

MINISTERUL EDUCATIEI SI INVATAMINTULUI
INSTITUTUL POLITEHNIC "TRAIAN VUIA" TIMISOARA
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALA

Fliegl Elvino

SUBSTITUTII NUCLEOFILE LA SISTEME S-TRIAZINICE:
CINETICA SI MECANISME DE REACTIE.

TEZA DE DOCTORAT

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

Conducător științific
Profesor Universitar Emerit
Dr. doc. G. Ostrogovich

- 1973 -

INSTITUTUL POLITEHNIC TIMIȘOARA	
BIBLIOTECA CENTRALĂ	
Volumul Nr.	289931
Dulap	668, Lit. H

Elaborarea prezentei lucrări, ca și întreaga mea activitate profesională s-a desfășurat sub conducerea și îndrumarea nemijlocită a tovarășului profesor emerit Dr. Doc. G. 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.

**Mulțumesc, de asemenea, întregului colectiv
al disciplinei de Chimie organică și în special tovară-
șului Conf. Dr. Ing. Radu Bacaloglu pentru ajutorul co-
legial pe care mi l-au acordat pentru realizarea acestei
teze.**

C U P R I N S
=====

1. <u>Introducere</u>	1
1.1. <u>Substituii nucleofile la sisteme s-triazinice cunoscute sub aspect preparativ.</u>	1
1.1.1. <u>Substituiia clorului in clorura de cianuril si alte C-cloro-s-triazine.</u>	1
1.1.1.1. <u>Substituiia prin grupări hidroxicice a atomilor de clor.</u>	2
1.1.1.1.1. Clorura cianurică	2
1.1.1.1.2. 2,4-Dicloro-s-triazine	3
1.1.1.1.3. 2-Monocloro-s-triazine	4
1.1.1.2. <u>Substituii prin grupări amino ale atomilor de clor.</u>	5
1.1.1.2.1. Clorura cianurică	5
1.1.1.2.2. 2,4-Dicloro-s-triazine	10
1.1.1.2.3. 2-Monocloro-s-triazine	12
1.1.1.3. <u>Substituii prin grupări alcoxi si aroxi.</u>	36
1.1.1.3.1. Clorura cianurică	36
1.1.1.3.2. 2,4-Dicloro-s-triazine	37
1.1.1.3.3. 2-Monocloro-s-triazine	39
1.1.1.4. <u>Substituii prin radicali alchilici si arilici.</u>	54
1.1.2. <u>Substituii ale grupărilor amino din baze cianurice. si alte amino-s-triazine.</u>	56
1.1.2.1. <u>Substituiia prin grupări hidroxicice.</u>	56
1.1.2.1.1. Melamină	56
1.1.2.1.2. Amelină	56
1.1.2.1.3. Amelidă	57
1.1.2.1.4. Guanamină si guenidă	57
1.1.2.2. <u>Substituii cu grupe alchil-sau aril-aminice ale grupelor aminice.</u>	58

1.1.2.2.1. Melamină	58
1.1.2.2.2. Amelină	58
1.1.2.2.3. Amelidă	59
1.1.2.2.4. Guanamină	59
1.1.3. <u>Substituii ale grupelor hidroxilice cu grupări alchil- și arileminice.</u>	63
1.1.4. <u>Transesterificări ale esterilor cianurici.</u>	64
1.2. <u>Aspecte cinetice și mecanistice ale substituiilor nucleofile la sisteme azinice.</u>	66
1.2.1. <u>Mecanism</u>	66
1.2.2. <u>Structură și reactivitate</u>	69
1.2.2.1. Reactivitatea sistemului azinic	69
1.2.2.2. Influența substituenților	73
1.2.2.3. Influența anelării	79
1.2.2.4. Influența grupării ce se elimină și a naturii agen- tului nucleofil.	80
1.2.3. <u>Sensibilitatea proceselor de substituție nucleofilă la acțiuni catalitice.</u>	90
1.2.3.1. Cataliza acidă	90
1.2.3.2. Cataliza bifuncțională (definiție)	92
1.2.3.3. Cataliza nucleofilă	97
1.2.3.4. Cataliza bazică	98
1.2.4. <u>Influența efectului solventului asupra vitezei de reacție.</u>	100
2. <u>Contribuții proprii privind cinetica și mecanismul unor substituii nucleofile la sisteme a-triazinice.</u>	104
2.1. <u>Cercetări privind hidroliza unor baze cianurice : melamina și amelida (cataliză bazică și cataliza acidă)</u>	104
2.1.1. <u>Hidroliza în cataliză bazică a melamnei.</u>	104

2.1.2.	<u>Hidroliza amelidei în cataliză bazică.</u>	110
2.1.3.	<u>Hidroliza acidă a amelidei.</u>	113
2.2.	<u>Cercetări privind solvoliza în cataliză nucleofilă a 2-amilamino-4-6-diclor-s-triazinelor.</u>	115
2.2.1.	<u>Mecanismul de reacție în solvolizele în cataliză nucleofilă a 2-amilamino-4,6-diclor-s-triazinelor.</u>	116
2.2.2.	<u>Spectrele I.R. și structura 2,4-diclor-6-amilamino-s-triazinelor. Efecte electronice statice.</u>	121
2.2.3.	<u>Substituiția nucleofilă a unui atom de clor din 2,4-diclor-6-amilamino-s-triazină. Efecte electronice dinamice.</u>	131
2.3.	<u>Substituiția clorului din clorura de cianuril cu amine alifactice. (autocataliză) Cinetica și mecanismul de reacție.</u>	138
2.4.	<u>Partea experimentală.</u>	154
2.4.1.	<u>Hidroliza amelidei și melaninei.</u>	154
2.4.2.	<u>Solvoliza în cataliză nucleofilă a 2-amilamino-4,6-diclor-s-triazinelor.</u>	156
2.4.3.	<u>Substituiția clorului din clorura de cianuril cu amine alifactice.</u>	160
3.	<u>Concluzii</u>	164
4.	<u>Bibliografia</u>	167

SUBSTITUTII NUCLEOFILE LA SISTEME S-TRIAZINICE

CINETICA SI MECANISME DE REACTIE

1. Introducere.

Reacțiile de substituție nucleofilă la sisteme triazinice în scop preparativ sînt bine cunoscute de multă vreme, însă studiile cinetice și de mecanică în acest domeniu sînt fost întreprinse abia în ultimii 20 de ani stimulate de marele interes teoretic și practic dobîndit de compușii s-triazinici în industria coloranților, pesticidelor, maselor plastice și a medicamentelor.

Avînd în vedere dezvoltarea multilaterală a producției materiale în țara noastră se impune necesitatea sintetizării pe cale industrială în condiții avantajoase a pesticidelor, coloranților reactivi și a maselor plastice cu structură s-triazinică.

Capitolul introductiv conține o succintă trecere în revistă a derivaților s-triazinici obținuți prin diferite substituții nucleofile, precum și a cineticii și a mecanismelor de reacție la sisteme azinice în general.

Tema de față își propune să aducă unele contribuții la înțelegerea cineticii și mecanicului unor substituții nucleofile la sisteme s-triazinice cu perspective de aplicare industrială în țara noastră.

1.1. Substituții nucleofile la sisteme s-triazinice cunoscute sub aspect preparativ.

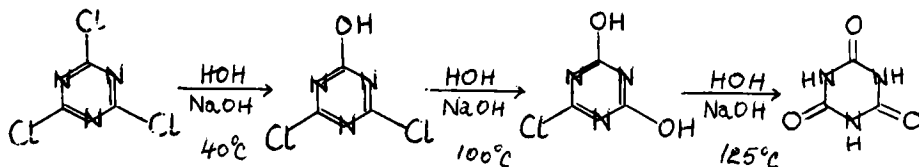
1.1.1. Substituția clorului în clorura de cianuril și alte C-cloro-s-triazine.

1.1.1.1. Substituația prin grupări hidroxilice a atomilor de clor.

1.1.1.1.1. Clorura cianurică.

După Fierz David [1] clorura de cianuril este stabilă în apă la 0° timp de aproximativ 12 ore, dar se hidrolizează relativ ușor la temperaturi mai ridicate. În funcție de temperatura și de timpul expunerii la hidroliză se substituie unul, doi sau toți trei atomii de clor. Produsele de reacție sînt cele două clorhidroxi-s-triazine iar produsul final este acidul cianuric.

Dacă se tratează clorura de cianuril cu un echivalent de alcalii de ex. NaOH sau NaHCO₃ la 40°C se formează 2,4-diclor-6-hidroxi-s-triazină [2] iar cu un exces de alcalii la 100°C se formează 2-clor-4,6-dihidroxi-s-triazină [3] și abia la 125°C se înlocuiește cel de al treilea atom de clor și se transformă în acid cianuric [4]

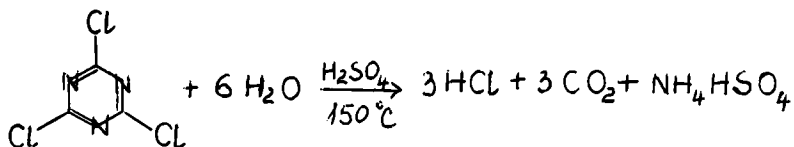


Alte date din literatură [5] indică că hidroliza nu se oprește la una din treptele intermediare ci trece la acidul cianuric. Din cercetările noastre rezultă că clorura de cianuril se hidrolizează la 100°C chiar cu apă distilată pînă la acidul cianuric.

Clorura de cianuril poate fi hidrolizată și cu acid azotic sau sulfuric la temperatura camerei, iar dacă se încăl-

...//...

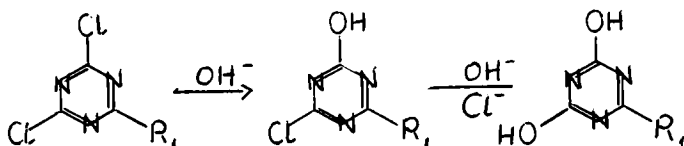
zește peste 100°C se distruge inelul s-triazinic după următoarea reacție [6]



Dacă se tratează clorura de cianuril cu alcool fierbinte se formează acid cianuric [6] și halogenura de alchil respectivă fără să se obțină un ester cianuric.

1.1.1.1.2. 2,4-Dicloro-s-triazinele.

