substituția clorului din grupa clorcarbonil /28/ :



#### 2.3.1. Reacții de înlocuire ambilor atomi de clor cu oxigen, sulf, grupa imino.

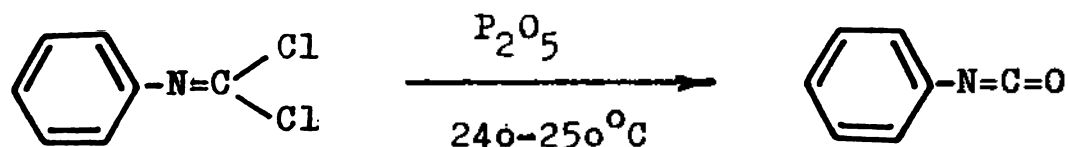
##### 2.3.1.1. Formarea izocianatilor.

Intr-o reacție puternic exotermă N-feniliminodichlorura acidului carbonic cu  $Ag_2O$ , se transformă în izocianatul corespunzător /6/ :



Cu randamente moderate se obține izocianatul corespunzător și

prin reacția cu  $P_2O_5$  /28/ :



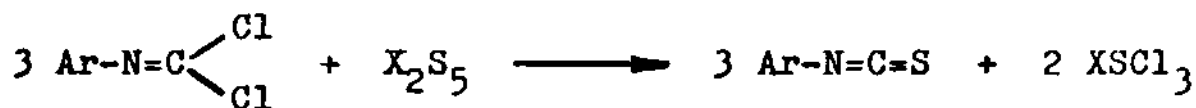
Un patent german /29/ descrie o metodă simplă și eficientă pentru sinteza izocianaților, ce constă în tratarea iminodichlorurilor acidului carbonic cu acidul clorsulfonic sau diclorfosfonic, la temperatura camerei.

Un grup de cercetători japonezi au utilizat iminodichlorurile pentru deshidratarea aldoximelor, cu formarea izocianaților corespunzători /30/ :



### 2.3.1.2. Formarea izotiocianaților.

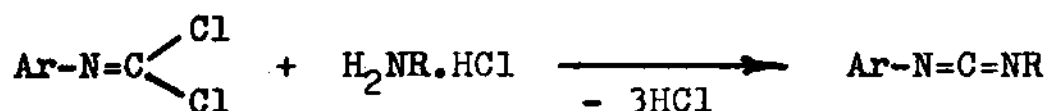
Prin reacția N-ariliminodichlorurilor acidului carbonic cu  $H_2S$  la  $100^\circ\text{C}$ , respectiv cu sulf la  $250^\circ\text{C}$  se formează cu randamente modeste izotiocianatul corespunzător /28/. Se obțin randamente mai bune în cazul folosirii de  $Na_2S$  /28/,  $P_2S_5$ ;  $Sb_2S_5$ ;  $As_2S_5$  /31/ :



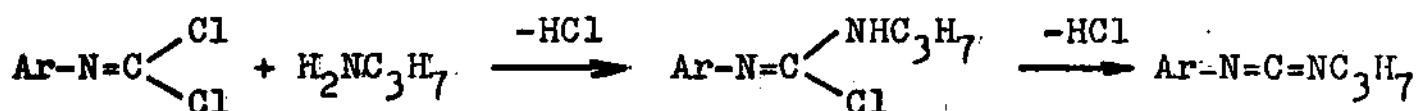
unde X : P; As; Sb.

### 2.3.1.3. Formarea carbodiimidelor.

Reacția clorhidraților aminelor primare cu N-ariliminodichlorurile acidului carbonic, la  $170-180^\circ\text{C}$  (în diclorbenzen) duce la formarea carbodiimidelor corespunzătoare /32/ :



N-fenil- respectiv N-p.clorfenil-iminodiclorura acidului carbonic reacționează cu 2 molecule de propilamină la 20-30°C cu formare tot de carbodiimide, prin intermediul clorformamidinei respective /33/ :



### 2.3.2. Reacții de substituție nucleofilă a unui atom de clor.

#### 2.3.2.1. Formarea amidinelor acidului clorformic.

N-ariliminodiclorurile acidului carbonic reacționează ușor cu aminele primare sau secundare, cu formare de amidine ale acidului clorformic /28/. Este recomandată folosirea a 2 moli de amină, în vederea legării acidului clorhidric format în reacție /34,35/ :



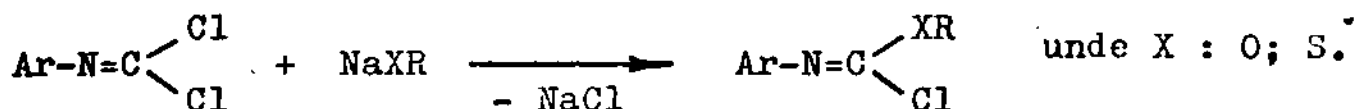
Același produs se formează și în cazul utilizării  $\text{Me}_3\text{SiNR}_2$  /36/ ca donor de grupe dialchilamidice :



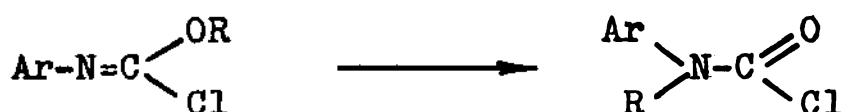
#### 2.3.2.2. Formarea esterilor și tioesterilor acidului iminoclorformic.

În mediu de solvent organic reacția N-ariliminodiclorurilor acidului carbonic cu tiolați sau alcoxizi de sodiu, în raport mo-

lar 1:1, duce la formarea tioesterilor respectiv esterilor corespunzători /28,37,38/ :



Stabilitatea esterilor acidului iminoclorformic este destul de mare, astfel încât pot fi distilați fără descompunere. La temperaturi mai mari însă suferă o transpoziție trecând în clorura de carbamoil corespunzătoare /28,39/ :

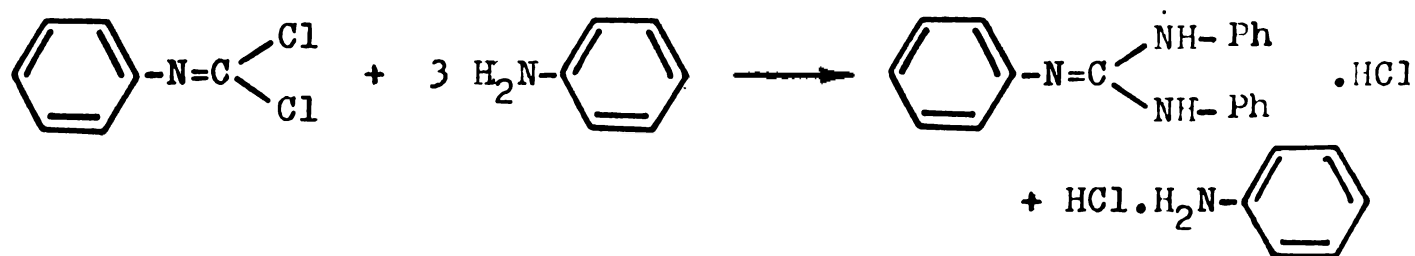


### 2.3.3. Substituția nucleofilă a ambilor atomi de clor cu grupe similare.

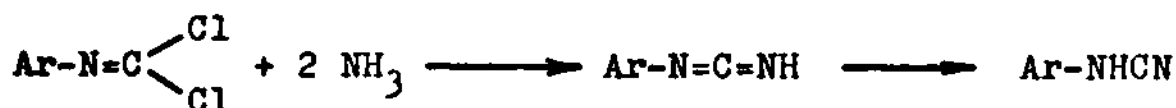
#### 2.3.3.1. Formarea guanidinelor.

Reacția N-ariliminodiclorurilor acidului carbonic cu aminele primare sau secundare duce la guanidine tri respectiv penta substituite.

N-feniliminodiclorura acidului carbonic cu 3 molecule de anilină, formează clorhidratul guanidinei corespunzătoare /6/ :



Cu amoniac, ca component aminic, se formează cianamida, probabil prin intermediul carbodiimidei monosubstituite respective, care nu s-a putut izola /40/ :



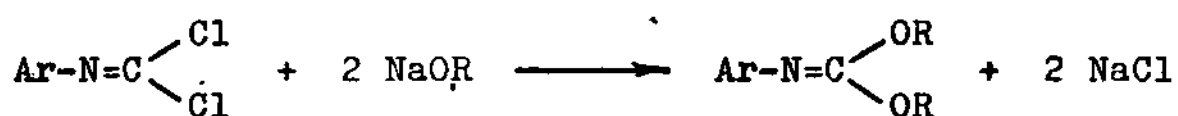


La reacția N-pentaclorfeniliminodiclorurii acidului carbonic cu amoniac, s-a reușit izolarea guanidinei, dar care se descompune la topire cu formarea deasemenea a cianamidei /28/.

Bis-iminodiclorurile acidului carbonic cu 4 molecule de amină se transformă în biguanidine /41,42/.

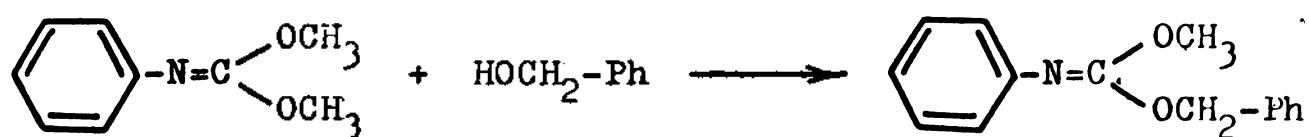
### 2.3.3.2. Formarea esterilor și tioesterilor acidului iminocarbonic.

Acțiunea alcoxizilor de sodiu sau a soluțiilor alcaline de alcool, asupra N-ariliminodiclorurile acidului carbonic, conduce la formarea esterilor corespunzători /43/ :

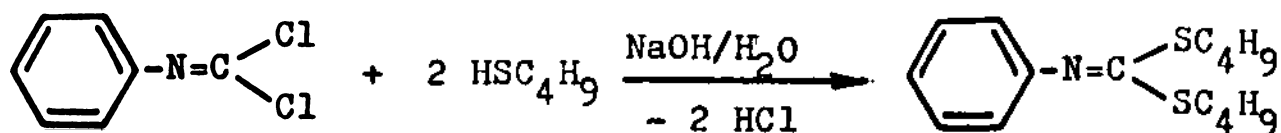


Deasemenea are loc reacția și cu fenoli liber, dar la o temperatură mai înaltă (150°C) /8/.

Esterul astfel format poate suferi o reacție de transesterificare prin acțiunea unui alcool de greutate moleculară mai mare la temperatura de 190-200°C. Astfel acțiunea alcoolului benzilic asupra O,O'-dimetilesterului acidului N-feniliminocarbonic, conduce la esterul mixt al acestui acid /28/ :



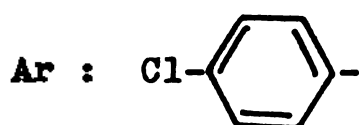
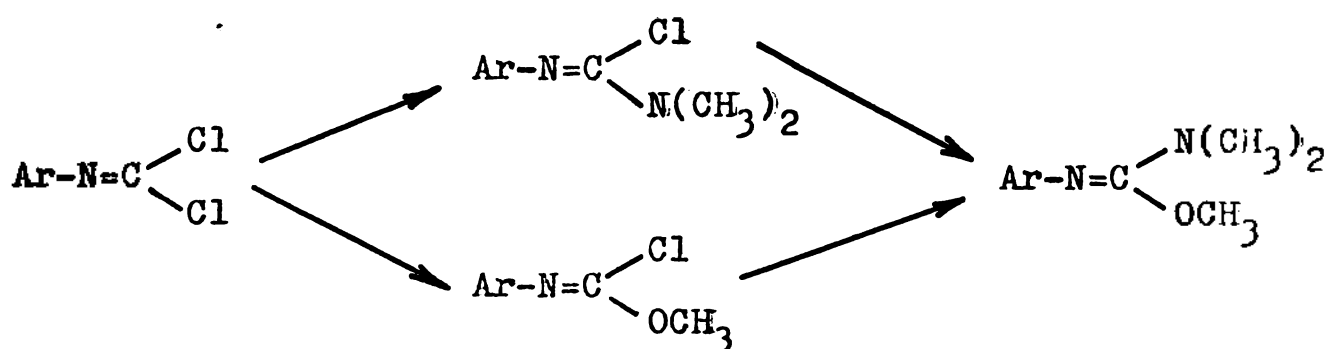
Reacția decurge mai ușor în cazul tiolilor sau tiofenolilor. Astfel reacția butantiolului cu N-feniliminodiclorura acidului carbonic în mediu alcalin apos duce cu randamente bune la ditioesterul corespunzător /28/ :



INSTITUTUL  
DE  
FIZICĂ  
ȘI  
MATEMATICĂ  
BUCUREȘTI

### 2.3.4. Substituția nucleofilă a atomilor de clor cu două grupe diferite.

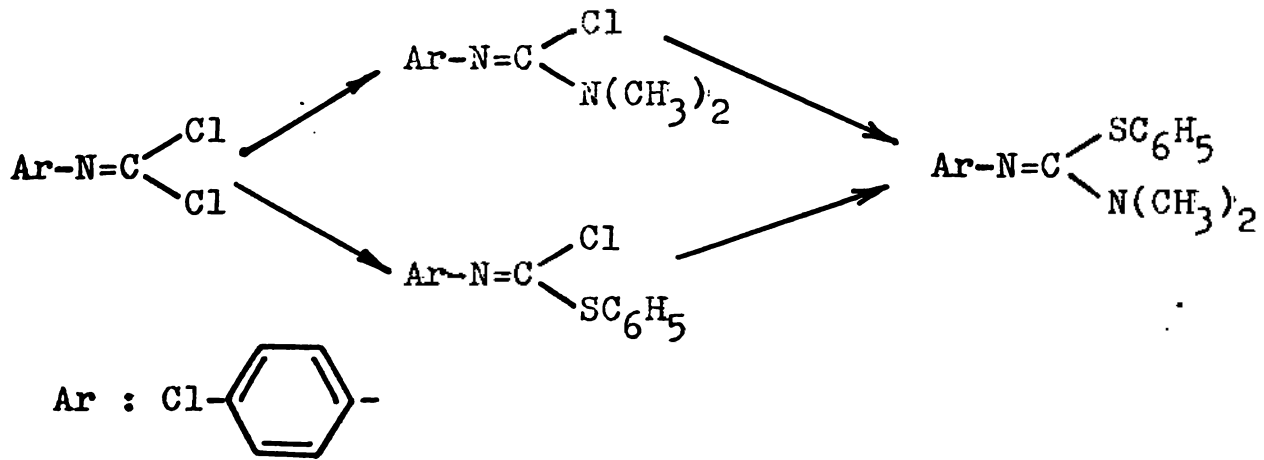
Caracterul bifuncțional al iminodiclorurilor acidului carbonic, permite obținerea unor clase de derivați, prin înlocuirea succesivă și cu funcțiuni chimice diferite ale atomilor de clor. Astfel este posibil obținerea guanidinelor, esterilor și tioesterilor asimetric substituiți, precum și a ester-tioesterilor micști. Sînt mai importante obținerea izoureeilor și izotioureeilor N.N.N' trisubstiuite care nu pot fi obținute prin metoda clasică de aditie a alcoolilor la cianamide sau carbodiimide. Astfel se obțin N.N-dimetil N'-p.clorfenil O-metil izourea respectiv S-metil izotiourea /28/ :



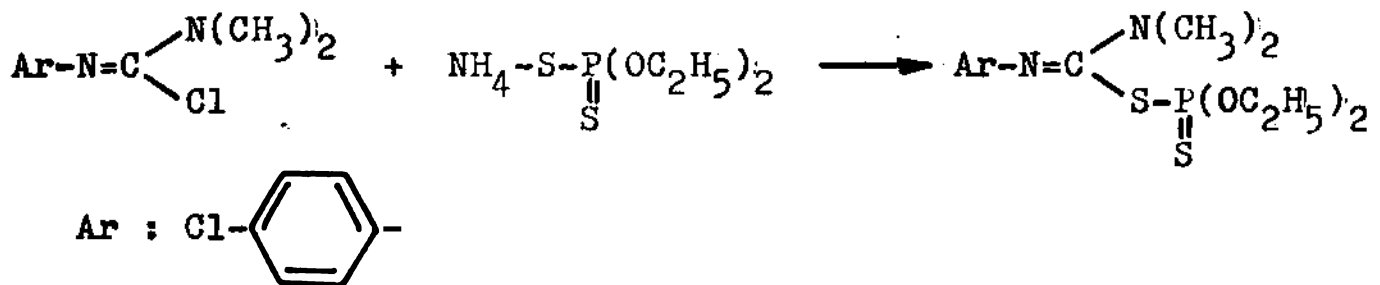
Randamente foarte bune se obțin în derivatul izoureic, dacă în prima fază se tratează N-ariliminodiclorura acidului carbonic într-un solvent organic inert cu o soluție apoasă-alcoolică de NaOH, urmat de reacția cu dimetilamină /44/.

Dat fiind faptul că derivații S-aril izotioureici se obțin greu, printr-o metodă specială de aditie a tiofenolului la cianamide /45/, o metodă mai simplă de sinteză este posibilă prin folosirea iminodiclorurilor acidului carbonic.

În mod similar cu aceea a obținerii izoureeilor, se obțin și derivații substituiți ai izotioureeilor /28/ :



Deasemenea este descrisă obținerea izotioureelor S-fosforilate, prin reacția clorformamidinelor cu ditiofosfați /45/ :



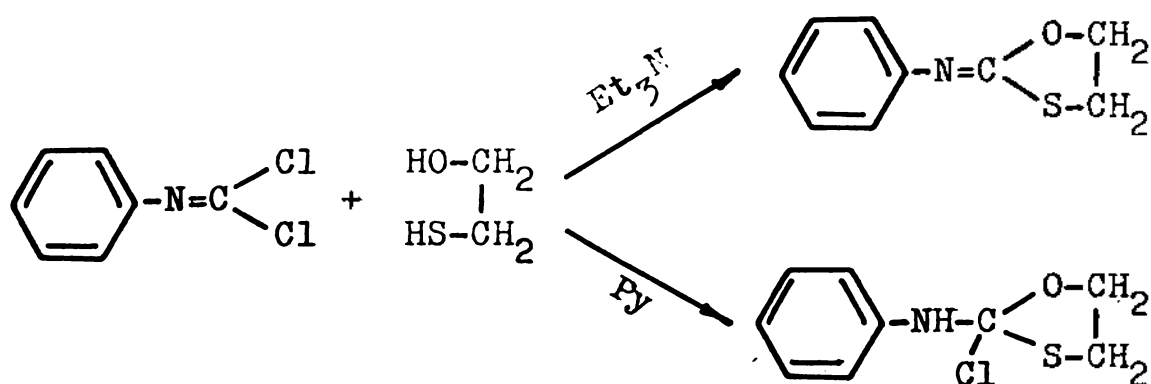
### 2.3.5. Reacții de închidere de ciclu.

Iminodichlorurile acidului carbonic formează o varietate mare de heterociclii, printr-o reacție cu un compus nucleofil bifuncțional. Uneori condițiile de reacție sînt determinante pentru natura produsului care se formează în situația în care sînt posibili mai mulți produși.

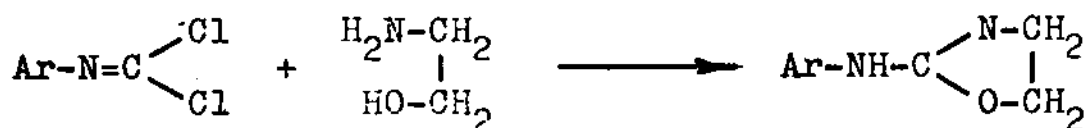
#### 2.3.5.1. Heterociclii cu cinci atom.

Reacția N-ariliminodichlorurilor acidului carbonic cu compuși 1,2 bifuncționali conduce la produși heterociclici cu 5 atom.

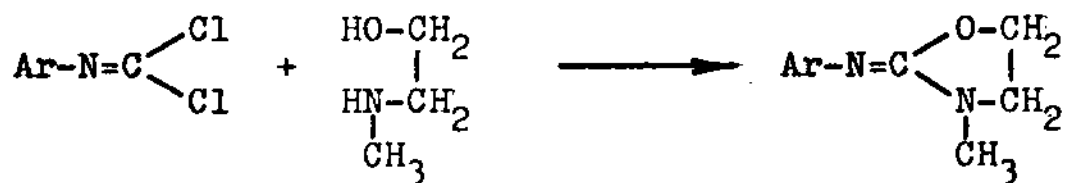
N-feniliminodichlorura acidului carbonic cu mercaptoetanol în prezență de trietilamină formează 2-fenilimino-1,3 oxatiolan, iar în prezență de piridină se transformă în 2-clor-2-fenilamino-1,3 oxatiolan /46/ :



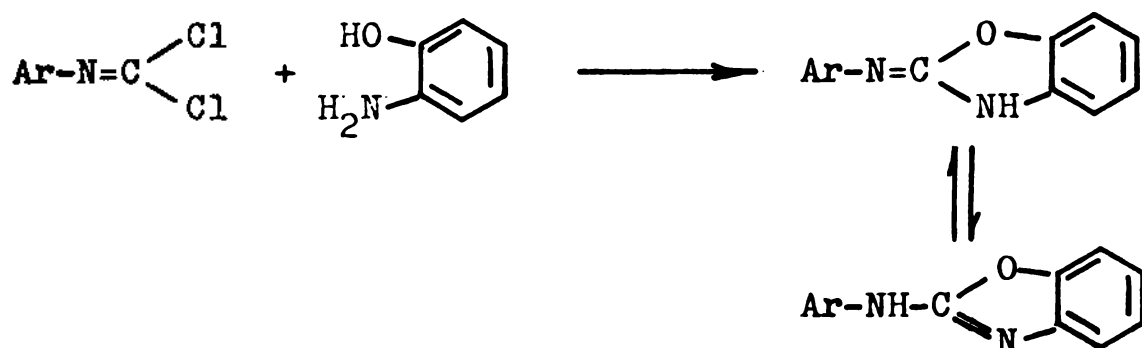
N-feniliminodiclorurile acidului carbonic substituite reacționează cu etanolamina în dioxan, în prezență de NaOH, la 50-60°C, cu formarea derivațiilor oxazolinei /17,18,47/ :



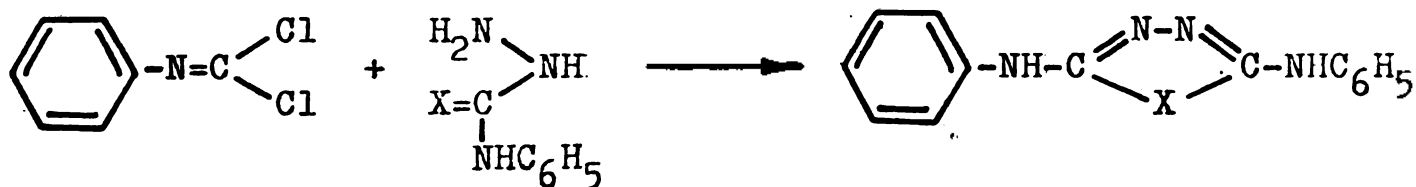
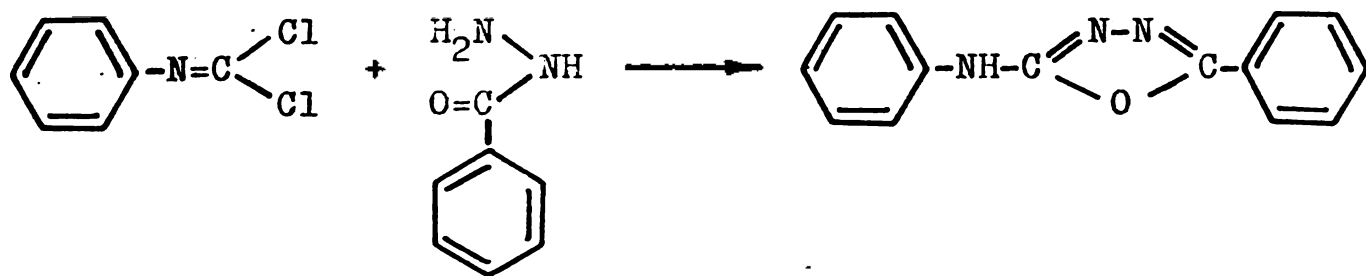
Reacția similară cu N-metil etanolamina sau 2-amino fenol conduce la derivați oxazolidinici /48,49/ :



respectiv :

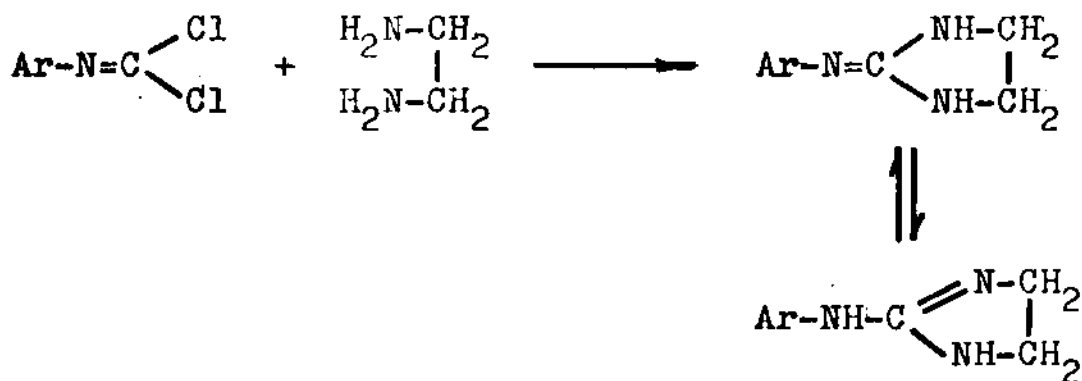


N-feniliminodiclorura acidului carbonic cu hidrazidele, semicarbazidele respectiv tiosemicarbazidele acidului benzoic, formează derivați ai 1,3,4, oxadiazolului respectiv ai 1,3,4, tiodiazolului /50/ :

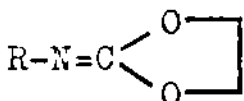
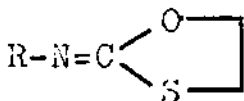
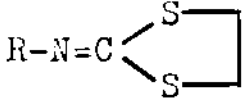
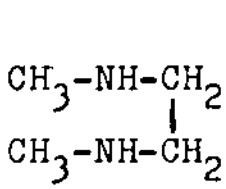
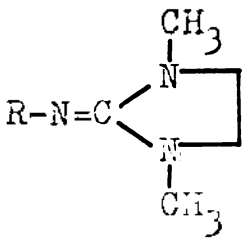
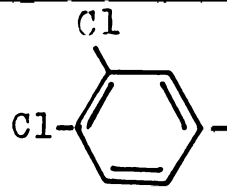
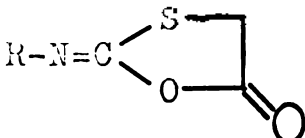
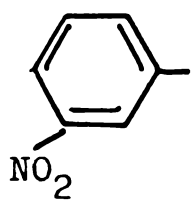
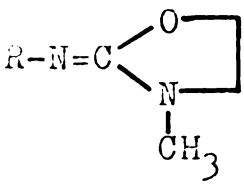
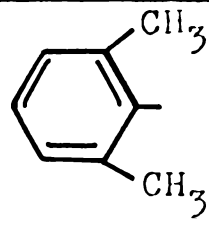
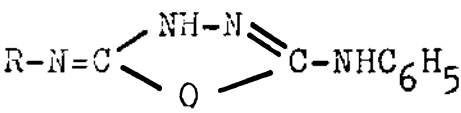
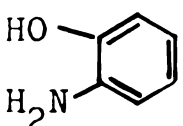
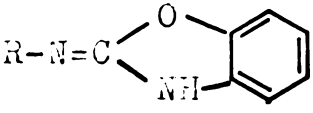
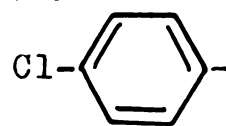
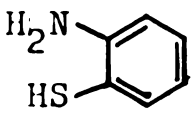
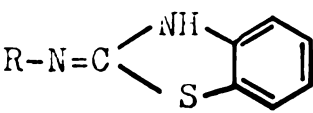
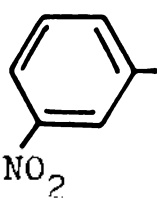
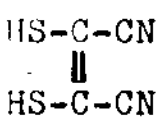
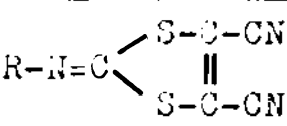
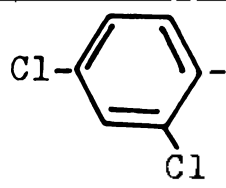


unde X : O; S.

Din reacția N-ariliminodiclorurilor acidului carbonic cu 1,2-diamino etan, se formează arilamino 2-imidazolină /51/ respectiv arilimino-imidazolidină /52/ :



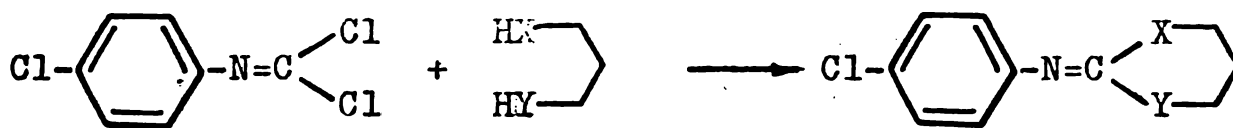
Următorul tabel cuprinde cei mai semnificați compuși heterociclici cu cinci atomi, obținuți din reacția N-ariliminodiclorurilor acidului carbonic cu compuși bifuncționali.

Reactant	Produsul de reacție	R	Lit.
HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	53
HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SH		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	49, 54
HSCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SH		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	55
			49
HS-CH <sub>2</sub> -COOH			49
HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH-CH <sub>3</sub>			48
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHCO-NHNH <sub>2</sub>		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	50
			49
			49
			23

2.3.5.2. Heterociclii cu șase și mai mulți atomi.

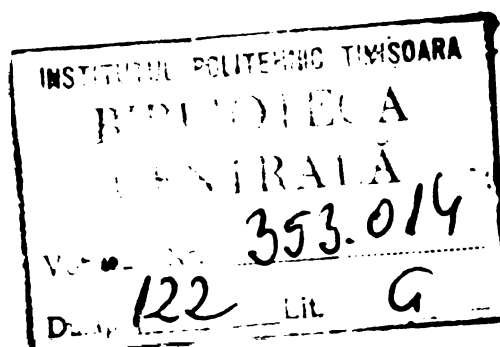
Reacțiile iminodichlorurilor acidului carbonic cu formare a compușilor heterociclici cu șase atomi au fost foarte puțin studiate și utilizate /28/. Astfel sînt amintite doar cîteva cazuri, în care aceste reacții sînt semnificative /49,56/.

N-p.clorfeniliminodichlorura acidului carbonic reacționează cu 1,3 trimetilen diamină, 1,3 trimetilen ditiol sau cu 3-amino 1-propanol, cu formarea compușilor heterociclici corespunzători. /28/ :



unde X : O; S; NH.      X : S; NH.

N-pentaclorfeniliminodichlorura acidului carbonic reacționează cu 1,4 diaminobutan respectiv 1,6 diaminohexan, cu formare de compuși heterociclici cu șapte respectiv nouă atomi /28/.



### 3. C O N T R I B U T I I O R I G I N A L E .

#### 3.1. CONTRIBUTII ORIGINALE LA STUDIUL REACTIILOR DE SUBSTITUTIE NUCLEOFILA LA N-ARILIMINODICLORURI- LE ACIDULUI CARBONIC.

Cinetica și mecanismul reacțiilor de substituție nucleofilă la N-ariliminodicloruri nu a fost studiate pînă la efectuarea încercărilor prezente, deși au fost descrise reacțiile de substituție nucleofilă respective în scopuri sintetice.

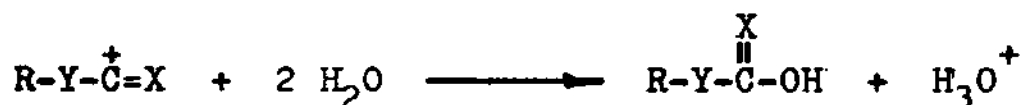
Avînd în vedere reactivitatea mult mai redusă a iminodiclorurilor acidului carbonic față de alți derivați halogenați ai acestui acid s-au efectuat o serie de studii comparative în prezența aminelor terțiare, urmînd apoi să fie studiate detaliat fiecare tip de substituție nucleofilă în parte.

##### 3.1.1. Hidroliza derivațiilor halogenați ai acidului carbonic în prezența catalitică a piridinei.

Reacțiile de substituție nucleofilă la derivații halogenați ai acidului carbonic a constituit tema a mai multor cercetări. Ele decurg după un mecanism monomolecular (SN1) /57,58,59/, sau bimolecular de tip adiție-eliminare (AE) /60-68/. În cazul mecanismului monomolecular de obicei etapa lentă determinantă de viteză reprezintă formarea carbocationului prin heteroliza legăturii C-Cl :

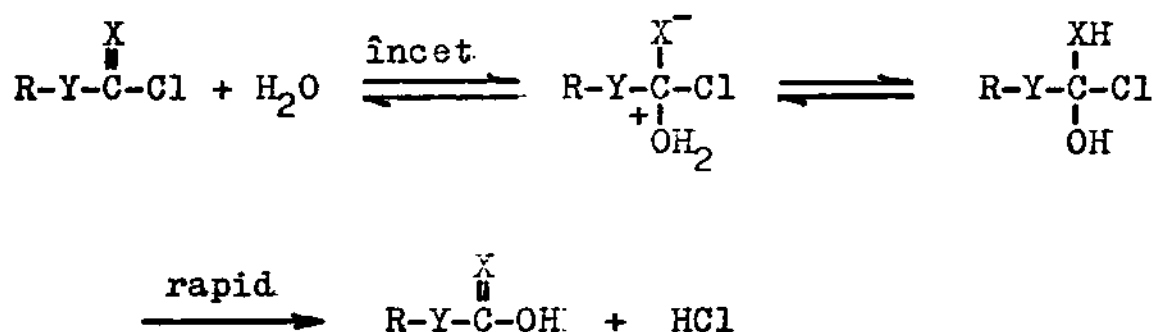


fiind urmată de reacția cationului cu moleculele de apă :

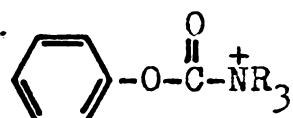


În mecanismul bimolecular de adiție-eliminare, etapa lentă a procesului este de obicei atacul agentului nucleofil la atomul de carbon central, formînd astfel un intermediar tetraedric, care în continuare suferă transformări rapide :





Literatura oferă puține date cu privire la rolul catalitic al aminelor terțiare, în reacțiile de substituție nucleofilă ale derivațiilor clorurați ai acidului carbonic. Astfel este descris hidroliza clorformiatului de fenil, în tampon acetat-acid acetic, în prezența piridinei, etapa lentă determinantă de viteză fiind hidroliza intermediarului /69/ :



Un intermediar asemănător a fost pus în evidență în cazul reacției clorformiatului de metil cu piridină /70/.

### 3.1.1.1. Cinetica reacției de hidroliză. Constante de viteză de ordin pseudounu.

Constantele de viteză de ordin pseudounu ( $k_1$ ) au fost determinate prin măsurarea variației conductibilității în timp a soluțiilor de derivați clorurați ai acidului carbonic în acetonă apoasă de proporție 60:40 v/v, în prezența piridinei.

Aceste constante, fiind proporționale cu concentrația piridinei, a permis și calcularea unor constante de ordin doi față de aceasta ( $k_2$ ). Rezultatele se găsesc în tabelul 3.1.

Se definește coeficient catalitic raportul dintre constanta de viteză de ordin doi a procesului catalizat ( $k_2$ ) și constanta de viteză de ordin pseudounu ( $k_1^0$ ) pentru procesul necatalizat.

În cazul clorformiaților și tioclorformiaților (pozițiile 1-4 din tabelul 3.1.) valorile de ordin  $10^3$ - $10^5$  a coeficienților catalitici, atestă în mod cert rolul de catalizator al piridinei.

Tabelul 3.1.

Constantele de viteză de ordin pseudouunu al hidrolizei derivațiilor clorurați ai acidului carbonic la 5°C, pentru reacțiile necatalizate ( $k_1^0$ ) și în prezența catalitică a piridinei ( $k_1$ ), respectiv constantele de ordin doi ( $k_2$ ) față de piridină. Concentrația de piridină 0.130 mol/l.

Compusul	Constantele necatalizate		Constantele catalizate			Coef. catalitic. $k_2/k_1^0$
	cond. de determinare.	$k_1^0 \times 10^3$ sec <sup>-1</sup>	cond. de determinare.	$k_1 \times 10^3$ sec <sup>-1</sup>	$k_2 \times 10^3$ l/mol. sec.	
1. $C_2H_5O-\overset{O}{\parallel}C-Cl$	20% apă-acetonă	0.00149 /61/	40% apă-acetonă	111	856	$5.7 \times 10^5$
2. $PhO-\overset{O}{\parallel}C-Cl$	35% apă-acetonă	0.311 /65/	40% apă-acetonă	117	903	$2.9 \times 10^3$
3. $PhO-\overset{S}{\parallel}C-Cl$	35% apă-acetonă	0.00553 /63/	40% apă-acetonă	87.3	671	$1.2 \times 10^5$
4. $PhS-\overset{S}{\parallel}C-Cl$	70% apă-acetonă	0.02477 /60/	40% apă-acetonă	21.1	163	$6.6 \times 10^3$
5. $(CH_3)_2N-\overset{O}{\parallel}C-Cl$	50% apă-acetonă	0.139 /59/	40% apă-acetonă	0.050	-	0.36

Valoarea scăzută a coeficientului catalitic pentru hidroliza dimetil carbamoil clorurii, sugerează că procesul urmează același mecanism monomolecular ca cel demonstrat pentru reacția decurgând în absența acesteia /59/.

In acest caz piridina nu participă în procesul de hidroliză, mo-

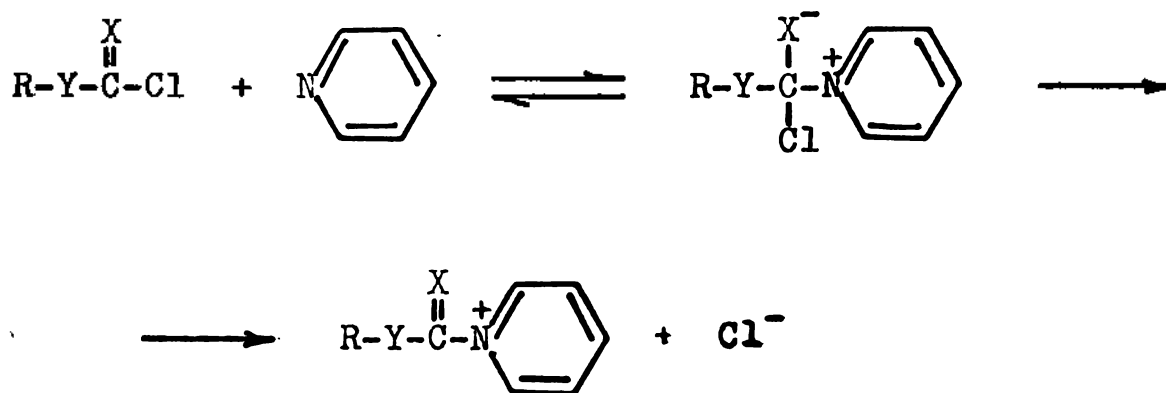
tiv pentru care este inpropriu calculul unei constante de viteză de ordin doi față de aceasta. Coeficientul catalitic s-a calculat folosind constanta de ordin pseudounu. Diferența dintre constanta catalitică și necatalitică poate fi explicată în acest caz prin diferența de polaritate dintre solvenții folosiți. Utilizând amestecul 40% apă în acetonă față de 50% apă în acetonă este de așteptat ca polaritatea mediului scade și odată cu ea și constanta de viteză monomoleculară /71/.

Viteza de hidroliză a clorformiatului de etil este cu aproximativ 100 de ori mai mică decât cea a clorformiatului de fenil în absența unor catalizatori, datorită efectului mezomer atragător de electron a nucleului aromatic. Aceste diferențe devin neglijabile în cazul procesului catalizat de piridină, vitezele fiind sensibil egale.

