

MINISTERUL EDUCATIEI SI INVATAMINTULUI
INSTITUTUL POLITEHNIC "TRAIAN VUIA"
TIMISOARA

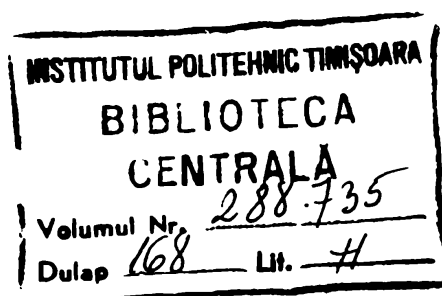
FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICA

ILZE-IRINA BACALOGIJI

CERCETARI ASUPRA REACTIVITATII UNOR DERIVATI
FUNCTIONALI AI ACIDULUI CIANIC

TEZA DE DOCTORAT

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA



Conducător științific
Profesor Universitar Emerit
Dr.doc. G.Ostrogovich
Membru corespondent al
Academiei R.S.R.

Elaborarea prezentei lucrări, ca și întreaga mea activitate profesională s-a desfășurat sub conducerea și îndrumarea nemijlocită a tovarăgului profesor emerit Dr.doc. George Ostrogovich.

Pentru grija și înțelegerea deosebită pe care am simțit-o în toți acești ani, îi aduc cele mai sincere mulțumiri și profunda mea recunoștință.

C U P R I N S

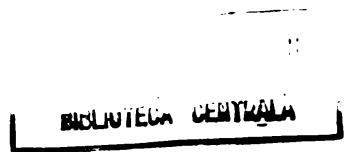
Introducere	1
1. Caracterizarea fizico-chimică a derivaților funcționali ai acidului cianic	4
1.1. Structura electronică a acidului cianic și a derivaților săi funcționali	4
1.2. Geometria moleculară a derivaților funcționali ai acidului cianic	9
1.3. Momente dipol	12
1.4. Spectrele de ultraviolet	16
1.5. Spectrele de infraroșu	21
1.6. Spectrele de rezonanță nuclear magnetică	29
1.7. Asociate prin legături de protoni	34
1.8. Concluzii	39
2. Reacții ale derivaților funcționali ai acidului cianic cu compușii hidroxilici și amine	41
2.1. Reacțiile halogencianilor	41
2.1.1. Reacția halogencianilor cu alcoolii și fenolii	41
2.1.2. Reacția halogencianilor cu aminele	43
2.2. Reacțiile esterilor acidului cianic	46
2.2.1. Reacția cu apa	46
2.2.2. Reacții cu alcoolii	47
2.2.3. Reacția cu fenolii	51
2.2.4. Reacția cu amoniacul	52
2.2.5. Reacția cu aminele	53
2.2.5.1. Aminele primare	53
2.2.5.2. Aminele secundare	54

INSTITUTUL POLITEHNIC
TIMIȘOARA
BIBLIOTECA CENTRALĂ

2.3. Reacțiile cianamidelor	54
2.3.1. Reacții cu apă, alcooli și fenoli	54
2.3.2. Reacții cu amoniacul și aminele	55
3. Cercetări originale	56
3.1. Reacția cianatilor de aril cu fenoli și amine aromatice	56
3.1.1. Introducere	56
3.1.2. Influențe electronice asupra vitezei de reacție	62
3.1.3. Influențe sterice asupra vitezei de reacție	88
3.1.4. Influența solventilor asupra vitezei de reacție	94
3.1.4.1. Introducere și date experimentale	94
3.1.4.2. Corelarea cu parametrii E_T	104
3.1.4.3. Solvatarea stării de tranziție	106
3.1.4.4. Corelări Hammett	115
3.1.4.5. Corelări cu valori ΔV_{OH}	121
3.1.4.5.1. Adiția fenolilor	126
3.1.4.5.2. Adiția aminelor	132
3.2. Reacția bromcianului cu aminele aromatice	142
3.2.1. Reacția bromcianului cu alchilanilinele	142
3.2.2. Reacția bromcianului cu aniline substituite	162
3.3. Descrierea părții experimentale	180
3.3.1. Materiale	180
3.3.2. Metodici de cercetare cinetică	182
3.3.2.1. Reacția cianatilor de aril cu fenoli și amine aromatice	182
3.3.2.1.1. Prelevare de probe și titrare potențimetrică	182
3.3.2.1.2. Prelevare de probe și spectrofotometrare în U.V.	182

3.3.2.2.	Reacția N-metilanilinelor cu iodură de metil	183
3.3.2.3.	Reacția bromcianului cu aminele	184
3.3.3.	Determinări ale mărimilor fizico-chimice	184
3.3.3.1.	Determinarea valorilor $\Delta \nu_{OH}$	184
3.3.3.2.	Determinările coeficienților de activitate in solvenți	185
4.	Concluzii	187

Bibliografie





Introducere.

Dezvoltarea rapidă a industriei chimice în R.S.R. a creat o bază de materii prime și intermediari care pot fi utilizați pentru lărgirea considerabilă a sortimentului de produse de sinteză fină. În acest context fabricarea clorocianului în țară, valorificând două materii prime disponibile în cantități importante, cianura de sodiu și clorul, deschide un câmp larg de posibilități de sinteză. În teza de față se urmărește investigarea unora dintre procesele care, pornind de la halogenciani, pot duce la produși valoroși pentru industria chimică.

Începând din 1963 s-a reușit într-o serie de laboratoare obținerea din halogenciani și fenoli în prezența aminelor terțiare a cianatilor de aril și alchil. Procedul se pretează unei transpuneri industriale și a fost deja realizat de o serie de întreprinderi chimice cum ar fi, de pildă, Farbenfabriken Bayer A.G. Leverkusen, Minnesota Mining & Manufacturing Co, Agfa Gevert AG și altele.

Esterii acidului cianic, printr-o reactivitate extraordinară de multilaterală, au ajuns în cei 10 ani de când au fost obținuți pentru prima dată să câștige uimitoare aplicații în cele mai variate domenii :

Di- și policianatii, prin aditii de polioli, duc la poliiminocarbonați care, în funcție de condițiile de reacție, pot fi obținuți cu mase moleculare până la 60.000 sau chiar mai mult.

Injectați sau presați la temperaturi ridicate, acești polimeri pot duce la obiecte de diferite forme, trecuți în soluție pot fi utilizați în lacuri, filme sau folii /1/, iar în

amestecuri ca adesivi /2/.

Prin adiția di- și poliaminelor la di- și policianati rezultă poliizocuree cu proprietăți foarte bune de adesivi /3/.

Prin trimerizare la cald sau în prezența unor catalizatori adecvați, cianatii di- și polifuncționali trec în polimeri tridimensionali, conținând în catene sistemul s-triazinic. Acești polimeri pot fi utilizați pentru obținerea de obiecte formate, obiecte armate cu fibre de sticlă, adesivi, fibre, produse de acoperire, lacuri sau spume /4/. Polimerii cu elemente structurale s-triazinice astfel obținute prezintă proprietăți electrice foarte bune, stabilități chimice și mai ales termice excepționale /5/.

Cianatii de aril prin reacțiile lor cu agenți de acilare sau prin reacțiile de formare a s-triazinelor, tio și oxadiazinelor, diazinelor, triazolilor, tio- și oxadiazolilor, respectiv diazoliilor, stau la baza obținerii unei game foarte largi de produse cu rol de protectori ai plantelor, respectiv cu acțiune farmacologică valoroasă /6/.

În mod similar cu cianatii, încep să obțină și cianamidele aplicații industriale interesante.

În teza de față au fost studiate reacțiile broncia-nului cu aminele primare și secundare, precum și cele ale cianatilor de aril cu fenolii și aminele aromatice secundare în vederea stabilirii exacte a condițiilor în care aceste procese pot fi utilizate pe scară industrială. Corelarea reactivității diferiților compuși care participă în reacție cu diverși para-

metrii structurali, permit prevederea vitezei reacțiilor în cauză și în consecință este utilă pentru realizarea lor în industrie.

1.- Caracterizarea fizico-chimică a derivaților funcționali ai acidului cianic.

1.1.- Structura electronică a acidului cianic și a derivaților săi funcționali.

Acidul cianic și derivații săi funcționali au formula generală: $X-C \equiv N$: unde X reprezintă un heteroatom, respectiv o grupare conținând un heteroatom și hidrogeni sau radicali organici, dintre care cele mai importante pot fi considerate : F-, Cl-, Br-, I-

HO-, RO-, HC-, R-C-, H-Se-, R-Se-, H-Te-, R-Te-

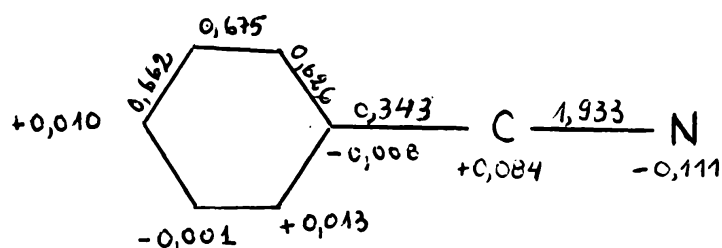
H₂N-, RN-, R₂N-

Atomul de carbon, considerat ca având o hibridizare sp, prezintă 2 orbitali sp (di) capabili de a construi două legături σ precum și doi orbitali p_y și p_z disponibili pentru formarea a două legături π în planuri reciproc perpendiculare. În ceea ce privește atomul de azot, în mod obișnuit se admite că prezintă, de asemenea, o hibridizare sp, unul dintre orbitali sp (di) fiind implicat în legătura σ cu atomul de carbon, iar celălalt ^{ocupat} de cei doi electroni neparticipanți. Cei doi orbitali p_y și p_z formează legăturile π , mai sus amintite, cu atomul de carbon /7/. În unele cazuri a fost considerată și în alt mod structura electronică a atomului de azot nitrilic /8/. S-a admis astfel că acest atom nu este hibridizat, iar legătura simplă C-N este realizată prin electronii p_x, cele două duble legături prin electronii p_y și p_z, iar perechea de electroni neparticipanți se află pe un orbital s. Această din urmă imagine nu ni se pare concordantă cu o serie de proprietăți fizice ale derivaților funcționali ai acidului cianic, respectiv cu posibilitățile lor de asociere prin legături de proton. Dacă admitem o conjugare între electronii π ai legăturii $C \equiv N$ cu perechea de electroni

neparticipanți ai atomului \ddot{X} , atunci acesta se consideră în general ca avînd o hibridizare sp^2 cu trei orbitali sp^2 (tr) implicați în legături simple și un orbital p_z ocupat cu perechea de electroni neparticipanți /9, 10, 11/.

Au fost întreprinse deja o serie de calcule mecanic cuantice folosind metode simple sau mai avansate atât pentru nitrili alifatici și aromatici, cit și pentru cei heterosubstituiți.

Din punctul de vedere al prezentei teze, dintre nitrilii simpli prezintă interes mai cu seamă cei aromatici, care au o conjugare extinsă, similară cu cea a derivaților acidului cianic. Astfel, în cazul benzonitrilului diagrama moleculară, calculată prin metoda Hückel cu ajustarea parametrilor pentru gruparea nitrilică pe baza spectrelor de ultraviolet, este /7/ :



După cum se vede, densitatea de electroni este ceva mai mare la azot, acesta avînd în mod cert un caracter nucleofil și ceva mai redusă la carbon acesta avînd un caracter electrofil corespunzător. Nucleul aromatic prezintă un deficit de electroni (+0,018) față de gruparea nitrilică care are un exces de electroni (-0,027) și joacă astfel un rol global atrăgător de electroni. Legătura carbon azot are un pronunțat caracter de triplă legătură; conjugarea cu sistemul aromatic este limitată, ceea ce se exprimă prin caracterul redus de dublă legătură a legăturii dintre gruparea CN și nucleul benzenic.

Aceste rezultate sînt confirmate în linii mari și de calcule mai avansate cum ar fi, de exemplu, P.P.P-SCFMO /12/. Pentru cazul acidului cianhidric și al unor nitrili hetero-substituiți simpli s-au efectuat o serie de calcule printr-o tratare simplă a electronilor π prin metoda combinării liniare a orbitalilor de grup (LIGO-MO), metodă în care integralele coulombine sînt corelate cu electronegativitățile atomilor considerați în starea de valență respectivă /9/. Tabelul alăturat (Tabel 1) prezintă densitățile de sarcină și ordinul de legătură π calculate.

Tabel 1. Densități de sarcină și ordine de legătură π pentru cîtiva nitrili simpli /9/

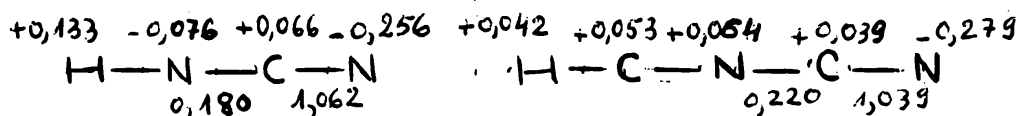
Moleculă sau ion	Densitate de sarcină			Ordine de legătură	
	A	C	N	A-C	C \equiv N
H-C \equiv N	-	+0,269	-0,269	-	1,982
Br-C \equiv N	+0,170	+0,223	-0,393	0,614	1,890
HS-C \equiv N	+0,639	+0,040	-0,679	1,142	1,641
\bar{O} -C \equiv N	-0,560	+0,040	-0,679	1,142	1,641
\bar{S} -C \equiv N	-0,710	+0,193	-0,483	0,796	1,824
\bar{Te} -C \equiv N	-0,694	0,186	-0,492	0,818	1,816
\bar{N}_2 -C \equiv N	-0,836	-0,328	-0,836	1,395	1,395

În toate cazurile nitrililor heterosubstituiți cu sau fără caracter anionic atomul de azot are o densitate mărită de electroni și deci caracter nucleofil, iar cel de carbon o densitate de electroni scăzută, deci caracter electrophil (cu excepția dianionului cianomidei).

Legătura carbon azot are un caracter pronunțat de triplă legătură în cazul broncianului, acest caracter scăzînd progresiv în seria \bar{S} -CN, \bar{Se} -CN, \bar{Te} -CN, \bar{O} -CN, HS-CN, \bar{N}_2 -C \equiv N, odată

cu creșterea caracterului de dublă legătură A-C și a densității de electroni la atomul de azot.

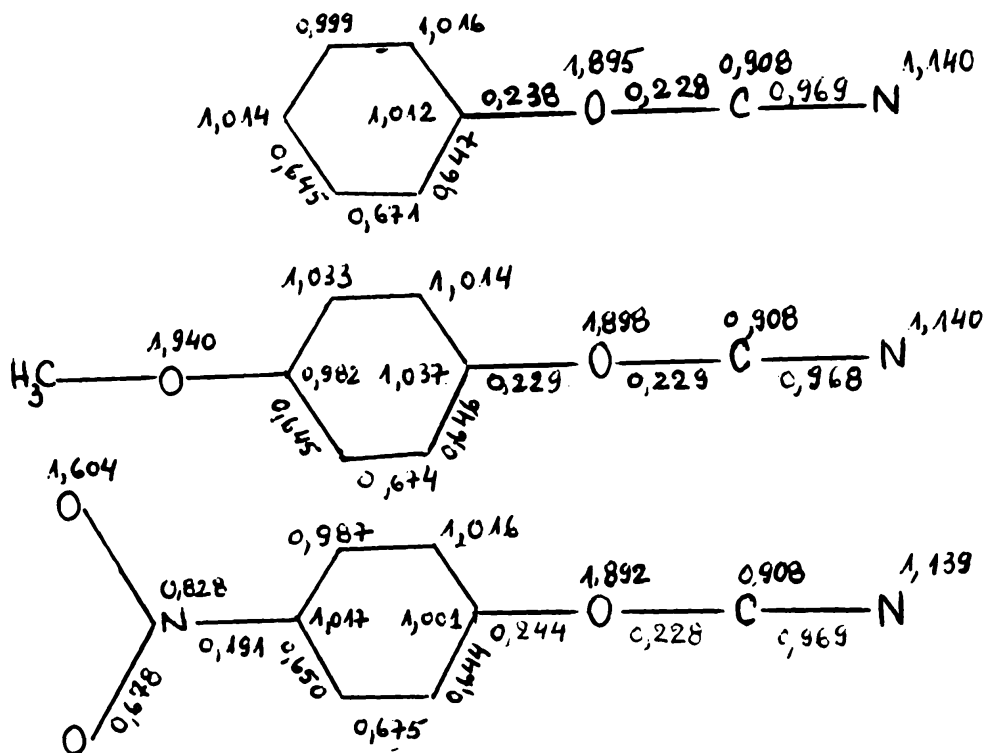
Calcululele incluzind orbitali σ au fost efectuate prin metoda Hückel extinsă /9/ (MHT), pentru cazul cianamidei și dimetilcianamidei planare /10/ și au dus la următoarele sarcini atomice și populații π de întrepătrundere, reprezentate în diagramele moleculare :



Din populațiile π de întrepătrundere se poate calcula că legătura între azotul amidic și gruparea CN are un caracter de 0,35 de dublă legătură ceea ce exprimă o conjugare relativ importantă. Sarcinile atomice sînt comparabile ca semn și valoare cu cele mai sus prezentate pentru alți nitrili heterosubstituiți.

Calcululele prin metoda Hückel extinsă au permis, de asemenea, să se precizeze că energia minimă a electronilor π din molecula de cianamidă nu corespunde unei configurații plane ci unei configurații în care unghiul dintre planul orbitalului π al dublei legături carbon azot și cel al axei de simetrie a orbitalului p ocupat al azotului amidic este de 22° . Această configurație are o energie cu cca 4,5 kcal/mol mai mică decît cea plană în general admisă. Calcululele efectuate pentru conformația neplană de energie minimă au arătat că nu are loc o modificare esențială a sarcinilor atomice și a populațiilor π de întrepătrundere față de molecula plană.

Calcululele efectuate prin metoda Hückel pentru cianatul de fenil și compuși para substituiți au dus la următoarele diagrame moleculare /11a/ :



Conform acestor calcule atomul de oxigen manifestă un efect donator de electroni în proporție aproape echivalentă față de nucleul aromatic, respectiv grupa cian. Efectul substituenților în nucleul aromatic pare a fi de mică importanță pentru structura electronică a grupeii cian.

W. Ritschl /11b/ a efectuat o serie de calcule prin metoda M.F.P. pentru benzonitrili și nitrili heterosubstituiți a căror rezultate le redăm rezumativ în tabelul 2. După cum se vede din acest tabel, în toate cazurile heteroatomul joacă un rol de donator de electroni către gruparea nitrilică care, în ansamblu, are o densitate de electroni mărită. În mod clar densitatea maximă de electroni se găsește la atomul de azot, atomul de carbon din această grupare având o parțială sarcină pozitivă.

Densitatea de electroni la azot crește în seria :

-Se-C≡N < -C-C≡N < -O-C≡N < -NMe-C≡N ceea ce va determina, desigur, și o creștere a nucleofilicității atomului de azot în aceeași serie. În același sens scade și caracterul electrolil al carbonului.

Tabel 2. Sarcinile suplimentare ale fragmentelor structurale în nitrili și nitrili heterosubstituiți cu structura generală :

pentru $Y-C_6H_4-X-CN$

Y	X	q_{CN}	q_X	$q_{C_6H_4}$	q_Y
NO ₂	-	0,014	-	-0,071	-0,057
	-NMe-	-0,009	+0,133	-0,052	-0,071
	-O-	-0,082	+0,132	+0,015	-0,063
	-S-	-0,031	+0,075	+0,020	-0,064
	-Se-	-0,027	+0,065	+0,026	-0,063
H	-	-0,024	-	+0,023	-
	-NMe	-0,153	+0,259	-0,106	-
	-O-	-0,086	+0,129	-0,044	-
	-S-	-0,032	+0,068	-0,036	-
	-Se-	-0,028	+0,059	-0,031	-
CH ₃ O	-	-0,034	-	-0,116	+0,151
	-NMe-	-0,159	+0,250	-0,230	+0,139
	-O-	-0,089	+0,128	-0,181	+0,142
	-S-	-0,034	+0,065	-0,174	+0,142
	-Se-	-0,029	+0,055	-0,169	+0,142

1.2.- Geometria moleculară a derivaților funcționali ai acidului cianic.

Lungimea legăturii triple C≡N este caracteristică pentru modul de interacțiune dintre gruparea nitrilică și

restul moleculei.

Citeva lungimi de legătură $C\equiv N$ la o serie de nitrili sînt prezentate în tabelul următor :

Tabel 5. Lungimi de legătură CN /13/

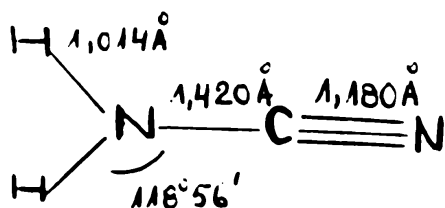
Nitrilul	Lungi- nea Å	Nitrilul	Lungi- nea Å
$H-C\equiv N$	1,155	$CH_3-CO-C\equiv N$	1,164
$H_3C-C\equiv N$	1,157	$(N\equiv C)_2C=C(C\equiv N)_2$	1,150
$CH_3-CH_2-C\equiv N$	1,157	$H_2N-C\equiv N$	1,180
$Cl-CH_2-C\equiv N$	1,158	$(H_2N)_2C=N-C\equiv N$	1,186
$CCl_3-C\equiv N$	1,158	4 Cl 5,5 $(CH_3)_2C_6H_2-O-C\equiv N$	1,150 [*])
$CF_3-C\equiv N$	1,155		
$CH_2=CH-C\equiv N$	1,165		
$CH\equiv C-C\equiv N$	1,157		
$N\equiv C-C\equiv N$	1,155		

^{*}) după /14/

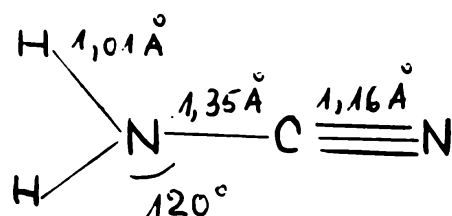
După cum se vede din acest tabel, lungimea legăturii CN în nitrili alifatici este în jur de 1,157 Å și crește dacă gruparea nitrilică este conjugată cu alte sisteme de electroni π (acrilonitrilul, acetilcianura). Conjugarea cu heteroatomi avînd electroni neparticipanți ca în cazul cianamidei și dicianamidei mărește considerabil această legătură.

Geometria moleculei cianamidei a fost determinată prin studiul structurii sale cristaline /15/ și a fost găsită după cum urmează :

Valori după /15/



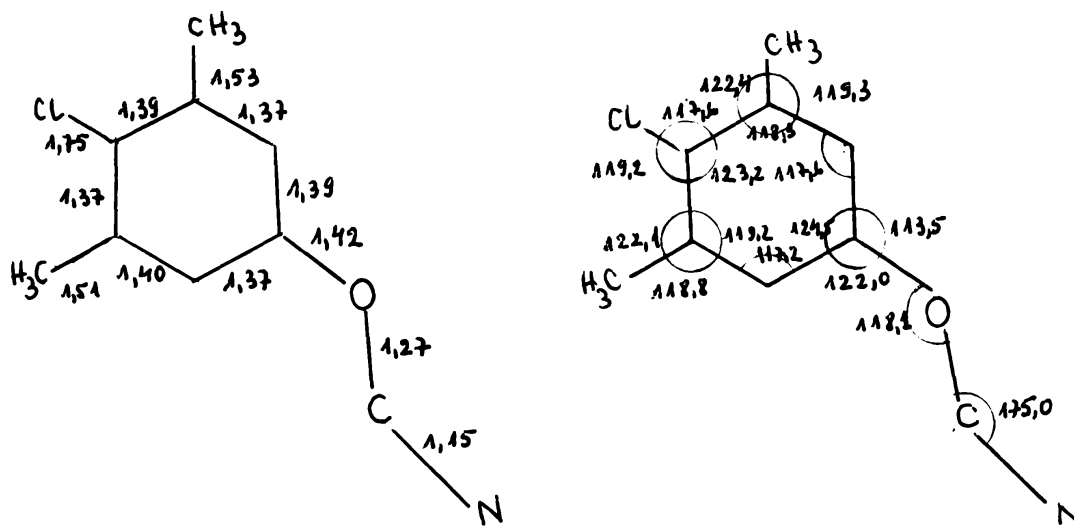
Valori după /16/



Cercetări mai exacte prin spectre de microunde au dus, după cum se vede, la valori puțin diferite /16/.

Legătura $C\equiv N$ este mai lungă decât cea din nitrilii alifatici, iar legătura $C-N$ mai scurtă decât cea standard pentru sisteme saturate de 1,47 Å /17/.

Geometria moleculei de 4-clor-3,5-dimetilfenilcianat a fost determinată cu ajutorul razelor X și corespunde cu cea indicată în diagramele următoare /14/ :



Distanța interatomică dintre atomul de carbon aromatic și cel de oxigen de 1,42 Å este foarte apropiată de cea standard pentru legături în sisteme saturate de 1,43 Å /17/, ceea ce pledează pentru o conjugare puțin importantă dintre nucleul aromatic și perechea de electroni neparticipanti ai atomului de oxigen. Legătura dintre atomul de oxigen și carbonul nitrilic de 1,27 Å este ceva mai scurtă decât o legătură standard între un atom de carbon cu hibridizare sp și un atom de oxigen de 1,36 Å /17/ ceea ce implică o conjugare mai importantă în această direcție a perechii de electroni neparticipanti de la oxigen. Legătura CN din gruparea nitrilică are o lungime apropiată de cea standard pentru astfel de legături de 1,16 Å /17/. Lungimi-

le de legătură din nucleul aromatic corespund cu cele ale unui sistem aromatic (valorii standard $1,40 \text{ \AA}$ /17/).

Unghiul de valență C-O-C de 118° aduce o indicație valoroasă asupra hibridizării sp^2 a atomului de oxigen (valoarea standard 120° /17/) care după cum am arătat a fost admisă în toate calculele de orbitali moleculari pentru nitrili heterosubstituiți.

Micile modificări de la valorile standard de 120° /17/ ale unghiurilor dintre atomul de carbon aromatic, atomul de oxigen și cel de carbon nitrilic ca și valoarea de 175° a unghiului oxigen-carbon-azot, intrucitva diferite de cea standard de 180° /17/, se explică prin împiedicarea sterică dintre gruparea cianat și atomul de hidrogen greșat pe nucleul aromatic.

Ca o ultimă remarcă trebuie să observăm că planul grupării cianat (O-C-N) formează cu planul restului moleculei un unghi diedru de $7,9^\circ$ ceea ce se explică prin modul de împachetare a moleculelor în rețicolul cristalin. Datele privind geometria derivaților funcționali ai acidului cianic confirmă, în linii mari, concluziile privind structura electronică a acestor combinații, bazate pe calcule empirice de orbitali moleculari.

1.3.- Momente dipol.

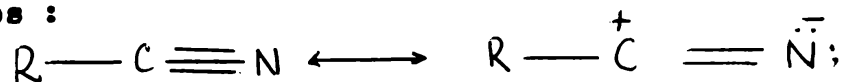
Diferența de electronegativitate dintre atomul de azot și carbon determină o polarizare a legăturilor C-N în favoarea azotului și în consecință apariția unui moment dipol. În grupările nitrilice CN, momentele dipol vor avea o valoare cu atât mai mare cu cât această grupă prezintă două duble legături π ușor polarizabile.

Citeva momente dipol ale unor nitrili sînt prezentate în tabelul următor :

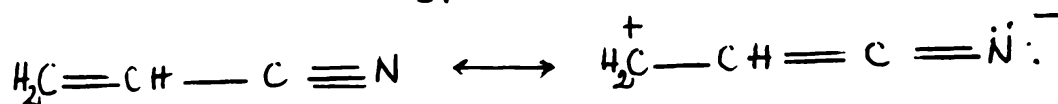
Tabel 4. Momente dipol ale unor nitrili

Nr.	Nitrilul	Moment dipol /13/ experimental		Moment dipol calculat vectorial	
		Moment dipol (D)	Obser-vații	Moment dipol (D)	Sistemul de referință
1.	HCN	2,94	vapori		
2.	H ₃ C CN	3,94	"	3,97	C _{Al} -X vapori /18/
3.	C ₂ H ₅ CN	4,00	"	3,97	"
4.	nC ₃ H ₇ CN	4,05	"	3,97	"
5.	nC ₄ H ₉ CN	4,09	"	3,97	"
6.	CH ₂ ClCN	2,95	soluție benzen	3,35	C _{Al} -X sol. benzen /18/
7.	CH ₂ Cl ₂ CN	2,51	"	2,84	"
8.	CCl ₃ CN	1,99	"	2,11	"
9.	CH ₂ =CHCN	3,51	"	3,47	"
10.	CH ₂ =CH-CH ₂ CN	3,44	"	3,47	"
11.	C ₆ H ₅ CN	3,97	"	4,05	C _{Ar} -Y benzen /18/
12.	pClC ₆ H ₄ CN	2,50	"	2,46	"
13.	pNH ₂ C ₆ H ₄ CN	5,92	"	5,58	"

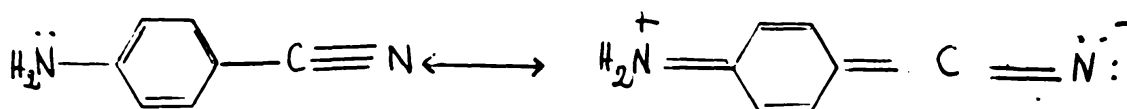
Momentele dipol ale nitrililor acizilor propanoic, butanoic și pentanoic (numerele 3, 4, 5 din tabelul 4) sînt ceva mai mari decît cele calculate vectorial, iar cele ale acizilor cloracetici (numerele 6, 7, 8 din tabelul 4) ceva mai mici decît cele calculate vectorial. Rezultă în mod evident că polaritatea grupării CN este sensibilă la efectele inductive ale substituenților carbonului, fiind mai mare în cazul celor donori de electroni și mai mică în cazul celor atrăgători de electroni, după cum crește ponderea uneia sau alteia din structurile limitate de mai jos :



Grupările capabile de efecte mesomere donoare de electroni, ca de exemplu, dubla legătură (nr. 9, tab. 4) determină o creștere a momentului dipol prin conjugare :



În cazul benzonitrililor introducerea în para a unei grupări atrăgătoare de electroni păstrează o bună activitate a momentelor dipol (numărul 12, tab. 4); dimpotrivă, introducerea unei grupări capabile de efect mesomer donator de electroni face ca momentul dipol calculat să fie mult mai mic decât cel real, ceea ce se explică printr-o polarizare suplimentară datorită conjugării directe (v. de ex. nr. 13).

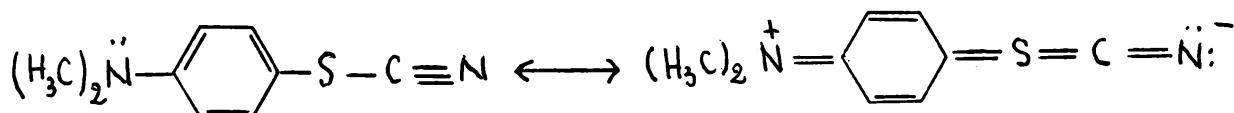


În tabelul 5 se prezintă momentele dipol ale citorva nitrili heterosubstituiți.

Tabel 5. Momente dipol ale unor nitrili heterosubstituiți

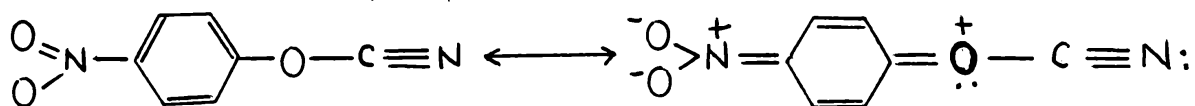
Nr.	Nitrilul	Momente dipol experim.		Momente dipol calculate	
		D	condiții	D	
1.	$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCN}$	4,17	sol. benzen /11a/	4,40	$\text{C}_{\text{Ar}}-\text{X}$ /20/
2.	$\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OCN}$	2,27	" /11a/	2,06	$\text{C}_{\text{Ar}}-\text{OCN}=3,30\text{D}$ /11a/ ungh. mom. dip. $29,5^\circ$
3.	$(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SCN}$	5,70	" /19/	4,64	$\text{C}_{\text{Ar}}-\text{SCN} = 3,39\text{D}$ ungh. mom. di. 53° /21/
4.	$\text{O}_2\text{N C}_6\text{H}_4\text{SeCN}$	3,10	" /19/	3,38	
5.	$(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SeCN}$	5,64	" /19/	4,93	$\text{C}_{\text{Ar}}-\text{SeCN}=4,01\text{D}$ /22/ ungh. mom. dip. $56,5^\circ$
6.	$\text{O}_2\text{N C}_6\text{H}_4\text{SeCN}$	3,58	" /19/	3,77	

În cazul tiocianatilor și selenocianatilor de aril introducerea unor grupări donoare de electroni mărește momentul dipol față de cel calculat. Aceasta se explică dacă admitem că cei doi atomi S și Se pot interveni și ca acceptori de electroni prin orbitalii lor d :



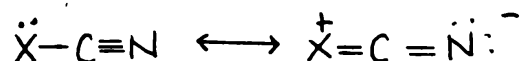
In cazul cianatilor oxigenul neputind indeplini acest rol, el intervine ca donator de electroni atat față de gruparea cian, cit și față de nucleul aromatic, ceea ce micșorează momentul dipol față de cel calculat în cazul compuşilor substituiți la nucleul aromatic prin donori de electroni.

Introducerea unor grupări atrăgătoare de electroni în nucleul aromatic al cianatilor mărește și mai mult efectul donator al oxigenului față de nucleul benzenic, ceea ce se traduce prin polarizarea suplimentară a moleculei și deci a valorii momentului dipol, măsurată mai mare decât cea calculată :



Se pare că S și Se nu poate manifesta un efect mesomer donator de electroni față de nucleul aromatic deoarece momentele dipol ale produşilor p-nitrosubstituiți sînt chiar mai mici cu ceva decât cele calculate vectorial. Pornind de la momentele dipolare ale bromcianului, iodcianului, cianamidei, fenilcianatului, feniltiocianatului și fenilselenocianatului se pot calcula vectorial momentele dipolare ale grupării X-CN din acești compuşii, care sînt comparate cu momentele dipolare calculate vectorial (considerînd momentul dipolar al legăturii triple $C\equiv N$ 3,10 D și cel al legăturilor C-Br 1,42 D, C-I 1,25 D, /23/ C-O 0,70 D, C-S 0,90 D și C-Se 0,70 D, C-N 0,45 D /23/) (tabelul 6):

Aceste diferențe se explică prin conjugarea grupării CN cu electroni neparticipanti și heteroatomului care se poate exprima prin următoarele structuri limită :



și care polarizează în măsură foarte importantă molecule nitrililor heterosubstituiți.

Tabel 6. Momente dipolare de grup experimentale și calculate

Compusul	Moment dipolar experimental (D)	Moment dipolar calculat vectorial (D)
BrCN	2,94 /13/	1,68
ICN	3,71 /13/	1,85
>N-CN	5,11 /13/	3,96
-OCN	3,30 /11a/	2,40
-SCN	3,59 /21/	2,20
-SeCN	4,01 /22/	2,40

Calculule mecanic cuantice prin metoda P.P.P. ale momentelor dipolare $\bar{\mu}$ însumate cu momentele dipolare σ calculate vectorial pentru o serie de cianati, tio- și selenocianati au dus la rezultate concordante, confirmind cele mai sus enunțate privind conjugarea acestor sisteme (v. tab. 7).

Tabel 7. Momente dipolare $\bar{\mu}$ și totale comparate cu momentele dipolare experimentale.

Compusul	Moment	Moment total	Moment experim.
$\text{pClC}_6\text{H}_4\text{OCN}$	1,84	2,30	2,71 /11a/
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCN}$	1,70	3,93	3,93 /11a/
$\text{pCH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCN}$	2,90	4,04	4,17 /11a/
$\text{pCH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OCN}$	1,91	3,78	4,39 /11a/
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SCN}$	1,06	3,59	3,59 /19/
$\text{p}(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SCN}$	3,60	5,54	5,70 /19/
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SeCN}$	1,34	4,01	4,01 /19/
$\text{pCH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{SeCN}$	2,10	5,14	4,40 /19/
$\text{p}(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SeCN}$	2,98	9,89	5,64 /19/

1.4.- Spectrele de ultraviolet.

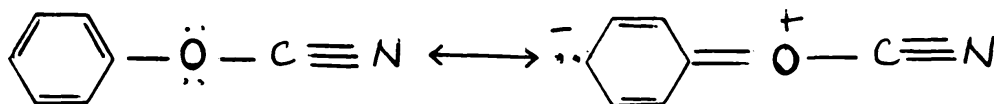
Gruparea nitrilică prezintă, alături de orbitalele de legătură $\bar{\pi}_x$ și $\bar{\pi}_y$ și orbitalul electronilor neparticipanți ai atomului de azot n și orbitalele de antilegătură $\bar{\pi}_x^*$ și $\bar{\pi}_y^*$ ceea ce crează posibilitatea unor tranziții $\bar{\pi} \rightarrow \bar{\pi}^*$ respectiv $n \rightarrow \bar{\pi}^*$.

Aceste tranziții se situează în ultravioletul de vid deci sub 160 nm și în consecință nu sînt utile pentru spectroscopia electronică empirică.

În cazul conjugării grupelor nitrilice cu alte sisteme nesaturate apar benzi de absorbție în domeniul ultraviolet îndepărtat și mediu. Astfel, acrilonitrilul absoarbe la 216,0 nm /24/, iar tetracianetilena la 265,0 nm /25/. În cazul benzonitrilului tranziția $\pi \rightarrow \pi^*$ a grupării CN se află sub 156 nm, iar $n \rightarrow \pi$ la 250 nm; sistemul benzenic aparînd prin banda p la 227,5 nm și α la 276 nm /26/.

Figurile 1 reprezintă spectrele UV ale unor cionați, tiocianați, selenocianați și cianamide aromatice precum și cel al benzonitrilului spre comparație /11b/. Toți compușii prezențați au cel puțin două benzi în domeniul 200-330 nm, dintre care cea la lungimea mai mică de undă este foarte intensă, iar cea la lungimea mai mare de undă considerabil mai puțin intensă avînd însă în mod obișnuit o structură clară de vibrație. La derivații cu grupări nitro grefate pe nucleul aromatic apare și o bandă foarte intensă la lungimi de undă mai mari. În tabelul 8 sînt comparate benzile p și α ale benzenuului și cionaților substituiți.

Pe lângă de benzen la care banda p apare la 254 nm iar α la 203,5 nm în cianatul de fenil-aceste benzi se pot identifica la 262 nm, respectiv 214 nm, ceea ce indică un efect batocrom datorat extinderii conjugării asupra grupării cianat :



Introducerea în para a unor substituenți b-nori de electroni de tipul $\text{CH}_3\text{O}-$ are un efect batocrom mai puțin impor-

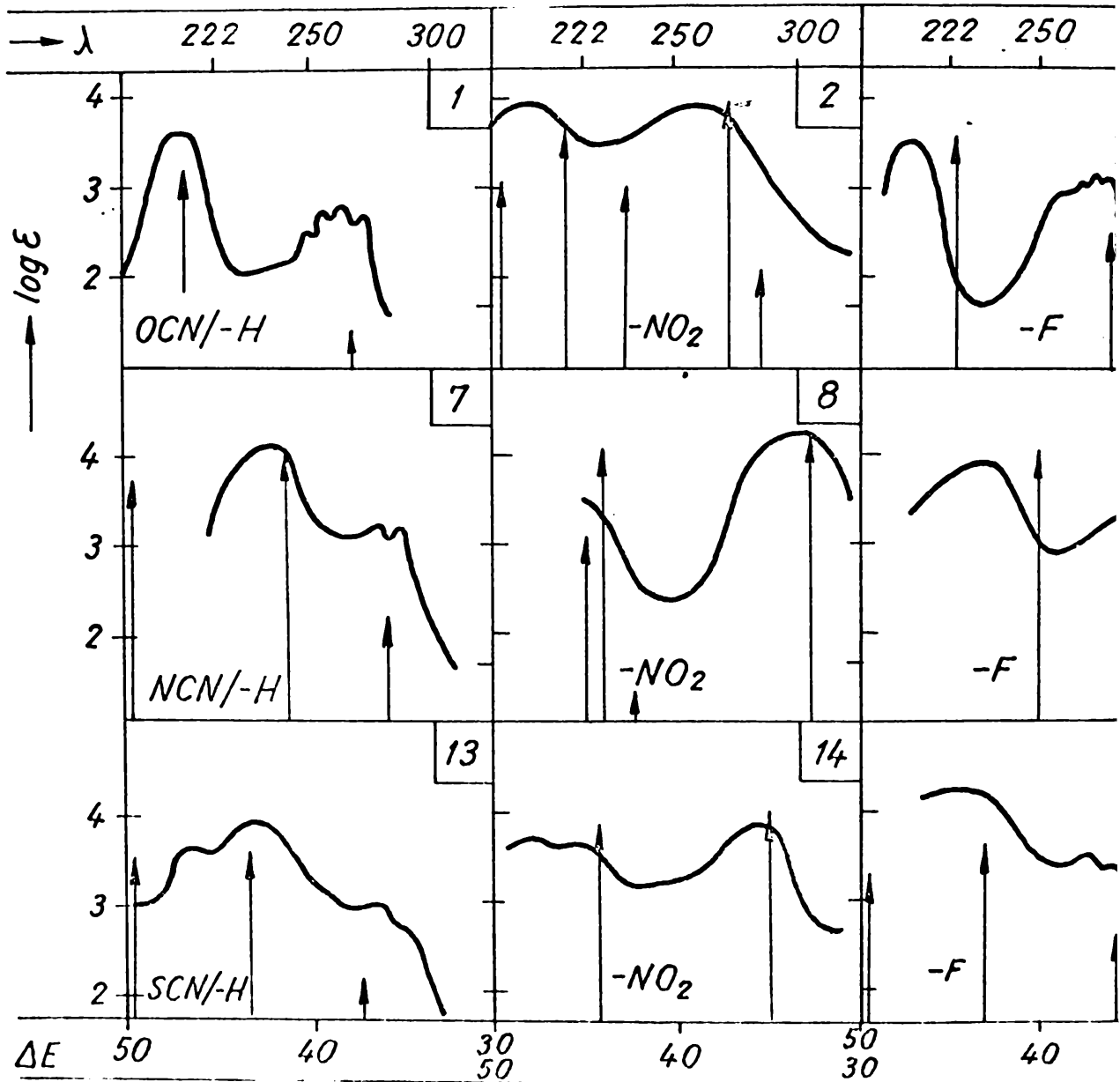
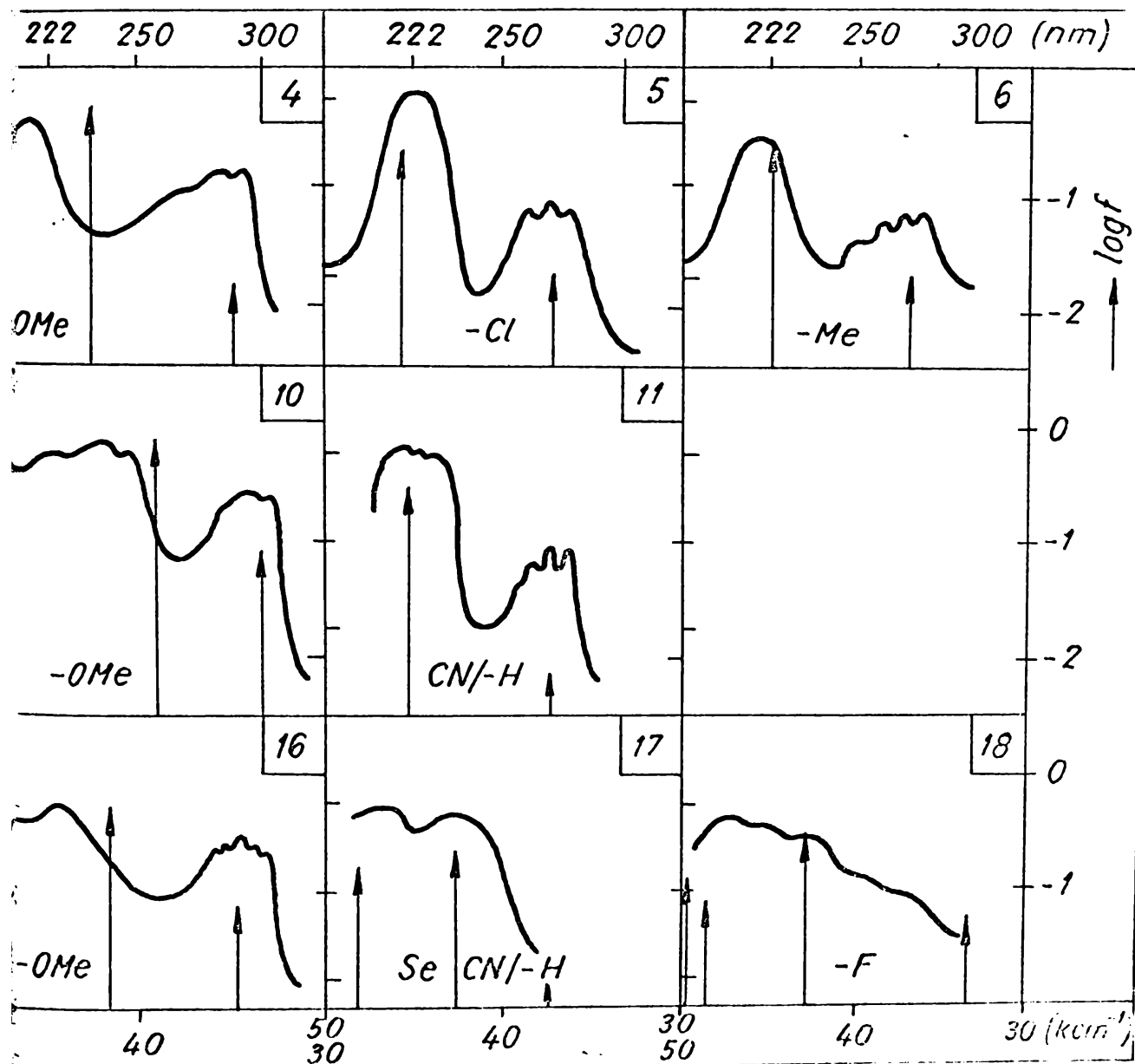


Fig.1. Spectrele în ultraviolet a unor cianati de fenil para substituiti (1-6), N-metil-fenil-cianamide para substituite (7-10), tiocianati de fenil para substituiti (13-16), selenocianati de fenil para substituiti (17-18) și a benzonitrilului (11).



Tabel 8. Benzile de absorbtie in U.V. ale derivatilor benzenui^{*)} si ale cianatului de fenil substituit^{**)}

Substituent	Randa p			
	Tenzen	Cianat de fenil p-substituit	Cianat de fenil m-substituit	Benzen
	λ_{max} log ξ	λ_{max} log ξ	λ_{max} log ξ	λ_{max} log ξ
CH ₃ O	217 3,806	224 3,770		269 3,170
CH ₃ -	206,5 3,845	218 3,681	217 3,462	261 2,352
H-	203,5 3,869	214 3,644	214 3,644	254 2,310
Cl-	209,5 3,869	224 4,072	217 3,909	263,5 2,278
				275 2,890
				276 2,750
				273 3,180
				269 2,870
				265 2,690
				262 2,750
				262 2,750

*) In apă cu adaos de metanol pentru solubilizare /27/

***) In dioxan anhidru /28/

tant în cazul cianatilor comparativ cu cel al benzenilor substituiți, ceea ce se explică prin concurența acestui efect de către gruparea cianat însăși. Substituenții în para, atrăgători de electroni, au, dimpotrivă, un efect mai important la cianat prin extinderea conjugării față de benzenii substituiți. Înlocuirea atomului de oxigen prin atomul de azot, trecând astfel de la cianatii de aril la cianamide, are un efect batocrom deosebit de important mai cu seamă în cazul derivaților p-nitro- și p-fluor-substituiți (figurile 1), ceea ce indică evident o conjugare considerabil mai mare. Aceasta era de așteptat cunoscând efectul mesomer donor de electroni al atomului de azot, mult mai important decât cel al atomului de oxigen.

În cazul tiocianatilor de aril remarcăm, de asemenea, un efect batocrom față de derivații benzenici, ceea ce indică o conjugare extinsă. Întrucât la substituirea în para prin gruparea metoxi se înregistrează un efect batocrom considerabil mai important decât la substituirea prin gruparea NO_2 este de așteptat ca sulfura să poată juca și un rol de acceptor de electroni prin orbitalii săi d. În figurile 1 sînt reprezentate sub formă unor săgeți tranzițiile electronice calculate prin metoda P.P.P. incluzînd interacțiunile conformationale, lungimea acestora fiind o măsură a tăriei de oscilator teoretică /11b/.

După cum se poate remarca, corespondența dintre datele experimentale și cele calculate este foarte bună, ceea ce confirmă discuțiile calitative mai sus prezentate.

1.5.- Spectrele de infraroșu.

Spectrele I.R. ale nitrililor și ale nitrililor hetero-substituiți prezintă o serie de benzi deosebit de caracteristice

și în consecință utile pentru elucidarea structurii acestor compuși.

Cea mai caracteristică bandă din spectrul nitrililor este cea datorată vibrației de valență a triplei legături $C\equiv N$, care apare în jur de $2000-2300\text{ cm}^{-1}$ în funcție de efectul electronic al grupării legate de aceasta /29/.

Tabel 9. Benzile de absorbție caracteristice ale nitrililor alifatici și aromatici.

Compuși	Banda de valență a $C\equiv N$ (cm^{-1})	/29, 30/
Nitrili alifatici $R-CN$	2240-2260	
Nitrili α, β -nesaturați $R_2C=CR-CN$	2217-2233	
Nitrili aromatici $Ar-CN$	2220-2230	

Intensitatea de absorbție a benzii CN de valență depinde considerabil de natura substituenților din sistemul aromatic. Pașii de benzonitril substituenți atrăgători de electroni măresc frecvența și micșorează intensitatea integrată de absorbție, pe cînd cei donori de electroni micșorează frecvența și măresc intensitatea de absorbție. Au fost posibile corelări Hammett între radicalul intensității integrate de absorbție, respectiv logaritmul acesteia și constantele σ de substituent /31-34/. Aceste intensități integrate depind în așa măsură de structura electronică încît pot fi corelate și cu constantele de bazicitate, constantele de viteză ale reacțiilor de hidroliză sau ale reacțiilor cu H_2S /32/, /34/.

Celelalte benzi din spectrul IR al nitrililor alifatici sau aromatici nu mai implică gruparea CN așa că nu mai pot fi interesante pentru cazul derivaților funcționali ai acidului cianic.

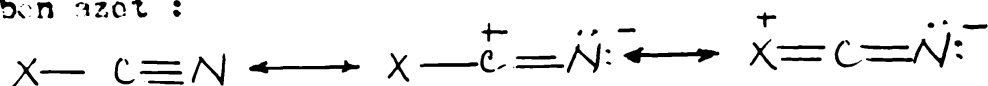
În cazul unor derivați funcționali ai acidului cianic cu molecule mică au fost posibile calcule de vibrații normale și deci o atribuire sigură a tuturor benzilor existente în spectru. Astfel, halogencianii, anionii de cianat, tiocianat și selenocianat fiind constituiți din trei atomi dispuși liniar vor face parte din clasa de simetrie punctuală $C_{\infty v}$ și vor avea 3 vibrații normale (tabelul 10).

Tabel 10. Vibrațiile normale ale unor derivați simpli ai acidului cianic comparativ cu cele ale HCN.

Compusul	Condiții de înregistrare a spectrului	ν_1 [cm ⁻¹]	ν_2 [cm ⁻¹]	ν_3 [cm ⁻¹]	Litera- tura
HCN	gaz	3311	712	2097	/37/
DCN	"	2630	560	1925	/37/
FCN	"	1077	449	2290	/38/
Cl CN	gaz	714	380	2219	/39/
	lichid	730	394	2206	/40/
Br CN	gaz	574	343	2200	/39/
	lichid	568	357	2191	/41/
I CN	lichid	470	321	2158	/42/
¹³ CNC	solid	1227	637,628	2165	/43/
³³ SCN	"	748	496,471	2053	/44/
⁷⁸ SeCN	"	558	424,416	2070	/43/

După cum se vede, frecvența ν_3 a derivaților cianici, relativ puțin influențată de cel de-al treilea atom al moleculei, se poate considera ca fiind caracteristică vibrației de

valență CN. Substituenții cu predominant efect atrăgător de electroni (halogenii) deplasează această bandă spre frecvențe mai mari, favorizând structurile limită cu legătură triplă carbon azot, iar cei donori de electroni prin efect mesomer (O, S, Se) spre frecvențe mai mici, favorizând structurile limită cu dublă legătură carbon azot :



Benziile ν_1 și ν_2 depind în mod decisiv de natura atomului X legat de gruparea CN care intervine atât ^{prin} masă cât și prin constanta de forță a legăturii X-CN.

Trecând la derivații ai acidului cianic cu structură mai complexă nu mai sînt posibile interpretări atât de exhaustive. Ne vom mulțumi doar cu prezentarea benzilor caracteristice grupării X-C≡N. Tabelul II prezintă benzile de absorbție în domeniul vibrației CN de valență a unei serii de derivați ai acidului cianic.

După cum se vede, cianații de aril și de alchil prezintă în general un grup de 2-3 benzi în domeniul 2200-2300 cm⁻¹ care pot fi atribuite vibrației de valență CN. Cercetările efectuate în cazul cianaților de aril /45/ pentru a elucida originea lor nu par să fi lămurit problema pe deplin deoarece poziția și intensitatea acestor benzi rămîne neschimbată, indiferent de natura solventului sau temperatură. Modificări apar numai la substituția izotopică a carbonului prin C¹³ /45/. Părerea emisă în cazul tiocianaților de aril /46/ după care unele din aceste benzi ar fi armonice superioare, benzi de combinație, respectiv rezonanță fermă cu vibrația fundamentală pare să fi rațională și aplicabilă și în cazul cianaților de aril.

Tabel 11. Benzile de absorbtie pentru vibrațiile de valență CN ale unei serii de derivați funcționali ai acidului cianic.