2,4-Dicloro-s-triazine substituite în poziția 6 cu un radical R_1 , care poate fi : alchilamino, fenilamino, amino, alcoxi, fenoxi, hidroxi, alchil sau fenil pot suferi hidroliză în diferite condiții, înlocuindu-se unul sau ambii atomi de clor.

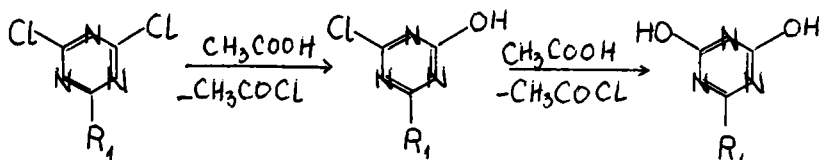


Astfel a putut fi preparată amelida [7] prin hidroliza basică sau acidă din 2-amino-4,6-dicloro-s-triazină.

De asemenea se hidrolizează foarte ușor 2-alchil sau 2-aryl-4,6-dicloro-s-triazine în prezența bazelor. La temperaturi între 0 - 25° se hidrolizează numai un atom de clor iar la temperaturi între 30°C și 100°C [8] are loc hidroliza ambilor atomi de clor.

Prepararea 2-amilamino-4,6-dihidroxi-s-triazinei se poate face pornind de la 2-amilamino-4,6-dicloro-s-triazină prin fierbere timp de 5 ore cu acid acetic glacial. [9]

..//..



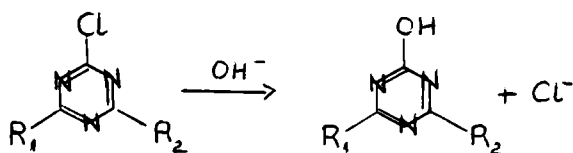
Prin fierbere a numai 2 ore cu acid acetic glacial autorii de mai sus pretind să se obțină monohidroxiderivatul, deci hidroliza să aibe loc în aceste condiții în trepte depinzând numai de timpul de reacție. Cercetările noastre au dovedit însă că izolarea produsului monohidroxic nu poate fi realizată în aceste condiții chiar la perioade scurte de încălzire.

Monohidroxiderivatul se poate obține prin hidroliza basică în prezența aminelor terțiare la temperaturi, care nu depășesc 25°C sau în soluții slab acide sau slab bazice la aceleași temperaturi [10]

2-Alcoxi-4,6-dicloro-s-triazinele suferă hidroliza unui atom sau ambilor atomi de clor în soluții slab acide în jur de 40°C [11]

1.1.1.1.3. 2-Monocloro-s-triazine.

2-Monocloro-s-triazine substituite în poziția 4,6- cu radicali R_1 , R_2 identici sau diferiți pot fi hidrolizate în soluții acide sau bazice formând hidroxi-s-triazine.

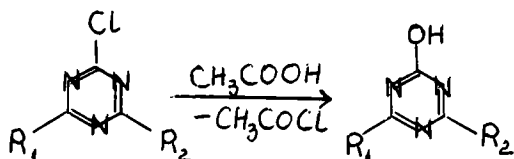


În felul acesta a preparat Klason [6] amelina pornind de la 2,4-diazino-6-cloro-s-triazină cu o soluție de NaOH.

...//...

2-Clor-4,6-dialchilazino-s-triazinele reacționează la fierbere în soluții bazice formând hidroxi-dialchil-amino-s-triazine la temperaturi între 60 și 100°C. [8]

2,4-Diarilamino-6-oxi-s-triazină se poate obține și prin reacția 2,4-diarilamino-6-clor-s-triazinelor cu acid acetic glacial lăsând să fiarbă la reflux timp de 15 ore. [9]

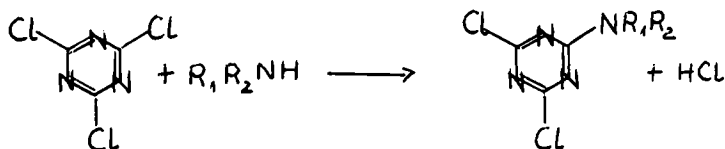


1.1.1.2. Substituiții prin grupări amino ale etocilor de clor.

1.1.1.2.1. Clorura cianurică.

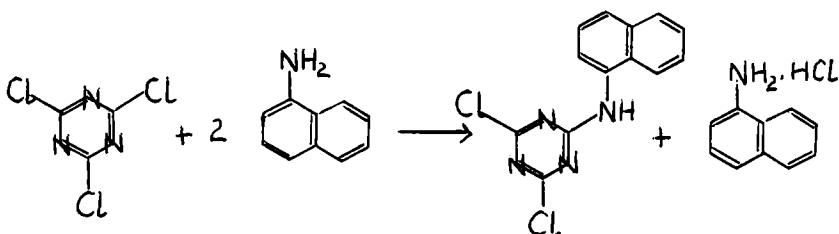
a) Reacția cu amine primare și secundare.

Prepararea amino-diclor-s-triazinelor se face prin reacția clorurii de cianuril cu amoniac, amine primare și secundare alifatică sau aromatică.



Reacția este general aplicabilă și a fost executată cu o mare varietate de amine. Primul atom de clor este înlocuit între 0-5°C iar al doilea la temperaturi mai mari între 30 - 60°C. Prima sinteză a unei 2-amino-4,6-dicloro-s-triazine a fost făcută de Fries [12] în 1886. El a tratat clorura de cianuril cu

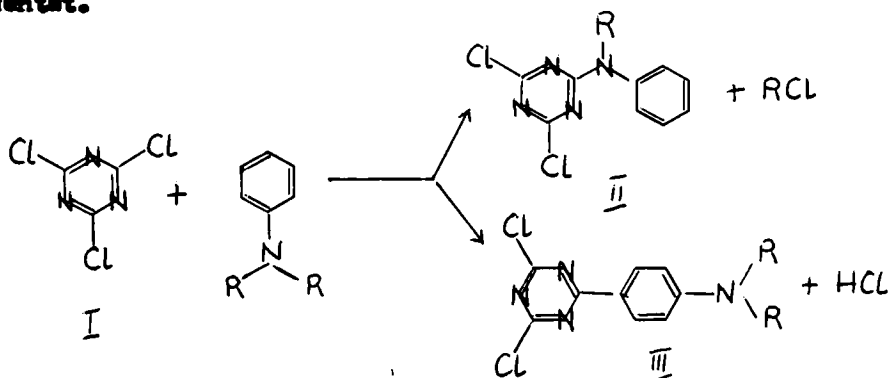
doi moli de α -naftilamină într-o soluție eterică obținind 2-naftilamino-4,6-diclor-s-triazină.



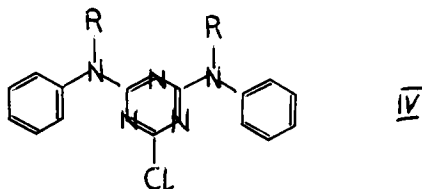
În timpul lui Feerlan și Banks [15] precum și Thurston și colaboratori [14] au dezvoltat aceste reacții lucrând cu diferite amine și amoniac în diferiți solvenți chiar și în apă între 0-5°C cu un mol de amină și un mol de NaOH, carbonat sau bicarbonat de sodiu. Produsul este izolat prin filtrare obținându-se randamente foarte bune.

b) Reacția cu amine terțiare

În timp ce reacția clorurii de cianuril cu amoniac, amine primare și secundare a fost studiată amănunțit, cea cu amine terțiare a fost cercetată abia recent. S-a studiat [15] reacția N,N-dietilanilinei cu clorura de cianuril izolând două produse, un monaminodivat obținut prin atacul atomului de azot urmat de deeschilare și celălalt prin substituția la nucleu producându-se p-dietilaminofenil-dicloro-s-triazină. În acest studiu dietilanilina s-a comportat ca un agent nucleofil bidentat.



Studiul s-a extins de către Shaw și Ward [16] asupra N,N-dialchilanilinelor ținând seama de efectul grupelor alchil asupra mersului reacției. În condițiile reacției date o parte din amine formează produsul monosubstituit iar altele reacționează mai departe formând dianinoderivatul



Derivații II și IV sînt incolori iar III este galben. Reacția de substituție la atomul de azot trece probabil printr-o sare cuaternară sau printr-un complex intermediar cu transfer de sarcină. Dacă lanțul alchilic crește se produce probabil o împiedecare sferică în reacția de cuaternizare așa încît viteza acesteia din urmă scade față de substituția la carbonul din poziția para. În cazul grupelor alchilice ramificate cum ar fi la N,N-diisopropilaniline viteza întregii reacții este redusă, atît substituția la azot din cauze unei împiedecări sferice considerabile care provoacă totodată participarea redusă a atomului de azot la conjugare cu nucleul aromatic deci o descreștere a activității din poziția para.

Grupe metilice grefate pe nucleul aromatic cum ar fi cazul toluidinelor și xilidinelor favorizează substituția la azot, dacă metilul se află în poziția 2 și 4 în toluidine respectiv în 2,5 ; 2,5 sau 2,6 la xilidine.

Dacă grupa metil se află în poziția 3 la toluidine sau în 3,5 la xilidine se obțin ambii produși atît prin substituția la azot cit și la carbon.

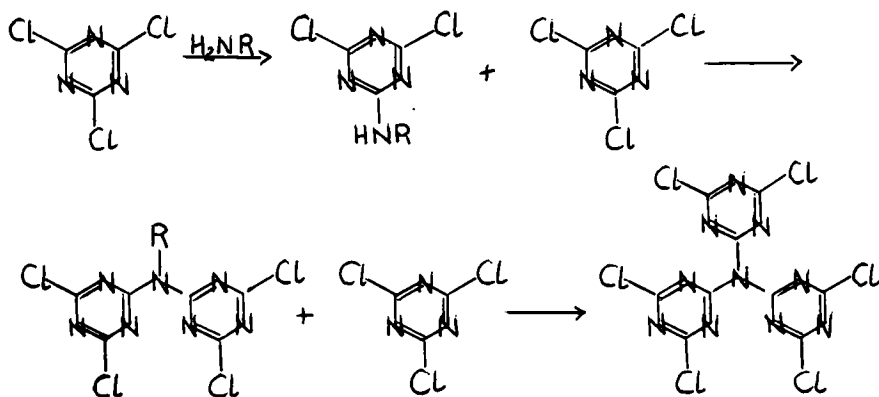
..//..