Deasemenea se observă o diferență similară între reactivitatea clorformiatului și tioclorformiatului de fenil în procesul necatalizat. Această diferență se explică prin polaritatea mai redusă a grupei C=S în comparație cu cea a grupei C=O. Această diferență scade foarte mult în cazul procesului catalizat.

Aceste aspecte atestă că în starea de tranziție a etapei lente a procesului catalitic, atât atomul de oxigen dublu legat cât și cel simplu legat nu manifestă efecte mezomere importante.

O explicație evidentă este că piridina participă direct în reacție, formînd cu clorderivatul respectiv un intermediar cu caracter de sarc de acilpiridiniu :



Schema 3.1.

Caracterul puternic atragător de electron inductiv al atomului de azot cuaternizat din intermediarul acilpiridiniu, poate măări în așa măsură reactivitatea electrofilă a atomului de carbon, încît influențele grupelor R-Y respectiv X= pierd considerabil

din importanță.

3.1.1.2. Parametri de activare.

Pentru urmărirea acțiunii catalitice a piridinei în proces, au fost determinate parametri de activare în toate cazurile. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 3.2.

Tabelul 3.2.

Constantele de viteză de ordin pseudounu ( $k_1$ ) și de ordin doi ( $k_2$ ) față de piridină, a hidrolizei derivațiilor clorurați ai acidului carbonic, în prezența catalitică a piridinei, în acetonă-apă (6:4, v/v), la diferite temperaturi. Concentrația piridină: 0.130 mol/l.

Compusul	°C	$k_1 \times 10^3$ sec <sup>-1</sup>	$k_2 \times 10^3$ l/mol. sec.	Procesul ca- talizat		Procesul ne- catalizat.	
				$\Delta H^*$	$\Delta S^*$	$\Delta H^*$	$\Delta S^*$
				Kcal/ mol	cal/ mol.°K	Kcal/ mol	cal/ mol.°K
<chem>CCCC(=O)Cl</chem>	-16.5	76	584	2.1	-49.2	14.3	-38.2
	- 5.0	94	723				
	+ 6.0	116	892				
<chem>O=C(Cl)c1ccccc1</chem>	-15.0	99	762	0.8	-53.6	13.7	-23.0
	- 5.5	111	850				
	+ 6.0	122	935				
<chem>S=C(Cl)c1ccccc1</chem>	-14.0	48.8	375	3.7	-43.9	14.8	-29.2
	- 4.0	69	528				
	+ 5.5	87	672				
<chem>S=C(Cl)c1ccccc1S</chem>	-16.0	6.2	47.4	7.7	-32.2	-	-
	- 5.0	11.8	91.1				
	+ 5.0	21.1	163				
<chem>CC(C)N(C=O)Cl</chem>	+10.5	0.109	0.838	20.6	+0.5	20.4	-2.6
	+25.5	0.745	5.73				
	+35.5	2.095	16.12				

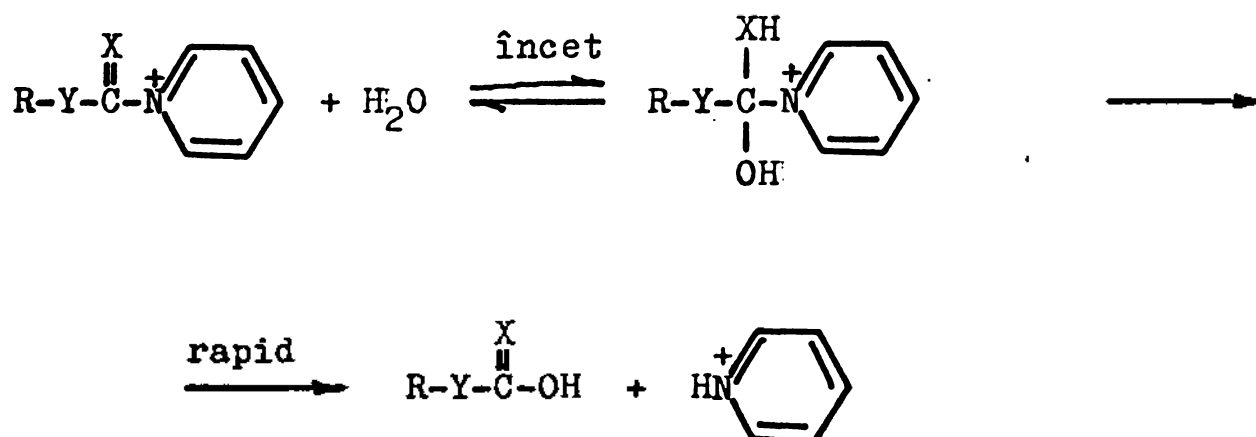
În cazul clorformiaților și tioclorformiaților, entalpiile de activare sînt considerabil mai mici în cazul procesului catalizat față de acel necatalizat, fapt care atestă rolul catalitic al piridinei, și participarea ei directă în proces. În cazul clorurii de carbamoil aceste valori sînt sensibil egale, demonstrînd că procesul urmează același mecanism.

Scăderea importantă a entalpiilor de activare în cazul proceselor bimoleculare poate fi explicată prin formarea intermediarului de tip acilpiridiniu, care are un caracter electrofil incomparabil mai mare decît derivatul clorurat al acidului carbonic.

Valoarea foarte scăzută a entropiei de activare a proceselor bimoleculare (între -32 și -53 cal/mol.<sup>0</sup>K), corespunde unui mecanism în care starea de tranziție prezintă un grad de ordine superior, caracteristic proceselor de adiție-eliminare /58,72/.

### 3.1.1.3. Concluzii privind mecanismul de reacție.

Din datele prezentate, rezultă că hidroliza clorformiaților și tioclorformiaților în prezență de piridină, decurge printr-un mecanism de reacție bimolecular de tip adiție-eliminare. Etapa lentă determinantă de viteză este atacul nucleofil al apei la intermediarul de tip acil piridiniu, care se formează într-un preechilibru rapid (vezi scema 3.1.) :



Schema 3.2.

Argumentele în favoarea acestui mecanism sînt următoarele :

- Coeficientul catalitic de valoare  $10^3$ - $10^5$  indică rolul catalitic al piridinei, și participarea ei directă în proces.
- Scăderea diferenței de reactivitate, în cadrul seriei studiate

intre diverși derivați clorurați în procesul catalizat față de acel necatalizat, indică faptul că în etapa lentă a procesului intervine un derivat al acidului carbonic mult mai reactiv, mai puțin sensibil la modificări ale structurii, decât derivații halogenați inițiali.

- Scăderea entalpiei de activare față de procesul necatalizat poate fi pusă în legătură cu creșterea caracterului electrofil al derivatului acidului carbonic, prin transformarea în sare de acil piridiniu. În cazul unui preechilibru rapid de formare a sării de acil piridiniu, entalpia de activare a procesului se exprimă ca o sumă a entalpiei echilibrului, care este categoric negativă și entalpia de activare propriuzisă a etapei lente - atacul nucleofil al apei la sarea de acil piridiniu.
- Scăderea entropiei de activare în cazul procesului catalizat față de acel necatalizat este datorată participării piridinei în starea de tranziție. Astfel entropia de activare aparentă este suma dintre entropia de activare propriu zisă și entropia preechilibrului, care este fără îndoială negativă. Entropia de activare a etapei lente este probabil la rândul ei mai negativă în cazul sării de piridiniu decât în cel al derivaților halogenați, datorită creșterii încărcării sterice.

### 3.1.2. Alcooliza N-ariliminodiclorurilor acidului carbonic /73/.

Incercările preliminare de urmărire conductometrică a formării ionilor de clor în urma reacției de alcooliză a iminodiclorurilor acidului carbonic, au demonstrat că reacția nu are loc cu viteză măsurabilă, decât în prezența aminelor terțiare.

Deși cunoscută în citeva cazuri particulare (vezi cap. 2.3.2.2, 2.3.3.2.) această reacție nu a fost în detaliu studiată în ceea ce privește posibilitățile sale cinetice și cu atât mai puțin în ceea ce privește cinetica și mecanismul de reacție.

### 3.1.2.1. Studiul produşilor de reacţie.

Pentru studiul produşilor de reacţie s-a efectuat metanoliza N-feniliminodiclorurii acidului carbonic, în dioxan, în prezenţa trietilaminei.

Luînd probe din timp în timp, aceste au fost supuse unei analize prin spectroscopie de IR şi cromatografie de gaze. (Pentru detalii vezi partea experimentală). În figurile 3.1 a, b, c, este redată modificarea spectrului IR în cursul reacţiei. Se constată apariţia unei benzi la  $1680\text{ cm}^{-1}$ , caracteristică vibraţiei de valenţă C=N din iminocarbonat, concomitent dispariţia benzii de la  $1650\text{ cm}^{-1}$ , caracteristică vibraţiei de valenţă C=N din iminodiclorură. Deasemenea se observă scăderea intensităţii benzilor caracteristice vibraţiilor de valenţă C-Cl din iminodiclorură. A putut fi observată numai banda de la  $900\text{ cm}^{-1}$  deoarece cealaltă bandă caracteristică de la  $890\text{ cm}^{-1}$  a fost acoperită de o bandă a solven-ului.

Concomitent cu efectuarea spectrului IR s-au realizat şi analizele prin cromatografie de gaze. (fig. 3.2) Se constată scăderea în timp a concentraţiei iminodiclorurii, respectiv apariţia şi creşterea concentraţiei unui component mai greu volatil decât acesta, care s-a dovedit a avea aceeaşi timp de retenţie cu o probă autentică de O,O' dimetilester al acidului N-fenil iminocarbonic.

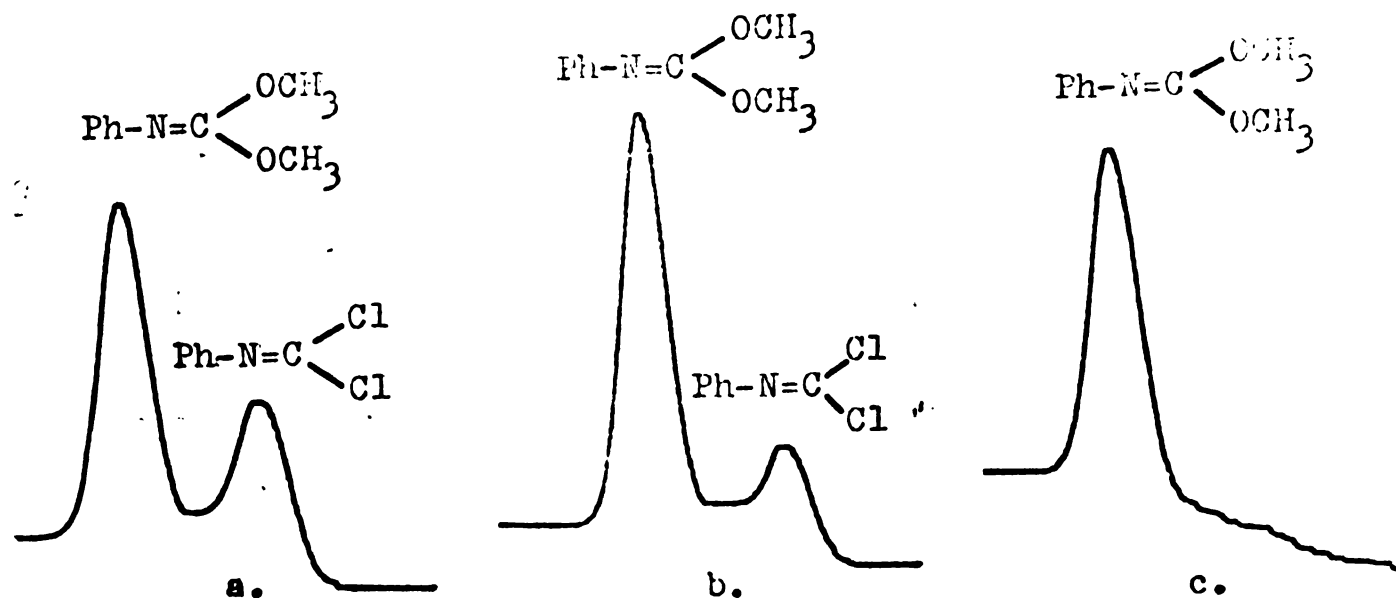
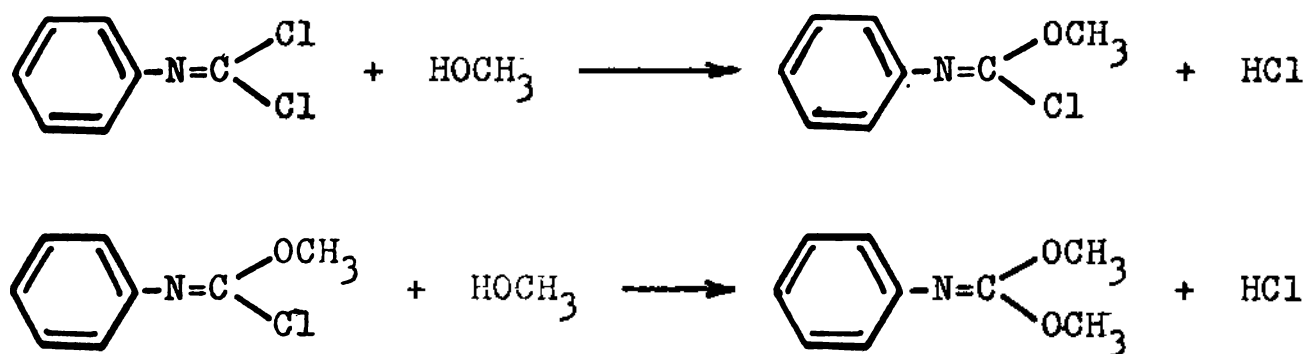


fig. 3.2.

a.- după 1 oră; b.- după 3 ore; c.- după 7 ore.

Este evident că în cursul procesului se formează O,O'dimetil-esterul al acidului N-fenil iminocarbonic. Intrucît nici spectroscopic și nici prin cromatografie de gaze nu s-a putut pune în evidență formarea intermediară a metilesterului al acidului N-fenil iminoclorformic, rezultă că el odată format suferă o transformare rapidă în continuare, dînd naștere la O,O'dimetilesterul acidului N-fenil iminocarbonic :



### 3.1.2.2. Cinetica reacției de alcooliză. Corelarea de tip Taft.

Constantele de viteză de ordin pseudounu pentru reacția de alcooliză ale N-ariliminodichlorurilor acidului carbonic în prezența aminelor terțiare, în acetonă anhidră, au fost determinate prin măsurarea variației conductibilității în timp a soluțiilor de N-ariliminodichlorura acidului carbonic în acetonă-alcool.

Pentru elucidarea acțiunii aminei terțiare în proces, s-a urmărit variația constantelor de viteză de ordin pseudounu cu concentrația aminei terțiare, în cazul reacției N-feniliminodichlorurii acidului carbonic cu diferiți alcooli, în prezență de piridină. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 3.3.


După cum se obsearvă în toate cazurile, există o dependență liniară între constantele de viteză de ordin pseudounu ( $k_0$ ) și concentrația piridinei. Astfel devine posibil definirea unor constante de ordin doi față de piridină ( $k_1$ ) :

$$k_1 = \frac{k_0}{[\text{Py}]}$$



Tabelul 3.3.

Constantele de ordin pseudounu ( $k_0$ ) și de ordin doi ( $k_1$ ) ale reacției N-feniliminodiclorurii acidului carbonic cu diverși alcooli, la concentrații diferite de piridină, la 45°C, în amestec acetonă-alcool (6:4, v/v).

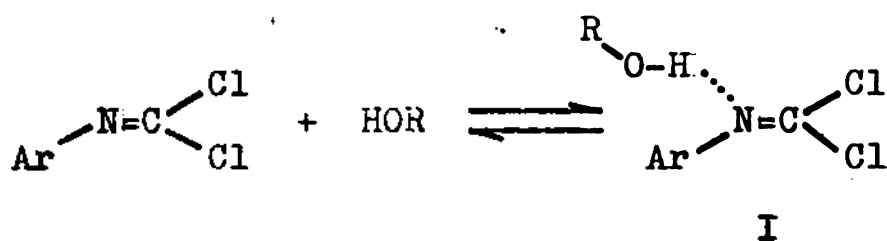
Alcool	$\sigma^*$ /74/	$E_S$ /74/	Conc. piri- dină. mol/l	$k_0 \times 10^4$ sec <sup>-1</sup>	$k_1 \times 10^4$ l/mol. sec	Coef. core- lare. (r)
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-OH	-0.19	-0.47	0.600	4.00	4.74	0.988
			0.703	4.69		
			0.813	5.15		
			0.908	5.47		
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -OH	-0.1	0.07	0.130	1.28	6.56	0.999
			0.372	2.84		
			0.614	4.45		
CH <sub>3</sub> -OH	0	0	0.130	1.32	7.58	0.999
			0.372	3.19		
			0.620	5.03		
CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -OH	0.07	-0.77	0.595	6.49	9.36	0.999
			0.707	7.50		
			0.817	8.57		
 -CH <sub>2</sub> -OH	0.212	-0.38	0.700	9.41	11.43	0.996
			0.817	11.05		
			0.916	12.07		
			1.022	13.11		

Făcînd abstracție de variația polarității solventului, se observă că viteza reacției crește cu creșterea caracterului acid al alcoolului. A fost astfel posibilă o corelare bună cu parametrul  $\sigma^*$  Taft (fig.3.3.) :

$$\log k_1 = 0.804 \sigma^* - 3.14 \quad (r=0.969)$$

ceea ce demonstrează pe de o parte faptul că efectul steric al radicalului organic este neglijabil iar pe de alta că substituenții atrăgători de electroni măresc viteza de reacție.

Este evident că în aceste condiții alcoolul nu poate juca în etapa lentă rolul unui agent nucleofil. Rolul cel mai plauzibil care i se poate atribui ar fi formarea unui asociat cu iminodichlorura, într-un preechilibru rapid :



Formarea unui astfel de asociat I, este sprijinit și de dependența constantelor de viteză de ordin doi ( $k_1$ ) de concentrația alcoolului. Astfel în tabelul 3.4. sînt cuprinse constantele de viteză al reacției N-feniliminodichlorurii acidului carbonic cu metanol la diferite concentrații al acestuia.

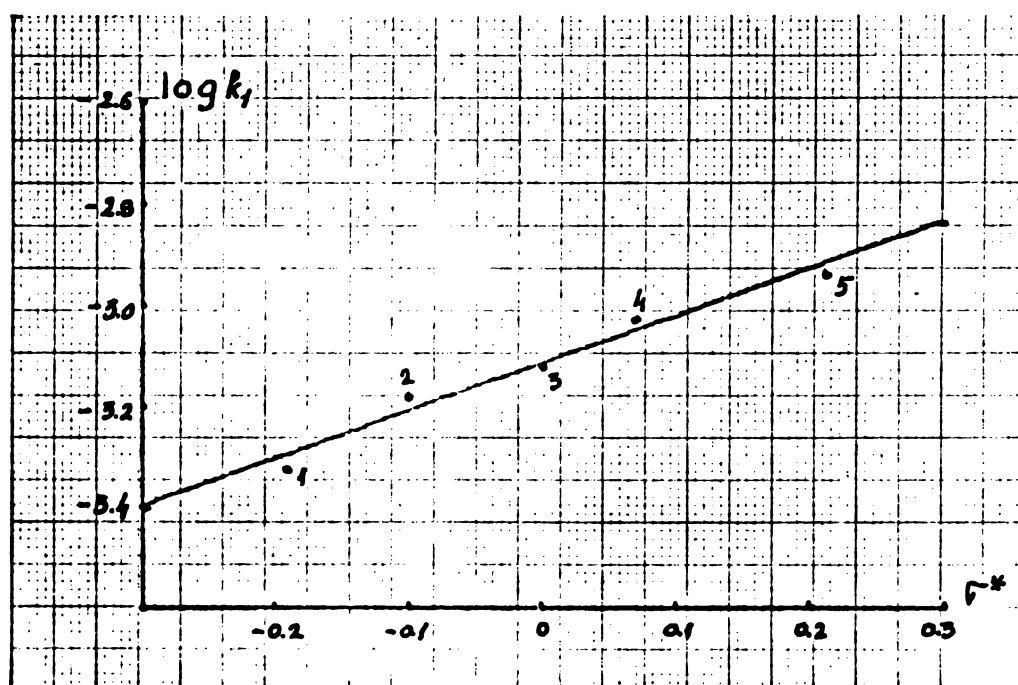


fig. 3.3.

Dependența  $\log k_1$  de  $\sigma^*$  în cazul reacției N-feniliminodichlorurii acidului carbonic cu diferiți alcooli :  
 1-izopropanol; 2-etanol; 3-metanol; 4-2-metoxietanol ;  
 5-alcool benzilic.

Tabelul 3.4.

Dependența constantei de viteză de ordin doi ( $k_1$ ) de concentrația alcoolului, în cazul reacției N-feniliminodichlorurii acidului carbonic cu metanol, la 45°C, în acetonă anhidră. Concentrația piridină 0.84 mol/l. Concentrația N-feniliminodichlorura acidului carbonic  $3 \times 10^{-4}$  mol/l.

Concentrația metanol		$k_1 \times 10^4$
vol/vol	mol/l	l/mol.sec.
%		
1. 0.75	0.183	2.57
2. 1.5	0.373	2.83
3. 3	0.733	4.43
4. 5	1.282	6.20
5. 10	2.340	7.84
6. 20	4.680	8.00
7. 32.5	7.600	7.94
8. 37.5	8.770	7.78
9. 40	9.350	7.86

După cum se vede din figura 3.4. constantele de ordin doi depind liniar de concentrația alcoolului pentru valori mici ale acesteia, devenind practic independente de această concentrație pentru o limită în jur de 3 mol/l. Concentrația asociatului intermediar I poate fi exprimată față de concentrația totală a iminodichlorurii și a alcoolului printr-o ecuație de forma :

$$[I] = K \times \frac{[ArNCCl_2][ROH]}{1 + K[ROH]}$$

Această expresie este conformă cu dependența găsită față de concentrația alcoolului, devenind liniară pentru concentrații mici de alcool ( $K[ROH] \ll 1$ ) și practic independentă pentru concentrații

mari ( $K[\text{ROH}] \gg 1$ ).

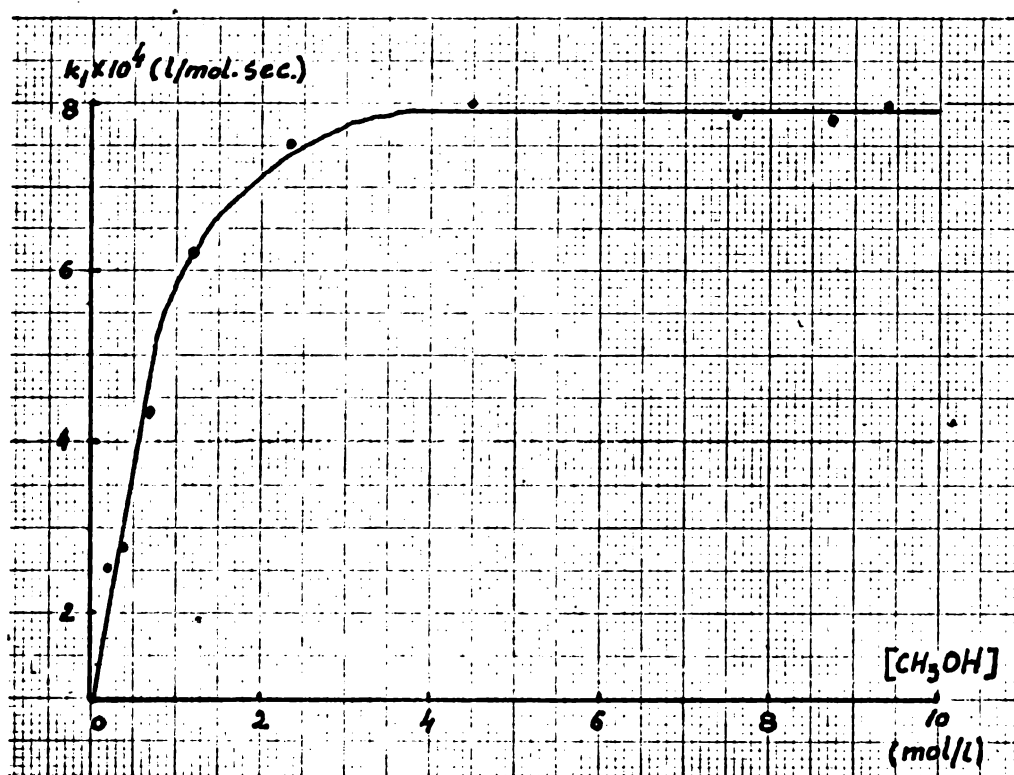


fig. 3.4.

Dependența constantelor de ordin doi ( $k_1$ ) de concentrația alcoolului, în cazul reacției N-feniliminodiclorurii acidului carbonic cu metanol, la 45°C, în acetonă anhidră.

3.1.2.3. Efectele substituenților din nucleul aromatic asupra constantei de viteză. Corelare Hammett.

După cum reiese din tabelul 3.5. constantele de viteză de ordin doi al reacției de metanoliză ale N-ariliminodiclorurilor acidului carbonic cresc cu creșterea efectului atrăgător de electroni al substituenților din nucleul aromatic. Această dependență atestă caracterul electofil ale iminodiclorurilor în proces. Corelarea de tip Hammett (fig.3.5.) corespunde cu un mecanism unitar - în toate seria de compuși studiați - de substituție nucleofilă :

$$\log k_1 = 1.72 \sigma - 3.02 \quad (r=0.994)$$

Tabelul 3.5.

Constantele de viteză de ordin doi ( $k_1$ ), pentru reacția N-ariliminodiclorurile acidului carbonic substituiți în nucleul aromatic, cu metanol, în prezență de piridină, la 45°C, în acetonă anhidră. Concentrația piridină : 0.600 mol/l; concentrația metanol 9.35 mol/l.

Substituent	$\sigma$ /74/	$k_1 \times 10^4$ l/mol.sec.
p.CH <sub>3</sub> O-	-0.268	4.06
p.CH <sub>3</sub> -	-0.170	4.43
H	0	7.28
p.Cl-	0.227	26.2
P.CH <sub>3</sub> O-C(=O)-	0.450	59.5
m.NO <sub>2</sub> -	0.710	131.4
p.NO <sub>2</sub> -	0.778	245

Corelarea bună obținută cu constantele  $\sigma$  ale substituenților, este caracteristică pentru procesele în care efectul mezomer se transmite direct la centrul de reacție. În cazul nostru se poate considera o conjugare extinsă de forma :



Se remarcă că valoarea de 1.72 pentru  $\rho$  în acest caz, este relativ scăzută pentru astfel de procese, ea fiind mai mare pentru reacțiile în care efectele mezomere se transmit nemijlocit la centrul de reacție /76/. Această sensibilitate relativ mai mică a centrului de reacție la efectul substituentului poate fi pusă probabil pe seama asocierii cu moleculele de alcool în starea de tranziție.

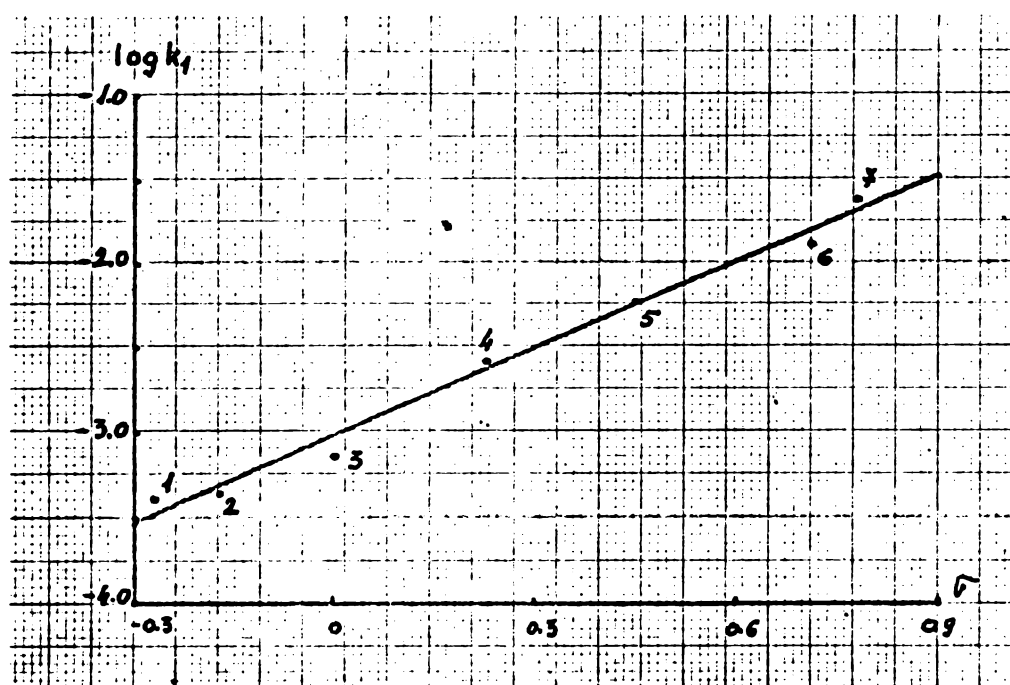


fig. 3.5.

Corelarea  $\log k_1$  cu constantele de substituent  $\sigma$ , în cazul reacției N-ariliminodichlorurilor acidului carbonic diferit substituiți, cu metanol.

1- p-CH<sub>3</sub>O- ; 2- p-CH<sub>3</sub>- ; 3- H- ; 4- p-Cl- ; 5- p-CH<sub>3</sub>OCO- ;  
6- m-NO<sub>2</sub>- ; 7- p-NO<sub>2</sub>- .

#### 3.1.2.4. Influența bazicității aminelor terțiare. Corelare de tip Brønsted.

Dependența liniară a constantelor de viteză de ordin pseudou de concentrația aminei terțiare, indică participarea directă a acesteia în proces. Pentru definirea modului de acțiune ale aminelor terțiare, a fost examinată influența bazicității și a efectelor sterice asupra constantelor de ordin doi. Rezultatele sînt cuprinse în tabelul 3.6.

Corelarea logaritmului constantelor de viteză de ordin doi cu valorile pKa ale aminelor terțiare, conduce la o dependență liniară, pentru aminele cu o împiedicare sterică minimă (fig.3.6.) :

$$\log k_1 = 0.78 \text{ pKa} - 7.14 \quad (r=0.993)$$

Tabelul 3.6.

Constante de viteză de ordin pseudouunu ( $k_0$ ) și de ordin doi ( $k_1$ ) pentru reacția N-feniliminodiclorurii acidului carbonic (concentrația  $3 \times 10^{-3}$  mol/l) cu metanol (concentrația 9.35 mol/l), la 45°C, în acetonă anhidră, în prezența a diferitelor amine terțiare.

Amina terțiară			$k_0 \times 10^4$ sec <sup>-1</sup>	$k_1 \times 10^4$ l/mol.sec.	log $k_1/k_1^C$ *
natura	pKa /77/	conc. mol/l			
1. piridină	5.18	0.601	4.38	7.28	-
2. izochinol lină	5.38	0.573	8.85	15.45	-
3. $\beta$ -picolină	5.52	0.491	6.73	13.70	-
4. $\alpha$ -picolină	5.94	0.690	0.88	1.28	- 1.36
5. $\gamma$ -picolină	6.08	0.494	12.79	25.9	-
6. N-etil mor- folină	7.67	0.523	5.53	10.57	- 1.79
7. diaza bi- ciclo octan	8.19	0.206	744.8	1805	-
8. N.N-dimetil etanolamin	9.31	0.671	26.8	40	- 2.48
9. trietilamin	10.67	0.485	1.25	2.58	- 4.73

\* - calculate conform corelării Brönsted

După cum se vede din figură, în cazul aminelor terțiare cu o împiedicare sterică importantă, apar valori mult mai mici decât acele așteptate conform relației de tip Brönsted. Pentru definirea acestei diferențe, se poate calcula logaritmul raportului constantei de viteză ( $k_1$ ) și acelei calculate după relația Brönsted de mai sus ( $k_1^C$ )  $\log k_1/k_1^C$ . Cu o bună aproximație această valoare crește odată cu încărcarea sterică la nivelul atomului de azot al aminei terțiare.

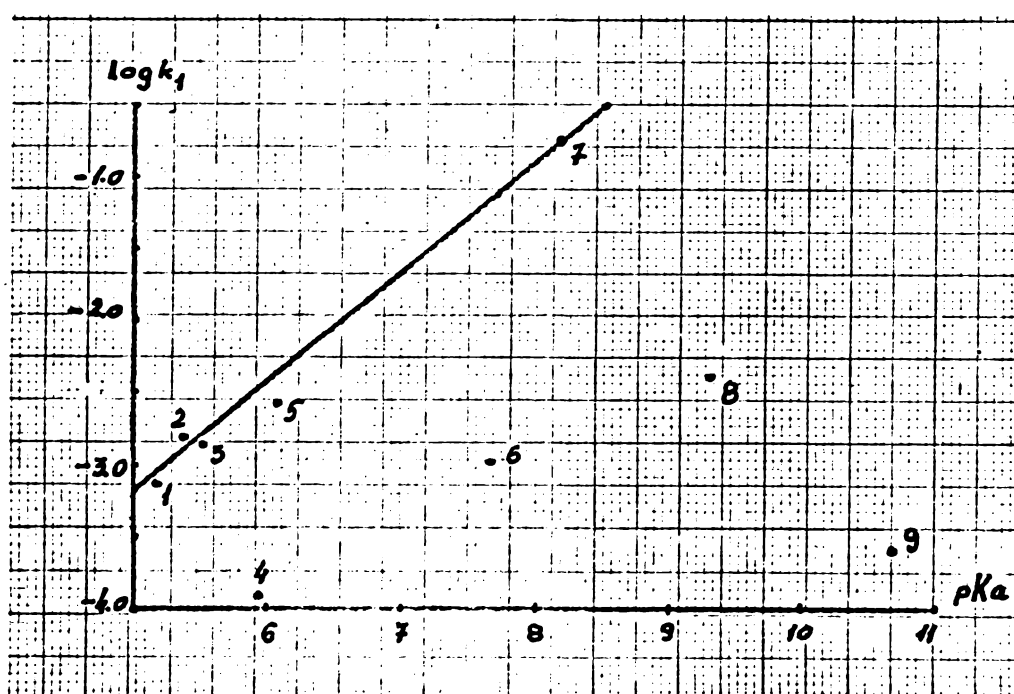


fig. 3.6.

Reprezentarea de tip Brønsted a  $\log k_1$  în funcție de valorile  $pK_a$  ale aminelor terțiare, pentru reacția N-feniliminodichlorurii acidului carbonic cu metanol. Cifrele din figură corespund cu numerotarea din tabelul 3.6.

Interpretarea constantei de proporționalitate din corelarea Brønsted este destul de dificilă. Se știe în general că valoarea acestor coeficienți este determinată de mecanismul de reacție, și anume de tipul stării de tranziție și de asemănarea ei cu starea inițială sau finală /79/. Astfel pe baza unui model electrostatic simplu al stării de tranziție pentru diverse tipuri de mecanisme au fost calculate valorile corespunzătoare unei reacții de tip  $S_N2$  ( $\alpha = 0.25$ ), adiție-eliminare ( $\alpha = 0.70$ ) și unei catalize generale prin baze ( $\alpha = 0.36$ ) /79/.

Numeroase exemple de valori  $\alpha$  obținute pentru reacții cu mecanismul cunoscut indică valori de cca. 0.6-1.1 pentru cataliza nucleofilă în mecanisme de adiție-eliminare, la substituțiile nucleofile la derivații acizilor carboxilici de cca. 0.3-0.5 pentru cataliza generală prin baze, și de 0.1-0.3 pentru reacțiile de substituție nucleofilă bimoleculară /78, 79, 80/.

Valoarea obținută pentru reacția N-feniliminodichlorurii acidului carbonic cu metanol în prezența diferitelor amine terțiare (0.78), este în concordanță cu valorile obținute pentru cataliza nucleofilă la reacții de tip adiție-eliminare.



3.1.2.5. Parametrii de activare.

Au fost determinate parametrii aparenti de activare pentru reacțiile N-feniliminodiclorurii acidului carbonic cu metanol și 2-metoxi etanol, în prezență de piridină. Rezultatele sînt cuprinse în tabelul 3.7.

Tabelul 3.7.

Entalpia și entropia de activare ale reacției N-feniliminodiclorurii acidului carbonic (concentrația  $2 \times 10^{-3}$  mol/l) în prezența piridinei (concentrația 0.45 mol/l), cu metanol și 2-metoxi etanol.

Alcool	temperatura °C	$k_1 \times 10^4$ l/mol.sec.	$\Delta H^*$ Kcal/mol	$\Delta S^*$ cal/mol.°K
CH <sub>3</sub> OH	25	2.71	9.0	-42.4
	35	4.35		
	45	7.58		
CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	25	2.96	10.3	-37.6
	35	8.66		
	45	9.36		

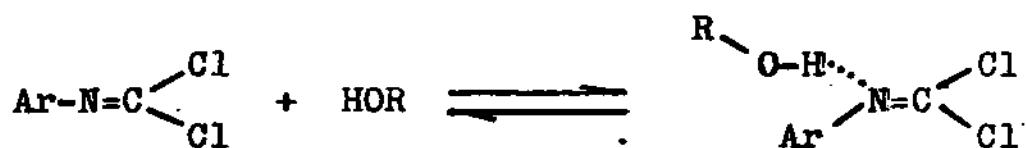
Valorile entropiilor de activare sînt relativ scăzute, ceea ce indică o ordine avansată în starea de tranziție.

Entalpiile de activare de asemenea relativ scăzute indică o bună compensare a energiilor de rupere și formare a legăturilor în cursul procesului.

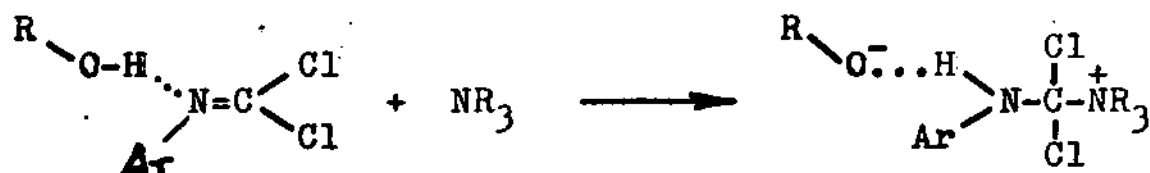
3.1.2.6. Concluzii privind mecanismul alcoolizei N-aryl-  
iminodiclorurilor acidului carbonic.

Avînd în vedere creșterea vitezei de reacție cu aciditatea alcoolilor, precum și dependența constantelor de viteză de ordin doi de concentrația alcoolului, admitem formarea unui asociat iminodi-

clorura-alcool într-un preechilibru rapid :



Importanța bazicității aminei terțiare caracterizată prin coeficientul  $\alpha$  din relația lui Brönsted, respectiv a efectelor sterice precum și a caracterului electrophil al iminodichlorurii în proces indică ca etapă lentă determinantă de viteză, atacul nucleofil al aminei terțiare la asociatul de mai sus, concomitent avînd loc probabil și un transfer de proton la azotul iminic de la molecula de alcool :

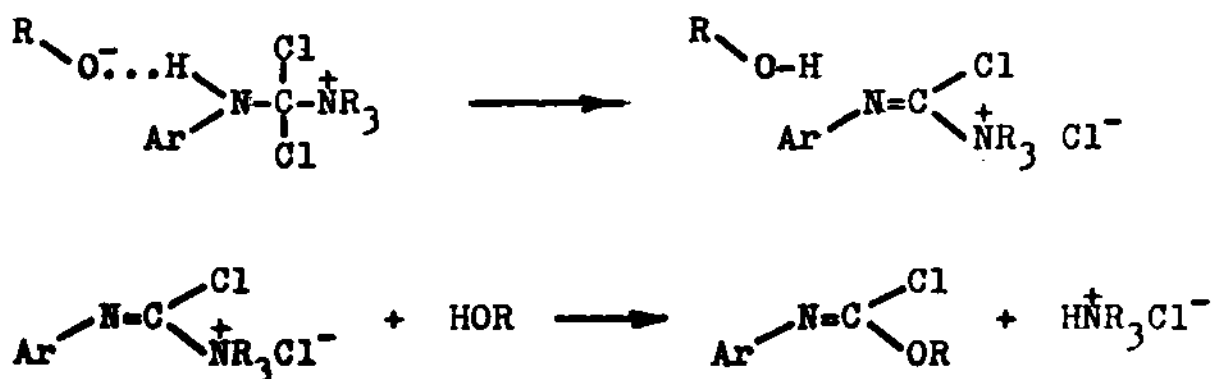


Valorile scăzute ale entalpiilor de activare și cele puternic negative ale entropiilor de activare, corespund cu acest mecanism.