Cianazi de aril $X-C_6H_4-OCN^{**})$		Cianazi de alchil $R-OCN^{**})$		Tiocianați de aril $X-C_6H_4-SCN^{***})$		Cianamide substituite $R_2N-CN^{****})$	
X	Benzi [cm ⁻¹]	R	Benzi [cm ⁻¹]	Vibrație funda- mentală [cm ⁻¹]	X	R ₂	Intens. [cm ⁻¹] inte- grață 10 ⁷ .A [cm/mol]
	Valoare medie [cm ⁻¹]						Intens. [cm ⁻¹] inte- grață 10 ⁷ .A [cm/mol]
pCH ₃ O	2239	CH ₃	2216	2256	pN(CH ₃) ₂	CH ₃	2218
	2255		2256				14.0
	2279		2279				
OCH ₃	2236	CH ₃ CH ₂	2190	2245	pNH ₂	C ₂ H ₅	2209
	2267		2245		pOH	CH ₂ =CHCH ₂	23.5
	2273		2278				16.5
pCH ₃	2240	CH ₃ CH ₂ CH ₂	2197	2247	pCH ₃ CONH		
	2261		2247	2247			
	2279		2266		3NO ₂ , 4NH ₂		
	2225	CH ₃ CH ₂ CH ₂	2202		pCOOH		
	2268	CH ₃ CH ₂ CH ₂	2226	2255	mCOOH		
mCH ₃	2246	CH ₃ CH ₂ CH ₂	2255	2262			
		CH ₃ CH ₂ CH ₂	2251		pHO ₂		
H	2235	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂	2251	2251	2,4(NO ₂) ₂		
	2261		2135				
	2282		2183				
	2255	CH ₃	2225	2255			
oCl	2269	CH ₃ CH ₂ CH	2255				

Tabel 11. (continuare)

	Clasați de aril X-C ₆ H ₄ -OCN ^{*)}		Clasați de alchil R-OCN ^{**)}		Moclanati de aril X-C ₆ H ₄ -SCN ^{***)}		Clamide substituie R ₂ N-CN ^{****)}	
	Benzi [cm ⁻¹]	Valoare medie [cm ⁻¹]	Benzi [cm ⁻¹]	Valoare funda- mentala [cm ⁻¹]	X [cm ⁻¹]	Intens. Integrati 10 ⁷ ·A [cm/mol]	R ₂ [cm ⁻¹]	Intens. Integrati 10 ⁷ ·A [cm/mol]
DCI	2245	2261	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ 2211	2252				
	2254		2252					
	2287		2276					
MC1	2254	2274						
	2277							
	2295							
1	2,6Cl ₂	2261	2261					
2		2270						
3								
4								
5								
6								
7								
8								
9								
10								
11								
12								
13								
14								
15								
16								
17								
18								
19								
20								
21								
22								
23								
24								
25								
26								
27								
28								
29								
30								
31								
32								
33								
34								
35								
36								
37								
38								
39								
40								
41								
42								
43								
44								
45								
46								
47								
48								
49								
50								
51								
52								
53								
54								
55								
56								
57								
58								
59								
60								
61								
62								
63								
64								
65								
66								
67								
68								
69								
70								
71								
72								
73								
74								
75								
76								
77								
78								
79								
80								
81								
82								
83								
84								
85								
86								
87								
88								
89								
90								
91								
92								
93								
94								
95								
96								
97								
98								
99								
100								

*) Soluție CCl₄ / 55/. Intrucit în literatura citată nu se reușește atribuirea nici uneia dintre benzile enumerate vibrației CN de valență, se alege valoarea medie a domeniului în care aceste vibrații se găsesc pentru comparație

**) Soluție CCl₄ / 56/. Se indică valoarea atribuită de autorii vibrației fundamentale de valență CN

***) Soluție CCl₄ / 57/

****) Soluție CCl₄ / 58/

Frecvențele de absorbție a benzii CN depind relativ puțin de natura substituenților din nucleul aromatic ceea ce este de fapt de așteptat având în vedere influența în general mică pe care o exercită natura substituenților asupra vibrației CN și în celelalte clase de nitrili. Considerabil mai sensibilă la influența substituenților este intensitatea integrată (A) care a putut fi determinată în cazul unor tiocianați și cianamide (tabel 11). O corelare acceptabilă a fost obținută în cazul unor tiocianați între log A și valorile σ Hammett /47/.

Pentru a putea aprecia influența naturii heteroatomului asupra benzii CN redăm în tabelul 12 frecvențele acestora pentru câțiva derivați.

Tabel 12. Frecvențe CN din sistemele Y-R-X-CN [cm^{-1}]

Y-R-X-	-CN		X-CN							
			-N(CH ₃)CN	-OCN	-SCN	-SeCN				
4CH ₃ O-C ₆ H ₄ -	2226	/38/	2222	/49/	2258	/45/	2169	/47/	2154	/49/
C ₆ H ₅ -	2230	/38/	2226	/49/	2258	/45/	2170	/47/	2157	/49/
3Cl-C ₆ H ₄ -	2234	/38/	2227	/49/	2273	/45/	2173	/47/	2158	/49/
C ₂ H ₅	2249	/36/	2214	/49/	2248	/45/	2157	/49/	2154	/49/

Comparând frecvențele derivaților etilici constatăm că apare o deplasare esențială spre valori mai mici în cazul cianamidelor ceea ce se explică prin efectul marcat meomer donor de electroni al azotului. În cazul cianatilor pare că efectul meomer donor de electroni al oxigenului este echilibrat de efectul său inductiv atrăgător de electroni. La tiocianați și selenocianați scăderea considerabilă a frecvenței trebuie pusă pe seama creșterii masei atomului X care intervine în oarecare măsură la vibrația CN în mod analog cu cazul anionilor de tiocianați

și selenocianati față de cei de cianati (vezi tabelul 10).

Dacă în cazul nitrililor simpli nucleul aromatic funcționează ca donator de electroni față de gruparea CN și deci deplasează frecvența spre valori mici, în cazul cianamidelor, arilcianaților și tiocianaților nucleul aromatic concurează gruparea CN ca acceptor de electroni de la heteroatom și în consecință deplasează frecvența spre valori mai mari. În cazul selenocianaților acest efect este puțin important. În cazul unei serii de derivați aromatici Katritzky și colab. /50, 51/ au stabilit o corelare simplă între intensitatea integrată de absorbție în I.R. a benzii de schelet a nucleului aromatic în jur de 1600 cm^{-1} și σ_R^0 o constantă de substituent care exprimă efectul mesomer al acestuia :

$$A = 1760 (\sigma_R^0)^2 + 100$$

Cunoscând constanta σ^0 Hammett se poate calcula prin diferența σ_I^0 constanta de substituent, corespunzătoare efectului inductiv :

$$\sigma_I^0 = \sigma^0 - \sigma_R^0$$

Rezultatele obținute pentru o serie de derivați funcționali ai acidului cianic sînt cuprinse în tabelul 13.

Tabel 13. Constante mesomere și inductive pentru gruparea X-CN /49/

X-CN	A [cm/mol]	σ_R^0	σ_I^0
$\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$	1975	-0,32	
OCN	894	-0,27	+0,75
SCN	250	+0,09	+0,61
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	262	+0,09	+0,57
CN	258	+0,09	+0,54

Intrucît valori negative σ_R^0 simbolizează donori de electroni prin efect mesomer este clar că în primul rînd grupa-

rea NCN și apoi OCN funcționează ca donori de electroni față de fenil. Grupările SCN și CeCN funcționează în schimb analog cu gruparea CN ca atrăgători de electroni. Efectul inductiv al tuturor grupelor X-CN este atrăgător de electroni și pre-cumpănește categoric efectele mesomere ale grupărilor respective.

1.6.- Spectre de rezonanță nuclear magnetică.

Intrucit gruparea CN este puternic atrăgătoare de electroni, ea va deplasa benzile grupărilor alchilice vecine spre câmpuri mai joase. Pe de altă parte acțiunea de ecranare a grupei nitrilice este anisotropă și cum grupările alchilice în nitrilii simpli se află în direcția legăturii triple $-C\equiv N$ are loc o deplasare spre câmpuri mai ridicate care compensează în parte efectul inductiv. În nitrilii simpli o grupă metilen în alfa are $\tau = 7,5 - 7,9$, iar în beta între $8,3 - 8,7$. În acetonitril semnalul CH_3 se află la $8,10$, iar pentru nitrilii superiori grupările CH_3 în beta la $\tau = 8,66-8,79$ /52/.

În derivații alifatici grupările XCN prezintă aproape în exclusivitate un categoric efect atrăgător de electroni ce deplasează semnalele de rezonanță protonică a grupărilor CH_3 și CH_2 vecine spre valori τ mai mici. Astfel, cianatii de alchil prezintă pentru CH_2 adiacent un semnal între $\tau = 5,12-5,72$, CH_3 în beta între $8,75-8,85$ /46/, iar tiocianatii semnale în jur de $\tau = 6,40$ pentru CH_2 în alfa, $\tau = 7,37$ pentru CH_3 în alfa și $8,60$ pentru CH_3 în beta /52/.

În ceea ce privește rezonanța magnetică nucleară C^{13} se știe că τ depinde în măsură mai mică de densitatea de electroni la C, și mai cu seamă de efectele anisotropice a substitu-

enților și efectele de dispersie intramoleculare. În acetonitril deplasarea chimică a atomului de C din gruparea CN este de 73 ppm, iar cea a carbonului din gruparea CH₃ la 196 ppm față de CS₂.

Spectrele de rezonanță nucleară magnetică C¹³ ale sistemelor aromatice au fost foarte bine studiate /52/. Produsii monosubstituiți ai benzenului prezintă un singlet pentru carbonul substituit și trei dublete pentru atomii de C din orto, meta și para. Deplasarea chimică a atomilor de C din nucleu depinde foarte mult de natura substituentului, în primul rând pentru atomul de C direct legat și apoi pentru cel din orto, în măsură mai mică pentru cel din para și foarte mică pentru atomul de C din meta. Efectele anisotropice ale substituenților se manifestă în primul rând asupra atomului de C de care aceștia sunt legați. În acest caz efectele electronice sunt puțin importante. În cazul atomilor de carbon din orto față de substituent apar atât efecte anisotropice cât și electronice, iar la atomii de C din para se manifestă în exclusivitate efectele electronice. Aceasta explică de ce sunt posibile corelări între deplasarea chimică a acestora din urmă și diverși parametri care exprimă densitatea de electroni cum ar fi, de pildă, constantele Hammett /53/.

Efectele substituenților în benzenii polisubstituiți sunt independente pentru diferitele grupări și în consecință sunt aditive. În tabelul 14 se indică deplasările chimice ale atomilor de carbon din o, m și p față de gruparea XCN în o serie de derivați funcționali ai acidului cianic.

Pe baza deplasărilor chimice din tabelul 14, folosind deplasările chimice ale derivaților fenilici corespunzător substi-

Tabel 14. Deplasările chimice ale C^{13} (standard: tetrametil-silan) în o serie de derivați funcționali ai acidului cianic /54/

p Y-C ₆ H ₄ -X-CN							
-X-	Y-	C ₁	C _{2,6}	C _{3,5}	C ₄	CN	Y
-O-	H-	153,5	115,8	131,2	127,5	109,2	20,9
	CH ₃ -	151,8	115,5	131,5	137,4	109,5	
	Cl-	152,3	117,8	131,3	132,9	109,2	
	CH ₃ O-	147,5	116,8	116,0	158,8	109,9	56,4
	NO ₂ -	156,9	117,1	126,9	146,5	107,9	
-S-	H-	124,8	131,0	130,7	130,7	111,9	
	CH ₃ -	121,4	131,7	131,1	140,8	111,6	21,9
	Cl-	123,9	132,1	131,2	136,5	110,9	
-Se-	H-	123,2	133,4	131,4	130,6	103,3	
	CH ₃ -	119,4	133,9	132,1	141,0	103,0	22,0
-NCH ₃ -	H-	141,4	115,3	130,3	123,7	114,5	
	CH ₃ -	139,0	115,5	130,8	132,2	115,0	21,0
	CH ₃ O-	134,7	115,4	116,8	156,6	115,2	56,2
	Cl-	140,4	117,4	130,3	128,9	114,4	

tuiți C₆H₅-Y /55/ au fost calculate incrementele pentru calculul deplasărilor chimice ale atomilor de C din nucleul benzenic substituit prin gruparea XCN. Aceste incremente sînt cuprinse în tabelul 15.

Tabel 15. Incremente pentru calculul deplasărilor chimice C^{13} ale atomilor de carbon din nucleul fenolic în derivații C₆H₅-X-C≡N

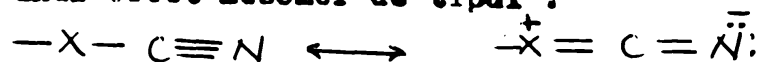
XCN	Δ ₁	Δ ₂	Δ ₃	Δ ₄	Literatură
-CN	-12,0	3,2	-0,5	4,5	/56/
-OCN	24,6	-13,1	2,2	-1,5	/54/
-SCN	-3,8	2,4	2,0	2,0	/54/
-SeCN	-6,1	4,2	2,8	2,5	/54/
-N(CH ₃)CN	13,3	-13,4	1,8	4,6	/54/

S-au reușit corelări liniare între incrementul Δ_4 și constantele de substituent σ_p^0 , grupările XCN încadrându-se perfect printre substituenții uzuali. Intrucît la benzenii monosubstituiți diferența dintre incrementele deplasării chimice $\Delta_4 - \Delta_3$ sînt în general o măsură bună a densității de electroni în para acestea se corelează foarte bine atât cu valorile σ_p^0 cît și cu densitățile de electroni q_4 calculate prin metoda P.P.F. /54/.

Semnalele de rezonanță magnetică nucleară a N^{14} depind de foarte mult de natura substituenților de la azot. Influența substituenților nu este în general previzibilă fiind dependentă și de caracterul ionic al atomului de azot. Semnalele nitrililor (95-150 ppm față NO_3^-) se află în general la cîmpuri intermediare între semnalele amoniacului și aminelor (310-375 ppm) și nitraților și nitroderivaților (-30-50 ppm) /52/. Rezonanța nucleară N^{14} a CH_3CN prezintă o deplasare chimică de 140 ppm, iar a C_6H_5CN 119 ppm față de NO_3^- .

Deplasările chimice ale rezonanței nucleare magnetice N^{14} pentru o serie de cianati și cianamide sînt cuprinse în tabelul 16.

Deplasarea chimică a atomilor de azot din grupările CN se află la valori relativ mari față de nitrili simpli, ceea ce denotă o densitate mărită de electroni \bar{n} la atomul de azot corespunzător unui efect mesomer de tipul :

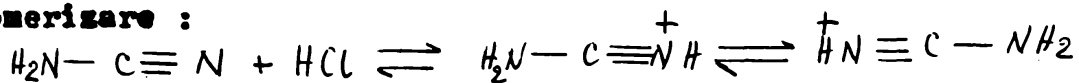


Intrucît deplasarea chimică N^{14} este dependentă de densitatea de electroni \bar{n} la atomul de azot, q_N calculată prin metoda P.P.F., este posibilă o corelare liniară între cele două valori în cazul cianatilor de aril /54/.

Tabel 16. Deplasări chimice ale rezonanței nucleare magnetice N¹⁴ (standard nitrometanul)

Compusul	¹⁴ NMR	Literatura
pC ₆ H ₅ OCN	211±3	/54/
pCH ₃ C ₆ H ₄ OCN	213±3	/54/
pClC ₆ H ₄ OCN	212±3	/54/
pCH ₃ OC ₆ H ₄ OCN	215±3	/54/
pNO ₂ C ₆ H ₄ OCN	189±5	/54/
H ₂ N-CN	196±2 (CN)	/57/
	366±2 (NH ₂)	/57/
H ₂ N-CN ⁺ H	270±5	
(CH ₃) ₂ -CN	184±2 (CN)	/57/
	386±2 (NR ₂)	
(C ₆ H ₅) ₂ -CN	193±10 (CN)	/57/
	335±10 (NR ₂)	

Deplasarea chimică a atomului de azot -NR₂ din cianamide are valori considerabil mai mari față de cele găsite în mod obișnuit la amide, uree, tioamide și tiouree (305-120 ppm față de CH₃NO₂) /57/. În soluții concentrate de HCl ale cianamidei se observă o singură deplasare chimică care apare aproximativ ca o medie a deplasărilor chimice ale grupărilor CN și NH₂. Aceasta sugerează o protonare la CN urmată de o rapidă tautomerizare :



Intrucât spectrele de rezonanță nucleară ¹⁹F permit corelări cu valorile σ_I și σ_R ale substituenților din pară, conform relației /58/ :

$$-\delta_p(F^{19}) = -7,10 \sigma_I - 15,4 \sigma_R + 3,1$$

au fost determinate deplasările chimice ale nitrililor hetero-substituiți aromatici para fluorurați. Folosind valorile σ_R^0 calculate pe baza intensităților integrate din spectrele I.R. (v. acolo) s-a calculat $\sigma^0 = \sigma_R^0 + \sigma_I^0$, respectiv σ_I^0 pentru grupările X-CN (tabelul 17).

Tabel 17. Deplasările chimice ale ^{19}F în $\text{p-FC}_6\text{H}_4\text{XCN}$ (standard $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ și valorile σ_I , σ^0 calculate din spectrele de R.N.M.F. 19).

X-CN	$\delta_p(^{19}\text{F})$ (in CCl_4)ppm	σ_I (calculat)	σ^0	σ^0	Lite- ratura
-O-CN	-2,52	0,6	0,4	0,48	/49/
-S-CN	+2,75	0,6	0,7	0,699	/58/
-Se-CN	+2,86	0,6	0,7	0,664	/58/
-N(CH ₃) ₂ -CN	-7,70	0,0	-0,3		

Examinind aceste date rezultă că grupările XCN au toate un efect inductiv atrăgător de electroni cu excepția N(CH₃)CN. Ținând seama de efectele mesomere, atunci efectul global este atrăgător de electroni la grupările -S-CN, -Se-CN, -O-CN și donor de electroni la N(CH₃)-CN.

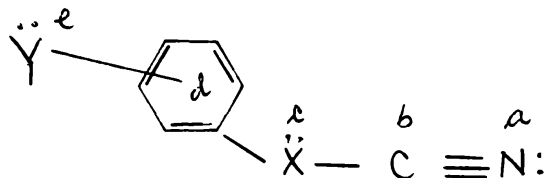
1.7.- Asociate prin legături de protoni.

Studiul legăturilor de proton poate aduce informații extrem de importante privind structura electronică a compuşilor implicați în acestea în calitate de donori sau acceptori de protoni.

După concepția actuală asupra naturii legăturii de proton intramoleculare se admite că ea se datorează în primul rând unui efect electrostatic. Acesta constă într-o interacțiu-

ne dipol-dipol între o legătură X-H a donatorului de protoni și o poziție bogată în electroni π sau $\bar{\pi}$ ai moleculei. Legătura de proton este cu atât mai puternică cu cât legătura X-H este mai polară și cu cât densitatea de electroni la acceptor este mai importantă.

Nitrilii ca și derivații funcționali ai acidului cianic pot funcționa în exclusivitate ca acceptori de protoni. În cazul nitrililor s-a stabilit că interacțiunea cu donorul de protoni se face prin intermediul perechii de electroni neparticipantă ai atomului de azot, situate pe orbitalul hibrid sp. Această interacțiune se va face așadar pe direcția legăturilor C-C≡N /59/ și anume C-C≡N ... H-X. În cazul derivaților funcționali ai acidului cianic cu formula generală :



există multiple posibilități de acceptare a protonului:

- a) la perechea de electroni neparticipantă ai atomului de azot;
- b) la electronii π ai dublei legături C≡N ;
- c) la perechea de electroni neparticipantă ai heteroatomului X;
- d) la electronii π ai sistemului aromatic;
- e) la electronii neparticipantă ai substituenților sistemului aromatic

Aștit pentru determinarea naturii asociatului cu donori de proton conținând grupări OH, cit și pentru caracterizarea sa este foarte utilă valoarea $\Delta\nu_{OH}$ care reprezintă deplasarea prin asociere a benzii de absorbție datorită vibrației de valență OH /60/.

Pentru a evita autensocierea donatorului de protoni concentrația acestuia ($4-5 \cdot 10^{-3}$ M/l) este cu mult mai mică decât cea a acceptorului ($0,1-0,3$ M/l), ca solvent utilizându-se în general CCl_4 , dar și oricare altul cu domeniul $3300-3600 \text{ cm}^{-1}$ liber.

Intrucât $\Delta\nu_{\text{OH}}$ depinde de tăria asocierilor, această valoare este destul de diferită în funcție de modul în care se realizează asocierea. În tabelul alăturat se prezintă domeniile în care apare valoarea $\Delta\nu_{\text{OH}}$ pentru diferite tipuri de asocieri.

Tabel 18. Domeniile valorilor $\Delta\nu_{\text{OH}}$ în funcție de tipul asocierii (donori de protoni: fenol; solvent: CCl_4 ; $t = 25^\circ\text{C}$)

Tipul asocierii	Domeniul valorilor $\Delta\nu_{\text{OH}} / \text{cm}^{-1}$	Exemplu: Acceptor de protoni	$\Delta\nu_{\text{OH}}$	Lit.
Cu electronii π ai sistemului aromatic	45-80	$1,3,5(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3$	78	/62/
		$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$	78	/62/
		C_6H_6	49	/61/
Cu electronii n ai unui heteroatom	80-130	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_5$	123	/61/
Cu electronii n ai atomului de azot triplu legat	130-170	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	153	/61/

Intrucât în cazul tuturor nitrililor heterosubstituiți valoarea $\Delta\nu_{\text{OH}}$ pentru asocierile lor cu fenolul este cuprinsă între 120 și 203 cm^{-1} /63/, rezultă că asocierea are loc prin perechea de electroni neparticipanți n ai atomului de azot din gruparea CN.

In cazul asociatului 2,6-diterțbutilcianatului de fenil cu fenolul $\Delta \nu_{OH}$ apare la 157 cm^{-1} diferență în măsură foarte mică de $\Delta \nu_{OH}$ pentru asociatul cianatului de fenil cu fenolul, ceea ce demonstrează lipsa oricărui efect steric. Numai asocierea prin perechea de electroni a atomului de azot, hibridizat sp , care este coliniară cu tripla legătură CN poate satisface această condiție /61/.

Asocierea prin perechea de electroni neparticipanți ai atomului de azot este în acord și cu orientarea momentului dipol la derivații acidului cianic spre atomul de azot nitrilic.

Diferența $\Delta \nu_{OH}$ dintre frecvența vibrației de valență OH libere și asociate este o mărime care exprimă și cantitativ tăria asociatelor respective și în consecință poate aduce informații importante privind structura electronică a nitrililor heterosubstituiți.

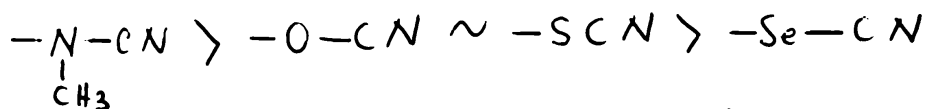
In diferite clase de derivați funcționali aromatici ai acidului cianic au fost posibile corelări foarte bune tip Hammett între $\Delta \nu_{OH}$ și σ° ale substituenților din nucleul aromatic /63/ : $\Delta \nu_{OH} = b \sigma^{\circ} + a$.

In tabelul 19 sînt prezentate aceste corelări precum și valorile pentru $\Delta \nu_{OH}$ pentru asociatele compuşilor nesubstituiți.

Tabel 19. $\Delta \nu_{OH}$ pentru asociatele derivaților funcționali ai acidului cianic cu fenolul la 25° în CCl_4 /63/

Nr.	Compuși	a / cm^{-1} /	b / cm^{-1} /
1.	ClCN	93	0,00
2.	BrCN	102	0,00
3.	ICN	114	0,00
4.	ArOCN	143	34,9
5.	ArSCN	138	35,0
6.	ArSeCN	145	26,6
7.	ArN(CH ₃)CN	196	43,2

Comparând valorile $\Delta \nu_{OH}$ ale compuşilor nesubstituiți din tabelul 19 cu cea pentru acetonitrilul $\Delta \nu_{OH} = 160 \text{ cm}^{-1}$ rezultă că în ansamblu efectul halogenilor precum și al grupărilor ArO-, Ar-S- și Ar-Se- este atrăgător de electroni, efectul inductiv precumpănind cel mesomer. Gruparea ArN(CH₃) se manifestă dimpotrivă ca donoare de electroni, efectul mesomer precumpănind pe cel inductiv. Modificările structurale în nucleul aromatic se transmit în măsura cea mai mare la cianamida și în măsura cea mai mică la selenocianati (valorile δ din tabelul 19). Aceasta demonstrează că efectele rezonante ale lui X din gruparea KCN scad în seria :



Tăria asociatelor exprimată prin $\Delta \nu_{OH}$ este funcție și de tăria acidă a donorului de protoni după cum reiese din corelarea : $\Delta \nu_{OH} = c + d pK_a$, unde K_a este constanta de aciditate a donorului de proton /65/.

În tabelul 20 se dau valorile pentru constantele c și d pentru o serie de derivați funcționali ai acidului cianic.

Tabel 20. Constantele c și d pentru corelarea valorilor $\Delta \nu_{OH}$ cu constanta de aciditate a donorului de protoni

Compusul	c	d
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{CN}$	298	15,1
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}-\text{CN}$	288	15,1
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{Se}-\text{CN}$	294	15,1
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CN}$	347	15,1

În cazul unei serii de cianati și de tiocianati de aril substituiți au fost determinate în soluții de CCl_4 constantele

de echilibru ale asociatelor cu fenol la cîteva temperaturi, entalpiile și entropiile și energiile libere de asociere /63/. Constantele de echilibru ale asociatelor prezintă o corelare Hammett de forma : $\lg K_y = 4,57 - 0,46 \sigma^\circ$.

Entropiile de asociere sînt practic constante fiind pentru întreaga serie de cianați în limitele $-1,08 \pm 0,2$ cal/mol.grad ceea ce demonstrează că indiferent de natura substituentului din nucleul aromatic intervin aceiași factori sterici în asociere.

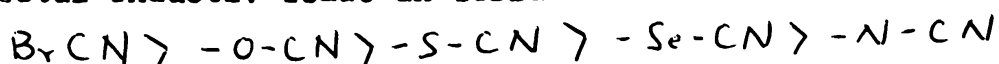
Entalpiile de asociere corelează liniar cu constantele σ° dovedind că asociatele sînt condiționate exclusiv entalpic de substituenții din nucleul aromatic care modifică densitatea de electroni la atomul de azot.

1.8.- Concluzii.

Atît prin examinarea unei serii de proprietăți fizice ale derivaților funcționali ai acidului cianic R_nX-CN , cît și prin interpretarea rezultatelor calculelor mecanic cuantice se pot trage următoarele concluzii privitoare la structura lor electronică:

1. În gruparea nitrilică (CN) atomul de azot are o densitate mărită de electroni și în consecință un caracter nucleofil. Atomul de carbon dimpotrivă are o densitate micșorată de electroni și deci un caracter electrofil.
2. Heteroatomii X prezintă față de gruparea CN un efect inductiv atrăgător de electroni și unul mesomer donator de electroni.

Efectul inductiv scade în seria



iar efectul mesomer crește în aceeași serie.

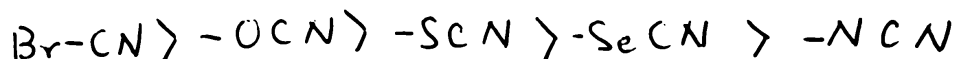
Drept urmare în aceeași serie crește și reactivitatea derivaților acidului cianic față de agenții electrofili și scade față de cei nucleofili.

3. Față de grupări alchilice grefate la heteroatomul X, gruparea XCN are un efect inductiv categoric atrăgător de electroni. În cazul esterilor acidului cianic și al cianamidelor apare un efect mesomer donor de electroni, iar în cel al esterilor acidului tiocianic și selenocianic, dimpotrivă, un efect mesomer predominant atrăgător de electroni.

Efectul global față de un nucleu aromatic este donor de electroni în cazul cianamidelor și atrăgător de electroni în celelalte cazuri discutate.

Această structură electronică a derivaților funcționali ai acidului cianic determină sensibilitatea lor la adiții prin atac nucleofil la atomul de carbon al grupării cianice. Aceste adiții pot fi catalizate de acizi atât prin transfer de proton, cât și prin simple asocieri prin legături de proton la atomul de azot nitrilic.

Reactivitatea în adiții prin atac nucleofil trebuie să scadă în seria :



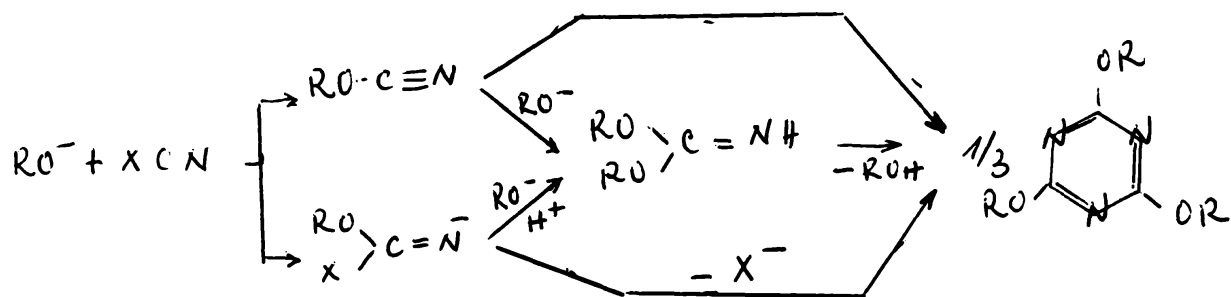
sensibilitatea la cataliză acidă, dimpotrivă, crescând în aceeași serie.

2.- Reacții ale derivaților funcționali ai acidului cianic cu compușii hidroxilici și amine.

2.1.- Reacțiile halogencianilor.

2.1.1.- Reacția halogencianilor cu alcoolii și fenolii.

Reacția bromcianului cu fenolii și unii alcoolii foarte acizi, în absența unui exces de fenol, respectiv de alcool și în cataliză bazică, este o cale comodă de obținere a esterilor acidului cianic /64-66/. În prezența unui exces de alcoolat (fenolat) se obțin esteri imino carbonici sau esteri ai acidului cianuric /67, 68/ :

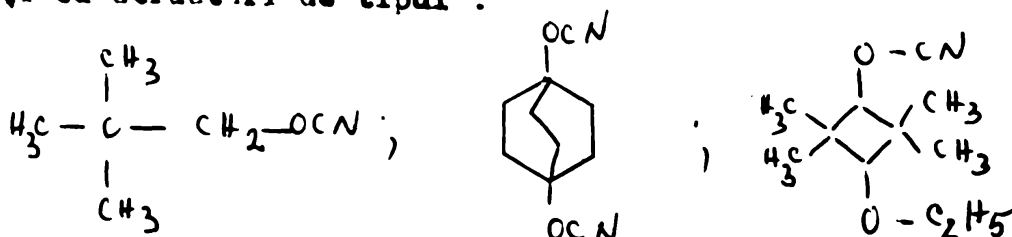


Introducând prin picurare la $\sim 0^\circ C$ o cantitate stoichiometrică de bază (de preferință trietilamină) într-un amestec echimolecular de fenol și halogencian în soluție acetonică, se formează randamente foarte bune de cianat. În aceste condiții halogencianul fiind în mare exces față de anionii de fenolat și în același timp mult mai electrophil față de cianatul format, se vor evita reacțiile secundare de mai sus. Doar în cazul cind arilcianatul, datorită unor substituenți atrăgători de electroni (două grupe nitro, o grupă nitro și două halogen, 3 sau 5 halogeni la nucleu /69/), devine foarte electrophil deci comparabil cu halogencianul, el se poate transforma printr-o reacție ulterioară, formându-se ca produs de reacție în exclusivitate diaril-imino-carbonatul /69/.

Reacția de mai sus are un caracter destul de general, putând fi aplicată la mono- și polifenoli /66, 70/, naftoli /71, 72/, fenoli împiedicați steric /70, 73/, carboxi-2-hidroxi-3-antraceni/74/, alcooli polihalogenați, tricloro, tribromo, trifluoro- β, β, β -etenol și dicloro- β, β -etenol /66a/ și enoli /75/ și poate fi cu ușurință aplicată industrial (randament 80-90%).

Cianații aromatici împiedicați steric se pot obține fără nici o dificultate prin reacția dintre bromcian și fenoxizi alcalini /66c, 70/. Datorită împiedicării sterice sînt excluse reacțiile consecutive de formare a iminocarbonaților, respectiv a cianuraților de aril corespunzători. Astfel, primii cianați sintetizați în 1960 de R. Stroh și H. Gesser /73/, apoi de M. Hedayatullah și L. Denivelle /70/ au fost cianații împiedicați steric obținuți pe această cale. Autorii respectivi au încercat să obțină și alți cianați aromatici pe această cale dar, dat fiind procedeu aplicat, tratarea bromcianului cu fenoxizi în cantități echimoleculare, cianații, odată formați, au trecut în iminocarbonați care s-au dovedit a fi singurii produși stabili în aceste condiții.

Alcoolii împiedicați steric reacționează cu clorcianul în prezență de hidruură de sodiu sau butillitru rezultînd alchilcianații corespunzători. Astfel, de exemplu, reacționează terț-butil-metanolul și alcoolii aliciclici /76/ conducînd la cianați cu structuri de tipul :



Studii cinetice privind reacția bromcianului cu fenolii sau ionii de fenoxid nu au fost întreprinse pînă în momentul de față așa că nu se pot da detalii privind mecanismul acestei reacții.

2.1.2.- Reacția halogencianilor cu aminele.

Halogencianii reactionează cu amoniacul, în eter anhidru, formînd cianamida /77/ :



Această metodă puțin modificată stă la baza unui procedeu industrial. $\text{XCN} : \text{NH}_3 = 2,25 : 2,0$; 50°C , solvent inert (dioxan sau dimetoxietan) /78/.

Halogencianii reactionează cu aminele primare /79,80/, secundare /79, 81/, formînd cianamide substituie:

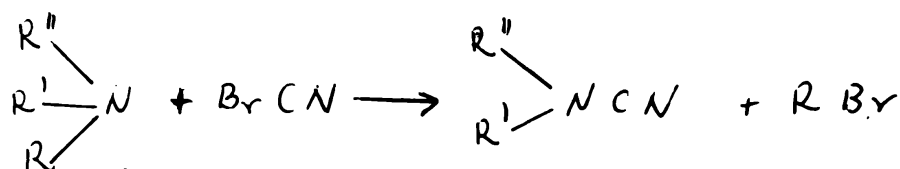


Conversia directă a aminelor secundare în cianamide disubstituie cu BrCN decurge cu randamente joase, căci o parte din amină trece în bromhidratul respectiv. În continuare bromhidratul în mod frecvent reactionează cu cianamidele formate dînd guanidine ca produs principal de reacție. În vederea evitării formării guanidinelor se lucrează la temperatură scăzută, în prezența unui exces de amină sau adăus de hidroxizi alcalini /82/.

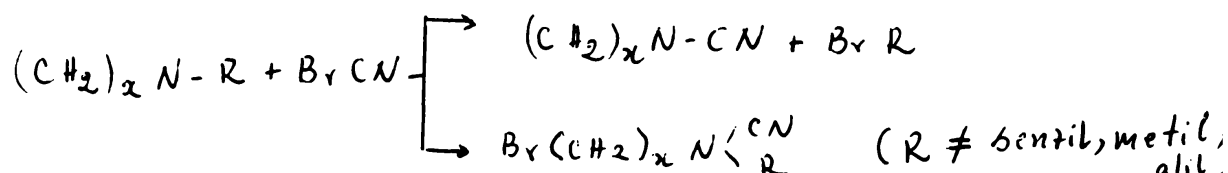
1,2-Diaminele ca etilendiamina sau 1,2-fenilendiamina formează cu halogencianii, guanidine ciclice /83/. În literatura examinată nu au fost întîlnite studii de cinetică și mecanism al reacției aminelor primare și secundare cu BrCN. În partea originală a acestei teze se vor prezenta cercetările proprii întreprinse în această direcție și concluziile privind mecanismul de reacție propus.

Reacția aminelor terciare cu BrCN a fost descrisă pentru prima dată în 1900 de J. von Braun /84/ și-i poartă numele (reacția a fost descoperită independent și publicată după cinci săptămâni și de choll și Nörr /85/). Această reacție a rămas în continuare un subiect foarte discutat /79, 86-89/.

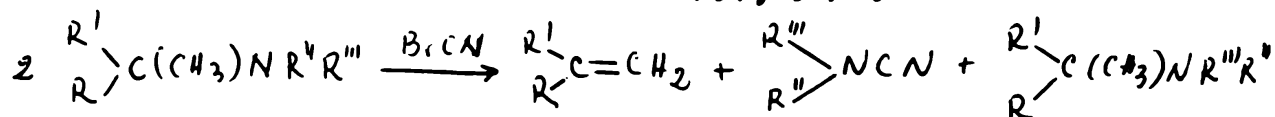
În general, aminele terciare aciclice reacționează cu BrCN formând o cianamidă disubstituită și bromură de alchil /79, 88/ :



În cazul aminelor monociclice, ca de exemplu, pirolidina N-substituită, reacția decurge în două direcții, una cu conservarea ciclului, iar cealaltă cu scindarea lui. În cazul aminelor biciclice, firește, rămâne posibilă numai varianta a doua /90,89/



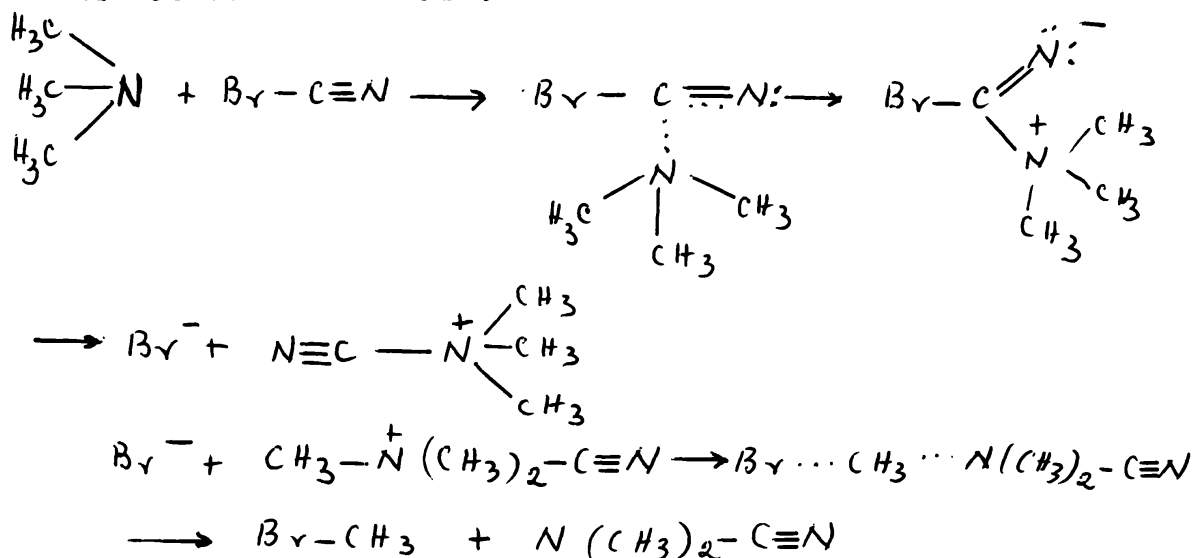
În cazul aminelor în care atomul de azot este legat de un atom de carbon secundar sau terțiar apare o reacție paralelă de eliminare de formare de olefine /97, 98/ :



Sistemele heterociclice aromatice de tipul piridinei, de exemplu, adăunează BrCN la legătura dublă carbon azot /79/, reacție fiind urmată de scindarea sistemului ciclic și formarea unor produși colorați.

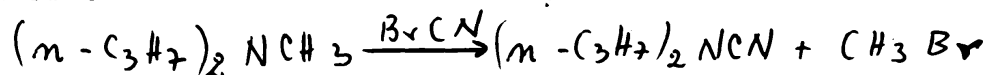
Reacția von Braun decurge prin formarea unui intermediar instabil cu structura unei sări de cianamoniu, urmată de atacul nucleofil al anionului de brom la unul din atomii de car-

bon ai radicalilor alchilici legați de atomul de azot, formându-se bromura de alchil :



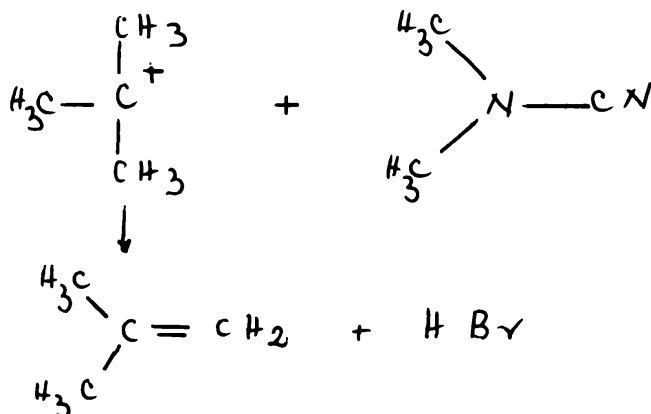
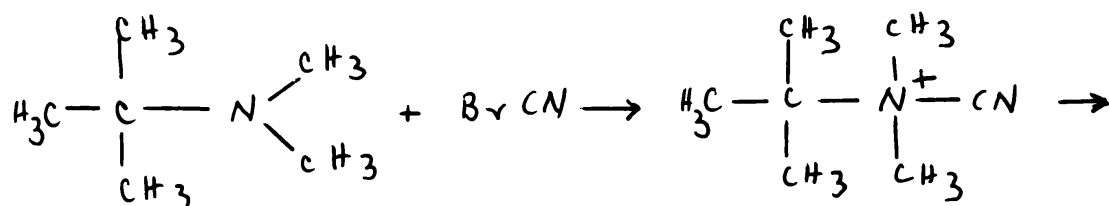
Viteza de reacție a acestor procese este cu atât mai mare cu cât amina terțiară are un caracter nucleofil mai pronunțat. Aceasta corespunde probabil cu o etapă lentă, constituită din atacul nucleofil al aminei la BrCN. Aminele alifatic simple reacționează foarte energic în cânt reacționează o diluare cu un solvent inert pentru a putea controla reacția.

Aminele aromatice reacționează mai greu, iar N-alchil-amil-aminele necesită condiții relativ energice pentru scindare, obținându-se produsele cu randamente mici. Întrucât cianamidele sînt mult mai puțin nucleofile, nu apare, în general, pericolul unei reacții în continuare a acestora cu BrCN. În ceea ce privește eliminarea sub formă de halogenuri de alchil se poate afirma că gruparea benzil se scindează cel mai ușor, urmată de grupările alil și n-alchil. În cazul aminelor substituie asimetric se elimină cu precădere gruparea cea mai mică :



Scindarea aminelor aromatice cu formarea ArBr nu a fost observată.

Reacția de eliminare care însoțește uneori reacția von Braun tipică poate fi înțeleasă dacă ne referim la mecanismul mai sus prezentat /79/ :



Reacția secundară este reprezentată de reacția dintre amina în exces și bromura de alchil cu formarea unor săruri cuaternare de amoniu. Acest proces poate fi evitat, asigurând continuu un exces de BrCN față de amină în timpul reacției.

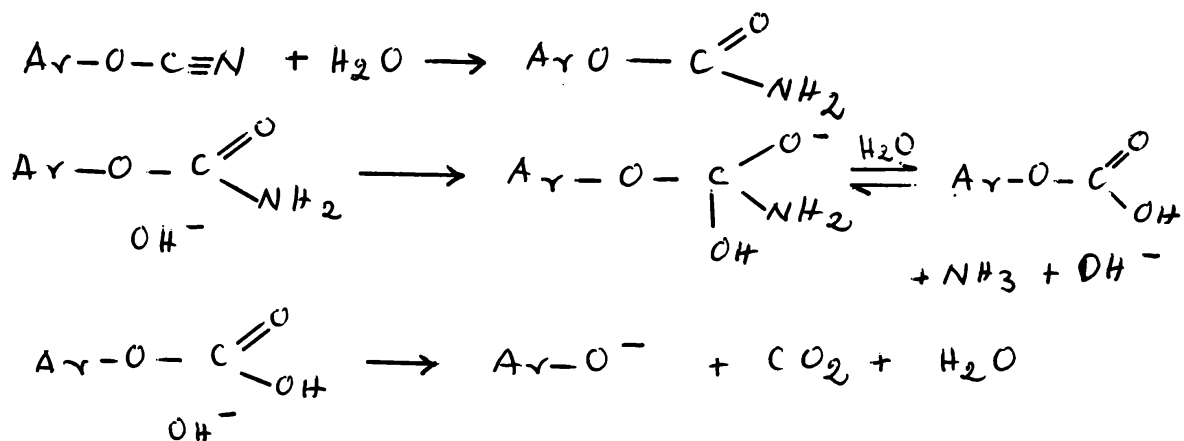
2.2.- Reacțiile esterilor acidului cianic.

2.2.1.- Reacția cu apă.

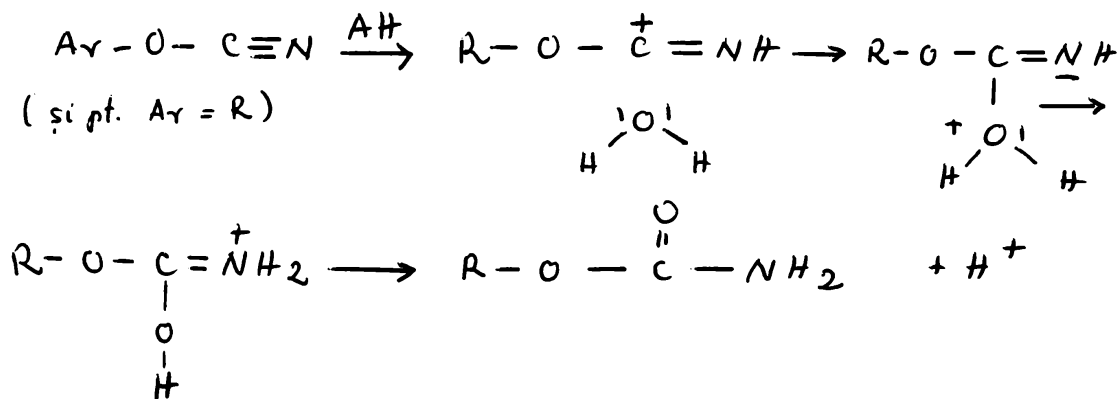
Cianatii de alchil adăunează apă în cataliză acidă sau bazică formând uretani /93/.

Cianatii de aril reacționează cu apă în cataliză bazică a trietilaminei sau hidroxizilor alcalini formând fenoli respectivi.

Mecanismul de reacție propus este următorul /69/ :



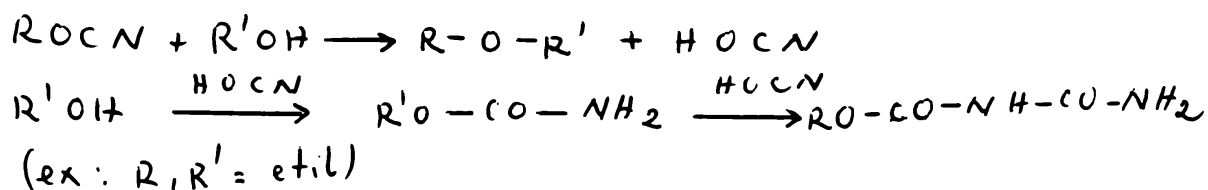
În cataliză acidă (HCl, H₂CO₄) cianații de aril adiționează apa, obținându-se carbamați /94, 69, 75, 95/ :



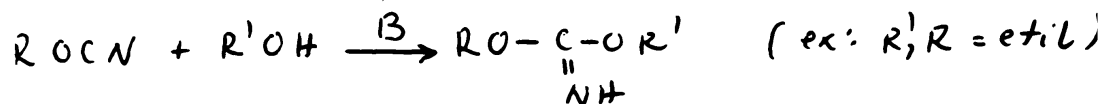
Reacțiile de mai sus au fost studiate în cazul cianaților de aril substituiți /28, 96-99/, împiedicați sterici /66c, 73, 100/, derivați ai steroidelor /101/.

2.2.2.- Reacții cu alcoolii.

Alchilcianații reacționează cu alcoolii ca atari, reacția fiind însă puternic catalizată de acizi și baze. Alchilcianații alchilează alcoolii transformându-i în eteri. Acidul cianic format reacționează în continuare cu alcoolul în exces, ducând la esterii acidului carbamic și alofanic /93, 96, 103, 104/, conform schemelor următoare :



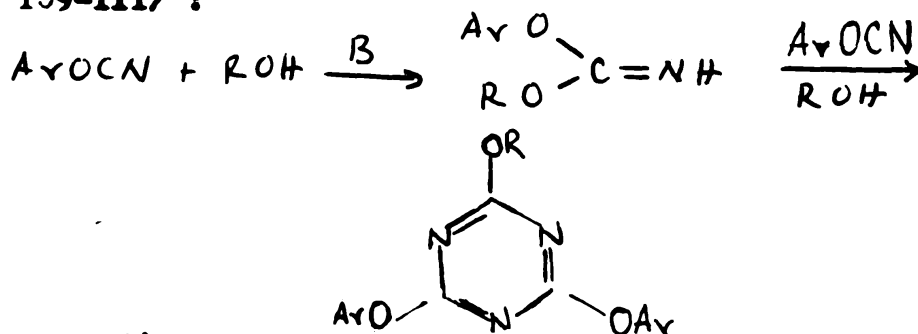
In prezența unor ~~sub~~ care asigură concentrații suficiente de alcoolați (alcoolați ca etari, hidroxizi, carbonați, hidruri alcaline), reacția ia un curs diferit, ducând la dialchil-âmino-carbonați /96/ :



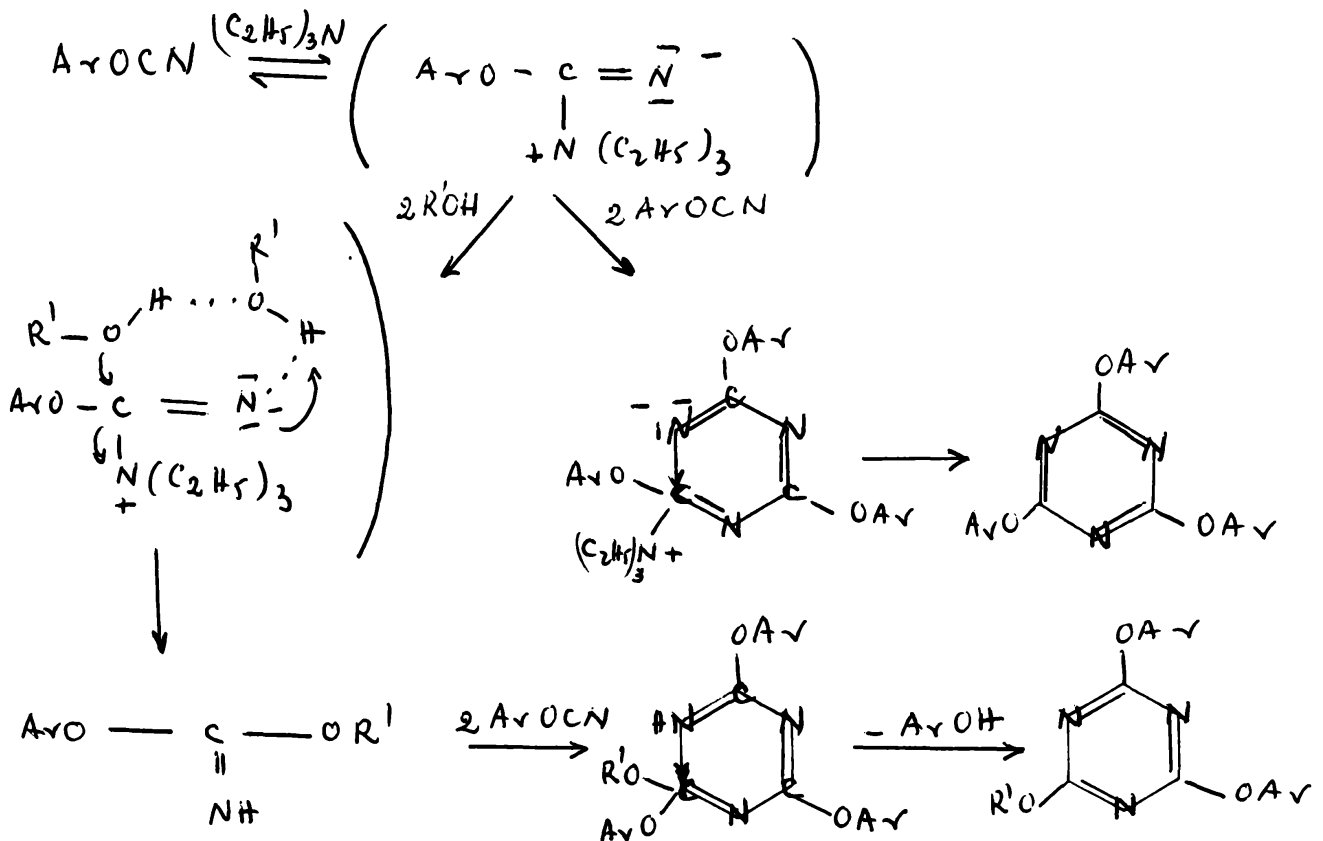
Această reacție explică de ce încercările timpurii de a sintetiza cianați de alchil prin reacție între etanolat de sodiu și BrCN au eșuat. Hantzsch și Mai /104/ au comunicat o formare aproape cantitativă a dietilimino-carbonatului. Alți cercetători au găsit ca prinde al acestei reacții trialchilcianuratul, presupus a fi rezultatul trimerizării cianatului de etil.

K.A. Jensen și colab. /96, 105-107/ stabilesc însă că alchil-cianații, spre deosebire de aril-cianați, nu trimerizează la cianurați, ci în primul rând izomerizează la isocianați, care apoi trimerizează la izocianurați.

Adiția alcoolilor la cianați de aril este sensibilă la cataliză basică sau acidă /94, 10^a/. În cataliză basică a alcoolatilor, hidroxizilor alcalini, carbonaților alcalini și hidrurilor alcaline /108/ sau trialchilaminelor /95/, arilcianații adăunează rapid alcoolii, ducând la iminoaril-alchilesterii acidului carbonic. Acest prim produs de adiție reacționează în continuare, conform reacției de mai jos /6, 75, 109-111/ :



Reacția s-a presupus că prezintă următorul mecanism
 în prezența catalitică a aminelor alifatiche /75/ :



Dacă se folosește drept catalizator un compus nucleofilic slab basic, ca de exemplu, halogenuri alcaline, arilcianatii aditionează alcoolii, formându-se arilalchil-iminocarbonați. $BrLi$ și K sînt catalizatorii cei mai indicați. Din tabelul 21 reiese că substituenții atrăgători de electroni în nucleul aromatic cresc viteza de reacție, iar alchili cu efecte sterice importante în molecula alcoolului o micșorează /109/.

În cazul catalizării acide (de exemplu HCl), arilcianatii aditionează alcoolii formînd clorhidratul alchilariliminocarbonatului. Acesta, printr-o scindare Pinner, conduce la carbonatul de aril /108, 112/ sau reacționînd cu un exces de alcool

INSTITUTUL POLITEHNIC
 TIMIȘOARA
 BIBLIOTECA CENTRALĂ

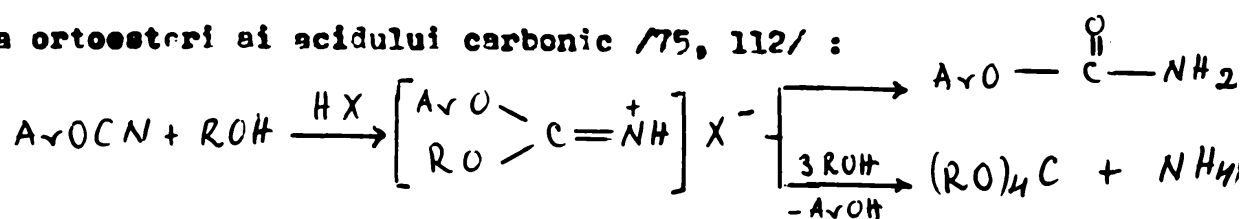
Tabel 21. Reacția de formare a aril-alkil-imino-carbonatilor.