În cazul *N,N*-dietil-*p*-toluidinei, poziția para din nucleul aromatic este ocupată și substituția nu poate avea loc decât la azot. În cazul *N,N*-dietil-*o*-toluidinei apare un efect steric secundar de împiedecare a conjugării a grupeii *N,N*-dietilamine cu sistemul aromatic și prin aceasta dezactivează poziția para pentru substituția nucleofilă și un efect steric primar în cazul substituției la azot.

În cazul meta-toluidinelor para-substituția este favorizată în dauna substituției de la azot. Apar ambii compuși însă cei de tip III. în cantitate ceva mai mare decât cei de tip II. ^{ce} ceea ce se datorează creșterii densității de electroni din poziția para ca urmare a efectului inductiv al grupeii metil din poziția 3. Derivatul 3,5, deci *N,N*-dietil-3,5-xilidină dă cel mai mare procentaj în produsul de substituție la carbon. (cca 58 % față de 42 % substituit la azot.) [16]

c) Reacția cu triazinilamine.

S-a studiat reacția clorurii de cianuril cu triazinilamine [17] [18] în prezența hidroxidului de sodiu în soluție acetonică între 0 și 5°C. Se formează di- și tritriazinilamine. Reacția generală poate fi formulată în felul următor :



Clorura de cianuril formează cu anilino-*s*-triazină N,N-bis (4,6-dicloro-*s*-triazin-2-il) anilină [17]. Produsul similar între 2-anilino-4,6-dimetoxi-*s*-triazină și clorură de cianuril în condiții identice nu a fost obținut. Diferență de reactivitate a celor două anilino-*s*-triazine cu clorura de cianuril se atribuie acidității diferite a grupei NH în cei doi compuși.

Intrucât amino-*s*-triazinele nu reacționează cu clorura de cianuril decât în prezența alcaliilor specie nucleofilă pare a fi anionul respectiv.

În cazul amino-*s*-triazinelor cu aciditate redusă nu se formează amoni în mediul alcalin, în consecință și capacitățile lor de a reacționa cu agenți nucleofili este mică.

S-au făcut o serie de încercări cu 2-amilamino-4,6-dimetoxi-*s*-triazine cu diferiți substituenți greșți pe nucleul arilic. Din experiențele făcute rezultă că și substituentul greștit pe nucleul arilic influențează considerabil cursul reacției. Substituenții respingători de electroni micșorează aciditatea grupei NH din amino-dimetoxi-*s*-triazine iar grupele atrăgătoare de electroni o măresc, crescând în același timp și reactivitatea față de clorură de cianuril. În felul acesta se pot explica eșecurile avute în reacțiile anilino-*p*-toluidino-*o*- și *p*-metoxifenilamino-4,6-dimetoxi-*s*-triazinelor cu clorura de cianuril și rezultatele pozitive obținute în cazul cloro și nitrofenilamino-derivaților.

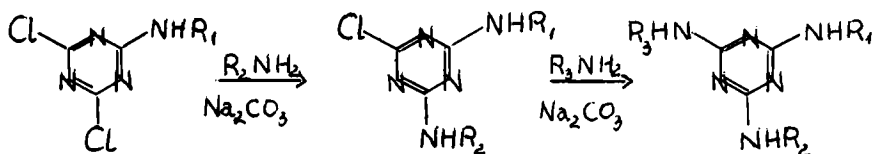
O confirmare a acestui mecanism îl constituie și faptul că în spectrele de absorbție U.V. al *o*-cloro- și *o*-nitroderivaților *s*-*s* găsit o bandă nouă în regiunea lungimilor de undă mari, ce poate fi atribuită anionului respectiv, bandă ce nu apare în cazul *p*-metil-*o*- sau *p*-metoxi derivaților. Greșirea de grupe respingătoare de electroni în nucleul triazinice poate fi echilib-

rată prin introducerea de grupe atrăgătoare de electroni în nucleul arilic astfel ca să se mărească aciditatea amino-triazinei în suficientă măsură pentru ca reacția să devină posibilă.

1.1.1.2.2. 2,4-Diclor-6-amino-*s*-triazina.

2,4-Dicloro-6-amino-*s*-triazina reacționează cu amine între 25 și 70°C obținându-se diamino cloro-*s*-triazine iar în jur de 100°C melamine substituie. Grupa alchil-aril-amino sau alți nucleofili greșaji pe nucleul *s*-triazinic provoacă o desactivare a nucleului prin efectele lor electronice, ceea ce se manifestă printr-o mobilitate mai mică a atomilor de clor, fapt constatat și experimental. Această comportare diferită face posibilă înlocuirea în trepte a atomilor de clor cu diferiți nucleofili.

Reacția de formare a diamino-cloro-*s*-triazinelor este următoarea :



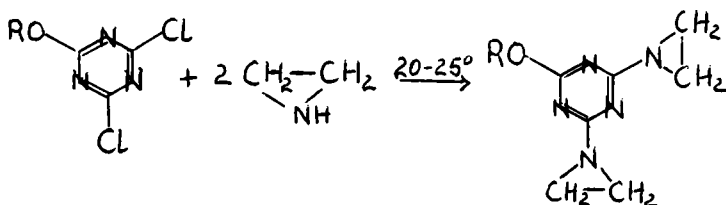
Dacă se prepară o diamino-cloro-*s*-triazină substituită nesimetric cu amine diferite, atunci este recomandabil să se facă substituția primului atom de clor cu amina cea mai puțin reactivă.

Temperatura reacției variază în funcție de amina folosită și de produsul de obținut. Dacă amina aromatică are un caracter basic foarte slab, atunci al treilea atom de clor fiind prea puțin reactiv nu poate fi înlocuit.

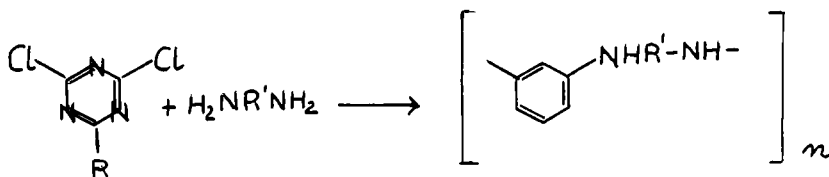
Din clasa diacino-cloro-s-triazinelor fac parte un număr imens de compuși, unii dintre ei cu proprietăți ierbicide, foarte importante și care se fabrică pe scară mare în lume. Tot în această clasă de combinații se pot încadra coloranții reactivi.

2-Alcoxi-sau 2-aroxi-4,6-dicloro-s-triazine reacționează cu amine formând 2-alcoxi sau 2-aroxi-4,6-diamino-s-triazină, [19] [20] sau 2-alcoxi-4-cloro-6-amino-s-triazină în funcție de amină și temperatura folosită.

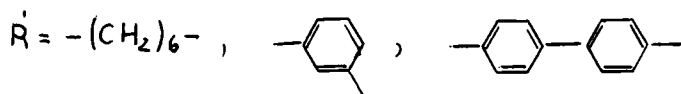
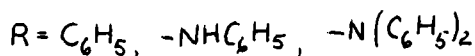
Un caz deosebit în care între 20 și 25° se substituie ambii atomi de clor este reacția cu etilenamină. [19]

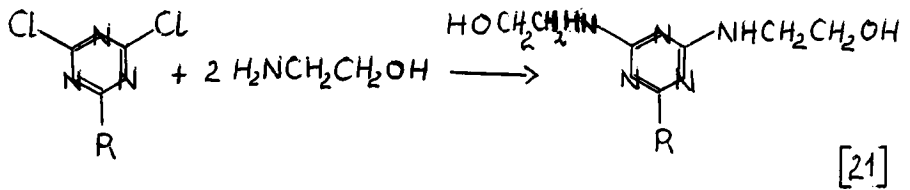


Pornind de la dicloro-s-triazine se pot obține o serie de monomeri folosiți pentru polimerizări și policondensări, care duc la produși cu o remarcabilă stabilitate termică. [21]



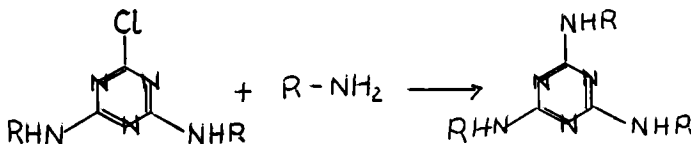
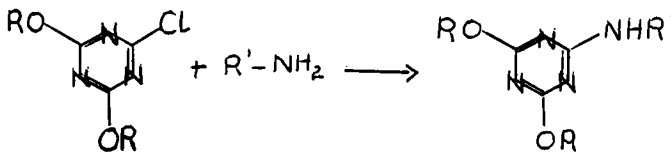
unde





1.1.1.2.3. 2-cloro-s-triazine.

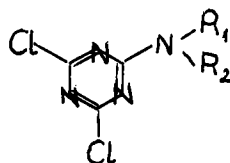
Substituiția cu amine a monocloro-s-triazinelor duce la melamine substituite sau în cazul 2-cloro-4,6-dialcoxi-sau dia-roxi- derivaților se formează esteri ai amelidei substituite.



În cele ce urmează se redă sub formă de tabele struc-tura, punctul de fierbere sau topire, randamente de obținere în substituiția nucleofilă indicată de literatură pentru o serie de derivați obținuți din clorură cianurică prin reacția directă cu diferite amine.

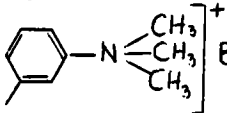
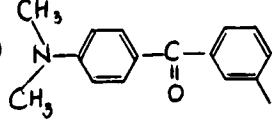
Tabelul 1.