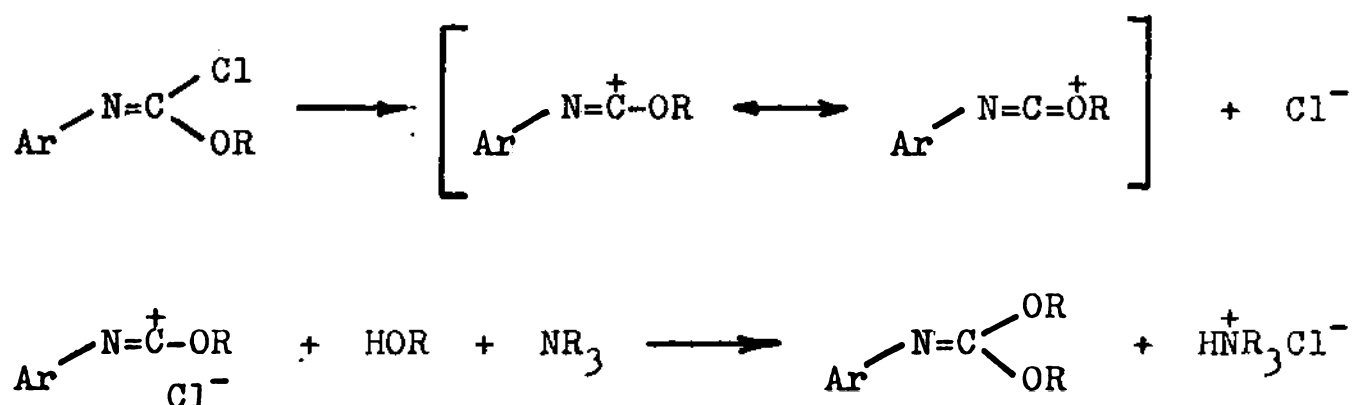
Trebuiește eliminat mecanismul care ar presupune atacul nucleofil al unui asociat al alcoolului cu amina terțiară la iminodichlorura, avînd în vedere dependența constantelor de viteză de aciditatea alcoolilor și de concentrația acestora, care nu poate fi explicată printr-un astfel de mecanism.

În esență, așadar este vorba de o adiție trimoleculară similară cu cele sesizate deja în o serie de cazuri de adiții la nitrili heterosubstituiți /81-85/.

În continuare intermediarul tetraedric format, se stabilizează prin eliminare de  $\text{Cl}^-$  și o reacție rapidă de adiție-eliminare cu alcoolul, care duce la formarea N-arilimino clorformiatului de alchil :



Intrucît nici prin studiul IR și nici prin cromatografie de gaze nu s-a putut pune în evidență formarea acestui N-arilimino clorformiat de alchil, rezultă că în condițiile de reacție el suferă în continuare transformări rapide. Această transformare rapidă nu poate fi explicată, decît dacă admitem un mecanism de ionizare monomoleculară al iminoclorformiatului de alchil, care devine posibilă datorită efectului donor de electron al grupării alcoxi :



De fapt în cazul hidrolizei N-fenil N'-fenil N'-metil clorformamidinei în dioxan-apă (9:1, v/v) la 25°C a fost demonstrat mecanismul monomolecular și determinată o viteză de reacție mult mai mare decît cele observate de noi /101/.

### 3.1.3. Reacția N-ariliminodiclorurilor acidului carbonic cu aminele secundare /86/.

În literatură sînt descrise obținerea guanidinelor prin reacția iminodiclorurilor acidului carbonic cu aminele secundare, după cum s-a amintit în capitolul 2.3.3.1., dar cinetica și mecanismul acestor reacții nu au fost studiate pînă-n prezent.

#### 3.1.3.1. Studiul produșilor de reacție.

Pentru detectarea produșilor de reacție, s-a efectuat în condițiile determinărilor cinetice, reacția N-feniliminodiclorurii acidului carbonic cu un mare exces de dietilamină, în acetonă apoasă (80:20, v/v) la temperatura camerei. Reacția conduce la forma-

rea unui amestec, din care a fost izolat și caracterizat, N,N'tetraetil N''fenil guanidina și N-dietil N''fenil urea, în raport molar de aproximativ 3:1.

N,N'tetraetil N''fenil guanidina s-a izolat din amestecul de reacție sub formă de picrat, iar N-dietil N''fenil urea ca atare.

Spectrul IR al picratului de N,N'tetraetil N''fenil guanidină (pastilă KBr) conține următoarele benzi caracteristice /87/ :

3010 cm <sup>-1</sup>	- vibrația de valență CH aromatic
2910 cm <sup>-1</sup>	- vibrațiile de valență CH <sub>3</sub> ; CH <sub>2</sub> simetrice și asimetrice
1605 cm <sup>-1</sup>	- vibrația de valență C=N
1585 cm <sup>-1</sup>	- vibrația de schelet aromatic
1520 cm <sup>-1</sup>	- vibrația de valență NO <sub>2</sub> asimetrică din picrat
1460 cm <sup>-1</sup>	- vibrația de deformare CH <sub>2</sub>
1440 cm <sup>-1</sup>	- vibrația de deformare CH <sub>3</sub> asimetrică
1410 cm <sup>-1</sup>	- vibrația de valență C-C-N asimetrică
1340 cm <sup>-1</sup>	- vibrația de deformare CH <sub>3</sub> simetrică
1305 cm <sup>-1</sup>	- vibrația de valență NO <sub>2</sub> simetrică din picrat
1230 cm <sup>-1</sup>	- vibrația de deformare CH pentru nucleul aromatic monosubstituit
1130 cm <sup>-1</sup>	- vibrația de valență C-N-C asimetrică
1050 cm <sup>-1</sup>	
885 cm <sup>-1</sup>	- vibrații de deformare CH pentru nucleul aromatic monosubstituit
770 cm <sup>-1</sup>	
720 cm <sup>-1</sup>	

În tabelul 3.8. sînt cuprinse datele spectrului RMN, al picratului de N,N'tetraetil N''fenil guanidină.

Tabelul 3.8.

Interpretarea spectrului RMN al picratului de N,N' tetraetil N''fenil guanidină.

Tip	δ (ppm)	J (Hz)	Numărul de proton	Interpretare
triplet	1.21	7	12	CH <sub>3</sub> -
cvartet	3.34	7	8	(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -N
multiplet	6.95-7.43	-	5	fenil
simplet	8.80	-	3	picrat

După cum se poate observa, spectrele IR și RMN corespund cu cele așteptate pentru picratul de N,N'tetraetil N'fenil guanidina.

Spectrul IR al N-dietil N'fenil ureei (pastilă KBr) conține următoarele benzi caracteristice /87/ :

3250 cm <sup>-1</sup>	- vibrația de valență NH
2940 cm <sup>-1</sup>	- vibrația de valență CH <sub>3</sub> simetric și asimetrică
2900 cm <sup>-1</sup>	- vibrația de valență CH <sub>2</sub> simetrică și asimetrică
1620 cm <sup>-1</sup>	- vibrația de valență C=N
1580 cm <sup>-1</sup>	- vibrația de schelet aromatic, vibrația de deformare NH
1420 cm <sup>-1</sup>	- vibrația de deformare CH <sub>3</sub> asimetrică
1390 cm <sup>-1</sup>	- vibrația de valență C-C-N asimetrică
1350 cm <sup>-1</sup>	- vibrația de deformare CH <sub>3</sub> simetrică
1290 cm <sup>-1</sup>	- vibrația de valență CH <sub>2</sub>
1220 cm <sup>-1</sup>	- vibrația de deformare CH pentru nucleul aromatic monosubstituit.
1150 cm <sup>-1</sup>	- vibrația de valență C-N-C asimetrică
1070 cm <sup>-1</sup>	
860 cm <sup>-1</sup>	- vibrații de deformare CH pentru nucleul aromatic monosubstituit.
720 cm <sup>-1</sup>	

In tabelul 3.9. sînt cuprinse datele spectrului RMN, al N-dietil N'fenil ureei.

Tabelul 3.9.

Interpretarea spectrului RMN al N-dietil N'fenil ureei.

Tip	$\delta$ (ppm)	J (Hz)	Numărul de proton	Interpretare
triplet	1.15	7	6	CH <sub>3</sub> -
cvartet	3.34	7	4	(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -(N=)
multiplet	6.90-7.46	-	5	fenil
simplet	6.84	-	1	-NH-

După cum se poate observa, spectrele IR și RMN corespund cu acele așteptate pentru N-dietil N'fenil urea.

3.1.3.2. Cinetica de reacție; constante de viteză și influența concentrației apei.

Constantele de viteză de ordin pseudouunu au fost determinate prin urmărirea variației în timp a conductibilității unei soluții de N-ariliminodiclorura acidului carbonic în acetonă-apoasă, în prezența unui mare exces de amină secundară.

Pentru verificarea influenței concentrației aminei secundare asupra vitezei de reacție, s-a urmărit variația constantelor de viteză de ordin pseudouunu ( $k_1$ ) cu concentrația aminei, în cazul reacției N-feniliminodiclorurii acidului carbonic cu dietilamină, în acetonă apoasă (80:20, v/v) la 45°C. Rezultatele sînt cuprinse în tabelul 3.10.

Tabelul 3.10.

Dependența constantelor de viteză de ordin pseudouunu ( $k_1$ ) de concentrația dietilaminei în acetonă apoasă (80:20, v/v) pentru reacția cu N-feniliminodiclorura acidului carbonic la 45°C. Concentrația N-feniliminodiclorura acidului carbonic :  $2.3 \times 10^{-3}$  mol/l.

Concentrația dietilamina (mol/l)	$k_1$ (sec <sup>-1</sup> )
0.290	0.0254
0.473	0.0436
0.653	0.0554
0.823	0.0739

Constantele de ordin pseudouunu ( $k_1$ ) prezintă o dependență liniară de concentrația aminei (fig. 3.7.).

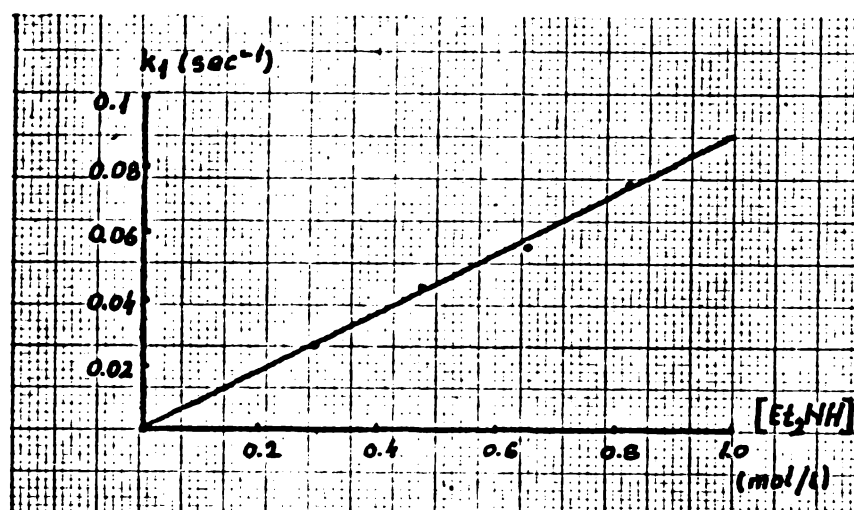


fig. 3.7.

Dependența constantei de viteză de ordin pseudouneu ( $k_1$ ) al reacției N-feniliminodiclorurii acidului carbonic cu dietilamina, de concentrația acestuia.

$$k_1 = 0.0882 [(C_2H_5)_2NH] + 0.00012$$

(r=0.996)

Această proporționalitate permite calculul unor constante de viteză de ordin doi ( $k_0$ ) față de amină :

$$k_0 = \frac{k_1}{[R_2NH]}$$

Intrucât determinările conductometrice permit obținerea doar a unui parametru global al procesului - conductibilitatea soluției - a fost necesară să se precizeze printr-o serie de încercări separate, dacă în cursul procesului de solvoliză se scindează unul sau ambii atomi de clor ai N-ariliminodiclorurii. În acest scop s-a urmărit potențimetric formarea ionilor de clor cu un electrod selectiv pentru acest ion, în cazul reacției N-feniliminodiclorurii acidului carbonic cu dietilamină, în condiții similare cu acele folosite la determinările conductometrice. Astfel determinarea potențimetrică a condus în limita erorilor experimentale la o constantă de viteză egală cu cea determinată conductometric, iar cantitatea de clor după terminarea reacției corespunde cu cea calculată pentru formarea simultană a doi ioni de clor dintr-o moleculă de N-feniliminodiclorură :

concentrația Cl<sup>-</sup> (gr/l) teoretic : 0.278

concentrația Cl<sup>-</sup> (gr/l) potențiomtric : 0.267

Constanta de viteză de ordin doi determinată în acetonă apoasă (60:40, v/v) la 25°C :

potențiomtric :  $4.07 \times 10^{-2}$  l/mol.sec.

conductometric :  $3.50 \times 10^{-2}$  l/mol.sec.

Formarea simultană a doi ioni de clor în proces, sugerează că intermediarul care se formează prin substituirea primului atom de clor din molecula de iminodiclorură, este instabil, suferind transformări rapide ulterioare, care se soldează și cu scindarea solvolică a celui de al doilea atom de clor.

Influența polarității solventului a fost studiată determinând constantele de viteză de ordin pseudouu în diverse amestecuri de acetonă apă. Rezultatele sînt cuprinse în tabelul 3.11.

Tabelul 3.11.

Dependența constantelor de viteză de ordin pseudouu ( $k_1$ ) și de ordin doi ( $k_0$ ) de concentrația apei, în acetonă-apoasă, la 25°C, în cazul reacției N-feniliminodiclorurii acidului carbonic cu diferite amine secundare.

Amina		pKa /77/	conc. apă mol/l	$k_1 \times 10^2$ sec <sup>-1</sup>	$k_0 \times 10^2$ l/mol. sec.	$k_2$ l/mol sec	$k_3 \times 10^2$ l <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup> sec	K mol <sup>-1</sup>
natura	conc. mol/l							
1.morfo- lină	0.342	8.35	5.50	10.60	31.1	0.816	7.77	0.526
	0.343		8.29	9.19	26.6			
	0.460		11.11	11.70	25.5			
	0.338		16.34	7.11	21.0			
	0.349		22.45	7.08	20.3			
2.pipe- razină	0.120	9.82	2.78	17.5	146.1	8.46	92.5	2.328
	0.121		5.61	12.4	102.4			
	0.119		8.42	18.0	73.9			
	0.153		11.34	10.5	68.6			
	0.155		17.01	9.2	59.1			
	0.142		23.03	8.1	56.9			



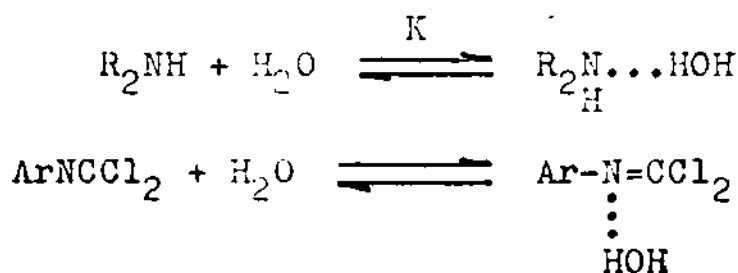
tabelul 3.11. - continuare

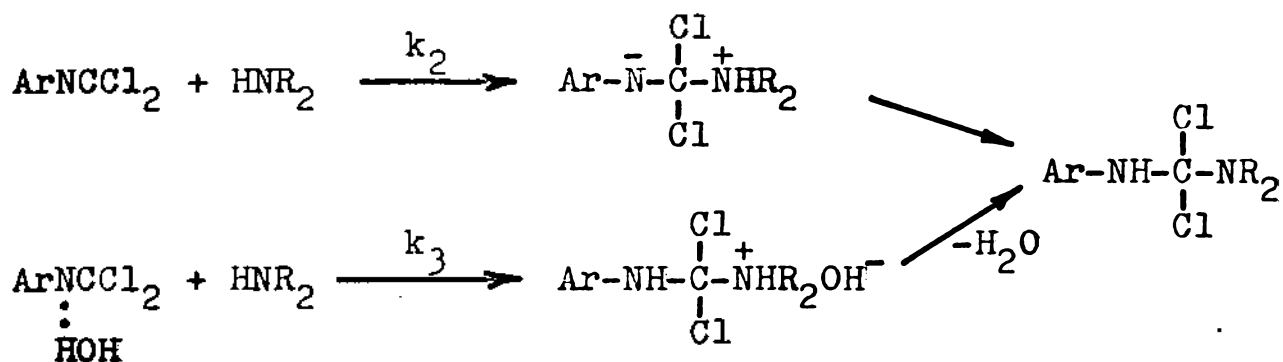
3.piperidină	o.101	11.11	2.78	28.6	282.0	14.26	694	3.90
	o.102		5.58	24.2	237.5			
	o.102		8.42	21.6	211.4			
	o.093		11.31	18.9	203.2			
	o.104		17.18	20.8	199.1			
4.dieta-nolamină.	o.506	8.97	2.71	0.313	0.619	0.0238	0.33	1.57
	o.559		5.39	0.251	0.449			
	o.730		8.09	0.255	0.349			
	o.431		11.06	0.147	0.340			
5.dietylamină	o.469	11.09	2.70	2.44	5.20	0.0728	0.636	0.27
	o.471		4.07	2.20	4.68			
	o.473		5.45	2.08	4.40			
	o.473		8.17	1.81	3.83			
	o.480		11.06	1.74	3.62			

După cum rezultă din tabelul 3.11. constantele de viteză de ordin doi observate ( $k_o$ ) sînt puternic dependente de concentrația apei. Examinînd diverse posibilități de corelare între constantele de ordin doi observate ( $k_o$ ) și concentrația apei, am ajuns la concluzia că în toate cazurile se pot obține corelări bune pentru expresia de forma :

$$k_o = \frac{k_2 + k_3 [H_2O]}{1 + K [H_2O]}$$

O astfel de expresie poate fi dedusă dacă admitem că apa joacă un dublu rol în reacție, pe de o parte prin asocierea cu amina secundară - o blochează ca agent nucleofil, iar pe de alta prin asocierea cu iminodichlorura acidului carbonic - joacă un rol catalitic. În continuare amina poate realiza un atac atît la iminodichlorura liberă cît și la asociatul acesteia cu apa:





In conformitate cu reacțiile de mai sus, se poate calcula expresia propusă după cum urmează :

- Viteza de reacție observată este.:

$$v_o = k_o [\text{ArNCCl}_2] [\text{HNR}_2]_t$$

unde  $[\text{HNR}_2]_t$  este concentrația aminei totale din sistem, ea se definește :

$$[\text{HNR}_2]_t = [\text{HNR}_2]_1 (1 + K [\text{H}_2\text{O}])$$

$[\text{HNR}_2]_1$  - fiind concentrația aminei liberă.

- Vitezele pentru procesele bi- și trimoleculare sînt :

$$v_2 = k_2 [\text{ArNCCl}_2] [\text{HNR}_2]_1$$

$$v_3 = k_3 [\text{ArNCCl}_2] [\text{HNR}_2]_1 [\text{H}_2\text{O}]$$

- Viteza totală a procesului este :

$$v_o = v_2 + v_3$$

respectiv

$$v_o = k_2 [\text{ArNCCl}_2] [\text{HNR}_2]_1 + k_3 [\text{ArNCCl}_2] [\text{HNR}_2]_1 [\text{H}_2\text{O}]$$

$$v_o = [\text{ArNCCl}_2] [\text{HNR}_2]_1 (k_2 + k_3 [\text{H}_2\text{O}])$$

dar

$$[\text{HNR}_2]_1 = \frac{[\text{HNR}_2]_t}{1 + K [\text{H}_2\text{O}]}$$

se obține :

$$v_o = \frac{k_2 + k_3 [\text{H}_2\text{O}]}{1 + K [\text{H}_2\text{O}]} [\text{ArNCCl}_2] [\text{HNR}_2]_t$$

Considerînd expresia de definiție pentru viteza procesului, se obține pentru constanta de viteză de ordinul doi observată ( $k_0$ ) expresia propusă :

$$k_0 = \frac{k_2 + k_3 [\text{H}_2\text{O}]}{1 + K [\text{H}_2\text{O}]}$$

Astfel se înțelege că constanta bimoleculară ( $k_2$ ) definește reacția din proces în care atacul aminei libere are loc la iminodichlorura neasociată cu apa, iar constanta trimoleculară ( $k_3$ ) reacția în care participă și o moleculă de apă.

Constantele de viteză pentru procesul bimolecular respectiv trimolecular precum și constanta de echilibru K, sînt cuprinse în tabelul 3.11. Ele au fost calculate prin liniarizarea expresiei de mai sus, după cum se va descrie în Partea experimentală.

### 3.1.3.3. Influența bazicității aminelor. Corelare de tip Brönsted.

După cum se vede din tabelul 3.11. valorile K care reprezintă de fapt constantele de asociere ale aminei cu moleculele de apă din amestecul acetonă-apă, depind în primul rînd de bazicitatea aminei. După cum ar fi de așteptat, ele sînt cu atît mai mari cu cît bazicitatea aminei este mai mare, dacă încărcarea sterică la nivelul azotului aminei este similară (nr. 1, 2, 3.) Creșterea încărcării sterice la nivelul atomului de azot micșorează în măsură importantă această constantă (nr. 4,5.)

O dependență similară se constată și pentru constantele  $k_2$  și  $k_3$ . Ambele cresc considerabil cu bazicitatea aminei (nr. 1, 2, 3.) pentru aceeași încărcare sterică și scad odată cu creșterea încărcării sterice pentru aceeași bazicitate (nr. 4, 5.) Este de remarcă că atît efectele electronice cît și cele sterice sînt mult mai pregnante în cazul  $k_2$  și  $k_3$  decît în cazul K.

Constanta de echilibru K și cele două constante de viteză  $k_2$  și  $k_3$  - dau corelări Brönsted cu pKa unor amine cu efecte sterice similare : morfolina, piperazina și piperidina :

$$\log K = 0.32 \text{ pKa} - 2.88 \quad (r=0.972)$$

$$\log k_2 = 0.46 \text{ pKa} - 3.78 \quad (r=0.951)$$

$$\log k_3 = 0.71 \text{ pKa} - 7.00 \quad (r=0.999)$$

Sîntem în consecință induși să admitem că în etapa lentă a procesului bimolecular are loc un atac nucleofil al aminei la iminodiclorura liberă cu formarea unui intermediar tetraedric cu sarcini despărțite. Acest intermediar în continuare suferă transformări rapide, în prima fază avînd loc un transfer de proton intermolecular. Notăm valoarea relativ mai mică a factorului de proporționalitate  $\alpha$  din corelarea Brönsted. Valoarea acestui coeficient obținută pentru procesul trimolecular este corespunzătoare unui mecanism de tip adiție-eliminare, etapa lentă fiind atacul nucleofil al aminei. Intr-adevăr atacul nucleofil al aminei la asociatul iminodiclorurii cu apa, decurge după un mecanism similar ca în cazul alcoolizei (cap. 3.1.2.6.) De altfel și valoarea coeficientului  $\alpha$  din relația lui Brönsted pentru adiția alcoolilor (0.78) este sensibil egală cu aceea obținută pentru cazul aminelor secundare (0.71).

#### 3.1.3.4. Efectele substituenților din nucleul aromatic. Corelare Hammett.

Pentru caracterizarea influenței substituenților din nucleul aromatic, s-a urmărit reacția N-feniliminodiclorurii acidului carbonic diverși substituiți cu dietilamină. Rezultatele sînt cuprinse în tabelul 3.12. În toate cazurile s-a lucrat în amestec de acetonă apă de diferite concentrații, constantele de ordin doi observate ( $k_0$ ) fiind interpretate în mod similar cu acele descrise în capitolul 3.1.3.2. Astfel se definește pentru fiecare caz în parte o constantă bimoleculară ( $k_2$ ) și una trimoleculară ( $k_3$ ).

După cum se vede fiind vorba de aceeași amină, valorile constantei de echilibru K sînt aproximativ constante, după cum era de așteptat.

Valorile constantelor  $k_2$  și  $k_3$  cresc cu caracterul atrăgător de electron a substituenților, ceea ce demonstrează caracterul electrofil ale N-ariliminodiclorurilor în proces.

În cazul procesului bimolecular, se obține o corelare bună a

logaritmului constantei de viteză ( $k_2$ ) cu  $\sigma^+$  (fig.3.8.) :

$$\log k_2 = 1.26 \sigma^+ - 1.17 \quad (r=0.971)$$

Tabelul 3.12.

Dependența constantelor de viteză, de natura substituenților din nucleul aromatic, în cazul reacției N-ariliminodiclorurilor acidului carbonic cu dietilamina, la 25°C.

Substituent	$\sigma$ ( $\sigma^+$ ) /74/	conc. Et <sub>2</sub> NH mol/l	conc. H <sub>2</sub> O mol/l	$k_1 \times 10^2$ sec <sup>-1</sup>	$k_0 \times 10^2$ l/mol. sec	$k_2 \times 10^2$ l/mol. sec	$k_3 \times 10^2$ l <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup> sec	K mol <sup>-1</sup>
p.CH <sub>3</sub> O-	-0.268 (-0.78)	0.464	5.34	0.62	1.34	0.508	0.437	0.21
		0.473	10.89	0.76	1.60			
		0.475	16.42	0.83	1.75			
		0.478	22.00	0.86	1.80			
H	0	0.469	2.70	2.44	5.20	7.28	0.636	0.27
		0.471	4.07	2.20	4.68			
		0.473	5.45	2.08	4.40			
		0.473	8.17	1.81	3.83			
		0.480	11.06	1.74	3.62			
p.Cl-	0.227	0.464	5.34	8.45	18.2	23.9	1.71	0.15
		0.471	10.84	7.51	15.9			
		0.475	16.42	7.13	15.0			
		0.478	22.00	6.72	14.1			
p.CH <sub>3</sub> O-C(=O)-	0.45	0.284	5.45	11.5	40.6	33.9	7.57	0.17
		0.287	8.25	12.0	42.0			
		0.288	10.84	12.4	43.0			
		0.290	16.70	12.8	44.3			
m.NO <sub>2</sub> -	0.71	0.097	5.56	5.92	61.0	36.1	9.55	0.16
		0.097	8.42	6.68	68.5			
		0.098	17.01	8.14	82.7			
		0.097	23.61	8.51	88.2			
p.NO <sub>2</sub> -	0.778	0.098	11.26	16.6	169.1	45.6	25.4	0.24
		0.098	14.17	18.0	184.1			
		0.099	19.88	20.2	204.8			
		0.099	22.79	21.2	213.8			

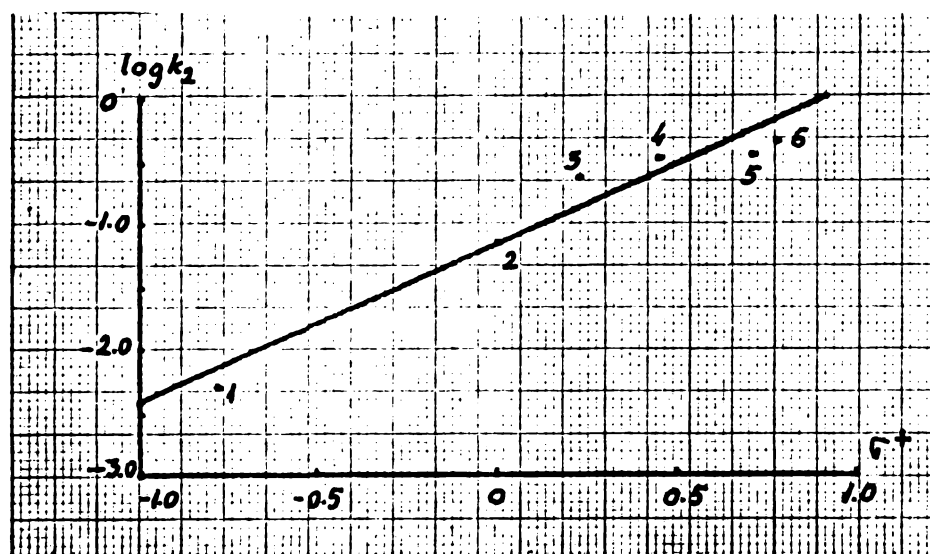
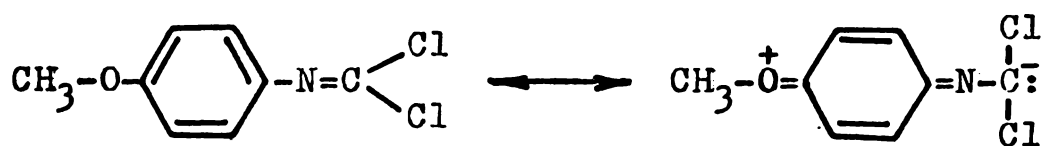


fig. 3.8.

Reprezentarea logaritmului constantelor de viteză ( $k_2$ ) în funcție de constantele  $\sigma^+$

1- p. $\text{CH}_3\text{O}-$ ; 2- H; 3- p. $\text{Cl}-$ ; 4- p. $\text{CH}_3\text{OCO}-$ ; 5- m. $\text{NO}_2-$ ; 6- p. $\text{NO}_2-$ .

În cazul procesului bimolecular, fără intervenția apei, efectele mezomere se pot transmite nemijlocit de la substituenții donori de electroni la centrul de reacție :



Aceasta determină corelarea cu  $\sigma^+$  a constantelor  $k_2$ .

În cazul procesului trimolecular, în care intervine asociatul iminodichlorurii cu apa, conjugarea extinsă nu mai are aceeași importanță datorită protonării atomului de azot din funcțiunea iminică. În consecință se obține o corelare mai bună cu  $\sigma$  (fig. 3.9.):

$$\log k_3 = 1.68 \sigma - 2.04 \quad (r=0.974)$$

Este interesant de remarcat că în cazul solvolizei în prezența piridinei ale N-ariliminodichlorurilor s-a găsit o corelare avantajoasă cu valoarea  $\sigma$ .

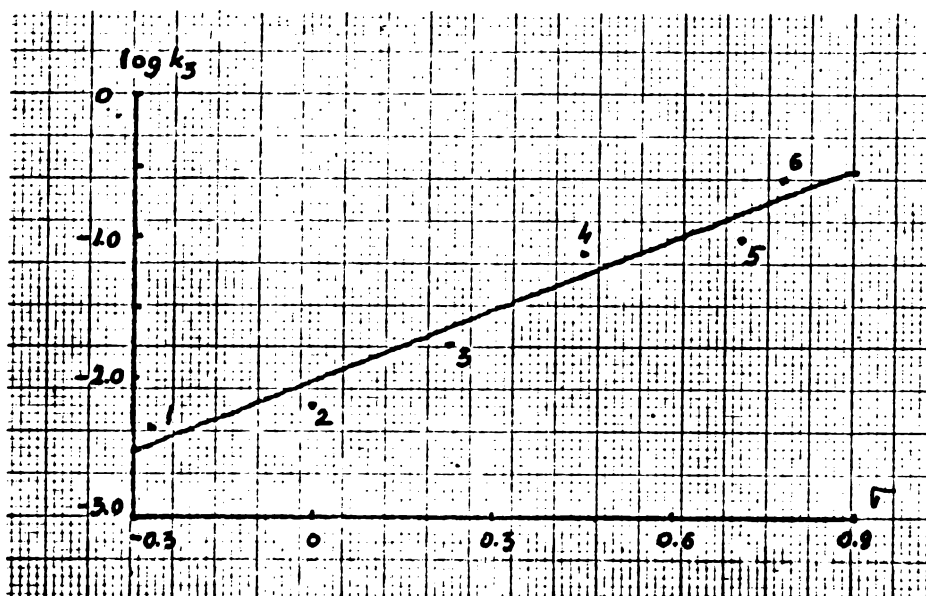


fig. 3.9.

Reprezentarea logaritmului constantelor de viteză ( $k_3$ ) în funcție de constantele  $\bar{\gamma}$ .

1- p-CH<sub>3</sub>O-; 2- H-; 3- p-Cl-; 4- p-CH<sub>3</sub>OCO-; 5- m-NO<sub>2</sub>-; 6- p-NO<sub>2</sub>-.

### 3.1.3.5. Influența temperaturii asupra constantelor de viteză. Entalpia și entropia de activare.

Pentru obținerea parametrilor de activare s-au determinat constantele de viteză a procesului bimolecular respectiv trimolecular la diferite temperaturi, în modul descris în capitolul 3.1.3.2. Rezultatele sînt cuprinse în tabelul 3.13.

Parametrii de activare sînt în concordanță cu un mecanism bimolecular, prin adiție-eliminare. Astfel entropia de activare mică (-30.2 cal/mol.<sup>o</sup>K respectiv -28.9 cal/mol.<sup>o</sup>K) este apropiată de valoarea obținută pentru mecanisme bimoleculare prin adiție-eliminare determinate în cazul hidrolizelor și alcoolizelor derivațiilor clorurați ai acidului carbonic /58,61,65/.

Entalpiile de activare de asemenea relativ scăzute pledează pentru un mecanism bimolecular, care presupune o compensare importantă a energiei de rupere a unor legături prin energia de forma-

Tabelul 3.13.

Dependența de temperatură a constantelor de viteză la reacția N-feniliminodiclorurii acidului carbonic cu morfolina.

temperatura °C	conc. apă mol/l	conc. amină mol/l	$k_1 \times 10^2$ sec <sup>-1</sup>	$k_0 \times 10^2$ l/mol. sec	$k_2 \times 10^2$ l/mol. sec	$k_3 \times 10^2$ l <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup> .sec.
25	5.50	0.342	10.60	31.1		
	8.29	0.343	9.19	26.8		
	11.11	0.460	11.70	25.5	81.6	7.77
	16.34	0.338	7.11	21.0		
	22.45	0.349	7.08	20.3		
35	5.39	0.335	16.6	49.6		
	8.17	0.340	14.9	43.9		
	11.00	0.342	12.7	37.0	124	12.3
	16.58	0.343	11.4	33.3		
	22.22	0.345	11.4	33.1		
45	5.42	0.224	16.4	73.1		
	8.21	0.227	15.6	63.9		
	11.08	0.227	14.5	56.0	203.5	23.5
	16.50	0.228	11.2	49.2		
	22.33	0.231	11.2	48.7		

Procesul bimolecular ( $k_2$ ) :  $\Delta H^*$  = 8.6 Kcal/mol  
 $\Delta S^*$  = -30.2 cal/mol.°K  
 (r=0.998)

Procesul trimolecular ( $k_3$ ):  $\Delta H^*$  = 10.4 Kcal/mol  
 $\Delta S^*$  = -28.9 cal/mol.°K  
 (r=0.993)

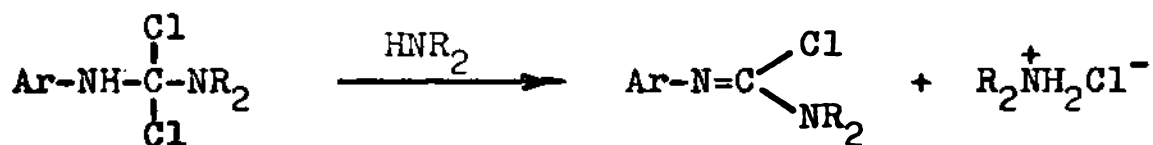


3.1.3.6. Concluzii privind mecanismul reacției N-ariliminodichlorurilor acidului carbonic cu aminele secundare.

Argumentele experimentale demonstrează că în cazul reacției N-ariliminodichlorurilor acidului carbonic cu aminele secundare procesul urmează un mecanism bimolecular, etapa lentă determinată fiind atacul aminei la iminodichlorura liberă sau la asociatul ei cu apa. Cu acest mecanism sînt în concordanță următoarele :

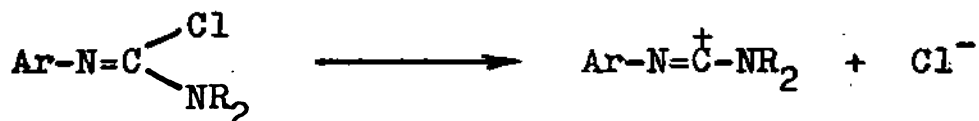
- Interpretarea rolului apei pe deoparte ca agent catalitic ariliminodichlorurii acidului carbonic sau pe de altă parte ca agent de blocare al aminei este verificat în toate cazurile, obținîndu-se constante de viteză și echilibru coerente cu o interpretare logică.
- Astfel apare o concordanță bună cu influența bazicității aminei precum și a încărcărilor sterice la nivelul aminei.
- Deasemenea se regăsește o concordanță bună a constantelor de viteză cu influența substituenților din nucleul aromatic, obținînd o corelare bună cu  $\sigma^+$  în cazul procesului bimolecular în care efectele mezomere se transmit nemijlocit la centrul de reacție, și cu  $\sigma$  în cazul procesului trimolecular, în care datorită protonării azotului iminic, aceste efecte nu mai au aceeași importanță.

Intermediarul format în urma atacului nucleofil al aminei, suferă în continuare transformări rapide. În prima fază este plauzibilă să presupunem că el expulzează rapid o moleculă de acid clorhidric cu formarea unei amidine a acidului clorformic :

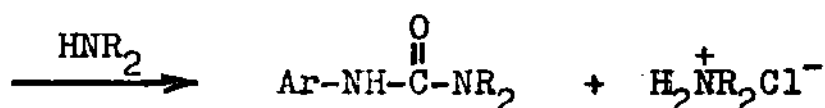


Formarea a doi ionigram de clor la un mol de N-ariliminodichlorura acidului carbonic, după cum au demonstrat studiile potențiometrice, presupune că reacția continuă. Întrucît nici conductometric și nici potențiometric nu au putut fi sesizate două sau mai multe etape în formarea ionilor de clor, rezultă evident că etape-

le următoare sînt mult mai rapide. Ele ar putea consta din ionizare monomoleculară a amidinei acidului clorformic :



urmate de reacția cationului astfel format cu agenții nucleofili din sistem, amina secundară și apa :



De fapt în cazul hidrolizei N-fenil N'-fenil N'-metil clorformamidinei în dioxan-apă (9:1, v/v) la 25°C, a fost demonstrat mecanismul monomolecular și determinată o viteză mult mai mare decît cele observate de noi /101/.

Astfel pot fi explicate destul de plauzibil și cele două produse de reacție care au fost izolate - guanidina și urea substituită.

#### 3.1.4. Reacția N-ariliminodichlorurilor acidului carbonic cu aminele primare /89/.

Reacția N-ariliminodichlorurilor acidului carbonic cu alcooli în prezența aminelor terțiare și cu aminele secundare urmează un mecanism bimolecular de aditic-eliminare, în care etapa lentă a

procesului este atacul nucleofil al aminei fie la iminodiclorura liberă fie la asociatul ei cu apa respectiv alcool.

În continuarea studierii reactivității N-ariliminodiclorurilor acidului carbonic, s-a încercat elucidarea mecanismului de reacție au aminele primare.

Literatura oferă puține date cu privire la reacția N-ariliminodiclorurilor acidului carbonic cu aminele primare. Ele au fost amintite în capitolele 2.3.1.3. și 2.3.3.1. Despre reacțiile cu diamine cu formarea heterocicliilor corespunzători s-a amintit în capitolul 2.3.5.1.

Mecanismul reacției N-ariliminodiclorurilor acidului carbonic cu aminele primare însă nu a fost studiat până-n prezent în literatură.

#### 3.1.4.1. Prođușii de reacție și intermediari.

În urma reacției iminodiclorurilor acidului carbonic cu aminele primare în solvenți organici anhidrii se formează guanidinele trisubstituite corespunzătoare /28/. Această reacție în cazul reacției cu clorhidrații aminelor respective, conduce la carbodiimidele corespunzătoare /28/.

Au fost studiați produșii de reacție precum și intermediarii, care se formează în cazul reacției N-ariliminodiclorurilor acidului carbonic cu aminele primare în condițiile studiilor cinetice efectuate.