$\begin{array}{l} \text{X C}_6\text{H}_4\text{O} \\ \text{RO} \end{array} \text{C}=\text{NH}$		Catalizatori	Randament ^{a)} (%)	Timp de reacție (minute)
X=	R=			
H	CH ₃	LiBr	88 ^{b)}	23
	C ₂ H ₅	LiBr	55 ^{b)}	100
	n-C ₃ H ₇	LiBr	59 ^{b)}	66
	i-C ₃ H ₇	LiBr	40 ^{b)}	900
	n-C ₄ H ₉	LiBr	55 ^{b)}	70
p-CH ₃ O	CH ₃	KI	76	23
p-CH ₃	CH ₃	KI	95	15
m-CH ₃	CH ₃	KI	88	12
H	CH ₃	KI	96	10
o-Cl	CH ₃	KI	71	7

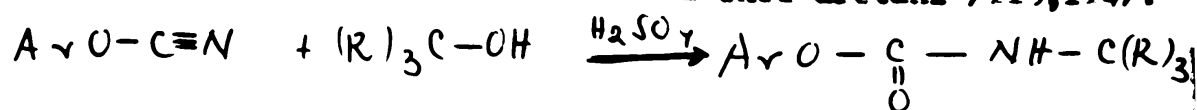
a) Randament raportat la produsii inițiali

b) Randamentele au fost apreciate din datele de R.M.N.

la ortoesterei ai acidului carbonic [75, 112] :

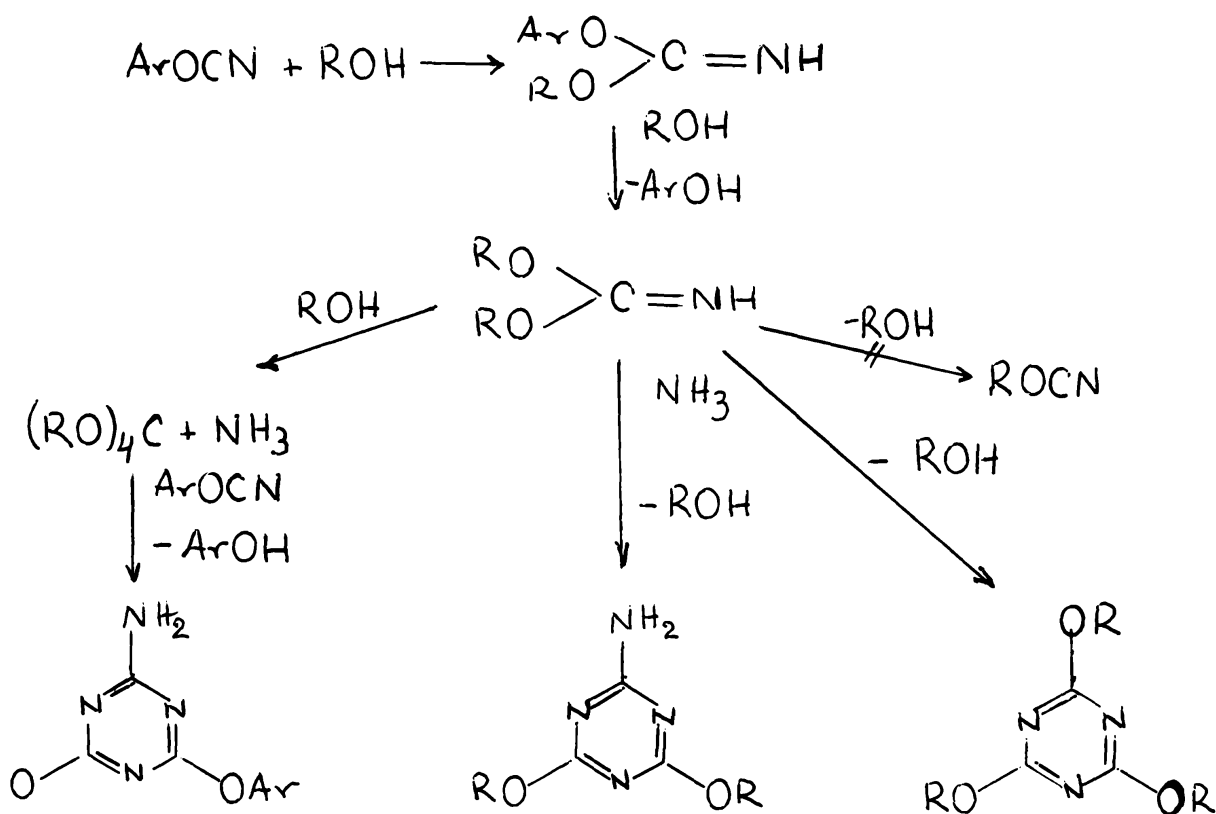


În cataliză acidă (H₂SO₄) arilcianazii reacționează cu alcooli terțiari ducând la un iminocarbonat instabil care suferă o transpoziție și se transformă în N-alkil-uretani [113, 114] :



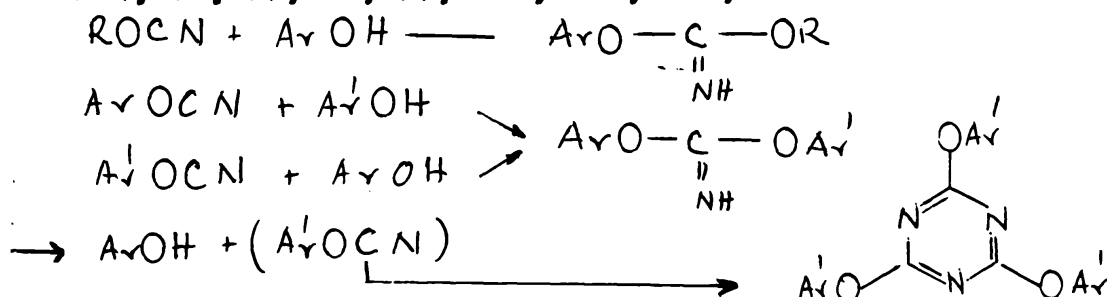
S-a stabilit că, chiar în absența catalizatorilor bazici, are loc adăugarea alcoolilor la cianazii de aril. Reacția decurge mult mai încet, iminocarbonazii formați având un rol autocatali-

zator /111/ :



2.2.3.- Reacția cu fenolii.

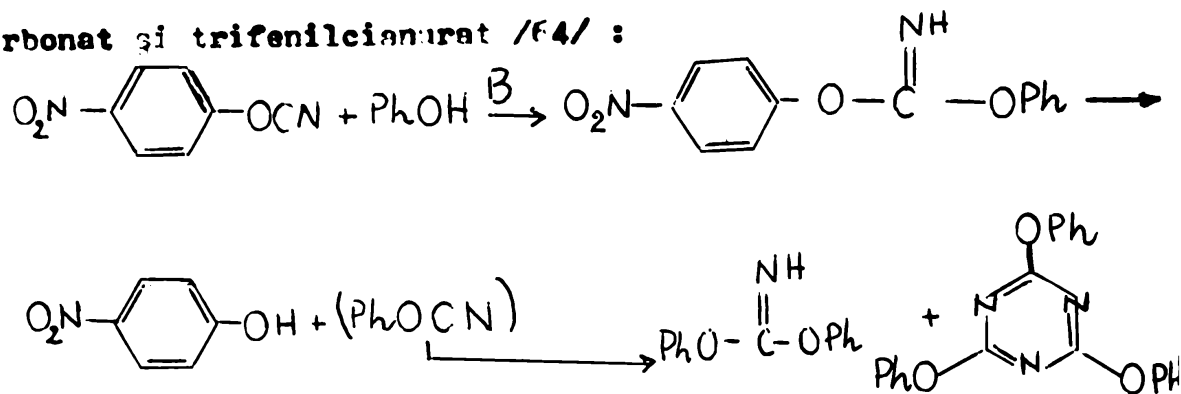
În prezența fenolului ca atare la cald are loc trimerizarea cianatilor de aril și de alchil cu formarea cianuraților respectivi /75/. În prezența bazelor, fenolii adăuionează la cianatii de alchil sau aril formind iminocarbonatii respectivi /64, 70, 93, 96, 97, 102, 113, 115, 116/ :



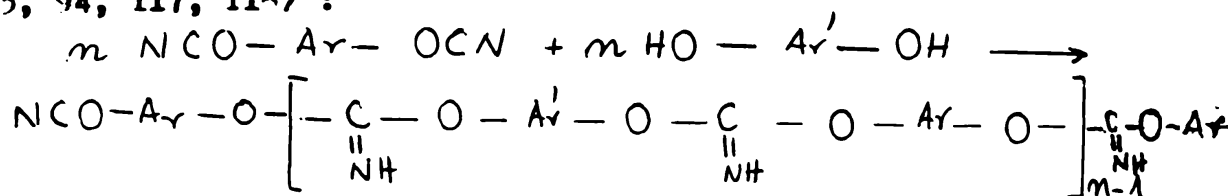
Diariliminocarbonatii asimetrice sînt în general nedis-tilabili. Ei se descompun la încălzire în triesterul acidului

cianuric și fenolul mai acid.

Aricianatii avind substituenți puternic străgători de electroni, formează cu fenolul în cataliză basică, prin intermediul diaril-iminocarbonatilor, fenolii substituiți respectivi și fenilcianatul care trece apoi în difenil-iminocarbonat și trifenilcianurat /64/ :



Printr-o reacție de poliaditție, difenolii formează cu diesterii acidului cianic poliiminocarbonați de aril /1, 5, 75, 94, 117, 118/ :

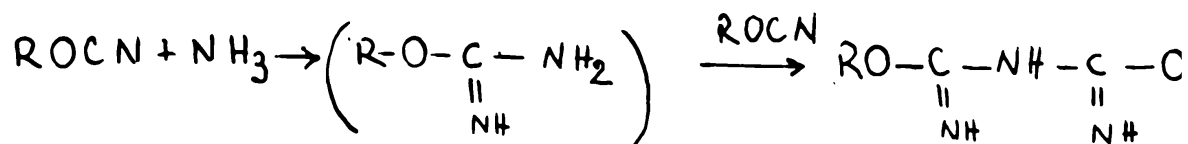


Polimerii superiori obținuți se pot prezenta în bloc, folii sau fibre avind proprietăți remarcabile electrice și stabilitate termică /5/.

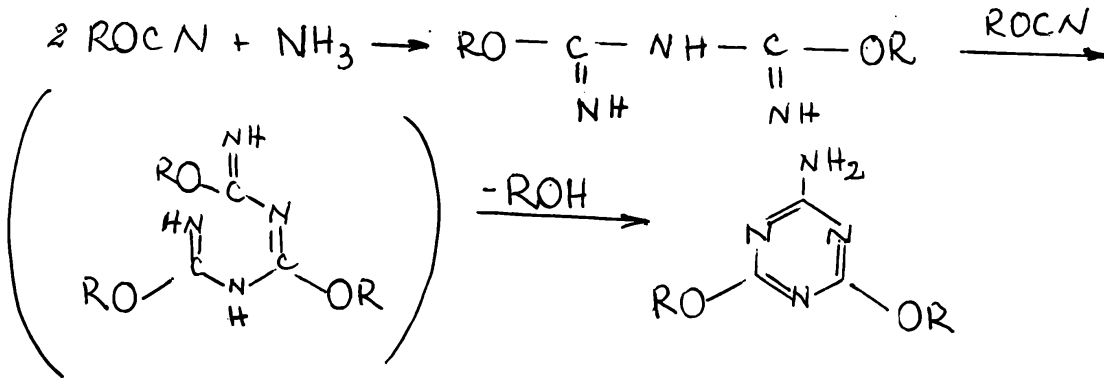
Se cunosc reacții ale unor produși trifuncționali care formează macromolecule cu rețele împinzite /5/.

2.2.4.- Reacția cu amoniacul.

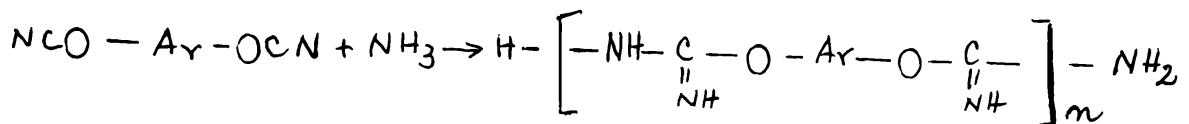
Amoniacul în soluție eterică, la temperatura camerei, reacționează cu esterii acidului cianic (raporturi molare $\text{ROCN} : \text{NH}_3 = 2:1$) conform schemei de mai jos /118-120/



În mediu apos sau alcoolic, cu exces de cianat (raport molar $\text{ROCN} : \text{NH}_3 = 3:1$), reacția continuă cu formarea 2-amino-4,6-diaroxi-1,3,5-triazinelor, respectiv 2-amino-4,6-dialcoxi-1,3,5-triazinelor /118, 120, 121/ :

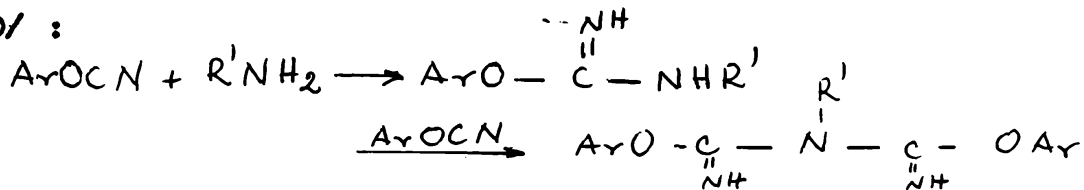


Acțiunea amoniacului asupra dicianatilor de aril conduce la compuși cu greutate moleculară ridicată și structură de poliiminocarbamați, insolubili în solvenți aromatici și clorurați, solubili la cald în dimetilsulfoxid și dimetilformamidă, având un punct de topire în jur de 180°C /117/ :



2.2.5.- Reacția cu aminele.

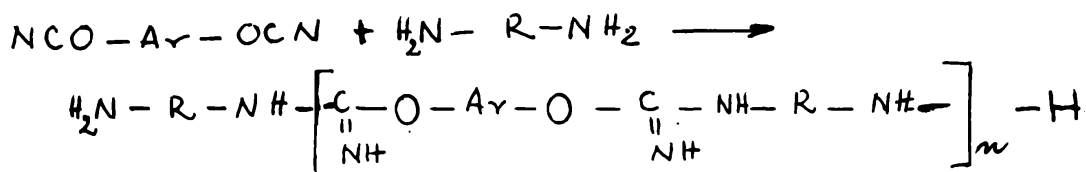
2.2.5.1.- Aminele primare reacționează cu esterii acidului cianic formând în prima etapă izouree substituie /102, 66b/ care se adăuionează în continuare la cianat, ducând la esterii acidului alchil (respectiv aril) bis-iminocarbamic /75, 98, 118, 120/ :



Reacția cianatilor cu sărurile aminelor primare duce la clorhidrații izoureegilor substituieți, stabili în aceste condiții /122/.

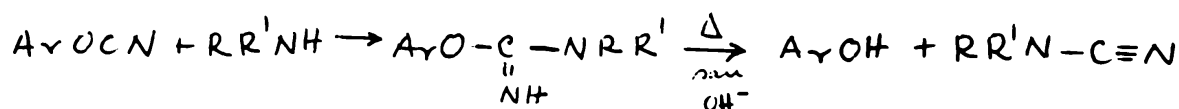
Printr-un mecanism analog celui de formare a izoureeilor, diaminele aromatice și alifatiche reacționează cu diesterii aci-

dului cianic, conducând la poliizomere /1, 5/ :



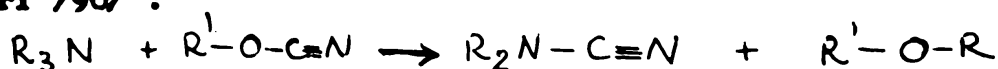
Unii din acești produși prezintă o importanță industrială fiind utilizabili ca spume /123/, rășini cu aditivitate bună la metal, lemn, sticlă sau rășini cu rezistență chimică mărită /124/.

2.2.5.2.- Aminele secundare formează cu cianatii de aril izomere N,N-disubstituite care la încălzire sau în prezența unei baze se descompune în fenoli și cianamide disubstituite /75, 107, 110, 125/ :



Sărurile izomerele N,N-disubstituite, formate din cianati și clorhidrații aminelor, sînt perfect stabile chiar în cald.

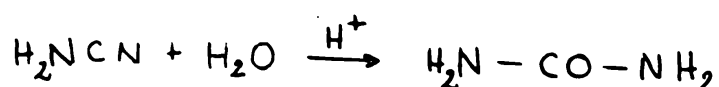
2.2.5.3.- Aminele terțiare reacționează cu cianatii de aril formînd un complex ce se descompune printr-un proces analog reacției von Braun, formînd dialchilcianamide și arilalchil-eteri /90/ :



2.3.- Reacțiile cianamidelor.

2.3.1.- Reacții cu apă, alcool și fenoli.

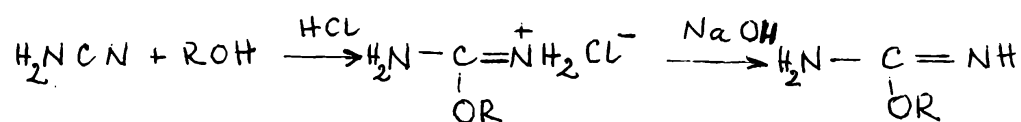
Cianamida adăunează apă (în cataliză acidă sau basică) formînd uree /82b/ :



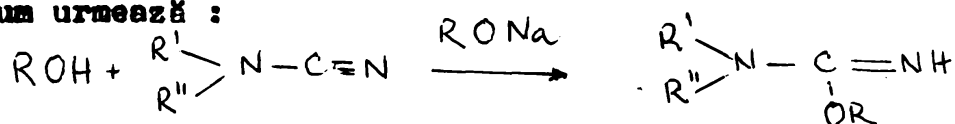
Cianamidele reacționează cu apă în cataliză acidă similar obținându-se uree N-substituite, care pot hidroliza în continuare, formându-se amine secundare : /126, 127/



Cianamida și derivații săi substituiți adăunează alcooli /128, 130, 131/ și fenoli /129/ în prezența HCl, formându-se derivați izoureici O-alchilați, resp. O-arilați:



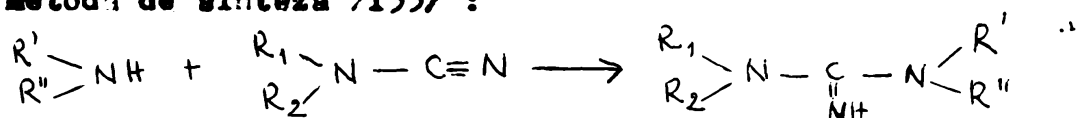
Alcoolii primari și secundari în prezența unui exces de alcool de sodiu (1,1 echivalenți) /130/ adăunează după cum urmează :



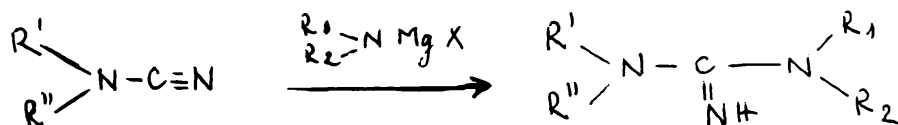
Ca stabilit, de asemenea, că și cantități catalitice de alcool de sodiu (0,1 echivalenți) /130/ sunt suficiente pentru reacția cianamidelor cu alcoolii primari, secundari sau terțiari /132, 131/.

2.3.2.- Reacții cu amoniacul și aminele

Amoniaca și aminele primare și secundare reacționează cu cianamida și cianamidele substituite, conducând la formarea guanidinelor substituite. Această reacție reprezintă o importantă metodă de sinteză /133/ :



Aceste adăuni sunt accelerate în cazul utilizării ionilor de amidură, ca de exemplu în reacția /90/ :

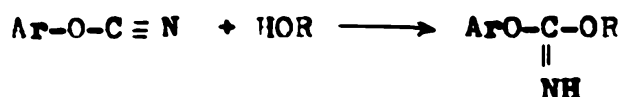


3.- Cercetări originale

3.1.- Reacția cianatilor de aril cu fenoli și amine aromatice

3.1.1.- Introducere /134/

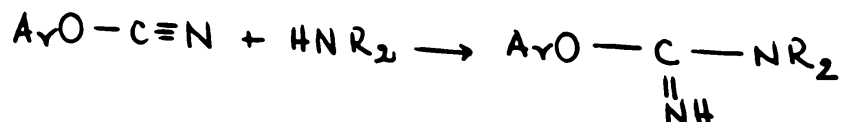
Heteromoleculele de tip $R-N=C=X$ adăunează agenți nucleofili, în general, mai repede ca nitrili heterosubstituiți isomeri $R-X-C\equiv N$ ($X =$ atomi sau grupe de atomi ai grupei 4-6 principale). Astfel reacționează, de exemplu, alcoolii cu izocianatii, exoterm, formându-se esteri ai acidului carbonic /82c/, pe cînd arilcianatii, la temperatura camerei, abia în cca 24 ore formează iminocarbonatii respectivi /109/. Reacția de aditie a alcoolilor la cianatii de aril poate fi catalizată prin acizi sau baze.



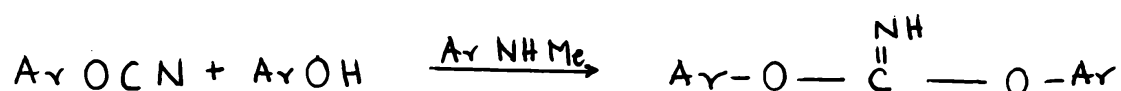
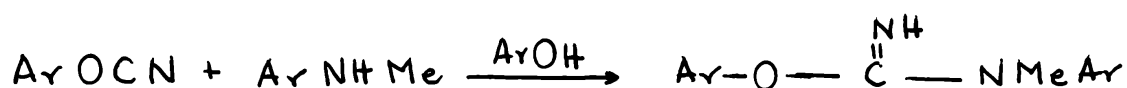
Deosebiri similare se pot observa și în cazul reacțiilor lor cu aminele.

Fenilizocianatul reacționează ușor, în solvenți inerti, cu aminele formînd N-feniluree /135/, pe cînd cianatii de aril, în acetonă absolută sau în dimetilformamidă absolută la 110°C, nu reacționează cu N-metilanilina, cum au arătat încercările noastre preliminare.

În prezența donatorilor de protoni, ca apa, alcoolii sau fenoli, sau amestecul reactanților, în absența solventului, se obțin izoureele corespunzătoare:



Tot din încercările preliminare s-a stabilit că la reacția N-metilanilinei cu cianatul de fenil, în prezența apei, n-butanolu'ui sau fenolului, la terminarea reacției, marcată prin dispariția mirosului caracteristic al cianatului de fenil, a fost consumată mai puțină N-metilanilină decât ar fi necesară la un raport molar 1:1. De aici putem conchide că aditia aminelor la cianatii de aril este favorizată printr-o cataliză protonică și, de asemenea, că are loc paralel o aditie a componentei hidroxilice. Pentru clarificarea și interpretarea mecanismului acestor reacții am cercetat cinetica reacției de aditie a N-metilanilinei la cianatii de aril în prezența fenolilor. Admițind că aditia aminei este catalizată de fenol și invers, aditia fenolu'ui este catalizată de amine, conform schemelor de mai jos :



apare posibilitatea simplificării calculului cinetice. În acest caz vor deveni valabile următoarele ecuații cinetice :

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x-y)(b-x)(c-y)$$

$$\frac{dy}{dt} = k'(a-x-y)(b-x)(c-y)$$

unde :

a, b și c sînt concentrațiile inițiale ale arilciana-
tului, aminei și fenolului; x și y reprezintă concentrațiile
arilcianatului transformat în izouree, respectiv în iminocar-
bonat la timpul t.

Prin raportarea celor două expresii rezultă relația :

$$\frac{dx}{dy} = \frac{k}{k'} = \frac{1}{\alpha}$$

care integrată de la începutul procesului pînă la terminarea
sa conduce la expresiile :

$$y = \alpha \cdot x$$

$$Y = \alpha \cdot X$$

unde :

X și Y reprezintă gradul de transformare al arilciana-
ților în izouree, respectiv în iminocarbonat după terminarea
reacției.

Din relațiile :

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x-y)(b-x)(c-y)$$

$$y = \alpha \cdot x$$

$$\alpha = \frac{Y}{X}$$

se obține expresia integrabilă :

$$\frac{dx}{dt} = k \left[a-x(\alpha + 1) \right] (b-x)(c-\alpha x)$$

Prin dozarea aminei după terminarea reacției (cca 24 ore) se obține $(b - x_{\infty})$, ceea ce corespunde gradului de transformare a arilcianatului în izouree X. Dat fiind că la reacția arilcianatului cu fenolul și N-metilanilina nu se obțin și alți produși (după cum am demonstrat mai departe), în afara iminocarbonatului și izoureei se poate obține și valoarea $Y = a - y_{\infty}$.

Din relațiile deja amintite :

$$\frac{dx}{dt} = k [a - x(\alpha + 1)] (b - x)(c - \alpha x)$$

$$\frac{k}{k'} = \frac{1}{\alpha}$$

se pot apoi calcula ambele constante de viteză, k (adiția aminei) și k' (adiția fenolului).

Concentrația aminei a fost determinată pe două căi diferite (vezi și partea experimentală) :

- Prin titrare potențiomtrică în cazul solvenților care au absorbție proprie importantă în ultraviolet (metil etil cetona);

- Prin spectrofotometrie în ultraviolet pentru ceilalți solvenți (tetraclorură de carbon, cloroform, benzen, ciclohexan).

În scopul verificării justetei ipotezei formulate mai înainte, a fost necesară identificarea produselor de reacție. Dată fiind instabilitatea termică a iminocarbonaților care îngreunează izolarea preparativă a acestor compuși, am identificat produșii prin spectroscopie de infraroșu :

1,20 g (10 mmol) cianat de fenil, 0,35 g (3,1 mmol) N-metilanilină și 0,65 g (6,9 mmol) fenol se refluxează 5 ore

in 20 ml acetoni absolută. După evaporarea in vid a solventului și a excesului eventual de reactanți, produsul uleios rămas s-a evaporat in vid și spectrofotometrat in infraroșu cu un spectrofotometru tip U.R.-10, VEB Carl Zeiss, Jena).

Tabelul 22 redă comparativ absorbțiile caracteristice /136/ ale produșilor puri, sintetizațivale amestecului rezultat din reacție. Ce demonstrează astfel existența difenil-iminocarbonatului și a N-metil-O,N-difenilizoureei in amestec și totodată lipsa, cel puțin in măsură decelabilă, a altor produse de reacție.

Spectrul de infraroșu al produsului de reacție este, după cum se vede, o suprapunere fidelă a spectrelor celor doi componenți principali, neapărînd benzi suplimentare care ar putea corespunde unor produși secundari de reacție.

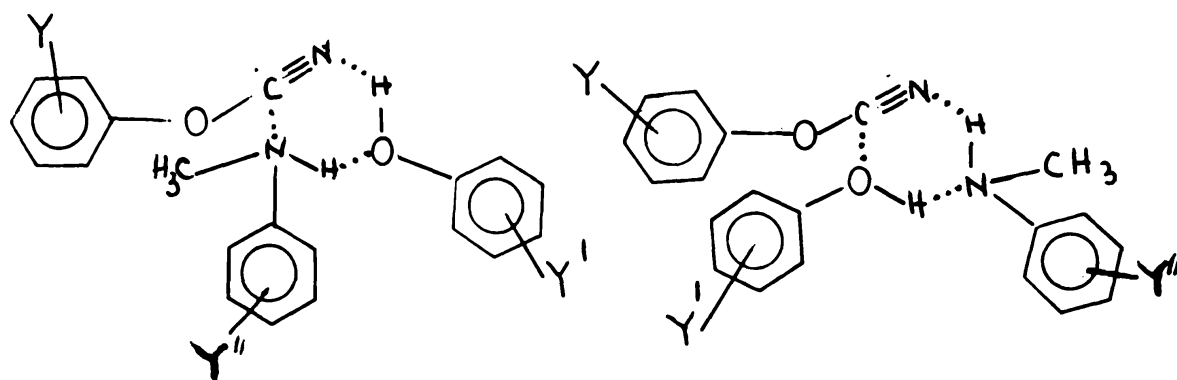
Tabel 22. Benzi caracteristice în infraroșu a difenil-iminocarbonatului, a N-metil-O,N-difenilisoureei și a amestecurilor lor rezultate din sinteză.

$(C_6H_5O)_2C=NH$		$C_6H_5O-C(NH)-NCH_3$ C_6H_5		Amestec [cm^{-1}]
Banda [cm^{-1}]	Atribuirea benzilor	Banda [cm^{-1}]	Atribuirea benzilor	
1675 s	$\nu C=N$			1665 m 1640 m 1610 s
1600 m	ν schelet	1610 s	$\nu C=N$	1600 s
		1580 s } 1525 s }	ν schelet	1585 s 1535 s
1495 s	ν schelet	1490 s	ν schelet	1500 s
		1460 m	$\delta_{as} CH_3$	{ 1480 s 1460 w
		1420 m	ν schelet	1430 w
		1370 vs	$\delta_s CH_3$	1385 s
1315 vs	$\nu_{as} OCO$			1295 m
		1260 m	$\nu C-O$	1260 m sh
		1210 s	$\nu C-N$	1210 s
1195 s	$\nu_s OCO$			1195 s sh
1162 m } 1065 m }	δ CH în plan pentru sistemul aromatic	1162 m } 1117 m } 1075 m } 1025 m } 1005 m }	δ CH în plan sistem aromatic	1162 m 1120 m 1075 m 1025 m 1005 m
755 m } 690 m }	δ CH în afara planului sistemului aromatic	765 m } 695 m }	δ CH în afara planului sistemului aromatic	755 m 695 m
		565 m	$\delta C=NH$ în afara planului	570 m
510 m	$\delta C=NH$ în afara planului			510 m

3.1.2.- Influențe electronice asupra vitezei de reacție /134, 136/

În tabelul 23 sînt prezentate constantele de viteză determinate prin metoda potențiometrică în cazul aditiei N-metil-anilinei și a fenolului la arilcianați, cît și parametrii de activare calculați. Constantele de viteză sînt valorile medii a cel puțin cinci serii de determinări independente. Așa cum reiese din tabelul 23, entropiile de activare au valori negative mari, iar entalpiile de activare au valori relativ mici, ceea ce indică o ordine avansată în starea de tranziție.

Admițînd un mecanism trimolecular, putem propune pentru aditia aminei, respectiv a fenolului, următoarele stări de tranziție :



$$\Delta H^\ddagger = 9,6 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta S^\ddagger = -42,5 \text{ cal/mol grad}$$

$$\Delta H^\ddagger = 8,8 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta S^\ddagger = -43,6 \text{ cal/mol grad}$$

Aceste stări de tranziție de gaze cîntre sînt sprijinite și de faptul că au putut fi calculate constantele de ordinul trei care în limita erorilor experimentale, rămîn constante pînă la conversii în jur de 80-90%. Introducerea unor substituenți în

Tabel 23. Constantele de viteză de reacție la reacția de adiție la cianatili de aril ($Y-C_6H_4-OCN$) a N-metil anilinelor substituie ($Y-C_6H_4-NHMe$) și a fenolilor substituți ($Y-C_6H_4-OH$) în dietiletonă.

$Y^{(*)}$	$Y^{(**)}$	$Y^{(***)}$	σ	t [°C]	$k_{tp}^{(*)} \cdot 10^3$ [kg ² /mol ² min]	$k^{(*)} \cdot 10^3$ [kg ² /mol ² min]
H	H	H	0,00	80,5 #)	100	193
H	H	H	0,00	60,5 #)	42,6±3,2	82,2
H	H	H	0,00	50,7 #)	26,0±1,6	57,2
H	H	H	0,00	50,7 #)	23,2±1,5	54,0
4CH ₃	H	H	-0,268	50,7	7,54±0,07	20,4
4CH ₃	H	H	-0,170	50,7	15,8±0,4	30,9
4Cl	H	H	+0,227	50,7	47,6±2,0	92,4
3Cl	H	H	+0,373	50,7	66,0±3,5	145
3CH ₃	H	H	+0,710	50,7	304±20	508
H	4CH ₃	H	-0,268	50,7	11,7±0,16	27,6
H	4CH ₃	H	-0,170	50,7	14,7±0,8	39,2
H	4Cl	H	+0,227	50,7	46,8±2,3	120,0
H	3Cl	H	+0,373	50,7	75,6±3,5	240
H	4CH ₃ CO	H	+0,636 #)	50,7	148±8,0	456
H	3CH ₃	H	+0,710	50,7	234	1190
H	H	4CH ₃	-0,268	50,7	173±20	166
H	H	4CH ₃	-0,170	50,7	75,5±3,4	156
H	H	3CH ₃	-0,069	50,7	32,2±2,0	81,7
H	H	4Cl	+0,227	50,7	8,74±0,4	18,1
H	H	3Cl	+0,373	50,7	2,74±0,3	10,1

* - reprezintă constantele de viteză de adiție a anilinelor în prezența catalitică a fenolilor iar k' - constantele de viteză de adiție a fenolilor în prezența catalitică a N-metilanelinelor.
 † - eroarea probabilă medie :

$$p = 1,675 \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{k} - k_i)^2}{n(n-1)}}$$

n - numărul determinărilor

**) Concentrațiile reactanților sînt în limitele :

cianați : 0,3 - 0,5 mol/l

aniline : 0,4 - 0,7 mol/l

fenoli : 0,3 - 1,3 mol/l

≠) $\Delta H^\ddagger = 9,6$ kcal/mol; $\Delta S^\ddagger = -42,5$ cal/mol grad pentru adiția N-metilanilinei la cianat de fenil în cataliza fenolului
 $\Delta H^\ddagger = 8,8$ kcal/mol; $\Delta S^\ddagger = -43,6$ cal/mol grad pentru adiția fenolului la cianat în cataliza N-metilanilinei

≠≠) valoarea σ^-

fenoli afectează în măsură considerabilă viteza reacției de adiție a N-metilanilinelor și invers, introducerea unor substituenți în N-metilaniline afectează viteza reacției de adiție a fenolilor.

Toate aceste fapte mai sus enumerate justifică ideea participării în mod nemijlocit la starea de tranziție a etapei lente a ambelor reacții de adiție paralele a cîte o moleculă de cianat de aril, de N-metilanilină și fenol.

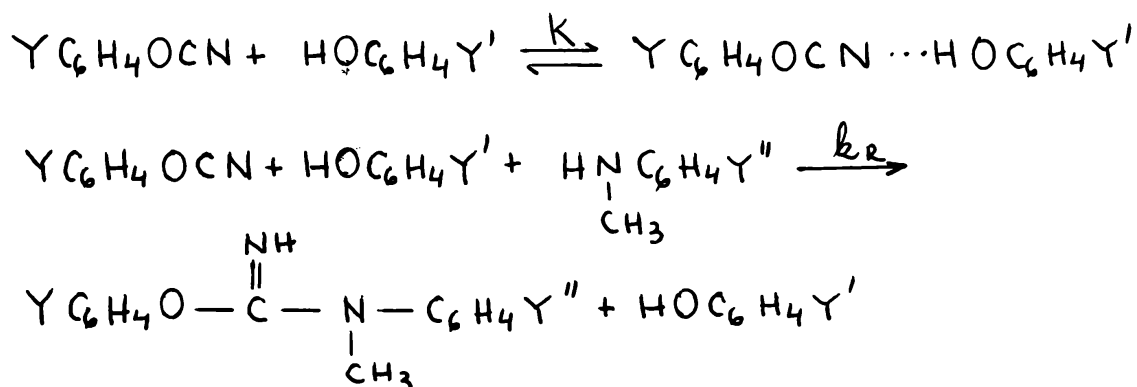
În starea de tranziție propusă pentru adiția N-metilanilinei la cianatul de fenil se presupune în afară de atacul nucleofil al atomului de azot prin perechea sa de electroni neparticipanți și un dublu transfer de protoni de la N-metilanilină la fenol și de la fenol la azotul grupării $C\equiv N$. Acestea din urmă presupun o legătură de protoni între N-H aminic și O fenolic, în principiu posibilă, precum și una între OH și N din gruparea $C\equiv N$ care este demonstrată că apare în anestetul exclusiv al celor doi componenți (vezi capitolul privind

legăturile de proton ale cianatilor). Modificarea unghiului în legătura de proton $-C \equiv N \dots N-O \dots$ de la 180° cum s-a demonstrat a fi în asociatele simple la 120° cum apare în starea de tranziție, nu trebuie să necesite o energie prea mare.

În starea de tranziție propusă pentru aditia fenolului la cianatul de fenil se presupune atacul nucleofil al atomului de oxigen prin perechea sa de electroni neparticipanti, asistat de transferurile simultane ale protonului de la fenol la N-metilanilină și ale celui de la N-metilanilină la azotul grupării $-CN$. Si aceste transferuri au loc prin intermediul unor legături de protoni. Legătura de proton între fenol și N-metilaniline are loc prin electronii π ai sistemului aromatic din N-metilaniline și nu prin electronii neparticipanți de la azot, după cum a fost deja demonstrat /116/. O deplasare a acestei legături de proton la perechea de electroni de la azot la cererea stării de tranziție nu trebuie să determine un consum prea mare de energie.

În conformitate cu cele de mai sus, formarea izoureei ar decurge prin atacul nucleofil al N-metilanilinei la asociatul arilcianat-fenol și al iminocarbonatului prin atacul asociatului fenol-amină la arilcianat, în conformitate cu stările de tranziție prezentate.

De exemplu, pentru aditia anilinei la cianatul de fenil se pot scrie :



De aici rezultă că constanta de viteză măsurată (k , respectiv k') se poate exprima ca un produs al constantei de asociere (K) cu constanta de viteză a atacului nucleofil propriu-zis (k_R):

$$k = K \cdot k_R$$

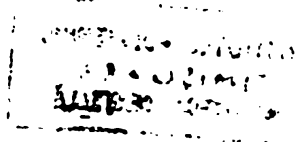
iar constanta Hammett de reacție (ρ) pentru reacția globală, devine astfel suma constantei de asociere Hammett (ρ_A) și a constantei de reacție Hammett (ρ_R) pentru atacul nucleofil propriu-zis :

$$\rho = \rho_A + \rho_R$$

Sunt posibile șase corelări Hammett diferite - trei pentru aditia N-metilanilinelor la cianați în prezența fenolilor și trei pentru aditia fenolilor la cianați în prezența N-metilanilinelor.

Pentru fiecare reacție am realizat toate cele trei corelări prin modificarea substituenților în cei trei reactanți : cianați de aril, fenoli și N-metilaniline.

Figurile următoare 2, 3 și 4 reprezintă corelările Hammett, iar parametrii ecuațiilor Hammett se găsesc în tabelul 24.



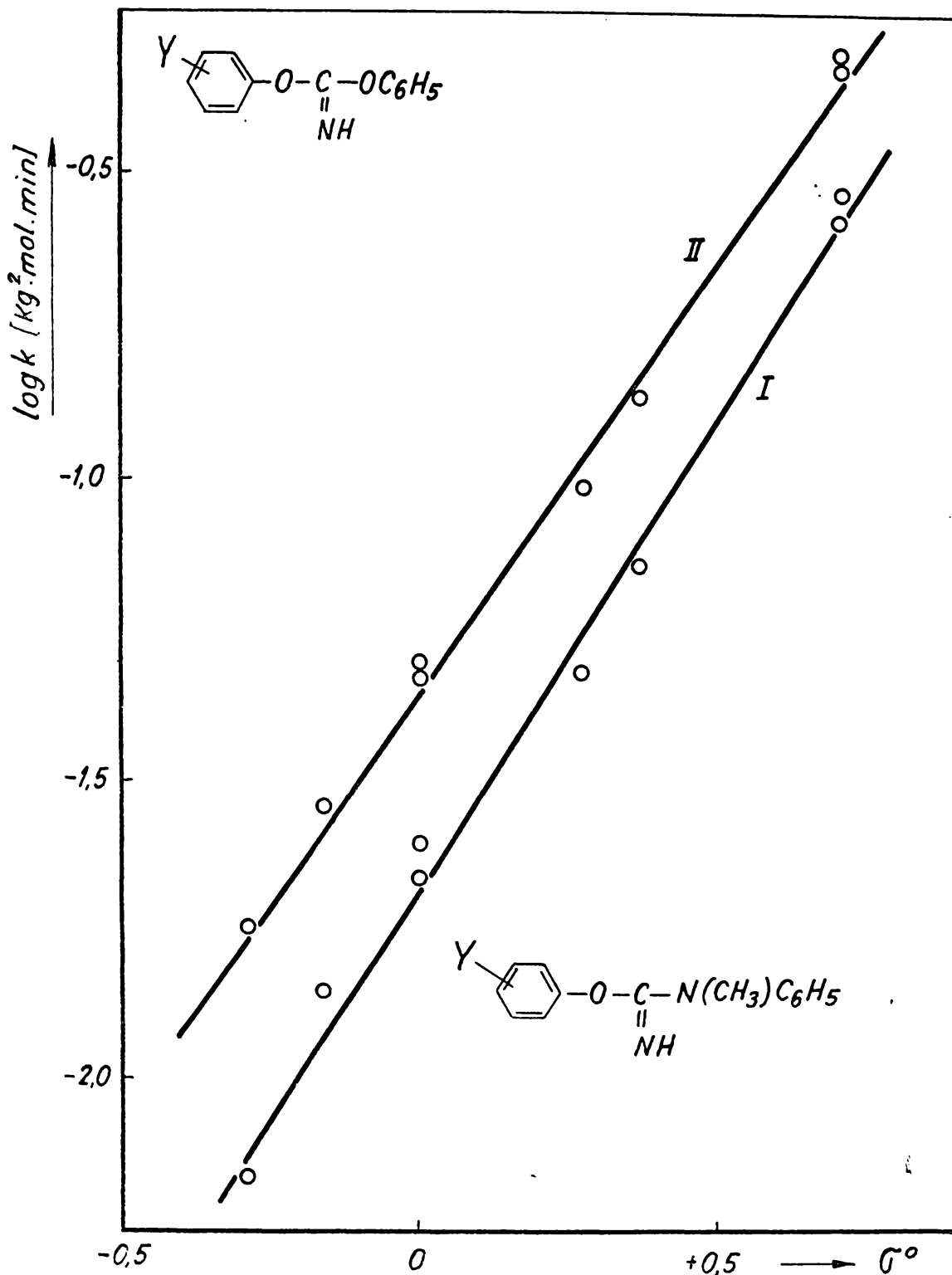


Figura 2. Reprezentarea Hammett pentru aditie N-metilaniilinei in prezenta fenolului (k, I) si fenolului in prezenta N-metilaniilinei (k', II) la cianatii de fenil substituiti in nucleul aromatic

INSTITUTUL POLITEHNIC
TIMISOARA
BIBLIOTECA CENTRALA

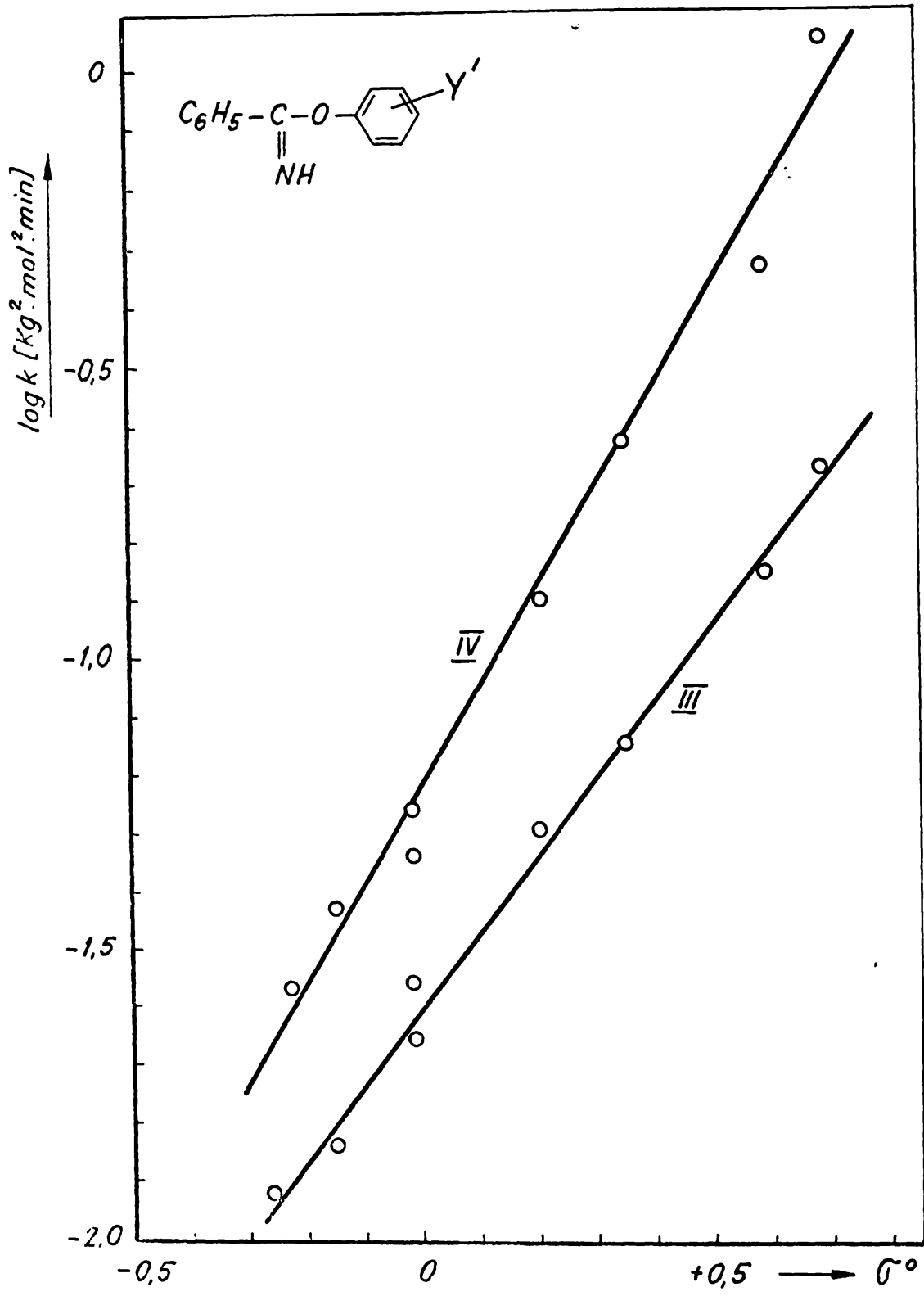


Figura 3. Reprezentarea Hammett pentru aditia N-metil-anilinei la cianat de fenil in prezenta fenolilor substituiti (k, III) și a fenolilor substituiti la cianat de fenil în prezenta N-metil-anilinei (k', IV)

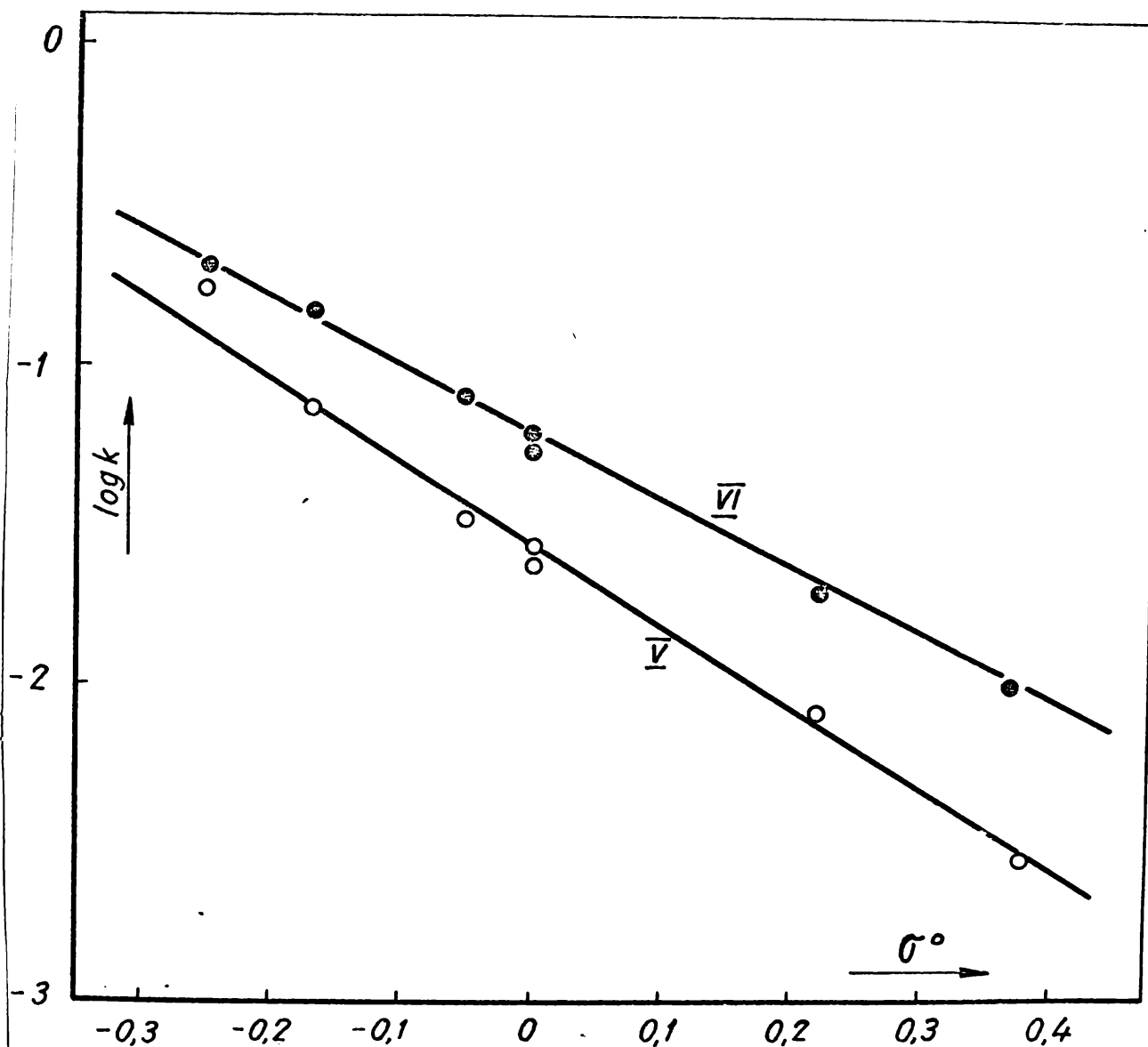
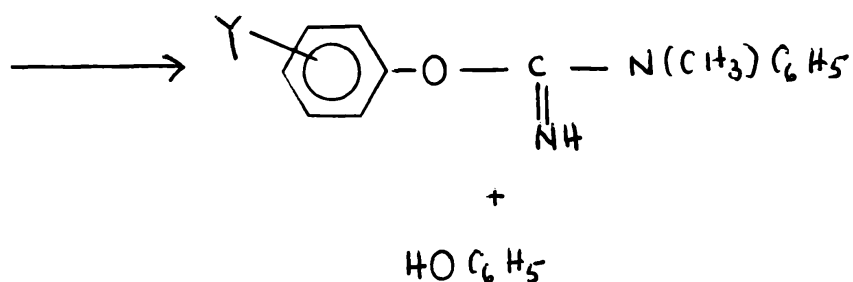
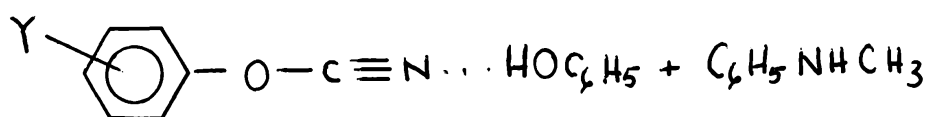


Figura 4. Reprezentarea Hammett pentru adiția N-metilanilinelor substituite la cianat de fenil în prezența fenolului (k , V) și a fenolului la cianatul de fenil în prezența N-metilanilinelor substituite (k' , VI).

Tabel 24. Corelări Hammett $\log k = \rho \sigma^0 - b$ pentru adiția cuplată a N-metilanilinelor și fenolilor la cianatii de fenil

Cazul	Adiția la cianat a	In prezența catalitică a	Substituenți diferiți în	ρ	b	r
I	N-metil-anilinei	fenolului	cianatii de fenil	1,51	1,64	+0,993
II	fenolului	N-metil-anilinei	cianatii de fenil	1,73	1,28	+0,996
III	N-metil-anilinei	fenoli substituiti	fenoli	1,30	1,61	+0,998
IV	fenoli substituiți	N-metil-anilinei	fenoli	1,56	1,20	+0,986
V	N-metil-aniline- lor sub- stituite	fenolului	N-metil-anilinei	-2,64	1,56	-0,992
VI	fenol	N-metil-aniline substituite	N-metil-aniline	-2,04	1,25	-0,993

In cazul I, $\rho^I = +1,51$:

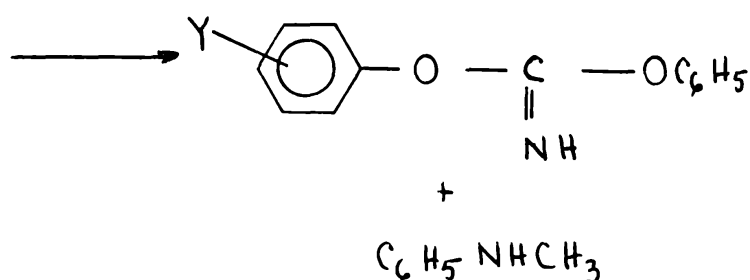
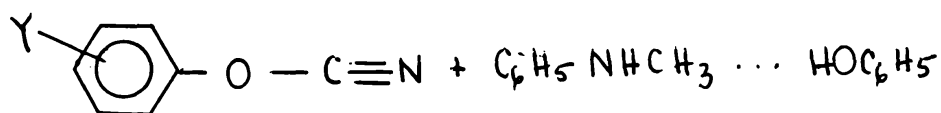


$$\rho^I = \rho_A^I + \rho_R^I = + 1,51$$

Folosind parametrul $\rho_A^I = -0,46$ /63/ pentru asociatul arilcianat-fenol (măsurat în CCl_4), rezultă $\rho_R^I \approx +2$.

Relația $\rho_R^I > \rho_A^I$ arată că influența substituentului din molecula cianatului asupra electrophilicității arilcianatilor este mai importantă decît asupra formării asociatului pentru desfășurarea globală a reacției.

In cazul II, $\rho^{II} = +1,73$:

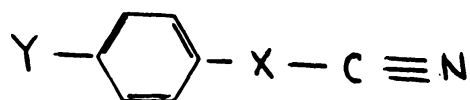


$$\rho^{\text{II}} = \rho^{\text{I}} = +1,73$$

In cele două cazuri discutate se semnalează o influență electronică puternică asupra electrofilicității grupării OCN a substituenților din nucleul aromatic al moleculei cianatului. ^{Aceasta} Rămâne însă, mai mică în comparație cu reacțiile nitrililor aromatici. Folosind valorile RHP^{*)} pentru cianatii de aril (0,669) și pentru nitrilii aromatici (1,000) și valorile de $\rho \sim +2$ /137/ pentru reacțiile tipice ale nitrililor aromatici, se pot aproxima pentru ρ valorile de $\sim 1,4$ pentru cazurile I și II.

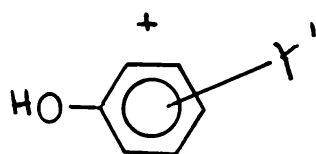
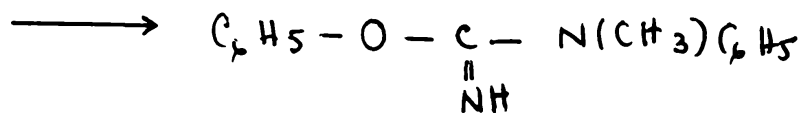
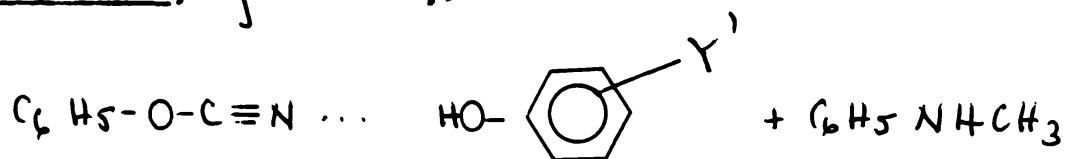
Având în vedere diferența relativ mare între valoarea calculată pentru ρ de $\sim 1,4$ și valorile experimentale de 2,0, respectiv 1,73 pentru cazul I și II de mai sus, rezultă că transmiterea statică a efectelor electronice, exprimată prin absorbția în infraroșu a grupării CN, este mai puțin importantă decât transmiterea dinamică a acestor efecte în momentul stării de tranziție a reacțiilor de adiție.

*) RHP reprezintă împiedicarea relativă a transmiterii efectelor electronice de la sistemul aromatic la gruparea reactivă în compuşii de tipul



datorată atomului X dedusă prin spectroscopia de infraroșu /63/.

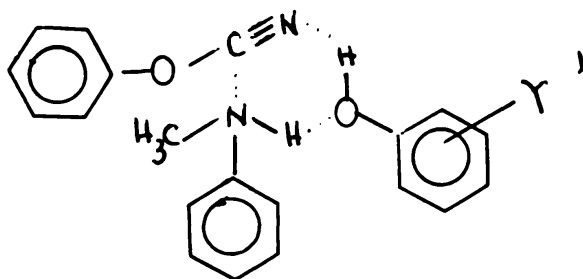
In cazul III, $\rho^{III} = +1,30$



$$\rho^{III} = \rho_A^{III} + \rho_R^{III} = +1,30$$

In baza corelării $\Delta \nu_{OH}$ cu σ^0 pentru cazul asociatelor cianatului de fenil-fenoli substituiti (vezi capitolul asociate prin legături de protoni și /63/) se pot aprecia valorile ρ_A^{III} ca fiind pozitive și relativ mari.