2-Amino-4,6-dicloro-s-triazine


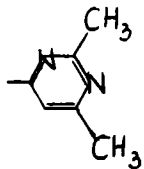


R ₁	R ₂	P. f. p. t.	n _D	lit.
1) CH ₃	H	160,5 - 1,5	-	25
2) C ₂ H ₅	H	108,5 - 9	-	25
3) n-C ₃ H ₇	H	72 - 4,5	-	28
4) i-C ₃ H ₇	H	196	86,5	24
5) n-C ₄ H ₉	H	51 - 2	-	22
6) C(CH ₃) ₃	H	190,5 - 1,5	-	22
7) (CH ₂) ₂ CH(CH ₃) ₂	H	74 - 5	-	22
8) CH(CH ₃)CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	117 - 18/0,04	-	22
9) n-C ₇ H ₁₅	H	55 - 6	99	22
10) CH(C ₂ H ₅)(C ₄ H ₉)	H	144/0,01	-	22
11) (CH ₂) ₉ CH ₃	H	56 - 7	-	22
12) CH ₂ = CH CH ₂	H	73 - 6	-	28
13) HO-CH ₂ -CH ₂ -	H	116	90	27
14) CH ₂ O CH ₃	H	75 - 6	-	22
15) CH ₃ O (CH ₂) ₂	H	74 - 7	84,1	24
16) CH ₃ O (CH ₂) ₃	H	69 - 72	87,5	24
17) (CH ₂) ₃ O CH (CH ₃) ₂	H	41 - 2	-	22
18) (CH ₂) ₅ COO C ₂ H ₅	H	81 - 2,5	-	22
19) C ₆ H ₅	H	196 - 37	95	9
20) 2-C ₆ H ₄ CH ₃	H	162 - 2,5	92	9
21) 4-C ₆ H ₄ CH ₃	H	191	96	9
22) 3-C ₆ H ₄ CH ₃	H	191,5 - 2	-	25
23) 2-C ₆ H ₄ Cl	H	199 - 60	96	9
24) 4-C ₆ H ₄ Cl	H	187 - 8	98	9
25) 3-C ₆ H ₄ Cl	H	149 - 50	-	25

...//..

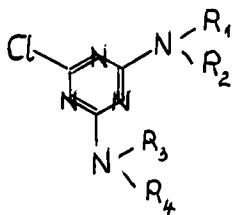
R_1	R_2	p.f. p.t.	n	lit.
26) 4-C ₆ H ₄ Br	H	182	-	25
27) 2-C ₆ H ₄ O CH ₃	H	174,5 - 5	-	25
28) 3-C ₆ H ₄ O CH ₃	H	126 - 6,5	-	25
29) 4-C ₆ H ₄ O CH ₃	H	171,5 - 2	-	25
30) 2-C ₆ H ₄ NO ₂	H	195	89	9
31) 3-C ₆ H ₄ NO ₂	H	200 - 1	100	9
32) 4-C ₆ H ₄ NO ₂	H	285	86	9
33) 2,4-C ₆ H ₃ F ₂	H	175 - 4	97	9
34) 2,4-C ₆ H ₃ Cl ₂	H	151	61	9
35) 2,5-C ₆ H ₃ Cl ₂	H	168 - 9	97	9
36) 2,4-C ₆ H ₃ Br ₂	H	155 - 4	95	9
37) 4-C ₆ H ₄ OC ₂ H ₅	H	145,5 - 4	-	25
38) 2,4,5-C ₆ H ₃ Cl ₃	H	167	-	26
39) (C ₂ H ₅) ₂ N C ₆ H ₄ -	H	155 - 4	95	27
40) 	H	desc.	75	27
41) 	H	250 (desc.)	90	27
42) 2-CH ₃ OOC C ₆ H ₄	H	192 - 4	84	17
43) 4-CH ₃ OOC C ₆ H ₄	H	295	60	17
44) n-C ₇ H ₇	n-C ₇ H ₇	56 - 8	-	28
45) i-C ₇ H ₇	i-C ₇ H ₇	105 - 5	-	28

.. //..

R_1	R_2	P.º. p.º.	η	lit.
46) n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	107/0,07	-	22
47) (CH ₂) ₅ CH ₃	(CH ₂) ₅ CH ₃	51,5 - 2,5	-	22
48) ciclo-C ₆ H ₁₁	ciclo-C ₆ H ₁₁	168	66,3	23
49) 	-	157 - 8	-	22
50) 	CN	153	83	27

Tabelul 2

2-Elor-4,6-diamino-6-triazine cu proprietăți ierbicide.



R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Def. Pat.	η	lit.
1) C(CH ₃) ₃	H	H	H	-	-	52
2) CH ₂ CH(CH ₃)CN	H	H	H	228-9	-	43
3) C(CH ₃) ₂ CN	H	H	H	191-2	-	42
4) C(CH ₃)(C ₂ H ₅)CN	H	H	H	178-9	-	42
5) CH ₂ CH(C ₂ H ₅)CN	H	H	H	201-2	-	42
6) C(CH ₃)(C ₃ H ₇)CN	H	H	H	145	-	42
7) C(CH ₃)(1-C ₃ H ₇)CN	H	H	H	140	-	42
8) C(CH ₃)(1-C ₄ H ₉)CN	H	H	H	153-5	-	42
9) C(CH ₃)(C ₅ H ₁₁)CN	H	H	H	105	-	42
10) C(CH ₃)(6-C ₅ H ₁₁)CN	H	H	H	135	-	42
11) CH ₃	H	H	C ₃ H ₇	203,5-4,5	-	30
12) CH ₃	H	1-C ₃ H ₇	H	157-9; 99,5; →	-	29
13) CH ₃	H	H	HOOC ₂ H ₄	180-1	-	30
14) C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	H	196-203; 87,9	-	29
15) C ₂ H ₅	H	H	C ₃ H ₇	200-2	-	30

••//••

R_1	R_2	R_3	R_4	Pa- to	η	lit
16) C_2H_5	H	1- C_3H_7	H	172-4	96	29
17) C_2H_5	H	H	KOC_2H_4	178-9	-	30
18) CH_3	H	C_4H_9	H	111/0,004	-	30
19) C_3H_7	H	C_3H_7	H	210-12	-	30
20) 1- C_3H_7	H	1- C_3H_7	H	213-4	92	29
21) H	H	C_3H_7	C_3H_7	144-6,5	-	30
22) n- C_3H_7	H	1- C_3H_7	H	-	-	31
23) ciclo- C_3H_5	H	C_2H_5	H	199-202	-	39
24) ciclo- C_3H_5	H	ciclo- C_3H_5	H	209-10	67	39
25) ciclo- C_3H_5	H	1- C_3H_7	H	167-8	-	39
26) C_2H_5	H, 1- CH_2 -ciclo- C_3H_5	H	H	209-10	-	39
27) ciclo- C_3H_5	H, 1- CH_2 -ciclo- C_3H_5	H	H	200,5-2	-	47
28) n- C_4H_9	n- C_4H_9	H	H	207,5-9	-	30
29) $C(CH_3)_3$	H, ciclo- C_3H_5	H	H	154	(45)	54
30) H	H	CH_3 , ciclo- C_6H_{11}	H	149-50	-	30
31) CH_3	H	CH_3O	H	260	87	36
32) C_2H_5	H	CH_3O	H	163-4	94	36
33) n- C_3H_7	H	CH_3O	H	155-6	81	36
34) 1- C_3H_7	H	CH_3O	H	122,5-3,5;	90	36
35) $CH_2=CH-CH_2$	H	CH_3O	H	154-4,5	86	36
36) n- C_4H_9	H	CH_3S	H	199-60	86,5	36

..//..

R_1	R_2	R_3	R_4	P.o.f. P.o.t.	n	lit.
37) $1-C_4H_9$	H	CH_3O	H	150	84	36
38) $(C_2H_5)CH(CH_3)$	H	CH_3O	H	99-100	78,5	36
39) $C(CH_3)_3$	H	CH_3O	H	107-8,5;	78	36
40) $n-C_5H_{11}$	H	CH_3O	H	149-50,5;	70	36
41) $1-C_5H_{11}$	H	CH_3O	H	144,5-5;	83	36
42) CH_3O	H	CH_3O	H	180	-	37
43) CH_3	H	C_2H_5O	H	174	82	38
44) C_2H_5	H	C_2H_5O	H	147-8	94	38
45) $1-C_3H_7$	H	C_2H_5O	H	118,5-19,5;	85	38
46) $CH_2=CH-CH_2$	H	C_2H_5O	H	151-2;	88	38
47) $n-C_4H_9$	H	C_2H_5O	H	162-2,5;	93	38
48) $1-C_4H_9$	H	C_2H_5O	H	153-4	91	38
49) $C_2H_5CH(CH_3)$	H	C_2H_5O	H	102-4	80	38
50) $C(CH_3)_3$	H	C_2H_5O	H	138-9	96	38
51) $n-C_5H_{11}$	H	C_2H_5O	H	151-2	88	38
52) $1-C_5H_{11}$	H	C_2H_5O	H	151-1,5	98	38
53) $1-C_3H_7O$	H	C_2H_5	H	158-60	-	37
54) CH_3	H	$n-C_3H_7O$	H	159-60	99	38
55) C_2H_5	H	$n-C_3H_7O$	H	153	81	38
56) $1-C_3H_7$	H	$n-C_3H_7O$	H	117-18	90	38
57) $1-C_3H_7O$	H	$1-C_3H_7O$	H	148-21	-	37
58) $n-C_4H_9$	H	$n-C_3H_7O$	H	182-3	90	38

.. / ..

R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	p.p. p.o.	n	lit.
59) 1-C ₄ H ₉	H	n-C ₃ H ₇ O	H	159-60	91	58
60) C ₂ H ₅ CH(CH ₃)	H	n-C ₃ H ₇ O	H	101-1,5	92	58
61) n-C ₅ H ₁₁	H	n-C ₃ H ₇ O	H	158	90	58
62) 1-C ₅ H ₁₁	H	n-C ₃ H ₇ O	H	175	93	58
63) CH ₃	H	n-C ₄ H ₉ O	H	152-3	61	58
64) C ₂ H ₅	H	n-C ₄ H ₉ O	H	152	91	58
65) 1-C ₅ H ₇	H	n-C ₄ H ₉ O	H	98-100	89	58
66) CH ₃	H	CH ₂ OH	H	-	-	51
67) C ₂ H ₅	H	CH ₂ OH	H	-	-	51
68) 1-C ₅ H ₇	H	CH ₂ OH	H	-	-	51
69) C ₂ H ₅	H	CH ₂ COOH	H	-	-	51
70) 1-C ₅ H ₇	H	CON(C ₂ H ₅) ₂	H	-	-	51
71) -C ₂ H ₅	H	CONH CO CH ₃	H	-	-	51
72) C ₂ H ₅	H	CO NH CH ₃	H	-	-	51
73) CH ₂ =CH-CH ₂	H	1-C ₅ H ₇	H	149-50	-	54
74) CH ₃	H, (C ₂ H ₅ O) ₂	CH CH ₂	H	164	-	55
75) C ₂ H ₅	H, CH ₃	SCH ₂ CH ₂	H	184	-	55
76) C ₂ H ₅	H, C ₂ H ₅	SCH ₂ CH ₂	H	174	-	55
77) C ₂ H ₅	H, (C ₂ H ₅ O) ₂	CH CH ₂	H	158	-	55
78) 1-C ₅ H ₇	H, C ₂ H ₅	SCH ₂ CH ₂	H	122	-	55
79) CH ₃	H, (C ₂ H ₅ O) ₂	CH CH ₂	H	195	-	55
80) C ₂ H ₅	H, (CH ₂ O) ₂	CH CH ₂	H	162	-	55

..//..