Reacția N-feniliminodiclorurii acidului carbonic cu un mare exces de propilamină a fost efectuată în dioxan anhidru și în dioxan apos (80:20, v/v) la temperatura camerei.

Încercările de izolare a produșilor de reacție în mediu de acetonă respectiv acetonă apoasă nu au condus la rezultatele scontate, de fiecare dată obținându-se un amestec cu aspect cleios, probabil datorită reacțiilor de condensare a acetonei în prezența acidului clorhidric format în reacție.

Reacția N-feniliminodiclorurii acidului carbonic cu un mare exces de propilamină în dioxan apos (80:20, v/v) la temperatura camerei, conduce la formarea unui amestec, din care au fost izolate și caracterizate N,N'dipropil N''fenil guanidina și N-propil N''fenil urea, în raport molar de aproximativ 2:1.

N,N'dipropil N''fenil guanidina a fost izolată sub formă de picrat, iar N-propil N''fenil urea ca atare, ele fiind caracterizate prin spectrele IR și RMN.

Aceiași reacție efectuată în dioxan anhidru, la temperatura camerei, conduce la formarea exclusivă al N,N'dipropil N''fenil guanidinei.

Spectrul IR al picratului de N,N'dipropil N''fenil guanidină (pastilă de KBr) conține următoarele benzi caracteristice /87/ :

3210 $\text{cm}^{-1}$	- vibrația de valență NH
2900 $\text{cm}^{-1}$	- vibrațiile de valență $\text{CH}_3$ și $\text{CH}_2$ simetrice și asimetrice.
1600 $\text{cm}^{-1}$	- vibrația de valență C=N
1580 $\text{cm}^{-1}$	- vibrația de schelet aromatic
1540 $\text{cm}^{-1}$	- vibrația de valență $\text{NO}_2$ asimetrică din picrat
1485 $\text{cm}^{-1}$	- vibrația de deformare $\text{CH}_2$
1425 $\text{cm}^{-1}$	- vibrația de deformare $\text{CH}_3$ asimetrică
1350 $\text{cm}^{-1}$	vibrația de deformare $\text{CH}_3$ simetrică
1315 $\text{cm}^{-1}$	- vibrația de valență $\text{NO}_2$ simetrică din picrat
1250 $\text{cm}^{-1}$	- vibrația de deformare CH pentru nucleul aromatic monosubstituit
1140 $\text{cm}^{-1}$	- vibrația de valență C-N-C asimetrică
1070 $\text{cm}^{-1}$	- vibrația de deformare CH pentru nucleul aromatic monosubstituit
900 $\text{cm}^{-1}$	- vibrația de deformare NH
780 $\text{cm}^{-1}$	- vibrația de deformare CH pentru nucleul aromatic monosubstituit
720 $\text{cm}^{-1}$	- vibrația de deformare CH pentru nucleul aromatic monosubstituit

Spectrul IR al picratului de N,N'dipropil N''fenil guanidină obținut în mediu dioxan-apos este indentic cu acel al picratului obținut în dioxan anhidru.

Cu toate eforturile întreprinse nu s-a reușit izolarea și a altor produși în cazul reacției în dioxan anhidru, astfel putem conchide că la această reacție se formează exclusiv guanidina corespunzătoare.

Structura acestui compus a fost verificată și prin spectrul RMN. Datele semnificative al spectrului RMN al picratului de

N,N'dipropil N''fenil guanidină sînt cuprinse în tabelul 3.14.

Tabelul 3.14.

Interpretarea spectrului RMN al picratului de N,N'dipropil N''fenil guanidină, obținută din reacția N-feniliminodichlorurii acidului carbonic cu propilamină.

Tip	$\delta$ (ppm)	J (Hz)	Numărul de proton	Interpretare
triplet	0.87	7	6	CH <sub>3</sub> -
sextet	1.62	7	4	(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> )
cvartet	3.20	7	4	(CH <sub>2</sub> )-CH <sub>2</sub> -(NH)
multiplet	7.12-7.47	-	7*	fenil și -NH-
singlet	8.84	-	3**	picrat și -NH-

\* - prin deuterare scade numărul de proton la 5

\*\* - prin deuterare scade numărul de proton la 2

Spectrul IR al N-propil N''fenil ureei, conține următoarele benzi caracteristice /87/ :

3270 cm <sup>-1</sup>	- vibrația de valență NH
2900 cm <sup>-1</sup>	- vibrația de valență CH <sub>3</sub>
2840 cm <sup>-1</sup>	- vibrația de valență CH <sub>2</sub>
1610 cm <sup>-1</sup>	- vibrația de valență C=O
1570 cm <sup>-1</sup>	- vibrația de deformare NH
1530 cm <sup>-1</sup>	- vibrația de schelet aromatic
1480 cm <sup>-1</sup>	- vibrația de deformare CH <sub>2</sub>
1420 cm <sup>-1</sup>	- vibrația de deformare CH <sub>3</sub> asimetrică
1320 cm <sup>-1</sup>	- vibrația de torsionare CH <sub>2</sub>
1240 cm <sup>-1</sup>	- vibrația de deformare CH pentru nucleul aromatic monosubstituit
1135 cm <sup>-1</sup>	- vibrația de valență C-N-C asimetrică

1060 cm<sup>-1</sup>  
 890 cm<sup>-1</sup> - vibrația de deformare CH pentru nucleul  
 730 cm<sup>-1</sup> aromatic monosubstituit  
 690 cm<sup>-1</sup>

Structura ureei obținută, a fost confirmată și de spectrul RMN, interpretarea lui fiind prezentată de tabelul 3.15.

Tabelul 3.15.

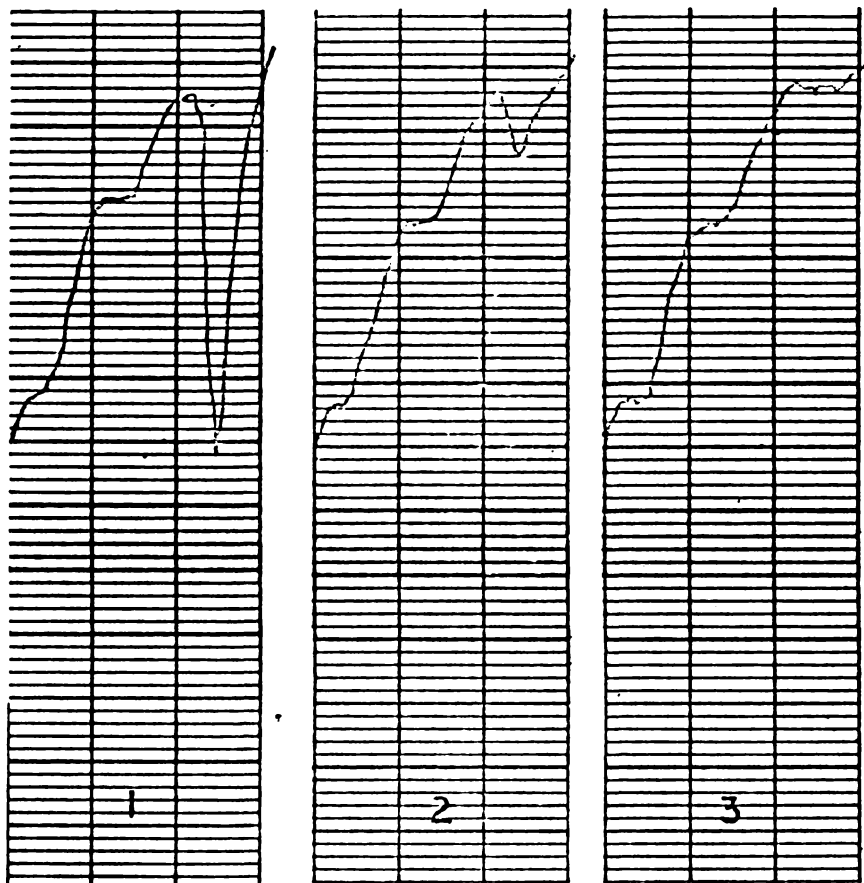
Interpretarea spectrului RMN al N-propil N<sup>o</sup>fenil ureei, obținut din reacția N-feniliminodiclorurii acidului carbonic cu propilamină în dioxan apos.

Tip	$\delta$ (ppm)	J (Hz)	Numărul de proton	Interpretare
triplet	0.90	7	3	CH <sub>3</sub> -
sextet	1.56	7	2	(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> )
triplet	3.12	7	2	(CH <sub>2</sub> )-CH <sub>2</sub> -(NH)
singlet	3.87	-	2*	-NH-
multiplet	6.80-7.32	-	5	fenil

\* - dispare prin deuterare.

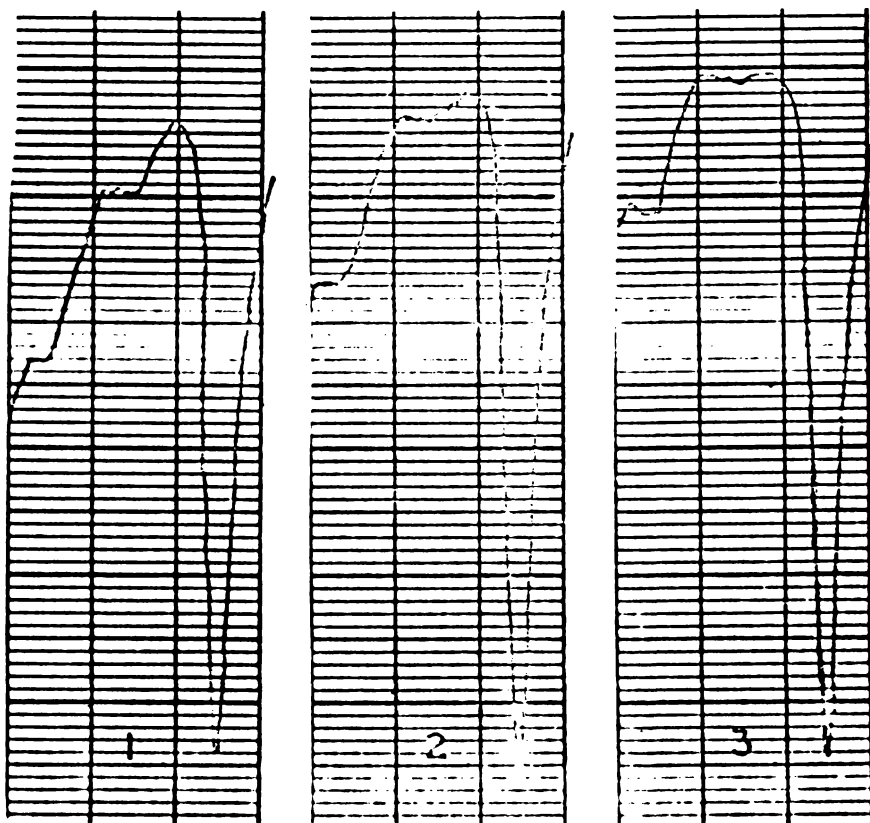
Avînd în vedere că atît guanidina cît și urea poate să se formeze în condițiile reacției prin intermediul formării imprealabil al carbodiimidei, s-a verificat printr-un studiu de spectroscopie IR formarea acesteia.

Urmărînd modificarea spectrului IR al amestecului N-feniliminodiclorura acidului carbonic cu propilamina în dioxan, s-a constatat apariția în timp a unei benzi la 2110 cm<sup>-1</sup>, caracteristică carbodiimidelor /87,90/, a cărei intensitate rămîne practic constantă la un moment dat pentru raportul molar iminodiclorura-propilamina de 1:2 și atinge un maxim după care scade pînă la zero pentru raportul molar 1:6. (figura 3.10.)



- 1.-după 4 minute
- 2.-după 15 minute
- 3.-după 26 minute

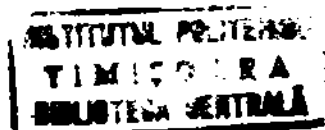
Raport N-feniliminodiclorura - propilamină 1:6.



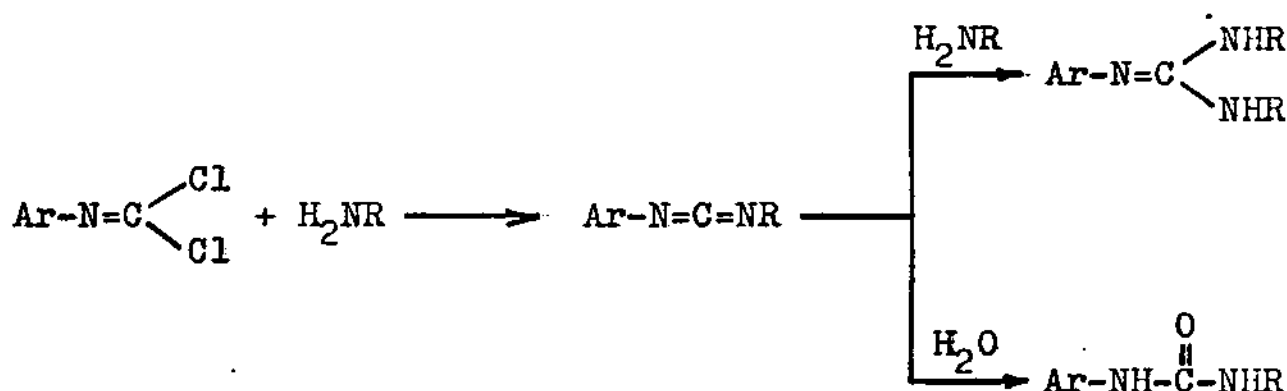
- 1.-după 4 minute
- 2.-după 15 minute
- 3.-după 37 minute

Raport N-feniliminodiclorura - propilamină 1:2

Fig. 3.10.



Se poate aşadar conchide că prin reacţia N-ariliminodichlorurilor acidului carbonic cu aminele primare se formează în prima etapă, ca produs indentificabil, carbodiimida corespunzătoare, care reacţionează în continuare fie cu amina formînd guanidina, fie cu apa formînd urea :



3.1.4.2. Cinetica de reacţie. Constantele de viteză de ordin pseudounu şi de ordin doi.

Constantele de viteză de ordin pseudounu ( $k_0$ ) au fost determinate prin urmărirea variaţiei conductibilităţii în timp a soluţiilor de N-feniliminodichlorura acidului carbonic în acetonă apoasă (80:20, v/v) la 25°C în prezenţa unui mare exces de propilamină. La diferite concentraţii de propilamină au fost obţinute următoarele constante de viteză de ordin pseudounu :

Concentraţia propil amină (mol/l)	$k_0 \times 10^3$ (sec <sup>-1</sup> )
0.185	5.13
0.371	10.05
0.596	16.27
0.819	23.41

S-a găsit că aceste constante sînt proporţionale cu concentraţia aminei, astfel fiind posibilă definirea unor constante de ordin doi faţă de amină ( $k_1$ ) :



$$k_1 = \frac{k_0}{[H_2NR]}$$

Variația constantelor de viteză ( $k_0$ ) de concentrația aminei este reprezentată de figura 3.11.

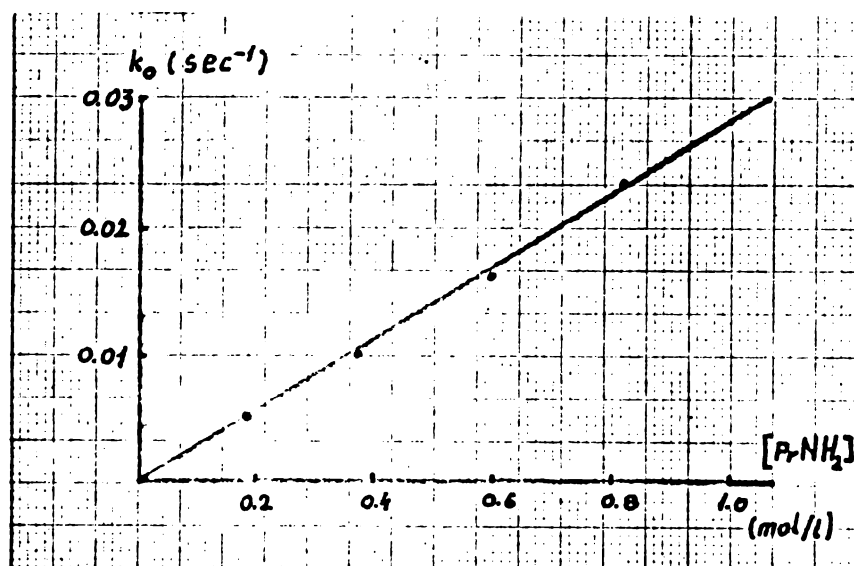


fig. 3.11.

Dependența constantelor de viteză de ordin pseudounu ( $k_0$ ) de concentrația aminei, pentru reacția N-feniliminodichlorurii acidului carbonic cu propilamină.

$$k_0 = 0.0288 [CH_3CH_2CH_2NH_2] - 0.00045$$

( $r=0.999$ )

Determinarea potențiometrică a ionilor de clor prin folosirea unui electrod selectiv pentru acest ion, a dus la constante de viteză egale cu acele determinate conductometric. Astfel în cazul reacției N-feniliminodichlorurii acidului carbonic cu propilamina în acetonă apoasă (80:20, v/v), s-a obținut potențiometric :

$$k_1 = 3.3 \times 10^{-2} \text{ l/mol.sec}$$

față de valoarea conductometrică :  $2.7 \times 10^{-2} \text{ l/mol.sec}$ .

Cantitatea de clor globală formată după terminarea reacției corespunde cu cea calculată pentru formarea simultană a doi ioni

de clor dintr-o moleculă de N-feniliminodichlorura acidului carbonic. (Concentrația inițială a N-feniliminodichlorurii acidului carbonic  $3.7 \times 10^{-3}$  mol/l, concentrația finală de  $\text{Cl}^-$   $7.9 \times 10^{-3}$  mol/l)

Dat fiind faptul că produșii de reacție - guanidina și urea - se formează prin intermediul carbodiimidei corespunzătoare, iar constantele de viteză determinate potențiomtric sînt egale cu acele determinate conductometric, putem afirma că prin cinetica conductometrică s-a urmărit în exclusivitate formarea ionilor de clor, respectiv formarea carbodiimidei, reacțiile ulterioare scăpînd măsurătorilor cinetice.

3.1.4.3. Influența bazicității aminei. Corelare de tip Brönsted.

În vederea determinării influenței bazicității aminei asupra cineticii reacției, s-a urmărit reacția N-feniliminodichlorurii acidului carbonic cu diferite amine primare. Rezultatele sînt cuprinse în tabelul 3.16.

Tabelul 3.16.

Constantele de viteză de ordin pseudouunu ( $k_0$ ) și de ordin doi ( $k_1$ ) pentru reacția N-feniliminodichlorurii acidului carbonic cu diferite amine primare, în acetonă apoasă (80:20, v/v) la 25°C. Concentrația  $\text{ArNCCl}_2$  :  $2 \times 10^{-3}$  mol/l.

Amina		pKa /??/	$k_0 \times 10^3$ sec <sup>-1</sup>	$k_1 \times 10^3$ l/mol.sec.
natura	concentrația mol/l			
1. $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	0.245	10.80	8.18	33.41
2. $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$	0.370	10.70	10.05	27.13
3. i- $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$	0.463	10.63	5.13	11.08
4. n- $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	0.499	10.77	15.82	31.73
5. i- $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	0.488	10.72	11.32	23.21
6. ciclo- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$	0.436	10.66	6.76	15.52
7. $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	0.746	9.50	8.12	10.87
8. $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	0.542	9.96	9.46	17.45

Reprezentarea grafică (fig. 3.12.) de tip Brönsted a logaritmului constantei de viteză de ordin doi ( $k_1$ ) în funcție de pKa al aminei, indică existența unei dependențe liniare pentru cazul aminelor cu o împiedicare sterică minimă (nr. 1, 2, 4, 7, 8 din tabelul 3.16) :

$$\log k_1 = 0.35 \text{ pKa} - 5.26 \quad (r=0.992)$$

Pentru celelalte cazuri apar evident constante mult mai mici, datorită unor efecte sterice la nivelul aminei.

Valoarea coeficientului din relația lui Brönsted (0.35) este în concordanță cu cea admisă pentru procesele bimoleculare /78, 79,80/.

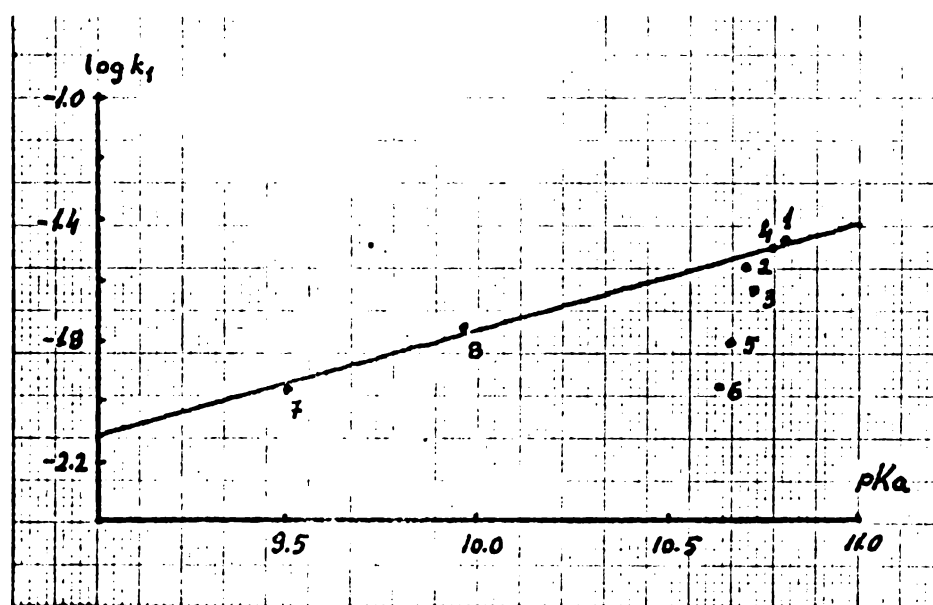


fig. 3.12.

Reprezentarea de tip Brönsted a logaritmului constanteilor de viteză de ordin doi ( $k_1$ ) în funcție de pKa ale aminelor. Numerotarea este cea indicată în tabelul 3.16.

Importanța bazicității precum și a efectelor sterice la nivelul aminei, atestă participarea acesteia în etapa lentă a procesului. Astfel putem afirma, ca și în cazul reacției N-arilimino-diclorurilor acidului carbonic cu alcooli și amine secundare, că etapa lentă determinantă de viteză a reacției constă din atacul nucleofil al aminei la iminodiolura.

3.1.4.4. Efectele substituenților din nucleul aromatic.  
Corelare Hammett.

Pentru precizarea efectelor substituenților din nucleul aromatic, s-a urmărit reacția unei serii de N-ariliminodicloruri diferit substituiți în nucleul aromatic, cu propilamina în amestec de acetonă apoasă (80:20, v/v) la 25°C. Rezultatele sînt cuprinse în tabelul 3.17.

Tabelul 3.17.

Constantele de viteză de ordin pseudounu ( $k_0$ ) și de ordin doi ( $k_1$ ) pentru reacția N-feniliminodiclorurii acidului carbonic dicers substituit, cu propilamina, în acetonă-apă (80:20, v/v), la 25°C.

Substituent	$\sigma$ /74/	concentrația propilamina mol/l	$k_0 \times 10^3$ sec <sup>-1</sup>	$k_1 \times 10^3$ l/mol.sec.
pCH <sub>3</sub> -	-0.170	0.364	6.35	17.44
H-	0	0.371	10.05	27.13
p.Cl-	0.227	0.365	37.6	103.1
p.CH <sub>3</sub> OCO-	0.45	0.246	64.9	264
m.NO <sub>2</sub> -	0.71	0.124	53.6	434
p.NO <sub>2</sub> -	0.778	0.123	130	1057

După cum se poate observa, constantele de viteză cresc cu creșterea efectului atrăgător de electron al substituenților din nucleul aromatic. Această dependență atestă caracterul electrofil ale iminodiclorurilor în proces.

Corelarea de tip Hammett cu coeficienții obișnuiți  $\sigma$ , conduce la o dependență liniară bună (fig. 3.13.) cea ce demonstrează un mecanism unitar de substituție nucleofilă a procesului în toate seria :

$$\log k_1 = 1.80 \sigma - 1.47 \quad (r=0.988)$$

Valoarea coeficientului  $\rho$  din ecuația lui Hammett este în concordanță cu acele pentru reacțiile de substituție nucleofilă în solvenți polari.

Rezultatele de mai sus confirmă acele afirmate în cap. 3.1.4.2 și anume că etapa lentă a procesului constă în atacul nucleofil al aminei la iminodichlorura acidului carbonic.

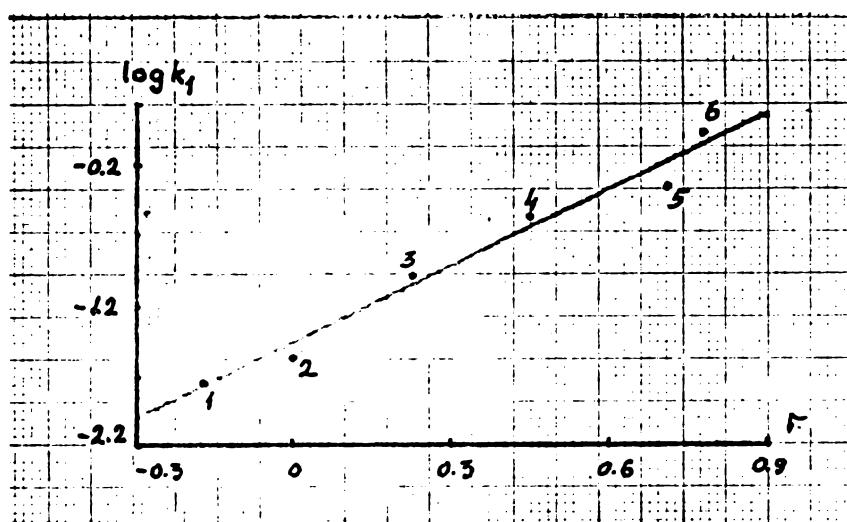


fig. 3.13.

Reprezentarea constantelor de viteză de ordin doi ( $k_1$ ) în funcție de constantele  $\sigma$ .

- 1- p. $\text{CH}_3$ -; 2- H-; 3- p. $\text{Cl}$ -; 4- p. $\text{CH}_3\text{OCO}$ -; 5- m. $\text{NO}_2$ -;  
6- p. $\text{NO}_2$ -.

### 3.1.4.5. Entalpia și entropia de activare.

Parametrii aparenti de activare ai reacției N-feniliminodichlorurii acidului carbonic cu opt amine primare diferite au fost determinate, iar rezultatele sînt cuprinse în tabelul 3.18.

Entropia de activare are valori relativ mici (între -22 și -40 cal/mol $^\circ\text{K}$ ) ceea ce indică, după cum s-a arătat deja, un mecanism de adiție-eliminare în care apare un intermediar tetraedric ceea ce implică o stare de tranziție o ordine ridicată. Aceste valori sînt sensibil egale cu acele obținute în cazul reacției cu aminele secundare.

Tabelul 3.18.

Constantele de viteză de ordin doi ( $k_1$ ) pentru reacția N-feniliminodiclorurii acidului carbonic cu diferite amine primare, la diferite temperaturi, în acetonă apoasă (80:20, v/v), și în acetonă anhidră \*.

Amina	temperatura °C	$k_1 \times 10^3$ l/mol. sec	$\Delta H^*$ Kcal/mol	$\Delta S^*$ cal/mol. °K	r
1. $C_2H_5NH_2$	25	33.41	12.9	-21.9	0.999
	35	67.18			
	45	131.9			
2. n- $C_3H_7NH_2$	25	27.13	12.7	-22.9	0.999
	35	53.40			
	45	105.2			
3. i- $C_3H_7NH_2$	25	11.08	11.1	-30.1	0.999
	35	19.57			
	45	36.27			
4. n- $C_4H_9NH_2$	25	31.73	11.5	-26.6	0.997
	35	55.14			
	45	108.6			
5. ciclo- $C_6H_{11}NH_2$	25	15.52	7.8	-40.7	0.995
	35	22.18			
	45	35.57			
6. i- $C_4H_9NH_2$	25	23.21	11.5	-27.2	0.998
	35	41.16			
	45	79.55			
7. HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	25	10.87	13.2	-23.1	0.999
	35	21.65			
	45	35.57			
8. HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	25	17.45	12.8	-23.3	0.999
	35	33.63			
	45	68.76			
9. n- $C_3H_7NH_2^*$	25	370.1	6.2	-39.6	0.953
	35	573.9			
	45	643.3			

Entalpia de activare are și ea valori relativ scăzute, care sprijină idea unui proces bimolecular cu o compensare importantă a energiilor de rupere a legăturilor în starea de tranziție a etapei lente.

Corelarea dintre entalpia și entropia de activare în cadrul unei serii de reacții a fost indicată de Leffler și Grönwald /90, 91, 92/ ca o metodă pentru indentificarea unui mecanism identic în întreaga serie. După cum se vede din figura 3.14. reprezentarea  $\Delta H^*$  în funcție de  $\Delta S^*$  pentru reacția N-feniliminodichlorurii acidului carbonic cu diferite amine primare, duce la o dreaptă, a cărei pantă  $\beta$ , denumită și temperatură izocinetică, are valoarea de 280°K. (Coeficient de corelare  $r=0.987$ )

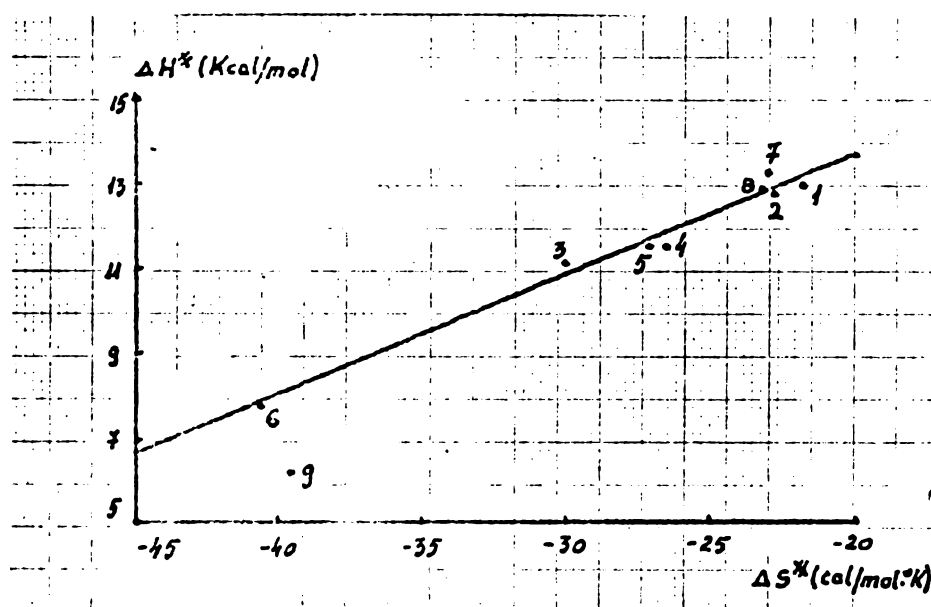


fig. 3.14.

Reprezentarea  $\Delta H^*$  în funcție de  $\Delta S^*$  pentru reacția N-feniliminodichlorurii acidului carbonic cu diferite amine primare. Numărarea este cea indicată în tabelul 3.18.

O astfel de reprezentare, denumită izocinetică, a fost încă mult criticată de diverși autori /93-97/, în special datorită faptului că erorile în determinarea entalpiei și entropiei de activare sînt relativ mari, și corelate între ele, ceea ce poate duce deseori la corelări întâmplătoare. De aceea au fost propuse multe corelări de tip izocinetic, ca de exemplu cele între  $\log k_1/k_2$

și  $1/T$  /94/, sau  $\log k_{T1}$  în funcție de  $\log k_{T2}$  /95-97/, în care aceste neajunsuri sînz înlăturate. Ultima valiantă propusă nu este aplicabilă în cazul în care panta dreptei este apropiată de unu, deoarece în acest caz incertitudinea în valoarea lui  $\beta$  este de cca. 48 ori mai mare decît cea în determinarea pantei dreptei /98/. Totuși corelarea logaritmului constantelor de viteză la  $45^\circ$  în funcție cu acele la  $25^\circ$ , duce la o dependență liniară, cu o valoare a pantei de 1.208 (fig. 3.15.) iar temperatura izocinetică calculată din această valoare este de  $230^\circ\text{K}$ . Incertitudinea în valoarea lui  $\beta$  în acest caz este de numai 1.35 ori mai mare decît cea în determinarea pantei /98/.

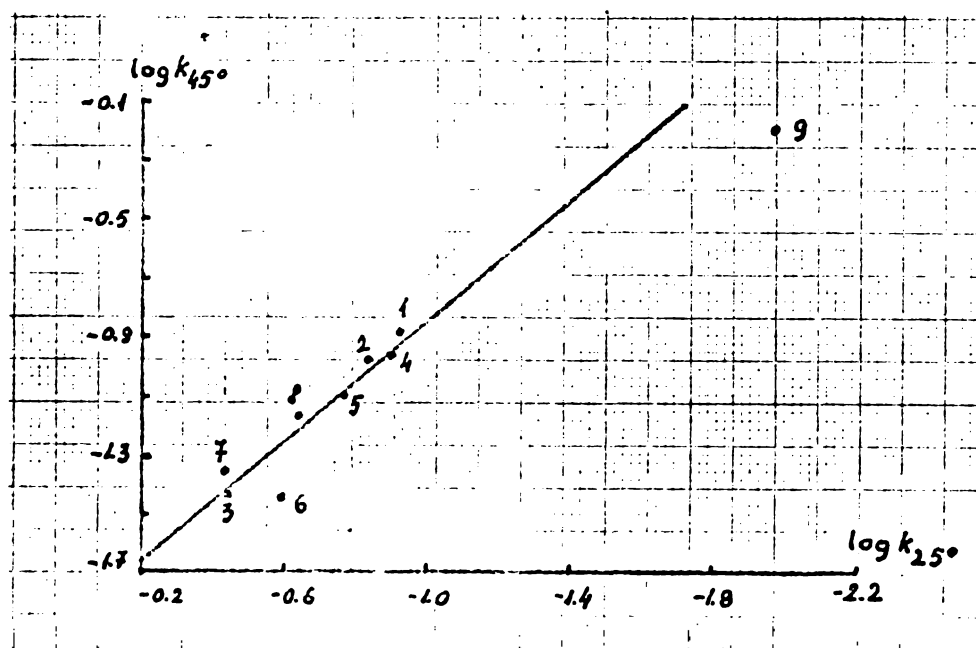


fig. 3.15.

Corelarea dintre  $\log k_{45^\circ}$  și  $\log k_{25^\circ}$  pentru reacția N-feniliminodichlorurii acidului carbonic cu diferite amine primare. Aminele sînt numerotate ca în tabelul 3.18.

Se poate acorda deci, credit acestori reprezentări, ceea ce duce la concluzia că mecanismul se menține în întreaga serie de reacție.

Deasemenea au fost determinate parametrii aparenti de activare în acetona anhidră în cazul reacției N-feniliminodichlorurii acidului carbonic cu propilamină.



În acest din urmă caz, după cum vom arăta în cele ce urmează, reacția comportă două etape distingte. Determinări de parametrii apariției de activare nu au fost posibili decât în cazul primei reacții, datorită erorilor prea mari în cazul celei de a doua etape. După cum se vede din fig. 3.14. și fig. 3.15. punctul corespunzător acestei determinări nu se încadrează în seria constantelor determinate în acetonă apoasă, ceea ce ilustrează fără îndoială o modificare esențială a mecanismului de reacție.

### 3.1.4.6. Influența polarității solventului.

Pentru a putea înțelege rolul moleculelor de apă în procesul de solvatare a produșilor inițiali și a stării de tranziție a etapei lente, s-au efectuat o serie de determinări în acetonă anhidră și în acetonă apoasă de diferite concentrații.

Variația conductibilității în timp a soluțiilor N-feniliminodichlorurii acidului carbonic în acetonă anhidră, la 25°C, în prezența unui mare exces de propilamină (fig. 3.16.) poate să fie înțeleasă, numai dacă admitem existența a două etape de reacție distingte. Constantele de viteză a celor două etape se pot calcula prin metoda Guggenheim iar rezultatele sînt cuprinse în tabelul 3.19.

Tabelul 3.19.

Constantele de viteză de ordin pseudouneu, pentru reacția N-feniliminodichlorurii acidului carbonic, cu propilamina în acetonă anhidră, la 25°C.

Concentrația propilamină mol/l	$k_o^1$ sec <sup>-1</sup>	$k_o^2$ sec <sup>-1</sup>
0.120	0.061	0.012
0.180	0.073	0.010
0.237	0.088	0.009
0.297	0.110	0.011
0.354	0.130	0.015
0.468	0.160	0.013

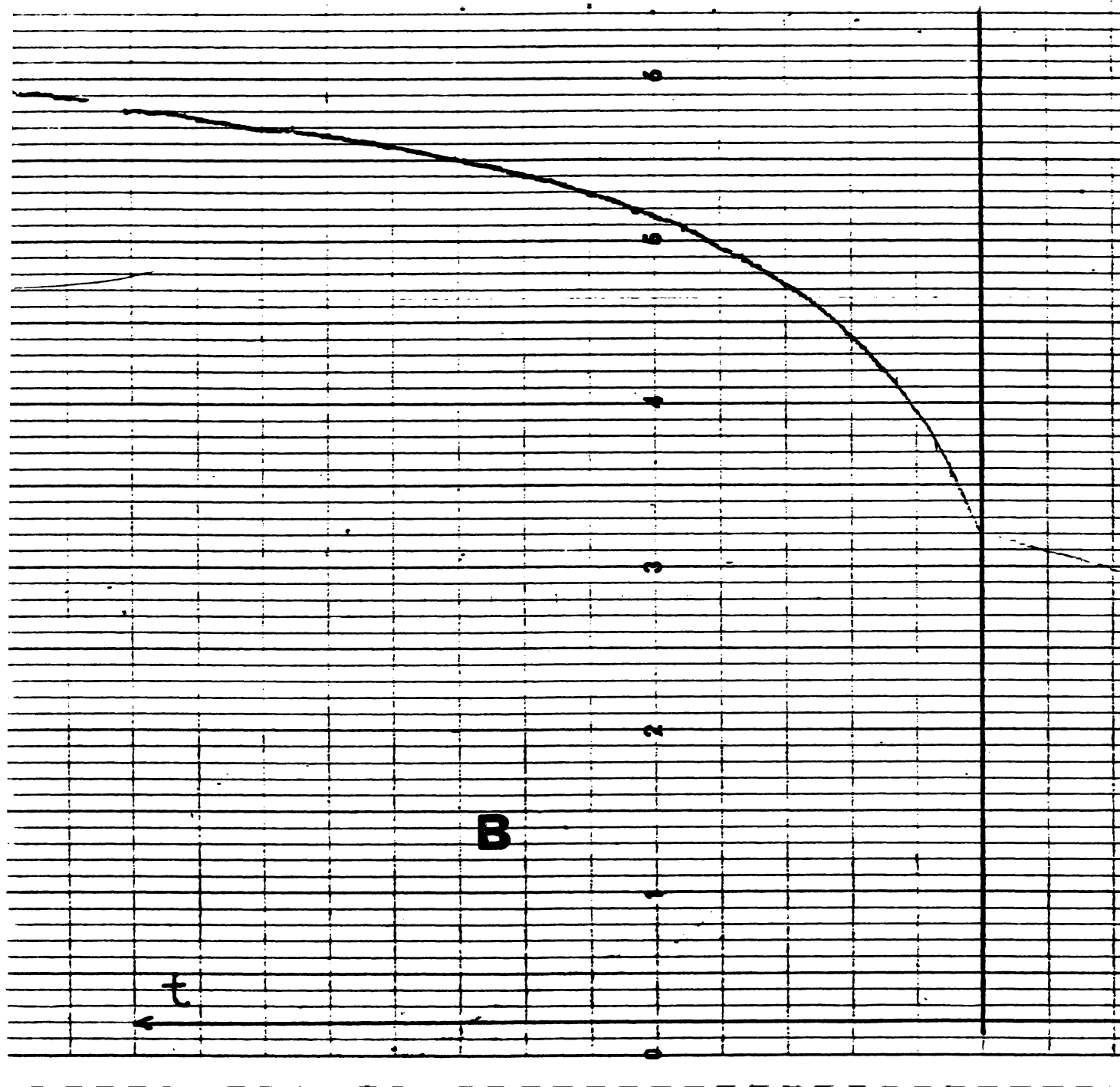


fig. 3.16.