Dar cum este de prevăzut pentru starea de tranziție



o valoare ρ_R^{III} negativă și relativ mică pentru atacul nucleofil propriu-zis, rezultă că $\rho_A^{III} > \rho_R^{III}$, ceea ce înseamnă că influența hotărâtoare asupra vitezei de reacție o prezintă tăria asociatului cianatului de fenil cu fenolii.

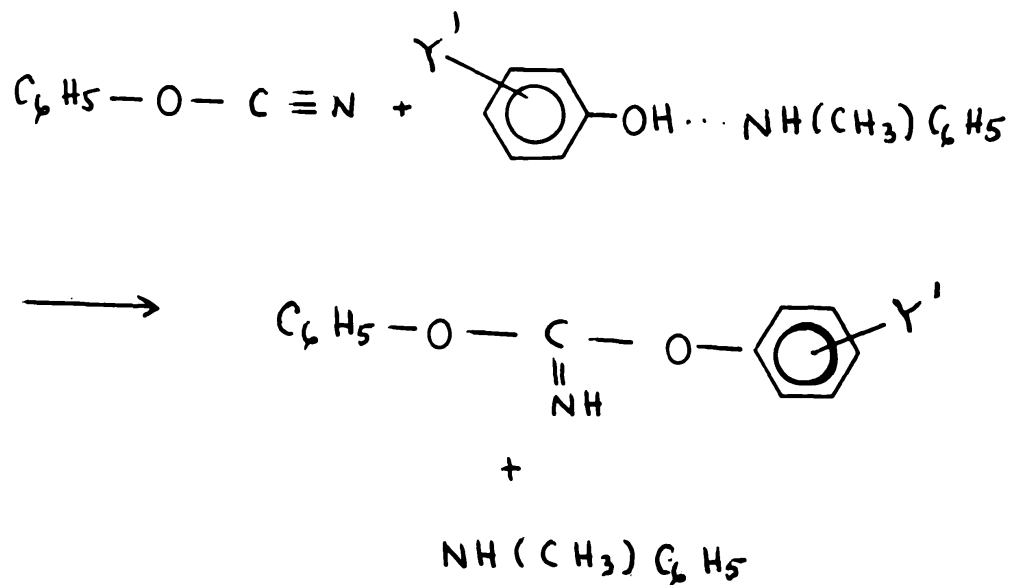
Aceste considerații justifică corelarea logaritmului constantei de viteză cu valorile $\Delta \nu_{OH}$ prezentată în figura 5 și exprimată prin ecuația :

$$\log k = 0,0231 \cdot \Delta \nu_{OH} - 5,06$$

$$r = + 0,986$$

Expresia lui $\log k$ de mai sus, cu ajutorul relațiilor deja stabilite $\Delta \nu_{OH} = f(\sigma^0, pK_A)$ /63/, permite calculul constantelor de viteză al adității aminei, catalizate de fenol, la cianat de fenil, folosindu-se valorile cunoscute pentru σ^0 și pK_A .

In cazul IV, $\rho^{IV} = +1,56$



$$\rho^{IV} = \rho_A^{IV} + \rho_R^{IV} = + 1,56$$

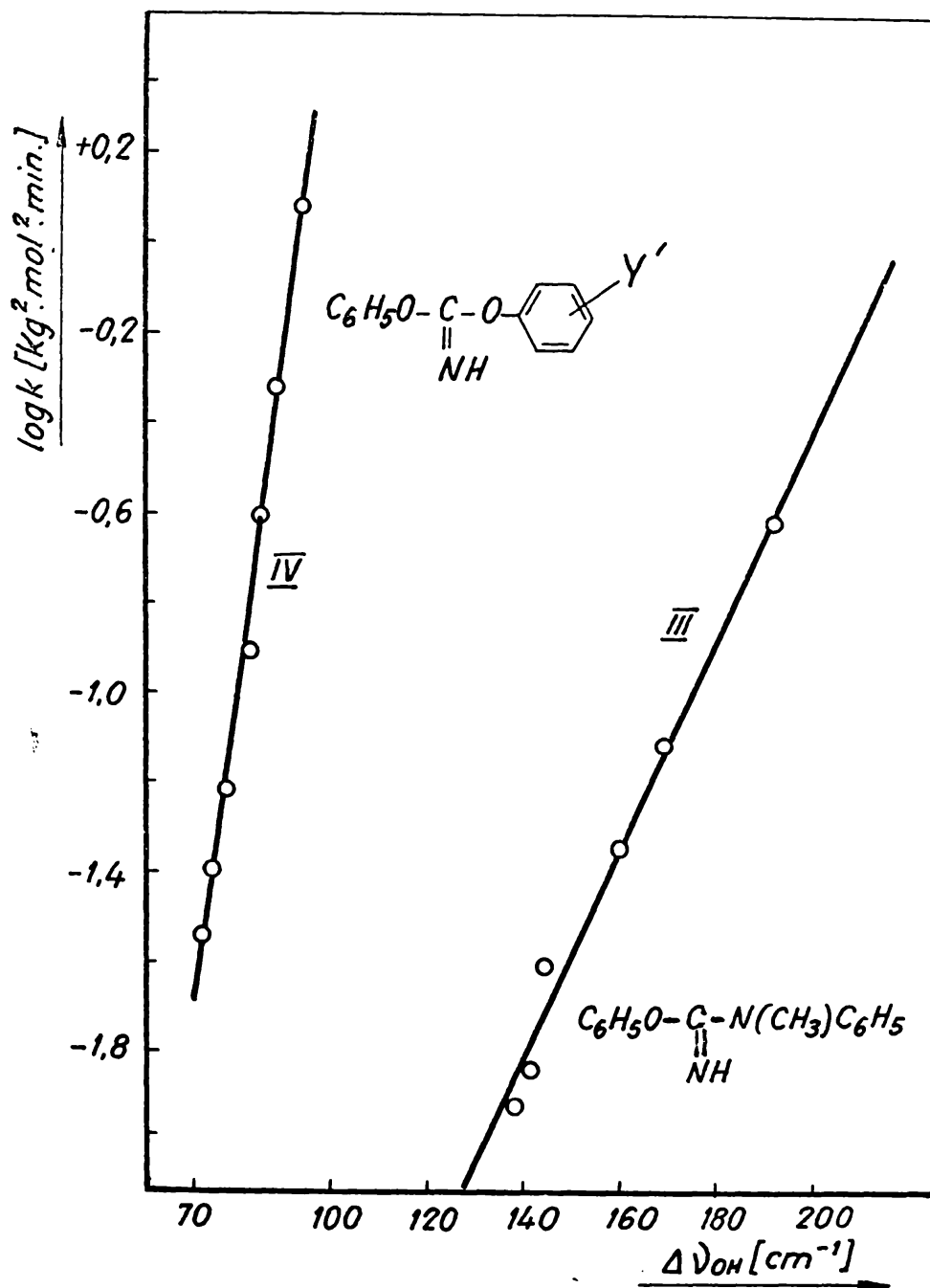
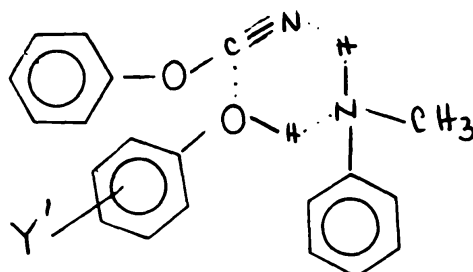


Figura 5. Corelarea $\log k$ cu $\Delta \nu_{OH}$ pentru reacțiile de adiție la fenilcianat a N-metilanilinei în cataliza fenolilor substituiți (III), respectiv a fenolilor substituiți în prezența catalitică a N-metilanilinei (IV)

Din starea de tranziție



se deduce că $\rho_R^{IV} < 0$. In cazul asociatelor fenoli substituiți-N-metilanilină este de prevăzut o valoare pozitivă și mare a lui ρ_A^{IV} /138/. Resultă, dat fiind relația,

$\rho_A^{IV} > \rho_R^{IV}$, că viteza reacției globale este determinată de tăria asociatului fenol-amină. Corelarea liniară $\log k' / \Delta \nu_{OH}$ este redată tot în figura 5 și are expresia :

$$\log k' = 0,074 \cdot \Delta \nu_{OH} - 7,02$$

$$r = -0,975$$

Dat fiind, însă, că există o corelare liniară între $\Delta \nu_{OH}$ și valorile pK_A ale fenolilor /138/

$$\Delta \nu_{OH} = - 9,33 pK_A + 175$$

$$r = -0,971$$

se poate exprima adiția N-metilanilinei, catalizate de fenol, și prin relația :

$$\log k' = -0,727 pK_A + 5,92$$

In cazul acestei reacții hotărîtor pentru viteza de reacție este nucleofilicitatea aminei ($\rho_R = -2,64$). Rezultă deci că $\log k$ se poate corela liniar cu constanta de nucleofilicitate n a aminei (figura 6), corelare descrisă de expresia :

$$\log k = 0,98 n - 7,21$$
$$r = 0,983$$

Constantele de nucleofilicitate a N-metilanilinelor substituïte sînt normate la metilarea metanolului cu iodură de metil /139/ și se obțin din relația :

$$\log \frac{k_2^{Y^*PhNHMe}}{k_2^{MeI}} = \log \frac{k_2^{Y^*PhNHMe}}{k_2^{MeOH}}$$

unde:

$k_2^{Y^*PhNHMe}$ sînt constantele bimoleculare ale reacției N-metilanilinelor cu iodura de metil, determinate experimental

k_2^{MeOH} reprezintă constanta bimoleculară a reacției metanolului cu iodura de metil, luată din lucrarea lui Pearson /139/.

In tabelul 25 sînt redade constantele de viteză de metilare a N-metilanilinelor, constantele de nucleofilicitate, calculate cu relația de mai sus.

Astfel constantele de viteză de iodurare a N-metilanilinelor k_2 , cît și constantele de nucleofilicitate dau corelări liniare cu constantele de substituent (figurile 7 și 8).

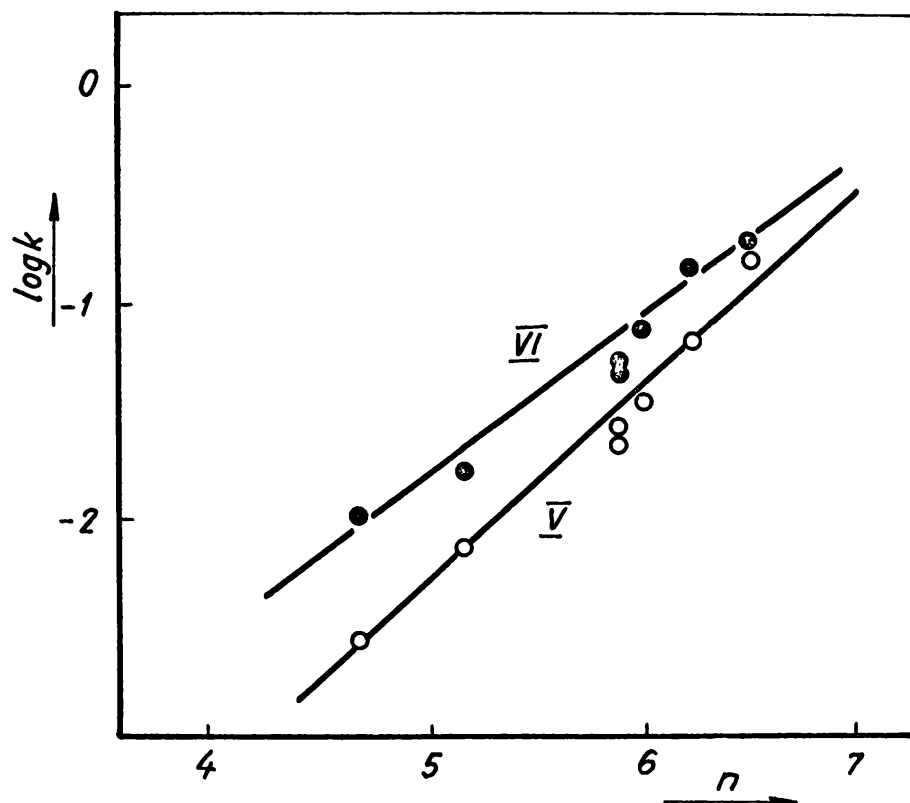


Figura 6. Corelarea $\log k$ cu constantele de nucleofilicitate a N-metilanilinelor substituite pentru cazul reacțiilor de aditie a N-metilanilinelor substituite la fenilcianat in prezenta catalitică a fenolului (V) și a reacțiilor de aditie a fenolului la fenilcianat in prezenta catalitică a N-metilanilinelor substituite (VI)

Tabel 25. Constantele de viteză pseudomonomoleculare (k_1) și bimoleculare (k_2) ale reacției de metilare a N-metilnilinelor ($Y^*-C_6H_4-NHCH_3$) la 25°C în metanol, precum și constantele de nucleofilicitate

Y^*	σ^o	$c_o \cdot 10^2$ [mol/l]	$k_{1+p} \cdot 10^4$ [min ⁻¹]	$k_2 \cdot 10^4$ [1/mol min.]	n	\bar{n}
4-CH ₃ O	-0,268	12,1	27,4±1,2	209	6,42	6,43
		10,2	21,8±1,2	214	6,43	
		12,2	26,7±1,2	219	6,44	
4-CH ₃	-0,170	16,2	19,3±0,5	120	6,18	6,12
		16,5	19,0±0,5	117	6,16	
		14,8	17,0±0,5	115	6,04	
H	0,00	17,6	10,4±1,5	58,2	5,86	5,87
		16,6	12,6±1,5	74,1	5,97	
		37,3	17,8±1,5	47,7	5,78	
4-Cl	+0,227	11,9	1,5 ^o ±0,14	11,6	5,16	5,19
		14,4	1,96±0,14	13,6	5,23	
		11,94	1,36±0,14	11,4	5,16	
3-Cl	+0,373	17,10	0,652±0,04	3,81	4,68	4,69
		14,4	0,502±0,04	3,49	4,64	
		15,2	0,705±0,04	4,63	4,76	

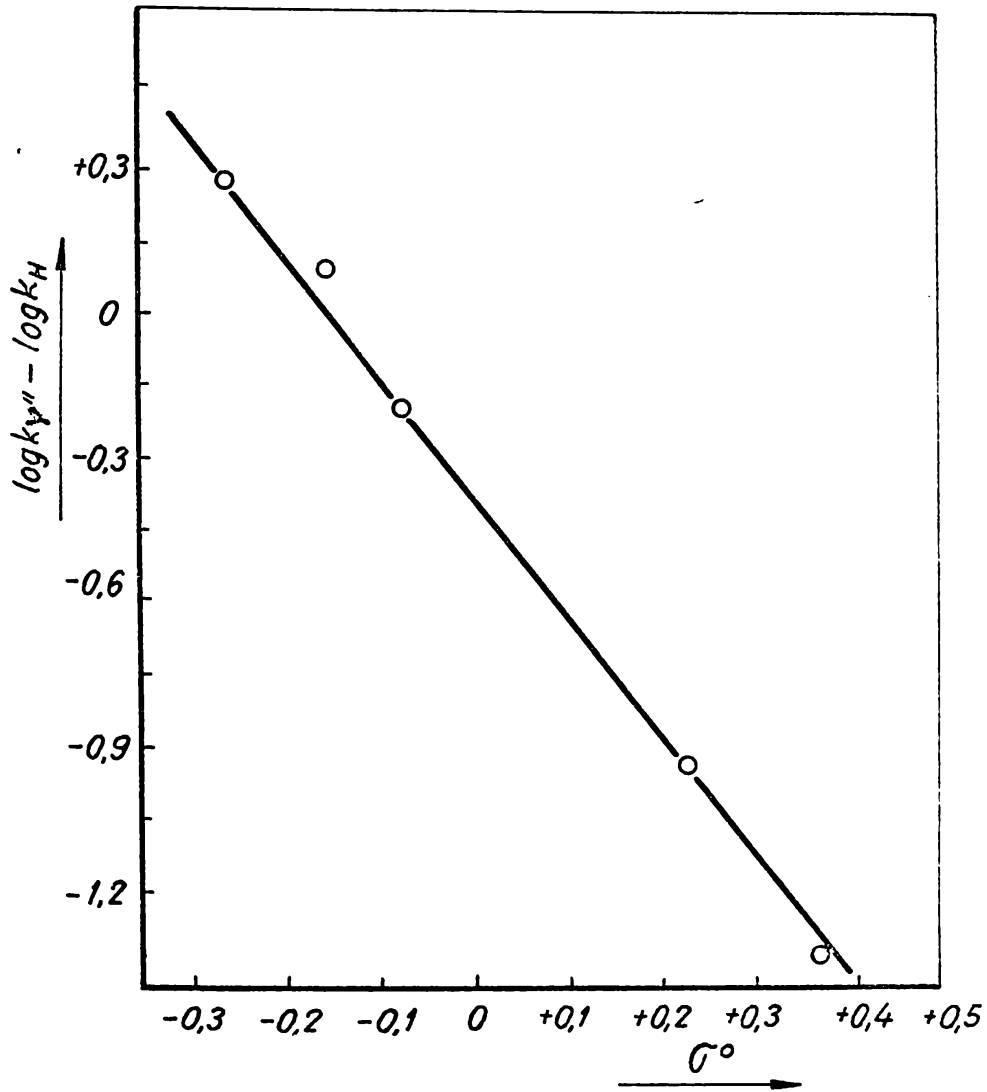


Figura 7. Corelarea Hammett pentru alchilarea N-metilanilinelor substituie cu iodură de metil.

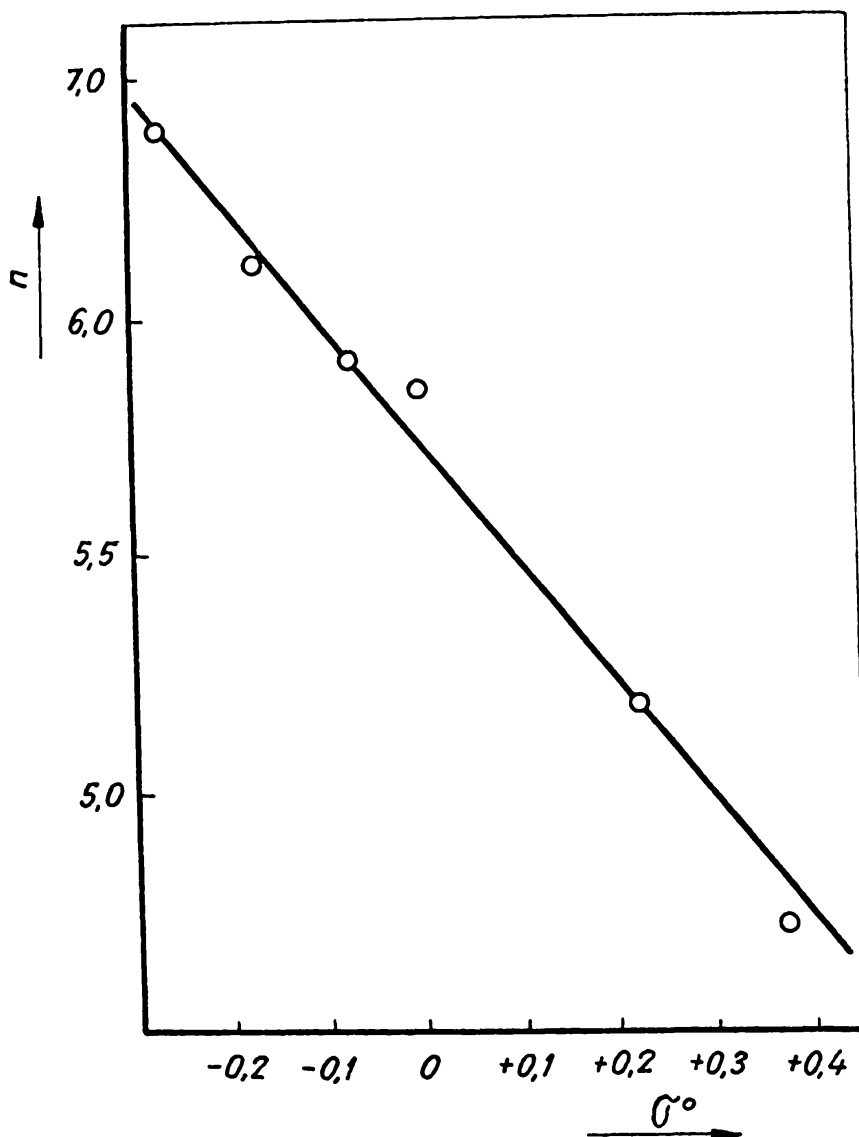


Figura 9. Dependența constantelor de nucleofilicitate n a α -metilanilinelor substituite de constantele de substituent σ .

Corelările de mai sus se pot exprima prin următoarele ecuații:

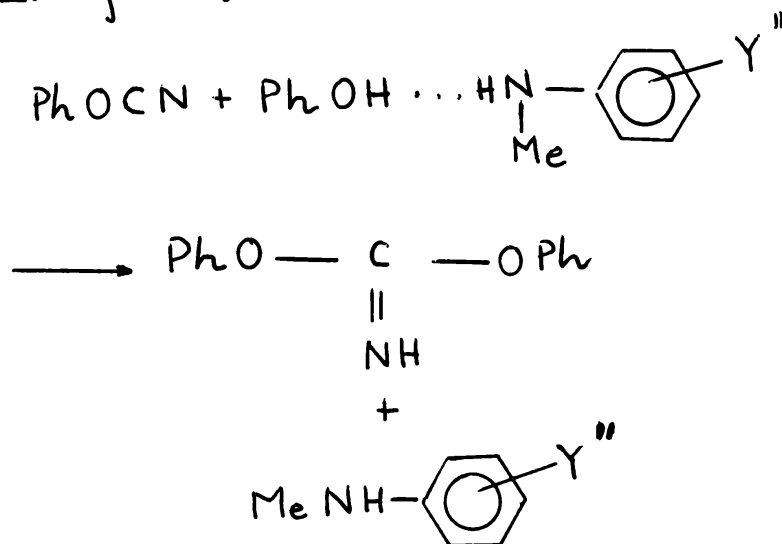
$$\log k_2 = -2,57 \sigma^0 - 0,38$$

$$r = -0,998$$

$$n = -2,63 \sigma^0 + 5,75$$

$$r = -0,993$$

Cazul VI, $\rho = -2,04$



Intrucit substituenții atrăgători de electroni în nucleul N-metilanilinelor (în acest caz) ar trebui, pe de o parte, să micșoreze bazicitatea aminei și deci capacitatea sa de asociere cu fenolul ($\rho_A < 0$) iar pe de alta, să mărească aciditatea acesteia, deci să o facă mai aptă de a dona protonul în momentul stării de tranziție de gaze cente ($\rho_R \geq 0$), conchidem că efectul asocierii este hotărftor ($\rho = -2,04$).

De aici rezultă corelări liniare între $\log k'$ și constantele de nucleofilicitate a aminelor (figura 6) redată de relația:

$$\log k' = 0,76 n - 5,61$$

$$r = 0,982$$

O altă corelare care trebuie să fie liniară este aceea între $\log k$ și $\Delta \nu_{OH}$ (diferența dintre frecvențele vibrației de valență a benzii OH liberă și asociată a asociatului N-metil-anilină-fenol).

Ea este prezentată în figura 9 și descrisă de relația:

$$\log k' = 0,0517 \cdot \Delta \nu_{OH} - 5,11$$

$$r = 0,965$$

Valoarea relativ mică a coeficientului de corelare ($r = 0,965$) se datorește erorilor mari la determinarea valorilor $\Delta \nu_{OH}$ ($\pm 3 \text{ cm}^{-1}$) /61/.

Concluzii generale.

Interpretarea datelor experimentale /134, 136/ privind efectele electronice asupra reacțiilor de adiție ale N-metil-anilinelor, în prezența catalitică a fenolilor și a fenolilor în prezența catalitică a N-metilanilinelor la cianatii de aril, poate fi rezumată în următoarele scheme în care s-au notat prin săgeți direcția efectelor electronice care favorizează reacția de adiție.

Examinarea acestor scheme ne permite să stabilim care este procesul cel mai rapid în cadrul stării de tranziție ciclice de șase centre.

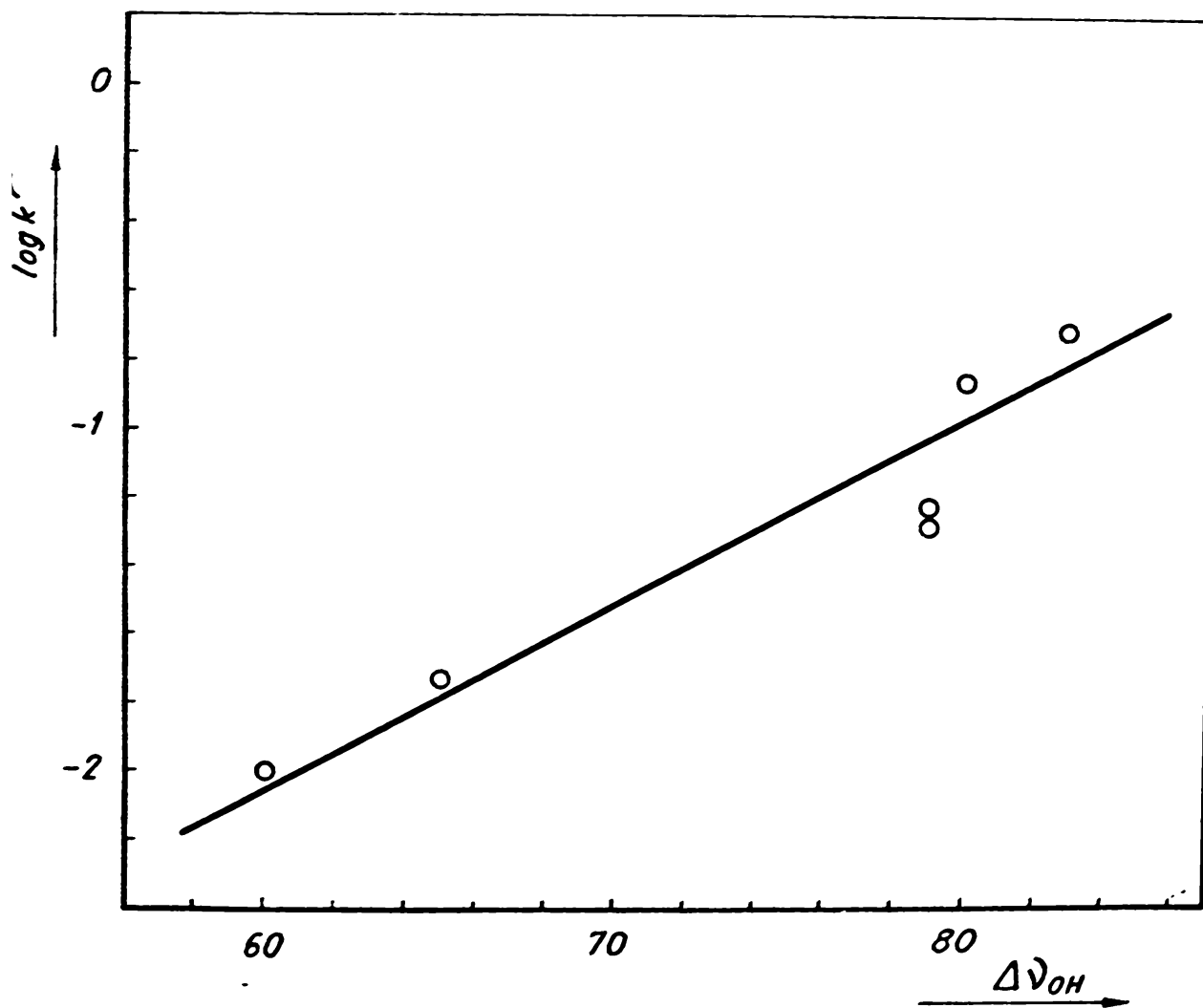
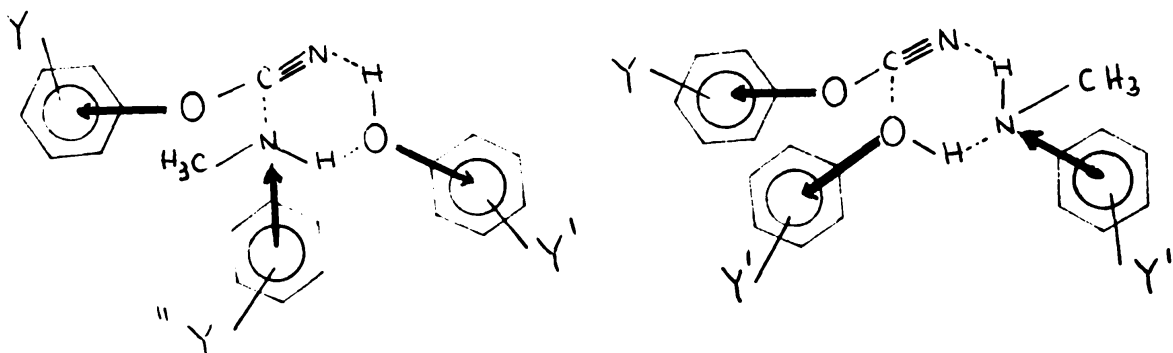


Figura 9. Corelarea între constantele de viteză a aditiei fenolului, catalizate de N-metilaniline subatituite la cianatul de fenil și valorile ΔV_{OH} ale asociatelor N-metilaniline-fenol.



In cazul aditiei N-metilanilinelor, procesul cel mai rapid este constituit de atacul nucleofil al aminei, deci formarea legaturii C-N. Aceasta face ca atomul de azot sa dobandeasca o partiala sarcina pozitiva, iar atomul de carbon din cianati, o partiala sarcina negativa. Se intelege astfel de ce substituentii donori de electroni in nucleul aromatic al aminei si cei atragatori din nucleul aromatic al cianatului favorizeaza reactia.

Transferul protonului de la fenol la cianat, ca procesul indus de cel anterior, se face mai rapid decat cel al protonului de la N-metilanilină la fenol, care ramine cel mai lent, ceea ce face ca atomul de oxigen sa aiba o partiala sarcina negativa.

Reactia este deci favorizata de substituentii atragatori de electroni in nucleul aromatic al fenolului. In cazul aditiei fenolilor la cianatii de aril, in prezenta catalitiei a N-metilanilinelor, procesul cel mai rapid il constituie transferul protonului de la fenol la N-metilanilină. Atomul

de oxigen al fenolului dobîndește astfel o parțială sarcină negativă, iar la atomul de azot o parțială sarcină pozitivă. Astfel se explică creșterea vitezei de reacție datorită substituenților atrăgători de electroni în nucleul aromatic al fenolului și a celor donori de electroni în nucleul aromatic al N-metil-anilinei.

Transferul protonului la N-metilanilină induce în continuare atacul nucleofil al atomului de oxigen fenolic la cianatul de aril. Atomul de carbon din cianat dobîndește astfel o parțială sarcină negativă și în consecință reacția va fi favorizată de substituenții atrăgători de electroni din nucleul aromatic al cianatului. Procesul cel mai lent este constituit de transferul protonului de la N-metilanilină la atomul de azot al cianatului.

Configurația particulară a stărilor de tranziție de șase centre în cazul aditivilor cuplate a N-metilanilinelor și fenolilor la cianatii de aril a permis, după cum se vede, precizarea unor detalii deosebit de semnificative privind natura proceselor care au loc în interiorul acestei stări de tranziție. După cunoștința noastră, acest lucru nu a mai fost posibil decît în foarte puține alte reacții și constituie, în consecință, o contribuție la cunoașterea în general a stărilor de tranziție concertate, ciclice.

Efectele electronice globale se pot reda prin următoarele relații globale :

- adiția N-metilanilinei :

$$\log \frac{k_Y Y' Y''}{k_H H H} = 1,51 \sigma_Y^0 + 1,30 \sigma_{Y'}^0 - 2,04 \sigma_{Y''}^0$$

- adiția fenolului :

$$\log \frac{k'_{Y} Y'_{Y''}}{k'_{H} H H} = 1,73 \sigma_{Y}^{\circ} + 1,56 \sigma_{Y'}^{\circ} - 2,04 \sigma_{Y''}^{\circ}$$

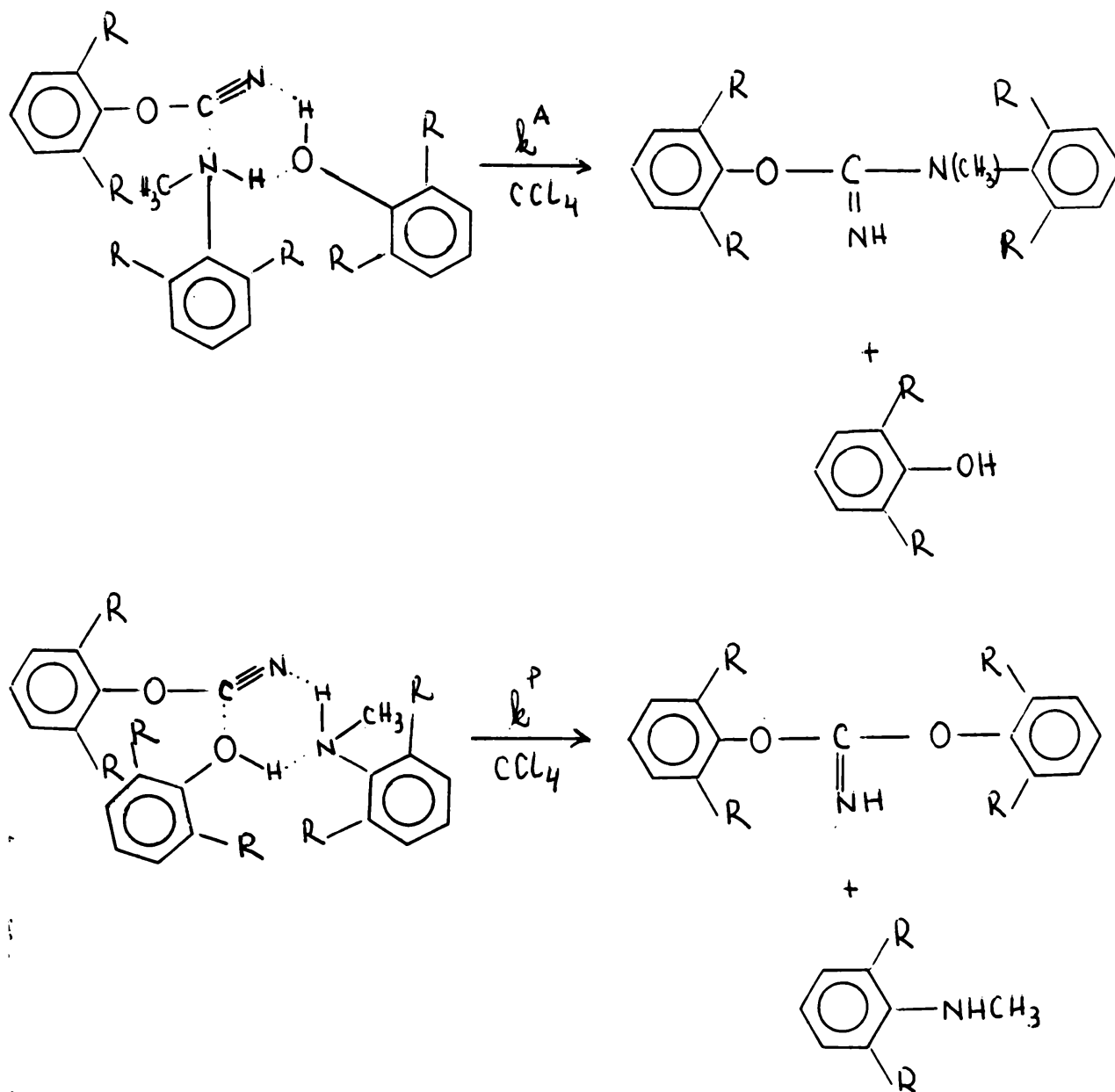
Aceste relații permit stabilirea vitezei proceselor de adiție pentru orice fel de sisteme de reacție pentru care se cunosc cele trei valori σ ale substituenților din nucleele aromatice și în consecință au o aplicabilitate extrem de largă pentru stabilirea anticipată prin calcul a mersului acestor procese complexe.

3.1.3.- Influențe sterice asupra vitezei de reacție /140/

Cercetările anterioare au pus în evidență în mod cert existența unor stări de tranziție de gase centrate la adiția la cianatii de aril a N-metilanilinelor în prezența catalitică a fenolilor, respectiv a fenolilor în prezența catalitică a N-metilanilinelor. Studiul efectelor electronice au permis desprinderea unor concluzii referitoare la viteza relativă a proceselor care decurg în interiorul stării de tranziție.

Pentru a putea, în continuare, desprinde indicații despre stările de tranziție ciclice amintite, s-a întreprins un studiu al efectelor sterice ale unor substituenți greșiți în nucleele aromatice ale cianatilor, N-metilanilinelor, respectiv fenolilor.

Astfel, s-a studiat formarea izoмерelor și a diesterimidelor acidului carbonic pornind de la compuși 2,6-disubstituiți :



Rezultatele măsurătorilor cinetice și constantele de viteză calculate sînt redate în tabelul 26.

Pentru comparație valorile k^A și k^P au fost normate față de constantele de viteză ale compuşilor corespunzători, ne substituți în poziția orto.

Tabel 26. Constantele de viteză ale adiției aminelor (k^A) și ale renolilor (k^P) în clorurii de aril la $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$, în CCl_4

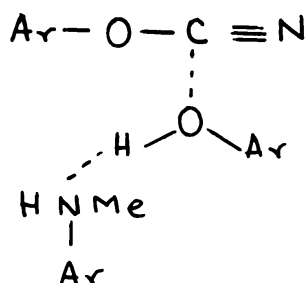
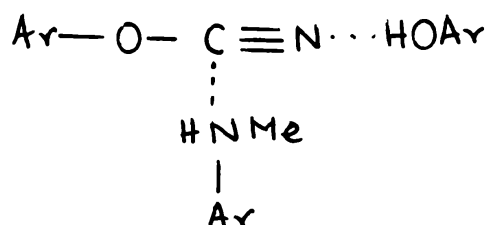
Nr. $\gamma\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$	γ	γ'	γ''	α	k^A	k^P	$n^b)$	k^A/k^A	k^P/k^P
1	H	H	H	0,97 \pm 0,01	0,49 \pm 0,01	0,47 / 141 / 30	30	H	H
2	H	H	H	1,04 \pm 0,02	0,60 \pm 0,02	0,63 / 141 / 24	24	H	H
3	H	H	H	0,83 \pm 0,01	0,70 \pm 0,02	0,58 / 141 / 29	29	H	H
4	2,6-(CH_3) ₂	H	H	0,64 \pm 0,01	0,125 \pm 0,003	0,097	36	0,21	0,19
5	2,6-(IC_3H_7) ₂	H	H	0,77 \pm 0,01	0,057 \pm 0,001	0,037	62	0,097	0,066
6	2,4,6-Br ₃	H	H	3,93 \pm 0,03	0,010 \pm 0,0002	0,038	65	0,017 d)	0,068 d)
7	H	2- CH_3	H	1,19 \pm 0,01	0,140 \pm 0,003	0,17	38	0,24	0,30
8	H	2,6-(CH_3) ₂	H	1,52 \pm 0,01	0,0208 \pm 0,0005	0,0316	41	0,035	0,036
9	H	2,6-(IC_3H_7) ₂	H	1,48 \pm 0,05	0,0127 \pm 0,0005	0,0188	51	0,022	0,034
10	H	2,6-(IC_4H_9) ₂	H	2,00 \pm 0,05	0,00342 \pm 0,0001	0,0068	20	0,0038	0,012
11	H	H	2,6-(CH_3) ₂	0,29 \pm 0,01	0,039 \pm 0,01	0,11	58	0,66	0,20
12	H	H	2,6-(C_2H_5) ₂	0,69 \pm 0,016	0,140 \pm 0,003	0,097	54	0,24	0,17
13	H	H	2- CH_3 e)	1,37 \pm 0,02	1,80 \pm 0,01	2,46	70	3,1	4,39
14	H	H	2- CH_3 e)	0,56 \pm 0,01	2,16 \pm 0,01	1,22	69	3,66 f)	2,18 f)
15	H	H	4- CH_3 e)	0,38 \pm 0,01	4,08 \pm 0,02	1,52	77	6,9 g)	2,71 g)
								2,6	1,6

Note explicative la tabelul 26 :

- a) $\rho = k^P/k^A$
- b) n = numărul constantelor de viteză ce au condus la valoarea medie k^A
- c) constantele de viteză relative, referite la valorile medii ale compuşilor nesubstituiți (Nr. 1-3) :
- $$k_{\text{H}}^{\text{A}} = 0,59 ; \quad k_{\text{H}}^{\text{P}} = 0,56$$
- d) raportate la 4-clorfenilcianat ca standard /141/
- e) N-etilaniline substituite
- f) 3-metil-N-metilnilină ca standard, k_{H}^{A} și k_{H}^{D} calculate din relația Hammett, l.c. /141/
- g) 4-metil-N-metilanilină ca standard l.c. /141/

Din compararea constantelor de viteză rezultă următoarele:

Substituenții în orto ai fenolilor, arilcianatilor și aminelor micșorează viteza reacției de adiție a aminelor cît și a fenolilor. De aici rezultă, în concordanță cu toate datele prezentate anterior că toți cei trei reactanți participă la starea de tranziție a etapei lente a proceselor de adiție. Stările de tranziție trimoleculare, aciclice, ar trebui, probabil, să fie mult mai puțin sensibile la efecte sterice :



aga că este preferabilă formularea ciclică anterioară. Impiedicarea sterică a reacției de adiție este de același ordin de mărime atât în cazul adiției aminelor, cât și a fenolilor, ceea ce apare plauzibil, având în vedere asemănarea celor două stări de tranziție ciclice ce intervin în aceste reacții,

Comparând împiedicarea sterică datorată fiecărui partener, putem stabili următoarea ordine:

Fenoli (nr. 8) > cianați de aril (nr. 4) > amine (nr. 11).
De aici se deduce că efectul steric cel mai important la formarea stării de tranziție are loc prin blocarea oxigenului fenolic.

Folosind modelele moleculare Courtauld se observă că în cazul fenolilor 2,6-disubstituiți se împiedică o aranjare coplanară a restului arilic față de ciclul de 6 atomi al stării de tranziție.

Față de efectul steric primar, efectul steric secundar de împiedicare a conjugării grupării fenolice cu nucleul aromatic trebuie să acționeze în același sens micșorând viteza de reacție.

Scăderea acidității fenolilor prin efecte sterice secundare trebuie să se manifeste în același mod cu scăderea acidității prin efecte electronice care am demonstrat anterior că micșorează viteza proceselor de adiție, atât ale aminelor, cât și ale fenolilor.

În ceea ce privește substituenții din nucleele aromatice ale cianaților de aril, efectele sterice sînt similare, dar mai puțin importante, avînd în vedere distanța mai mare dintre nucleul aromatic și gruparea reactivă.

astfel, substituenții voluminoși în 2,6 prezintă un efect steric primar de împiedicare nemijlocită a formării stării de tranziție ciclică și un efect steric secundar de împiedicare a conjugării nucleului aromatic cu atomul de oxigen din cianat. Efectul steric secundar are ca urmare o scădere globală a efectului atrăgător de electroni al nucleului aromatic din cianat, ceea ce trebuie să micșoreze viteza atât a reacției de adiție a *N*-etilaminilor, cât și a fenolilor, după cum s-a demonstrat din studiul efectelor electronice.

Un exemplu sugestiv pentru efectele sterice secundare îl constituie cazul 2,4,6-tribromfenilcianatului. Împiedicarea sterică a coplanarității nucleului fenolic cu starea de tranziție de gaze cente prin cei doi atomi voluminoși de brom din pozițiile 2,6 face ca efectele electronice ale celor 3 atomi de brom, care ar trebui să favorizeze reacția, să nu parvină să se manifeste.

Așadar, și în acest caz, efectele sterice primare și secundare se manifestă în același sens, micșorând viteza de reacție.

La amine efectele sterice primare și secundare acționează în sens contrar. Efectul electronic secundar mărește densitatea de electroni la atomul de azot, nucleofilitatea aminei, și deci favorizează procesele de adiție, după cum am arătat anterior. Se înțelege, astfel, de ce efectul global al substituenților în 2,6 este cel mai ^{puțin} important în cazul aminelor față de cianoți și fenoli.

În seria *N*-etilaminilor (Nr. 13-15) se observă o favorizare a reacției prin efectul inductiv mărit al grupei etil

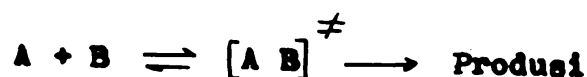
($\sigma_{Me}^* = 0,00$, $\sigma_{Et}^* = -0,10$ /142/), care este potențată în cazul compuşilor orto substituiți, datorită unui efect steric secundar mai important decât în cazul compuşilor N-metilați.

3.1.4.- Influența solventilor asupra vitezei de reacție /141, 143/

3.1.4.1.- Introducere și date experimentale

Pornind de la reacția de trei componente între cianați de aril, fenoli și amine aromatice, am putut stabili în ce măsură este influențată viteza de reacție de efecte electronice /134, 136/ și sterice /140/.

Datele experimentale dovedesc existența unei stări de tranziție trimoleculare ciclice, de gaze cente. Pentru o cunoaștere mai aprofundată a influențelor asupra reactivității s-a luat în studiu influența solventilor. În conformitate cu teoria vitezei de reacție absolută /137, 144, 145/ se poate descrie cantitativ influența solventului printr-o tratare separată a solvării stărilor inițiale și a complexilor activați /146/ :



Raportul dintre constantele de viteză în solventul S și un solvent etalon O, poate fi exprimat prin

$$\log \frac{k_S}{k_O} = \log \gamma_A^S + \log \gamma_B^S - \log \gamma_{[AB]}^S \neq$$

unde

γ_i^S reprezintă coeficientul de activitate relativ pentru trecerea substanței i din solventul de referință O la solventul S .

O valoare pozitivă a lui $\log \gamma_i^S$ indică o mai bună solvatare a substanței i în solventul O , o valoare negativă în mod invers o solvatare mai bună în solventul S .

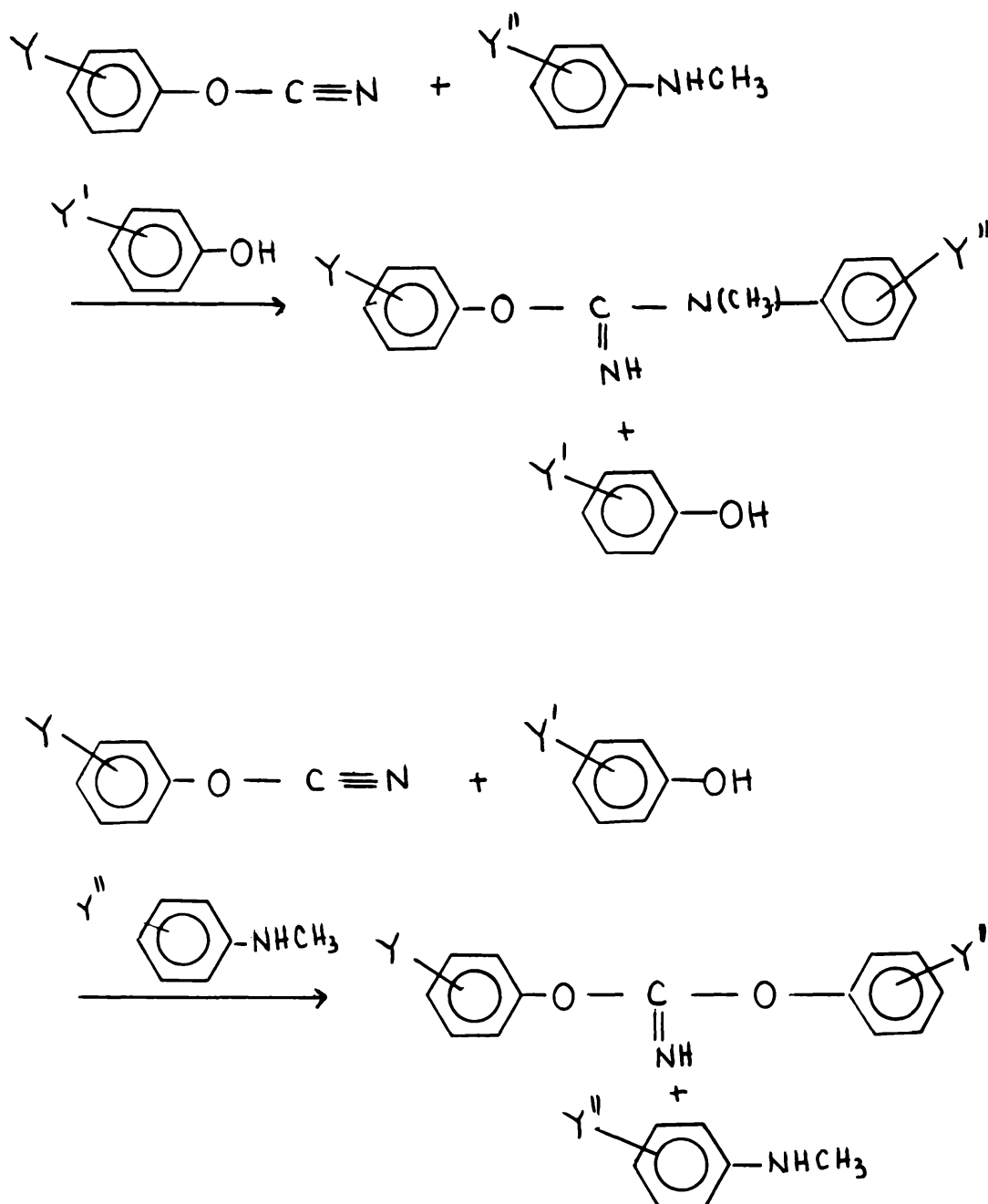
Valorile $\log \gamma$ sînt astfel o măsură cantitativă a interacțiunii globale între solvent și solvatat /147/.

Din relațiile de mai sus rezultă că o reacție decurge cu atît mai ușor în solventul S față de solventul etalon O cu cît starea inițială este mai puțin iar starea de tranziție este mai solvatată în solventul S față de solventul de referință O .

Indicații prețioase asupra naturii stării de tranziție se pot obține prin determinarea coeficienților de activitate relativă γ^S pentru stările de tranziție. Aceasta este posibil prin determinarea raportului constantelor vitezelor de reacție și a coeficienților de activitate relativă pentru compușii inițiali față de cei doi solvenți - cel de cercetat și cel etalon.

Informații foarte valoroase se pot obține și prin corelarea constantelor de viteză de reacție cu parametrii empirici de solvent /148-151/.

În vederea studiului propus, am urmărit viteza adîției N -metilanilinilor, catalizată de fenoli și a adîției fenolului catalizată de amină, la cianatii de aril în solvenți diferiți și am determinat coeficienții de activitate în solvenți pentru arilcianati, fenoli și N -metilaniline pe baza coeficienților de repartiție la extracție :



Încercările preliminare au arătat că reacțiile de mai sus sînt puternic influențate de natura solventului.

Deoarece reacțiile sînt catalizate de molecule conținînd protoni acizi, au fost excluși din capul locului solvenți protici. În solvenți aprotici puternic dipolari de tipul dimetilsulfoxidului și dimetilformamidei, reacțiile de adiție sînt prea lente pentru a putea fi urmărite cinetic.

Rămân, aşadar, pentru cercetarea efectelor de solvent, solvenţii aprotici slab dipolari şi nepolari.

În tabelele 27, 28, 29, 30 am redat constantele de viteză obţinute la adiţie aminei (k^A) şi a fenolului (k^P) în ciclohexan, tetraclorură de carbon, bensen şi cloroform.

Tabelul 31 prezintă o privire generală asupra coeficienţilor de activitate în solvenţi, ai cianatilor de aril, ai N-metilanilinelor şi ai fenolilor.

Este de observat, în primul rând, că în cadrul solvenţilor aprotici nepolari sau relativ puţin polari, influenţa solvenţilor asupra vitezei de reacţie globale de adiţie a N-metilanilinelor sau fenolilor este relativ mică.

În cazul compuşilor nesubstituiţi, după cum reiese din tabelul 32, la trecerea de la ciclohexan la CCl_4 , viteza de reacţie creşte doar de 1,85 ori pentru adiţia aminei, respectiv de 1,60 ori pentru adiţia fenolului.

Diferenţele devin ceva mai importante atunci când se trece la un solvent mai polar, cum ar fi dietilcetona, după cum reiese din acelaşi tabel 32.