R_1	R_2	R_3	R_4	Def. p. to	η	lit
81) $1-C_3H_7$	H	$(CH_3O)_2$ CH	CH ₂ H	84	-	95
82) $1-C_3H_7$	H	$(C_2H_5O)_2$ CH	CH ₂ H	75	-	95
83) C_2H_5	H	CH=C(CH ₃)CH	H	140	-	44
84) C_2H_5	H	CH=CC(CH ₃) ₂	H	135-7	-	44
85) $1-C_3H_7$	H	CH=CC(CH ₃) ₂	H	146-8	-	44
86) $1-C_3H_7$	H	CH=C(CH ₃) CH	H	170	-	44
87) $C(CH_3)_2$ C≡CH	H	C_2H_5	H	-	98	48
88) CH_3	H	$C(CH_3)(C_2H_5)_2$	H	-	-	49
89) C_2H_5	H	$C(CH_3)(C_2H_5)_2$	H	-	(53)	49
90) $1-C_3H_7$	H	$C(CH_3)(C_2H_5)_2$	H	-	-	49
91) $C(CH_3)(C_2H_5)C≡CH, H$	C_2H_5		H	-	99,5	48
92) $CH_3C(CH_3)CH$	H	CH=C(CH ₃)CH	H	161	-	44
93) CH_3	H	CH(CH ₃)CH ₂ O	CH ₃ , H	-	-	51
94) C_2H_5	H	CH ₃ O	CH ₂ CH CH ₃ H	96	-	40
95) C_2H_5	H	CH(CH ₃)CH ₂ O	CH ₃ , H	-	-	51
96) $1-C_3H_7$	H	CH(CH ₃)CH ₂ O	CH ₃ , H	-	-	51
97) $n-C_8H_{17}$	H	$n-C_8H_{17}$	H	171,5	-	50
98) $1-C_3H_7$	H	CH ₂ CN	H	-	-	51
99) $n-C_4H_9$	H	CH ₂ CN	H	-	-	51
100) $C(CH_3)_3$	H	CH ₂ CN	H	-	-	51
101) $C(CH_3)_2$ CN	H	CH ₃	H	201-2	-	42
102) $C(CH_3)_2$ CN	H	C_2H_5	H	161-2	-	42





..//..


	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Ref. p. to	η	lit.
103)	C(CH ₃) ₂ CN	H	1-C ₃ H ₇	H	188-9	-	42
104)	C(CH ₃) ₂ CN	H	n-C ₄ H ₉	H	149-50	-	42
105)	C(CH ₃) ₂ CN	H	CH ₂ CN	H	166-7	-	42
106)	C(CH ₃) ₂ CN	H	(CH ₂) ₂ CN	H	148-9	-	42
107)	C(CH ₃) ₂ CN	H	CH ₂ =CH-CH ₂	H	136-8	-	42
108)	C(CH ₃) ₂ CN	H	(CH ₂) ₂ CN	H	189-9	-	42
109)	C(CH ₃) ₂ CN	H	C(CH ₃) ₂ CN	H	183-5	-	42
110)	C(CH ₃) ₂ CN	H	(CH ₂) ₃ OC ₂ H ₅	H	114-15	-	42
111)	C(CH ₃) ₂ CN	H	(CH ₂) ₃ OCH(CH ₃) ₂ , H		122	-	42
112)	C(CH ₃) ₂ CN	H	(CH ₂) ₃ O CH ₃	H	124-5	-	42
113)	CH ₂ CH(CH ₃)CN	H	CH ₃	H	290-1	-	43
114)	CH ₂ CH(CH ₃)CN	H	C ₂ H ₅	H	219-20	-	43
115)	CH ₂ CH(CH ₃)CN	H	1-C ₃ H ₇	H	137-8	-	43
116)	CH(CH ₃)CH ₂ CN	H	C ₂ H ₅	H	141-3	-	43
117)	CH(CH ₃)CH ₂ CN	H	1-C ₃ H ₇	H	183-4	-	43
118)	CH ₂ CH(C ₂ H ₅)CN, H		CH ₃	H	208-29	-	43
119)	C(CH ₃) ₂ CH ₂ CN, H		C ₂ H ₅	H	125-7	-	43
120)	C(CH ₃)(C ₂ H ₅)CN	H	CH ₃	H	151-2	-	42
121)	C(CH ₃)(C ₂ H ₅)CN	H	C ₂ H ₅	H	136-7	-	42
122)	CH ₂ CH(C ₂ H ₅) CN	H	C ₂ H ₅	H	188-9	-	43
123)	CH ₂ CH(C ₂ H ₅) CN	H	1-C ₃ H ₇	H	88-9	-	43
124)	C(CH ₃) ₂ CH ₂ CN	H	CH ₃	H	155-7	-	43

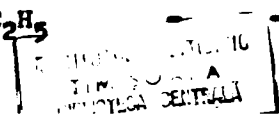
...//...

R_1	R_2	R_3	R_4	P. of P. to	η	lit.
125) $C(CH_3)_2$	CH_2	CN	H	1-C ₃ H ₇	H	168-9 - 43
126) C_2H_5			H	$CH_2(CN)CH_3$	H	174,5; 92,7 46
127) $C(CH_3)(C_2H_5)$			H	n-C ₃ H ₇	H	129-31 - 42
128) $C(CH_3)(C_2H_5)$			H	1-C ₃ H ₇	H	156 - 42
129) $C(CH_3)(C_2H_5)$			H	$(CH_2)_2$ CN	H	140-1 - 42
130) $C(CH_3)(CH_2=CCH_3)$			H	C ₂ H ₅	H	141 - 42
131) $C(CH_3)(C_2H_5)$			H	$(CH_2)_3O$ CH ₃	H	69-70 - 42
132) $C(CH_3)(C_2H_5)$			H	$(CH_2)_3$ S CH ₃	H	99-100 - 42
133) $C(CH_3)(C_3H_7)$			H	CH ₃	H	118-21 - 42
134) $C(CH_3)(C_3H_7)$			H	C ₂ H ₅	H	124-6 - 42
135) $C(CH_3)(1-C_3H_7)$			H	CH ₃	H	140 - 42
136) $C(CH_3)(1-C_3H_7)$			H	C ₂ H ₅	H	120-1 - 42
137) $C(CH_3)(1-C_3H_7)$			H	1-C ₃ H ₇	H	130 - 42
138) $C(CH_3)(C_3H_7)$			H	$(CH_2)_3O$ CH ₃	H	64-5 - 42
139) $C(CH_3)(1-C_3H_7)$			H	$(CH_2)_3O$ CH ₃	H	115 - 42
140) $C(CH_3)(1-C_3H_7)$			H	$(CH_2)_3$ S CH ₃	H	91-2 - 42
141) $C(CH_3)(1-C_4H_9)$			H	CH ₃	H	141-2 - 42
142) $C(CH_3)(1-C_4H_9)$			H	C ₂ H ₅	H	120 - 42
143) $C(CH_3)(1-C_4H_9)$			H	1-C ₃ H ₇	H	121 - 42
144) $C(CH_3)(C_5H_{11})$			H	C ₂ H ₅	H	120 - 42
145) $C(CH_3)(C_5H_{11})$			H	CH ₃	H	78 - 42
146) $C(CH_3)(C_5H_{11})$			H	1-C ₃ H ₇	H	110 - 42

..//..

I_1	I_2	I_3	I_4	$\frac{P_{10}}{P_{11}}$	γ	z_{11}
147) $\alpha(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}$	I	C_2H_5	I	1489	-	2
148) $\alpha(\text{CH}_3)(1-\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}$	I	CH_3	I	75	-	2
149) $\text{C}_2\text{H}_5 \text{ CH}_2$	I	$\text{C}_2\text{H}_5 \text{ CH}_2$	I	2343	-	2
150) 	I	C_2H_5	I	-	-	2
151) 	I	C_3H_7	I	-	-	2
152) 	I	C_4H_9	I	-	-	2
153) 	I	I	C_4H_9	-	-	2
154) $\text{C}_2\text{H}_5 \text{ CH}_2 \text{ CH}_2$	I	$\text{C}_2\text{H}_5 \text{ CH}_2 \text{ CH}_2$	I	2045	-	2
155) CH_3	I	C_2H_5	C_2H_5	-	-	2
156) C_2H_5	I	CH_3	CH_3	1945	-	2
157) C_2H_5	I	CH_3	CH_3	18545	-	2
158) CH_3	CH_3	C_2H_5	I	2422/2424	-	2
159) C_2H_5	I	CH_3	CH_3	1754	-	2
160) CH_3	I	C_2H_5	C_2H_5	19456	-	2
161) C_2H_5	I	C_2H_5	C_2H_5	-	-	2
162) C_2H_5	C_2H_5	I	C_2H_5	924	-	2
163) C_2H_5	I	C_2H_5	C_2H_5	1895/1896	-	2
164) C_2H_5	I	C_2H_5	C_2H_5	1224	-	2
165) C_2H_5	I	$\text{C}_2\text{H}_5 \text{ CH}_2$	$\text{C}_2\text{H}_5 \text{ CH}_2$	-	-	2
166) C_2H_5	I	$\text{C}_2\text{H}_5 \text{ CH}_2$	$\text{C}_2\text{H}_5 \text{ CH}_2$	-	-	2
167) C_2H_5	I	CH_3	$\text{C}_2\text{H}_5 \text{ CH}_2$	1248	-	2