Variația conductibilității în timp, în cazul reacției N-feniliminodiclorurii acidului carbonic cu propilamină, la temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$ . Concentrația propilamină  $0.237 \text{ mol/l}$  ; Concentrația N-feniliminodiclorura acidului carbonic :  $2.7 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ . Solvent : acetonă anhidră.

Viteza de înregistrare : a.-  $1500 \text{ cm/oră}$   
b.-  $150 \text{ cm/oră}$

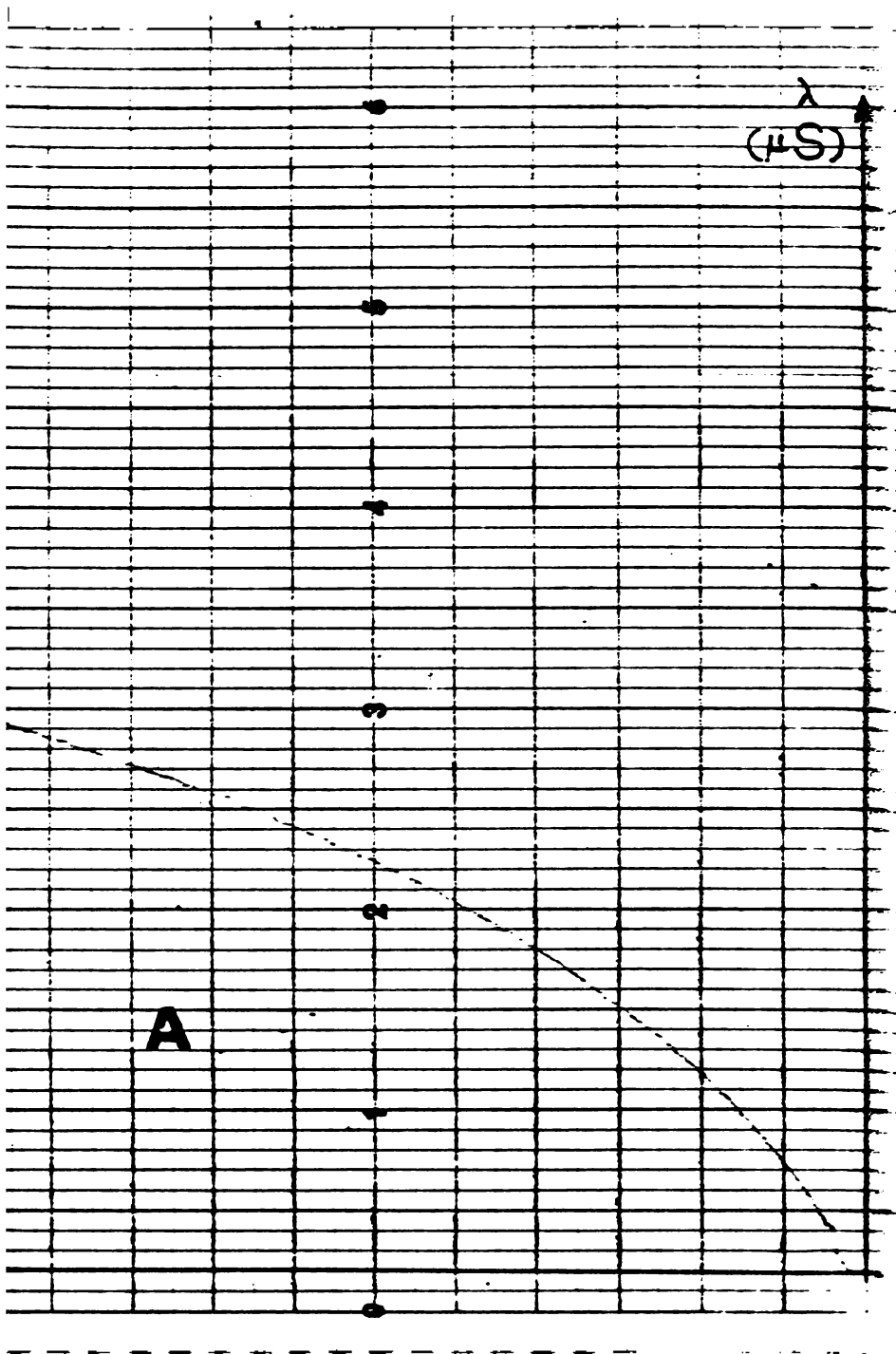


fig. 3.16.

După cum se observă din rezultatele obținute, prima etapă este mai rapidă de cca. 10 ori decât etapa a doua.

În prima etapă constantele de viteză de ordin pseudouunu ( $k_0^1$ ) sînt proporționale cu concentrația aminei, iar în cea de a doua etapă ele nu depind de aceasta. Dependența constantelor  $k_0^1$  de concentrația propilaminei este reprezentată de figura 3.17.

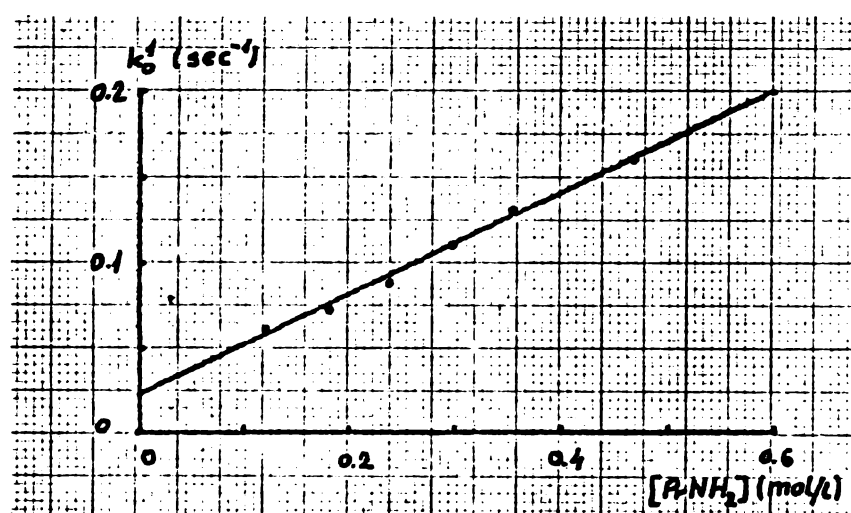


fig. 3.17.

Reprezentarea constantelor  $k_0^1$ , în funcție de concentrația aminei, pentru reacția N-feniliminodichlorurii acidului carbonic cu propilamină.

$$k_0^1 = 0.30 \left[ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \right] + 0.02$$

(r=0.998)

În prezența apei la concentrații mai mari de 20%, se poate pune în evidență o singură etapă, ca și în toate determinările mai sus examinate (tabelele 3.16. 3.17. 3.18.) La concentrații intermediare, respectiv între 0-20%, nu se pot realiza calcule de constante de viteză, întrucît viteza celor două etape ale procesului se apropie progresiv iar sistemul cinetic devine complex.

Avînd în vedere complexitatea sistemului cinetic la concentrații mai mici de 20% apă, s-a studiat influența polarității solvențului, în amestecuri de acetonă-apă de concentrații mai mari de 20%. Rezultatele sînt cuprinse în tabelul 3.20.

Tabelul 3.20.

Constantele de viteză de ordin doi ( $k_1$ ) pentru reacția N-feniliminodiclorurii acidului carbonic cu propilamină, în acetonă apoasă de diverse concentrații, la 25°C.

Amestec acetonă apă (% apă)	Concentrația apă (mol/l)	$E_T$ /99.100/	$k_1 \times 10^3$ l/mol.sec.
20	11.34	52.2	27.13
30	16.84	53.3	34.47
40	22.56	54.5	45.57
50	27.86	55.4	61.77

După cum se observă, constantele de ordin doi ( $k_1$ ) cresc ușor cu creșterea polarității solventului, cea ce este compatibil cu mecanism bimolecular de adiție-eliminare, în care starea de tranziție este mai polară decât produșii inițiali.

Dependența constantelor de viteză de ordin doi ( $k_1$ ) de polaritatea solventului (fig. 3.18.) exprimată prin constantele  $E_T$  /99, 100/, verifică următoarea relație liniară :

$$\log k_1 = 0.11 E_T - 7.32 \quad (r=0.995)$$

Trebuie să admitem în consecință, că în acetonă anhidră, formarea carbodiimidei decurge prin două reacții consecutive. Eliminarea celor doi atomi de clor are loc în două etape distincte, prima fiind de cea. 10 ori mai rapidă decât cea de a doua.

Prin adăugarea apei în solvent, viteza primei etape scade considerabil, iar viteza celei de a doua etapă crește foarte mult și astfel devine mult mai rapidă decât prima și în consecință nu mai poate fi observată distinct. În aceste condiții prima etapă devine lentă, determinantă de viteză a întregului proces. La adăosuri foarte mari de apă, viteza acestei etape începe din nou să crească ușor.

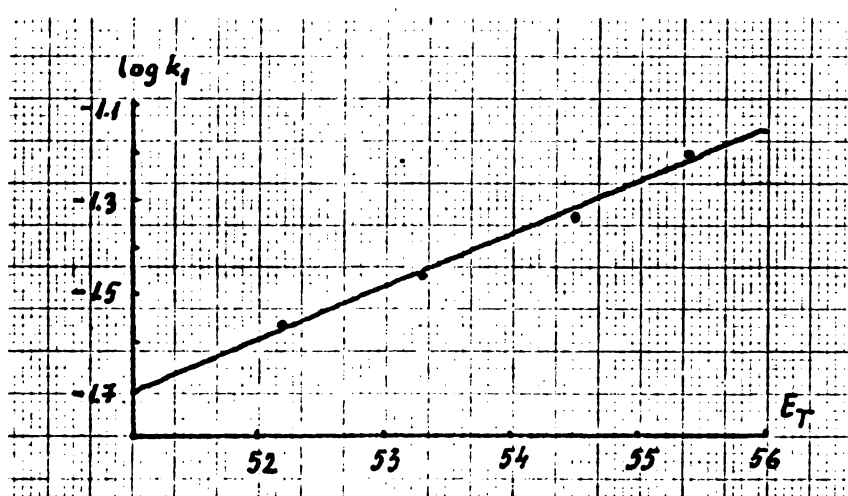
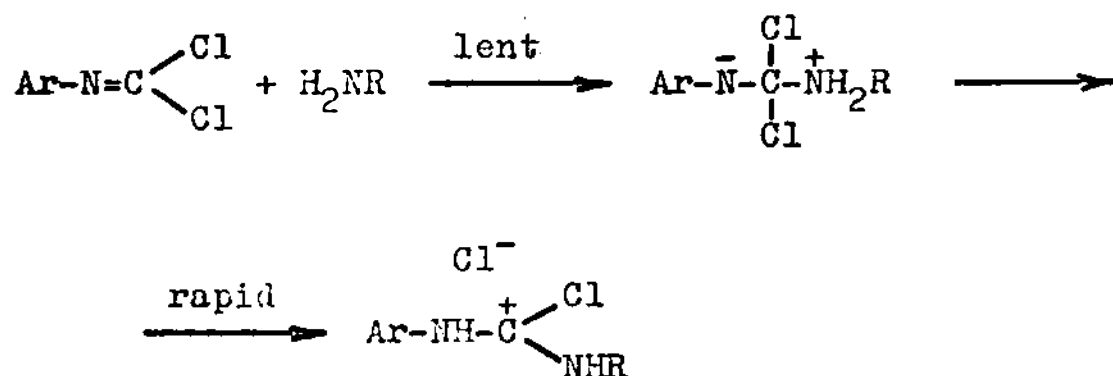


fig. 3.18.

Reprezentarea logaritmului constantelor de viteză de ordin doi ( $k_1$ ) în funcție de parametrul  $E_T$ , în cazul reacției N-feniliminodichlorurii acidului carbonic cu propilamină.

### 3.1.4.7. Concluzii privind mecanismul de reacție.

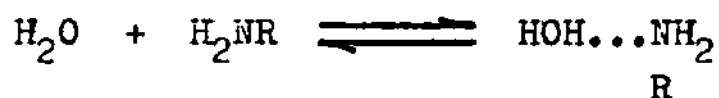
Avînd în vedere ansamblul de date de mai sus, putem să conchidem că etapa lentă în acetonă apoasă constă din atacul nucleofil al aminei la iminodichlorura acidului carbonic :



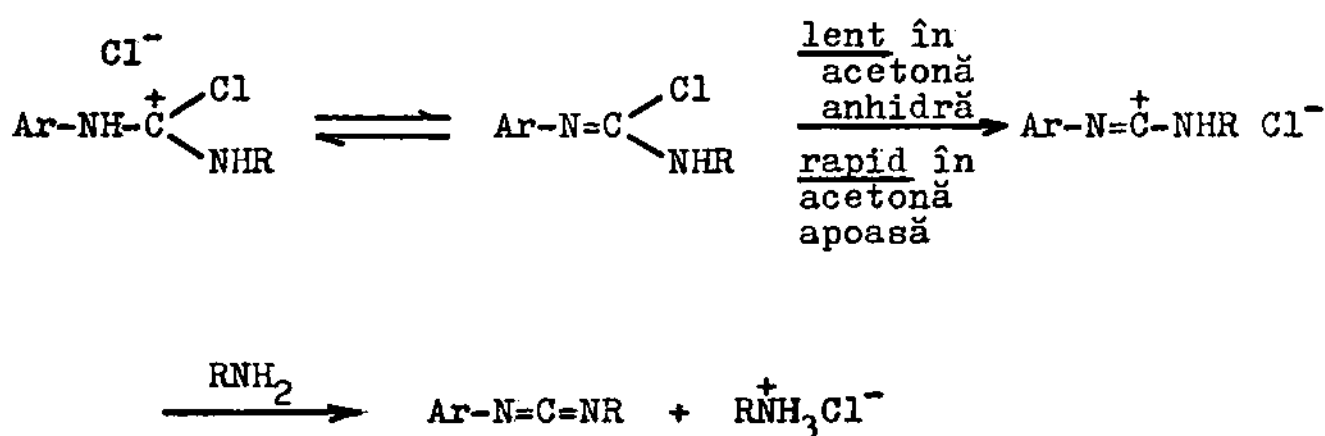
Reacția este similară cu etapa lentă a alcoolizei N-ariliminodichlorurilor acidului carbonic în prezența aminelor terțiare precum și a reacției cu aminele secundare. Acest mecanism este sprijinit de concluziile privind influența nucleofilicității aminei,

a electrofilicității iminodiclorurii, efectelor sterice de la amine și polarității solventului asupra vitezei de reacție precum și de parametrii de activare.

Scăderea foarte importantă a constantei de viteză în acetonă apoasă al acestei etape față de acetonă anhidră, poate fi explicată doar prin scăderea concentrației aminei libere, datorită asocierii prin legături de protoni, deci printr-un efect de solvatare specifică. Acest asociat a fost deja pus în evidență și în cazul reacției iminodiclorurilor acidului carbonic cu aminele secundare /86/ :



După cum am arătat, viteza etapei a doua a reacției aminelor primare cu iminodiclorurile acidului carbonic în acetonă anhidră nu depinde de concentrația aminei. Această etapă devine foarte rapidă în acetonă apoasă, viteza ei crescând considerabil cu polaritatea solventului. Cu cea mai mare probabilitate, această etapă constă dintr-un proces de ionizare monomoleculară a clorformamidinei formate intermediar :



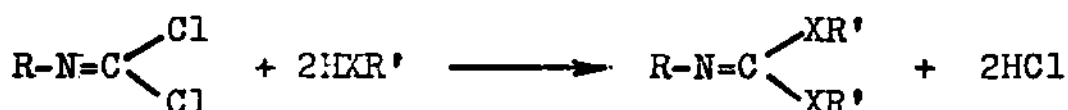
De fapt în cazul hidrolizei N-fenil N'-fenil N'-metil clorformamidinei în dioxan-apă (9:1, v/v) la 25°C a fost demonstrat mecanismul monomolecular /101/.

Sensibilitatea foarte mare la creșterea polarității mediului înregistrată la ionizarea clorformamidinelor de mai sus, este cunoscută pentru procese de ionizare monomoleculară /102/. Astfel

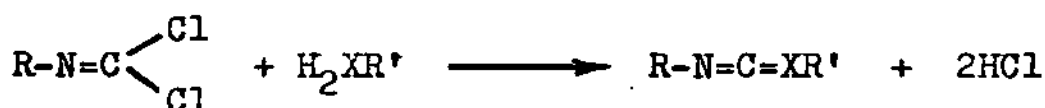
de exemplu în cazul solvolizei N,N-dialchil carbamoil clorurilor, care urmează un mecanism monomolecular /59/, viteza de reacție crește cu cca. 400 de ori la o creștere a polarității solventului de la  $E_T=42.5$  (acetonă anhidră) la  $E_T = 52.5$  (20% apă în acetonă).

3.2. CONTRIBUTII ORIGINALE LA STUDIUL REACTIILOR DE  $\alpha$ -ELIMINARE LA N-ARILIMINODICLORURILE ACIDULUI CARBONIC. REACTIA DE HIDROLIZA IN PREZENTA AMINELOR TERTIARE /108/.

După cum s-a arătat (vezi cap. 2.3.1. și 2.3.3.1.), iminodiclorurile acidului carbonic dau naștere la reacții de substituție nucleofilă după schemele cunoscute pentru derivații halogenați ai acidului carbonic, cum ar fi fosgenul sau tiofosgenul :



sau,



Spre deosebire de fosgen sau tiofosgen, iminodiclorurile acidului carbonic pot însă da naștere și la reacții de  $\alpha$ -eliminări cu formare de izonitrili :



Această reacție decurge spontan în cazul derivațiilor iodurați /103/, dar numai în prezența trialchil fosfinelor la temperatura ridicată în cazul diclorurilor /104/. Fără succes au fost încercările de  $\alpha$ -eliminări ale clorului din N-acil respectiv N-sulfuril-iminodicloruri ale acidului carbonic /105/.



Despre reacția N-ariliminodiclorurilor acidului carbonic cu apa sau cu aminele terțiare se știe foarte puțin. Astfel, încă de mult s-a găsit că N-feniliminodiclorura acidului carbonic formează la încălzire peste  $100^{\circ}\text{C}$  sub presiune cu apa, difenilurea,  $\text{CO}_2$  și clorhidrat de anilină /6/. Hidroliza în prezența catalitică a acidului sulfuric sau a hidroxizilor alcalini a fost utilizată pentru transformarea ariliminodiclorurilor acidului carbonic în aminele corespunzătoare /28/.

Cu aminele terțiare, iminodiclorurile acidului carbonic se pare că formează aducți 1:1 puțin cunoscuți /28/. Aminele terțiare pot cataliza unele reacții de substituție nucleofilă ale iminodiclorurilor acidului carbonic /73, 106, 107/.

Cinetica și mecanismul hidrolizei N-ariliminodiclorurilor în prezența aminelor terțiare, însă nu au fost studiate pînă-n prezent.

### 3.2.1. Prođușii de reacție.

Incercările conductometrice preliminare de hidroliză al N-feniliminodiclorurii acidului carbonic în acetonă apoasă, au demonstrat că reacția nu are loc decît în prezența unei amine terțiare, întrucît numai în aceste condiții conductibilitatea soluției crește lent în timp.

Avînd în vedere că produșii de hidroliză în prezența aminelor terțiare au prezentat întotdeauna un miros extrem de intens și caracteristic de fenilizonitril, a fost necesară deci de la început precizarea naturii produșilor de reacție.

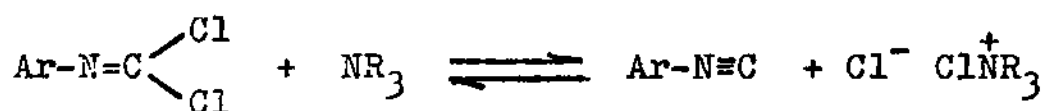
Urmărînd modificarea spectrului IR al amestecului N-feniliminodiclorurii acidului carbonic cu trietilamină în dioxan apos (80:20, v/v), am constatat apariția relativ lentă a unei benzi la  $2130\text{ cm}^{-1}$  caracteristică izonitrililor /109, 110/.

Dacă se lucrează cu soluții relativ concentrate în N-feniliminodiclorura acidului carbonic, intensitatea benzii izonitrilice de la  $2130\text{ cm}^{-1}$  rămîne după un timp constantă, menținîndu-se în mod evident și o cantitate foarte importantă de iminodiclorura nereacționată, ușor de recunoscut prin benzile caracteristice de

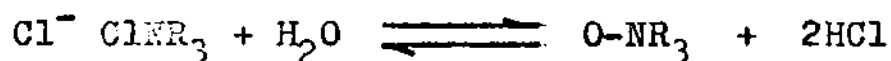
vibrație de valență C=N (1660 cm<sup>-1</sup>) și cele asimetrice și simetrice de valență C-Cl (885 și 910 cm<sup>-1</sup>) /5/.

Din amestecul de reacție s-a izolat prin distilare fenilizonitrilul, iar din produsele greu volatile au fost separați clorhidratul trietilaminei și N-feniliminodiclorura nereacționată.

Având în vedere transformarea parțială a N-feniliminodiclorurii acidului carbonic, putem afirma, că în condițiile de concentrații relativ mari, proprii determinărilor spectroscopice, are loc stabilirea unei echilibrului cu formarea izonitrilului și a sării corespunzătoare de N-clor trialchilamoniu :



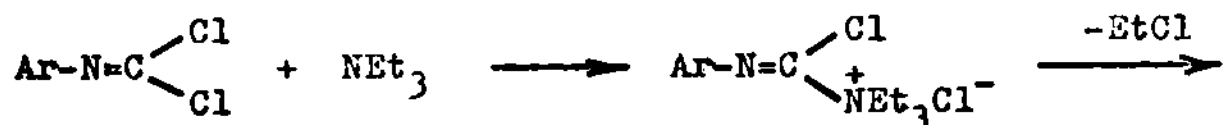
Sărurile de N-clor trialchilamoniu în prezența apei trec în N-oxizii corespunzători, probabil tot printr-o reacție de echilibru :

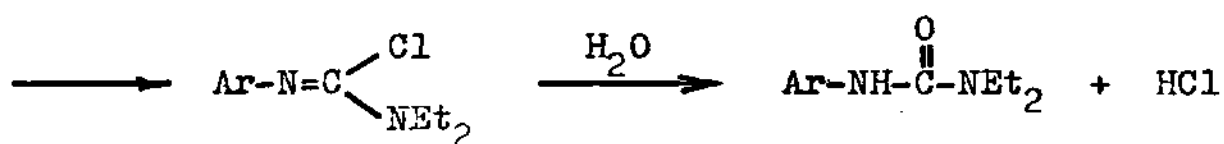


Este de notat , că deși nu s-a reușit izolarea N-oxidului de trietilamină, acesta a putut fi pus în evidență prin apariția în cursul reacției a benzii foarte caracteristice a vibrației de valență N-O de la 950 cm<sup>-1</sup> /111/ precum și prin reacția de oxidare tipică cu soluție Fehling la cald.

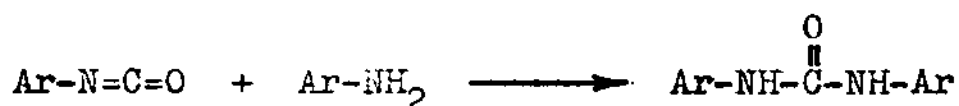
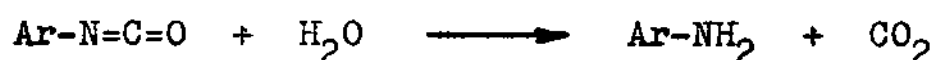
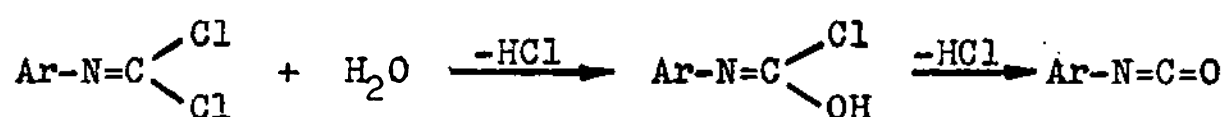
În condițiile determinărilor conductometrice, respectiv în prezența unui mare exces de amină terțiară și apă față de iminodiclorura, echilibrele de mai sus sînt deplasate complet spre producția de reacție. După terminarea reacției întreaga cantitate de clor apare sub formă ionică, după cum a fost demonstrat prin dozarea ionilor de clor cu ajutorul unui electrod selectiv de clor.

Cu toate eforturile întreprinse nu a fost posibilă decelarea prin spectroscopic IR și cu atît mai puțin izolarea, N-fenil N,N'-diethyl ureei, care ar trebui să se formeze printr-o reacție de tip von Braun considerată ca fiind posibilă în absența apei /112/ :





Clorhidratul de anilină sau difenilurea care ar rezulta prin simpla hidroliză, prin atac nucleofil la atomul de carbon al N-feniliminodiclorurii acidului carbonic, nu au putut fi de asemenea indentificate sau separate :



Putem conchide deci, că în cursul reacției se formează exclusiv izonitrilul corespunzător, printr-o reacție de  $\alpha$ -eliminare a atomilor de clor sub acțiunea aminei terțiare, iar clorura de cloramoniu formată se transformă sub acțiunea apei în N-oxidul corespunzător. În soluții relativ concentrate, între iminodiclorură și N-oxidul se stabilește un echilibru, care este complet deplasat spre produșii de reacție în soluțiile diluate.

### 3.2.2. Cinetica de reacție. Constantele de viteză de ordin pseudounu și de ordin doi.

Măsurătorile conductometrice preliminare au demonstrat că conductibilitatea unei soluții de N-feniliminodiclorura acidului carbonic în acetonă apoasă (60:40, v/v) crește lent în timp doar în prezența unei amine terțiare. Astfel s-a urmărit conductometric cinetica hidrolizei N-ariliminodiclorurilor acidului carbonic în prezența unui mare exces de amină terțiară în soluție de acetonă

apoasă. Constantele de viteză de ordin pseudouunu au fost determinate prin măsurarea variației conductibilității în timp a soluțiilor de N-ariliminodiclorura acidului carbonic în prezența unui mare exces de amină terțiară în acetonă apoasă de diferite concentrații.

Constantele de viteză de ordin pseudouunu ( $k_1$ ) determinate în cazul N-feniliminodiclorurii acidului carbonic în acetonă apoasă (60:40, v/v) la 45°C, la concentrații diferite de piridină, sînt proporționale cu aceasta (fig. 3.19.)

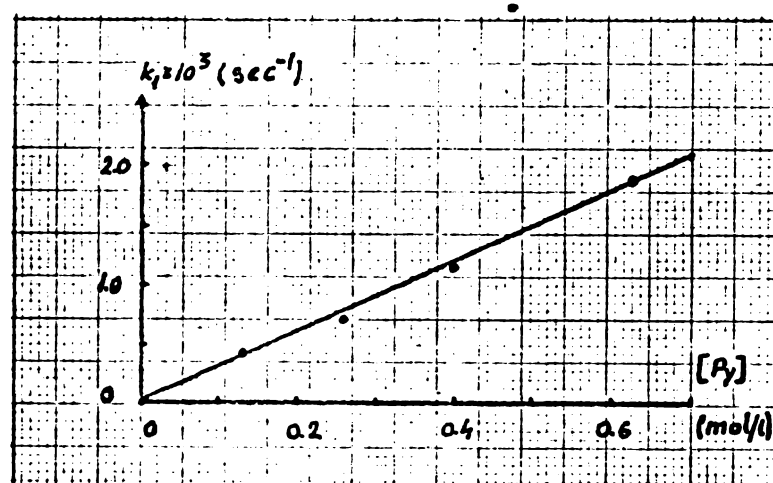


fig. 3.19.

Reprezentarea constantelor de viteză de ordin pseudouunu ( $k_1$ ), în funcție de concentrația piridinei, în cazul hidrolizei N-feniliminodiclorurii acidului carbonic în acetonă apoasă la 45°C.

Această proporționalitate permite definirea unor constante de viteză de ordin doi ( $k_2$ ) față de amina terțiară :

$$k_2 = \frac{k_1}{[NR_3]}$$

Pentru demonstrarea formării ionilor de clor în procesul urmărit conductometric, s-a studiat cinetica de reacție potențiomtric, prin folosirea unui electrod selectiv de clor.

Pentru a putea studia potențiomtric procesul, reducînd la mi-

nim erorile experimentale, s-a ales reacția N-m.nitrofeniliminodichlorurii acidului carbonic în acetonă apoasă (60:40, v/v) la 35°C în prezență de piridină. Pentru acest caz s-a obținut :

	Potențiomtric	Conductometric
$k_1$ (sec <sup>-1</sup> )	$53.04 \times 10^{-4}$	$45.60 \times 10^{-4}$
$k_2$ (1/mol.sec.)	$4.08 \times 10^{-2}$	$3.51 \times 10^{-2}$

După cum se observă constantele determinate potențiomtric sînt în bună concordanță cu acele conductometrice, ele practic fiind egale în limitele erorilor experimentale.

Cantitatea de clor după terminarea reacției ( $2.44 \times 10^{-3}$  mol/l) corespunde cu cea calculată pentru formarea simultană a doi ioni de clor dintr-o moleculă de iminodichlorură. (Concentrația inițială al iminodichlorurii fiind de  $1.16 \times 10^{-3}$  mol/l)

Putem conchide că s-a urmărit conductometric formarea simultană a doi ioni de clor prin transformarea unei molecule de N-ariliminodichlorură.

### 3.2.3. Influența bazicității aminei.

Pentru determinarea influenței bazicității aminelor terțiare asupra cineticii procesului s-a urmărit reacția N-feniliminodichlorurii acidului carbonic în acetonă apoasă (60:40, v/v) la 45°C în prezența a unei serii de amine terțiare. Rezultatele sînt cuprinse în tabelul 3.21.

Reprezentarea grafică de tip Brönsted a logaritmului constantei de viteză de ordin doi ( $k_2$ ) în funcție de pKa ale aminelor, indică existența unei corelări liniare pentru cazul aminelor terțiare cu o împiedicare sterică minimă (fig. 3.20.) :

$$\log k_2 = 0.60 \text{ pKa} - 5.60$$
$$(r=0.996)$$

Tabelul 3.21.

Constantele de viteză de ordin pseudouunu ( $k_1$ ) și de ordin doi ( $k_2$ ) pentru reacția N-feniliminodiclorurii acidului carbonic, în acetonă apă (60:40, v/v) la 45°C, în prezența diverselor amine terțiare.

=====					
Amina terțiară					
Natura	pKa	conc.	$k_1 \times 10^4$	$k_2 \times 10^4$	$\log k^c/k_2$
	/77/	mol/l	sec <sup>-1</sup>	l/mol.sec	
-----					
1.piridină	5.18	0.130	4.08	31.4	
		0.258	6.97	27.0	
		0.396	11.51	29.0	
		0.626	18.61	29.7	
2.izochinolină	5.38	0.130	6.40	49.2	
3.β-picolina	5.52	0.130	7.70	59.2	
4.γ-picolina	6.08	0.110	9.94	90.4	
5.2,2,2,diaza biciclo oc- tan	8.19	0.130	564	2169	
6.α-picolina	5.94	0.130	1.15	8.84	1.02
7.1,2-dimorfo- lino etan	6.65	0.130	1.65	6.34	1.59
8.N-etilmorfo- lina	7.38	0.130	13.42	103.2	0.82
9.1,2-dimetil amino etan	8.97	0.130	23.5	90.7	1.83
10.dimetileta- nol amin	9.31	0.130	11.95	91.9	2.03
11.dimetil etil amin	10.16	0.130	91.0	700	1.66
12.N-etil pi- peridin	10.45	0.130	14.24	109.6	2.63
13.trietil amin	10.67	0.128	9.40	73.5	2.94
=====					

Pentru celelalte cazuri apar evident constante de viteză mult mai mici, datorită unor efecte sterice. Abaterea dintre constanta de viteză calculabilă ( $k^c$ ) cu ecuația de mai sus și cea obținută ( $k_2$ ), exprimată prin  $\log k^c/k_2$ , este cu atît mai mare cu cît amina este mai încărcată steric. (Tabelul 3.21.)

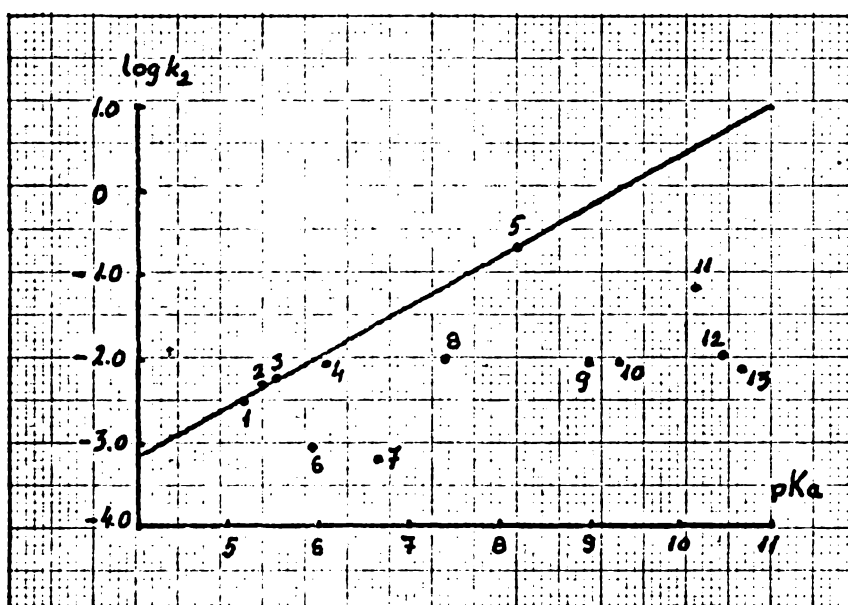


fig. 3.20.

Reprezentarea logaritmului constantelor de viteză de ordin doi ( $k_2$ ) în funcție de pKa ale aminelor. Numeroarea aminelor este cea din tabelul 3.21.

A fost urmărită deasemenea și influența bazicității aminelor terțiare în cazul reacției N-p.nitrofenil- respectiv N-p.metoxifenil-iminodiclorurii acidului carbonic. Deși în ambele cazuri se dispune de mai puține date experimentale (tabelul 3.22.) rezultatele obținute sînt complet similare cu cele de mai sus.

Reprezentarea grafică de tip Brønsted indică o dependență liniară în cazul aminelor terțiare cu o împiedicare sterică minimă pentru celelalte constantele de viteză fiind considerabil mai mici (fig. 3.21. și fig. 3.22.)

- în cazul N-p.nitrofeniliminodiclorurii acidului carbonic :

$$\log k_2 = 0.71 \text{ pKa} - 4.49 \quad (r=0.999)$$

- în cazul N-p.metoxifeniliminodiclorurii acidului carbonic :

$$\log k_2 = 0.49 \text{ pKa} - 4.78 \quad (r=0.992)$$

Tabelul 3.22.

Constantele de viteză de ordin doi ( $k_2$ ) pentru reacția N-p.metoxifenil- și N-p.nitrofenil-iminodiclorurii acidului carbonic în acetonă apoasă (60:40, v/v) la 45°C, în prezența a diferitelor amine terțiare.

Substituent	Amina terțiară		$k_2 \times 10^4$ l/mol.sec.	$\log \frac{k^c}{k_2}$
	natura	pKa /77/		
p.CH <sub>3</sub> O-	piridină	5.18	65.4	
	$\gamma$ - picolină	6.08	117.8	
	2,2,2, diaza biciclo octan	8.19	1729	
	$\alpha$ - picolina	5.94	25.4	0.71
	N-etil morfolină	7.67	43.9	1.31
	triethylamină	10.67	77.6	2.52
p.NO <sub>2</sub> -	piridină	5.18	1671	
	$\gamma$ - picolină	6.08	5948	
	2,2,2, diaza-biciclo octan	8.19	219300	
	$\alpha$ - picolină	5.94	18.9	2.45
	N-etil morfolină	7.67	506	2.25
	triethylamină	10.67	2342	3.71

Valorile coeficienților din ecuația lui Brønsted, corespund cu acele indicate pentru cataliză nucleofilă /78-80/.



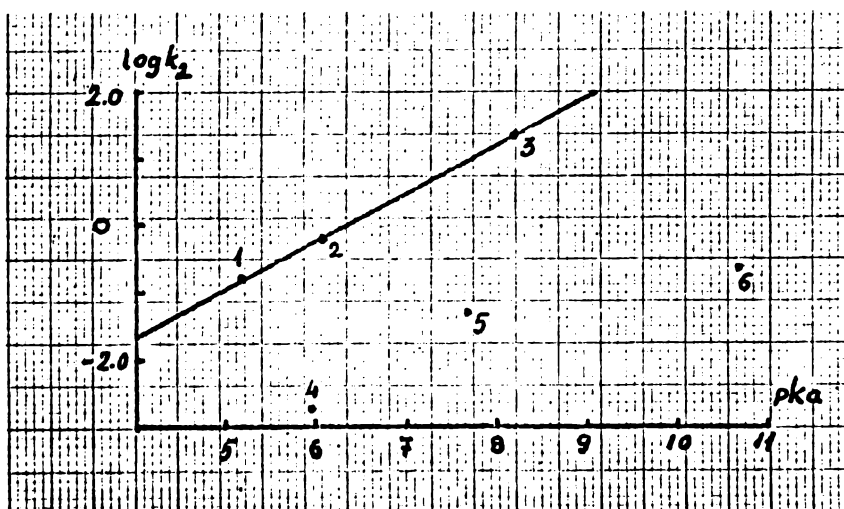


fig. 3.21.

Reprezentarea Brønsted, pentru reacția N-p.nitrofeniliminodichlorurii acidului carbonic cu apă.

1-piridină; 2-  $\gamma$ -picolină; 3-2,2,2, diaza-biciclo octan;  
4-  $\alpha$ -picolină; 5-N-etil morfolină; 6-trietilamină.

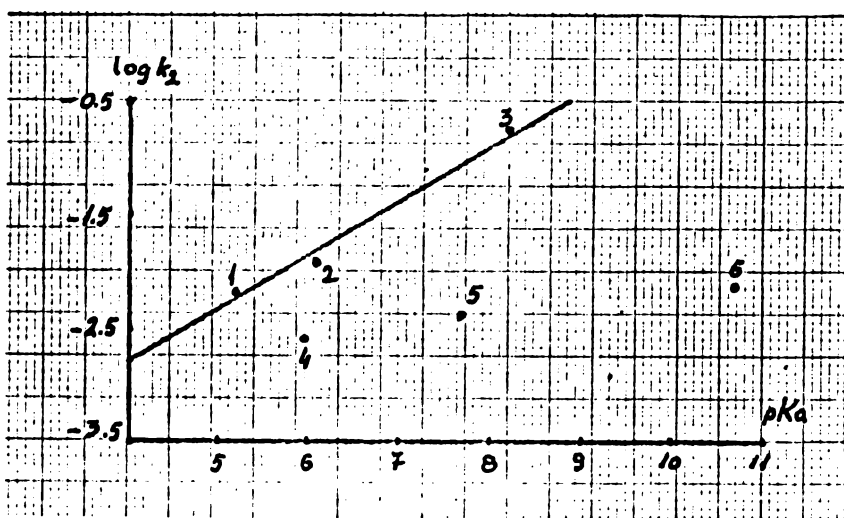


fig. 3.22.

Reprezentarea Brønsted, pentru reacția N-p.metoxifeniliminodichlorura acidului carbonic cu apă.

1-piridină; 2-  $\gamma$ -picolină; 3-2,2,2, diaza-biciclo octan;  
4-  $\alpha$ -picolină; 5-N-etil morfolină; 6-trietilamină.

Deși interpretarea coeficientului din ecuația lui Brönsted este destul de dificilă, totuși s-a demonstrat în unele cazuri că apar diferențe nete în cazul în care se schimbă mecanismul de reacție /62/. Astfel coeficientul Brönsted de cca. 1,5 ori mai mare în cazul N-p.nitrofeniliminodiclorurii față de N-p.metoxifeniliminodiclorura acidului carbonic, poate să fie datorată schimbării de mecanism. Valoarea coeficientului obținut în cazul N-feniliminodiclorurii acidului carbonic este intermediară.