Tabel 27. Constantele de viteză trimoleculare ($l^2/\text{mol}^2\text{min}$) ale reacțiilor de adiție a *m*-metilnitrilinelor ($\gamma^m \text{C}_6\text{H}_4\text{NHMe}$) în cataliza fenolilor (K^A) și a fenolilor ($\gamma^m \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$) în cataliza *m*-metilnitrilinelor (K^P) la cianatili de apă ($\gamma \text{C}_6\text{H}_4\text{OCN}$) în ciclohexan la 25°C

Nr.	$\gamma\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OCN}$	$\gamma^m\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$	$\gamma^m\text{-C}_6\text{H}_4\text{NHMe}$	$\bar{\alpha}$	K^A	K^P	n
1	H	H	H	$1,08 \pm 0,02$	$0,32 \pm 0,01$	0,35	41
2	4-Me	H	H	$1,22 \pm 0,03$	$0,20 \pm 0,01$	0,24	46
3	3-Cl	H	H	$1,22 \pm 0,03$	$3,00 \pm 0,07$	3,66	47
4	4-Cl	H	H	$1,39 \pm 0,03$	$2,46 \pm 0,10$	3,42	49
5	H	4-Cl	H	$0,81 \pm 0,03$	$1,02 \pm 0,04$	0,83	69
6	H	3-Cl	H	$0,86 \pm 0,01$	$1,76 \pm 0,05$	1,51	39
7	H	4-Me	H	$1,45 \pm 0,05$	$1,177 \pm 0,007$	0,26	29
8	H	H	4-Cl	$1,18 \pm 0,02$	$0,040 \pm 0,001$	0,047	41
9	H	H	4-Me	$0,50 \pm 0,03$	$3,10 \pm 0,03$	1,55	100

Tabel 28. Constantele de viteză trimoleculare (l^2/mol^2min) ale reacțiilor de adiție a N-metilanilinelor ($Y-C_6H_4NHMe$) în cataliza fenolilor (K^A) și a fenolilor ($Y-C_6H_4OH$) în cataliza N-metilanilinelor (K^P) la cianatii de aril ($Y-C_6H_4OCN$) în tetraclorură de carbon la $25^\circ C$

Nr.	$Y-C_6H_4-OCN$	$Y'-C_6H_4-OH$	$Y''-C_6H_4NHMe$	α	K^A	K^P	n
10	H	H	H	0,97±0,01	0,48±0,01	0,47	30
11	H	H	H	1,04±0,02	0,60±0,02	0,63	24
12	H	H	H	0,83±0,01	0,70±0,02	0,58	29
13	4-Me	H	H	1,07±0,04	0,27±0,01	0,28	35
14	4-Cl	H	H	0,86±0,04	1,93±0,05	1,66	60
15	3-Cl	H	H	1,01±0,02	2,96±0,10	3,01	48
16	H	3-Me	H	1,14±0,02	0,34±0,02	0,39	42
17	H	4-Cl	H	0,67±0,01	1,29±0,04	0,88	58
18	H	3-Cl	H	0,95±0,01	1,57±0,03	1,50	43
19	H	H	4-Me	0,64±0,01	1,57±0,03	0,98	70
20	H	H	4-Cl	0,86±0,02	0,29±0,01	0,25	38
21	H	H	3-Cl	1,56±0,03	0,091±0,003	0,14	40

Tabel 29. Constantele de viteză trimoleculare ($l^2/\text{mol}^2\text{min}$) ale reacției de adiție a N-metilaniilinilor (γ^A C_6H_4NHMe) în cataliza fenolilor (γ^A) și a fenolilor (γ^P C_6H_4OH) în cataliza N-metilaniilinilor (γ^P) la cineticii de aril (γ C_6H_4OCN) în benzen la 25°C

Nr.	γ - C_6H_4OCN	γ^A - C_6H_4OH	γ^P - C_6H_4NHMe	α	k^A	k^P	n
22	H	H	H	$1,42 \pm 0,02$	$0,101 \pm 0,005$	0,143	48
23	4-Me	H	H	$1,53 \pm 0,06$	$0,091 \pm 0,004$	0,078	25
24	4-Cl	H	H	$1,32 \pm 0,04$	$0,41 \pm 0,02$	0,54	52
25	3-Cl	H	H	$1,44 \pm 0,02$	$0,47 \pm 0,03$	0,68	35
26	H	4-Me	H	$1,51 \pm 0,02$	$0,044 \pm 0,004$	0,067	27
27	H	3-Me	H	$1,33 \pm 0,03$	$0,055 \pm 0,001$	0,087	30
28	H	4-Cl	H	$1,11 \pm 0,03$	$0,28 \pm 0,01$	0,30	41
29	H	3-Cl	H	$1,07 \pm 0,03$	$0,37 \pm 0,01$	0,40	44
30	H	H	4-Me	$0,95 \pm 0,03$	$0,72 \pm 0,01$	0,68	50
31	H	H	3-Me	$0,89 \pm 0,02$	$0,46 \pm 0,01$	0,41	76
32	H	H	4-Cl	$1,00 \pm 0,01$	$0,055 \pm 0,001$	0,055	39

Tabel 30. Constantele de viteză trimoleculare ($l^2/mol^2 \cdot min$) ale reacțiilor de adiție a N-metilanilinilor ($Y^* C_6H_4 NHMe$) în cataliza fenolilor (k^A) și a fenolilor ($Y^* C_6H_4 OH$) în cataliza N-metilanilinilor (k^P) la cianatii de aril ($\nu C_6H_4 OCN$) în cloroform la $25^\circ C$

Nr.	$Y-C_6H_4-OCN$	$Y^*-C_6H_4-OH$	$Y^*-C_6H_4 NHMe$	α	k^A	k^P	n
33	H	H	H	$0,94 \pm 0,02$	$0,105 \pm 0,004$	0,099	41
34	4-Me	H	H	$1,15 \pm 0,03$	$0,058 \pm 0,001$	0,061	41
35	4-Cl	H	H	$1,05 \pm 0,05$	$0,266 \pm 0,009$	0,28	52
36	H	4-Me	H	$1,17 \pm 0,06$	$0,036 \pm 0,001$	0,042	36
37	H	4-Cl	H	$0,87 \pm 0,02$	$0,284 \pm 0,007$	0,25	63
38	H	3-Cl	H	$0,68 \pm 0,01$	$0,453 \pm 0,003$	0,31	65
39	H	H	4-Me	$1,03 \pm 0,03$	$0,63 \pm 0,01$	0,65	65
40	H	H	4-Cl	$0,322 \pm 0,005$	$0,045 \pm 0,001$	0,015	39
41	H	H	3-Cl	$0,740 \pm 0,01$	$0,015 \pm 0,0005$	0,010	51

Tabl 31. Coeficienții de activitate în solvenți la 25°C (solvent de referință : ciclohexan) $\log \gamma_i^S$

Compusul	CCl ₄	C ₆ H ₆	CHCl ₃	Et ₂ CO
C ₆ H ₅ -OCN	-0,4	-0,2	0,0	-1,6
4-Cl-C ₆ H ₄ -OCN	-0,4	-0,5	0,0	-1,4
4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -OCN	-0,1	-0,1	-0,1	-1,9
C ₆ H ₅ -OH	-0,5	-1,2	-1,1	-1,9
4-Cl-C ₆ H ₄ -OH	-0,6	-1,5	-1,5	-2,0
4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -OH	-0,4	-1,5	-1,5	-2,1
C ₆ H ₅ -NHCH ₃	+0,2	-0,3	-0,2	-0,5
4-Cl-C ₆ H ₄ -NHCH ₃	-0,7	-1,2	-1,0	-1,5
4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -NHCH ₃	+0,2	-0,6	-0,0	-1,5

Tabel 32. Viteze de reacție relative la 25°C ale aditiei N-metilanilinei în cataliza fenolului (k^A) și a fenolului în cataliza N-metilanilinei (k^P) la cianatii de fenil

Nr.	Solvent	$E_T^a)$	$DK^a)$	k^A	k^A/k^A c-hexan	k^P	k^P/k^P c-hexan	α
1	c-C ₆ H ₁₂	31,2	2,0	0,32	1,00	0,55	1,000	1,08
2	CCl ₄	32,5	2,2	0,59	1,85	0,56	1,60	0,95
3	C ₆ H ₆	34,5	2,3	0,101	0,316	0,143	0,410	1,42
4	CHCl ₃	39,1	4,7	0,105	0,328	0,099	0,283	0,94
5	Ct ₂ CO	39,3 ^{b)}	17,0 ^{b)}	0,0055 ^{c)}	0,0166	0,015 ^{c)}	0,0371	2,45

- 103 -

Parametru empiric de solvent E_T și constante dielectrice DK :

a) din /150/

b) din /151/

c) prin recalcul pentru 25°C a datelor din /134/

3.1.4.2.- Corelarea cu parametrii E_T /141/

Datele prezentate în tabelele 27, 28, 29, 30 și 32 indică faptul că viteza de reacție depinde evident de doi factori : polaritatea solventului și capacitatea sa de a funcționa ca donator sau acceptor de protoni.

Scăderea polarității solventului, măsurată prin parametri empirici de solvent E_T /28, 246-252/ (vezi tabelul 32) conduce la creșterea vitezei de reacție.

Această corelare este prezentată în figura 10 și exprimată cantitativ prin următoarele relații :

$$\log k^A = 8,67 - 0,277 E_T$$

$$r = -0,993$$

$$\log k^P = 8,78 - 0,218 E_T$$

$$r = -0,994$$

Intrucît substanțele inițiale sînt relativ polare și în consecință mai solvate de solventii polari decît de cei mai puțin polari, iar starea de tranziție ciclică fiind "autosolvată" este puțin afectată de solvatare, este normal ca odată cu creșterea polarității viteza de reacție să scadă pentru ambele reacții de adiție.

În figura 10 sînt prezentate o serie de solventi, dintre care tetraclorura de carbon, benzenul și dietilacetonă funcționează ca acceptori de protoni și în consecință solvatează în mod evident *N*-metilanilinele și mai cu seamă fenolii, dar probabil nu au nici un efect asupra stării de tranziție

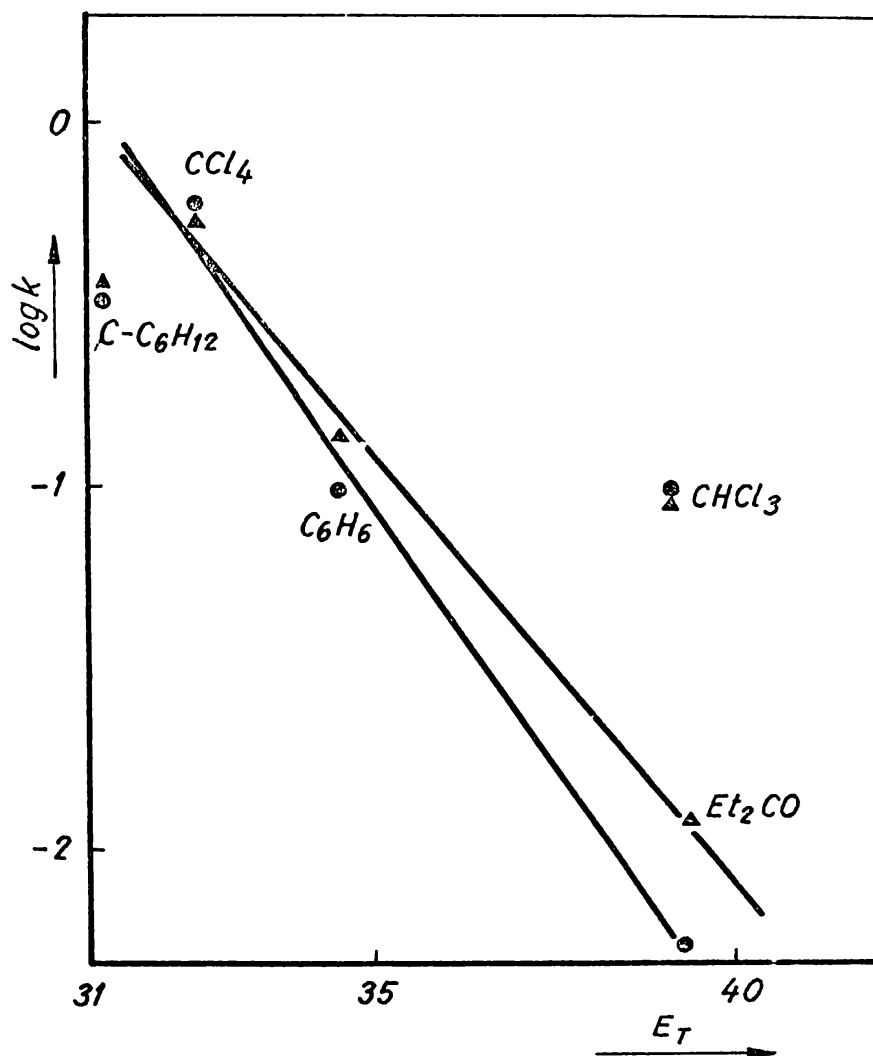


Figura 10. Dependența între viteza aditiei aminei (\bullet) și a fenolului (\blacktriangle) la cianatii de aril și polaritatea solventului (E_T)

care nu are protoni disponibili pentru a forma legături de proton. Cele trei puncte corespunzătoare acestor solvenți se pot considera că formează o corelare liniară față de E_T . În virtutea acestei corelări reacția de adiție a aminei ar decurge de 3700 ori mai încet, iar cea a fenolului de 630 ori mai încet în dimetil sulfoxid, ceea ce de altfel corespunde cu încercările noastre care au arătat că în acest solvent reacția este prea lentă pentru a putea fi măsurată.

Din figura 10 mai reiese clar că solvenții care nu pot funcționa ca acceptori de protoni ca hexanul respectiv cei care funcționează ca donori slabi de protoni ca CHCl_3 nu se încadrează în corelarea de mai sus cu parametrii E_T . Este probabil că pentru acești solvenți sînt posibile corelări similare distincte de cea a solvenților acceptori de protoni.

3.1.4.3.- Solvatarea stării de tranziție /141/

Pentru studiul solvării stărilor de tranziție ale celor două reacții de adiție au fost normate constantele de viteză de reacție față de ciclohexan calculînd $\log k_S/k_0$. Folosînd coeficienții relativi de activitate ai cianatilor, fenolilor și N-metilanilinelor (vezi tabelul 31) se poate calcula coeficientul relativ de activitate al stării de tranziție:

$$\log \gamma_{TS}^S = \sum_1^3 \log \gamma_i^S - \log \frac{k_S}{k_0}$$

Tabelul 33 prezintă coeficienții de activitate relativă calculați pentru stările de tranziție ale aditiei cuplate a N-metilanilinei și fenolului la cianații de fenil, precum și datele necesare pentru calculul lor.

După cum reiese din acest tabel, atât compușii inițiali, cât și stările de tranziție ciclice de gaze centre pentru cele două reacții de aditie, sînt mai bine solvatate de toți solvenții studiați față de ciclohexan.

Se remarcă, de asemenea, că în general starea de tranziție este mai puțin solvatată față de suma reactanților inițiali, ceea ce, de fapt, exprimă scăderea vitezei de reacție odată cu creșterea polarității mediului.

Tabelul 34 compară solvatarea stărilor de tranziție ale reacțiilor de aditie cu solvatarea stării inițiale (raporturi $\log \sum \gamma^S / \log \gamma_{TS}^S$) care în general, cum am arătat mai sus, sînt mai mari ca 1 (cu excepția CCl_4 unde sînt apropiate de 1).

Se compară, de asemenea, solvatarea stării de tranziție a celor două reacții paralele (raporturi $\log \gamma_{TS}^{S(D)} / \log \gamma_{TS}^{S(A)}$) care se găsește a fi foarte apropiată de 1, de altfel explicabil dacă avem în vedere similitudinea structurală evidentă a celor două stări de tranziție.

Acest din urmă fapt face ca raportul între cele două reacții paralele de aditie a N-metilanilinelor și fenolilor să nu fie practic influențat de natura solventului.

Dacă se reprezintă $\log k_S/k_0$ în funcție de suma coeficienților de activitate relativă a produșilor inițiali $\sum \log \gamma_i^S$ se obțin corelări liniare, figurile 11 și 12, care pot fi exprimate prin următoarele ecuații :

Tabel 33. Valorile constantelor de viteză trimoleculare în diverși solvenți, normalate la ciclohexan, coeficienți de activitate relativi a substrilor de tranziție a aditiei cuplate a N-metilaniilinelor și fenolilor la clorurii de aril. a)

Nr.	Solvent	γ	γ'	γ''	γ'''	$\log k_A^A/k_0^A$	$\log k_P^P/k_0^P$	$\sum \log \gamma_i^S$	$\log \gamma_{TS}^{S(A)}$	$\log \gamma_{TS}^{S(P)}$
1	CCl_4	H	H	H	H	0,27	0,13	-0,7	-0,97	-0,87
2	"	4-Cl	H	H	H	-0,11	-0,31	-0,7	-0,59	-0,39
3	"	4-MeO	H	H	H	0,24	0,19	-0,4	-0,64	-0,59
4	"	H	4-Cl	H	H	0,10	0,05	-0,8	-0,90	-0,83
5	"	H	4-MeO	H	H	0,28	0,15	-0,6	-0,88	-0,75
6	"	H	H	4-Cl	4-Cl	0,66	0,73	-1,6	-2,46	-2,33
7	"	H	H	4-MeO	4-MeO	-0,44	-0,27	-0,7	-0,26	-0,43
8	C_6H_4	H	H	H	H	-0,50	-0,39	-1,7	-1,20	-1,31
9	"	4-Cl	H	H	H	-0,78	-0,80	-2,0	-1,22	-1,20
10	"	4-MeO	H	H	H	-0,48	-0,37	-1,6	-1,12	-1,23
11	"	H	4-Cl	H	H	-0,56	-0,44	-2,0	-1,44	-1,56
12	"	H	4-MeO	H	H	-0,54	-0,53	-1,6	-1,26	-1,27
13	"	H	H	4-Cl	4-Cl	0,14	0,07	-2,6	-2,74	-2,67
14	"	H	H	4-MeO	4-MeO	-0,72	-0,51	-2,2	-1,48	-1,69
15	CHCl_3	H	H	H	H	-0,48	-0,55	-1,3	-0,82	-0,75
16	"	4-Cl	H	H	H	-0,97	-1,09	-1,3	-0,33	-0,21
17	"	4-MeO	H	H	H	-0,42	-0,48	-1,4	-0,98	-0,92

Tabel 33 (continuare)

nr.	Solvent	γ	C_6H_4	OH	γ	C_6H_4	$NHMe$	$\log k/k_0$	Δ	A	P	$\sum \log \gamma_i$	$\log \gamma_{TS}$	σ	$S(A)$	σ	$S(\gamma)$
18	$CHCl_3$	H	4-Cl	H	4-Cl	H	-0,56	-0,52	-1,5	-0,94	-0,98						
19	"	H	4-MeO	H	4-MeO	H	-0,62	-0,71	-1,7	-1,08	-0,99						
20	"	H	H	4-Cl	H	0,05	-0,50	-2,1	-2,15	-1,60							
21	"	H	H	4-MeO	H	-0,63	-0,93	-2,0	-1,37	-1,07							
22	Et_2O	H	H	H	H	-1,78	-1,43	-4,0	-2,29	-2,64							

a) Simbolurile reprezintă :

A = aditia aminei

O = " fenolului

S = solvent

O = solvent de referință (ciclohexan)

TS = stare de tranziție

Tabel 54. Compararea solvabilitii eterilor lactonice și de tranziție a aditivelor α -metilanilinei și fenolului la clasații de fenoli

Solvent	$\sum \log \gamma_{TS}^{o S}$	$\log \gamma_{TS}^{o S(A)}$	$\log \gamma_{TS}^{o S(T)}$	$\log \gamma_{TS}^{o S(F)}$ / $\log \gamma_{TS}^{o S(A)}$	$\log \sum \gamma_{TS}^{o S} / \log \gamma_{TS}^{o S(A)}$	$\log \sum \gamma_{TS}^{o S} / \log \gamma_{TS}^{o S(T)}$
CCl_4	-2,7	-0,97	-0,97	0,90	0,72	0,81
C_6H_6	-1,7	-1,20	-1,31	1,09	1,42	1,30
$CHCl_3$	-1,5	-0,82	-0,75	0,91	1,59	1,73
Et_2CO	-4,0	-2,29	-2,64	1,15	1,73	1,90

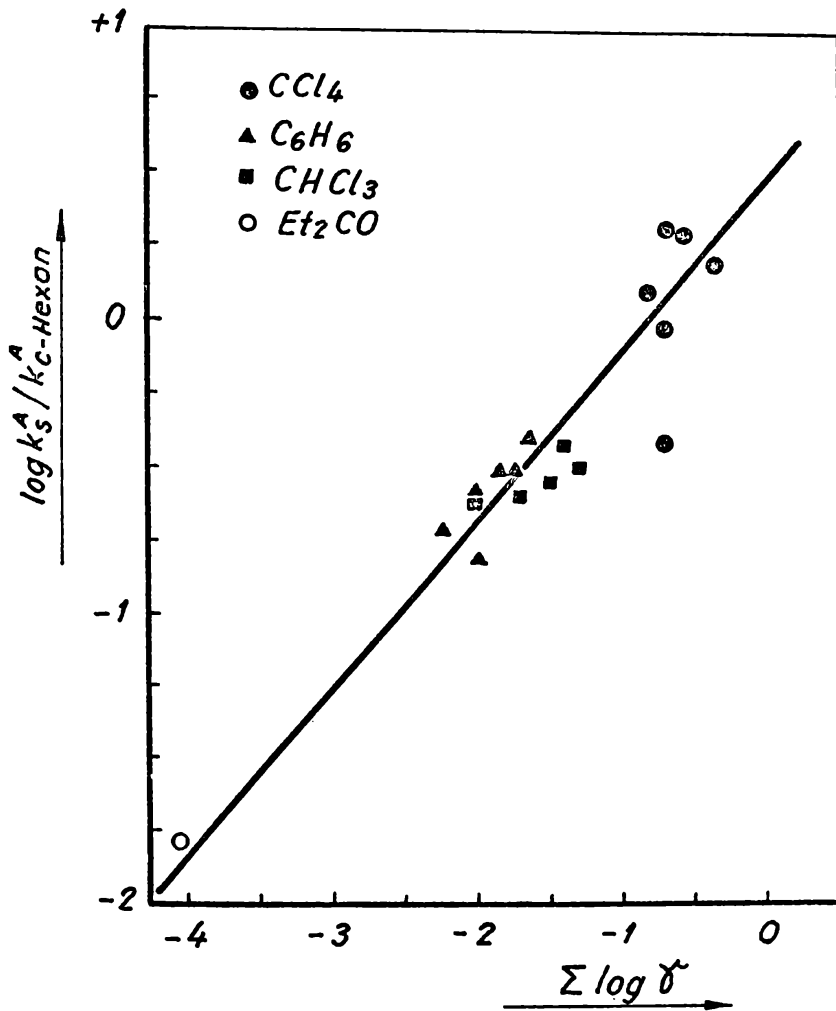


Figura 11. Corelarea logaritmului constantelor de viteză normale la ciclohexan cu suma logaritmilor coeficienților relativi de activitate față de ciclohexan ai produsilor inițiali pentru reacția de adiție a N-retilanilinelor la cianatii de aril în cataliza fenolilor.

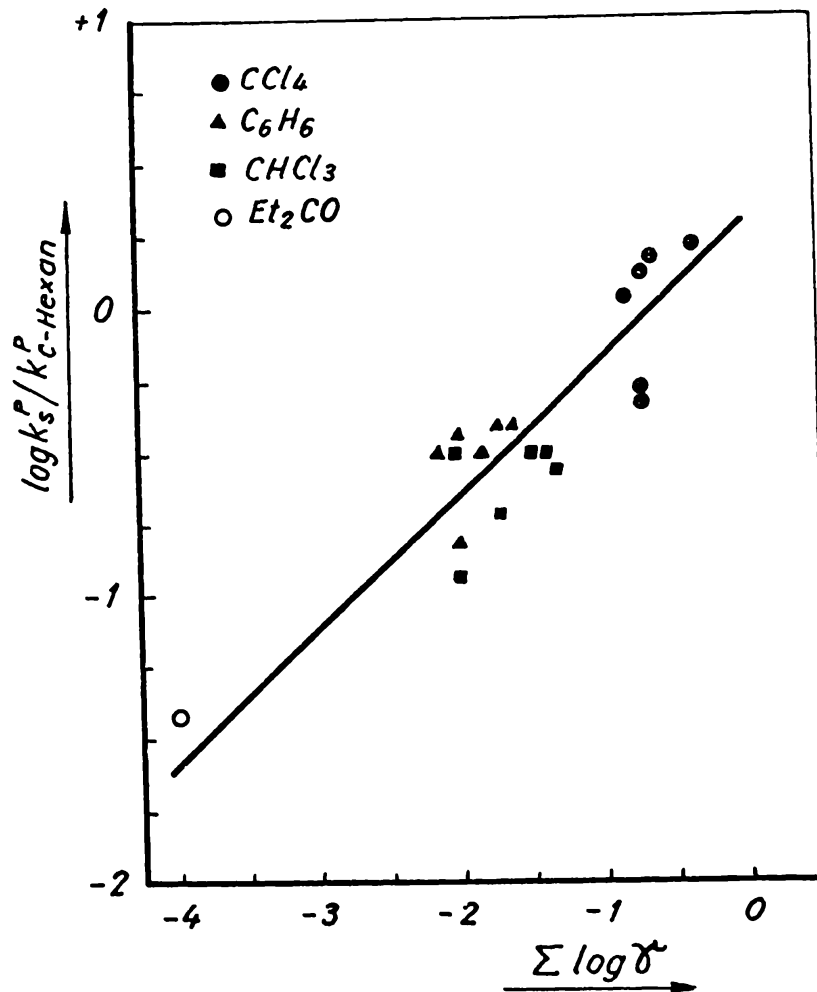


Figura 12. Corelarea logaritmului constantelor de viteză normale la ciclohexan cu suma logaritmilor coeficienților relativi de activitate față de ciclohexan ai produsilor inițiali pentru reacția de adiție a fenolilor la cianoizi de aril în cataliza N-metilaniinelor.

Pentru adiția N-metilanilinelor :

$$\log k_S^A/k_0^A = 0,383 + 0,539 \cdot \sum_1^1 \log \gamma_i^S$$

$$r = 0,942$$

Pentru adiția fenolilor :

$$\log k_S^P/k_0^P = 0,216 + 0,423 \cdot \sum_1^1 \log \gamma_i^S$$

$$r = 0,892$$

Analiza acestor ecuații se poate face dacă le comparăm cu ecuația cu caracter general valabil de altfel numai pentru un singur solvent dar numeroși compuși (folosită anterior pentru calculul $\log \gamma_{TS}^S$) :

$$\log k_S/k_0 = -\log \gamma_{TS}^S + \sum_1^3 \log \gamma_i^S$$

Se poate conchide astfel că deși forma liniară a expresiei se menține, apar unele deosebiri și anume :

- Panta dreptelor este mai mică decît 1, cum ar fi teoretic de așteptat;
- Ordonata în origine este mult mai mare (valoare pozitivă în jur de 0,2 + 0,4) decît cea așteptată (valoare negativă).

Aceasta se poate explica numai dacă se admite că coeficientul de activitate relativă a stării de tranziție este la rîndul său funcție de natura solventilor.

Ceea ce este în mod evident remarcabil este că ecuațiile liniare de mai sus își păstrează valabilitatea și pentru derivații diferiți substituiți în nucleele aromatice, devenind astfel expresii

cu caracter general. Ele permit prezicerea vitezei proceselor cercetate în oricare solvent pentru care se cunosc coeficienții de activitate relativi, care la rândul lor pot fi determinați prin simpla cercetare a echilibrelor de repartiție.

Comparăm în cele ce urmează constantele de viteză trimoleculare, calculate pe baza corelării de mai sus, cu cele calculate pe baza corelării cu parametrul E_T pentru cazul dimetilsulfoxidului (D.M.S.O.), solvent în care măsurători directe experimentale nu au fost posibile :

Adiția N-metilanilinei la cianatul de fenil în prezența fenolului, la 25°C :

$$k_{\text{DMSO}}^A = 0,00016$$

$$\text{calculat din } \log k^A = 8,67 - 0,277 E_T$$

$$k_{\text{DMSO}}^A = 0,000327$$

$$\text{calculat din } \log k_S^A / k_0^A = 0,383 + 0,539 \cdot \sum \log \gamma_i^S$$

$$\sum \log \gamma_i^S = -4,4 / 147$$

Adiția fenolului la cianatul de fenil în prezența N-metilanilinei la 25°C :

$$k_{\text{DMSO}}^P = 0,00089$$

$$\text{calculat din } \log k^P = 8,76 - 0,218 E_T$$

$$k_{\text{DMSO}}^P = 0,00795$$

$$\text{calculat din } \log k_S^P / k_0^P = 0,216 + 0,423 \cdot \sum \log \gamma_i^S$$

$$\sum \log \gamma_i^S = -4,4 / 147$$

Concordanța dintre valorile calculate prin cele două metode este satisfăcătoare avînd în vedere erorile considerabile care apar în cazul unor astfel de corelări.:

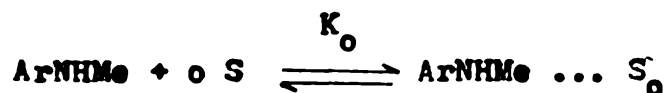
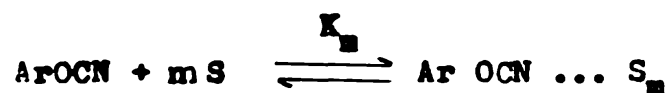
3.1.4.4.- Corelări Hammett /141/

În vederea urmării influenței solvenților asupra transmiterii efectelor electronice de substituent la centrul de reacție, am analizat valorile constantelor ρ în diverși solvenți.

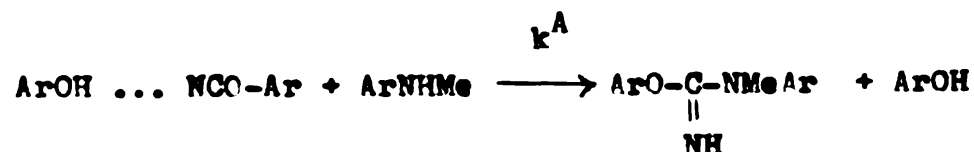
În tabelul 35 sînt redate ecuațiile Hammett (calculate prin metoda celor mai mici pătrate).

Interpretarea acestor rezultate se bazează pe următoarele considerente :

Adiția aminei este determinată de echilibrele de asociere și de reacția de mai jos :



(unde : n, m, o reprezintă numărul de molecule de solvent)



Tabel 35. Ecuații Hammett ale aditiei fenolilor și N-metilaminilor substituite la clorurii de aril

Solvent și temperatură lui	Aditia aminei, resp. fenolu- lui		γ -C ₆ H ₄ -OCN		γ' -C ₆ H ₄ -OH		γ'' -C ₆ H ₄ -NHCH ₃	
	log k _H + $\rho\sigma$	r	log k _H + $\rho\sigma$	r	log k _H + $\rho\sigma$	r	log k _H + $\rho\sigma$	r
Clclohexan 25°	k ^A	-0,34 + 2,43 σ 0,968	-0,45 + 1,89 σ	0,997	-0,38 - 4,73 σ	-0,994		
	k ^P	-0,26 + 2,51 σ 0,954	-0,39 + 1,44 σ	0,999	-0,46 - 3,84 σ	-0,999		
CCl ₄ 25°	k ^A	-0,22 + 1,97 σ 0,996	-0,29 + 1,46 σ	0,967	-0,17 - 2,14 σ	-0,986		
	k ^P	-0,23 + 1,93 σ 0,999	-0,30 + 1,23 σ	0,989	-0,26 - 1,55 σ	-0,999		
Benzon 25°	k ^A	-0,96 + 1,92 σ 0,979	-1,05 + 1,83 σ	0,985	-0,69 - 2,90 σ	0,921		
	k ^P	-0,80 + 1,86 σ 0,985	-0,91 + 1,49 σ	0,988	-0,67 - 2,81 σ	0,971		
CHCl ₃ 25°	k ^A	-0,96 + 1,68 σ 0,999	-1,04 + 2,02 σ	0,992	-0,79 - 2,80 σ	-0,981		
	k ^P	-0,96 + 1,69 σ 0,992	-1,05 + 1,63 σ	0,974	-0,89 - 3,40 σ	-0,980		
(Et) ₂ CO 50°	k ^A	-1,64 + 1,51 σ a)	-1,61 + 1,30 σ b)	0,998	-1,56 - 2,64 σ b)	-0,992		
	k ^P	-1,28 + 1,73 σ a)	-1,20 + 1,56 σ a)	0,986	-1,25 - 2,04 σ b)	-0,995		

a) /134/

b) /136/

Constantele de echilibru vor avea expresiile :

$$K_n = \frac{[ArOH \cdot S_n]}{[ArOH] \cdot [S]^n}$$

$$K_m = \frac{[ArOCN \cdot S_m]}{[ArOCN] [S]^m}$$

$$K_o = \frac{[ArNHMe] \cdot [S_o]}{[ArNHMe] [S]^o}$$

Pornind de la constatarea anterioară că majoritatea moleculelor inițiale sînt solvate, putem admite că numărul moleculelor solvate este aproximativ egal cu concentrația totală a componentilor respectivi.

$$[ArOH \cdot S_n] = c_{ArOH}$$

$$[ArOCN \cdot S_m] = c_{ArOCN}$$

$$[ArNHMe \cdot S_o] = c_{ArNHMe}$$

De aici rezultă concentrațiile compuşilor nesolvați "reactivi" :

$$[ArOH] = c_{ArOH} \cdot S^{-n} \cdot K_n^{-1}$$

$$[ArOCN] = c_{ArOCN} \cdot S^{-m} \cdot K_m^{-1}$$

$$[ArNHMe] = c_{ArNHMe} \cdot S^{-o} \cdot K_o^{-1}$$

Din echilibrul de asociere al fenolului cu cianatul :

$$K_A = \frac{[ArOH \cdot NCOAr]}{[ArOH] \cdot [NCOAr]}$$

Porinind de la premiza că numai moleculele nesolvatate asociază, rezultă pentru concentrația asociatelor expresiile :

$$\begin{aligned} [\text{ArOH} \cdot \text{NCOAr}] &= K_A [\text{ArOH}] [\text{ArOCN}] = \\ &= K_A \cdot K_n^{-1} \cdot K_m^{-1} \cdot c_{\text{ArOH}} \cdot c_{\text{ArOCN}} \cdot S^{-(n+m)} \end{aligned}$$

Acest asociat reactionează cu amina liberă cu viteza :

$$\begin{aligned} v &= k^A [\text{ArOH}] [\text{ArOCN}] [\text{ArNHMe}] = \\ &= K_A \cdot k^A \cdot K_n^{-1} \cdot K_m^{-1} \cdot K_o^{-1} \cdot c_{\text{ArOH}} \cdot c_{\text{ArOCN}} \cdot c_{\text{ArNHMe}} \cdot S^{-(n+m+o)} \end{aligned}$$

Astfel, pentru reacția de aditie a aminelor se obține următoarea relație Hammett pentru constanta de viteză aparentă :

$$\begin{aligned} k_{\varphi} &= k_A \cdot K_n^{-1} \cdot K_m^{-1} \cdot K_o^{-1} \cdot S^{-(n+m+o)} \\ \log \frac{k_{\varphi}^A}{k_{\varphi_0}^A} &= \rho_R^A \cdot \sigma + \rho_A^A \cdot \sigma - \rho_p^A \cdot \sigma - \rho_c^A \cdot \sigma - \rho_a^A \cdot \sigma \\ \log \frac{k_{\varphi}^A}{k_{\varphi_0}^A} &= \left(\rho_R^A + \rho_A^A - \sum_1^3 \rho_i \right) \cdot \sigma \end{aligned}$$

unde: ρ , c și a reprezintă indicii pentru cazul solvării fenolilor, cianatilor și aminei

A și R reprezintă indicii ce corespund asocierii și reacției

A ca exponent reprezintă reacția de aditie a aminei

Analog se obține pentru aditia fenolului :

$$\log \frac{k_{\varphi}^P}{k_{\varphi_0}^P} = \left(\rho_R^P + \rho_A^P - \sum_1^3 \rho_i \right) \cdot \sigma$$

Fornind de la premiza că stările de tranziție sînt puțin solvatate și că ρ_A și ρ_R sînt constante, independent de natura solventului, putem considera pe ρ_i ca fiind o măsură a influenței solventului asupra efectelor de substituent. Ca mărime de comparație am folosit diferența dintre valorile ρ^0 (în ciclohexan, considerat ca standard) și ρ^S (în solvent oarecare S) :

$$\rho^0 - \rho^S = \rho_R^0 - \rho_R^S + \rho_A^0 - \rho_A^S - \sum_1^3 \rho_i^0 + \sum_1^3 \rho_i^S \approx \sum_1^3 \Delta \rho_i$$

În tabelul 36 sînt cuprinse cele 6 cazuri studiate care conduc la cele trei valori :

$$\Delta \rho_c = \rho_c^S - \rho_c^0$$

$$\Delta \rho_a = \rho_a^S - \rho_a^0$$

$$\Delta \rho_p = \rho_p^S - \rho_p^0$$

După cum se vede, valorile sînt, față de erorile experimentale mari, relativ concordante, ceea ce justifică elementele teoretice mai sus prezentate.

Încercînd o interpretare a rezultatelor cuprinse în tabelul 36 se pot remarca următoarele :

Valorile pentru reacțiile 1,4 indică o creștere a valorilor ρ_c cînd se trece de la ciclohexan la solvenți mai polari, deci cianații substituiți prin grupări atrăgătoare de electroni vor fi mai puternic solvatați în solvenți polari decît în solvenți nepolari. Întrucît gruparea OCN are un efect meomer donor de electroni, rezultă că în solvenți polari, printr-o solvatare mai puternică, are loc o polarizare ceva mai importantă a moleculei.

Tabel 56.

Nr.	Reacția	Expresia exactă a lui pentru cazul dat ^{a)}	Ciclohexan	$\Delta f_1 = -(\rho^S - \rho^0) =$				
				CCl ₄	C ₆ H ₆	CHCl ₃	(C ₂ H ₅) ₂ CO	
1	ArOCN...HOPh + PhNHMe	$\rho = \rho_R^A + \rho_A^A - \rho_e$	+2,43	ρ_e	+0,46	+0,51	+0,75	+0,92
2	PhOCN...HOAr + PhNHMe	$\rho = \rho_R^A - \rho_A^A - \rho_p$	+1,89	ρ_p	+0,43	+0,06	-0,13	+0,59
3	PhOCN...HOPh + ArNHMe	$\rho = \rho_R^A - \rho_a$	-4,73	ρ_a	-2,59	-1,85	-1,95	-2,09
4	ArOCN + PhOH...PhNHMe	$\rho = \rho_R^P - \rho_e$	+2,15	ρ_e	+0,22	+0,29	+0,46	+0,42
5	PhOCN + ArOH...PhNHMe	$\rho = \rho_R^P + \rho_A^P - \rho_p$	+1,44	ρ_p	+0,21	-0,05	-0,19	-0,12
6	PhOCN + PhOH...ArNHMe	$\rho = \rho_R^P + \rho_A^P - \rho_a$	-3,94	ρ_a	-1,29	-1,04	-0,44	-1,80

a) Simbolurile reprezintă : A = adicția aminei; P = adicția fenolului.
 Indicii reprezintă : R = reacție; A = asociere; a, c, p corespund aminelor, etanților și
 fenolilor substituiți.
 Pentru cele 6 cazuri de mai sus, vezi și discuția de la capitolul 3.1.2.

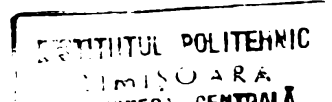
Valorile pentru reacțiile 2, 5 indică o creștere a valorii ρ_p cînd se trece de la ciclohexan la tetraclorură de carbon sau dietilcetonă, respectiv o scădere a ei cînd se trece la cloroform. Fenolii substituiți prin grupări atrăgătoare de electroni vor fi mai puternic solvatați în tetraclorură de carbon și dietilcetonă, dar mai puțin în cloroform față de ciclohexan. Se pare că în primii doi solvenți, creșterea acidității fenolului facilitează solvatarea, deci fenolul funcționează ca donator de protoni în asociațiile cu solventul, iar în cloroform, dimpotrivă, creșterea acidității împiedică solvatarea, ceea ce înseamnă că fenolul funcționează în acest din urmă caz ca acceptor de protoni.

Valorile pentru reacțiile 3, 6 indică o scădere certă a valorii ρ_a cînd se trece de la ciclohexan la solvenți mai polari. N-metilanilinele substituite prin grupări atrăgătoare de electroni vor fi mai puțin solvate în solvenți polari ca în cei nepolari. Solvatarea pare, așadar, să fie legată de perechea de electroni neparticipanți de la azot, care devin mai puțin disponibili în compușii substituiți prin grupări atrăgătoare de electroni.

3.1.4.5.- Corelări cu valori $\Delta \nu_{OH}$ /143/

În baza tuturor discuțiilor anterioare, se poate conchide că asocierea reactanților joacă un rol hotărîtor pentru desfășurarea proceselor de adiție, cuplată, a N-metilanilinei și fenolilor la cianatii de aril.

A devenit astfel clar că încercările de corelare a constantelor de viteză de reacție cu valorile $\Delta \nu_{OH}$ (diferența



dintre vibrația de valență a fenolilor liberi și cea a fenolilor asociați) pot aduce elemente interesante.

În tabelele 37, 38 și 39 sînt redate valorile $\Delta \nu_{OH}$ ale asociaților fenol-cianat și fenol-N-metilaniline.

S-au folosit următoarele prescurtări :

$k^A(k^P)$ = constantele de viteză ale adității aminelor,
respectiv ale fenolilor la 25°C

C = cianat de fenil

P = fenol

A = N-metilanilină

C' = cianați substituiți

P' = fenoli

A' = N-metilaniline substituite

$\Delta \nu_{OH}^{CP'}$, de exemplu, reprezintă diferența dintre vibrația de valență OH liberă și asociată a cuplului cianat de fenil-fenoli substituiți.

Tabel 37. Vibrațiile de valență ale grupării OH a fenolilor substituiți ($\nu_{OH}^{P'}$) în solvenți diferiți, precum și cele ale fenolilor asociați cu cianat de fenil ($\nu_{OH}^{CP'}$, $\Delta \nu_{OH}^{CP'}$) și N-metilanilinelor ($\nu_{OH}^{AP'}$, $\Delta \nu_{OH}^{AP'}$)

Solvent	$\nu_{OH}^{P'}$ [cm ⁻¹]	$\nu_{OH}^{CP'}$ [cm ⁻¹]	$\Delta \nu_{OH}^{CP'}$ [cm ⁻¹]	$\nu_{OH}^{AP'}$ [cm ⁻¹]	$\Delta \nu_{OH}^{AP'}$ [cm ⁻¹]	
C ₆ H ₁₂	4CH ₃	3619	3497	132	3543	76
	H	3616	3478	138	3539	77
	4Cl	3614	3460	154	3528	86
	3Cl	3613	3450	163	3523	90
CCl ₄	4CH ₃	3613	3469	144	3537	76
	H	3611	3465	146	3532	79 ^{a)}
	4Cl	3608	3446	162	3523	85 ^{a)}
	3Cl	3606	3440	166	3518	89 ^{a)}
CHCl ₃	4CH ₃	3600	3437	163	3529	71
	H	3599	3432	166	3527	71
	4Cl	3696	3409	187	3515	81
	3Cl	3593	3399	195	3514	81
C ₆ H ₆	4CH ₃	3559	3457	102	b)	b)
	H	3556	3449	107	b)	b)
	4Cl	3548,5	3427	121,5	b)	b)
	3Cl	3543	3410	133	b)	b)

a) l.c. /62/

b) Benzile nu au putut fi identificate datorită scoperirii lor de cele ale asociatului ArOH-benzen

Tabel 38. Vibrațiile de valență ale grupării OH asociate a fenolului cu cianatii substituiți ($\nu_{\text{OH}}^{\text{C}^{\text{P}}}$) precum și diferențele între vibrațiile de valență ale grupărilor OH libere și asociate ($\Delta \nu_{\text{OH}}^{\text{C}^{\text{P}}}$)

Solvent	Y-C ₆ H ₄ OCN Y=	$\nu_{\text{OH}}^{\text{C}^{\text{P}}}$ [cm ⁻¹]	$\Delta \nu_{\text{OH}}^{\text{C}^{\text{P}}}$ [cm ⁻¹]
C ₆ H ₁₂	4CH ₃	3476	143
	H	3478	138
	4Cl	3488	128
	3Cl	3490	126
C ₆ H ₆	4CH ₃	3458	153
	H	3465	146
	4Cl	3473	138
	3Cl	3478	133
CHCl ₃	4CH ₃	3426	172
	H	3432	166
	4Cl	3438	160
C ₆ H ₆	4CH ₃	3445	111
	H	3449	107
	4Cl	3456	100
	3Cl	3457	97

Tabel 39. Vibrații de valență ale grupării OH asociată a fenolului cu N-metilanilinele substituite ($\nu_{OH}^{A \cdot P}$).

Diferențe între vibrațiile de valență ale grupărilor OH libere și cele asociate ($\Delta \nu_{OH}^{A \cdot P}$)

Solvent	$\nu_{OH}^{A \cdot P}$ [cm ⁻¹]	$\Delta \nu_{OH}^{A \cdot P}$ [cm ⁻¹]
C ₆ H ₁₂	4CH ₃	3533
	H	3539
	4Cl	3564
CCl ₄	4CH ₃	3531
	H	3532
	4Cl	3546
	3Cl	3551
CHCl ₃	4CH ₃	3520
	H	3527
	4Cl	3549
	3Cl	3566
C ₆ H ₆	4CH ₃	a)
	3CH ₃	a)
	H	a)
	4Cl	a)

a) Bensile nu au putut fi identificate datorită acoperirii lor de către bensile asociatului fenol-benzen

Considerind faptul că k^P este influențat diferit de către substituenții din amine și din fenoli, nu ne putem aștepta la o corelare liniară între $\Delta \nu_{OH}^{A^*P^*}$ și logaritmul constantei de viteză de reacție a acestui proces /136/

Intr-adevăr, se obțin două drepte în cazul corelării $\log k_{obs}^P$ cu $\Delta \nu_{OH}^{A^*P^*}$, respectiv $\Delta \nu_{OH}^{A^*P}$ (figura 13), care corespund fenolilor, respectiv N-metilanilinelor substituite, descrise de ecuațiile :

$$\log k_{obs}^P = 0,0698 \cdot \Delta \nu_{OH}^{A^*P^*} - 6,027$$

$$r = 0,931$$

$$\log k_{obs}^P = 0,0423 \cdot \Delta \nu_{OH}^{A^*P} - 3,557$$

$$r = 0,948$$

Așa cum reiese din figura 13, corelarea cuprinde valori pentru toți cei trei solvenți în studiu.

Reactivitatea cianatilor de fenil substituiți poate fi redată prin valorile $\Delta \nu_{OH}^{C^*P}$, deoarece valorile $\Delta \nu_{OH}^{C^*P}$ caracterizind densitatea de electroni la atomul de azot al grupării OCN /63/, ele reprezintă totodată indirect și caracterul electrofil al atomului de carbon din gruparea cianat.

Caracterul electrofil trebuie să fie cu atât mai slab, cu cât asociatele sint mai puternice. În concordanță cu aceasta, corelarea $\log k_{obs}^P$ în funcție de $\Delta \nu_{OH}^{C^*P}$ conduce la un fascicol de drepte aproape paralele cu panta negativă pentru diferiții solvenți cercetați (figura 14). Aceasta indică existența unei dependențe liniare între caracterul electrofil al atomului de carbon din gruparea OCN și $\Delta \nu_{OH}^{C^*P}$.

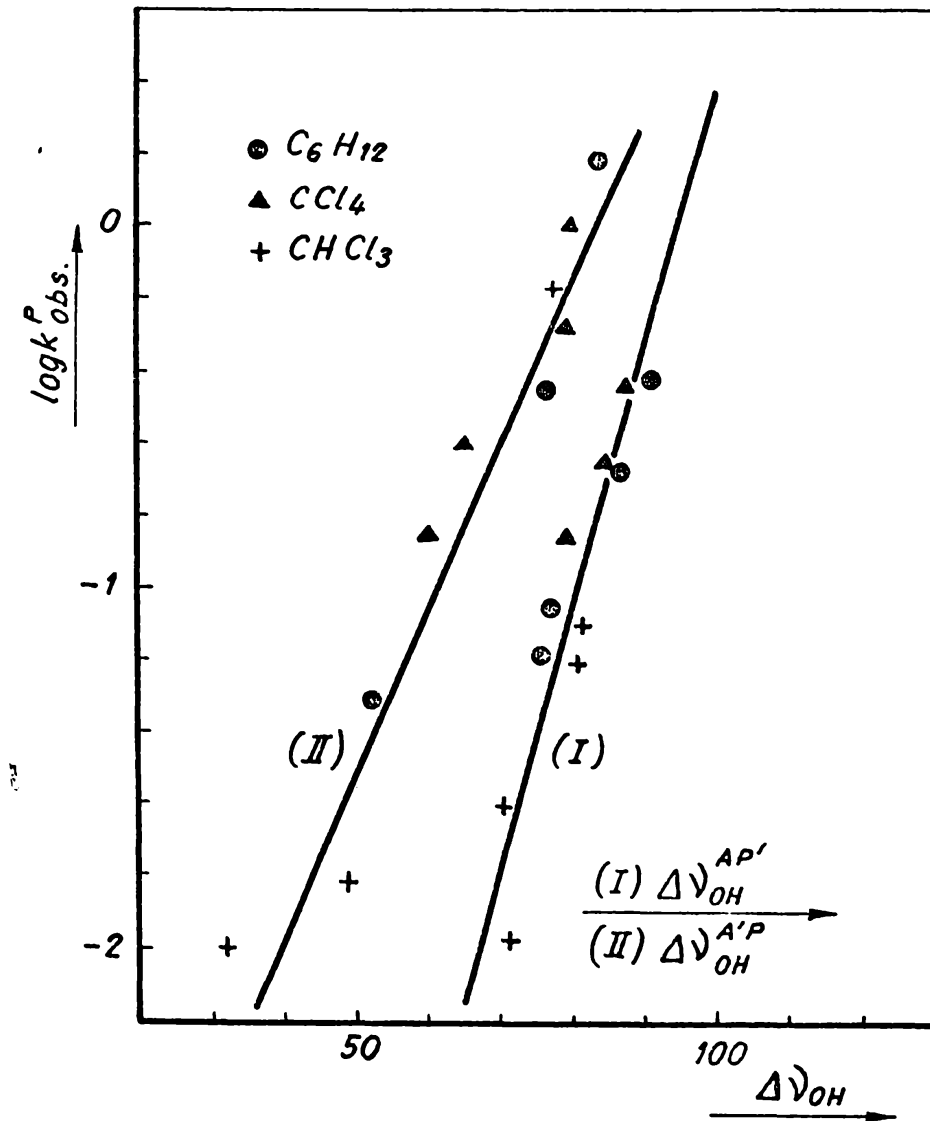


Figura 13. Corelarea $\log k_{obs}^P$ și $\Delta \nu_{OH}^{AP'}$, respectiv $\Delta \nu_{OH}^{A \cdot P}$ pentru aditia fenolilor substituiți la cianatii de fenil în prezență de N-metilanilină (I) și a fenolului la cianat de fenil în prezența N-metil-anilinelor substituite (II)

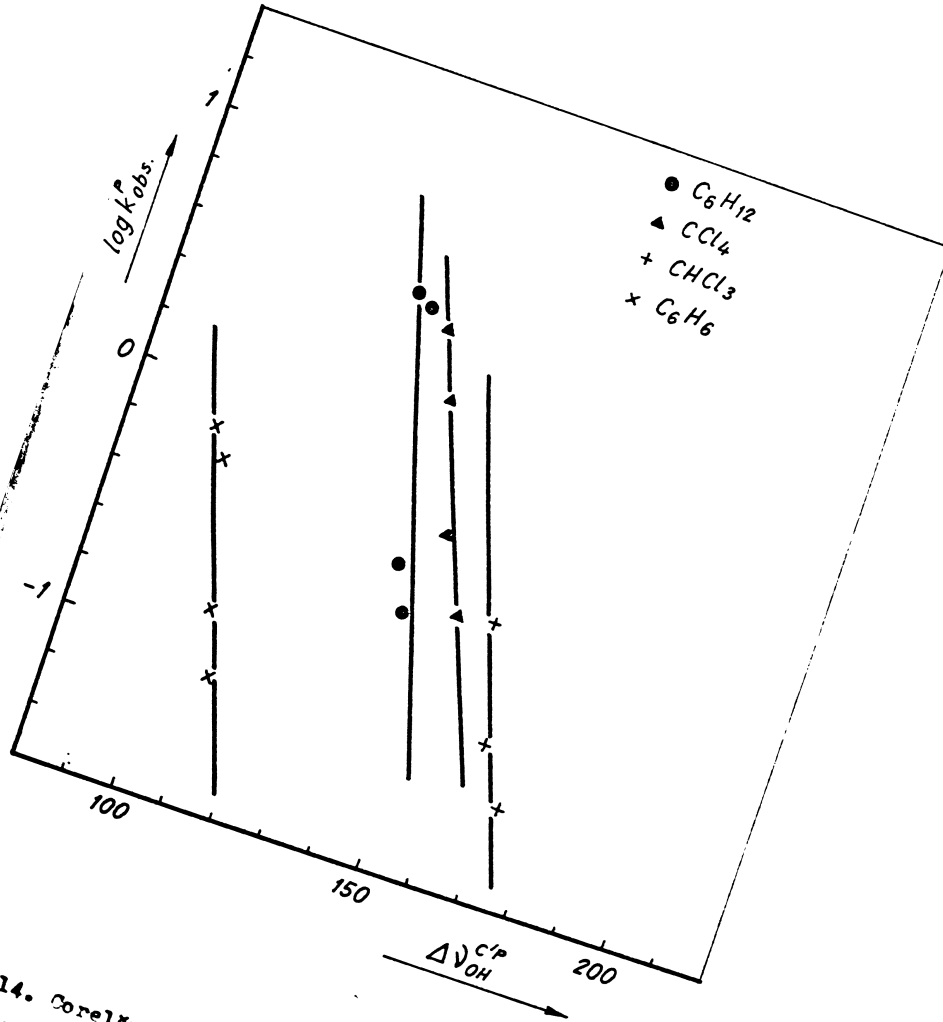


Figura 14. Corelări $\log k_{obs}$ și $\Delta \nu_{OH}^{C/P}$ pentru aditia fenolului la cianati substituiti in prezenta N-metil-anilinei

Diferența dintre ordonatele la origine reflectă efectele de solvatare specifice grupării OCN în diverși solvenți.

Dreptele din figura 14 sînt descrise de expresiile :

$$\text{C}_6\text{H}_{12} : \log k_{\text{obs}}^{\text{P}} = -0,0768 \cdot \Delta \nu_{\text{OH}}^{\text{C}'\text{P}} + 10,276$$

$$r = -0,985$$

$$\text{CCl}_4 : \log k_{\text{obs}}^{\text{P}} = -0,0524 \cdot \Delta \nu_{\text{OH}}^{\text{C}'\text{P}} + 7,449$$

$$r = -0,998$$

$$\text{CHCl}_3 : \log k_{\text{obs}}^{\text{P}} = -0,0551 \cdot \Delta \nu_{\text{OH}}^{\text{C}'\text{P}} + 8,231$$

$$r = -0,978$$

$$\text{C}_6\text{H}_6 : \log k_{\text{obs}}^{\text{P}} = -0,0704 \cdot \Delta \nu_{\text{OH}}^{\text{C}'\text{P}} + 6,708$$

$$r = -0,994$$

Dacă se normalizează valorile $\log k_{\text{obs}}^{\text{P}}$, cit și $\Delta \nu_{\text{OH}}^{\text{C}'\text{P}}$ față de compusul nesubstituit $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCN}$, se elimină efectele de solvatare specifice și se obține, în limita erorilor experimentale, o corelare liniară care este independentă de natura solventului, prezentată în figura 15.