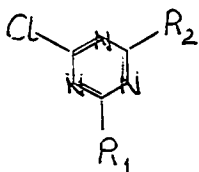
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	P.o.f. P.o.t.	η	lit.
168)	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅ SCH ₂	CH ₃	108	-	35
169)	C ₂ H ₅	H	CH ₃ S CH ₂ CH ₂	CH ₃	122	-	35
170)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	(CH ₃ O) ₂ CH CH ₂	H	94	-	35
171)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	(C ₂ H ₅ O) ₂ CH CH ₂	H	45	-	35
172)	CH ₃	CH ₃	CH ₃ O	H	165-5,5	60	36
173)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃ O	H	80-1	85	36
174)	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	CH ₃ O	H	103,5-104	85	36
175)	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	CH ₃ O	H	157-8	85	36
176)	CH ₂ =CH CH ₂	CH ₂ =CH CH ₂	CH ₃ O	H	63-4	77,5	36
177)	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	CH ₃ O	H	58-9;	97,5	36
178)	i-C ₄ H ₉	i-C ₄ H ₉	CH ₃ O	H	134-5/0,28	87,5	36
179)	n-C ₅ H ₁₁	n-C ₅ H ₁₁	CH ₃ O	H	166-8/0,30	91,5	36
180)	CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃ O	H	142,5-44;	82	36
181)	CH ₃ O	CH ₃	CH ₂ =CH CH ₂	H	92-4	-	37
182)	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	113-15	-	37
183)	i-C ₃ H ₇ O	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	143-5	-	37
184)	i-C ₃ H ₇ O	H	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅	60	-	37
185)	C ₂ H ₅	H	CH ₂ =CH-CH ₂	CH ₃ CH(CN)	95	-	41
186)	C ₂ H ₅	H	CH ₃ CH(CN)	n-C ₄ H ₉	110	-	41
187)	i-C ₃ H ₇	H	CH ₃ CH(CN)	CH ₃	95-7	-	41
188)	n-C ₄ H ₉	H	CH ₃ CH(CN)	CH ₃	84-6	-	41
189)		H	C ₂ H ₅ ...//...	C ₂ H ₅	-	-	50



 BIBLIOTECA CENTRALE

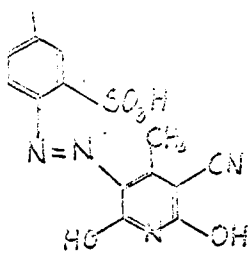
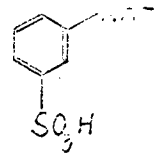
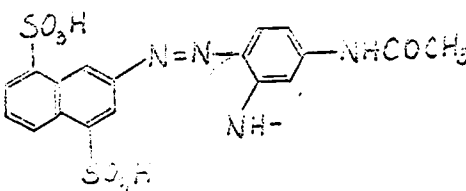
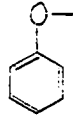
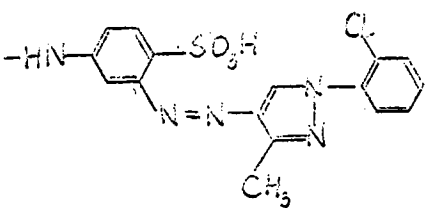
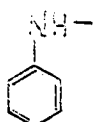
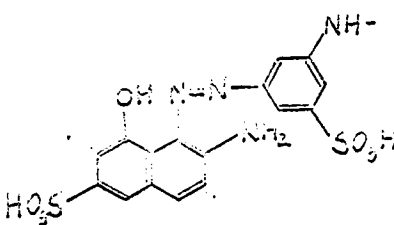
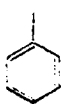
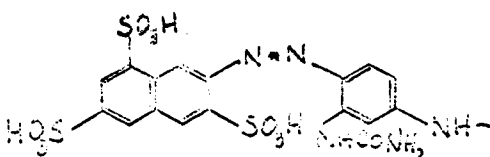
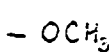
R_1	R_2	R_3	R_4	P-f. P-t.	η	lit.
190) CH_3	CH_3	C_2H_5	C_2H_5	100/0,004	-	30
191) CH_3	HO CH_2	CH_2	CH_3	HO CH_2	94,5-7	- 30
192) C_2H_5	C_2H_5	CH_3	$\text{CH}(\text{CN}), \text{CH}_3$	-	-	41
193) C_2H_5	C_2H_5	C_3H_7	C_3H_7	112/0,003	-	30
				117-19/0,1	-	36
194) C_3H_7	C_3H_7	CH_3	CH_3	98-101/0,0015	-	30
195) C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	223-5	-	32
196) $1-\text{C}_3\text{H}_7$	$1-\text{C}_3\text{H}_7$	$1-\text{C}_3\text{H}_7, 1-\text{C}_3\text{H}_7$		111-12	-	30
197) $\text{CH}_2=\text{CH}$	CH_2	C_3H_7	C_3H_7	C_3H_7	134,6/0,25	- 30
198) $n-\text{C}_4\text{H}_9$	$n-\text{C}_4\text{H}_9$	$n-\text{C}_4\text{H}_9$	$n-\text{C}_4\text{H}_9$	124/0,002	-	30
199) CH_3O	CH_3	CH_3O	CH_3	63-5	-	37
200) $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	C_2H_5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	C_2H_5	75-7	-	37

Coloranti reactivi

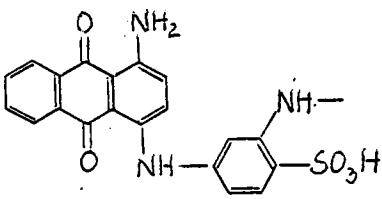
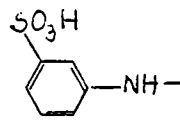
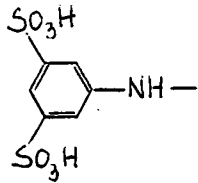
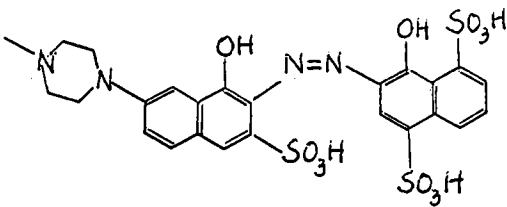
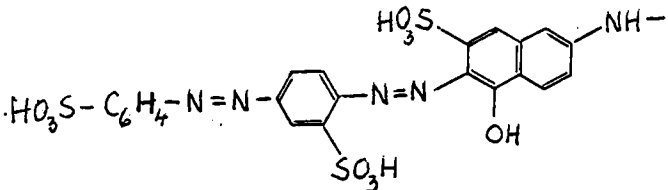
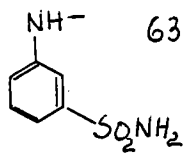
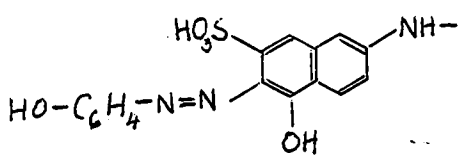
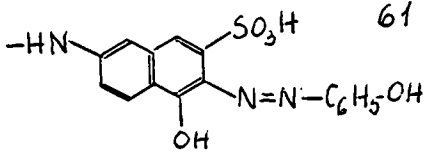
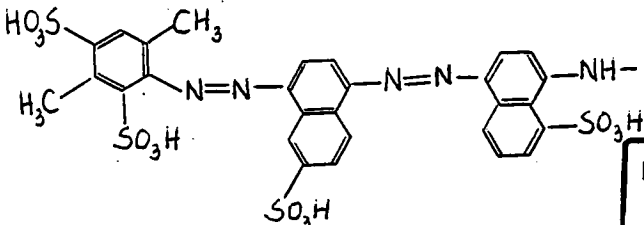
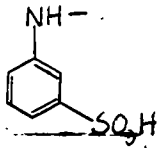


R_1	R_2	Lit.
	Cl	57
	Cl	57
	Cl	60
	Cl	81
	Cl	82

R_1	R_2	Lit.
	CL	79
	CL	67
	CL	68
	CL	78
	CL	56
	CL	57

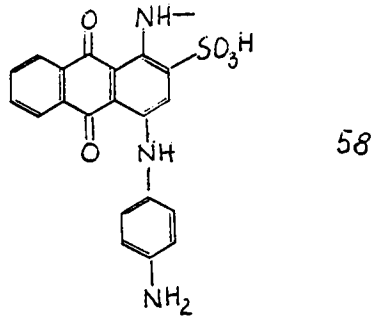
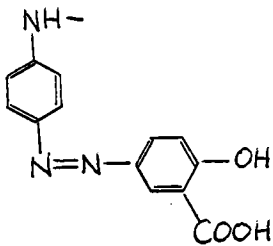
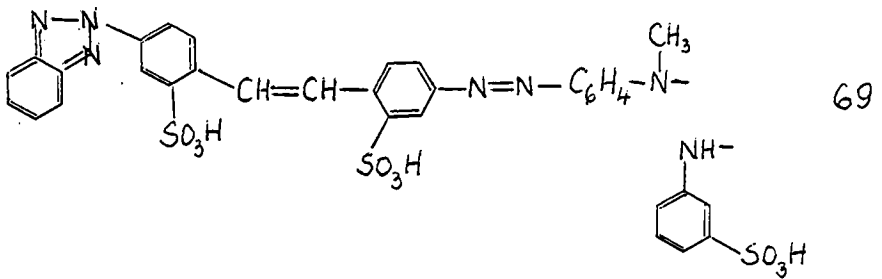
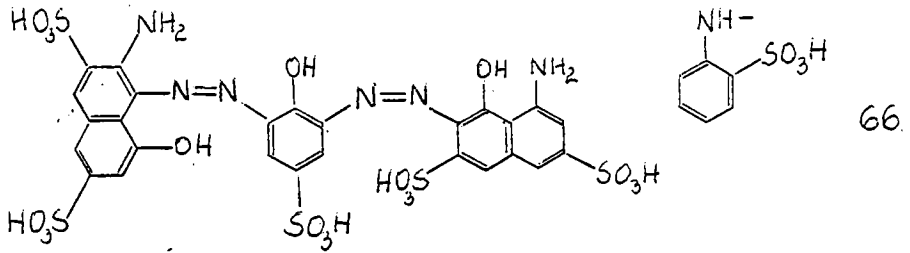
R_1	R_2	NO.
		76
		59
		62
		64
		77