Putem remarca deasemenea, că influențele sterice exprimate prin  $\log k^c/k_2$  sînt net diferențiate între N-p.nitrofenil- și N-p.metoxifenil-iminodiclorura acidului carbonic, ele fiind mult mai mari în primul caz. (tabelul 3.22.)

Efectele sterice precum și influența bazicității aminelor terțiare, indică în mod cert participarea directă a acestora în reacție.

#### 3.2.4. Efectele substituenților din nucleul aromatic. Corelare Hammett.

Pentru precizarea influențelor electronice a substituenților din nucleul aromatic, s-a studiat reacția N-feniliminodiclorurilor acidului carbonic substituiți, cu apă, în prezență de piridină. Rezultatele sînt cuprinse în tabelul 3.23. După cum se observă atît substituenții atrăgători de electroni, cît și substituenții donori de electroni favorizează reacția.

Corelarea de tip Hammett, a logaritmului constantelor de viteză cu constantele  $\sigma$  este satisfăcătoare pentru cazul substituenților donori de electroni (figura 3.23.) :

$$\log k_2 = -1.17 \sigma - 2.51 \quad (r=0.993)$$

În cazul substituenților atrăgători de electroni, se obține o corelare corespunzătoare a logaritmului constantelor de viteză ( $k_2$ ) cu constantele  $\sigma^-$  (figura 3.23.) :

$$\log k_2 = 1.35 \sigma^- - 2.34 \quad (r=0.972)$$

Această dependență a vitezei de reacție de natura substituenților, sugerează deasemenea o schimbare în mecanismul de reacție

de la substituenți donori de electroni la acei atrăgători de electroni.

Tabelul 3.23.

Constantele de viteză de ordin pseudouunu ( $k_1$ ) și de ordin doi ( $k_2$ ), pentru reacția N-feniliminodiclorurilor acidului carbonic divers substituiți, cu apă, în amestec de acetonă apă (60:40, v/v), la 45°C, în prezență de piridină. Concentrația de piridină : 0.130 mol/l.

Substituent	$\sigma$ /74/	$\sigma^-$	$k_1 \times 10^4$ sec <sup>-1</sup>	$k_2 \times 10^4$ l/mol.sec.
p.CH <sub>3</sub> O-	-0.268		8.50	65.4
p.CH <sub>3</sub> -	-0.170		6.06	46.6
H-	0		4.08	31.4
p.Cl-	0.227		13.43	103.3
p.CH <sub>3</sub> OCO-	0.45	0.636	50.04	385
m.NO <sub>2</sub> -	0.71		89.7	690
p.NO <sub>2</sub> -	0.778	1.270	217.3	1671

Obținerea unei corelări satisfăcătoare cu  $\sigma^-$  în cazul substituenților atrăgători de electroni, indică că acești substituenți exercită o influență mult mai însemnată decât cea care reiese din valoarea constantelor  $\sigma$  determinate din ionizarea acizilor benzoici substituiți. Putem conchide că în acest caz apare o sarcină negativă importantă în starea de tranziție, la centrul de reacție, care este în măsură importantă stabilizată de substituenții atrăgători de electroni.

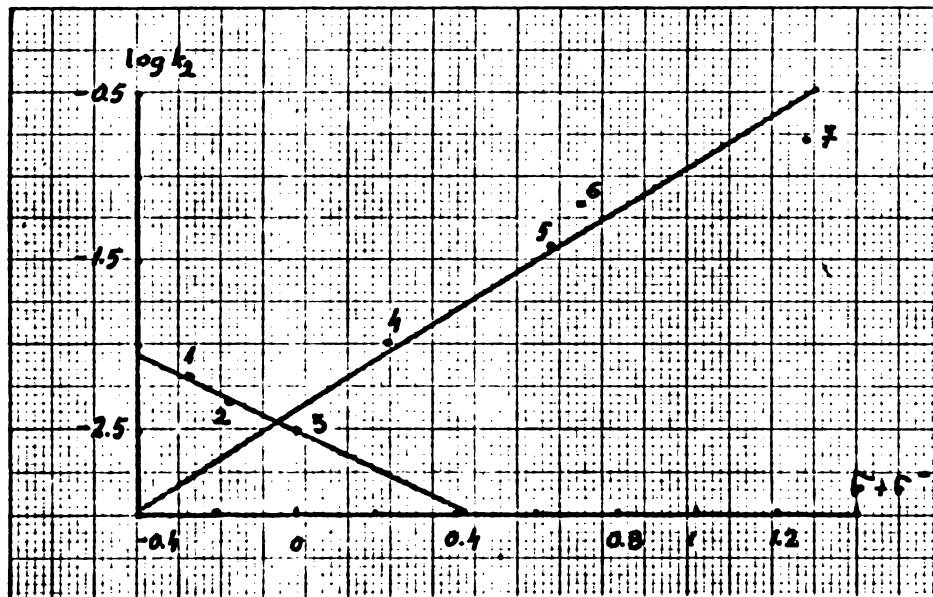


fig. 3.23.

Reprezentarea de tip Hammett în cazul reacției N-feniliminodiclorurilor acidului carbonic divers substituiți cu apă, în prezența piridinei, la 45°C.

1- p.CH<sub>3</sub>O-; 2- p.CH<sub>3</sub>-; 3- H-; 4- p.Cl-; 5- p.CH<sub>3</sub>OCO-;  
6- m.NO<sub>2</sub>-; 7- p.NO<sub>2</sub>-.

### 3.2.5. Entalpia și entropia de activare.

Au fost determinate parametrii aparenti de activare pentru reacția N-feniliminodiclorurii acidului carbonic divers substituiți în acetonă apoasă în prezență de piridină, trietilamină și  $\beta$ -picolină. Rezultatele sînt cuprinse în tabelul 3.24.

Putem constata că în cazul substituenților respingători de electroni atît entropia cît și entalpia de activare sînt mai mari decît în celelalte cazuri. Aceste diferențe relativ importante -aproximativ 15 cal/mol.<sup>0</sup>K respectiv 6 Kcal/mol - sînt o nouă dovadă pentru existența unor mecanisme diferite.

Entropiile de activare, deși au valori relativ scăzute (-15... -40 cal/mol.<sup>0</sup>K) nu pot fi considerate ca un argument pentru un ca-

racter bimolecular al reacției. După cum am putut observa în numeroase lucrări, în amestecuri de acetonă apă, sau acetonă alcooli, entropia de activare a unor procese demonstrate a fi monomoleculare, poate fi cuprinsă între limite foarte largi. Astfel de exemplu în cazul solvolizei N,N-dialchil carbamoilclorurilor valorile pot fi cuprinse între -40 și +15 cal/mol.<sup>o</sup>K /59/.

Unele procese bimoleculare, cum ar fi solvoliza arilclorformiaților și aril tioclorformiaților în aceiași solvenți, prezintă entropii de activare cuprinse între -50 și -10 cal/mol.<sup>o</sup>K /63,64, 65,68/.

Se pare că în acest caz, în amestecuri de solvenți dipolari aprotici-protici, solvatarea ia aspecte deosebit de complicate, care se traduc prin entropii de activare, ce nu pot fi simplu corelate cu mecanismul de reacție.

Tabelul 3.24.

Constantele de viteză de ordin doi ( $k_2$ ) pentru reacția N-ariliminodichlorurilor acidului carbonic cu apa, în amestec acetonă apă (60:40, v/v) la diverse temperaturi, în prezența aminelor terțiare. (concentrația 0.130 mol/l.)

Substituent	Amina terțiară	temp. °C	$k_2 \times 10^4$ l/mol.sec	$\Delta H^*$ Kcal/mol	$\Delta S^*$ cal/mol. °K.	
H-	piridină	19.8	6.18	12.5	-34.4	
		25.2	9.10			
		36.1	21.6			
		45.0	31.4			
	γ-picolină	21.0	21.4	9.4	-40.8	
		35.0	51.4			
		45.0	90.4			
	triethylamină	25.0	20.2	12.3	-33.6	
		35.0	41.9			
		45.0	73.5			
	p.CH <sub>3</sub> O	piridină	25.0	9.7	17.9	-16.3
			35.0	24.5		
45.0			65.4			

tabelul 3.24. - continuare

	trietilamină	25.o	16.3		
		35.o	36.7	14.9	-25.4
		45.o	77.6		
p.CH <sub>3</sub> -	piridină	25.o	7.57		
		35.o	16.5	17.4	-18.8
		45.o	46.6		
p.Cl-	piridină	25.o	31.o		
		35.o	62.7	13.2	-29.6
		45.o	103.3		
m.NO <sub>2</sub> -	piridină	25.o	224.6		
		35.o	350.7	10.1	-36.1
		45.o	690		
p.NO <sub>2</sub> -	piridină	25.o	642		
		35.o	1014	9.o	-38.o
		45.o	1671		
	trietilamină	25.o	747		
		35.o	1345	11.1	-30.5
		45.o	2342		

### 3.2.6. Influența polarității solventului.

Efectul polarității solventului a fost studiat măsurînd constantele de viteză de ordin psudounu în diverse amestecuri de acetonă apă. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 3.25. După cum se vede, în toate cazurile, constantele de viteză cresc cu creșterea concentrației apei în acetonă, adică cu creșterea polarității solventului.

Corelarea logaritmului constantelor de viteză de ordin doi cu constantele  $E_T$  (fig.3.24.) arată o dependență liniară. Astfel s-a obținut pentru cazul N-feniliminodiclorurii acidului carbonic :

- cu piridină

$$\log k_2 = 0.29 E_T - 18.02 \quad (r=0.998)$$

- cu N-etil morfolină :

$$\log k_2 = 0.32 E_T - 20.25 \quad (r=0.999)$$

iar pentru cazul N-p.metoxifeniliminodiclorura acidului carbonic cu piridină :

$$\log k_2 = 0.44 E_T - 26.06 \quad (r=0.996)$$

Tabelul 3.25.

Constantele de viteză de ordin doi ( $k_2$ ), pentru reacția N-fenil- respectiv N-p.metoxifenil- iminodiclorurii acidului carbonic, în acetonă apoasă de diverse concentrații, în prezența aminelor terțiare, la 45°C.

Substituent	Amina terțiară	Concentrația apă mol/l	$E_T$	$k_2 \times 10^4$ l/mol.sec.
H-	piridină	22.77	54.5	31.4
		34.15	56.6	145.5
		39.65	58.1	391
		44.99	59.8	1008
	N-etil morfolină	22.77	54.5	14.1
		34.15	56.6	69.8
		44.99	59.8	703
	p.CH <sub>3</sub> O-	piridină	17.04	53.3
22.77			54.5	65.4
28.49			55.4	221.9
34.15			56.6	593

Se poate observa că în cazul N-feniliminodiclorurii acidului carbonic panta drepte înregistrează valori foarte apropiate pentru diferite amine terțiare, valori mai mici decât în cazul derivaților săi cu substituenți donori de electroni în nucleul aromatic. Aceasta reprezintă o nouă dovadă pentru existența a mecanismelor diferite de reacție în cazul substituenților donori de electroni față de acei atrăgători de electroni.

Faptul că în cazul derivațiilor cu substituenții donori de electroni în nucleul aromatic apare o valoare mult mai mare a pantei drepte în corelarea cu  $E_T$ , sugerează că în acest caz starea de tranziție este mai polară.

Mulți autori indică corelarea dintre  $\log k_2$  și  $\log [H_2O]$ , ca

un criteriu de mecanism /61, 114, 115/. Dacă se scrie expresia vitezei de reacție ca :

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x) = k' [H_2O]^n(a-x)$$

Se obține prin logaritmare :

$$\log k_2 = \log k' + n \log [H_2O]$$

unde :  $k_2$  este constanta de viteză determinată experimental,  $k'$  este o constantă de viteză independentă de solvent, iar  $n$  este ordinul aparent al vitezei de reacție în raport cu apa. Semnificația valorii  $n$  a fost mult discutată. Astfel s-a presupus că el reprezintă efectiv diferența dintre numărul de molecule de apă ce intervin în starea de tranziție și starea inițială /115/.

Reprezentând  $\log k_2$  în funcție de  $\log [H_2O]$ , pentru cele trei cazuri (fig. 3.25.) se obține :

- N-feniliminodiclorura acidului carbonic și piridină :

$$\log k_2 = 4.9 \log [H_2O] - 9.27 \quad (r=0.985)$$

- N-feniliminodiclorura acidului carbonic și N-etil morfolină :

$$\log k_2 = 5.6 \log [H_2O] - 10.53 \quad (r=0.977)$$

- N-p.metoxifeniliminodiclorura acidului carbonic și piridină :

$$\log k_2 = 4.7 \log [H_2O] - 8.48 \quad (r=0.995)$$

În ipoteza că, valoarea pantei  $n$  reprezintă sau este proporțională cu numărul de molecule de apă, ce intervin în starea de tranziție, reiese că starea de tranziție prezintă o polaritate importantă.

Chiar dacă semnificația fizică a valorii lui  $n$  nu este precizată, ea poate constitui totuși un criteriu util pentru definirea mecanismului, prin comparare cu date din literatură.



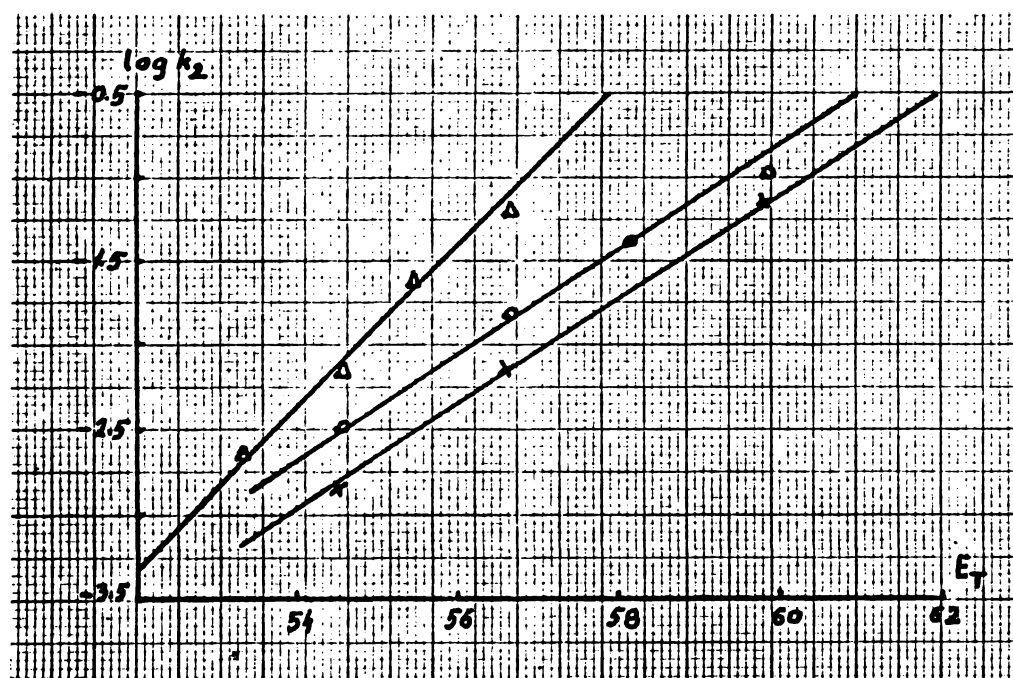


fig. 3.24.

dependența constantelor de viteză de polaritatea solven-  
tului.

- - pentru reacția N-feniliminodiclorura acidului car-  
bonic în prezență de piridină.
- × - pentru reacția N-feniliminodiclorura acidului car-  
bonic în prezență de N-etil morfolină.
- Δ - pentru reacția N-p.metoxifeniliminodiclorura aci-  
dului carbonic în prezență de piridină.

S-a constatat astfel că, pentru hidroliza halogenurilor de al-  
chil în acetonă apă, valoarea lui "n" este cuprinsă între 6-7 pen-  
tru un mecanism  $SN_1$  și între 2-3 pentru un mecanism  $SN_2$  /114, 115,  
116/. În cazul hidrolizei clorurilor acide există numeroase date  
asupra valorii lui n. În tabelul 3.26. sînt prezentate cîteva din-  
tre aceste date, ca și mecanismul probabil al reacțiilor respecti-  
ve. Deși valorile "n" nu reprezintă o delimitare atît de netă în-  
tre reacțiile ce decurg printr-un mecanism monomolecular și cele  
printr-un mecanism bimolecular, ca în cazul reacțiilor halogenuri-  
lor de alchil, totuși se observă că și la hidroliza clorurilor a-  
cide în cazul unui mecanism monomolecular "n" are valori mai mari  
decît în cazul unui mecanism bimolecular.

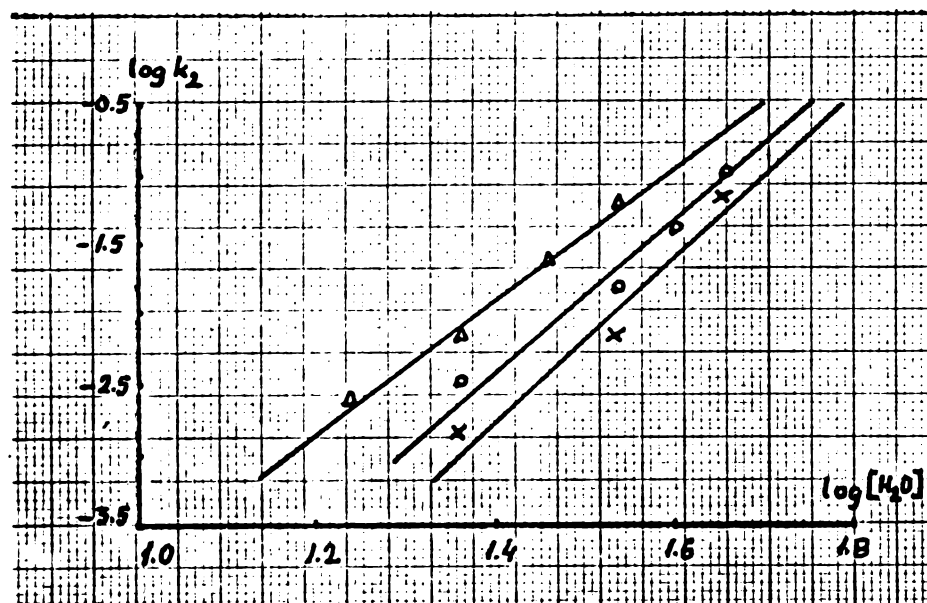


fig. 3.25.

Dependența constantelor de viteză de concentrația apei.

- - pentru reacția N-feniliminodiclorura acidului carbonic în prezență de piridină.
- × - pentru reacția N-feniliminodiclorura acidului carbonic în prezență de N-etil morfolină.
- △ - pentru reacția N-p.metoxifeniliminodiclorura acidului carbonic în prezență de piridină.

Valorile obținute în cazul N-ariliminodiclorurilor acidului carbonic (în jur de 5) se află la limita pentru procesele de tip AE bimoleculare și monomoleculare.

Cum nu avem alte argumente pentru un mecanism monomolecular trebuie să admitem că mecanismul de reacție este totuși bimolecular, dar în etapa lentă se diferențiază destul de marcant față de reacțiile de adiție-eliminare (AE2) obișnuite la derivații funcționali ai acizilor. În cazul reacțiilor N-ariliminodiclorurilor acidului carbonic starea de tranziție pare mai solvatată decât pentru un mecanism AE2 obișnuit.

Deși din corelarea  $\log k_2$  în funcție de constantele  $E_T$  apare o diferențiere între panta dreptei pentru substituenții donori de electroni față de derivatul nesubstituit, această diferențiere nu se mai poate observa și în cazul corelării cu  $\log [H_2O]$ .

Este plauzibil să presupunem că nu se înregistrează o schimba-

re în esența mecanismului de reacție și deasemenea nu apar diferențe esențiale din punct de vedere al solvatării între cele două cazuri.

Tabelul 3.26.

Valorile "n" determinate pentru hidroliza unor cloruri de acil în diverse amestecuri de solvenți organici-apă.

RCOCl	Condiții	n	mecanism.	Lit.
CH <sub>3</sub> COCl	dioxan-apă: 0.5-2.8 M H <sub>2</sub> O	1.92	AE2	117
CH <sub>3</sub> COCl	dioxan-apă: 0.5-2.2 M H <sub>2</sub> O	1.90	AE2	118
CH <sub>3</sub> COCl	dioxan-apă: 19.6-75.6% H <sub>2</sub> O	5	SN1	119
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCl	dioxan-apă: 0-30% H <sub>2</sub> O	2.5	AE2	120
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCOCl	THF-apă: 25-70% H <sub>2</sub> O	2.3-2.4	AE2	120
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCOCl	dioxan-apă: 30-100% H <sub>2</sub> O	2.3-2.4	AE2	120
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCOCl	dioxan-apă: 0-30% H <sub>2</sub> O	1.65	AE2	120
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCOCl	acetonă-apă: 20-100% H <sub>2</sub> O	2.3-2.4	AE2	61
o-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COCl) <sub>2</sub>	dioxan-apă	1-2	AE2	121-123
p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COCl) <sub>2</sub>	dioxan-apă	1-2	AE2	121-123
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCl	acetonă-apă: 40-50% H <sub>2</sub> O	4	AE2	124
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCl	acetonă-apă: 50-100% H <sub>2</sub> O	7	SN1	124

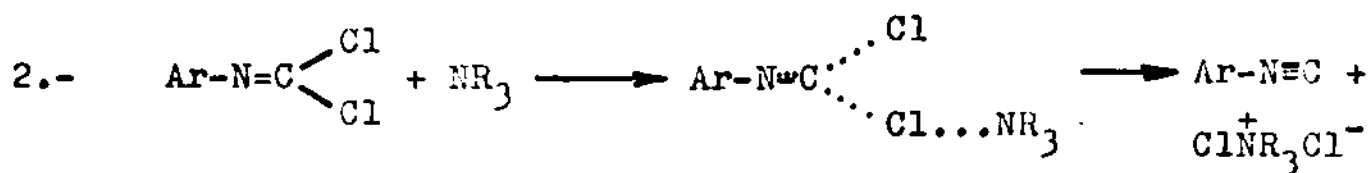
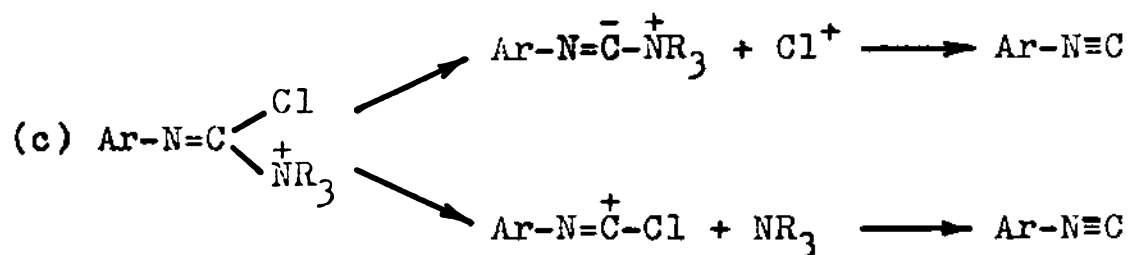
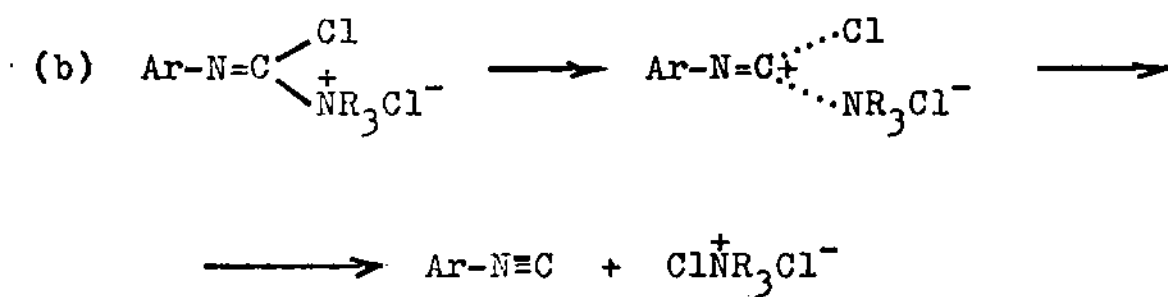
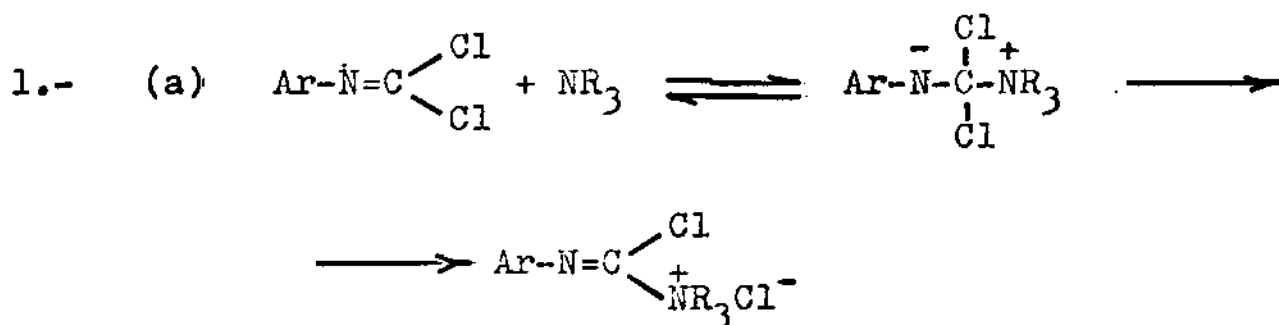
### 3.2.7. Concluzii privind mecanismul de reacție.

Datele experimentale obținute, sugerează în mod evident că reacția reprezintă o  $\alpha$ -eliminare a atomilor de clor, în starea de tranziție sau într-un preechilibru rapid fiind implicată în mod categoric și o moleculă de amină terțiară, care efectuează un atac nucleofil. Rolul de agent nucleofil al aminei terțiare este atestat de importanța bazicității asupra vitezei de reacție, iar

implicarea acesteia directă în reacție este evidențiată de efectele sterice foarte importante care apar prin modificarea structurii aminei. Intervenția aminei în starea de tranziție, elimină mecanismele presupunând o ionizare monomoleculară :



Atacul nucleofil al aminei terțiare poate avea loc principal la atomul de carbon, sau la unul din atomii de clor, folosind orbitalii d vacanți ai acestui atom. Cele două mecanisme posibile ar fi :



Creșterea vitezei de reacție atât prin efecte atrăgătoare cât și prin efecte donoare de electroni ale substituenților din sistemul aromatic poate fi explicată prin modificarea vitezei relative a eliminării grupărilor nucleofile și electrofile din starea de tranziție prevăzută pentru reacțiile (1b) și (2) sau o schimbare a etapei lente conform reacției (1c).

Substituenții atrăgători de electroni ar trebui să favorizeze eliminarea clorului fără perechea de electroni de legătură iar cei donori de electroni în mod invers, eliminarea aminei terțiare (1b și 1c) respectiv a anionului de clor (2).

Dacă reacția (1a) ar fi etapa lentă a procesului, schimbarea de mecanism ce ar putea surveni ar fi schimbarea etapei lente - atacul nucleofil sau eliminarea anionului de clor.

În cazul substituenților donori de electroni etapa lentă ar trebui să fie eliminarea de  $\text{Cl}^-$  iar în cazul celor atrăgători de electroni atacul nucleofil, pentru ca să poate fi înțeleasă variația constantelor de viteză cu aceste efecte electronice ale substituenților. Este însă imposibil ca atacul nucleofil sau eliminarea de  $\text{Cl}^-$  să devină etapă mai lentă tocmai în cazul substituenților care o favorizează. Aceasta ne determină să eliminăm reacția (1a) ca etapă lentă a întregului proces.

Procesele descrise de mecanismul (1c) diferă în mod esențial în ceea ce privește polaritatea stării de tranziție, ceea ce ar fi trebuit să se traducă printr-o diferențiere netă a influențelor de solvent în cazul substituenților donori față de acei atrăgători de electroni, ceea ce nu pare de fapt să fie cazul.

Rămân astfel posibile mecanismele (1b) sau (2). Mecanismul (2) implică formarea de sarcini în starea de tranziție, ceea ce ar presupune o favorizare categorică prin creșterea polarității solventului. În cazul mecanismului (1b) este mai greu de precizat aprioric rolul creșterii polarității solventului asupra cursului reacției. Deși starea de tranziție presupune o difuzie de sarcină de la atomul de azot din gruparea amoniu la clor, se formează probabil și o sarcină destul de importantă la atomul de azot iminic respectiv la cel de carbon. Înclinăm să credem că și în acest caz procesul va fi favorizat de creșterea capacității de solvatare.

Studiile privind alcooliza N-ariliminodichlorurilor acidului carbonic în prezența catalitică a aminelor terțiare /73/ au demon-

trat în mod clar că reacția este o substituție în cataliză nucleofilă tipică. Aceasta presupune în mod evident apariția intermediarului de tip acil amoniu (reacția Ia).

Avînd în vedere formarea acestui intermediar, în mod cert este de presupus că el se transformă în continuare conform reacției (Ib) în cazul hidrolizei, spre deosebire de alcooliză cînd suferă o substituție nucleofilă normală.

Schimbarea radicală a mecanismului de reacție la trecerea de la apă la alcooli se poate explica pe de o parte prin creșterea caracterului nucleofil, iar pe de alta, prin deplasarea echilibrului de formare a izonitrililor datorită posibilității transformării sărurilor de cloramoniu în aminoxizi. Trebuie reamintit aici că în soluții concentrate cu un conținut relativ redus de apă se stabilește un echilibru între aril izonitril și N-arilimidiclorura acidului carbonic corespunzătoare.

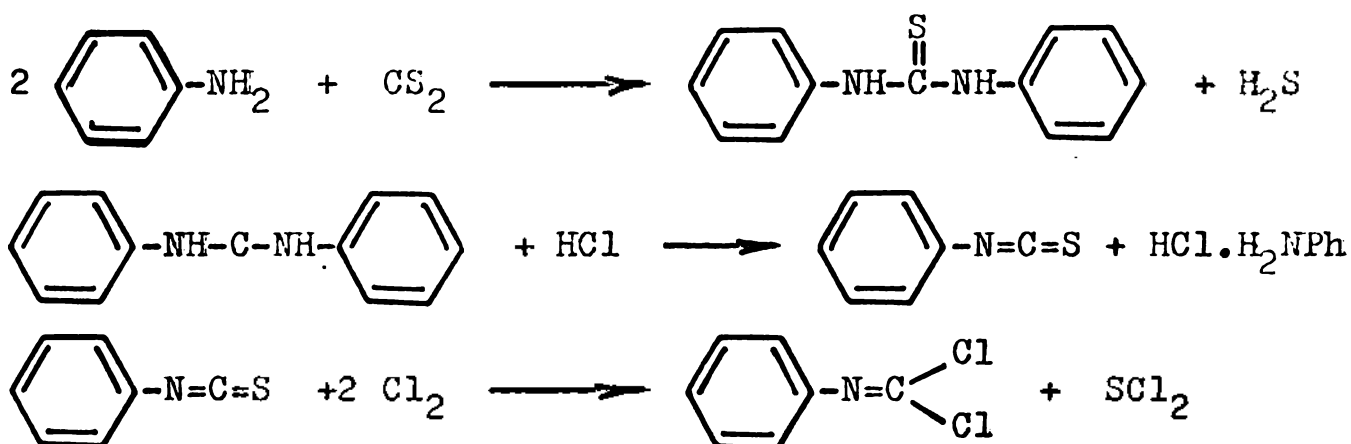
#### 4. PARTEA EXPERIMENTALA.

##### 4.1. OBTINEREA SI PURIFICAREA SUBSTANTELOR FOLOSITE PENTRU STUDII CINETICE.

După cum a fost descris în cap. 2.2. în literatură, sînt indicate diferite metode de obținere ale N-ariliminodichlorurii acidului carbonic. De fiecare dată s-a ales metoda cea mai convenabilă pentru sinteza compuşilor necesari pentru determinările cinetice.

##### 4.1.1. Sinteza N-feniliminodichlorurii acidului carbonic.

S-a lucrat după următoarele reacții :



##### Obținerea N,N'difeniltioureei /4/ :

Intr-un balon de 1000 ml prevăzut cu refrigerent eficace, se introduc 180 gr anilină proaspăt distilată (1.94 moli), 180 gr sulfură de carbon FEINCHEMIE EISENACH - RDG) (2.37 moli) și 190 ml alcool etilic tehnic. Se adaugă 0.2 gr sulf. Amestecul de reacție se încălzește și se refluxează 2 ore. În timpul refluxării apar cristale albe. După 24 de ore se filtrează, se spală cu alcool etilic, și se usucă în exicator sub vid. Se obțin cristale albe, cu punct de topire 153.5-154.5°C (Literatura 153-155°C /133/). Randament 81.5%.

Obținerea fenilizotiocianatului /134/.

Intr-un balon de 1000 ml prevăzut cu refrigerent descendent se introduc 124 gr N.N'difenil tiouree și 500 ml acid clorhidric de 36%. Amestecul de reacție se distilă, iar în timpul distilării fenilisotiocianatul format în urma descompunerii tioureei este antrenat de vapori de apă. Din distilatul obținut se extrage cu eter etilic fenilisotiocianatul obținut. Extrasul de eter etilic se neutralizează până la pH 7-8 cu o soluție de 10%  $\text{NaHCO}_3$ . Soluția eterică de fenilisotiocianat se usucă pe  $\text{CaCl}_2$  anhidru. Eterul se evaporă în evaporator rotativ, iar reziduul rămas se distilă sub vid. Punct de fierbere  $66.5-67^\circ\text{C}$  la 3 tor. Se obține un lichid slab gălbui uleios, 52.3 gr. Randament 74.7%.

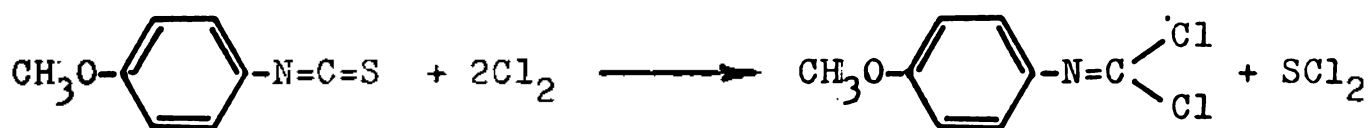
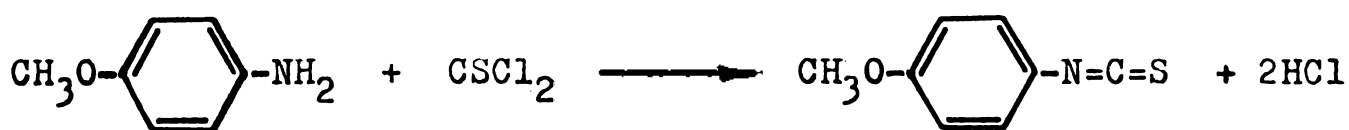
Obținerea N-feniliminodiclorurii acidului carbonic. /5/:

Intr-un balon de 250 ml cu 4 gîturi, prevăzut cu agitator, refrigerent, tub de admisie clor și termometru, se dizolvă 8.3 gr (0.0615 moli) fenilisotiocianat în 20 ml tetraclorură de carbon. Refrigerentul este prevăzut cu un tub de ieșire printr-o soluție de NaOH, pentru absorbția clorului nereacționat. Sub răcire cu gheață, se barbotează în amestecul de reacție 9.3 gr clor uscat peste  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Cantitatea de clor introdusă este verificată cu ajutorul unui debitmetru diferențial cu coloană de lichid. În timpul admisiei clorului temperatura se menține la  $0-5^\circ\text{C}$ . Amestecul de reacție după introducerea cantității de clor devine brun roșcat, probabil datorită formării  $\text{SCl}_2$  în timpul reacției. Se agită încă 3 ore la temperatura camerei. Tetraclorura de carbon și  $\text{SCl}_2$  format se elimină prin evaporare sub vid în evaporator rotativ. Reziduul rămas se distilă sub vid. Se obține un lichid uleios slab gălbui cu un miros pătrunzător. Punct de fierbere  $61-63^\circ\text{C}$  la 3 mm col. Hg. Se obțin 8.5 gr N-feniliminodiclorura acidului carbonic. Randament 79.4%.



#### 4.1.2. Sinteza N-p.metoxifeniliminodiclorurii acidului carbonic.

N-p.metoxifeniliminodiclorura acidului carbonic, se obține de asemenea prin clorurarea isotiocianatului corespunzător. Obținerea p.metoxifenil isotiocianatului din N.N' di-(p.metoxifenil) tiourea însă nu a condus la rezultatele scontate. Astfel s-a lucrat după următoarele reacții :



#### Obținerea p.metoxifenilisotiocianatului /125/ :

Intr-un balon de 250 ml cu 3 gîturi prevăzut cu agitator, refrigerent și pîlnie de picurare, se dizolvă 14.8 gr tiourogen în 35 ml clorură de metilen. Aceasta se suspendă în 70 ml apă. La suspensia astfel formată se adaugă 14 gr p.metoxianilină proaspăt distilată (punct de fierbere 98-99°C la 4 mm col. Hg) dizolvată în 35 ml clorură de metilen. Se agită la temperatura camerei timp de 7 ore. Se separă stratul organic, și se spală cu apă pînă la obținerea pH-lui 6. Se usucă pe CaCl<sub>2</sub> anhidru. Clorura de metilen se elimină prin evaporare sub vid în evaporator rotativ. Reziduul se distilă sub vid. Se obțin 13 gr p.metoxifenil isotiocianat, punct de fierbere 103°C la 4 mm col. Hg. Randament 69%.

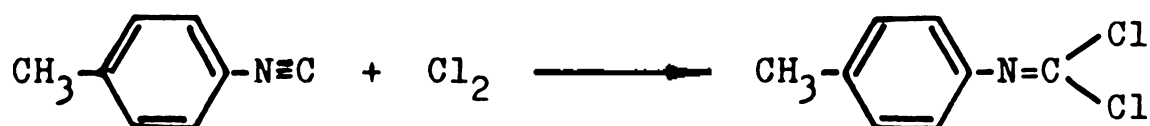
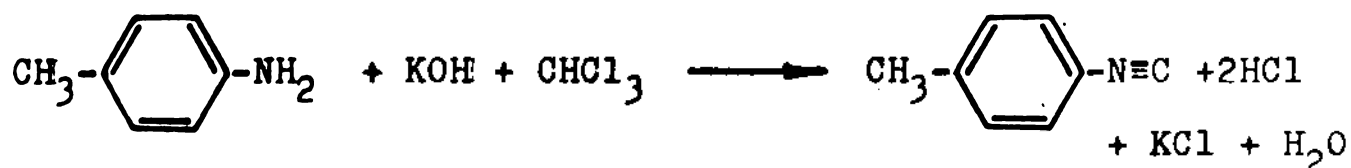
#### Obținerea N-p.metoxifeniliminodiclorurii acidului carbonic /5/ :

S-a lucrat în mod similar descris anterior în cazul derivatului N-fenil. Din 13 gr p.metoxifenil isotiocianat se obțin 11.5 gr iminodiclorură. Punct de fierbere 118-120°C la 4 mm col.Hg. Randament 76.1%.

#### 4.1.3. Sinteza N-p.metilfeniliminodiclorurii acidului carbonic.

S-a încercat obținerea N-p.metilfeniliminodiclorurii acidului carbonic prin tratarea formanilidei corespunzătoare cu un amestec de  $\text{SOCl}_2$  și  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , care însă nu a condus la rezultate.

S-a lucrat după următoarele reacții :



#### Obținerea p.tolil izonitrilului /126/ :

În  $200 \text{ cm}^3$  benzen uscat se adaugă 80 gr KOH fin pulverizat. Amestecul se introduce într-un balon cu 3 gâturi de  $500 \text{ cm}^3$ , prevăzut cu refrigerent, agitator și pîlnie de picurare. Amestecul se agită sub încălzire pînă la reflux. Se adaugă în porțiuni - ca să se menține refluxarea - un amestec de 75 gr cloroform și 35 gr p.metil anilină. Reacție exotermă. Se mai agită 2 ore sub refluxare moderată. Se filtrează, filtratul se spală cu o soluție de 5% HCl, și cu o soluție de 10%  $\text{KHCO}_3$  și cu apă. Se usucă pe  $\text{CaCl}_2$  anhidru. Soluția benzenică de p.tolilizonitril se folosește în continuare pentru clorurare.