Dreapta este descrisă de relația :

$$\log \frac{k_{\text{obs}}^{\text{P}(\text{C}')}}{k_{\text{obs}}^{\text{P}(\text{C})}} = -0,0625 \left(\Delta \nu_{\text{OH}}^{\text{C}'\text{P}} - \Delta \nu_{\text{OH}}^{\text{CP}} \right)$$

$$r = -0,966$$

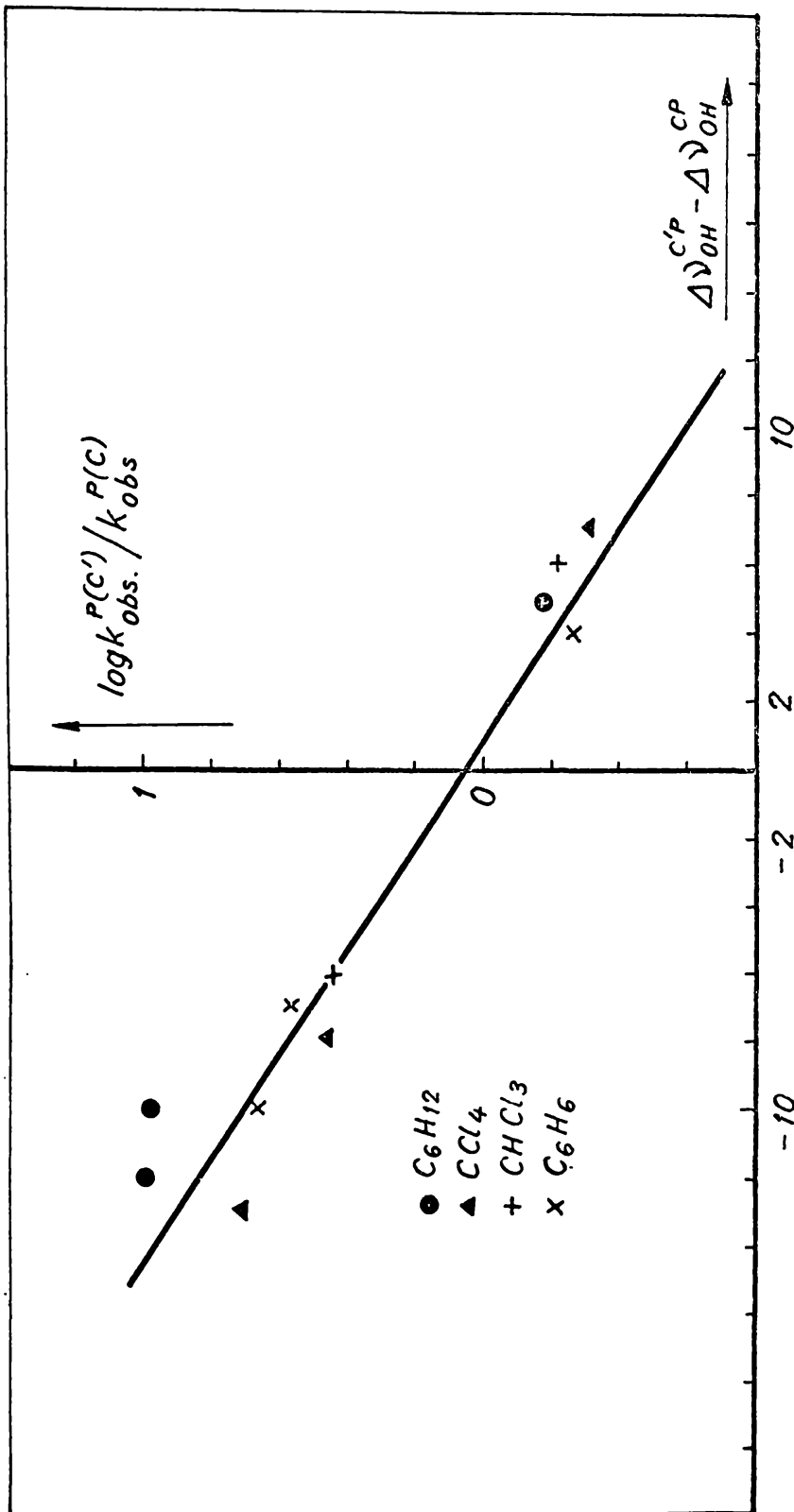
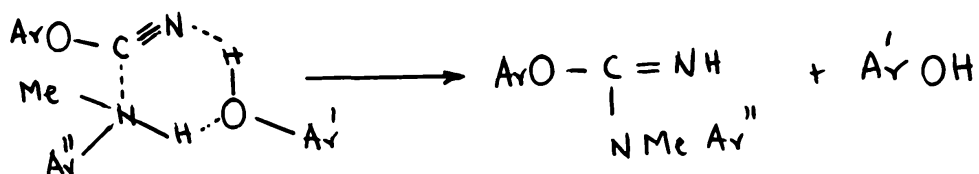
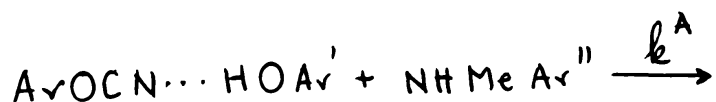


Figura 15. Corelarea $\log k_{obs}^{P(C')} / k_{obs}^{P(C)}$ și $\Delta \sigma_{OH}^{C'P} - \Delta \sigma_{OH}^{CP}$ pentru aditia fenolului la cianatili de azil substituiti in prezenta N-metilpiperidinelor

3.1.4.5.2.- Aditia aminelor. /143/

Aditia aminelor la cianatii de aril, catalizată de fenol, decurge prin atacul nucleofil al aminei la asociatul cianat-fenol :



De aici rezultă expresia constantei de viteză observată :

$$k_{\text{obs}}^A = K^{C'P'} \cdot k^A$$

$$\log k_{\text{obs}}^A = \log K^{C'P'} + \log k^A$$

În cazul cianatilor substituiți, valorile $\Delta V_{\text{OH}}^{C'P'}$ descriind tăria asociatului cu fenolul, se obține, așa cum era de așteptat, o corelare strict liniară între $\log K^{C'P'}$ și $\Delta V_{\text{OH}}^{C'P'}$:

$$\log k_{\text{OH}}^{\text{C}^{\text{P}}} = 0,0131 \cdot \Delta \rho_{\text{OH}}^{\text{C}^{\text{P}}} - 1,229$$

$$r = 0,983$$

$\Delta \rho_{\text{OH}}^{\text{C}^{\text{P}}}$ reprezintă, totodată, o măsură pentru densitatea de electroni la atomul de azot din gruparea OCN a arilcianaților și în consecință o măsură indirectă a caracterului electrofil al atomului de carbon al aceleiași grupări.

Este așadar de așteptat să existe o corelare cu o pantă negativă între $k_{\text{obs}}^{\text{A}}$ și $\Delta \rho_{\text{OH}}^{\text{C}^{\text{P}}}$ de forma :

$$\log k_{\text{obs}}^{\text{A}} = -a \cdot \Delta \rho_{\text{OH}}^{\text{C}^{\text{P}}} + b$$

Această expresie, împreună cu cea a lui $\log K^{\text{C}^{\text{P}}}$ (de mai sus), conduc la relația :

$$\log k_{\text{obs}}^{\text{A}} = (0,0131 - a) \Delta \rho_{\text{OH}}^{\text{C}^{\text{P}}} - 1,229 + b$$

Intrucât în reacția de adiție a N-metilanelinelor la asociatele cianaților de aril cu fenolii atacul nucleofil al aminei joacă un rol mai hotărâtor față de transferul de protoni de la fenol, se impune $a > 0,013$ și se obțin corelări cu pante negative, după cum reiese din figura 16 și este exprimat analitic prin ecuațiile :

$$\text{C}_6\text{H}_{12} : \log k_{\text{obs}}^{\text{A}} = -0,0738 \cdot \Delta \rho_{\text{OH}}^{\text{C}^{\text{P}}} + 9,785$$

$$r = -0,992$$

$$\text{CCl}_4 : \log k_{\text{obs}}^{\text{A}} = -0,0538 \cdot \Delta \rho_{\text{OH}}^{\text{C}^{\text{P}}} + 7,656$$

$$r = -0,996$$

$$\text{CHCl}_3 : \log k_{\text{obs}}^A = -0,0551 \cdot \Delta \nu_{\text{OH}}^{\text{C}^{\text{P}}} + 8,220$$

$$r = -0,992$$

$$\text{C}_6\text{H}_6 : \log k_{\text{obs}}^A = -0,0728 \cdot \Delta \nu_{\text{OH}}^{\text{C}^{\text{P}}} + 6,806$$

$$r = -0,990$$

Din figura 16 reiese că pantele dreptelor sînt aproape egale, diferențele ordonatelor la origine ale dreptelor exprimînd solvătărilor specifice ale moleculelor reactante și ale stării de tranziție.

Aceste efecte specifice se pot elimina prin normarea în raport cu valorile k^A și $\Delta \nu_{\text{OH}}^{\text{CP}}$ corespunzătoare cu reacția și asociatul fenilcianatului nesubstituit (figura 17).

Dreapta obținută este redată de expresia :

$$\log \frac{k_{\text{obs}}^A}{k_{\text{obs}}^A} = -0,0631 \left(\Delta \nu_{\text{OH}}^{\text{C}^{\text{P}}} - \Delta \nu_{\text{OH}}^{\text{CP}} \right)$$

$$r = -0,975$$

Pe baza acestei relații, dispunînd de valorile $\Delta \nu_{\text{OH}}^{\text{C}^{\text{P}}}$, ușor accesibile, se poate calcula viteza de adiție a N-metil-anilinei la cianatul de aril, catalizată de fenol în solvenți nepolari - aprotici.

În cazul fenolilor substituiți, adiția N-metilanilinei la cianatul de fenil depinde de ușurința cu care se cedează protonul de la fenolul din complexul activat la cianatul de fenil.

Figura 18 exprimă dependența logaritmului constantelor de viteză observate în funcție de valorile $\Delta \nu_{\text{OH}}^{\text{CP}}$ în diverși solvenți.

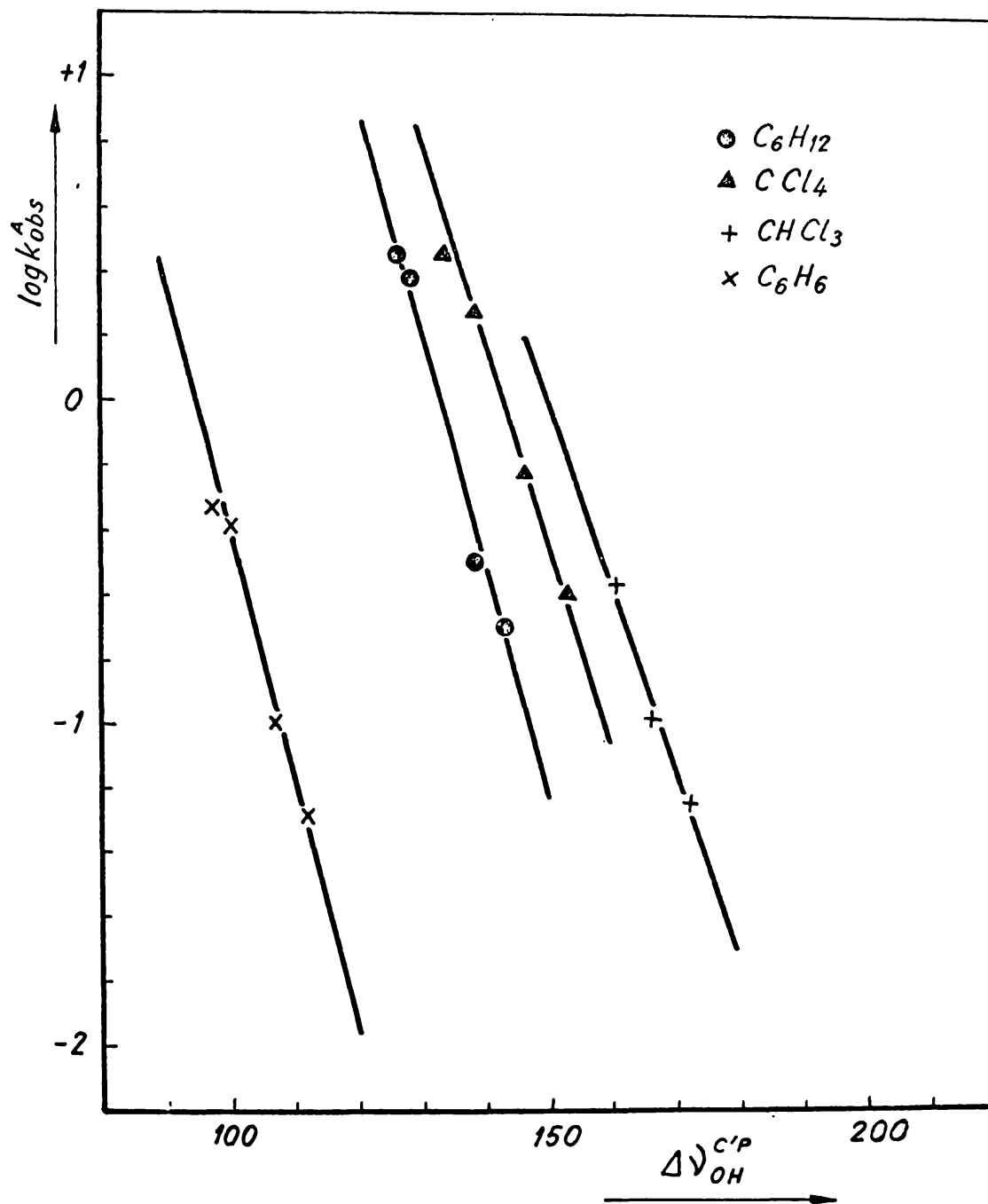


Figura 16. corelarea lui $\log k_{obs}^A$ cu $\Delta \nu_{OH}^{CIP}$ pentru reacție de adiție a N-metilnilindol la asociatele cianatilor de fenil substituiti cu fenol

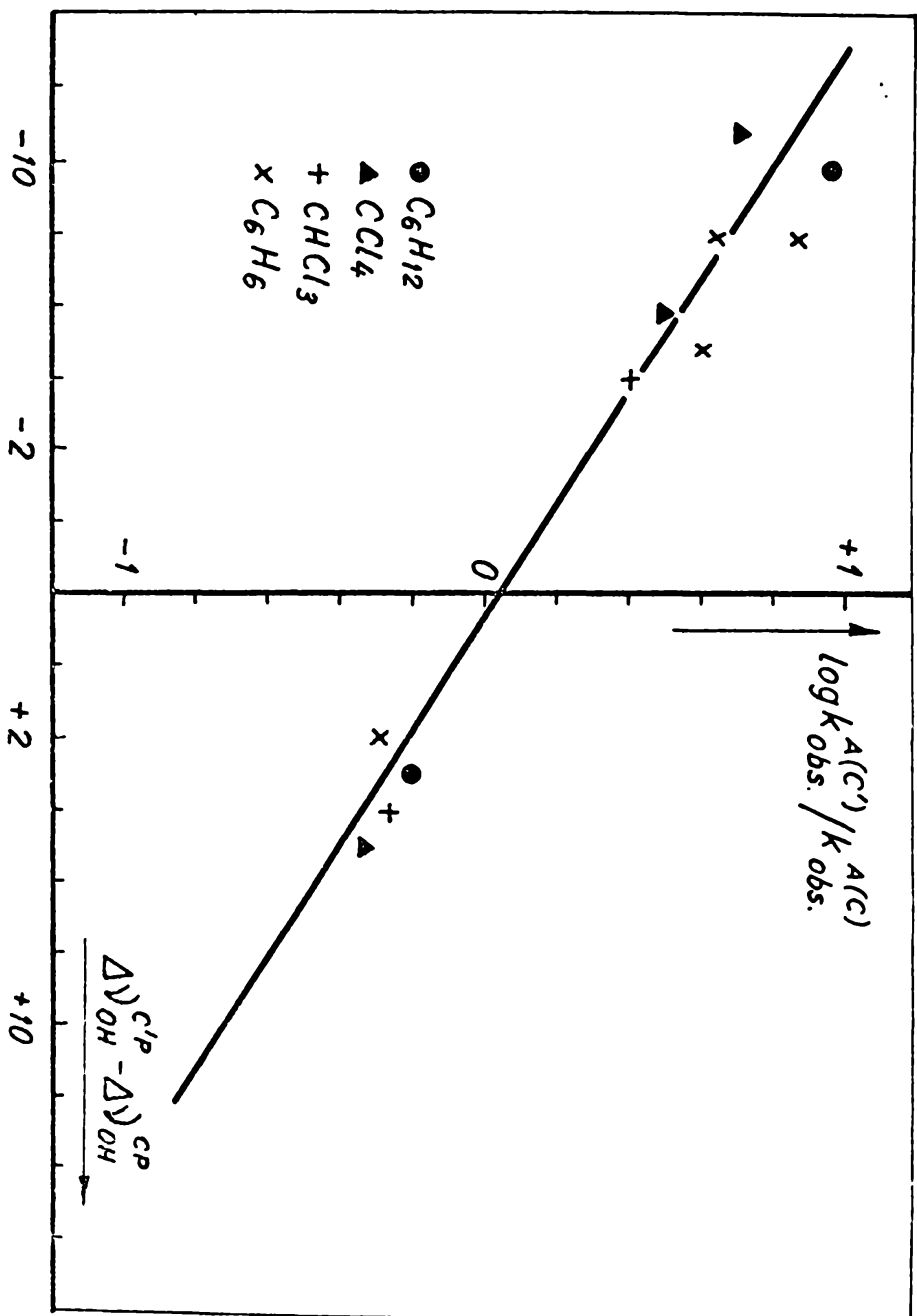


Figura 17. Corelarea $\log k_{obs} A(C')$ / $k_{obs} A(C)$ și $\frac{\Delta \nu_{OH}^{C'P} - \Delta \nu_{OH}^{CP}}{\Delta \nu_{OH}^{CP}}$ pentru aditivii *m*-metilaminilnei în cianuri de aril substituiți în prezența fenolului

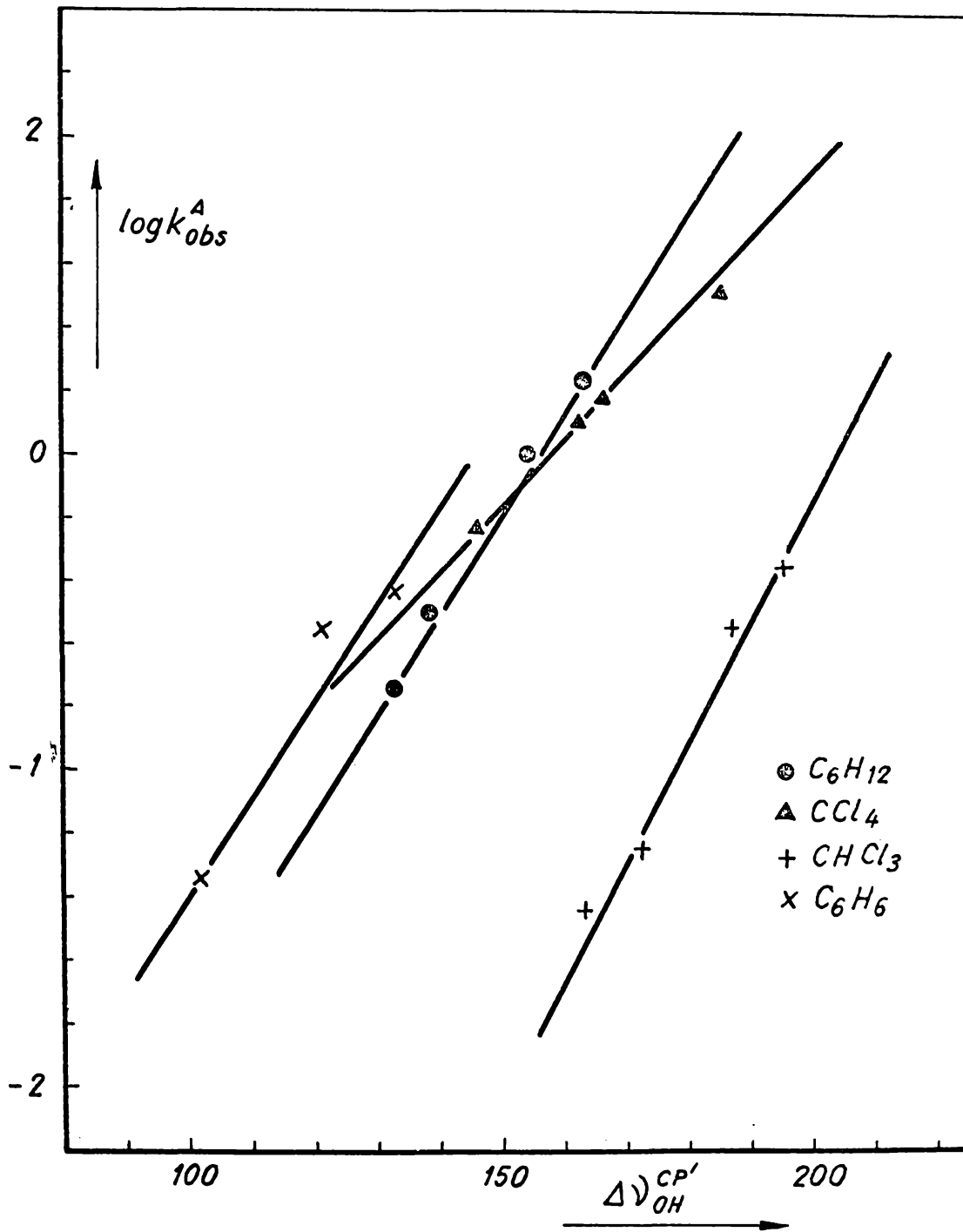


Figura 18. Corelarea $\log k_{obs}^A$ cu $\Delta \nu_{OH}^{CP'}$ pentru reacția de adiție a N-metilaniilinei la asociatele cianatului de fenil cu fenolii substituiți.

Expresiile analitice ale dreptelor din figura 18 sînt:

$$\text{C}_6\text{H}_{12} : \log k_{\text{obs}}^{\text{A}} = 0,0319 \cdot \Delta \gamma_{\text{OH}}^{\text{CP}^{\circ}} - 4,927$$

$$r = 0,997$$

$$\text{CCl}_4 : \log k_{\text{obs}}^{\text{A}} = 0,0212 \cdot \Delta \gamma_{\text{OH}}^{\text{CP}^{\circ}} - 3,331$$

$$r = 0,999$$

$$\text{CHCl}_3 : \log k_{\text{obs}}^{\text{A}} = 0,0296 \cdot \Delta \gamma_{\text{OH}}^{\text{CP}^{\circ}} - 6,075$$

$$r = 0,949$$

$$\text{C}_6\text{H}_6 : \log k_{\text{obs}}^{\text{A}} = 0,0288 \cdot \Delta \gamma_{\text{OH}}^{\text{CP}^{\circ}} - 4,168$$

$$r = 0,956$$

Dacă se normalizează aceste relații în raport cu $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ se obține o singură expresie independentă de solvenți (figura 19) :

$$\log \frac{k_{\text{obs}}^{\text{A(P}'^{\circ)}}}{k_{\text{obs}}^{\text{A(P)}}} = 0,0318 (\Delta \gamma_{\text{OH}}^{\text{CP}^{\circ}} - \Delta \gamma_{\text{OH}}^{\text{CP}^{\circ}})$$

$$r = 0,959$$

La adăugarea N-metilanilinelor substituite la cianatul de fenil în prezența fenolului, $\Delta \gamma_{\text{OH}}^{\text{A}^{\circ}\text{P}}$ poate reprezenta o măsură a densității electronice la atomul de azot al aminei și prin aceasta să descrie atacul nucleofil. Figura 20 reprezintă această dependență, care, independent de solvent, se prezintă sub forma a două drepte.

Dreapta cu panta mai mare corespunde substituenților donori de electroni și H, iar cea cu panta mai mică substitu-

ențiler acceptori de electroni.

Expresia analitică a acestor drepte este :

- substituenți donori de electroni

$$\log k_{\text{obs}}^{\text{A}} = 0,1174 \cdot \Delta \nu_{\text{OH}}^{\text{A}\cdot\text{P}} - 9,376$$

$$r = 0,970$$

- substituenți acceptori de electroni

$$\log k_{\text{obs}}^{\text{A}} = 0,0263 \cdot \Delta \nu_{\text{OH}}^{\text{A}\cdot\text{P}} - 2,676$$

$$r = 0,970$$

In cadrul acestor două grupe de substituenți diverși solvenți manifestă aceeași influență asupra atacului nucleofil, cit și asupra asocierii.

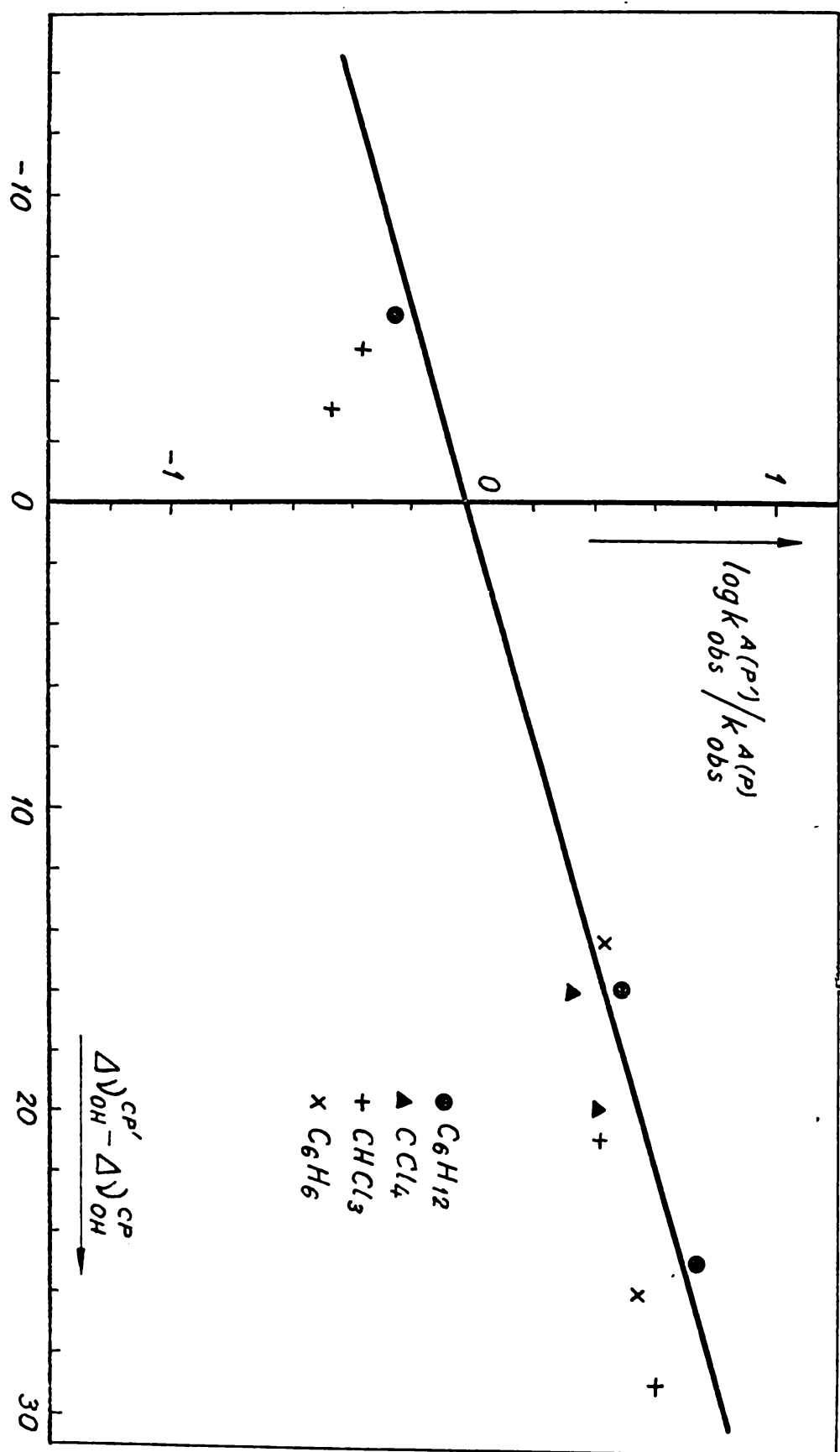


Figura 19. Corelarea $\log k_{obs}^{A(P')} / k_{obs}^{A(P)}$ cu $(\Delta V_{OH}^{CP'} - \Delta V_{OH}^{CP})$ pentru aditia N-metilaminel
la cloratul de fenil în prezenta fenolilor substituiți.

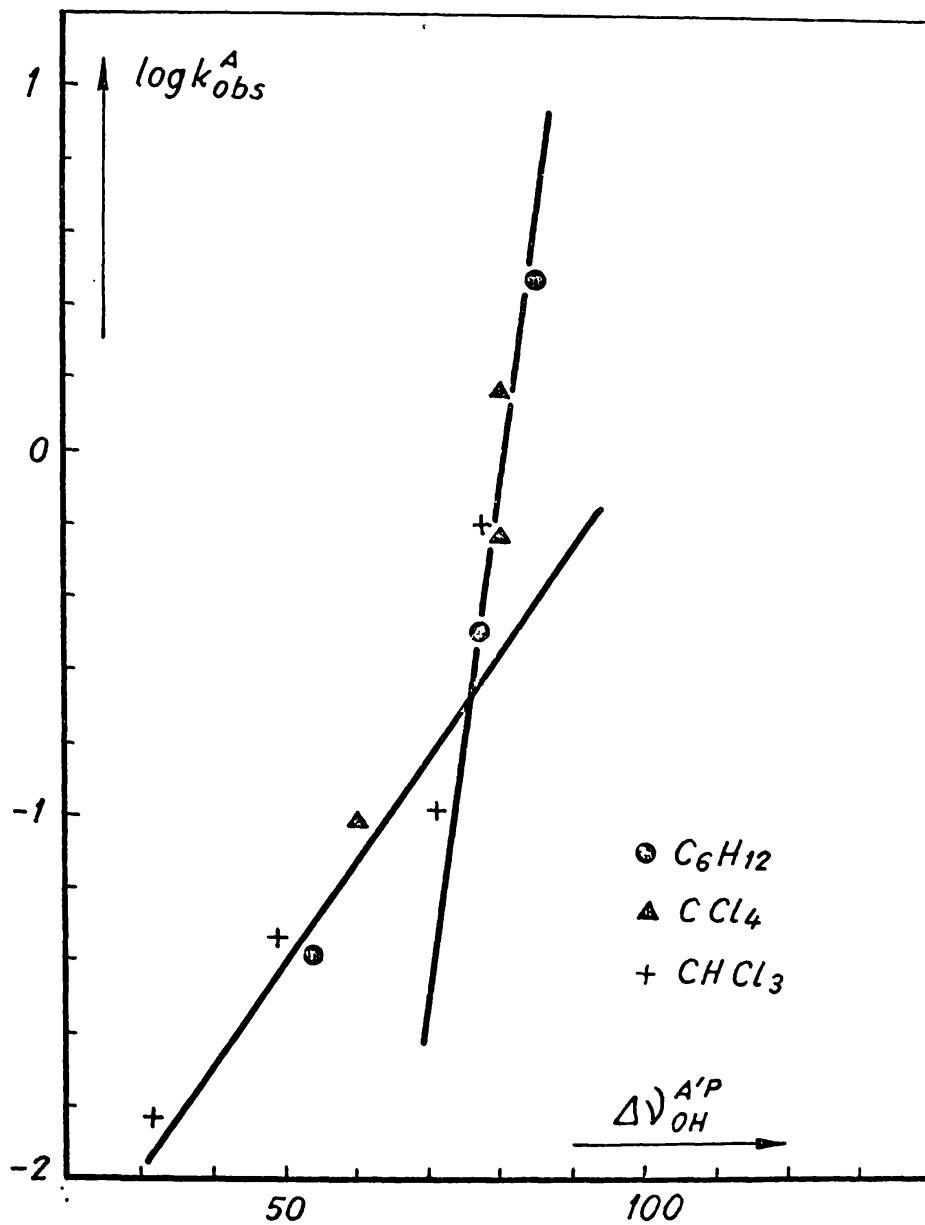


Figura 20. Adiția N-metilanelilor substituiți la cianatul de fenil în prezența fenolului

3.2.- Reacția bromcianului cu aminele aromatice.

3.2.1.- Reacția bromcianului cu alchilanilinele /153/

În scopul verificării generalității stării de tranziție ciclică de șase centri, găsite în studiile anterioare, ne-am propus studiul unei reacții similare de adiție - cea a N-alchilanilinelor la bromcian.

Studiul cinetic a fost realizat prin măsurători directe conductometrice asupra sistemului de reacție, conținând un important exces de N-metilanilină.

Investigațiile preliminare privind reacția N-metilanilinei cu bromcianul în acetonă anhidră au demonstrat că reacția decurge foarte încet. Adăosul de apă are ca rezultat o creștere însemnată a vitezei de reacție.

Tabelul 40 conține constantele de viteză de reacție pseudomonomoleculare (k_1) ale reacției N-metilanilinei cu bromcianul în prezența diverselor concentrații de N-metilanilină și apă, în acetonă la diverse temperaturi.

Figura 21 reprezintă constantele de viteză pseudomonomoleculare funcție de concentrația N-metilanilinei. Linia dreaptă obținută demonstrează cinetica de ordinul întâi față de amină.

Constantele de ordinul doi (k_2) sînt prezentate în tabelul 40.

Figura 22 reprezintă constantele de viteză de ordinul doi funcție de concentrația apei.

Contrar tuturor așteptărilor, dependența constantelor de viteză de ordinul doi funcție de concentrația apei

Tabel 40. Constante de viteză ale reacției bromcianului cu N-metilanilina în acetonă apoasă

Tem- pe- ra- tura °C	Concentrații [mol/l]			*) $k_1 \cdot 10^3$	**) $k_2 \cdot 10^3$	***) $k_3 \cdot 10^3$	k_3 med. $\cdot 10^3$ $\pm p$
	BrCN	PhNHMe	H ₂ O	$\left[\frac{1}{\text{sec}} \right]$	$\left[\frac{1}{\text{mol} \cdot \text{sec}} \right]$	$\left[\frac{1^2}{\text{mol}^2 \cdot \text{sec}} \right]$	
30	0,0215	0,325	6,24	5,20	16,0	2,56	
	0,0501	0,496	6,21	7,66	15,4	2,48	
	0,0199	0,508	6,04	7,31	14,4	2,38	
	0,0196	0,631	6,03	10,72	17,0	2,82	
	0,0876	0,941	5,86	14,62	15,5	2,64	2,589±0,04
	0,0195	0,425	2,75	3,44	8,10	2,95	
	0,0168	0,448	8,28	9,32	20,8	2,51	
	0,0180	0,459	11,16	12,90	28,2	2,52	
	0,0180	0,472	11,26	13,22	28,1	2,49	
	0,0205	0,462	16,45	19,32	41,9	2,54	
20	0,0204	0,458	5,75	4,32	9,40	1,64	
	0,0182	0,470	11,28	8,38	17,85	1,58	1,643±0,02
	0,0178	0,446	17,15	13,18	29,40	1,78	
10	0,0176	0,458	5,62	2,31	5,04	0,90	
	0,0179	0,467	5,69	2,23	4,88	0,86	0,918±0,01
	0,0202	0,472	11,28	5,12	10,05	0,96	
	0,0232	0,484	17,84	8,19	16,90	0,95	
-12	0,0177	0,463	5,69	2,09	2,36	0,415	0,415

*) Constante de viteză pseudomonomoleculare

***) Constante de viteză de ordinul doi : $k_2 = k_1 / [\text{PhNHMe}]$

****) Constante de viteză de ordinul trei : $k_3 = k_2 / [\text{H}_2\text{O}]$

$$p = 0,67 \sqrt{\frac{\sum (\bar{x} - x_i)^2}{n^2}}$$

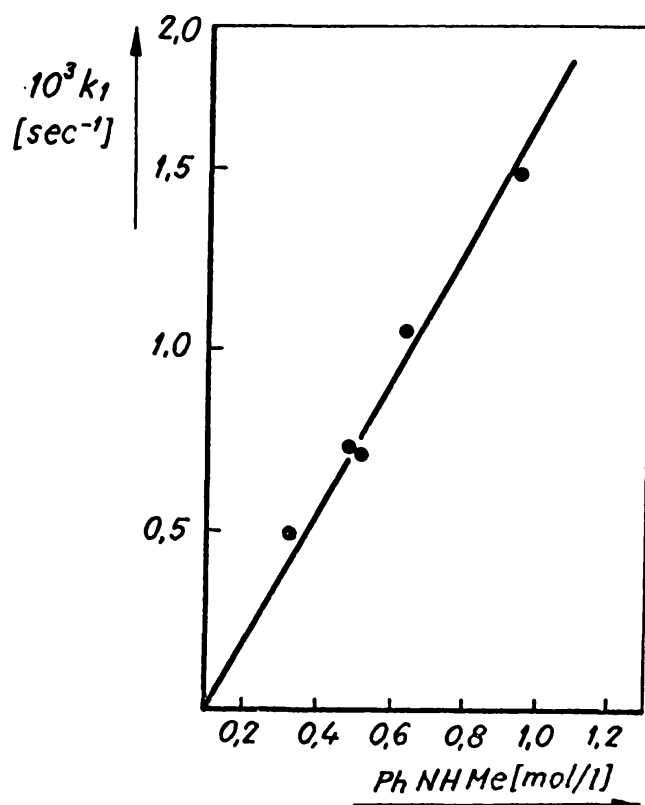


Figura 21. Reprezentarea constantei de viteză de ordin pseudo-monomolecular al reacției bromcianului funcție de concentrația N-metilanilinei la 30°C - constantele de viteză au fost corectate pentru o concentrație de 6,00 mol/l apă

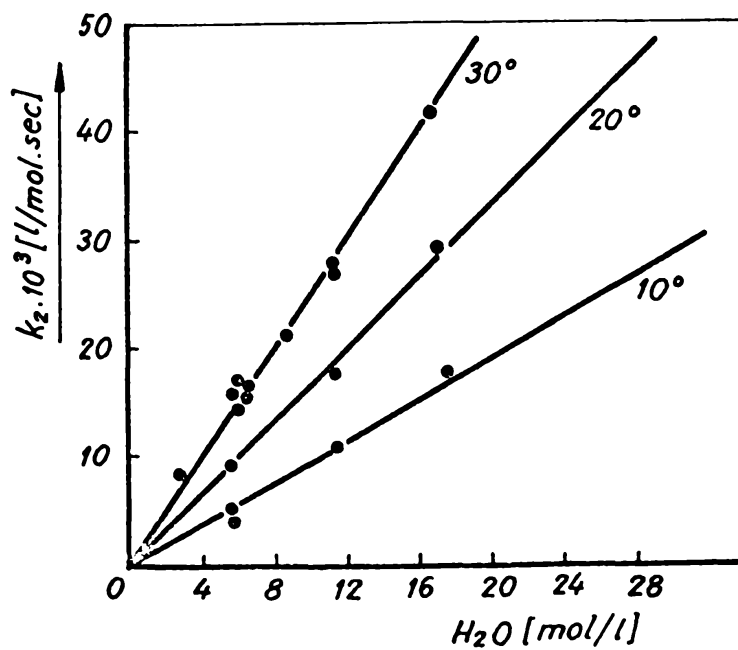


Figura 22. Reprezentarea constantelor de viteză de ordinul doi a reacției bromcianului cu N-metilanilina funcție de concentrația apei la 10, 20 și 30°C

reprezintă, de asemenea, o linie dreaptă. Aceasta sugerează că reacția este de ordinul întâi față de apă și nu depinde de schimbarea polarității solventului decât în măsură neglijabilă.

Constantele de viteză de ordinul trei (k_3) sînt, de asemenea, prezentate în tabelul 40.

Entalpia și entropia de activare s-a calculat pe baza valorilor k_3 (tabelul 40).

$$\Delta H^\ddagger = 9,2 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S^\ddagger = -38,6 \text{ cal/mol grad}$$

Valoarea negativă mare a entropiei de activare indică o ordine avansată a stării de tranziție. Această valoare este asemănătoare cu entropia de activare calculată în cazul aditiei ^{la} cianatului de fenil la N-metilanilina, catalizată de fenol (-42,5 cal/mol grad) /134/, a fenolului catalizată de N-metilanilină (-43,6 cal/mol grad) /134/, cit și a metanolului catalizată de metil-fenil-iminocarbonat (-38,7 cal/mol grad) /111/. Toate aceste reacții s-au dovedit a fi trimoleculare decurgînd prin intermediul unei stări de tranziție de șase centri.

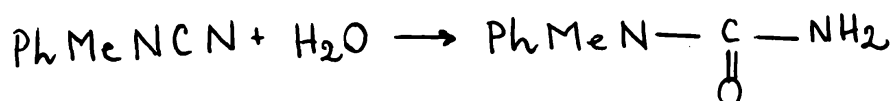
Entalpia de activare este destul de mică și asemănătoare cu cea a reacțiilor menționate mai sus. Dat fiind că atât N-metilanilina cit și apa pot reacționa cu bromcianul, a fost necesară identificarea produsului de reacție în condițiile cinetice mai sus menționate.

În acest scop pe de o parte am izolat produsul de reacție și i-am stabilit structura prin spectroscopie i.r. și pe de altă parte am urmărit producerea de reacție pe măsură ce se formează, prin spectroscopie de U.V. În vederea izolării produsului de reacție, reacția a fost condusă în amestec de acetonă-apă (90/10 = V/V) la 30° (BrCN 0,047 M/l, PhNHMe 0,093 M/l) 3 ore. Solventul a fost evaporat în vid și s-a făcut spectrul i.r. a produsului uleios rămas.

INSTITUTUL POLITEHNIC
TIMIȘOARA
BIBLIOTECA CENTRALĂ

Tabelul 41 prezintă benzile cele mai reprezentative ale spectrului produsului de reacție și benzile spectrului N-metilanilinei și a N-metil-N-fenilcianamidei autentice.

Produsul de reacție este în cea mai mare parte un amestec de N-metil-N-fenil-cianamidă cu excesul de N-metilanilină apărând și o cantitate mică a unui de-al treilea produs care prezintă benzile cele mai intense la 1725 cm^{-1} și 1710 cm^{-1} . Aceste benzi sînt datorate produsului de hidroliză a N-metil-N-fenilcianamidei, N,N-metil-fenilureea :



Produsele de hidroliză a bromcianului care sînt CO_2 , NH_3 și HBr nu pot fi responsabile de cele două benzi menționate.

În vederea urmării produșilor de reacție pe măsură ce se formează, am condus determinările cinetice în dioxan apos (90/10 = V/V) la $25 \pm 1^\circ\text{C}$ (BrCN 0,045 M/l, PhNMe 0,090 M/l). S-au luat probe din timp în timp care au fost diluate cu dioxan și spectrofotometrate în ultraviolet cu un UNICAM SP 800 (fig. 23).

În figura 23 sînt redată spectrele U.V. ale probelor luate din amestecul de reacție (BrCN 0,045 M/l, PhNMe 0,090 M/l în dioxan apos 90/10 = V/V; $25 \pm 1^\circ\text{C}$) la $0',00''$ (curba 1), $3',32''$ (curba 2), $9',30''$ (curba 3), la $16',13''$ (curba 4), $22',13''$ (curba 5), $31',35''$ (curba 6), $46',56''$ (curba 7), $66',30''$ (curba 8), $85',11''$ (curba 9), $119',37''$ (curba 10), precum și spectrul probei luate la sfîrșitul reacției (curba 11). Curba 12 reprezintă spectrul unei soluții de PhNMeCN avînd concentrația inițială 0,045 mol/l.

În figura 23 se poate observa, în mod clar, că intensitatea benzii de absorbție a N-metilanilinei de la 292 nm scade treptat și simultan apare o bandă de absorbție cu structură de vibrație de 275 nm. Intensitatea finală a acestei benzi devine practic

Tabel 41. Spectrul infraroșu al produsului de reacție al bromcianului și Nmetilanilinei, N₂-metilanilinei și N-metil-N-fenilcianamidei

MeNHPH		Produs de reacție		MePhNCN
ν NH	3420	3420	3080	
ν CH	3090	3090	3080	ν CH
	3055	3055	3050	
	3020	3020	3020	
	2985	2990	2985	
ν CH ₃ as	2935	2935	2945	ν CH ₃ as
ν CH ₃ s	2882	2882	2880	ν CH ₃ s
		2225	2225	ν C \equiv N
		1725		
		1710		
Aromatic	1605	1600	1600	Aromatic
	1500	1510	1500	
δ CH ₃ as	1475	1475	1475	δ CH ₃ as
Aromatic	1450	1450	1450	Aromatic
δ CH ₃ s	1420	1420		
		1340	1340	δ CH ₃ s
δ CH	1265	1265		δ CH
		1230	1230	
	1160	1160	1160	
	1080	1080	1080	
	1025	1035	1035	
		890	890	ν CH ₃
ν CH ₃	870	870		
ν CH	760	755	760	ν CH
Aromatic	695	695	695	Aromatic

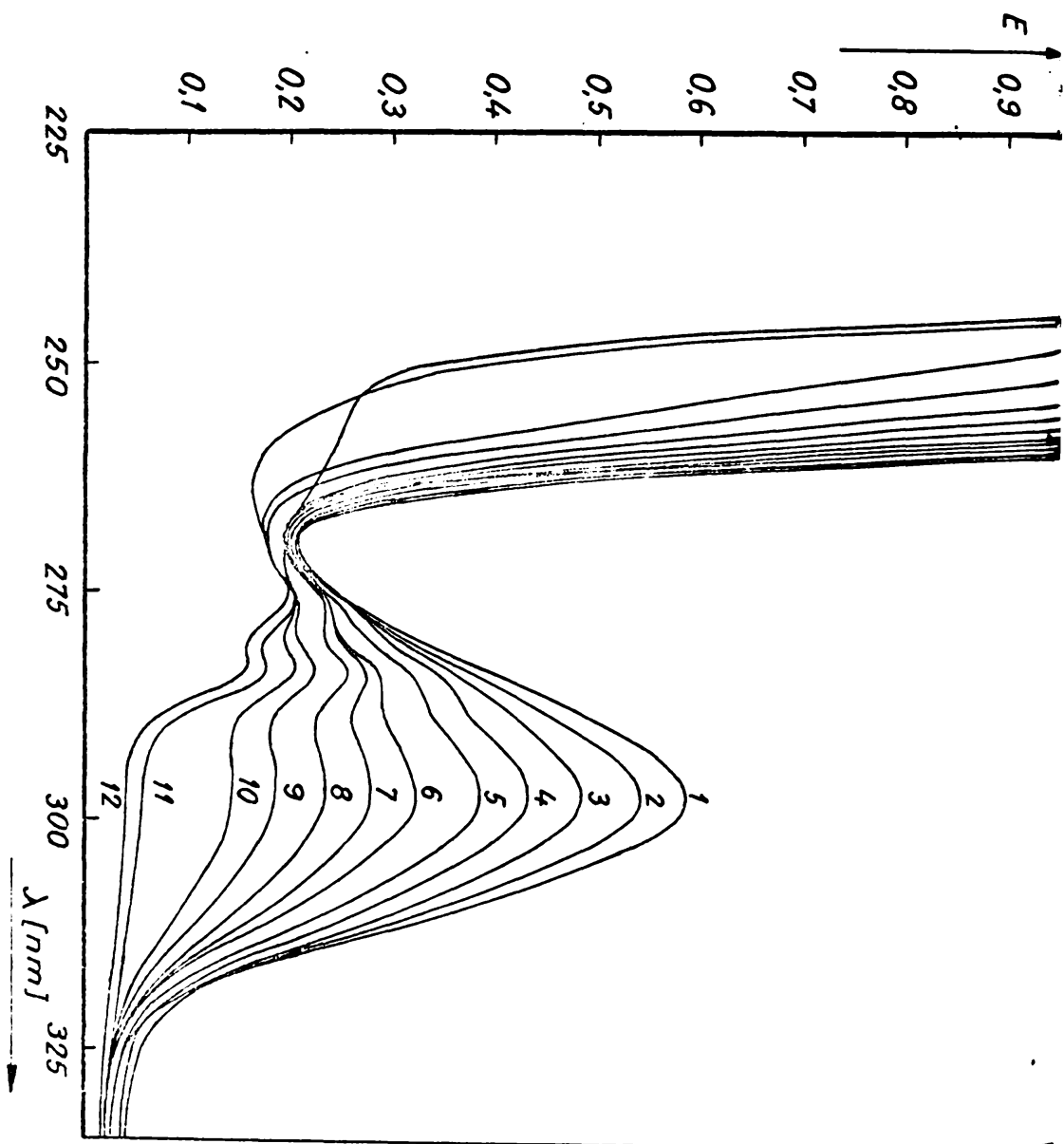


Figura 23. Înregistrarea prin spectrofotometrie U.V. a produsilor de reacție de măsură formării lor în reacția bromianului cu 4-metilaniilină (în dioxan apos = 90/10 V/V, 25 ± 1°C)

egală cu intensitatea benzii datorate unei soluții de N-metil-N-fenilcianamidă de aceeași concentrație cu concentrația inițială a bromcianului.

Fiind bine cunoscut /82a/ că bromcianul reacționează cu aminele secundare de concentrații ridicate chiar în absența apei, s-au efectuat determinări cinetice în condiții de concentrație mărită a N-metilanilinei (tabelul 42).

Tabel 42. Constante de viteză ale reacției bromcianului cu N-metilanilina în acetonă (apă 0,2 mol/l) la 10°C

BrCN	Concentrații (mol/l)		$k_1' \cdot 10^3$	$k_1'' \cdot 10^3$ *)
	PhNHMe		(1/sec)	(1/sec)
0,0193	1,13		0,71	0,50
0,0191	2,35		1,92	1,49
0,0189	2,82		2,47	1,95
0,0201	3,54		3,97	3,32

*) Corectat pentru conținutul de apă prin scăderea $0,92 \cdot 10^3 \cdot 0,2 \cdot [\text{PhNHMe}]$

Conținutul în apă al acetonei a fost determinat prin spectroscopie de infraroșu găsindu-se de 0,2 M/l ($\sim 0,3\%$). Pentru constanta k_1 s-a făcut corecția pentru acest conținut de apă, Constantele de reacție corectate sau necorectate nu sînt într-o dependență liniară față de concentrația aminei (figura 24).

În figura 24 se prezintă și variația constantelor de viteză pseudomonomoleculare, corectate pentru cataliza apei, raportate la concentrațiile N-metilanilinei funcție de concentrațiile N-metilanilinei (10°C).

După cum se vede din figura 24, se obține o dependență liniară destul de bună pentru corelarea $k_1''/[\text{PhNHMe}]$ și concen-

trăția aminei. Corelarea corespunde ecuației :

$$k_1' = k_1 [\text{H}_2\text{O}] [\text{PhNHMe}] + k_2'' [\text{PhNHMe}]^2 = 0,92 \cdot 10^{-3} [\text{H}_2\text{O}] [\text{PhNHMe}] + 0,26 \cdot 10^{-3} [\text{PhNHMe}]^2$$

În acest caz molecula de apă a fost în mod evident înlocuită de o altă moleculă de N-metilanilină.

Tabelul 43 prezintă efectele electronice și sterice ale substituenților din molecula N-metilanilinelor asupra constantelor de viteză de reacție.

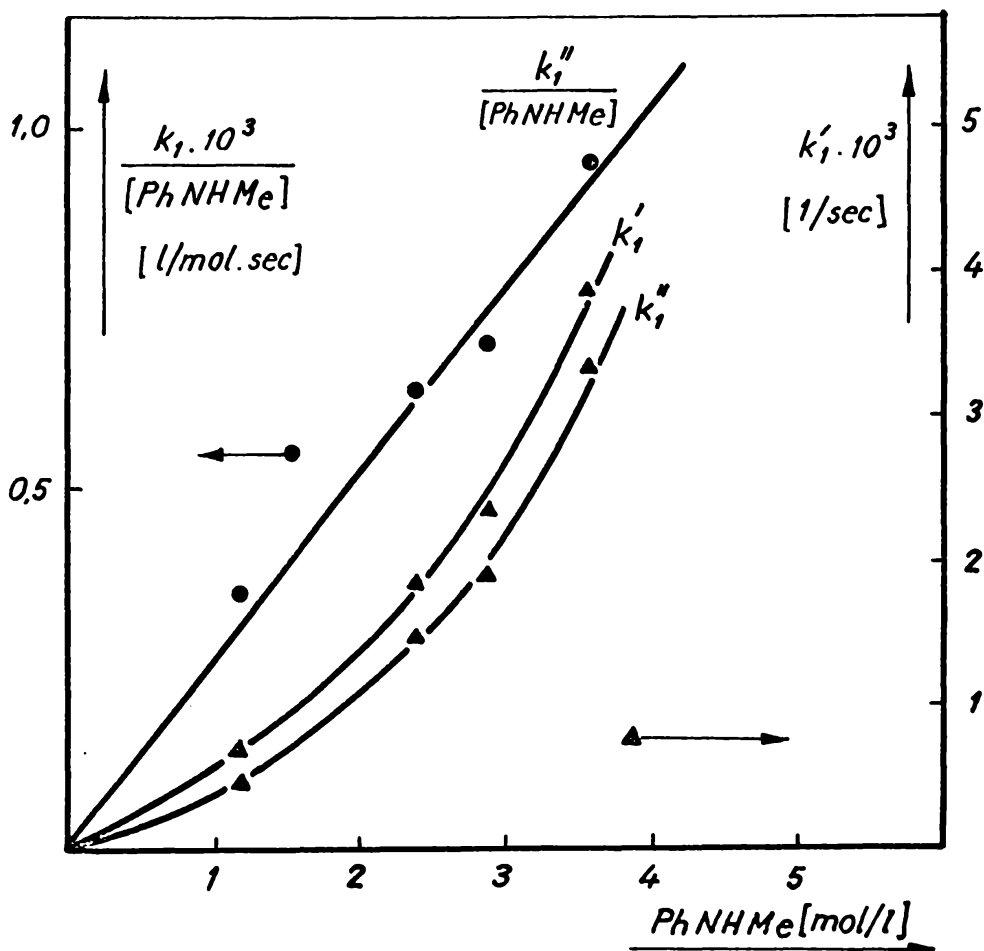


Figura 24. Variația constantelor de viteză pseudomonomoleculare necorectate și corectate în funcție de concentrația N-metilanilinei. Variația raportului constantelor pseudomonomoleculare corectate și a concentrației N-metilanilinei în funcție de concentrația N-metilanilinei.

Tabel 43. Constantele de viteză ale reacției bromierii bromianului cu alchil-arilamine la 10° în acetonă aposă (10/90 V/V)

Nr.	Amine	σ /157/	n _D	n _D ²⁰	pKa la 25°	BrCN (mol/l)	Concentrații ArNHAlc H ₂ O	k ₁ · 10 ³ (l/mol sec)	k ₂ · 10 ³ (l/mol sec)	k ₃ · 10 ³ (l ² /mol ² sec)	
											*)
1	p-metoxi-N-me-tilanilina	-0,268	6,43	5,80	5,80	0,0215	0,464	5,64	27,3	59,0	10,65
2	p-metil-N-me-tilanilina	-0,170	6,12	5,36	5,36	0,0207	0,460	5,60	6,10	13,3	2,37
3	N-metilanilina	0,000	5,87	4,85	4,85	0,0176	0,458	5,62	2,31	5,04	0,90
4	p-clor-N-me-tilanilina	0,227	5,19	3,90	3,90	0,0208	0,460	5,60	0,418	0,91	0,163
5	m-clor-N-me-tilanilina	0,373	4,69	3,45	3,45	0,0241	0,458	6,05	0,528	1,15	0,191
6	2,6-di-til-N-metilanilina	-	-	6,12	6,12	0,0246	0,525	5,64	3,74	7,14	1,26
7	2,6-di-til-N-metilanilina	-	-	-	-	0,0329	0,422	5,60	1,85	4,40	0,785
8	N-etilanilina	0,000	-	5,12	5,12	0,0203	0,462	5,60	1,45	3,15	0,565
9	p-metil-N-etilanilina	-0,170	-	5,72	5,72	0,0182	0,531	5,50	5,96	11,2	2,04

Tabel 45 (continuare)

Nr.	Amina	σ /157/	n [†]	pKa la 25°	Concentrații		*)	**)	***)	
					(mol/l)	H ₂ O (l/sec)				
10	m-metil-N- etilamolina	-0,069	-	5,37 [†]	0,0182	0,531	5,50	0,29	4,32	0,785
11	o-metil-N- etilamolina	-	-	4,96 /155/	0,0184	0,533	5,50	0,67	1,26	0,230
12	N-butilani- lina	0,000	-	5,12 /157/	0,0188	0,548	5,50	0,96	1,75	0,310
13	N-isopropil- amolina	0,000	-	5,77 /157/	0,0179	0,491	5,50	0,64	1,30	0,237
14	N-hidroxetil- amolina	0,000	-	4,06 /157/	0,0183	0,490	5,60	0,105	0,214	0,0382

† Definit de Pearson /139/ și determinate de noi /136/

‡ Calculat folosind o diagramă tip Hammett, pKa funcție de σ .

*) k_1 - constante de viteză pseudomonomoleculare

***) k_2 - constante de viteză de ordinul doi $k_2 = k_1 / [A_{RNHAlc}]$

****) k_3 - constante de viteză de ordinul trei $k_3 = k_2 / [H_2O]$

Constantele de viteză de ordinul trei în cazul N-metil-anilinelor substituite în nucleul aromatic corelează liniar cu constantele σ Hammett (figura 25). Expresia ecuației Hammett corespunzătoare este :

$$\log k_3 = -4,22 \sigma - 3,05$$

Valoarea relativ mare a lui ρ susține un atac nucleofil al N-metilanelinei la bromcian în etapa lentă a reacției. Această valoare este asemănătoare cu cea obținută pentru reacțiile anilinelor cu clorură de benzoil (-2,78, benzen 25°C) /137/, 2,4-dinitrofluorbenzen (-4,24, EtOH 20°C) /137/, 2,4-dinitroclorbenzen (-3,98 EtOH 25°C) /137/ sau pentru reacțiile N,N-dimetilanilinelor cu 2,4,6-trinitroanisol (-2,86, acetonă 15°C) /137/ și iodură de metil (-3,30, acetonă 35°C) /137/.

La aditia N-metilanelinelor la cianatul de fenil, catalizată de fenol s-a găsit pentru ρ valoarea -2,64 (metiletilcetonă, 50°C) /136/.

Logaritmul constantelor de viteză de ordinul trei corelează liniar și cu constantele de nucleofilicitate ale aminelor după Pearson /139/ (figura 26). Expresia analitică a acestei corelări este : $\log k_3 = 1,50 n - 11,75$. Valoarea considerabilă a pantei acestei corelări liniare subliniază încă odată importanța caracterului nucleofil al aminei pentru desfășurarea reacției.

Pentru reacția de aditie a N-metilanelinelor la cianatul de fenil, catalizată de fenol, s-a găsit un coeficient de proporționalitate egal cu 0,9^a (metiletilcetonă, 50°C) /136/.