R_1	R_2	Lit.
	$\text{-HNCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$	71
		74
		70
		80
		65
		72

R_1	R_2	Lit.
		73
		56
		63
		61
		75

INSTITUTUL POLITEHNIC
 TIMIȘOARA
 BIBLIOTECA CENTRALĂ

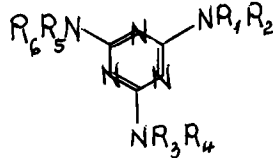
R_1	R_2	Lit.
-------	-------	------



Tabelul 4




Trialchil (aril) amino-a-triazina

(Melamine substituie)



R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	p.f.	η	lit.
1) CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	H	115	-	5
2) C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	H	73-4,91		5
3) HOCH ₂ CH ₂	H	HOCH ₂ CH ₂	H	HOCH ₂ CH ₂	H	100-1	100	5
4) CH ₃ CHOH CH ₂	H	CH ₃ CHOH CH ₂	H	CH ₃ CHOH CH ₂	H	113-4		87 5
5) C ₆ H ₅ NH	H	C ₆ H ₅ NH	H	C ₆ H ₅ NH	H			89 5
6) C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	H	227-8		85 5
7) 4-CH ₃ C ₆ H ₄	H	4-CH ₃ C ₆ H ₄	H	4-CH ₃ C ₆ H ₄	H	283		- 5
8) 2-Cl C ₆ H ₄	H	2-Cl C ₆ H ₄	H	2-Cl C ₆ H ₄	H	165-6		- 5
9) 3,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	H	3,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	H	3,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	H	261		- 5
10) 2-BrC ₆ H ₄	H	2-BrC ₆ H ₄	H	2-BrC ₆ H ₄	H	188-9		- 5
11) 3-NO ₂ C ₆ H ₄	H	3-NO ₂ C ₆ H ₄	H	3-NO ₂ C ₆ H ₄	H	-		- 5
12) 4-NH ₂ C ₆ H ₄	H	4-NH ₂ C ₆ H ₄	H	4-NH ₂ C ₆ H ₄	H	-		- 5
13) 4-NH ₂ SO ₂ C ₆ H ₄	H	4-NH ₂ SO ₂ C ₆ H ₄	H	4-NH ₂ SO ₂ C ₆ H ₄	H	-		- 5
14) 3-NH ₂ ,4-CH ₃ C ₆ H ₃	H	3-NH ₂ ,4CH ₃ C ₆ H ₄	H	3-NH ₂ ,4CH ₃ C ₆ H ₄	H	-		- 5
15) α-C ₁₀ H ₇	H	α-C ₁₀ H ₇	H	α-C ₁₀ H ₇	H	225		- 5

..//..

R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	p.t. b.f.	η	lit.	
16)	β-C ₁₀ H ₇	H	β-C ₁₀ H ₇	H	β-C ₁₀ H ₇	H	209	-	5
17)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	171-2	37	5
18)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	46-7	93	5
19)	CH ₂	-CH ₂ ^{*)}	CH ₂	-CH ₂ ^{*)}	CH ₂	-CH ₂ ^{*)}	150(desc)	85	5
20)	CH ₃ CH	-CH ₂ ^{*)}	CH ₃ CH	-CH ₂ ^{*)}	CH ₃ CH	-CH ₂ ^{*)}	140-5	33	5
21)	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ ^{*)}	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ ^{*)}	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ ^{*)}	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ ^{*)}	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ ^{*)}	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ ^{*)}	256-9	90	5
22)	CH ₂ (-CH ₂) ₃ -CH ₂ ^{*)}	CH ₂ (CH ₂) ₃ -CH ₂ ^{*)}	CH ₂ (CH ₂) ₃ -CH ₂ ^{*)}	CH ₂ (CH ₂) ₃ -CH ₂ ^{*)}	CH ₂ (CH ₂) ₃ -CH ₂ ^{*)}	CH ₂ (CH ₂) ₃ -CH ₂ ^{*)}	219-21	93	5
23)	CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₂ [*]	CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₂ [*]	CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₂ [*]	CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₂ [*]	CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₂ [*]	CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₂ [*]	186-90	95	5
24)	CH ₂ CH ₂ -O	CH ₂ [*] -CH ₂	CH ₂ CH ₂ -O	CH ₂ [*] -CH ₂	CH ₂ CH ₂ -O	CH ₂ [*] -CH ₂	(desc)	92	5
25)	HO(CH ₂) ₂	HOCH ₂ CH ₂ ,	HOCH ₂ CH ₂ ,	HOCH ₂ CH ₂ ,	HOCH ₂ CH ₂	HOCH ₂ CH ₂	109	65	5
		HOCH ₂ CH ₂ ,	HOCH ₂ CH ₂	HOCH ₂ CH ₂	HOCH ₂ CH ₂	HOCH ₂ CH ₂			
26)	CH ₃	CN	CH ₃	CN	CH ₃	CN	241	-	5
27)	CN	CH ₂ 	CH ₂ CN		CNCH ₂		165-7	82	5
28)	CNCH ₂	C ₁₂ H ₂₅	CNCH ₂	C ₁₂ H ₂₅	CNCH ₂	C ₁₂ H ₂₅	46-8	67	5
29)	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	115	-	5
30)	CN	C ₆ H ₅	CN	C ₆ H ₅	CN	C ₆ H ₅	210	-	5

*) Compuzi cu structură ciclică

.. / ..

R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	Dof.	η	lit.
51) CN,	2-CH ₃ C ₆ H ₄	CN	2-CH ₃ C ₆ H ₄	CN	2-CH ₃ C ₆ H ₄	203	-	5
52) CN,	2-CH ₃ OC ₆ H ₄ ,	CN,	2-CH ₃ OC ₆ H ₄ ,	CN,	2-CH ₃ OC ₆ H ₄	110	-	5
53) CN,	4-C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄ ,	CN,	4-C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄ ,	CN,	4-C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄	151	-	5
54) CN,	2,4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ ,	CN,	2,4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ ,			193	-	5
					CN, 2,4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃			
55) CN,	C ₆ H ₅ CH ₂ ,	CN,	C ₆ H ₅ CH ₂ ,	CN,	C ₆ H ₅ CH ₂	158	-	5
56) CN,	α -C ₁₀ H ₇ ,	CN,	α -C ₁₀ H ₇ ,	CN,	α -C ₁₀ H ₇	271	-	5
57) C ₆ H ₅ CH ₂ ,	C ₆ H ₅ ,	C ₆ H ₅ CH ₂ ,	C ₆ H ₅ ,	C ₆ H ₅ CH ₂ ,	C ₆ H ₅	120	-	5
58) CH ₃ ,	H	CH ₃ ,	H	2,5-Cl ₂ C ₆ H ₃	H	153-5,76		5
59) C ₂ H ₅ ,	H	C ₂ H ₅ ,	H	C ₆ H ₅	H	178-80,70		5
40) C ₂ H ₅ ,	H,	C ₂ H ₅ ,	H	3-ClC ₆ H ₄	H,	165-7	94	5
41) HOCH ₂ CH ₂	H,	HOCH ₂ CH ₂ ,	H	C ₆ H ₅ ,	H	134-5	94	5
42) CH ₃ CHOHCH ₂ ,	H,	CH ₃ CHOHCH ₂ ,	H	C ₆ H ₅ ,	H	150-2	-	5
43) CH ₂ =CH	CH ₂ ,	H,	CH ₂ =CH	CH ₂ ,	H	2-ClC ₆ H ₄ ,	H	56-9 - 5
44) CH ₂ =CH	CH ₂ ,	H,	CH ₂ =CH	CH ₂ ,	H	4-ClC ₆ H ₄ ,	H	103-6 66 5
45) C ₆ H ₅ ,	H,	C ₆ H ₅ ,	H,	CNCH ₂ CH ₂ ,	CNCH ₂ CH ₂	181-3	84	5
46) CH ₃ ,	CH ₃ ,	CH ₃ ,	CH ₃	2-ClC ₆ H ₄ ,	H,	114-7	43	5
47) C ₂ H ₅ ,	C ₂ H ₅ ,	C ₂ H ₅ ,	C ₂ H ₅ ,	C ₂ H ₅ ,	C ₂ H ₅ ,	H	120	95 5
48) C ₂ H ₅ ,	C ₂ H ₅ ,	C ₂ H ₅ ,	C ₂ H ₅ ,	C ₆ H ₅ ,	H	87-9	90	5
49) C ₂ H ₅ ,	C ₂ H ₅ ,	C ₂ H ₅ ,	C ₂ H ₅ ,	4-ClC ₆ H ₄ ,	H,	134-5	76	5
50) CH ₃ ,	CH ₃ ,	CH ₃ ,	CH ₃ ,	CH ₂ - CH ₂		55-57	12	5

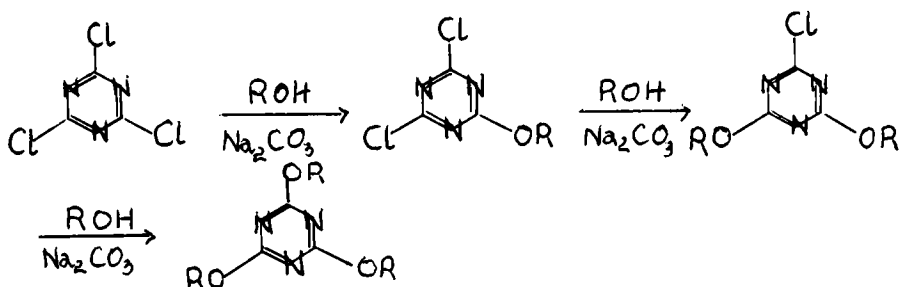
..//..