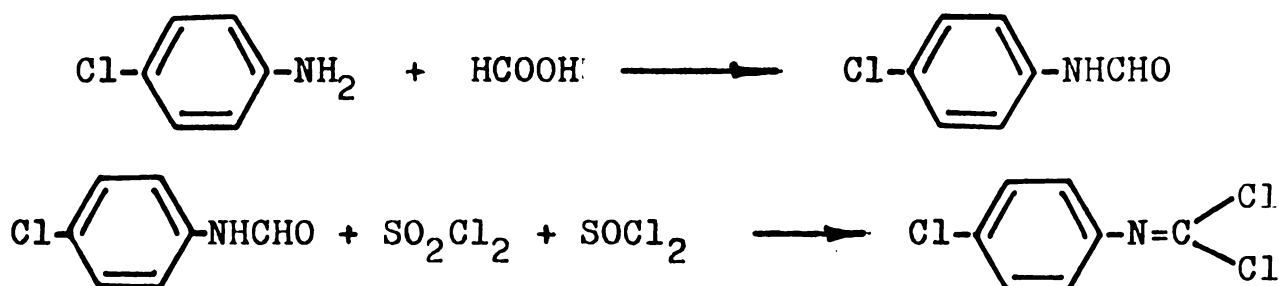
#### Obținerea N-p.metilfeniliminodiclorurii acidului carbonic /5/ :

Soluția benzenică de p.tolil izonitril se introduce într-un balon de  $250 \text{ cm}^3$  cu trei gâturi, prevăzut cu agitator, tub de admisie clor și refrigerent. Se introduce clor sub răcire continuă cu gheață a masei de reacție, aproximativ 8 gr. În continuare

se mai agită la temperatura camerei încă 2 ore. Benzenul se evaporă sub vid în evaporator rotativ. Reziduul se distilă sub vid. Se obțin 20.1 gr N-p.metilfeniliminodiclorura acidului carbonic. Punct de fierbere 80-82°C la 7 mm col. Hg. Randament față de p.metil anilină 32.6%.

#### 4.1.4. Sinteza N-p.clorfeniliminodiclorurii acidului carbonic.

Acest derivat se obține prin tratarea formanilidei corespunzătoare cu un amestec de clorură de tionil și clorură de sulfuril :



#### Obținerea p.clorformanilidei /127/ :

Se dizolvă 16 gr p.cloranilină în 250 ml toluen. Se adaugă în porțiuni 18 ml acid formic de 80%. Amestecul se distilă încet - 7 ore - peste o coloană cu umplură de sticlă. În timpul reacției, cu eliminarea azeotropului apă-toluen, se depune tot mai mult o masă solidă. Se filtrează și substanța solidă obținută se usucă. Produsul brut obținut are punct de topire 93-98°C. Se recrystalizează din apă. Punct de topire 99-101°C. (Literatura 101°C /135/) Se obțin 16 gr p.clorformanilidă. Randament 79.5%.

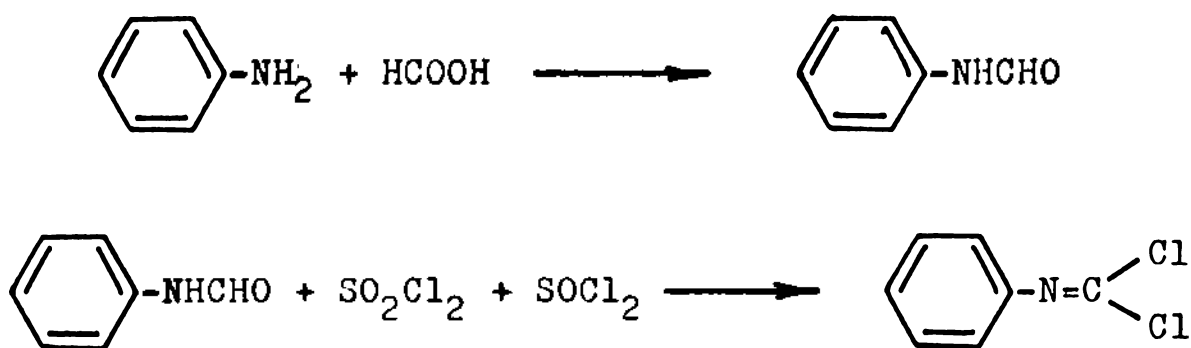
#### Obținerea N-p.clorfeniliminodiclorurii acidului carbonic /5/ :

Intr-un balon de 100 ml, cu 3 gîturi, prevăzut cu agitator și refrigerent, se adaugă în porțiuni 15.5 gr p.clorformanilidă, la un amestec de 30 ml SOCl<sub>2</sub> (LOBA CHEMIE) și 8.1 ml SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (ACADEMIA RDG), la 80°C. Se agită 3 ore la această temperatură. Se ține 48 ore la temperatura camerei. Suspensia rezultată se filtrează. Filtratul se evaporă sub vid în evaporator rotativ. Reziduul se

distilă sub vid. Punct de fierbere 95-97°C la 7 mm col. Hg. Se obțin 12.3 gr N-p.clorfeniliminodiclorura acidului carbonic. Randa-ment 59%.

4.1.5. Sinteza N-m.nitrofeniliminodiclorurii acidului carbonic.

Sinteza se face conform următoarelor reacții :



Obținerea m.nitro formanilidei /127/ :

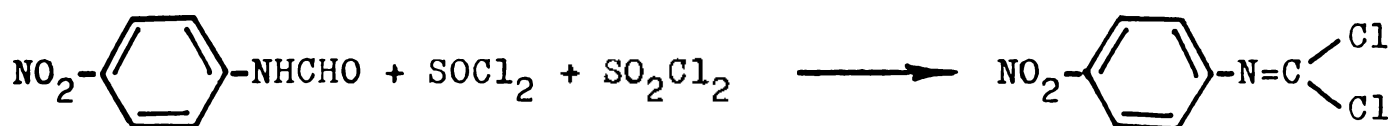
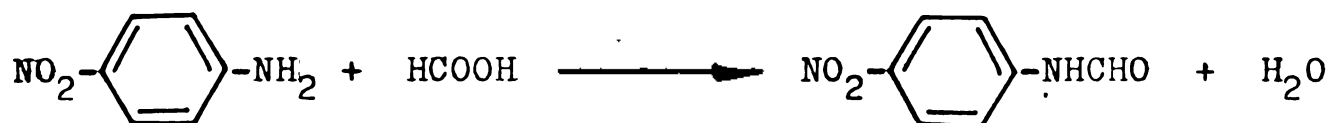
Se lucrează după metoda descrisă anterior în cazul p.clorformanilidei. Din 20 gr m.nitroanilină se obțin 21.5 gr m.nit-roformanilidă. Punct de topire 133-137°C. (Literatura 134°C /136/). Randament 90%.

Obținerea N-m.nitrofeniliminodiclorurii acidului carbonic /5/ :

Intr-un balon cu trei gături de 100 ml, prevăzut cu agitator și refrigerent, se amestecă 30 ml  $\text{SOCl}_2$  și 9 ml  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ . Sub agitare continuă se adaugă la acest amestec la temperatura ca-merei 12.5 gr m.nitroformanilidă. Se agită la temperatura camerei încă 48 ore. Solventul se evaporă sub vid, în evaporator rotativ. Produsul solid obținut se distilă sub vid. Punct de fierbere 145°C la 8 mm col. Hg. Se obțin 12 gr N-m.nitrofeniliminodiclorura acidu-lui carbonic, cu punct de topire 68-70°C. (Literatura 69°C) Randa-ment 78.8%.

#### 4.1.6. Sinteza N-p.nitrofeniliminodiclorurii acidului carbonic.

Deasemenea s-a utilizat metoda prin tratarea formanilidei corespunzătoare cu un amestec de clorură de tionil și clorură de sulfuril:



#### Obținerea p.nitroformanilidei :

S-a încercat metoda generală descrisă de /127/, utilizată cu succes în cazul derivațiilor p.clor și m.nitro, care însă în acest caz nu a condus la rezultatele scontate. Din acest motiv s-a lucrat după o metodă de concepție originală:

Intr-un balon de 100 ml prevăzut cu refrigerent se dizolvă în 25 ml acid formic 100% (LOBA CHEMIE), 7 gr p.nitroanilină. Se refluxează 5 ore. Se adaugă 30 ml toluen și se distilă azeotropul toluen-apă. Reziduul se lasă 3 zile. Apare un precipitat brun cu punct de topire 168-189°C. Se recristalizează de mai multe ori din etanol, până la obținerea punctului de topire 194-196°C. (Literatura 164-195°C /137/). Se obțin 6.1 gr p.nitroformanilidă. Răndament 72.6%.

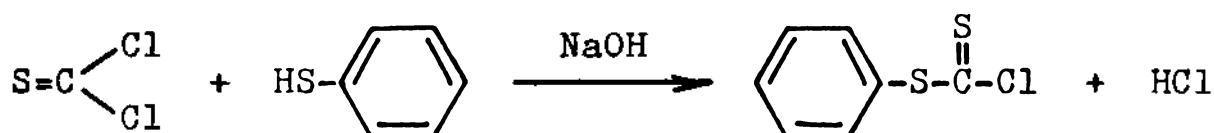
#### Obținerea N-p.nitrofeniliminodiclorurii acidului carbonic /5/ :

Intr-un balon cu trei gâturi de 100 ml, prevăzut cu agitator și refrigerent, la un amestec de 28 ml SOCl<sub>2</sub> și 6 ml SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se adaugă în porțiuni la 65°C, sub agitare continuă, 3 gr p.nitroformanilidă, care rămâne în suspensie. După 6 ore de agitare la temperatura de 65°C, masa de reacție devine limpede. Se mai agită încă 15 ore la 65°C. Solventul se evaporă sub vid în evapora-

tor rotativ, iar reziduul rămas se usucă bine în exicator sub vid. Se obțin cristale galbene cu punct de topire 68-74.5°C. Se distilă sub vid, punct de fierbere 140°C la 4 mm col. Hg. Se obțin 3.2 gr N-p.nitrofeniliminodiclorura acidului carbonic cu punct de topire 79-80°C. (Literatura 78-82°C). Randament 82%.

#### 4.1.7. Sinteza S-fenil ditioclorformiatului /128/ :

Reacția :



Intr-un balon de 250 ml cu patru gîturi, prevăzut cu agitator, refrigerent, termometru și pîlnie de picurare, se amestecă 17 gr tiofosgen și 16.5 gr tiofenol în 80 ml cloroform. Sub răcire continuă se adaugă 40 ml soluție de 15% de NaOH, în așa fel ca temperatura să se mențină la 10°C. Se agită încă 2 ore la această temperatură. Se separă stratul organic, se spală de 2 ori cu apă și se usucă pe CaCl<sub>2</sub> anhidru. Solventul se evaporă sub vid în evaporator rotativ, iar reziduul se distilă sub vid. Punct de fierbere 142°C la 5 mm col Hg. Se obține un ulei roșu-orange, 23.8 gr. Randament 86%.

Derivațiile clorurate ale acidului carbonic utilizate pentru studiul descris la cap. 3.1.1. au fost obținute în laboratorul Institutului Central de Chimie Organică al Academiei de Științe a R.D. Germane, și ne-au fost puși la dispoziție prin amabilitatea d-lui dr.D.Martin.

Deasemenea N-p.metoxicarbonilfeniliminodiclorura acidului carbonic, a fost sintetizat în Laboratorul Central de Cercetare al firmei BAYER - RFG și ne-a fost pus la dispoziție prin amabilitatea d-lui dr.E.Kühle.

#### 4.1.8. Solvenți.

Acetona p.a. (REACTIVUL) necesară pentru studiul cinetic, a fost purificată prin păstrarea îndelungată pe  $K_2CO_3$  sau  $CaSO_4$  și apoi distilată. Conținutul de apă astfel a fost sub 0.1%.

Alcoolul etilic folosit pentru studiile de etanoliză a fost purificat și anhidrificat prin tratare cu aluminiu amalgamat și apoi distilat pe coloană /129/.

Alcoolii folosiți pentru studiile de alcooliză ale iminodiclorurilor acidului carbonic au fost purificați astfel :

Metanolul - prin tratarea metanolului anhidru comercial cu șpan de magneziu și distilare pe coloană /130/.

izo-Propanolul - prin fierbere îndelungată pe oxid de calciu și distilare.

Alcoolul benzilic - prin spălarea cu soluție de KOH, apoi cu soluție de bisulfid de sodiu 40%, uscare pe carbonat de potasiu anhidru și distilare în vid sub atmosferă de azot /131/.

2-metoxi-etanol - distilare peste o coloană de 30 cm cu umplură de sticlă. Azeotropul alcool-apă se distilă la 99-101°C /132/.

Fracțiunea 124-125°C s-a utilizat pentru determinările cinetice.

## 4.2. STUDII CINETICE.

### 4.2.1. Studiul produşilor de reacţie.

Reacţiile pentru care au fost efectuate studiile cinetice, sînt în general reacţii relativ simple. După cum s-a arătat la cap. 2.3. produşii de reacţie ale iminodiclorurilor sînt cunoscute. Pentru a indentifica însă eventualii produşi intermediari, s-a recurs şi la un studiu prin spectroscopie IR a reacţiilor în condiţiile cinetice. Deasemenea s-a încercat izolarea şi indentificarea produşilor de reacţie în condiţiile de sinteză similare cu acele utilizate la determinările cinetice.

#### Reacţia cu alcooli.

După cum s-a arătat la cap. 3.1.2.1. produsul de reacţie în cazul reacţiei N-feniliminodiclorurii acidului carbonic a fost pus în evidenţă printr-un studiu de cromatografie de gaze, respectiv de spectroscopie prin IR. Studiul a fost efectuat în felul următor :

Intr-un balon de 25 ml s-a adăugat la un amestec de 1 ml dioxan anhidru şi 1 ml metanol anhidru, 0.005 moli N-feniliminodiclorura acidului carbonic şi 0.01 moli trietilamină. Amestecul de reacţie s-a menţinut la temperatura de 45°C.

Probele luate din oră în oră din amestecul de reacţie au fost supuse analizei prin spectroscopie IR şi cromatografie de gaze. Spectrele IR au fost înregistrate în film lichid cu ajutorul unui spectrofotometru SPECORD IR 71 - RDG.

Pentru studiul de cromatografie de gaze s-au utilizat următoarele condiţii:

coloană : gumă siliconică SE 20 cu 20% CROMOSORB P.

program de temperatură : 130°C 5 minute

170°C 5 minute

3°C/minut

debitul de hidrogen : 0.9 ml/minut

viteza de înregistrare : 600 mm/oră

volum de probă introdus : 5 µl

Probele autentice au fost preparate în felul următor :

a.- N-fenil-clorformimino-metil ester

S-a lucrat după următoarea reacţie /138/ :

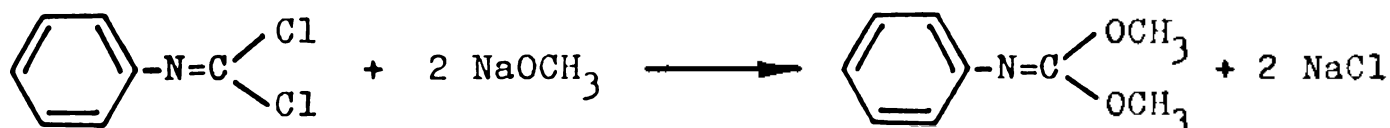




Intr-un balon de 100 ml cu trei gâturi, prevăzut cu agitator, pîlnie de picurare și refrigerent ascendent prevăzut cu tub de  $\text{CaCl}_2$ , se introduc 10 gr (0.0574 moli) N-feniliminodiclorura acidului carbonic împreună cu 35 ml eter etilic anhidrificat peste sodiu metalic. Se prepară metoxidul de sodiu din 1.32 gr (0.0574 moli) sodiu metalic și 13 ml alcool metilic anhidru. Se adaugă metoxidul de sodiu la soluția eterică de iminodiclorură sub agitare continuă și răcire cu gheață. Se agită încă 30 de minute la temperatura camerei. NaCl format se filtrează, iar eterul etilic din filtrat se îndepărtează prin evaporare în vid în evaporator rotativ. Reziduul se distilă sub vid. Punct de fierbere  $86^\circ\text{C}$  la 9 mm col. Hg. Se obțin 6.8 gr. Randament 70.1%.

b.- 0.0' dimetil esterul al acidului N-feniliminocarbonic.

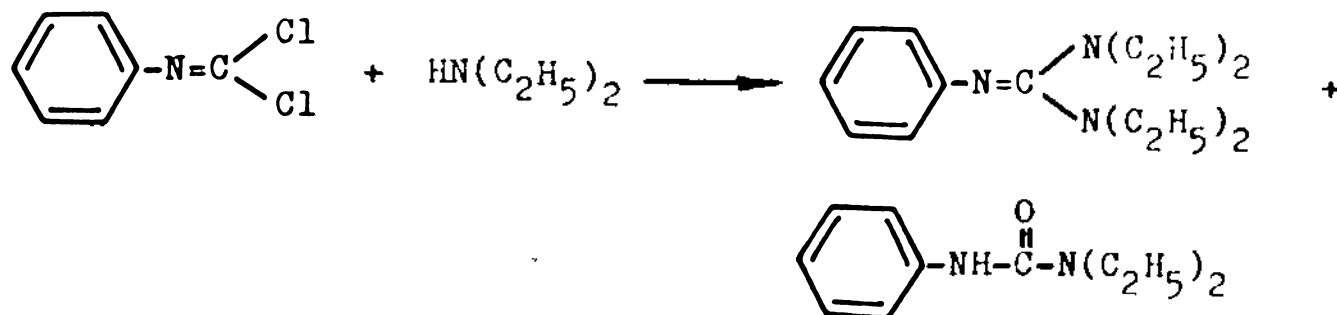
Obținerea produsului se realizează după reacția /138/ :



Modul de lucru este similar ca în cazul clorformiminometil esterului, cu deosebire că se utilizează o cantitate dublă de sodiu metalic și alcool metilic. Produsul se distilă la  $112^\circ\text{C}$  la 9 mm col. Hg. Se obțin 7.4 gr. Randament 77.8%.

#### Reacția cu amine secundare.

Pentru izolarea și indentificarea produșilor de reacție s-a utilizat reacția N-feniliminodiclorurii acidului carbonic cu dietilamină :



Intr-un balon de 250 ml, prevăzut cu refrigerent se introduc 60 ml acetonă, 20 ml apă și 23.5 (0.225 moli) dietilamina. La acest amestec sub răcire cu gheață se adaugă în proporțiuni 8.7 gr. (0,05 moli) N-feniliminodichlorura acidului carbonic dizolvat în 20 ml acetonă. Reacția este puternic exotermă. După adăugarea imonodichlorurii, amestecul de reacție se lasă timp de 1 oră la temperatura camerei. Solvenții se îndepărtează prin evaporarea sub vid în evaporator rotativ. Se obține un terci de culoare galben închis. Se adaugă 15 ml eter etilic și se precipită clorhidratul aminei. Se filtrează, iar filtratul se evaporă în vid. Se obține o fracțiune uleioasă, care se dizolvă în metanol. Se extrage cu eter etilic de 3 ori. După extracție se adaugă aproximativ 50 ml soluție amoniacală saturată de acid picric la cald. Se răcește și se obțin 12.5 gr cristale galbene cu punct de topire 107-110°C, picratul de N.N'tetraetil N'fenil guanidina. Randament 57.3%

Filtratul de la separarea picratului se evaporă sub vid în evaporator rotativ și se obțin 1,7 gr. N-dietil N'fenil urea. Randament 19%. După cum a fost descris la capitolul 3.1.3.1. produșii de reacție au fost identificate prin spectroscopie de IR și RMN.

#### Reacția cu amine primare.

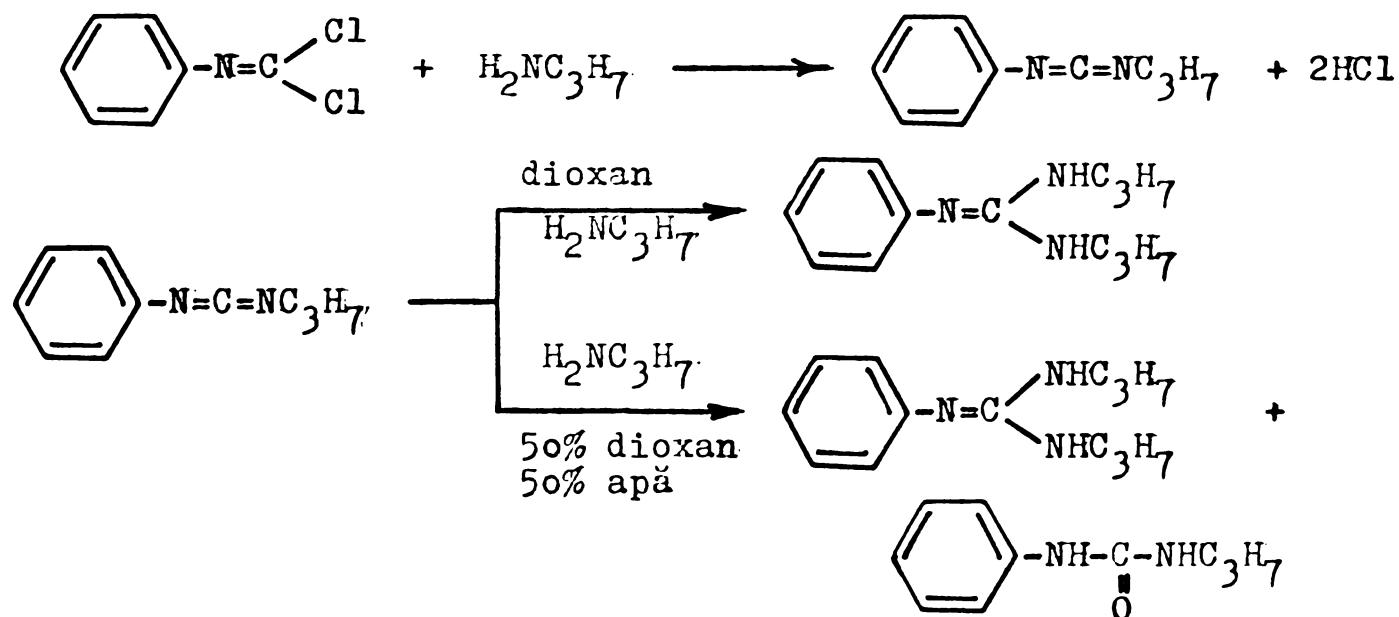
Cum a fost descris la cap. 3.1.4.1., prin urmărirea spectroscopică de IR s-a pus în evidență formarea carbodiimidei corespunzătoare ca produs intermediar în cursul reacției. Studiul de spectroscopie în IR s-a efectuat în felul următor:

0.02 moli propilamină în 8 ml dioxan se introduc într-o cuvă specială termostatabilă, la acest amestec se adaugă 0.01 moli N-fenilimonodichlorură a acidului carbonic dizolvat în 2 ml dioxan. Spectrele se înregistrează din 15 în 15 minute cu ajutorul unui spectrofotometru SPECORD IR 71- RDG. Ca referință s-a utilizat o cuvă similară în care s-a introdus un amestec de 10 ml dioxan cu 0.02 moli propilamină.

Similar se lucrează și la un exces mai mare de amină. În acest caz s-a utilizat o cantitate de 0.06 moli de propilamină.

Sintezele efectuate au permis izolarea și identificarea

guanidinei și ureei substituite ca produși de reacție. Cu toate eforturile depuse nu s-a putut lucra în mediu de acetonă apoasă, deoarece se formează un produs cleios, probabil datorită reacțiilor de condensare ale acetonei. Din acest motiv s-a lucrat în loc de acetonă cu dioxan. Similar studiilor cinetice s-au efectuat sinteze în dioxan anhidru și în amestec dioxan-apă, conform reacției :



Intr-un balon de 250 ml se amestecă 0.110 moli propilamină cu 80 ml dioxan. Sub răcire cu gheață se adaugă în proporțiuni 0.025 moli N-feniliminodiclorură a acidului carbonic dizolvată în 20 ml dioxan. Amestecul de reacție se lasă la temperatura camerei 2 ore. Dioxanul se îndepărtează prin evaporare sub vid. Clorhidratul de propilamină se precipită prin adăugare de eter etilic. Se filtrează și din filtrat se izolează N.N'dipropil N''fenil guanidina, sub formă de picrat, prin adăugarea a aproximativ 40 ml soluție saturată amoniacală de acid picric. Se obțin 9.2 gr picrat de N.N'dipropil N''fenil guanidină. Randament 83%.

In mediul de reacție dioxan-apă de proporție 1:1 se lucrează în mod similar. După filtrarea picratului de N.N'dipropil N''fenil guanidină, filtratul se evaporă sub vid. Se obțin 5.9 gr picrat de N.N'dipropil N''fenil guanidină (Randament 53%) respectiv după evaporarea filtratului 1.2 gr N-propil N''fenil urea. (Randament 27%).

După cum s-a arătat la cap. 3.1.4.1. aceste substanțe au fost caracterizate prin spectrele IR și RMN.

### Reacția de $\alpha$ -eliminare.

La cap.3.2.1. s-a descris formarea izonitritului, la reacția iminodiclorurilor acidului carbonic cu apă în prezență de amine terțiare, pus în evidență prin spectroscopie de IR. Acest produs a fost obținut și printr-o sinteză realizată în condițiile determinărilor cinetice:

Intr-un balon de 100 ml prevăzut cu refrigerent se introduc 0,025 moli (4,45 gr) N-fenilimonodiclorură a acidului carbonic, 10 ml acetonă și 7 ml apă. Trietil amina 0,1 mol (10,1 gr) se dizolvă în 10 ml acetonă și 7 ml apă, și se adaugă în așa fel ca temperatura să nu depășească 20°C. Amestecul de reacție se încălzește pe baia de apă la 45°C timp de 2 ore. După răcire se separă două straturi. Stratul organic se distilează sub vid, obținând fenilizonitrilul, punct de fierbere 96-98°C la 20 mm col. Hg. Cantitatea 1,6 gr. Randament 61,4%.

Stratul apos s-a evaporat în vid. La reziduiul rămas se adaugă metanol. Apare un precipitat alb, care se identifică prin spectroscopie de IR, ca fiind clorhidratul trietilaminei.

### 4.2.2. Măsurarea și calculul constantelor de viteză.

#### 4.2.2.1. Metoda folosită pentru studiile cinetice.

Dintre numeroasele procedee cunoscute în prezent pentru măsurarea constantelor de viteză a fost aleasă metoda conductometrică, datorită următoarelor avantaje:

-conductibilitatea soluțiilor în care se efectuează reacțiile iminodiclorurilor acidului carbonic, variază considerabil, dat fiind că în urma reacției se formează compuși ionizați ca: acid clorhidric sau clorhidrați de amine;

-conductibilitatea soluțiilor de acid clorhidric în acetonă-apă sau alcooli variază linear cu concentrația /61,139/;

-metoda permite urmărirea directă a procesului fără ca să fie necesară luarea de probe din amestecul de reacție;

-aparatura necesară este relativ simplă.

#### 4.2.2.2. Aparatura folosită pentru studiile cinetice.

Reacțiile au fost efectuate într-un vas de reacție de aproximativ 100 ml, prevăzut cu un agitator, termometru de precizie

( $0.05^{\circ}\text{C}$ ), un electrod de conductibilitate de tip OP-109 "RADELKIS" și un orificiu prin care se introduce o eprubetă cu pereții subțiri. Vasul de reacție este termostatat printr-o manta exterioară cu ajutorul unui ultratermostatat U-10. Pentru reacțiile la temperaturi scăzute s-a folosit un ultracriostat MK-70 "VEB

Electrodul este legat la bornele de intrare ale unui conductometru de tip OK-102 "RADELKIS", pe a cărui scală se citește direct conductibilitatea soluției. Pentru reacțiile mai rapide, conductometrul a fost legat de un înregistrator potențiomtric de tip OH 814/1 "RADELKIS", permițând astfel înregistrarea directă a variației conductibilității în timp.

În cazul măsurătorilor potențiomtrice a constantelor de viteză, precum și a concentrației ionilor de clor, cu un electrod selectiv de acest ion, de tip OP 7112 D "RADELKIS" s-a utilizat același celulă. În locul electrodului de conductibilitate a fost montat electrodul selectiv de clor amintit, și ca referență s-a utilizat un electrod de calomel, legat de celulă cu o punte agar-agar și  $\text{KNO}_3$ . Electrozii au fost legate la bornele de intrare a unui PH metru de precizie de tip OP-205 "RADELKIS".

#### 4.2.2.3. Efectuarea măsurătorilor.

În vasul de reacție a fost introdus solventul (acetonă) și unul din reactanți (apa, alcoolii, aminele), iar în eprubetă cu pereții subțiri o soluție de iminodiclorură în acetonă. După realizarea termostatării s-a spart eprubeta cu pereții subțiri permițând astfel amestecarea reactanților. Aceasta a fost considerat momentul zero al reacției. Se urmărește apoi variația conductibilității soluției în timp. Sfârșitul determinării s-a măsurat după aproximativ zece timpi de înjumătățire.

În cazul folosirii înregistratorului, viteza de înregistrare a fost potrivită, în funcție de viteza reacției, între 150-1500 cm/h.

Concentrațiile de iminodiclorură folosite au fost de ordinul  $10^{-3}$  -  $10^{-4}$  mol/l.

#### 4.2.2.4. Calculul constantelor de viteză și a parametrilor de activare .

Reacțiile iminodiclorurilor acidului carbonic au fost efectuate în condiții de ordin pseudou. Ecuația de viteză integrată

pentru procesele de ordin I este:

$$kt = \ln \frac{a}{a-x}$$

unde:

- a- concentrația inițială de reactant;
- x- concentrația de substanță (în moli/l) reacționată în momentul t.

Dar cantitatea de substanță reacționată în momentul t este proporțională cu conductibilitatea măsurată în momentul t ( $\lambda_t$ ), iar cantitatea de substanță inițială este proporțională cu conductibilitatea soluției la sfârșitul reacției ( $\lambda_\infty$ ). Înlocuind aceste valori se obține:

$$kt = \ln \frac{\lambda_\infty - \lambda_0}{\lambda_\infty - \lambda_t}$$

unde:

- $\lambda_\infty$  -conductibilitatea la sfârșitul reacției;
- $\lambda_0$  -conductibilitatea în momentul zero;
- $\lambda_t$  -conductibilitatea în momentul t.

Un calcul mai exact presupune calcularea concentrațiilor x din valorile măsurate ale conductibilităților pe baza ecuației lui Ansager. Aceasta nu este însă necesar deoarece s-a demonstrat /139/ că erorile introduse folosind conductibilitățile în locul concentrațiilor sînt foarte mici (sub 0.2%).

După cum se observează, pentru calculul constantelor de viteză este necesară cunoașterea conductibilității la sfârșitul procesului,  $\lambda_\infty$ . În cazul unor reacții mai lente (de exp. alcooliza iminodichlorurilor) determinarea acestei mărimi este supusă unor erori destul de mari datorită, pe de o parte instabilității soluțiilor de acetonă în prezența acidului clorhidric, cît și datorită posibilității de concentrare a soluției prin evaporarea acetonei. Din acest motiv pentru calculul constantei de viteză a fost folosită metoda lui Guggenheim /140/:

$$-kt = \ln (C_{t2} - C_{t1}) + \text{const.}$$

unde:

- $C_{t2}$  -concentrația de substanță reacționată în momentul t<sub>2</sub>;

$-C_{t1}$  - concentrația de substanță reacționată în momentul  $t_1$ .

Înlocuind concentrațiile  $C_{t2}$  și  $C_{t1}$  cu conductibilitățile respective ( $\lambda_{t2}$  și  $\lambda_{t1}$ ) se obține:

$$-kt = \ln (\lambda_{t2} - \lambda_{t1}) + \text{const.}$$

Conform acestei ecuații, prin reprezentarea mărimii  $\log. (\lambda_{t2} - \lambda_{t1})$  în funcție de timp, se obține o dreaptă din a cărei pantă se calculează constanta de viteză de ordin pseudou- $-k$ . Metoda duce la rezultate similare cu acele obținute folosind ecuația pentru procesele de ordin I, în cazul în care este îndeplinită condiția/139/:

$$t_2 - t_1 > \tau_{1/2}$$

unde:

$\tau_{1/2}$  - este timpul de înjumătățire.

Pentru a obține rezultate mai precise, datele au fost prelucrate prin metoda celor mai mici pătrate, calculându-se și coeficientul de corelare.

În tabelele 4.1.-4-4 sînt prezentate exemple de determinare a constantelor de viteză pentru procesele de ordin pseudo- $-k$  studiate.

Tabelul 4.1.

Reacția N-feniliminodiclorurii acidului carbonic cu apa, în prezență de piridină, la 45.7°C. Concentrația piridinei 0.258 mol/l, concentrația iminodiclorurii  $3,77 \times 10^{-3}$  mol/l.  
 $\lambda_{\infty} = 920 \mu S$ ;  $\lambda_0 = 80 \mu S$ .

Nr. crt.	t (min)	$\lambda_t (\mu S)$	$\ln \frac{\lambda_{\infty} - \lambda_0}{\lambda_{\infty} - \lambda_t}$
0.	1.	2.	3.
1	1	98	0.021661
2	2	117	0.045047
3	4	158	0.097455

o.	1.	2.	3.
4	5	180	0.126752
5	7	218	0.179468
6	10	280	0.271934
7	15	370	0.423484
8	20	447	0.574307
9	25	485	0.658056
10	30	540	0.793231
11	35	585	0.919271
12	40	630	1.063521
13	45	670	1.211941

Ecuatia cinetică:

$$\ln \frac{\lambda_{\infty} - \lambda_0}{\lambda_{\infty} - \lambda_t} = 0.026791 t - 0.001303$$

Coeficientul de corelare  $r=0.999$

Prin urmare se obține pentru constanta de viteză  $2,68 \times 10^{-2} \text{ min.}^{-1}$ , respectiv  $4,47 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$

Tabloul 4.2.

Reacția N-feniliminodichlorurii acidului carbonic cu metanol la  $45^{\circ}\text{C}$ , în amestec acetonă-metanol (8:2, V/V), în prezență de piridină. Concentrația piridină  $0,854 \text{ mol/l}$ , concentrația N-feniliminodichlorurii acidului carbonic  $1.14 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ .

$t_1$ (min)	$\lambda_1$ $\mu\text{S}$	$t_2^b$ (min)	$\lambda_2^a$ $\mu\text{S}$	$\ln (\lambda_2 - \lambda_1)$
o.	1.	2.	3.	4.
3	84	53	340	2.408240
8	148	58	347.5	2.299943
13	191.5	63	350.5	2.201397
18	228	68	356	2.107210
23	264.5	73	359.5	1.977724



0.	1.	2.	3.	4.
28	278	78	361	1.919078
33	292	83	364	1.857332
38	309	88	367	1.763428
43	320.5	93	368.5	1.681241
48	330.5	98	369.5	1.591065

a- conductibilitățile măsurate după  $t_1$ , respectiv  $t_2$ .

b-  $t_2 = t_1 + \bar{z}$ ;  $\bar{z} = 50$  min.

Ecuția cinetică:

$$-0.017798 t_1 = \ln(\lambda_2 - \lambda_1) + 2.439523$$

coeficientul de corelare: 0.997.

Au fost calculate și erorile posibile cu ajutorul ecuației/141/;

$$p = 0.675 \sqrt{\sum (\bar{k} - k)^2 / n^2}$$

astfel se obține eroarea la constanta de viteză de  $\pm 0.000318$ .  
Prin urmare constanta de viteză este de:  $1.78 \times 10^{-2} \pm 0.032 \times 10^{-2}$ ,  
 $\text{min.}^{-1}$ , respectiv  $6.83 \times 10^{-4} \cdot \text{sec.}^{-1}$ .

Tabelul 4.3.

Reacția N-feniliminodiclorurii acidului carbonic, cu morfolină, în amestec aceton - apă, (60:40, V/V), la 25°C.  
Concentrația morfolină 0.349 mol/l, concentrația N-feniliminodiclorura  $2.21 \times 10^{-3}$  mol/l,  $\lambda_{\infty} = 162 \mu\text{S}$ ,  $\lambda_0 = 0$ .

Nr. crt.	t (sec)	$\lambda_t$ ( $\mu\text{S}$ )	$\ln \frac{\lambda_{\infty} - \lambda_0}{\lambda_{\infty} - \lambda_t}$
0.	1.	2.	3.
1	1	7	0.034916
2	3.4	27.5	0.144799

0.	1.	2.	3.
3	5.8	44.7	0.247331
4	8.2	60.0	0.348307
5	10.6	74.0	0.450586
6	13.0	85.0	0.538997
7	15.4	96.0	0.635989
8	17.8	105.0	0.723000
9	20.2	114.0	0.818310
10	22.6	121.7	0.907749
11	24.0	129.0	1.000632
12	27.4	135.0	1.084013
13	29.8	141.0	1.174985
14	32.2	146.0	1.257677
15	34.6	151.0	1.347828
16	37.0	155.0	1.426300
17	39.4	158.8	1.507023

Ecuatia cinetică:

$$\ln \frac{\lambda_{\infty} - \lambda_0}{\lambda_{\infty} - \lambda_t} = 0.038194 \quad t + 0.033584$$

Coefficientul de corelare  $r=0.999$

Constanta de viteză de ordin pseudouunu este de  $3.82 \times 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$ .

Entropia de activare a fost determinată după metoda cunoscută pe baza relației lui Arrhenius:

$$k = A e^{-E/RT}$$

care prin logaritmare are forma:

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Din corelarea valorilor  $\ln k$ , determinate la diferite temperaturi, cu  $\frac{1}{T}$ , se calculează entalpia de activare.

Entropia de activare se calculează cu relația /142/:

$$\Delta S^* = 4.575 \log A - 58.53$$

Tabelul 4.5 prezintă un exemplu de calcul al parametrilor de activare.

Tabelul 4.5.

Dependența constantelor de viteză de temperatură pentru reacția N-feniliminodiclorura acidului carbonic cu propil amină.

t°C	1/T x 10 <sup>3</sup>	k <sub>1</sub> x 10 <sup>3</sup> l/mol.sec	log k <sub>1</sub>
25	3.354	27.13	-1.567
35	3.245	53.40	-1.272
45	3.143	105.20	-0.978

Ecuatia de corelare:  $\log k_1 = -2788.4 \times \frac{1}{T} + 7.78$

Astfel rezultă:  $\log A = 7.78$ , respectiv  $\frac{E}{2.3 \times R} = 2788.4$

Energia de activare:  $\Delta E^* = 2.3 \times 1.98 \times 2788.4 \times 10^{-3} = 12.7 \text{ kcal/mol.}$

Entropia de activare:  $\Delta S^* = 4.575 \times 7.78 - 58.53 = -22.9 \text{ cal/mol.}^\circ\text{K.}$

Constantele de viteză de ordin doi (k<sub>2</sub>), respectiv de ordin trei (k<sub>3</sub>) în cazul reacției iminodiclorurilor cu aminele secundare se calculează pe baza sistemului de relații prezentate în cap.3.1.3.2. În continuare se prezintă un exemplu de calcul, în cazul reacției N-feniliminodiclorurii acidului carbonic cu piperidina la 25°C. Constantele de viteză observate (k<sub>o</sub>) în funcție de concentrația apei sînt prezentate în tabelul 3.

Se admite ca valorile k<sub>o1</sub>=2.82 și /H<sub>2</sub>O/<sub>1</sub>=2.78 verifică relația:

$$k_o = \frac{k_2 + k_3 / H_2O /}{1 + K / H_2O /} \quad (1)$$

În continuare se calculează valorile:

$$Y = \frac{/H_2O/ - /H_2O/_1}{k_o - k_{o1}} \quad (2)$$

care sînt redată de tabelul 4.6

Tabelul 4.6

$/H_2O/$	$k_0$	$/H_2O/-/H_2O/_1$	Y
5.58	2.38	2.81	-6.30
8.42	2.11	5.64	-7.99
11.31	2.03	8.54	-10.83
17.18	1.99	14.40	-17.38

Din corelarea valorilor Y în funcție de  $/H_2O/_1$  rezultă următoarea relație:

$$Y = -0.9768 /H_2O/ - 0.2428 \quad (r=0.993)$$

Pentru  $/H_2O/ = 0$ , se obține  $k_0 = k_2$ , respectiv  $-\frac{/H_2O/_1}{k_2 - k_{01}} = -0.2428$

Dat fiind  $/H_2O/_1 = 2.78$  respectiv  $k_{01} = 2.82$ , se obține valoarea pentru  $k_2$ :

$$k_2 = 2.82 + \frac{2.78}{0.2428} = 14.26$$

Relația (1) se scrie sub forma :

$$\frac{k_0 - k_2}{/H_2O/} = k_3 - k_0 \quad K. \quad (3)$$

Din corelarea valorilor  $\frac{k_0 - k_2}{/H_2O/}$  în funcție de  $k_0$  se obțin constantele  $k_3$  și  $K$ .