Figura 27 prezintă corelarea de tip Bronsted a constantelor de viteză cu pKa a N-alkil-arilaminelor. Se obțin două corelări liniare exprimate prin relațiile analitice următoare :

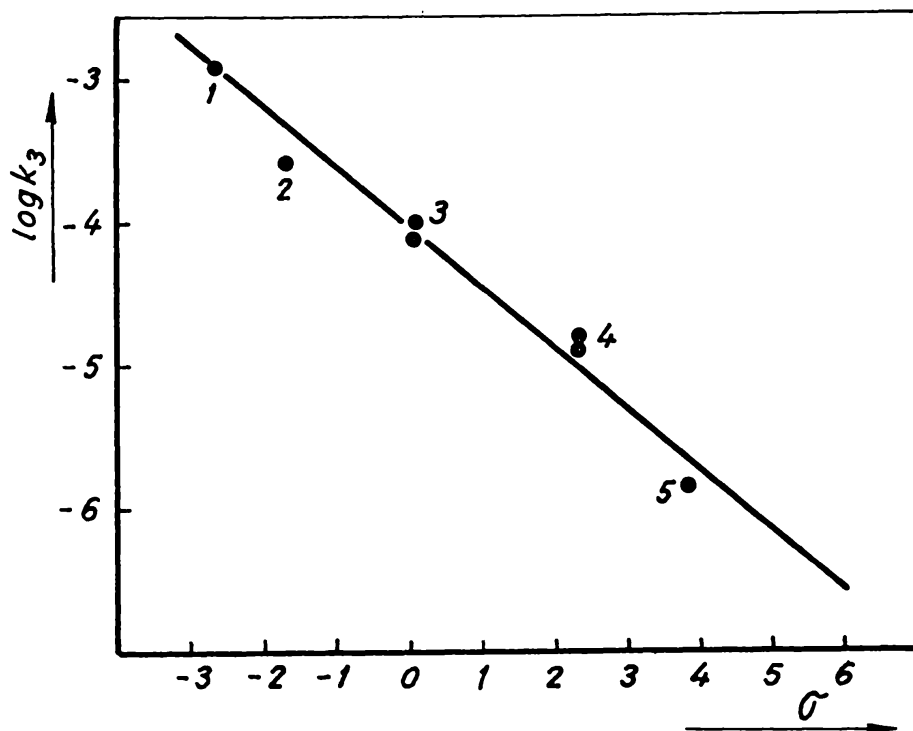


Figura 25. Diagrama de tip Hammett pentru constantele de viteză de ordinul trei ale reacției N-metilanilinelor substituie cu bromcianul în acetona apoasă (90/10 V/V la 10°C. (Numerele sînt ca în tabelul 43)

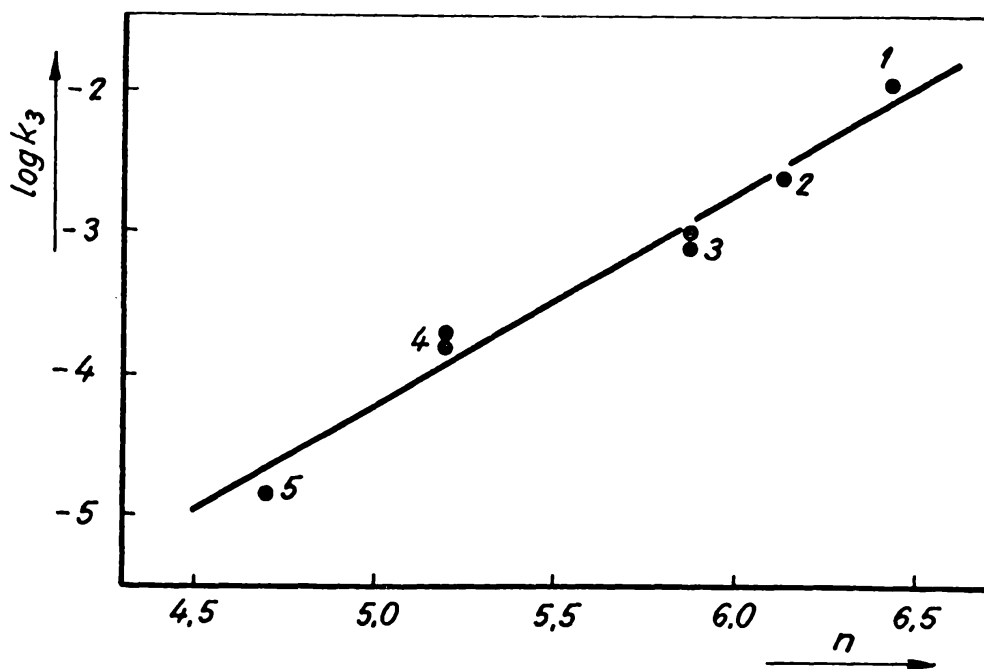
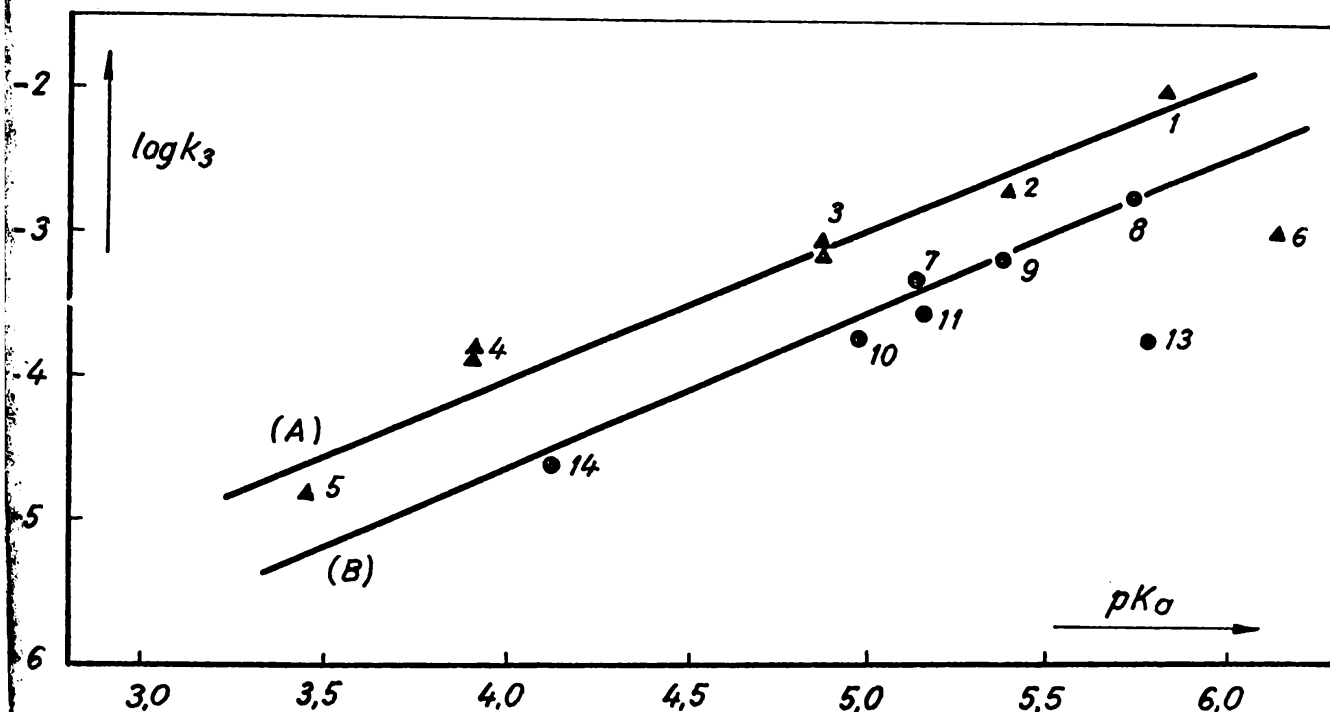


Figura 26. $\log k_3$ funcție de constantele de nucleofilicitate n pentru reacția N-metilanilinelor substituie cu bromcianul în acetona apoasă (90/10 V/V) la 10°C. (Numerele sînt ca în tabelul 43)

Figura 27. Diagrama de tip Bronsted pentru reactia alchil-aril-aminelor cu bromcian in acetona apoasa (90/10 V/V) la 10°C. (Numerele sint ca in tabelul 43)



- pentru N-metilaniline (Dreapta A) : $\log k_3 = 1,06 pK_a - 8,23$

- pentru N-metilaniline, incluzind de asemenea O-metil-N-etilaniline (punctul 11) și alte alchil-aniline cu grupe alchilice normale (punctele 12, 14) (Dreapta B) : $\log k_3 = 1,11 pK_a - 9,04$

Diferențierea între cele două clase de alchil-aniline reflectă efectele sterice ale grupelor alchil. Aceste efecte sterice par însă a nu fi atât de importante din moment ce aminele cu grupe alchil normale sînt așezate pe aceeași dreaptă. N-isopropil- (punctul 13) și 2,6-dimetil-N-metilanilinele (punctul 6) prezintă în mod evident efecte sterice mai importante. Efectele sterice menționate mai sus sînt foarte asemănătoare cu cele găsite la adăugarea N-metilanilinei la cianatul de fenil în cataliza fenolilor /140/.

Interpretarea valorilor ρ din corelările Bronsted este dificilă. Totuși pare plausibil să admitem că valorile relativ mari, apropiate de 1,00, pot fi în sprijinul unei asemănări a stării de tranziție cu produsul final de reacție /158/. Aceasta înseamnă că în stările de tranziție formarea legăturii C-N dintre atomul de carbon din bromcian și cel de azot din amine reprezintă procesul cel mai rapid al reacției.

Tabelul 44 prezintă efectele electronice și sterice ale substituenților din compușii hidroxilici asupra constantelor de viteză de reacție.

Se pare că mecanismul de reacție rămâne neschimbat dacă apa este înlocuită de alți compuși hidroxilici ca alcooli sau fenoli. Viteza de reacție rămâne de ordinul trei, deci monomoleculară față de bromcian, N-metilanilină și compusul hidroxilic așa cum se prezintă în figurile 28 și 29 (vezi și tabelul 44).

O cercetare a produșilor de reacție pentru cazul reacției în prezența metanolului, în aceeași manieră ca și cea efectuată în cel al reacției în prezența apei, demonstrează că N-metil-N-fenil-cianamida este unicul produs format.

Studiul cinetic efectuat în dioxan-metanol (90/10 V/V) la $25 \pm 1^\circ\text{C}$ (BrCN 0,0635 mol/l, PhNMe 0,127 mol/l), urmărit prin spectrofotometrare în U.V. a unor probe prelevate la 0, 10, 20, 36, 58, 83, 135 minute (curbele 1-7) și la sfârșitul reacției (curba 8) este redat în figura 30. După cum se vede și în acest caz banda caracteristică N-metilanilinei de la 298 nm se atenuază progresiv apărând banda cu structură de vibrație a N-metil-fenilcianamidei de la 284 și 277 nm. Absorbția la 277 nm a N-metil-N-fenilcianamidei este practic egală cu cea a soluției N-metil-N-fenilcianamidei autentice cu concentrația inițială de bromcian de 0,0635 mol/l.

Tabel 44. Constantele de viteză de reacție ale reacției bromcianului cu N-metilanelina la 10°C într-un amestec de acetone - compugi hidroxilici

Grup hidroxilic		Concentrații									
K_1	K_2	K_3	K_4	K_5	K_6	K_7	K_8	K_9	K_{10}	K_3	K_3
$\text{E} \cdot 10^3 / \text{g}^2 / \text{l}^2 \text{h} / \text{P}$	$\text{E} \cdot 10^3 / \text{g}^2 / \text{l}^2 \text{h} / \text{P}$	$\text{E} \cdot 10^3 / \text{g}^2 / \text{l}^2 \text{h} / \text{P}$	$\text{E} \cdot 10^3 / \text{g}^2 / \text{l}^2 \text{h} / \text{P}$	$\text{E} \cdot 10^3 / \text{g}^2 / \text{l}^2 \text{h} / \text{P}$	$\text{E} \cdot 10^3 / \text{g}^2 / \text{l}^2 \text{h} / \text{P}$	$\text{E} \cdot 10^3 / \text{g}^2 / \text{l}^2 \text{h} / \text{P}$	$\text{E} \cdot 10^3 / \text{g}^2 / \text{l}^2 \text{h} / \text{P}$	$\text{E} \cdot 10^3 / \text{g}^2 / \text{l}^2 \text{h} / \text{P}$	$\text{E} \cdot 10^3 / \text{g}^2 / \text{l}^2 \text{h} / \text{P}$	$\text{E} \cdot 10^3 / \text{g}^2 / \text{l}^2 \text{h} / \text{P}$	$\text{E} \cdot 10^3 / \text{g}^2 / \text{l}^2 \text{h} / \text{P}$
		Phenile RMH (l/mol sec) (l ² /mol ² sec) \pm P									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
MeOH 4,00	0,00	0,09	0,0193	0,322	4,26	1,78	2,42	0,567			
			0,0125	0,482	4,08	1,03	2,24	0,550			
			0,0181	0,574	4,08	1,13	2,24	0,550			
			0,0173	0,688	4,06	1,45	2,11	0,520			0,567±0,01
			0,0184	0,640	4,08	1,77	2,11	0,517			
EtOH 0,95			0,0184	0,604	3,13	0,97	1,42	0,667			
			0,0185	0,680	6,35	2,58	3,75	0,590			
	-0,07	-0,10	0,0180	0,693	3,97	1,10	1,61	0,525			
			0,0182	0,710	4,95	1,98	2,79	0,565			0,553±0,01
			0,0184	0,680	6,64	2,56	3,76	0,566			
iPrOH 6,08	-0,47	-0,100	0,0183	0,676	3,08	0,716	1,06	0,345			
			0,0185	0,684	4,90	1,12	1,66	0,340			0,353±0,006
			0,0180	0,685	5,02	1,19	1,74	0,347			
		0,0183	0,665	6,15	1,56	2,35	0,382				

Tablă 44 (continuare)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
t BuOH	-1,54	-0,300	0,0179	0,642	1,79	0,41	0,64	0,558	0,342±0,006	
mai puțin cu 0,2			0,0171	0,640	3,87	0,80	1,25	0,323		
			0,0173	0,645	5,06	1,12	1,74	0,344		
C1CH ₂ C4 ₂ OH	-0,90	+0,385	0,0178	0,676	2,40	0,72	1,21	0,488		
			0,0180	0,680	4,73	1,23	1,81	0,419	0,442±0,013	
			0,0185	0,665	5,67	1,58	2,38	0,420		
PhOH			0,0186	0,665	2,33	1,52	2,29	0,982		
			0,0186	0,687	2,92	2,10	3,06	1,050	1,041±0,017	
			0,0191	0,686	5,55	2,94	6,05	1,090		

GR 1

$\sigma = 0,67$

$$\sqrt{\frac{\sum_1^n (\bar{x} - x_1)^2}{n^2}}$$

- *) k_1 - constante de viteză pseudomonomoleculare
- **) k_2 - constante de viteză de ordinul doi $k_2 = k_1 / [PhNH_2]$
- ***) k_3 - constante de viteză de ordinul trei $k_3 = k_2 / [ROH]$
- +) Aciditatea relativă a alcoolilor în soluție de alcool izopropilic /159/
Pentru apă $\epsilon = 1,2$

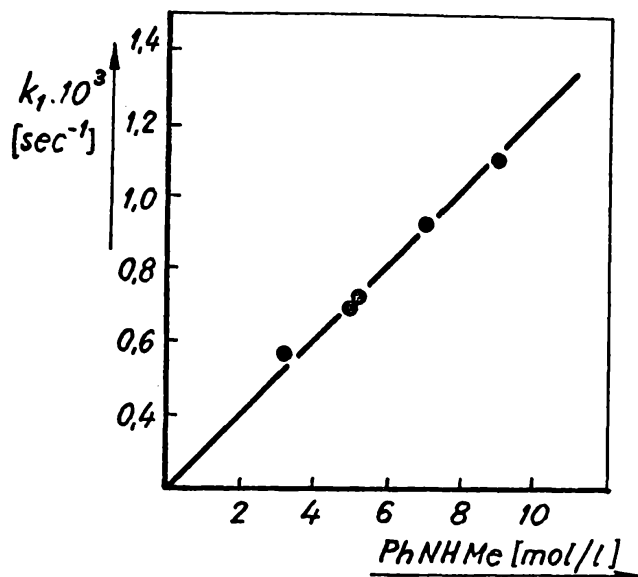


Fig. 28. Dependența constantelor de viteză pseudomonomoleculare ale reacției BrO₂ cu N-metilanilina funcție de concentrația N-metilanilina la 10°C în acetan-*n*-etanol. Constantele devierii au fost corectate pentru o concentrație de 4,00 mol/l metanol.

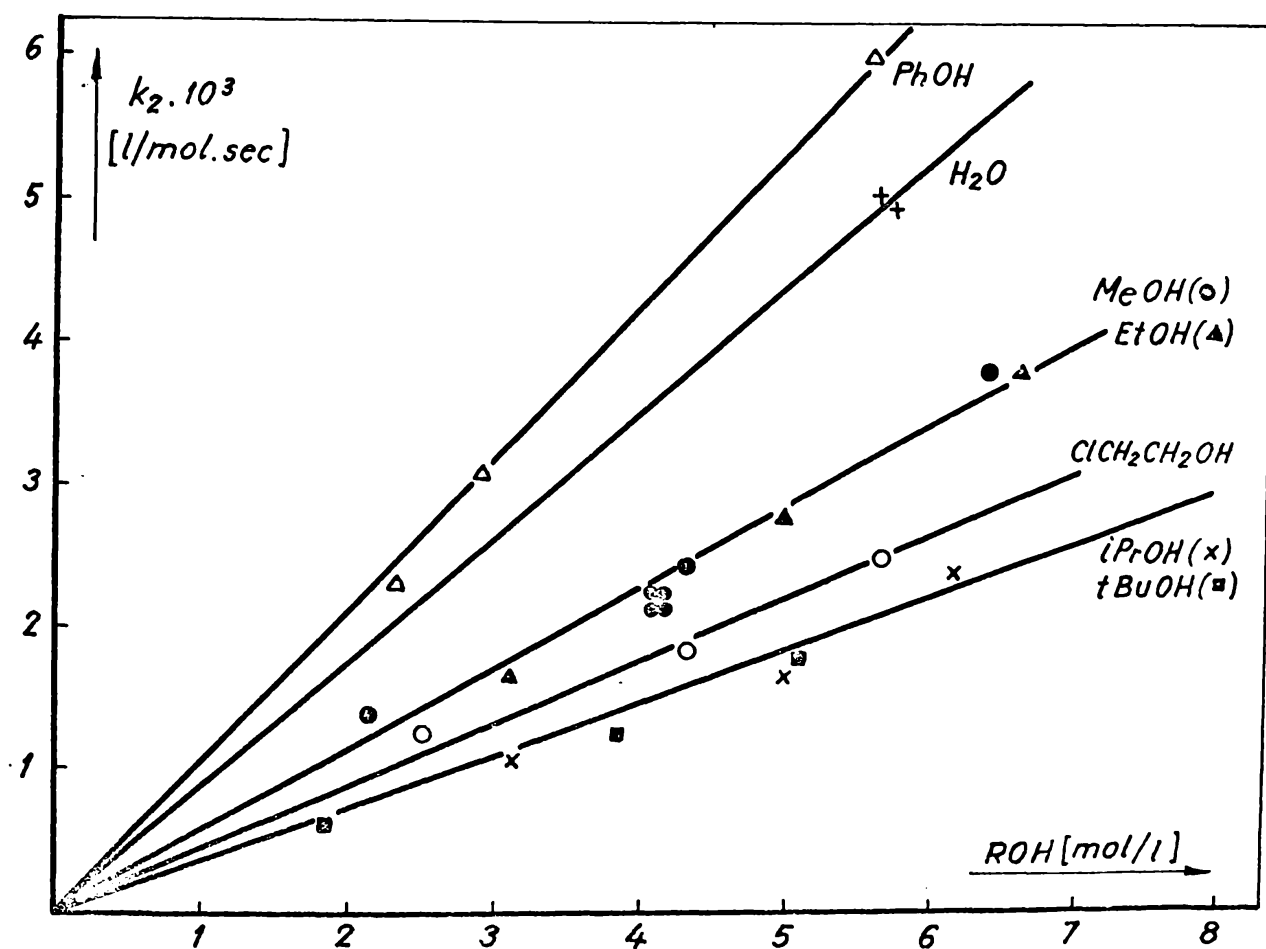


Figura 29. Dependența constantelor de viteză de ordinul doi ale reacției bromianului cu N-metilanilina funcție de concentrațiile compuşilor hidroxici la 10°C

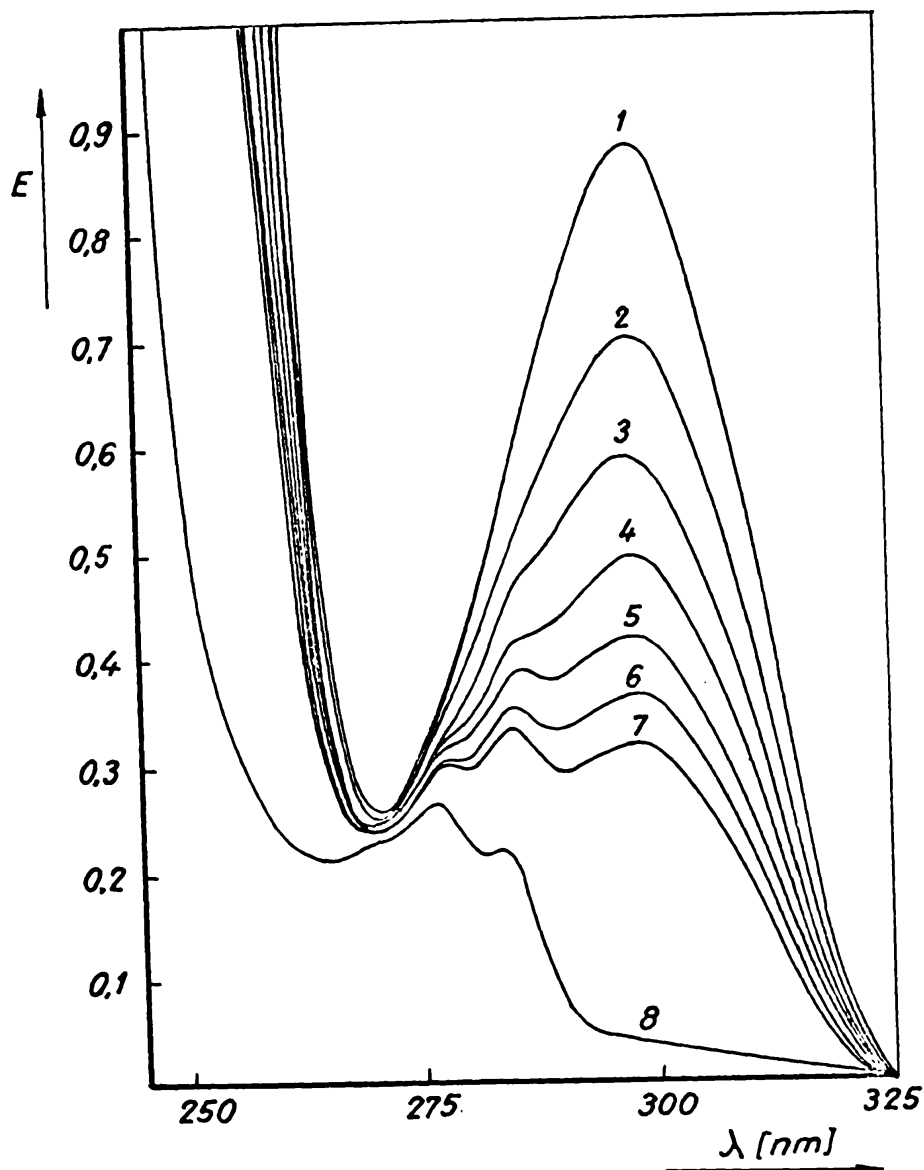


Figura 30. Urzirea reactiei bromocianului cu N-metilanilina in dioxan apos (9/1 v/v) la $25 \pm 1^\circ\text{C}$ prin spectrofotometrarea probelor prelevate la 0, 10, 20, 36, 58, 83, 136 minute (curbele 1 - 7) si la sfiritul reactiei (curba 8)

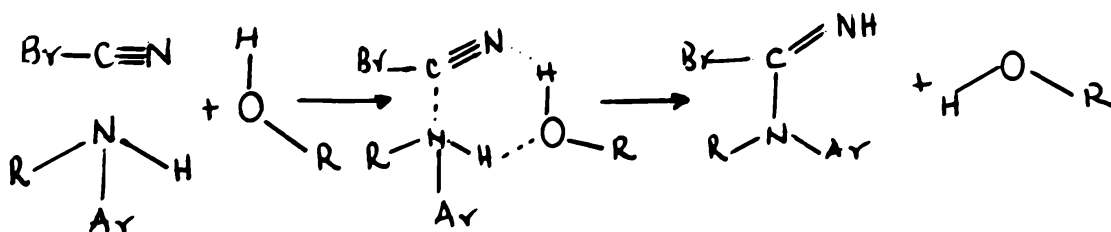
După cum reiese din tabelul 44, constantele de viteză de ordinul trei nu depind decît în mică măsură de efectele electro-nice și sterice ale radicalilor organici ai compuşilor hidroxicili.

Dat fiind faptul că vitezele de reacție descresc în seria : $\text{HOH} > \text{MeOH} \sim \text{EtOH} > \text{iPrOH} \sim \text{tBuOH}$, rezultă că efectele sterice ale acestor substituenți sînt mai importante decît efectele lor electronice.

Cresțerea acidității compusului hidroxicilic duce la creșterea vitezei de reacție, după cum se vede din seria : $\text{MeOH} < \text{HOH} < \text{PhOH}$. Se pare însă că o corelare de tip Bronsted a constantelor de viteză cu constantele de aciditate ale compuşilor hidroxicili nu este posibilă.

Avînd în vedere că polaritatea foarte diferită a amestecurilor acetonă-apă, acetonă-alcool și acetonă-fenol nu influențează decît în mică măsură viteza de reacție, iar la modificarea, în limite destul de largi, a compoziției acestor amestecuri se menține liniaritatea dependenței constantei de viteză de concentrația compusului hidroxicilic, rezultă că reacția nu este practic sensibilă la influența solventilor.

Toate considerațiile de mai sus susțin un mecanism care are ca etapă lentă reacția bromcianului cu N-metilanelina printr-o stare de tranziție ciclică de gaze cente, implicînd cîte o moleculă de bromcian, alchil-arilamină și compus hidroxicilic, respectiv o moleculă de bromcian și două molecule de arilamină. Mecanismul de reacție poate fi, a adar, formulat :



Importanța nucleofilicității alchil-arilaminelor implică atacul acestora la bromcian în etapa lentă a reacției. Efectele electronice puțin importante ale radicalilor organici din compușii hidroxilici exclud posibilitatea unei simple catalize acide. Într-o stare de tranziție ciclică atât aciditatea protonului, cât și nucleofilicitatea oxigenului trebuie să joace un rol important astfel încât efectele electronice ale radicalilor organici să fie compensate.

Entropia de activare negativă mare cât și entalpia de activare mică sunt justificate printr-o ordine avansată în starea de tranziție și prin ruperea și formarea simultană a legăturilor chimice.

Starea de tranziție ciclică de șase centre explică efectul steric neașteptat de mic al radicalilor organici în amine și compușii hidroxilici. Rigiditatea relativă a ciclului de șase suprimă în mod sensibil interferențele sterice.

Absența efectelor de solvent este bine cunoscută pentru reacțiile cu stări de tranziție ciclice.

3.2.2.- Reacția bromcianului cu aniline substituite /267/

Pentru a confirma cercetările prezentate anterior privind reacția bromcianului cu N-metilanilinele în prezența compușilor hidroxilici am urmărit în continuare reacția similară cu anilinele în prezența apei.

Cinetica reacției a fost urmărită prin măsurători directe conductometrice asupra sistemului de reacție în prezența unui exces important de aniline. Cercetări preliminare au arătat că în acetonă anhidră reacția bromcianului cu anilina este relativ lentă, viteza de reacție crescând considerabil în prezența apei.

Inercarea de a calcula constanta de viteză de reacție reprezentind grafic, după metoda aplicată, în cazul reacțiilor pseudomonomoleculare, $\log (\Lambda_{\infty} - \Lambda_0) / (\Lambda_{\infty} - \Lambda_t)$ în funcție de timp, unde Λ_0 , Λ_t și Λ_{∞} reprezintă conductibilitățile soluțiilor la începutul reacției, la momentul t și după terminarea reacției, nu au dus la reprezentări liniare. Acesta a sugerat că reacția este mai complexă și este constituită din două reacții consecutive: una relativ rapidă și una lentă, ambele însoțite de o creștere importantă a conductibilității sistemului.

Intrucit în aceste cazuri metoda simplă de calcul, mai sus amintită, nu este cu siguranță adecvată, s-a aplicat metoda Guggenheim care nu necesită cunoașterea conductibilității limită /161, 144/. Au putut fi obținute astfel două constante pseudomonomoleculare de viteză, distincte, una k_1' pentru procesul inițial și una k_2'' pentru procesul următor, cuprinse pentru diverse cazuri în tabelul 45.

Figura 31 reprezintă variația constantei de viteză pseudomonomoleculare a ambelor procese în funcție de concentrația anilinei.

După cum se vede, există o dependență liniară ce trece prin origine și astfel certifică ordinul 2 față de anilină al ambelor reacții.

Pe această bază au fost calculate constantele de viteză de ordinul doi (tabelul 45).

Reprezentind aceste din urmă în funcție de concentrația apei (figura 32) se obține, de asemenea, drepte în mod cu totul analog cu cazul reacției bronciannului cu alchil-anilinele substituie /155/.

No.	X _C , H ₄ , NH ₂	t	Concentration			Etapas I			Etapas II			
			H ₂ O	k ₁ · 10 ³	k ₂ · 10 ³	k ₃ · 10 ³	k ₄ · 10 ³ ΔS ⁰	k ₁ · 10 ³	k ₂ · 10 ³	k ₃ · 10 ³	k ₄ · 10 ³ ΔS ⁰	
σ ^r	x mol/l	OC	BRCN	H ₂ O	k ₁ · 10 ³	k ₂ · 10 ³	k ₃ · 10 ³	k ₄ · 10 ³ ΔS ⁰	k ₁ · 10 ³	k ₂ · 10 ³	k ₃ · 10 ³	k ₄ · 10 ³ ΔS ⁰
1	H	30	0,0191	5,55	1,43	8,94	1,61	0,106	0,663	0,119		
			0,0199	5,57	3,36	10,50	1,89	0,242	0,756	0,136		
	0,00 ^{a)})		0,0194	5,47	6,65	12,59	2,30	0,393	0,744	0,136		
			0,0184	5,45	9,00	11,25	2,06	0,596	0,745	0,137		
	4,60 ^{b)})		0,0179	5,47	13,00	12,15	2,23	0,575	0,557	0,098	0,110	
			0,0183	10,30	17,95	17,95	1,74	0,090	1,090	0,106		
			0,0170	15,10	23,00	23,00	1,52	1,370	1,370	0,091		
			0,0179	20,77	34,40	34,06	1,64	1,750	1,733	0,083		
			0,0160	24,20	37,20	36,88	1,52	2,04	2,022	0,084		
			0,0184	16,20	4,75	4,90	0,302	0,154	0,159	0,008		
			0,0100	5,40	3,16	3,26	0,603	0,153	0,158	0,029	0,0249	
			0,0189	16,20	6,25	6,44	0,397	0,323	0,333	0,020	0,0249	
			0,0189	16,20	63,0	64,88	4,00	3,27	3,37	0,208		
2	PCH ₃ O	0	0,0183	15,9	29,2	30,67	1,93	0,710	0,746	0,0469		
	-0,26 ^{a)})	10	0,0181	5,3	24,0	32,70	6,17	-45,26,3	0,642	0,875	0,165	-37,4 10,8
	5,34 ^{b)})	30	0,0182	16,0	104,0	108,33	6,77	5,95	6,20	0,388		
3	PCH ₃	10	0,0185	5,4	0,95	10,12	1,97	-44,37,3	0,346	0,352	0,0652	-40,12 10,2
	-0,170 ^{a)})	30	0,0180	15,7	67,0	70,90	4,52	3,33	3,52	0,224		
	5,08 ^{b)})											
4	DBr	10	0,0180	5,24	0,55	0,583	0,111	0,050	0,053	0,0101		
	0,232 ^{a)})	30	0,0186	16,20	5,45	5,61	0,346	-42,69,1	0,354	0,364	0,0225	-40,8 10,3
	3,96 ^{b)})	45	0,0177	5,05	3,34	3,67	0,727	0,413	0,454	0,0899		

1
1
1

	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
5 HCl	0,960	10	0,0200	5,30	0,166	0,173	0,0326	0,0494	0,0515	0,0097				
0,373 ^{a)}														
3,52														
6 HNO ₃	0,927	10	0,0175	5,45				0,0175	0,0182	0,0027				
0,964	30	0,0180	16,00	0,278	0,288	0,180	-68,9	1,5	0,0106	0,0107	0,00065	-71,3	3,5	
0,502 ^{a)}														
2,20	45	0,0183	17,50	3,315	3,34	0,202			0,0187	0,0189	0,0034			
2,20														
7 HNO ₂	0,953	30	0,0193	5,29	0,0274	0,0280	0,0344-31,3	14,6	0,0630	0,0161	0,0123			
0,710 ^{a)}														
2,50	30	0,0188	15,90	0,455	0,470	0,0301								
9 HNO ₂	0,972	10	0,0188	5,40	0,0133	0,01370	0,0253	-	-	-	-	-	-	-
0,779 ^{a)}														
0,99														
9 OH	0,982	30	0,0187	16,50							0,00212			
4,45 ^{b)}														
10 CH ₃	0,979	30	0,0170	16,20					2,0300	-	0,0331			
4,45 ^{b)}														
11 Br	0,990	30	0,0185	16,00					0,0750		0,00392			
2,53 ^{b)}														
12 NO ₂	0,967	30	0,0184	15,90					0,0627	-	0,00103	-	-	-
0,29 ^{d)}														

a) Concentrațiile au fost exprimate în [mol/l], constantele pseudomonomoleculare (k_1) [1/sec], constantele de ordin doi (k_2) [1/mol sec], iar cele de ordin trei (k_3) [1²/mol² sec]; ΔH^\ddagger se exprimă în cal/mol grad iar ΔH^\ddagger în kcal/mol.

Datele luate din: a) /137/; b) /162/; c) /163/ d) /164/.

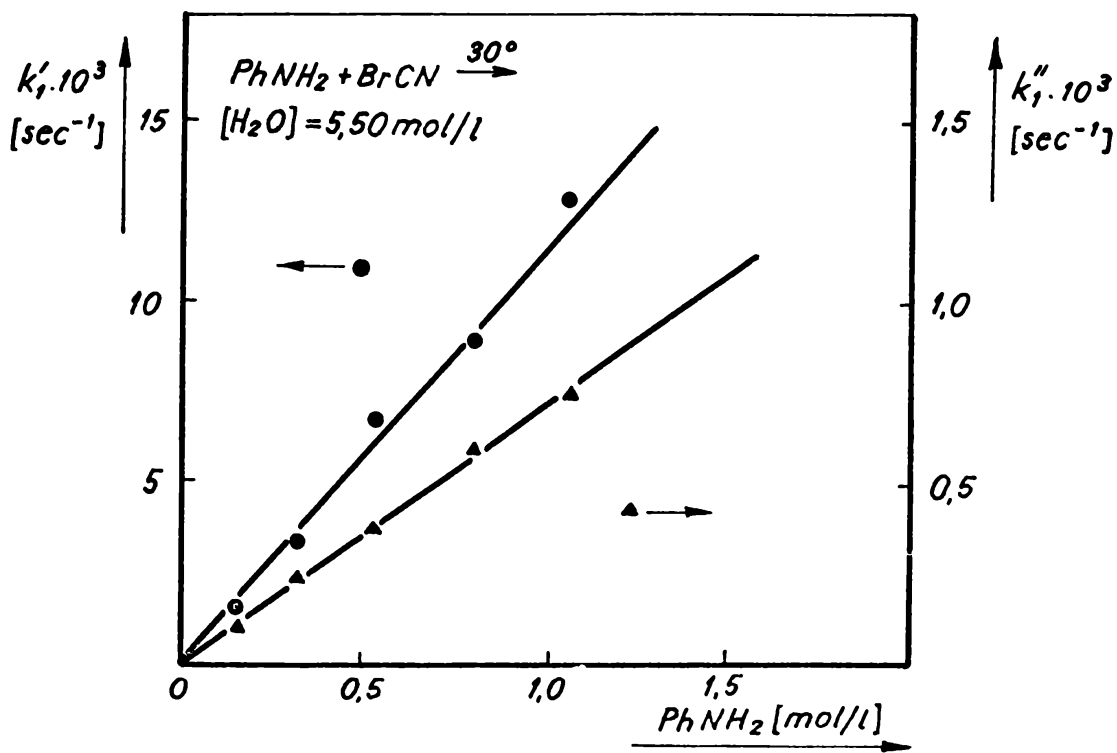


Figura 31. Dependenta constantelor de viteză pseudomonomoleculare ale celor două etape ale reacției anilinei cu bromcianul de concentrația anilinei, în acetoni apoză, ([H₂O]=5,5 mol/l) la 30°C.

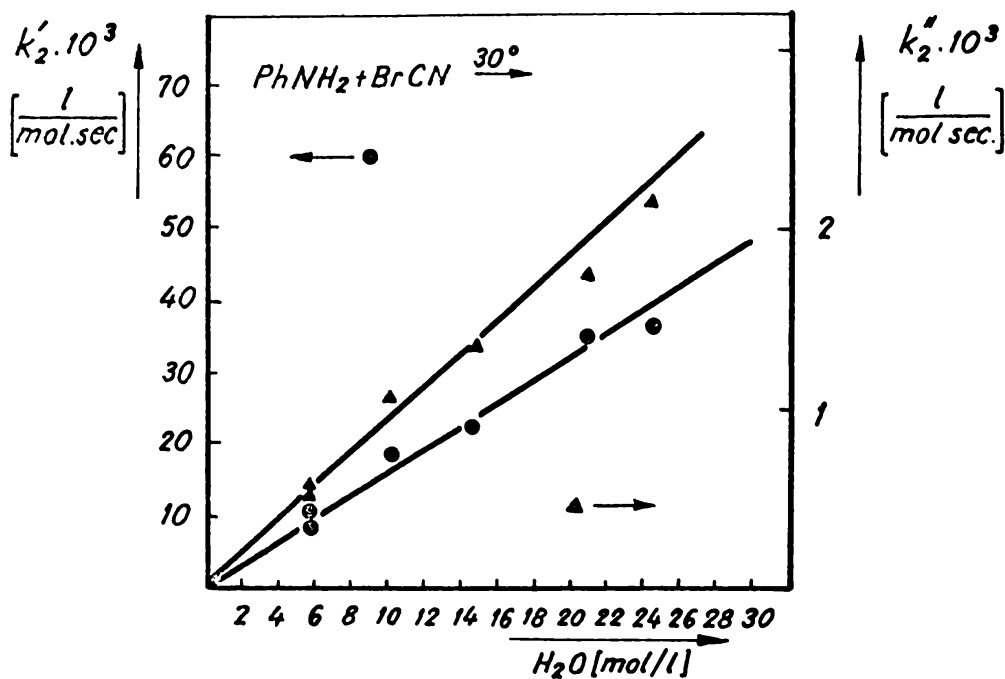


Figura 32. Dependenta constantelor de viteză bimoleculare ale celor două etape ale procesului de adiție a anilinei la bromcian de concentrația apei, în acetoni apoză, la 30°C.

Aceasta sugerează că reacțiile sînt de ordinul întâi și față de apă și practic insensibile la variația polarității solven-
tului prin modificarea concentrației apei. Intrucît atît anilina
cît și apa pot reacționa atît în etapa I, cît și în etapa II, a
devenit esențială identificarea produselor de reacție în condiții-
le în care au fost efectuate cercetările cinetice. În acest scop,
pe de o parte s-au izolat produsele de reacție și au fost identi-
ficate prin spectroscopie în infraroșu, iar pe de alta, s-a urmă-
rit evoluția reacției prin spectroscopia de ultraviolet.

În vederea izolării produșilor de reacție s-a efectuat o
reacție între bromcian (0,43 mol/l) și anilină (0,76 mol/l) în
dioxan apos (9/1 în volume) la 4° timp de 48 de ore, urmărind din
timp în timp evoluția procesului prin prelevare de probe și spec-
trofotometrarea lor în i.r.

La început a putut fi observată apariția unei benzi la
2220 cm^{-1} datorată unei vibrații de valență $\text{C}\equiv\text{N}$. Această bandă
s-a intensificat în timp și apoi a început să scadă. După 48 ore
intensitatea ei s-a redus considerabil așa că s-a procedat la eva-
porarea în vid a solventului - dioxan și apă - iar produsul cris-
talin a fost filtrat de uleiul însoțitor. Produsul cristalin s-a
dovedit a fi bromhidrat de anilină, avînd spectrul de infraroșu
identic cu al unei probe autentice de bromhidrat de anilină, pre-
parat din anilină și acid bromhidric puri.

Uleiul filtrat a fost dizolvat în CCl_4 și tratat cu NaOH
solid pentru îndepărtarea urmelor de apă și acid bromhidric. După
evaporare în vid a CCl_4 s-a înregistrat spectrul infraroșu al ule-
iului rămas cu un spectrograf Specord 71 (tabelul 46).

Datele din tabelul 46 demonstrează în mod clar prezenta
alături de fenilcianamidă a difenil-guanidinei prin compararea cu

INSTITUTUL POLITEHNIC
TIMIȘOARA
BIBLIOTECA CENTRALĂ

Tabel 46. Compararea spectrelor de infraroșu integrale ale amestecului de reacție cu cel al fenilcianamidei, difenilguanidinei și anilinei

Spectrul probei din sinteză	Fenilcianamidă	Difenilguanidină	Anilină
3420			3420 ν NH ₂ asim
3380		3380 ν NH	3380 ν NH ₂ sim
3300		3300 ν NH	
3200	3200 ν NH		3200 ν NH
3100	3100 ν NH		
2990	2990 ν CH aromatic	2990 ν CH aromatic	2990 ν CH aromatic
2920	2920 "		
2870	2870 "	2870 "	
2800		2800 "	2800 "
2200	2220 ν C \equiv N		
1660		1660 ν C \equiv N	
1620		1620 schelet aromatic	1620 schelet aromatic și NH ₂ de deformare
1600			1600 "
1590	1590 "	1590 "	
1550		1550 δ NH	
1500	1500 schelet aromatic	1500 schelet aromatic	1500 schelet aromatic
1450	1450 "	1450 "	
1350		1350 ν CN	
1310	1300 ν CN		
1300	1280 ν CN		1280 ν CN
1250	1250 ν CN	1250 CH de deformare in plan	
1170	1170 CH deformare in plan		1170 CH deformare in plan
1160	1160 "		1160 "
1110		1110 "	
1070	1070 "	1070 "	
1050			1050 "
1030	1030 "	1030 "	1030 "
1000			1000 "
890	890 "	890 "	
880			880 "
830	830 "		
760	760 CH deformare in afara planului	760 CH deformare in afara planului	760 CH deformare in afara planului
690	690 schelet aromatic in afara planului	690 schelet aromatic in afara planului	690 schelet aromatic in afara planului

spectrele unor probe autentice de fenilcianamidă, preparată prin desulfurarea N-feniltioureei, respectiv de difenilguanidină, preparată prin reacția fenilcianamidei cu anilină.

De asemenea, pentru identificarea produselor de reacție s-a efectuat studiul spectroscopic în ultraviolet al unei reacții (dioxan/apă = 90/10 V/V) la $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ($[\text{BrCN}] = 0,075 \text{ mol/l}$, $[\text{PhNH}_2] = 0,148 \text{ mol/l}$). Din amestecul de reacție au fost prelevate probe din timp în timp care au fost diluate cu dioxan și spectrofotometrate cu un spectrograf SP-8000 (figura 33).

În figura 33 este prezentată modificarea spectrelor de ultraviolet în prima etapă a reacției bromcianului ($0,075 \text{ mol/l}$) cu anilina ($0,148 \text{ mol/l}$) în dioxan-apă (9/1 în volume) la $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

Din figura 33 reiese că intensitatea benzii de la 292 nm datorată anilinei scade treptat, apărând în schimb o bandă cu structura de vibrație cu maxime la 277 și 284 nm, caracteristice fenilcianamidei (probă autentică curba 12, concentrația cianamidei fiind egală cu cea inițială a bromcianului). După 7 ore de reacție amestecul a fost îmbogățit cu o concentrație de anilină egală cu cea inițială, deci încă $0,148 \text{ mol/l}$ și s-a continuat spectrofotometrea din timp în timp (figura 34).

Figura 34 reprezintă modificarea spectrelor în etapa a doua a reacției bromcianului ($0,075 \text{ mol/l}$) cu anilina ($0,296 \text{ mol/l}$) în dioxan-apă (9/1 în volume) la $25 \pm 1^\circ\text{C}$. După cum se vede, spectrul continuă să se modifice lent până ajunge la o formă finală care poate fi considerată ca o suprapunere a spectrului U.V. al anilinei în exces cu cel al bromhidratului de difenilguanidiniu (curba 5 din figura 34).

Putem, așadar, conchide că și în cazul experimentelor cinetice, ca de altfel și din datele preparative pe care le-am citat

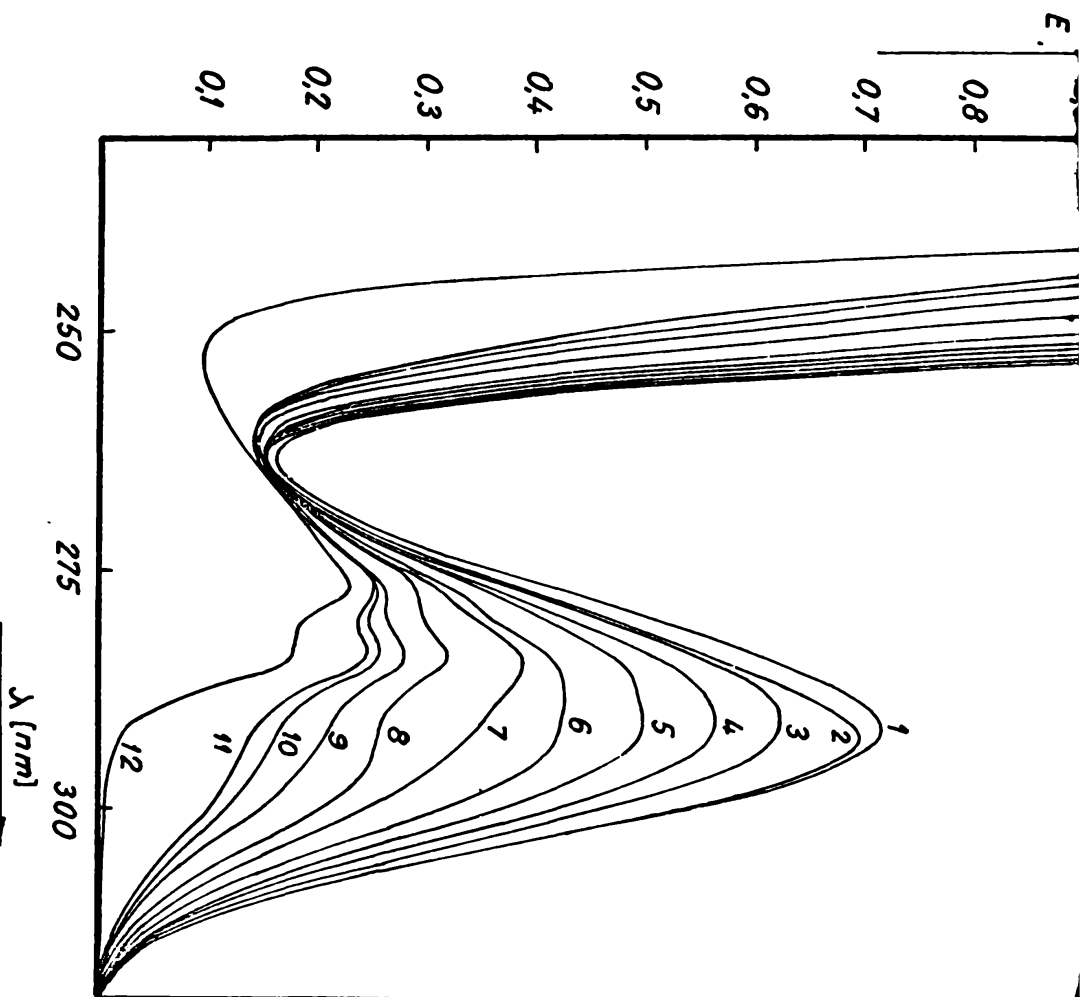


Figura 33. Formarea produsilor de reactie la reactia dintre bromocian și anilină în dizolvant apos (90/10 V/V) la $25 \pm 1^\circ\text{C}$, prin spectroscopie U.V. (Anilina înainte de reacție (1), probe prelevate după începerea reacției la $1^\circ 30''$ (2), $8^\circ 45''$ (3), $21^\circ 30''$ (4), $45^\circ 30''$ (5), $69^\circ 10''$ (6), $107^\circ 30''$ (7), $172^\circ 10''$ (8), 240° (9), $340^\circ 30''$ (10), 410° (11) și β -fenilcianamida aut ntică de concentrație $0,075 \text{ mol/l}$ (12)).

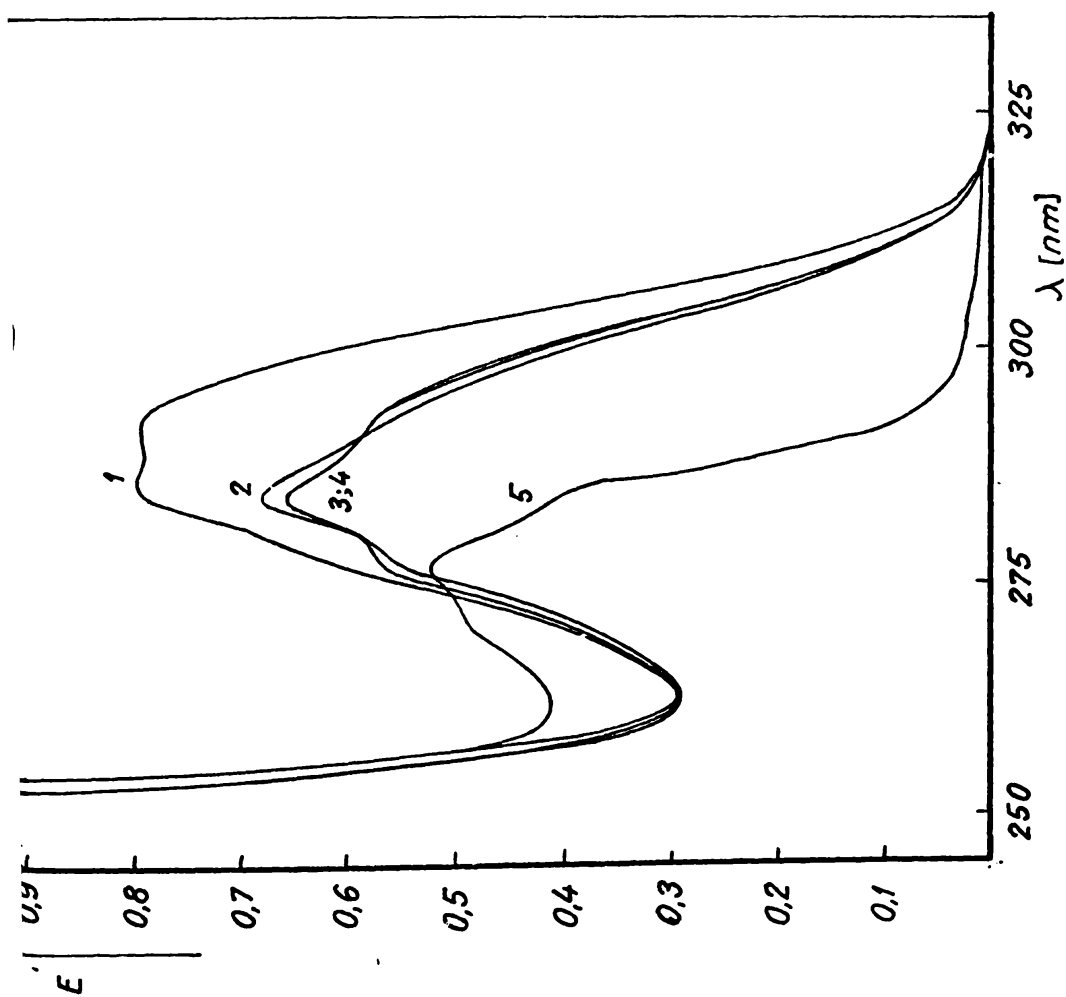
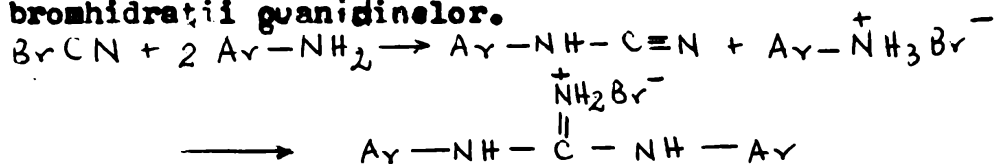


Figura 34. Urmărirea formării produselor de reacție la reacția dintre bromocian (0,075 mol/l) și anilină (0,296 mol/l) în etapa doua în dioxan/apă (9:1 v:v) la 25°C. Curba 1 - spectrul după terminarea primei etape, 2 - după 24 ore, 3 - după 48 ore, 4 - după 62 ore iar 5 - spectrul unei soluții de bromhidrat de difenilguanidină de concentrație 0,075 mol/l.

deja /79, 81/, primele produse de reacție sînt arilcianamidele care apoi, prin adiția bromhidraților anilinelor respective formează bromhidrații guanidinelor.



Este remarcabil că în cazul reacției arilalchilaminelor cu bromcianul, arilalchilcianamidele formate sînt perfect stabile în condițiile de reacție, deci în prezența unui exces de amine. Avînd în vedere configurația liniară a legăturii $\text{N-C}\equiv\text{N}$ în cianamide și configurația foarte apropiată de planaritate a grupării NR_2 a cianamidelor disubstituite, după cum a reieșit din spectrele de raze X /15/, de microunde /16/, respectiv din calcule de orbitali moleculari /10/, este exclusă o interferență sterică importantă a radicalilor alchilici de la azot față de atomul nucleofil la atomul de carbon nitrilic. Calculele de orbitali moleculari prin metoda "extended Hückel", citate mai sus /10/, ca și calculele prin metoda Pariser-Parr-Pople /11b/, au arătat pe de altă parte că nici efectele electronice ale radicalilor grefați la azot nu modifică esențialmente densitatea de electroni la carbonul nitrilic.

Sîntem, așadar, obligați să admitem că protonul de la atomul de azot trebuie să joace un rol esențial în reactivitatea mult mai ridicată a N-arilcianamidelor față de cea a aril-alchilcianamidelor.

În acest sens, considerăm utile observațiile făcute prin examinarea spectrelor de R.M.N. 14 pentru cianamida ca atare și derivații săi dimetilați și difenilici /166/. Cianamida în dimetilsulfoxid, dimetilcianamida ca atare iar difenilcianamida în acetonă

N-alchilanilinelor cu bromcianul. Astfel, ambele au un caracter trimolecular, fiind vorba de reacțiile bromcianului cu aminele aromatice în prezența compușilor hidroxilici.

În valoare absolută constantele de ordinul trei ale reacției bromcianului cu N-metilanilina ($k_3 = 2,59 \cdot 10^{-3}$ (30°C) și $0,92 \cdot 10^{-3}$ (10°C) /153/) sînt cu puțin mai mari decît cele cu anilina ($k_3 = 1,17 \cdot 10^{-3}$ (30°C) și $0,50 \cdot 10^{-3}$ (10°C)/ ceea ce poate fi ușor înțeles, avînd în vedere basicitatea puțin mai ridicată a N-metilanilinei ($pK_a = 4,85$ /153/ față de anilină ($pK_a = 4,60$).

Entropiile de activare foarte scăzute ($-31 \dots -7$ cal/mol grad) ca și entalpiile de activare reduse (1-10 kcal/mol (tabelul 45), sînt în perfect acord cu o stare de tranziție cu o ordine avansată, cu cea de șase centre, propusă în nota anterioară /153/.

Corelații Hammett bune cușau fost obținute atît pentru 10° , cit și pentru 30°C (figure 35) :

$$\log k_3' = -3,14 - 3,07\sigma \quad (10^\circ\text{C}); \quad \log k_3'' = -3,78 - 2,30\sigma \quad (30^\circ\text{C})$$

similar cu cea raportată pentru N-metilaniline /153/ :

$$\log k_3 = -3,05 - 4,22\sigma \quad (10^\circ\text{C})$$

Valoare mare ρ o considerăm ca și anterior /153/ ca fiind datorată atacului nucleofil al aminei în etapa lentă.

Figura 36 reprezintă corelarea de tip Bronsted între logaritmul constantelor de viteză de reacție și pK_a ale anilinelor substituite la 10° și 30°C care poate fi exprimată prin relațiile:
 $\log k_3' = 1,06 pK_a - 8,20$ (10°C) ; $\log k_3'' = 0,81 pK_a - 7,50$ (30°C)
 analogă cu cea corespunzătoare reacției N-metilanilinelor /153/ :

$$\log k_3' = 1,06 pK_a - 8,23 \quad (10^\circ\text{C})$$

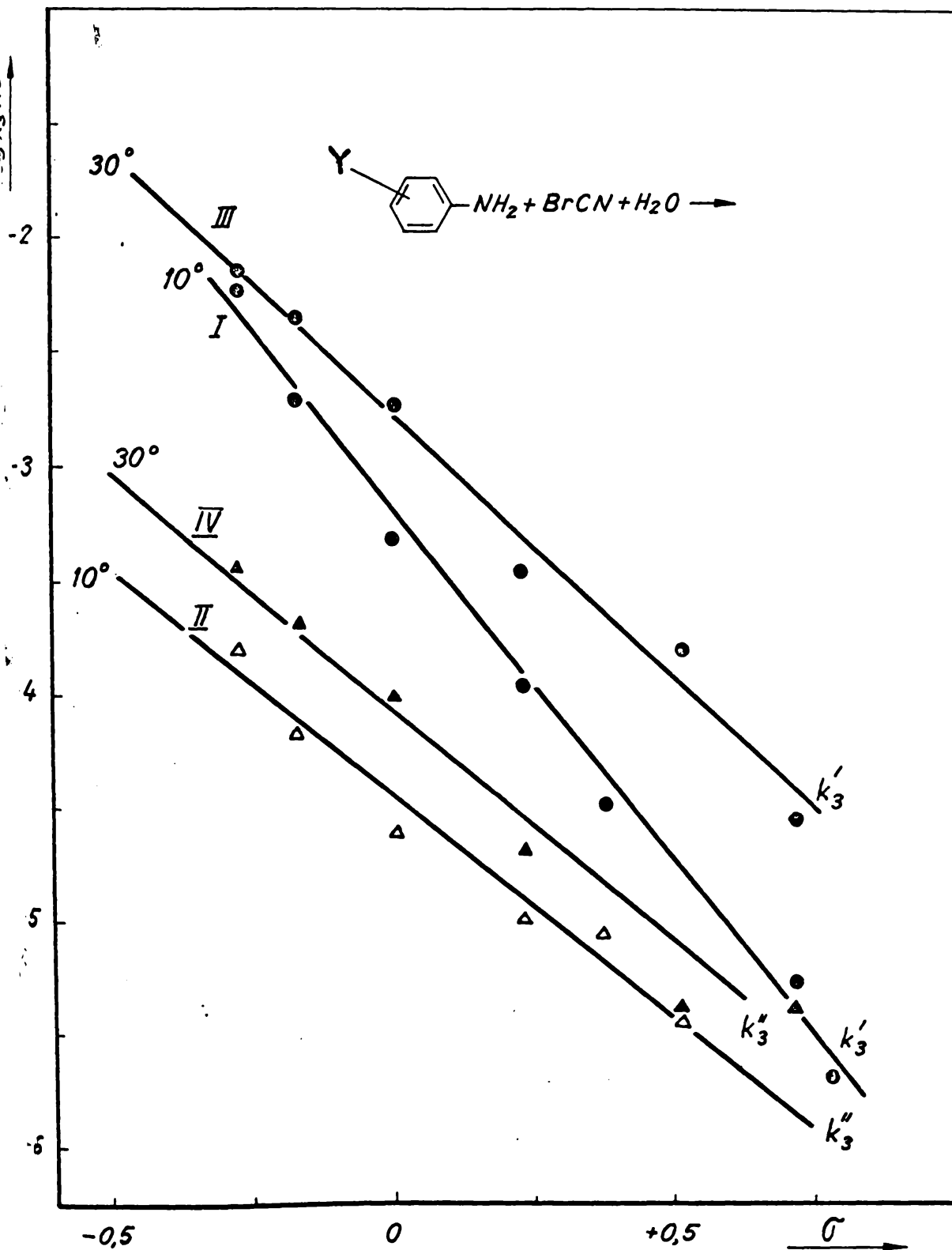


Figura 37. Reprezentarea de tip Hammett pentru reacția bromocianului cu anilinele suscitate în prima și a doua etapă, în acetoni apoasă, la 10° (dreptele I, II); la 30° (dreptele III, IV).

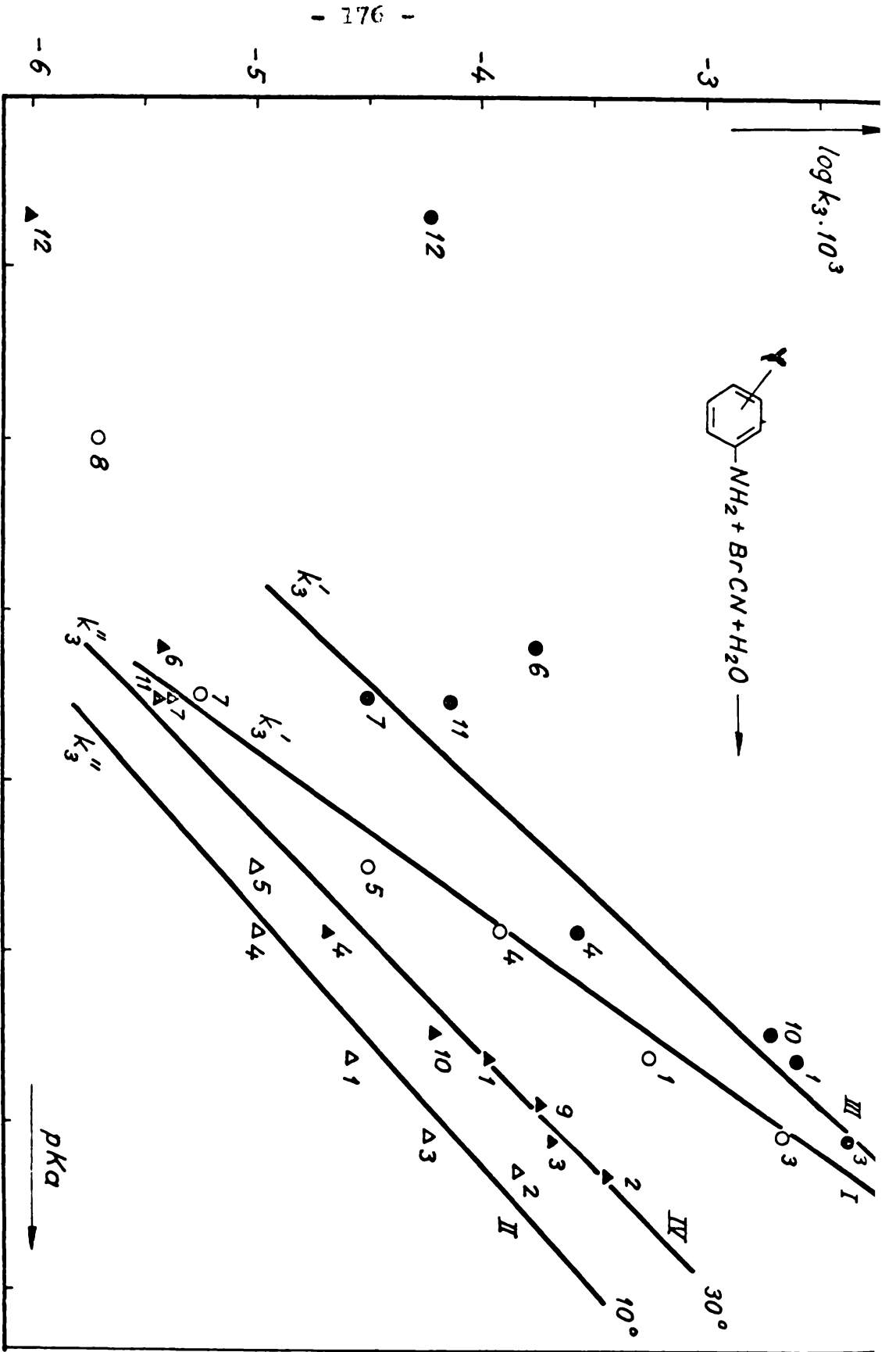
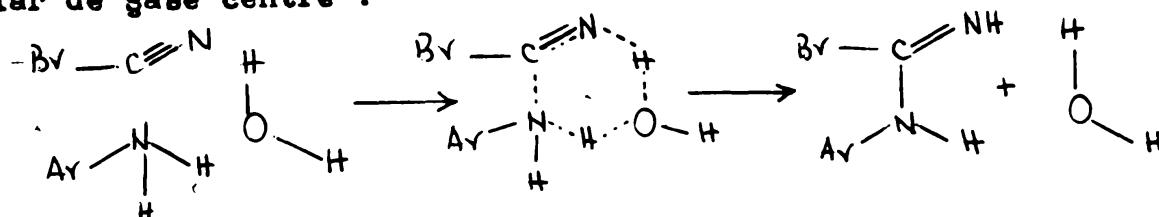


Fig. 76. Dependence of the rate constant k_3 on the pKa of the substituted anilines in the reaction of the aniline with BrCN at 10° and 30° (see Table III, IV).

Deosebit de remarcabil în aceste corelări este faptul că anilinele orto-substituite prin metil sau brom se situează pe aceeași dreaptă cu celelalte aniline substituite. Aceasta implică efecte sterice în starea de tranziție de același ordin de mărime cu cele asupra protonării, deci foarte mici.

Nu se încadrează în corelare în schimb substituenții cu grupări puternic atrăgătoare de electroni prin efect mesomer NO_2 , CH_3CO , situate în para sau orto (muși în meta !). În toate aceste cazuri, viteza de reacție este considerabil mai mare decât cea așteptată prin bazicitatea combinațiilor în cauză. Sintem astfel constrinși să acceptăm că și aciditatea aminelor respective joacă un rol important în proces, ceea ce compensează în parte scăderea importantă a bazicității prin conjugarea nemijlocită. Notăm în aceeași ordine de idei că în cazul corelărilor Hammett, mai sus prezentate, nu s-au obținut rezultate satisfăcătoare decât cu valorile σ^0 și nu cu cele σ^- cum se întâmplă adesea pentru reacțiile nucleofile ale anilinelor substituite.

Toate cele de mai sus sprijină în mod concludent ideea unui mecanism de reacție care admite ca etapă lentă atacul nucleofil al aminei la bromcianul asociat cu molecula de apă printr-un intermediar de șase centre :



În prezența unui exces de amină, reacția următoare de eliminare a HBr este rapidă și duce la formarea N-arilcianamidei.

Considerând în continuare reacția anilinelor cu aril-carbodiimidele constatăm o surprinzătoare asemănare din toate punctele de vedere cu reacția anterior cercetată.

Reacția păstrează caracterul trimolecular-monomolecular față de carbodiimidă, anilină și apă.

Firește, dacă admitem că arilcarbodiimidele apar în urma unui echilibru rapid de tautomerizare a arilcianamidelor, atunci constantele de viteză măsurate vor fi produsul dintre constantele reale ale procesului de adiție și constantele de echilibru ale echilibrului tautomer : $k_3'' = K \cdot k_{3P}''$

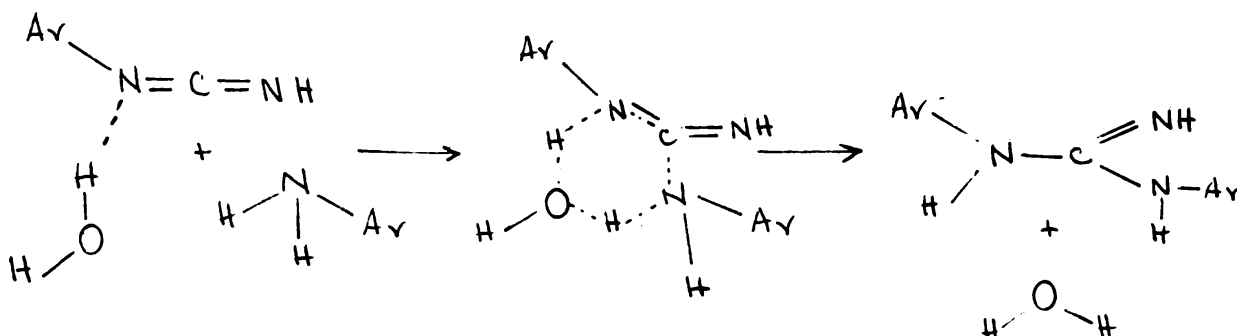
Valorile lor relativ mici față de cele ale reacției bromcianului se explică fără îndoială prin valorile foarte mici ale constantelor de echilibru K.

Corelările Hammett (figura 35) au valori ceva mai mici pentru ρ decît cele din cazul reacțiilor bromcianului, fiind : $\log k_3'' = -4,42 - 2,14 \sigma$ (10°C); $\log k_3'' = -4,05 - 2,04 \sigma$ (30°C)

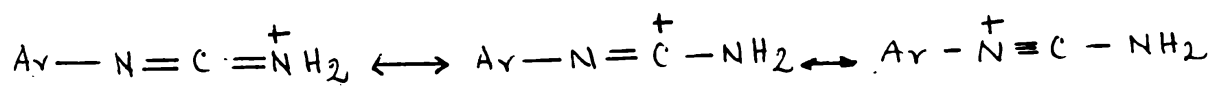
ceea ce se explică în mod clar printr-un efect opus al aceluiași substituenți din molecula aminei și din molecula carbodiimidei.

Corelarea de tip Bronsted (figura 36) duc la relațiile: $\log k_3'' = 0,82 \text{ pKa} - 8,40$ (10°C); $\log k_3'' = 0,74 \text{ pKa} - 7,55$ (30°C)

După cum se vede din figura 36, apar aceleași aspecte particulare - situarea pe aceeași dreaptă a punctelor corespunzătoare produșilor orto substituiți prin hidroxil, metil sau brom, respectiv necorelarea celor corespunzători substituenților puternic atrăgători de electroni prin efect mesomer în para sau orto. Sintem astfel induși să admitem același tip de mecanism, deci un mecanism care presupune drept etapă lentă atacul nucleofil al anilinelor substituite la asociatul apei cu carbodiimida printr-un intermediar de gaze centru δ



Este de remarcat că reacția poate fi catalizată acid de bromhidratul anilinelor respective care este practic în întregime format din bromcian în momentul în care debutează reacția de mai sus. În acest din urmă caz, specia activă ar fi carbodiimida protonată :



iar constantele de viteză ar fi produsul constantei reale cu constanta de echilibru a tautomeriei și cea a protonării carbodiimidei :

$$k_3'' = K \cdot K_a \cdot k_{3r}''$$

3.3.- Descrierea părții experimentale

3.3.1.- Materiale

Cianatii de aril folosiți de noi au fost sintetizați prin metodele cunoscute : reacția bromcianului cu fenolii în prezența trialchilaminelor /64/ sau descompunerea termică a triazasolilor /28/.

Puritatea cianatilor a fost verificată prin cromatografie de gaze sau spectroscopie i.r., îndeosebi pentru verificarea absenței fenolului. Înainte de folosire au fost proaspăt distilați.

Fenolii folosiți au fost reactivi p.a., purificați fie prin distilare în vid, fie prin recristalizare.

Aminele folosite au fost obținute după cum urmează :

N-metilanilina, N-etilanilina, 2-metil-N-etilanilina, 3-metil-N-etilanilina și 4-metil-N-etilanilina, produse comerciale au fost purificate prin distilare în vid.

N-metilanilinele substituie (4-metoxi-, 4-metil-, 3-metil-, 4-clor-, 3-clor-, 2,6-dimetil-, 2,6-dietyl-N-metilanilina) au fost sintetizate prin metilarea anilinelor respective /136, 166/. Purificarea s-a făcut prin distilare în vid, iar verificarea purității prin cromatografie de gaze și R.M.N. /136/.

N,N-dimetilanilinele substituie (4-metoxi-, 4-metil-, 4-clor-, 3-clor-, N,N-dimetilanilina) au fost preparate după procedee cunoscute /136, 168, 169/, puritatea fiind verificată prin cromatografie de gaze /136/.

Anilinele N substituie (N-butil-, N-isopropil-, N-hidroxi-metilanilina) au fost preparate prin reacția sării de sodiu a N-tosilanilinei cu bromura de alchil corespunzătoare /170/.

Anilinele substituite (4-metil-, 4-clor-, 3-clor-anilina) au fost produse comerciale, purificate prin distilare in vid sau recristalizare, puritatea fiind verificată prin cromatografie de gaze și spectroscopie I.R.

Solvenții folosiți au fost preparate comerciale care au fost purificate și anhidrificate după cum urmează :

Diethylcetona și acetona s-au uscat peste K_2CO_3 și distilate peste P_4O_{10} /134/. Conținutul de apă a fost determinat prin spectroscopie I.R. /153/.

Cloroformul, tetraclorura de carbon, ciclohexanul și decalina s-au purificat și anhidrificat prin păstrare pe P_4O_{10} și distilare /141, 152/.

Dioxenul s-a refluxat peste Na și apoi s-a distilat /153/.

Benzenul s-a tratat cu H_2SO_4 conc., s-a spălat cu H_2O , s-a uscat peste Na_2SO_4 și distilat peste Na /141/.

Alcoolii au fost refluxați timp de 24 ore pe CaO și s-au distilat /153/.

Pentru măsurătorile de conductibilitate, metanolul a fost anhidrificat prin refluxare peste magneziu activat cu iod și distilat pe coloană /171/. Se verifică puritatea prin conductibilitatea specifică care trebuie să fie sub 10^{-8} mho cm^{-1} și prin spectrofotometrie U.V. /136/.

Bromcianul a fost sintetizat din NaCN și brom și purificat prin distilare /172/.

Metil-fenilcianamida a fost obținută din BrCN și N-dimetilanilină /B2a/.

Iodura de metil, produs comercial, s-a spălat cu o soluție de Na_2CO_3 și apă, s-a uscat peste $MgSO_4$ proaspăt calcinat. Produsul astfel tratat s-a distilat peste vată de argint și s-a păstrat

in recipiente de culoare închisă tot cu vată de argint /136/.

3.3.2.- Metodici de cercetare cinetică

3.3.2.1.- Reacția cianatilor de aril cu fenoli
și amine aromatice

3.3.2.1.1.- Prelevare de probe și titrare
potențiometrică /134, 136/

N-metilanilina (0,05-0,1 mol) și fenolul (0,06-0,12 mol) s-au solvit în ~ 80 ml dietilcetonă. Acest amestec s-a termostatat (Termostat tip U-10, VEB Prüfgeräte Werk, Dresden) într-un balon cu trei gâturi de 200 ml, la temperatura de lucru ($\pm 0,1^{\circ}\text{C}$). La timpul $t = 0$ s-a introdus (0,3-0,6 mol) azilcianat dizolvat într-o cantitate minimă de solvent (~ 10 ml). La intervale de timp au fost prelevate probe de 5 ml, care s-au introdus în 25 ml soluție H_2CO_4 0,4 N. Probele s-au fiert apoi pînă la evaporarea celei mai mari părți de solvent, pentru hidroliza cianatilor și îndepărtarea fenolilor. Prin titrare potențiometrică (Potențiograf cu înregistrare automată E 336¹, Metrohm A.G., Herisau, Elveția) cu NaOH 0,2 N, s-a determinat conținutul de N-metilanilină nereacționată.

Calcululele au fost efectuate conform indicațiilor din partea de discuție a rezultatelor experimentale, folosind un program în Fortran IV rulat pe un calculator IRIS 50. Un exemplu de calcul se găsește în lucrarea /134/.

3.3.2.1.2.- Prelevare de probe și spectrofotometrare
în U.V. /140/

S-a lucrat după cum urmează /140/ :

0,01 - 0,025 mol amină și 0,01 - 0,025 mol fenol s-au solvit

in 45 ml CCl_4 și s-au termostatat la $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$. La timpul $t = 0$ s-a introdus soluția de 0,01 - 0,025 mol arilcianat în ~ 5 ml CCl_4 . Din timp în timp s-au prelevat probe de 10 μl , din amestecul de reacție, care se diluează la 10 ml CCl_4 și se spectrofotometrează în U.V. (Spectrofotometru SP-8000, Unicam). S-au citit extincțiile la 4 pînă la 6 lungimi de undă diferite pe domeniul 290 nm - 300 nm, pentru a evita greșeli sistematice datorate unei eventuale absorbții parazite. Concentrația N-alchilanilinei se determină din acestea, utilizînd curbele de etalonare, construite în condiții similare.

Calculul constantelor de viteză k^A și k^P s-a făcut prin metoda descrisă anterior, utilizînd un program în Fortran IV și calculatorul IRIS 50 /134/.

3.3.2.2.- Reacția N-metilanilinelor cu iodura de metil

Reacția N-metilanilinelor cu iodura de metil a fost urmărită conductometric, folosind o punte RLC (tip 221 VEB Funkwerk Dreeda) la 50 Hz. Aminei dizolvate în metanol i s-a adăugat iodura de metil, cîntărită într-o capilară, care se sparge în momentul zero al reacției.

Constantele de viteză pseudomonomoleculare au fost calculate prin relația :

$$k = \frac{2,303}{t} \log \frac{c_0}{c_t}$$

și împărțită la concentrația aminei pentru a obține constantele bimoleculare. Acestea au fost normate față de reacția de metilare a metanolului pentru a obține constantele de nucleofilicitate n /136. 139/.

Spectrele de infraroșu pentru sistemul ternar (fenol, acceptor, solvent) s-au înregistrat prin compensarea benzilor proprii ale solventului și acceptorului /61, 63/, la 20-25°C cu un spectrograf Unicam SP-700 (Cambridge, Anglia). S-a lucrat în cuve Infracil cu o grosime de strat de 1 mm. Concentrațiile de lucru au fost următoarele : cianatii 0,2 mol/l, N-metilanelinele 0,4 mol/l, fenolii $\leq 4 \cdot 10^{-2}$ mol/l.

Reproductibilitatea numerelor de undă se situează în domeniul de 1-2 cm^{-1} , iar în cazul măsurătorilor privind complexe de anilină, în CHCl_3 , în domeniul de 3-4 cm^{-1} .

3.3.3.2.- Determinările coeficienților de activitate în solvenți (γ) /141/

Pentru măsurarea echilibrelor de repartiție s-au introdus 10^{-3} și 10^{-2} moli substanță într-o pîlnie de separare termostată și respectiv 25 ml dintr-o pereche de solvenți reciproc saturați. Acest amestec se agită timp de 1 oră la 25°C și apoi se determină concentrația c_1 în unul dintre solvenți.

Dată fiind miscibilitatea ciclohexanului cu benzenul, tetraclorura de carbon, cloroformul și dietilcetona s-au alcătuit cu ajutorul apei, decalinei sau glicerinei, sisteme auxiliare de solvenți pe care s-au făcut măsurătorile.

Valorile $\gamma_i^{\text{c-Hex S}}$ pentru benzen și clofoform s-au calculat conform relației :

$$\log \gamma_i^{\text{c-Hex S}} = \log \frac{c_i^{\text{apă}}}{c_i^{\text{S}}} - \log \frac{c_i^{\text{apă}}}{c_i^{\text{c-Hex}}}$$

iar pentru tetraclorură de carbon și dietilcetonă, conform relației :

$$\log \gamma_i^{c\text{-Hex} \text{ S}} = \log \frac{c_i^{\text{apă}}}{c_i^{\text{decal.}}} + \frac{c_i^{\text{decal.}}}{c_i^{\text{glic.}}} + \log \frac{c_i^{\text{glic.}}}{c_i^{\text{S}}} - \log \frac{c_i^{\text{apă}}}{c_i^{\text{c-Hex}}}$$

Abateri de la legea repartiției datorită asocierii nu au putut fi observate în domeniul concentrațiilor luate în studiu.

Coefficienții de repartiție prezintă o eroare medie de $\pm 0,05$ unități logaritmice, ceea ce reprezintă o eroare relativă de 4%.

Determinările concentrațiilor substanțelor solvite se face prin spectrofotometrie de U.V. pe baza benzilor sistemului aromatic în domeniul 28.000 și 41.000 cm^{-1} , cu excepția benzenuului și dietilcetonei când s-au folosit metode chimice [141].

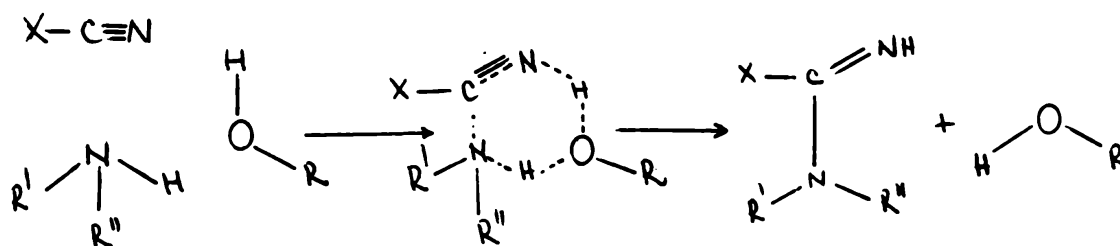
Concluzii.

Tema de față abordează studiul reacțiilor bromcianului, cianatilor de aril și a N-arilcianamidelor cu aniline și fenoli, procese relativ puțin cunoscute pînă în prezent.

Cercetările realizate în această direcție și cuprinse în 7 note științifice publicate sau în curs de publicare /134, 136, 140, 141, 143, 153, 160/ permit să se desprindă următoarele contribuții originale :

1. Contribuții cu caracter teoretic

Reacțiile de aditie a anilinelor la cianatii de aril sau bromcian decurg prin stări de tranziție de gaze centrate în cadrul cărora atacul nucleofil la carbonul nitrilic are loc simultan cu transferul de proton la atomul de azot. Aceste procese nu pot avea loc decît în prezența unui compus donator de protoni și electroni de tipul celor hidroxilici, după cum reiese din schema următoare :



Acest mecanism care pare să fie general pentru reacțiile derivaților funcționali ai acidului cianic și probabil și pentru cele ale unor nitrili simpli, se caracterizează prin următoarele trăsături în etapa lentă :

1. Cinetică trimoleculară care presupune, în etapa lentă, reacția asociatului dintre cianatul de aril sau bromcian cu compusul hidroxilic și amina.

2. Entropii de activare foarte scăzute (-70 ± -30 cal/mol grad), respectiv entalpii de activare mici (1 ± 12 kcal/mol), ceea ce indică o ordine foarte importantă în starea de tranziție și un grad avansat de compensare a energiei necesare scindării legăturilor chimice prin energia pusă la dispoziție de formarea unor legături noi.
3. Caracterul nucleofil al aminei este foarte important pentru desfășurarea reacției. În cazul adității aminelor aromatice la cianatii de aril sau bromcian au fost găsite corelări de tip Hammett cu valori ρ cuprinse între $-2,5 \pm -4,2$. Valori importante au fost găsite în mod similar pentru parametrii din corelările cu constantele de nucleofilicitate n (~ 1), respectiv parametrii α din corelările de tip Bronsted ($+0,7 \pm 1,1$). De aici rezultă că atacul nucleofil al aminei este procesul cel mai rapid în cadrul stării de tranziție de mai sus.
4. Caracterul electrofil al derivatului funcțional al acidului cianic este, de asemenea, hotărâtor.

Corelări de tip Hammett în cazul reacțiilor cianatilor de aril cu N-metilaniiline au permis estimarea unor valori în jur de +2 pentru parametrul ρ . Aceasta confirmă ideea atacului nucleofil rapid al aminei mai sus postulat.
5. Aciditatea compusului hidroxilic este mai importantă în cazul unor derivați funcționali ai acidului cianic relativ bazeici ca cianatii de aril sau mai puțin importantă în cazul derivaților puțin bazeici de tipul bromcianului.

6. Efecte sterice ale substituenților din cele trei molecule implicate în starea de tranziție sînt în general puțin importante. Aceasta se poate înțelege relativ ușor examinînd geometria acestora care determină o repartizare spațială a radicalilor R, R' și R'' precum și a lui X relativ îndepărtată de centrul de reacție.

7. Influența solventilor asupra stării de tranziție este puțin importantă. În cazul reacțiilor cianatilor de aril cu aminele aromatice, solventii aprotici nepolari sau relativ puțin polari nu modifică în măsură importantă viteza de reacție. Solvenții dipolar aprotici cu putere mare de solvatare, ca acceptori de protoni, pot scădea considerabil viteza de reacție datorită stabilizării moleculelor inițiale. În cazul reacției bromcianului în solvenți protici, efectele de solvent sînt puțin importante.

Reacții cu totul similare sînt cele de adiție a fenolilor la cianatii de aril în prezența catalitică a aminelor aromatice. Și în acest caz au fost puse în evidență stări de tranziție de șase centre care în linii mari au aceleași caracteristici cu cele mai sus enumerate. Spre deosebire de reacțiile de adiție a aminelor, în cazul fenolilor, procesul cel mai rapid în starea de tranziție este transferul protonului de la fenol la amine aromatică, care joacă rolul de catalizator.

Adițiile aminelor la N-arilcianamide decurg cu mare probabilitate la tautomerul carbodiimidic tot prin stări de tranziție de șase centre, ele fiind similare cu cele ale aminelor la cianatii de aril.

In concluzie se poate afirma că în teza de față s-a demonstrat un nou tip de mecanism de reacție, cu caracter general, pentru adițiile la derivații funcționali ai acidului cianic.

II. Contribuții cu caracter practic

Prin cercetarea cinetică a reacțiilor mai sus enumerate s-au stabilit o serie de relații cu caracter general care permit determinarea vitezei de reacție în baza unor parametrii structurali sau experimentali ușor accesibili, astfel :

- a) În cazul reacției cianatilor de aril cu N-metilaniline în prezența catalitică a fenolilor, respectiv a fenolilor în cataliza N-metilanilinelor, s-au stabilit corelări între constantele de viteză și :
- Constantele ν pentru substituenții din nucleeele aromatice ale cianatilor, anilinelor sau fenolilor în diverși solvenți.
 - Valori experimentale $\Delta \nu_{OH}$ care reprezintă deplasarea benzii de absorbție în infraroșu a vibrației de valență OH prin asociere cu cianatii sau aminele aromatice în diverși solvenți.
 - Constantele de nucleofilicitate n a aminelor aromatice.
 - Constantele de aciditate a fenolilor, respectiv de basicitate a aminelor exprimate prin valorile pK_a .
 - Coeficienți de activitate relativi ai cianatilor, N-metilanilinelor și fenolilor în diverși solvenți.

b) In cazul reacției bromcianului cu N-alkilalaniline și aniline primare, in prezența catalitică a compușilor hidroxilici, s-au stabilit corelări între constantele de viteză și :

- Constantele \checkmark pentru substituenții din nucleul aromatic aminic.
- Constantele de nucleofilicitate ale aminelor.
- Bazicitatea aminelor exprimată prin valorile pKa.

c) In cazul reacției N-arilcianamidelor cu amine aromatice primare, in prezența catalitică a compușilor hidroxilici, s-au stabilit corelări între constantele de viteză și :

- Constantele \checkmark pentru substituenții din nucleul aromatic al aminelor.
- Constantele de nucleofilicitate ale aminelor.
- Bazicitatea aminelor exprimate prin valorile pKa.

Cercetările întreprinse in ansamblul lor stau la baza unor studii cu caracter direct aplicativ care actualmente sint in mare măsură deja perfectate și vor face obiectul unor brevete. Astfel, reacțiile cianților de aril cu fenoli și amine au fost valorificate pentru obținerea unor spume poliuretaneice cu secvențe izoureice și de iminocarbonat in structura lor, care le oferă proprietăți speciale.

Reacțiile bromcianului cu aminele aromatice au fost valorificate pentru obținerea unor agenți tensioactivi cu elemente hidrofille de tip guanidinic.

Intrucit formele necesare brevetării nu au fost încă perfectate, aceste cercetări cu caracter direct aplicativ nu au fost cuprinse explicit in teza de față.

Bibliografie

- /1/ H.D. Schminke, W. Gobel, E. Grigat și R. Putter, (Farbenfabriken Bayer Leverkusen), Patent U.S.A. 3491060, 20.01.1970; Chem. Abstr., 72, 79691 (1970).
- /2/ Farbenfabriken Bayer Leverkusen, Patent Francez 1.573.148, 1.06.1969; Chem. Abstr., 72, 56233 (1970).
- /3/ H.D. Schminke, W. Gobel, E. Grigat și R. Putter, (Farbenfabriken Bayer A.G.) Patent U.S.A. 3.502.617, 24.03.1970; Chem. Abstr., 72, 112321 (1970).
- /4/a) H. Schultheis, R. Kubens, R. Wolf, H. Heine, E. Grigat, H. Schminke și R. Putter (Farbenfabriken Bayer A.G.), Patent Sub African, 68.06.550, 1.03.1969; Chem. Abstr. 71, 113868 (1969).
 - b) Patent englez 1218447, 6.01.1971; Chem. Abstr. 74, 112898 (1971).
 - c) Agfa-Gevaert A.G., Patent Francez, 2.019.348, 03.06.1970; Chem. Abstr., 74, 81195 (1971).
 - d) E. Grigat, K.A. Weber și H. Striegler (Farbenfabriken Bayer A.G.), Patent R.F.G., 1803604, 04.06.1970; Chem. Abstr. 73, 26568 (1970).
 - e) H. Sagbender, Patent R.F.G., 2.119.236, 01.04.1971; Chem. Abstr., 78, 50950 (1973).
 - f) Farbenfabriken Bayer A.G., Patent Francez, 2.012.902, 01.03.1970; Chem. Abstr., 74, 54695 (1971).
 - g) B.L. Loudas și H.A. Vogel, Patent U.S.A., 3.681.292, 01.06.1968; Chem. Abstr., 77, 127425 (1973).
 - h) B.L. Loudas și H.A. Vogel, Patent U.S.A., 3.738.962, 01.07.1967; Chem. Abstr., 79, 54306 (1973).

- /5/ R. Kubens, H. Schultheis, R. Wolf și T. Grigat, *Kunststoffe*, **58**, 827 (1969).
- /6/ T. Grigat, *Angew. Chem.*, **84**, 1008 (1972).
- /7/ a) D. F. Holinsky și M. A. Grasberger, *Monatsh.* **94**, 42 (1963)
 b) H. E. Fopkie și J. B. Moffat, *Can. J. Chem.*, **43**, 624 (1965)
- /8/ H. B. Gray, *Electrons and Chemical Bonding*, W. A. Benjamin, New York, 1965.
- /9/ G. L. Wagner, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2728 (1965).
- /10/ H. P. Henneike și R. C. Drago, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 5112 (1968).
- /11/ a) D. Martin și M. Krause, *Chem. Ber.*, **102**, 2508 (1969).
 b) F. Mitsch, *Comunicări private*.
- /12/ J. E. Bloor, B. R. Golson și D. D. Shilledy, *J. Phys. Chem.*, **71**, 1238 (1967).
- /13/ E. N. Zilberman, *Reacții nitrilov*, Izd. Himia, Moskva, 1972.
- /14/ L. Kutschalsky și H. Schrauber, *Kristall und Technik*, **8**, 217 (1973).
- /15/ C. L. Christ, *Acta cryst.*, **4**, 77 (1951).
- /16/ J. K. Tyler, L. F. Thomas și J. Sheridan, *Proc. Chem. Soc.*, **1952**, 155.
- /17/ J. P. Pople, și D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, Mc. Graw-Hill, Book Company, New York, 1970.
- /18/ V. I. Minkin, O. I. Osipov și Iu. A. Jdanov, "Dipolnii momenti v organiceskoi himii", Izd. Himia, Moskva, 1968.
- /19/ T. J. Campbell și M. T. Rogers, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 1029 (1948).
- /20/ O. Fuchs și F. Würstlin in Houben-Weyl "Methoden der Organischen Chemie", vol. 5/2, Ed. 4-2, Editor Georg Thieme, Stuttgart, 1955, p. 577.

- /21/ E. Bergman, L. Fugel și S. Sandor, *Z. physik. chem.*,
B, 397 (1930).
- /22/ G. Millefiori și A. Foffani, *Tetrahedron*, 22, 803 (1966).
- /23/ G.A. Csipov și B.I. Minkin, "Spravocinic podipoline
momentam", Izd. Vîgais școla, Moskva, 1965.
- /24/ W. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 2544 (1947).
- /25/ C.R. Looney și J.R. Downing, *J. Am. Chem. Soc.*,
80, 2840 (1958).
- /26/ E.E. Peacock și P.T. Wilkinson, *Proc. phys. soc.*,
79, 105 (1962).
- /27/ L. Doub și J.M. Vanderbelt, *J. Amer. Chem. Soc.*,
69, 2714 (1947).
- /28/ D. Martin, *Chem. Ber.*, 97, 2689 (1964); Comunicare privată.
- /29/ M. Abram și Gh. D. Mateescu, "Spectroscopia în infraroșu.
Aplicații în chimia organică", Editura tehnică, București,
1966, p. 508.
- /30/ R.E. Kitson și N.E. Griffith, *Anal. chem.*, 24, 334 (1952).
- /31/ P. Sensi și G.G. Gallo, *Gazz. chim. Ital.*, 85, 235 (1955).
- /32/ H.W. Thompson și G. Steel, *Trans Faraday Soc.*,
52, 1451 (1956).
- /33/ M.R. Mader și H.W. Thompson, *Trans Faraday Soc.*,
53, 1402 (1957).
- /34/ Th. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 794 (1958).
- /35/ P. Sensi și G.G. Gallo, *Gazz. chim. Ital.*, 85, 224 (1955).
- /36/ J.P. Jesson și H.W. Thomson, *Spectrochimica Acta*,
13, 217 (1958).
- /37/ H.C. Allen, E.D. Tidwell și C.K. Fleyler, *J. Chem. Phys.*,
25, 302 (1956).
- /38/ R.E. Dodd și R. Little, *Spectrochim. Acta*, 16, 1083 (1960).
- /39/ W.O. Freitag și E.R. Nixon, *J. Chem. Phys.*, 24, 109 (1956).

- /40/ J. Wagner, Z. physik. chem., B 48, 309 (1941).
- /41/ J. Wagner, Z. physik. chem., A.193, 55 (1943).
- /42/ W. West și M. Tarnworth, J. Chem. Phys., 1, 402 (1933).
- /43/ H.W. Morgan, J. Inorg. Nuclear Chem., 16, 368 (1960).
- /44/ P.O. Kinell, B. Strandberg, Acta Chem. Scand.,
13, 1607 (1959).
- /45/ P. Reich și D. Martin, Chem. Ber., 98, 2063 (1965).
- /46/ H. Groving și A. Holm, Acta Chem. Scand., 19, 443 (1965).
- /47/ G.L. Caldwell și H. J. Thompson, Spectrochim. Acta,
13, 212 (1958).
- /48/ J.P. Jesson și H.W. Thompson, Spectrochim. Acta,
13, 217 (1958).
- /49/ D. Martin și W. Brause, J. prakt. chem., 312, 812 (1970).
- /50/ R.T.C. Brownlee, A.R. Katritzky și R.D. Tompson,
J. Amer. Chem. Soc., 88, 1413 (1966).
- /51/ A.R. Katritzky și R.D. Tompson, Angew. Chem., 82, 106 (1970).
- /52/ H. Fuhr, "Anwendungen der Kernmagnetischen Resonanz in der
Organischen Chemie", Springer Verlag, Berlin, 1965.
- /53/ H. Spiesscke și W.G. Schneider, J. Chem. Phys.,
35, 731 (1961).
- /54/ R. Radiglia, W. Storck, G. Engelhardt, F. Mitschl, E. Lippmaa,
T. Pehk, M. Magi și D. Martin, Org. Mag. Res., 5, 419 (1973).
- /55/ a) T.D. Alger, D.W. Grant și E.G. Paul, J. Amer. Chem. Soc.,
88, 5397 (1966).
- b) T. Pehk și E. Lippmaa, Eesti NSV, Teaduste Akad.
Tviemetised, Keemia - Geol., 17, 195 (1968).
- /56/ F.W. Wehrli, J.W. de Haan, A.I.M. Kenlerhaus, O. Exner și
W. Simon, Helv. Chim. Acta., 52, 103 (1969).
- /57/ M. Witanowski, L. Stefaniak, H. Januszekowski și S. Peksa,
Bull, Acad. polon. Sci., Ser. Sci. chim., 20, 921 (1972).

- /58/a) H. Suhr, Physik Chem., 68, 169 (1964)
- b) R.W. Taft, E. Price, I.R. Fox, I.C. Lewis, K.K. Anderson și G.T. Davis, J. Amer. Chem. Soc., 85, 709, 3146 (1963)
- c) R.T.C. Brownlee și R.W. Taft, J. Amer. Chem. Soc., 92, 7007 (1970)
- /59/ a) A. Allerhand și P. R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc., 85, 866 (1963)
- b) H. Fritzsche, Ber. Bunsenges. physik. chem., 68, 459 (1964)
- c) Z. Yoshida și N. Ishibe, Spectrochim. Acta, 24A, 893 (1968)
- d) L.J. Bellamy și R.J. Pace, Spectrochim. Acta, 25A, 319 (1969)
- e) L. Joris și P. R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc., 90, 4599 (1968)
- /60/ M. Buson, P. Pineau și M.C. Josien, J. Chim. phys., 55, 454 (1958).
- /61/ D. Martin și W. Brause, J. prakt. Chem., 312, 789 (1970).
- /62/ D. Martin și K. Oehler, J. prakt. Chem., 314, 93 (1972).
- /63/ D. Martin, W. Brause și R. Radoglia, J. prakt. chem., 312, 797 (1970).
- /64/ E. Grigat și R. Pütter, Chem. Ber., 97, 3012 (1964).
- /65/ E. Grigat și R. Pütter (Farbenfabriken Bayer A.G.).
- a) Brevet R.F.G., 1.119.764, 16 febr. 1963;
- b) Brevet R.F.G., 1.201.839, 7 aug. 1963
- /66/ M. Hedayatullah, Bull. Soc. chim. France, a) 418 (1967); b) 422 (1967); c) 428 (1967)
- /67/ J.V. Nef, Liebigs Ann. Chem., 287, 265 (1895).
- /68/ A. Hantzsch și L. Mai, Ber. dtsh. chem. Ges., 3, 269 (1870).
- /69/ M. Hedayatullah, J. Paillet, M. Rousseau și L. Denivelle, Bull. Soc. chim. France, 1971, 3567.
- /70/ M. Hedayatullah și L. Denivelle, Compt. rend., 256, 4029 (1963)

- /71/ M.Hedayatulah, Bull. Soc. chim. France, 1968, 1572.
- /72/ M. Hedayatulah, A. Nunes, A. Binick și L. Denivelle, Bul. Soc. chim. France, 1969, 2729.
- /73/ R. Stroh și H. Gerber, Angew. Chem., 72, 1000 (1960).
- /74/ M. Hedayatulah, J. Pailher și L. Denivelle, Comp. rend., 270, 1465 (1970).
- /75/ D. Martin, Z. Chem., 7, 123 (1967).
- /76/ J.C. Kaner și W.W. Henderson, J. Amer. Chem. Soc., 86, 4732 (1964).
- /77/ S. Cloës și Cannizzaro, Comp. rend., 32, 62 (1851).
- /78/ Standard Oil Co (Ohio), Brevet englez, 981534, 27 ianuarie 1965.
- /79/ H.A. Hageman in "Organic Reactions", vol. VII., John Wiley & Sons, New York, 1963, p. 199.
- /80/ R. Kitawaki, M. Yamashita și K. Sugino, Nippon Kagaku Zasshi, 78, 567 (1957); Chem. Abstr., 53, 5124 (1959).
- /81/ E. Grigat și R. Pütter (Farbenfabriken Bayer A.G.) Patent belgian, 641.601, 16 aprilie 1964.
- /82/ S. Petersen in Houban-Weyl "Methoden der Organischen Chemie", vol. 8, Ed. 4, Editor G. Thieme, Stuttgart, 1952, a) p. 173; b) p. 95; c) p. 141; d) p. 158.
- /83/ P. Pierrov, Ann. Chim., a) 15, 193 (1908); b) 11, 361 (1919).
- /84/ J. von Braun, Ber. dtsh. chem. Ges., 33, 1478 (1900).
- /85/ Scholl și Nörr, Ber. dtsh. chem. Ges., 33, 1550 (1900).
- /86/ J. von Braun și colab., Ber. dtsh. chem. Ges., 40, 3914 (1907); 41, 2152 (1908); 42, 2035 (1909); 42, 2219 (1909); 44, 2252 (1911); 51, 281 (1918).
- /87/ W.C. Vaughan și R.D. Carlson, J. Amer. Chem. Soc., 84, 769 (1962).
- /88/ N.V. Sidgwick, "The Organic Chemistry of Nitrogen", Clarendon Press, Oxford, 1966, p. 115, 699.

- /89/ J.D. Martin, K. Witke, P. Reich și K. Madolski,
Chem. Ber., 101, 3185 (1968).
- /90/ P.A.S. Smith, "Open-chain nitrogen Compounds", vol. I,
W.A. Benjamin Inc., New York, 1965, p. 254.
- /91/ J. von Braun, Ber. dtsh. chem. Ges., 33, 2728 (1900).
- /92/ R.C. Elderfield și H. Hageman, J. Org. Chem., 14, 605 (1949).
- /93/ D. Martin, Tetrahedron Letters, 2829 (1964).
- /94/ E. Grigat și R. Pütter, Angew. Chem., 79, 219 (1967).
- /95/ D. Martin, K. Schwarz, S. Rackow, P. Reich și
E. Gründemann, Chem. Ber., 99, 2302 (1966).
- /96/ K.A. Jensen, M. Due, A. Hohn și C. Ventrup,
Acta chem. Scand., 20, 2091 (1966).
- /97/ M. Hedayatullah și L. Denivell, Comp. rend., 260, 2985 (1965).
- /98/ M. Hedayatullah și L. Denivell, Comp. rend., 260, 2839
(1965).
- /99/ E. Grigat și R. Pütter, Chem. Ber., 98, 1359 (1965).
- /100/ M. Hedayatullah, Bull. Soc. Chim. France, 1967, 416.
- /101/ D. Onken, K. Kutz și D. Martin, Z. chem., 11, 65 (1971).
- /102/ M. Hedayatullah și A. Hunes, Compt. rend., 265, 1124 (1967).
- /103/ D. Martin și E. Mücke, Chem. Ber., 98, 2058 (1965).
- /104/ A. Hantzsch și F. Mai, Ber. dtsh. chem. Ges.,
28, 2466 (1895).
- /105/ K.A. Jensen și A. Holm, Acta Chem. Scand., 18, 826 (1964).
- /106/ K.A. Jensen și A. Holm, Acta Chem. Scand., 18, 2417 (1964)
- /107/ K.A. Jensen, M. Due și A. Holm, Acta Chem. Scand.,
19, 438 (1965).
- /108/ E. Gründemann, Chem. Ber., 99, 2302 (1966).
- /109/ D. Martin, A. Berger și J. Niolas, J. prakt. Chem.,
315, 289 (1973).
- /110/ E. Kühle, Angew. Chem. (Internat. Ed.) 12, 630 (1973).

- /111/ D. Martin, A. Berger, H.J. Niclas și R. Bacaloglu, J. prakt. Chem., 315, 2741 (1973).
- /112/ D. Martin, H.J. Herrmann, S. Rackow și K. Nadolski, Angew. Chem., 77, 96 (1965).
- /113/ E. Grochowski și W. Tomasik, Bull. Acad. polon. Sci., Ser. Sci. chim., 19, 371 (1971).
- /114/ E. Grochowski și W. Tomasik, Bull. Acad. polon. Sci., Ser. Sci. chim. 20, 297 (1972).
- /115/ M. Hedayatullah și L. Denivell, Compt. rend., 258, 606 (1964).
- /116/ E. Osawa, T. Kato și Z. Yoshida, J. Org. Chem., 32, 2803 (1967).
- /117/ M. Hedayatullah, Bull. Soc. Chim. France, 1968, 1473.
- /118/ E. Grigat și R. Pütter (Farbenfabriken Bayer A.G.) Patent R.F.G. 1.183.507, 2 mai 1963.
- /119/ J. Zirner, E. Grigat și R. Pütter, Patent R.F.G. 1.670.966, dec. 1967.
- /120/ E. Grigat și R. Pütter, Chem. Ber., 97, 3027 (1964).
- /121/ E. Grigat și R. Pütter, (Farbenfabriken Bayer A.G.), Patent R.F.G. 1.201.847, feb. 1964.
- /122/ E. Grigat și R. Pütter, Angew. Chem., 77, 452 (1965).
- /123/ Farbenfabriken Bayer A.G., Patent France, 2.012.902, martie 1970; Chem. Abstr., 74, 54685 (1971).
- /124/ E. Grigat și R. Pütter, Patent S.U.A. 3.502.612, martie 1970; Chem. Abstr., 72, 112321 (1970).
- /125/ E. Grigat și R. Pütter, Chem. Ber., 97, 3022 (1964).
- /126/ E. Tietze, S. Petersen și G. Donagk, Chem. Ber., 86, 315 (1953).
- /127/ R.H. Sahasrabudkey și R. Singh, J. Indian Chem. Soc., 31, 628 (1954).

- /128/ S. Bosterfield și E.C. Powell, Canad. J. Res.,
1, 261, 1928; Chem. Zentr., 368, 1930 I.
- /129/ J. Stieglitz și R. Mc Kee, Ber. dtseh. chem. Ges.,
33, 810 (1900).
- /130/ S.E. Foreman, C.A. Erickson și H. Adelman,
J. Org. Chem., 28, 2653 (1963).
- /131/ R.H. Mc Kee, Am. Chem. J., a) 26, 209 (1904);
b) 36, 208 (1906); c) 42, 1 (1909).
- /132/ R.C. Elderfield și W. Green, J. Org. Chem., 17, 431 (1952).
- /133/ R. Philips și H.T. Clarke, J. Am. Chem. Soc.,
45, 1755 (1923).
- /134/ D. Martin, K. Nadolski, R. Bacaloglu și I. Bacaloglu,
J. prakt. Chem., 313, 58 (1971).
- /135/ D. Martin, A. Weise, H. Niclas și G. Rackow,
Chem. Ber., 100, 3756 (1967).
- /136/ I. Bacaloglu, K. Nadolski, R. Bacaloglu și D. Martin,
J. prakt. Chem., 313, 839 (1971).
- /137/ J.R. Leffler și E. Grunwald, "Rates and Equilibria of
Organic Reactions", John Wiley & Sons, New York, 1963.
- /138/ D. Martin și K. Oehler, J. prakt. chem., sub tipar.
- /139/ R.G. Pearson, H. Tobel și J. Longstad, J. Amer. Chem. Soc.,
90, 319 (1968).
- /140/ I. Bacaloglu, R. Bacaloglu, D. Martin și K. Nadolski,
J. prakt. Chem., 316, 529, (1974)
- /141/ I. Bacaloglu, R. Bacaloglu, D. Martin și H.J. Birkhahn,
J. prakt. Chem., sub tipar.
- /142/ R.W. Taft, "Steric Effects in Organic Chemistry",
J. Wiley & Sons, New York, 1956, p. 591.
- /143/ R. Bacaloglu, D. Martin, I. Bacaloglu și K. Oehler,
J. prakt. Chem., sub tipar.
- /144/ A.A. Frost și R.G. Pearson, "Kinetic und Mechanismen

INSTITUTUL POLITEHNIC
TIMIȘOARA
BIBLIOTECA CENTRALĂ

- homogener chemischer Reaktion", Verlag Chemie, Weinheim, 1964.
- /145/ E.S. Amis, "Solvent Effects on Reactions Rates and Mechanisms", Academic Press, New York-London, 1966.
- /146/ A.J. Parker, Chem. Rev., 69, 1 (1969).
- /147/ D. Martin, H.J. Birkhahn și H.J. Niclas, J. prakt. chem., sub tipar.
- /148/ Ch. Reichard și K. Dimroth, Fortschr. chem. Forsch., 11, 1 (1968-1969).
- /149/ K. Schwetlick, "Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen", VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1971.
- /150/ Ch. Reichard, "Lösungsmittelleffekte in der organischen Chemie", Verlag Chemie, Weinheim, 1969.
- /151/ Ch. Reichardt, Liebigs Ann. Chem., 752, 64 (1971).
- /152/ W. Bunge, in Houben-Weyl, "Methoden der org. Chemie", vol. 1/2, Ed. 4-a, Editor G. Thieme, Stuttgart, 1959, p. 765.
- /153/ I. Bacaloglu, R. Bacaloglu, H. Glatt, C. Viragh și G. Ostrogovich, J. Chem. Soc., sub tipar.
- /154/ A.L. Bacavella, E. Grunwald, H.P. Marshall, E.L. Purlee, J. Org. Chem., 20, 747 (1955).
- /155/ W.F. Hall, M. Sprinkle, J. Amer. Chem. Soc., 54, 3469 (1932).
- /156/ J.C. Gage, J. Chem. Soc., 1949, 221.
- /157/ G. Girault-Vexlearschi, Bull. Soc. Chim. France, 1956, 589.
- /158/ H.L. Bender, "Mechanism of Homogeneous Catalysis from Proton to Proteins", Wiley Interscience, New York, 1971, p.87.

- /159/ J. Hine și M. Hine, J. Amer. Chem. Soc., 74, 5266 (1952).
- /160/ I. Bacaloglu, N. Bacaloglu, C. Viragh, H. Ghatt și
G. Ostrogovich, sub tipar.
- /161/ E.A. Guggenheim, Zil. Mag., 2, 539 (1926).
- /162/ A.J. Diggs, T.A. Robinson, J. Chem. Soc., 1961, 380.
- /163/ J.M. Vandenberg, C. Henrich și E.G. Wanden,
Berg. Anal. Chem., 26, 726 (1954).
- /164/ Hammett și T.J. Meyrup, J. Am. Chem. Soc.,
59, 2721 (1937).
- /165/ G. Ostrogovich, C. Csunderlik și R. Bacaloglu,
J. Chem. Soc. (B) 1971, 18.
- /166/ G. Rackow, Teză de doctorat, Univ. Humboldt, Berlin, 1968.
- /167/ S.L. Shapiro, N. Weinberg, J. Buzza și L. Freedman,
J. Amer. Chem. Soc., 80, 3734 (1958).
- /168/ J. Bielecki și A. Koleniew, C. 1968 II, 877.
- /169/ S. Münig, Chem. Ber., 85, 1056 (1952).
- /170/ Houben-Weyl "Methoden der Organischen Chemie", vol. VI/1,
Ed. 4-a, Editor G. Thieme, Stuttgart, 1957, p. 90.
- /171/ Lund și Bjerrum în "Organic Solvents", Ed. 2-a,
Interscience Publishers Inc., New York-London, 1955, p. 333.
- /172/ Org. Synth. Coll., vol. 2, Ed. 12-a, John Wiley & Sons,
Inc. New York, 1966, p. 150.