În tabelul 4.7. sînt cuprinse valorile  $\frac{k_0 - k_2}{/H_2O/}$  respectiv  $k_0$ .

Tabelul 4.7.

$/H_2O/$	$k_0$	$\frac{k_0 - k_2}{/H_2O/}$
2.78	2.82	- 4.12
5.58	2.38	- 2.12
8.42	2.11	- 1.44
11.31	2.03	- 1.08
17.18	1.99	- 0.71

Ecuatia obținută :

$$\frac{k_0 - k_2}{/H_2O/} = - 3.8987 + 6.9387 \quad (r=0.994)$$

de unde rezultă constantele  $k_3 = 6.94$  respectiv  $K = 3.90$  .

#### 4.2.2.5. Determinare potențimetrică.

Determinările potențimetrice au fost efectuate în condițiile măsurărilor cinetice cu ajutorul sistemului descris la capitolul 4.2.2.2.

Etalonarea sistemului s-a făcut prin adăugarea unei cantități cunoscute de HCl 1 N cu factor cunoscut, urmărind variația potențialului în funcție de concentrația ionilor de clor. Prin reprezentarea logaritmului concentrației ionilor de clor în funcție de potențialul soluției se obține curba de etalonare. Un exemplu este dat de tabelul 4.8.

Se obține ecuația pentru curba de etalonare :

$$\log C_{Cl^-} = 0.0146 V - 10.52 \quad (r=0.999)$$

Tabelul 4.8.

Variația potențialului unei soluții de acetonă apoasă (60:40, v/v) la 25°C, în funcție de concentrația ionilor de clor. Concentrația dietilaminei  $9.97 \times 10^{-2}$  moli/l.

Volumul amestecului	Volum HCl 1N adăugat	Conc. Cl <sup>-</sup> (gr/l)	log C <sub>Cl<sup>-</sup></sub>	Potențialul soluției (mV)
96.8	0	0	-	590
96.9	0.1	0.036	-1.444	623
97.0	0.2	0.072	-1.143	643.2
97.1	0.3	0.108	-0.968	656.3
97.2	0.4	0.143	-0.843	665.3
97.3	0.5	0.179	-0.747	672.2
97.4	0.6	0.215	-0.668	676.5
97.5	0.7	0.250	-0.602	679.2

Determinarea potențiometrică a constantei de viteză se realizează prin urmărirea variației potențialului în timpul reacției respectiv a concentrației ionilor de clor, care se calculează cu ajutorul ecuației curbei de etalonare.

Un exemplu este dat pentru cazul reacției N-feniliminodichlorurii acidului carbonic cu dietilamină (Tabelul 4.9).

Tabelul 4.9.

Determinarea potențiometrică a constantei de viteză pentru reacția N-feniliminodichlorurii acidului carbonic cu dietilamină, în acetonă apoasă (60:40, v/v), la 25°C. Concentrația dietilamină  $9.97 \times 10^{-2}$  moli/l. Concentrația N-feniliminodichlorura acidului carbonic  $3.2 \times 10^{-3}$  moli/l.  $a = 0.267$  gr/l ;  $a_0 = 0.063$  gr/l.

t (sec)	V	Concentrația de Cl <sup>-</sup> (a <sub>t</sub> )	$\ln \frac{a - a_0}{a - a_t}$
30	594.5	0.085	0.114
60	613	0.112	0.272

90	625	0.133	0.419
120	633	0.149	0.550
150	638.5	0.162	0.663
180	643	0.173	0.773
210	647	0.183	0.890
240	650.7	0.193	1.019
270	652.5	0.198	1.092

=====

Ecuatia cinetică :

$$\ln \frac{a - a_0}{a - a_t} = 0.00407 t + 0.0338 \quad (r=0.997)$$

Prin urmare se obține constanta de viteză de ordin pseudouunu de  $4.07 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ .

## 5. C O N C L U Z I I

Teza de față cuprinde studii de cinetică și mecanism precum și produșii de reacție, pentru o serie de reacții ale N-ariliminodichlorurilor acidului carbonic, respectiv influența catalitică ale aminelor terțiare asupra hidrolizei derivațiilor clorurați ai acidului carbonic.

În cadrul acestor studii au fost elaborate cinci note științifice publicate /56, 73, 86, 89, 108/, care conțin următoarele contribuții originale :

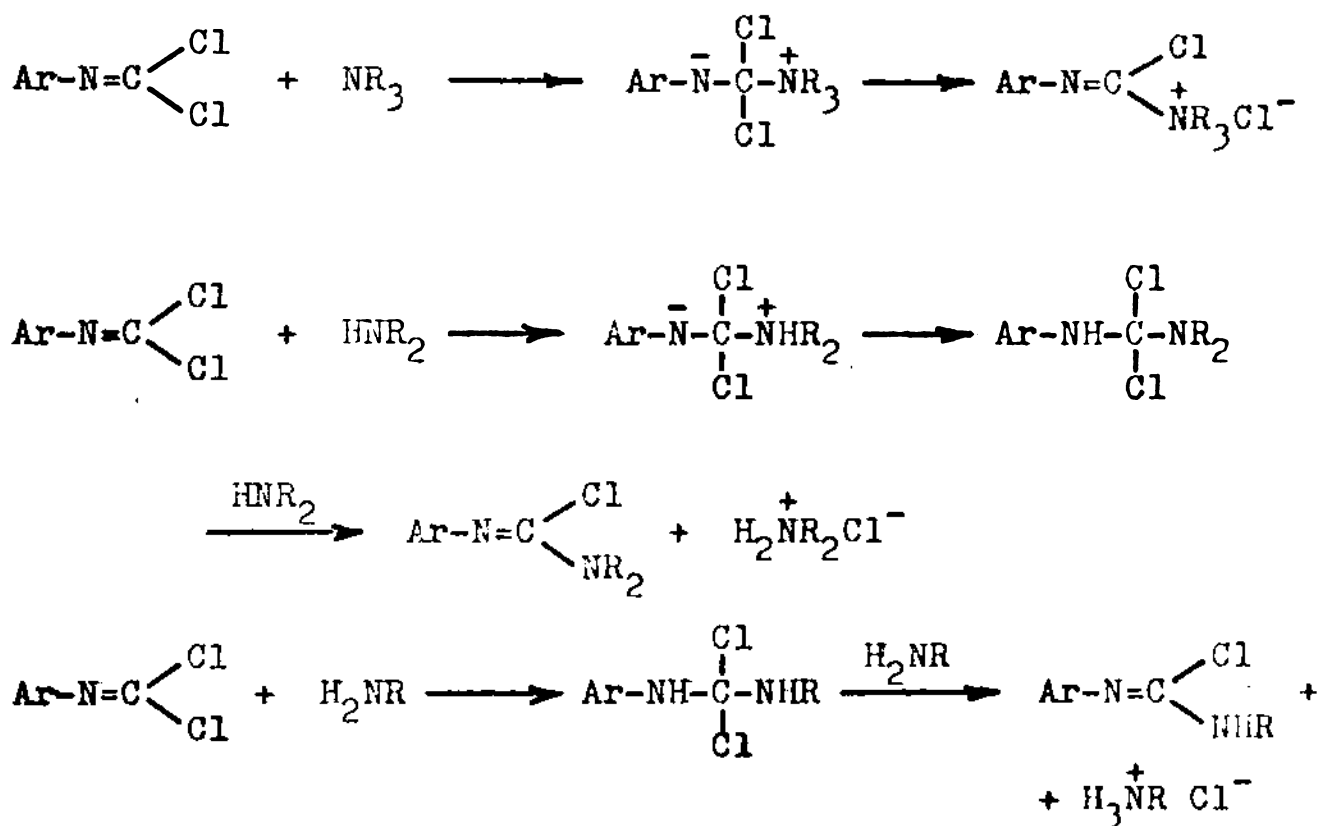
I. Studiile produșilor de reacție au condus la următoarele rezultate :

1. Din reacția N-ariliminodichlorurilor acidului carbonic cu apă în prezența catalitică ale aminelor terțiare, rezultă izonitrilii corespunzători. Astfel, această reacție nu poate fi utilizată pentru obținerea unor derivați funcționali ai acidului carbonic (de exemplu izocianați aromatici).
2. O.O'dialchiliminocarbonați se obțin din reacția cu alcooli în prezența catalitică ale aminelor terțiare. Reacția este prea lentă pentru a sta la baza sintezei unor poliiminocarbonați.
3. În cazul reacției cu aminele primare și secundare în amestec acetonă apoasă, au loc două reacții concurente cu formarea guanidinei respectiv ureei corespunzătoare. Astfel pentru obținerea guanidinei trebuie lucrat în mediul de solvent organic anhidru. Reacția aceasta în solvenți anhidrii poate fi utilizată atât pentru sinteza unor guanidine cât și pentru cea a unor poliguanidine, fiind suficient de rapidă.
4. S-a demonstrat că reacția N-ariliminodichlorurilor acidului carbonic în mediu de solvent organic anhidru cu 2 moli de amină primară conduce la formarea carbodiimidei corespunzătoare.

Aceste concluzii furnizează date practice cu privire la utilizarea acestor reacții în sinteza organică a izonitrililor, iminocarbonaților, guanidinelor tri și penta substituite și a carbodiimidelor.



II. Reacțiile de solvoliză în prezența catalitică ale aminelor terțiare precum și reacțiile de substituție nucleofilă cu aminele primare și secundare ale N-ariliminodichlorurilor acidului carbonic, decurg toate printr-un mecanism bimolecular de aditie-eliminare cu formarea unui intermediar tetraedric, rezultat în urma atacului nucleofil al aminei :



În cadrul acestui mecanism, care se pare în general valabil pentru N-ariliminodichlorurile acidului carbonic, pot să apară o serie de variante, ce se deosebesc prin natura stării de tranziție și a etapei lente, în funcție de mediul de reacție, natura reactantului.

Acest mecanism este dovedit de următoarele fapte experimentale :

1. Constantele de viteză de ordin pseudouunu depind liniar de concentrația aminei.
2. Parametrii de activare sînt caracteristici unor procese bimoleculare de aditie-eliminare. Astfel, entalpiile de activare sînt cuprinse între 8 și 18 Kcal/mol iar entropiile de activare au valori mici (-16...-43 cal/mol.grd.) caracteristice

unor sisteme cu un grad de ordine superior în starea de tranziție și compensare relativ avansată a energiilor de legătură.

3. Polaritatea solventului are, în general, o influență moderată asupra constantelor de viteză. Aceasta este normal pentru un proces de tip adiție-eliminare. Corelările obținute cu parametrul  $E_T$  al polarității solventului indică de asemenea un proces bimolecular.
4. Structura aminei are o influență importantă. Astfel, pentru aminele cu o încărcare sterică similară se obține o corelare de tip Brønsted a logaritmului constantelor de viteză cu  $pK_a$  ale aminelor, iar în celelalte cazuri apar constante de viteză mult mai mici.
5. Corelările de tip Hammett, demonstrează caracterul electrofil ale N-ariliminodichlorurilor în proces.

Atacul nucleofil al aminei este etapă lentă în cazul alcoolizelor în prezența aminelor terțiare, a reacțiilor cu aminele primare și secundare în mediu de acetonă apoasă.

În mediu anhidru reacțiile cu aminele primare au ca etapă lentă eliminarea HCl din amidinele acidului clorcarbonic cu formarea carbodiimidelor.

În mod similar în procesul de hidroliză este lentă alfa eliminarea din sărurile de trialchil-aril-amidiniu a acidului clorcarbonic cu formarea izonitrililor.

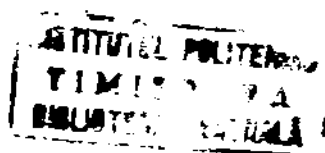
B I B L I O G R A F I E

- /1/ - Houben-Weyl "Metoden der Organischen Chemie" B.VIII/3, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1952, pag. 84-194.
- /2/ - C.D.Nenițescu "Chimie Organică" vol.I, ed.II-a. Ed. Tehnică București, 1960, pag. 776-778.
- /3/ - G.Zumach, E.Kühle, Angew.Chem.(Internat.Ed.Engl.) 9, 54(970)
- /4/ - Houben-Weyl "Metoden der Organischen Chemie" B.IX, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1955, pag. 773-917
- /5/ - E.Kühle, B.Anders, G.Zumach, Angew.Chem. 79(15) 663-680 (1967)
- /6/ - E.Sell, G.Zierold, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 7, 1228 (1874)
- /7/ - D.B.Murphy, J.Org.Chem. 29, 1613 (1964)
- /8/ - G.M.Dyson, T.Harrington, J.Chem.Soc.(London) 1942, 150
- /9/ - G.Ottmann, H.Hooks jr, Angew.Chem. 79(23) 1062 (1967)
- /10/ - G.Ottmann, H.Hooks jr, Journal of Heterocyclic Chemistry, 4, 365 (1967)
- /11/ - G.Ottmann, H.Hoberecht, H.Hooks jr, Angew.Chem. 79(23) 1063-1064 (1967)
- /12/ - G.M.Dyson, T.Harrington, J.Chem.Soc.(London) 1940, 191
- /13/ - A.Kaji, K.Mikazaki, Nippon Kagaku Zasshi, 87(7), 724-743 (1966) C.A. 65 15255 h.
- /14/ - P.Davis, Neth.Appl. 292085 12 iul. 1965.
- /15/ - P.Davis, Ger.Pat. 1.186.870, 11 feb. 1965.
- /16/ - I.Ugi, "Isonitrile Chemistry" Academic Press, 1971, New York, London, pag. 10-20.
- /17/ - xxx Brit.Pat. 1.138.530, 1 ian. 1969.
- /18/ - xxx Brit.Pat. 1.139.458 8 ian. 1969.
- /19/ - R.S.Bly, G.A.Perkins, W.L.Lewis, J.Amer.Chem.Soc. 44, 2896 (1922)
- /20/ - E.Kühle, Angew.Chem. 74, 861 (1962)
- /21/ - L.Toldi, M.Rados, Hung.Pat. 155.329 22 nov. 1968.
- /22/ - A.Saygh, U.Ulrich, J.Chem.Soc.(London) 1963, 3146.
- /23/ - F.Gumpert, J.Prakt.Chem. 31, 119 (1885)
- /24/ - E.Kühle, R.Wegler, Ger.Pat. 1.126.371 29.nov. 1962.
- /25/ - H.Holtschmit, W.Zecher, Belg.Pat. 662.381 28 dec. 1962.

- /26/ - H.Holtschmit, W.Zeher, Belg. Pat. 622.381 28 dec. 1962.
- /27/ - C.K.Ingold "Structure and Mechanism in Organic Chemistry"  
2nd Edition, Cornell University Press, Ithaca and London,  
1969, pag. 92.
- /28/ - E.Kühle, Angew.Chem. 81(1), 18-32 (1969)
- /29/ - D.Arlt, Dt.Pat.-Anm.F. 52867 (IV b/12o) 6 iul. 1967.
- /30/ - T.Mukayama, Bull.Chem.Soc.Japan, 35, 1104 (1962)
- /31/ - E.Kühle, K.Sasse, Pat.Ger. 1.174.772, 3o iul. 1964.
- /32/ - E.Kühle, DBP, 1.149.712, 14 nov. 1961.
- /33/ - M.Seefelder, G.Neubauer, DBP, 1.125.914, 14 sept. 1960.
- /34/ - E.Kühle, L.Eue, DBP, 1.211.163, 16 mai. 1959.
- /35/ - M.Gross, P.Held, J.Prakt.Chem. 316(3) 434 (1974)
- /36/ - I.Kenji, N.Akira, Tetrahedron Letters, 18, 1421-3 (1968)
- /37/ - E.Anders, E.Kühle, H.Maltz, DBP, 1.154.089, 1o nov. 1960.
- /38/ - E.Kühle, DBP, 1.126.380, 14 okt. 1960.
- /39/ - V.S.Etlis, A.P.Sinekov, M.E.Sergeva, Z.Org.Chim. 2, 1684  
(1966)
- /40/ - G.Ottmann, H.Hooks jr, J.Med.Chem. 9, 962-4 (1966)
- /41/ - W.Gauss, E.Kühle, Brit.Pat. 978.089, 27 iun. 1963.
- /42/ - R.Neidlein, W.Hausmann, Angew.Chem. 77, 506 (1965)
- /43/ - W.R.Smith, Amer.Chem.J. 16, 372 (1894)
- /44/ - E.Kühle, L.Eue, DBP, 1.138.039, 4 iun. 1959.
- /45/ - H.Malz, E.Kühle, O.Bayer, Ger.Pat. 1.138.389, 17 okt. 1959.
- /46/ - V.S.Etlis, A.P.Sinekov, G.A.Razuvaev, Z.Obschch.Chim. 31,  
4090 (1964)
- /47/ - H.Wollweber, R.Hiltman, K.Stoepel, W.Puls, Brit.Pat.  
1.132.409, 3o okt. 1968.
- /48/ - H.Wollweber, R.Hiltman, K.Stoepel, W.Puls, Brit.Pat.  
1.140.776, 22 iun. 1969.
- /49/ - B.Anders, E.Kühle, Belg.Pat. 632.578, 2o mai. 1963.
- /50/ - K.Moechel, H.Schlen, Z.Chem. 4(10) 388 (1964)
- /51/ - H.Stachle, K.Ziele, S.African Pat. 6.706.503, 21 nov. 1968.
- /52/ - H.Stachle, H.Koeppe, W.Kummer, Ger.Pat. 2.446.758, 22 apr.  
1976.
- /53/ - T.Mikaiyama, T.Fujisawa, T.Hyugaji, Bull.Chem.Soc.Japan  
35, 687 (1962)
- /54/ - V.S.Etlis, A.P.Sinekov, G.A.Razuvaev, Z.Obschch.Chim. 31,  
4090 (1964)

- /55/ - V.S.Etlis, A.P.Sinekov, G.A.Razuvaev, Z.Obschch.Chim. 34, 4018 (1964)
- /56/ - T.Korodi, R.Bacaloglu, Bul.St.Tehn.Inst.Polit.Timişoara, seria Chimie, sub tipar.
- /57/ - H.K.Hall jr, J.Amer.Chem.Soc. 77, 5993 (1955)
- /58/ - A.Qeen, Canad.J.Chem. 45, 1619 (1967)
- /59/ - R.Bacaloglu, C.Dăescu, G.Ostrogovich, J.Chem.Soc. Perkin II, 1972, 1011.
- /60/ - R.Leimu, Ber. 70, 1040 (1937)
- /61/ - A.Kivinen, Acta Chem.Scand. 19(4), 845 (1965)
- /62/ - G.Ostrogovich, C.Csunderlik, R.Bacaloglu, J.Chem.Soc.(B), 1971, 18.
- /63/ - C.Csunderlik, R.Bacaloglu, G.Ostrogovich, J.Prakt.Chem. 317(1), 73 (1975)
- /64/ - C.Csunderlik, R.Bacaloglu, G.Ostrogovich, J.Prakt.Chem. 317(1), 81 (1975)
- /65/ - G.Ostrogovich, C.Csunderlik, R.Bacaloglu, J.Prakt.Chem. 317(1), 62 (1975)
- /66/ - J.Urbanski, Roczniki Chemii, 36, 1441 (1962)
- /67/ - R.B.Moodie, R.Towill, J.Chem.Soc. Perkin Trans.II, 1972, 184.
- /68/ - C.Csunderlik, R.Bacaloglu, P.Schultz, G.Ostrogovich, Bul.St.Tehn.Inst.Polit. Timişoara, seria Chimie, 19(33), 37 (1974).
- /69/ - A.R.Buttler, I.H.Robertson, R.Bacaloglu, J.Chem.Soc. Perkin II, 1974, 1733.
- /70/ - E.A.Castro, R.B.Moodie, J.Chem.Soc.Chem.Comm. 1973, 828.
- /71/ - Lit. 27, pag. 457-463.
- /72/ - E.S.Gould, "Mechanismus und Struktur in der Organischen Chemie", Verlag Chemie GmbH. Weinheim, 1971, pag. 218.
- /73/ - R.Bacaloglu, T.Korodi, A.Florescu, G.Ostrogovich, Rev.Roum.Chim. 22(6), 877-83 (1977)
- /74/ - J.E.Leffler, E.Grunwald, "Rates and Equilibria of Organic Reactions", Wiley, New York, 1963, pag. 171-262.
- /75/ - M.Răileanu, "Rolul solvenţilor în reacţiile compuşilor organici" Ed. Scrisul Românesc, 1976, pag. 126-127.
- /76/ - C.D.Johnson, "The Hammett Equation" Cambridge, At the University Press, 1973, pag. 7-11.

- /77/ - D.D.Perrin, "Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution", Butterwords, London, 1965.
- /78/ - M.L.Bender, "Mechanism of Homogenous Catalysis from Protons to Proteins", Wiley-Interscience, New York, 1971, pag.74-90.
- /79/ - R.F.Hudson, G.Loveday, J.Chem.Soc. 1962, 1068.
- /80/ - M.L.Bender, Chem.Rev. 60, 53 (1960)
- /81/ - D.Martin, K.Nadolski, R.Bacaloglu, I.Bacaloglu, J.Prakt. Chem. 313, 58 (1971)
- /82/ - I.Bacaloglu, K.Nadolski, R.Bacaloglu, D.Martin, J.Prakt. Chem. 313, 839 (1971)
- /83/ - D.Martin, A.Berger, H.I.Niclas, R.Bacaloglu, J.Prakt.Chem. 315, 274 (1973)
- /84/ - I.Bacaloglu, R.Bacaloglu, C.Viragh, H.Glatt, G.Ostrogovich, J.Prakt.Chem. 317, 907 (1975)
- /85/ - I.Bacaloglu, R.Bacaloglu, H.Glatt, C.Viragh, G.Ostrogovich, J.Chem.Soc. Perkin Trans.II, Phys.Org.Chem. 1976, 524.
- /86/ - R.Bacaloglu, T.Korodi, Rev.Roum.Chim. sub tipar.
- /87/ - N.B.Colthup, L.H.Daly, S.E.Wiberley, "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", 2nd Ed. Academic Press.
- /88/ - L.P.Hammett, "Physical Organic Chemistry", 2nd Edition, McGraw-Hill Book Company, New York, 1970, pag. 356.
- /89/ - T.Korodi, R.Bacaloglu, Rev.Roum.Chim. sub tipar.
- /90/ - Lit. 74, pag. 315-402.
- /91/ - J.E.Leffler, J.Org.Chem. 20, 1202 (1955)
- /92/ - J.E.Leffler, J.Org.Chem. 31, 533 (1966)
- /93/ - O.Exner, Coll.Czech.Chem.Comm. 29, 1094 (1964)
- /94/ - R.C.Petersen, J.Org.Chem. 29, 3133 (1964)
- /95/ - O.Exner, Nature, 227, 315 (1970)
- /96/ - O.Exner, Nature, 227, 336 (1970)
- /97/ - O.Exner, Ind.Chim.Belg. 33, 343 (1968)
- /98/ - Lit. 88, pag. 399.
- /99/ - Ch.Reichardt, "Lösungsmittel Effekte in der Organische Chemie", Verlag Chemie, Weinheim, 1969.
- /100/- Ch.Reichardt, K.Dimroth, Fortsch.Chem.Forsch. 11 1 (1968)
- /101/- A.F.Hegarty, J.D.Cronin, F.L.Scott, J.Chem.Soc. Perkin Trans. II, 1975, 430.
- /102/- Lit. 27, pag. 460.



- /103/ - K.A.Petrov, A.A.Nejmysheva, Zh.Obsch.Khim. 29, 216 (1959)
- /104/ - H.Malz, E.Kühle, DBP, 1.158.501, 23 mai. 1962.
- /105/ - R.Neidlein, R.Böttler, Tetrahedron Lett. 1968, 2937.
- /106/ - G.Lederc, B.Ront, G.Wermouth, Tetrahedron Lett. 1974, 3764.
- /107/ - J.M.Ivanova, N.A.Kirsanova, E.A.Stukalo, G.I.Derkatsh, Zh.Org.Khim. 3, 480 (1966)
- /108/ - R.Bacaloglu, T.Korodi, G.Ostrogovich, Rev.Roum.Chim. sub tipar
- /109/ - W.D.Horrocks, R.H.Mann, Spectrochim.Acta, 19, 1375 (1963)
- /110/ - I.Ugi, R.Meyr, Chem.Ber. 93, 239 (1960)
- /111/ - R.Mathis-Noel, R.Wolf, F.Gallais, Compt.rend. 242, 1873 (1956)
- /112/ - R.Neidlein, W.Haussmann, Arch.Pharm. 300, 609 (1967)
- /113/ - Lit. 76, pag. 38-40.
- /114/ - E.Tommila, E.Paakkala, U.K.Virtanen, A.Erva, S.Varila, Ann.Acad.Sci.Fenn., ser. A 2, Nr. 91, (1959)
- /115/ - E.Tommila, Acta Chem.Scand, 20, 923 (1966)
- /116/ - K.J.Leidler, R.Martin, Internat.J.Chem.Kinetics, 1, 113, (1969)
- /117/ - G.Zimmermann, C.Yuan, J.Amer.Chem.Soc. 77, 332 (1955)
- /118/ - K.Koskikallio, Suomen Kemistilehti, B 33, 107 (1960)
- /119/ - R.F.Hudson, G.E.Moos, J.Chem.Soc. 1962, 5157.
- /120/ - H.Böhme, W.Schürhoff, Chem.Ber. 84, 28 (1951)
- /121/ - S.G.Entelis, R.P.Tiger, E.Ya.Nevel'skii, I.V.Epelbaum, Izvest.Akad.Nauk.SSSR, Otdel.Khim.Nauk, 245 (1963)
- /122/ - S.G.Entelis, R.P.Tiger, E.Ya.Nevel'skii, I.V.Epelbaum, Izvest.Akad.Nauk.SSSR, Otdel.Khim.Nauk, 429 (1963)
- /123/ - R.P.Tiger, E.Ya.Nevel'skii, I.V.Epelbaum, S.G.Entelis, Izvest.Akad.Nauk.SSSR, Otdel.Khim.Nauk, 1969 (1964)
- /124/ - M.J.Kelly, G.M.Batson, J.Phys.Chem. 62, 260 (1960)
- /125/ - xxx Pat. Fr. 1.528.249
- /126/ - Houben-Weyl, "Methoden der Organische Chemie" Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1952, B.VIII, pag. 353.
- /127/ - E.C.Horning, "Organic Syntheses" Collective Volume 3, John Wiley and Sons Inc. New York, 1965, pag. 590.
- /128/ - Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie" Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1955, B.IX, pag. 808.

- /129/ - H.Goldschmidt, E.Mathiesen, Z.Phys.Chem. 121, 153 (1926)
- /130/ - A.Weissberger, "Organic Solvents" vol. VII, Interscience Publishers Inc. New York, 1955, pag. 333.
- /131/ - J.W.Smith, "Electric Dipole Moments", Butterwords, London, 1955.
- /132/ - Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1959, B.II., pag. 807.
- /133/ - Beilsteins Handbuck der Organischen Chemie, Berlin, Verlag von Julius Springer, 1929, vol.XII, pag. 394.
- /134/ - Lit. 128, pag. 874.
- /135/ - M.M.Richter, "Lexikon der Kohlenstoff Verbindungen" Verlag von Leopold Voss, Hamburg und Leipzig, 1910, pag. 738.
- /136/ - Lit. 135, pag. 627.
- /137/ - "Dictionary of Organic Compounds", Moscova, 1949, vol.III, pag. 87.
- /138/ - Lit. 133, pag. 446-447.
- /139/ - R.E.Robertson, Progr.Phys.Org.Chem. 4, 213 (1967)
- /140/ - S.A.Guggenheim, Phil.Mag. 2, 538 (1926)
- /141/ - A.G.Worthing, J.Geffner, "Prelucrarea datelor experimentale" Ed. Tehnică, București, 1959, pag. 235.
- /142/ - Lit. 74, pag. 71.
- /143/ - G.O.Shipton, Brit.Pat. 945.855, 8 ian. 1964.
- /144/ - xxx Ger.Pat. 6.510.117, 7 feb. 1966.



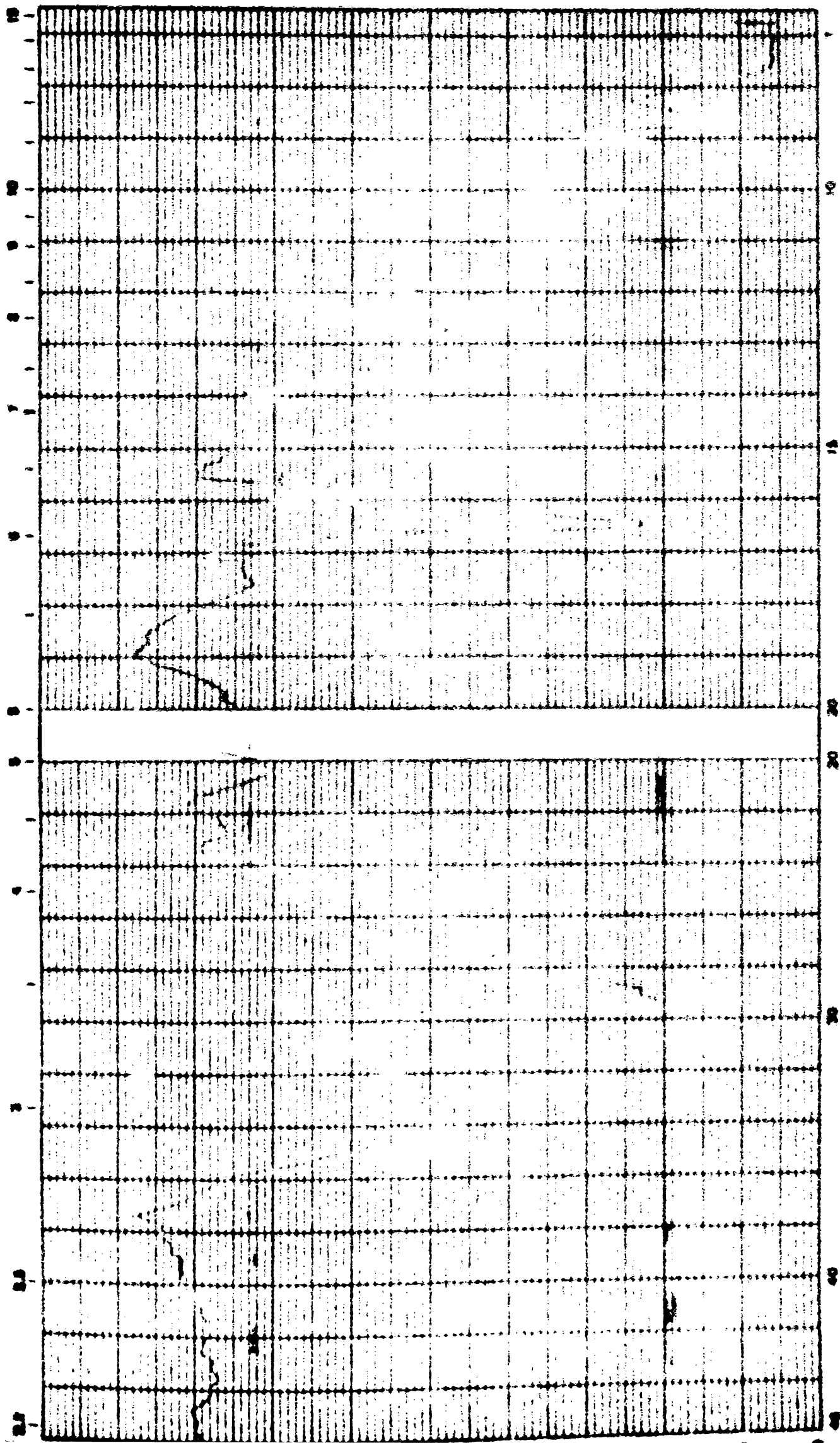
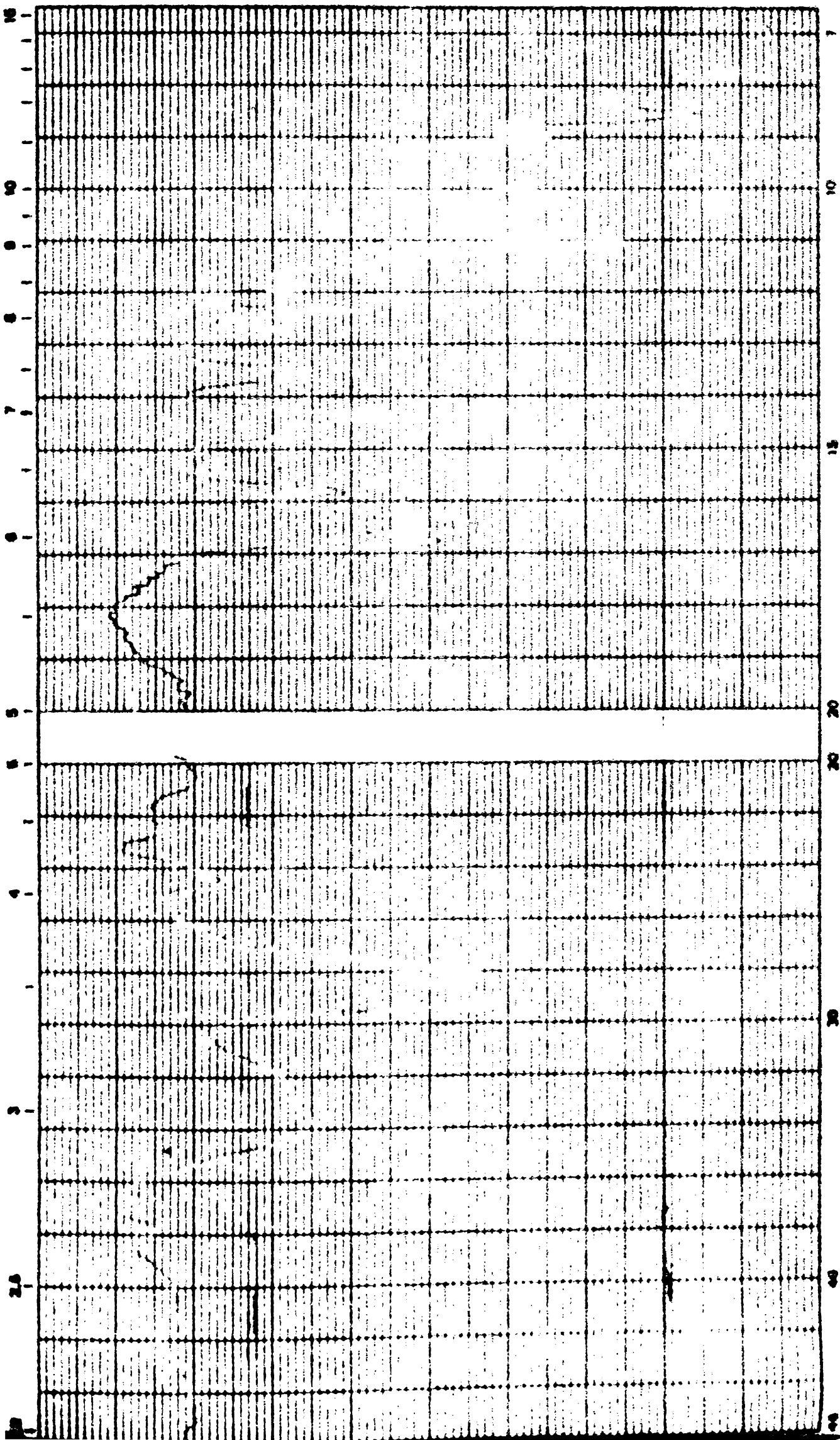


Fig. 1.3. a.

Spectrul de IR în cursul reacției 2-fenilimidodichlorurii  
acidului carbonic cu metanol.

după 1 oră



·100 cm<sup>-1</sup>

fig. 3.1. b.  
Spectrul de IR în cursul reacției N-feniliminodichlorurii  
acidului carbonic cu metanol.  
după 3 ore

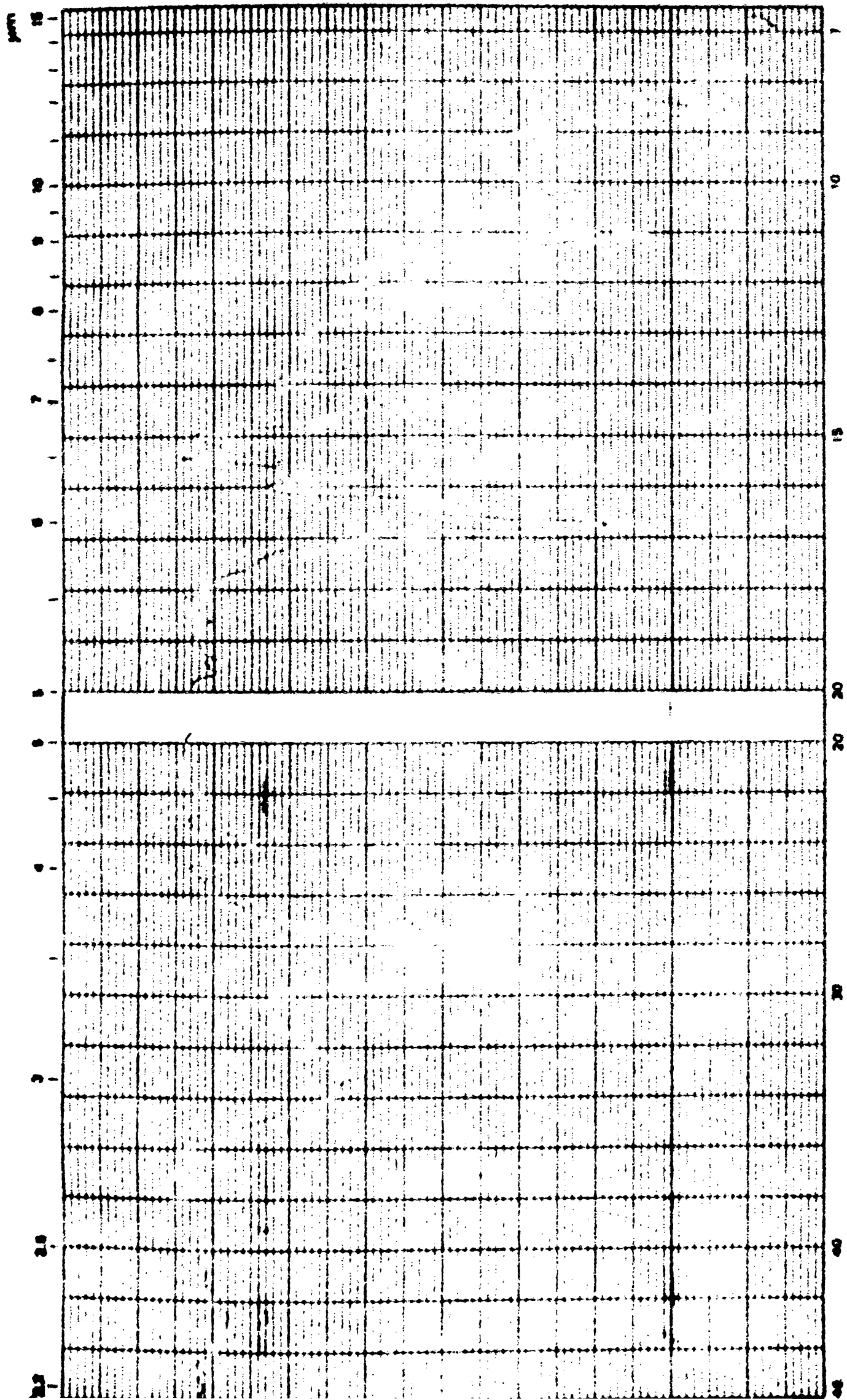


Fig. 1.1. c.

Spectrul IR în curent rezidual N-fenilnitrodiclorurii  
 soluției carbonice cu metanol.

Aug. 7 ore