R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	Def.	η	lit.
51) CH ₂	- CH ₂	CH ₂	- CH ₂	CH ₃	H	128-51	38	5
52) CH ₂	- CH ₂	CH ₂	- CH ₂	Cl CH ₂ CH ₂	H	87-8	46	5
53) CH ₂	- CH ₂	CH ₂	- CH ₂	CH ₃	CH ₃	67-9	73	5
54) CH ₂	- CH ₂	CH ₂	- CH ₂	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	66,5-8	44	5
55) CN	C ₆ H ₅	CN	C ₆ H ₅	CN	4-C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄	98-104	-	5
56) CN	4-C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄	CN	4-C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄	CN	C ₆ H ₅	115-20	-	5
57) 2-CH ₃ C ₆ H ₄	H	2-CH ₃ C ₆ H ₄	H	2-CH ₃ C ₆ H ₄	H	227	92	9
58) 4-ClC ₆ H ₄	H	4-ClC ₆ H ₄	H	4-ClC ₆ H ₄	H	251-2	89	9
59) 2,4-F ₂ C ₆ H ₃	H	2,4-F ₂ C ₆ H ₃	H	2,4-F ₂ C ₆ H ₃	H	199	96	9
60) 2,4 Cl ₂ C ₆ H ₃	H	2,4 Cl ₂ C ₆ H ₃	H	2,4 Cl ₂ C ₆ H ₃	H	263	97	9
61) 2,5 Cl ₂ C ₆ H ₃	H	2,5 Cl ₂ C ₆ H ₃	H	2,5 Cl ₂ C ₆ H ₃	H	244	96	9
62) 2,6 Cl ₂ C ₆ H ₃	H	2,6 Cl ₂ C ₆ H ₃	H	2,6 Cl ₂ C ₆ H ₃	H	245	80	9
63) 2,4 Br ₂ C ₆ H ₃	H	2,4 Br ₂ C ₆ H ₃	H	2,4 Br ₂ C ₆ H ₃	H	291-2	75	9
64) 2-NO ₂ C ₆ H ₄	H	2-NO ₂ C ₆ H ₄	H	2-NO ₂ C ₆ H ₄	H	226-8	77	9
65) 4-NO ₂ C ₆ H ₄	H	4-NO ₂ C ₆ H ₄	H	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	H	330(desc)	88	9
66) CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	(CH ₂) ₂ OH	118	-	83
67) CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	(CH ₂) ₂ OCH ₃	(CH ₂) ₂ OCH ₃	Cl	-	83
68) C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	(CH ₂) ₂ OH	73	-	83
69) C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	(CH ₂) ₂ OH	(CH ₂) ₂ OH	53	-	83

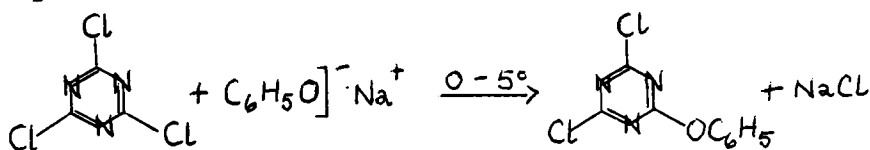
1.1.1.3. Substituiii prin grupări alcoxi și aroxi.

1.1.1.3.1. Clorura de cianuril

Clorura de cianuril reacționează cu alcozai și fenoxia sau cu alcooli și fenoli în prezența unui acceptor bazic pentru a forma mono-di- sau trietichil - sau aril - esteri ai acidului cianuric. La înlocuirea succesivă a atomului de clor prin grupe alcoxi sau aroxi se folosește ca acceptor de HCl hidroxidul - carbonatul - bicarbonatul de sodiu sau amine terțiare [84] [85]



În funcție de cantitatea de alcooli respectiv fenoli și de temperatură de reacție se formează derivații mono-di-sau trisubstituiți. De obicei se lucrează cu alcoolați respectiv fenolați



Decă se tratează clorura de cianuril cu alcooli în solvenți inerti în prezența bazelor piridinice împiedecate steric cum ar fi 2,4,6-trimetilpiridina (2,4,6 colidină) se obțin cu randamente bune mono-respectiv bis-alcoxi-clor-triazine [22]. Pentru a se obține produși monosubstituiți puri este indicată o metodă care folosește Na₂HPO₄ anhidru ca acceptor de HCl [88]

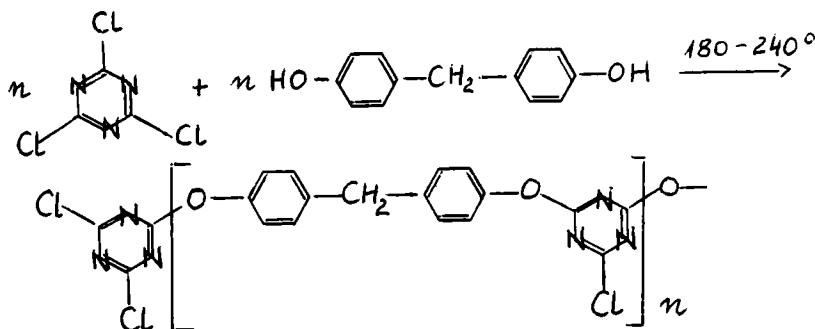
.../...

2,4-Dicloro-6-metoxi-s-triazină se prepară adăugând la o soluție apoasă de metanol bicarbonat de sodiu și clorură de cianuril menținând amestecul la 30° timp de 30 de minute [85]

2,4-Diclor-6-eroxitriazine se obțin prin tratarea unei suspensii apoase de clorură de cianuril în jur de 0 - 5°C cu soluție apoasă a unui fenolat [86]

Prin încălzirea unui amestec de clorură de cianuril și fenol la reflux (185 - 210°) timp de cinci ore în absența unui solvent se obține trifenilcianuratul cu randament de 95% [87]

Reacția clorurii de cianuril cu diferiți bisfenoli este utilizată pentru obținerea unor polimeri cu stabilitate termică superioară [21]



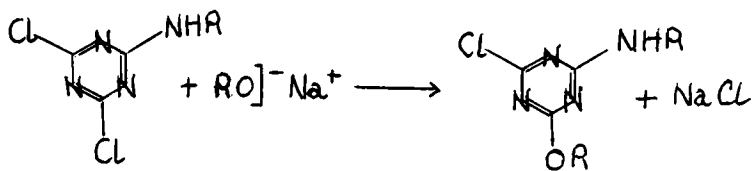
Sinteza s-a efectuat în solvenți ca ditolilmetan, difeniloxid, în atmosferă inertă la 180 - 220° timp de 8 - 12 ore.

1.1.1.3.2. 2,4-Dicloro-s-triazine.

2,4-Dicloro-6-alcoksi-cau siloxi-triazinele fiind foarte reactive nu se obțin în general în stare pură. Ele conținând produși de hidroliză precum și compuși de disubstituție.

Compușii de mai sus reacționează cu un mol de alcool sau fenol la temperatura de 15 - 50°C formând 2-cloro-4,6 dialcoxi- sau diaroxi derivatul respectiv. [86]

În același mod reacționează și 2,4-dicloro-6-amino-triazine obținându-se alcoxi-amino-cloro-derivații respectivi [85]

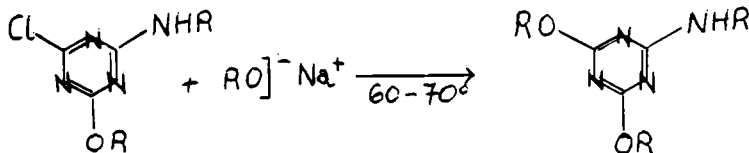


1.1.1.3.3. 2-Cloro-s-triazine

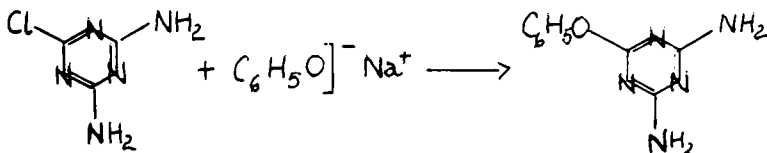
În cazul 2-cloro-s-triazinelor substituite în poziția 4,6-cu grupări alcoxi, aroxi, alchil - sau arilamino, înlocuirea atomului de clor pentru a se obține triazine trisubstituite decurge în diferite condiții în funcție de reactivitatea triazinei și a agentului nucleofil.

Pentru a se obține trimetilcianuratul se lucrează în metanol cu bicarbonat de sodiu și 2-cloro-4,6-dimetoxi-s-triazină timp de 5 ore între 30 - 40°C iar la sfârșitul reacției se ridică temperatura la 60 - 80°C [85] .

Amino-alcoxi-s-triazinele reacționează cu alcoolați și fenolați formând amelide substituite. [85] [5]

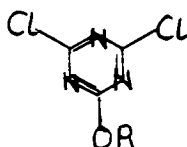


Dacă se tratează di-amino-cloro-s-triazine cu alcoolați sau fenolați de sodiu în xilen la reflux se obțin esterii amelinei [85] [5]

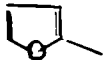


Tabelul 5

2-alkoxi-(ariloxi)-4,6-dicloro-s-triazine.

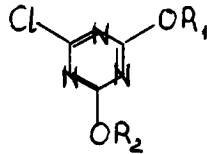


R	P. f. P. t.	η	lit.
1) CH ₃	88-9	80	91
2) C ₂ H ₅	114/12 mm	-	91
3) n-C ₃ H ₇	124/12	-	91
4) i-C ₃ H ₇	117/11	-	91
5) n-C ₄ H ₉	179-80/12	-	91
6) sec-C ₄ H ₉	126-8/16	92	88
7) ter ^t -C ₄ H ₉	146-8/8	73	88
8) CH(C ₂ H ₅) ₂	126-7/8	68	88
9) ciclo C ₆ H ₁₁	168-9/12	-	91
10) n-C ₈ H ₁₇	127-30/0,02	-	91
11) CH ₃ (CH ₂) ₅ CH(CH ₃)	102-6/0,005	-	91
12) Cl-CH ₂ -CH ₂	150/11	-	27
13) CH ₂ =CH-CH ₂	74,5-76/0,18	-	92
14) CH ₃ CH=CH	126-7/11	-	91
15) CH ₃ C=C-	134-5/11	-	91
16) C ₆ H ₅	88-109	65	93
17) 4-ClC ₆ H ₄	111-112,5	-	94
18) 4-CH ₃ C ₆ H ₄	89-90	79,4	27
	..//..		

R	Do. Po. Po.	η	lit
19) 2-ClC ₆ H ₄	96,5-7,5	-	94
20) 2-NO ₂ C ₆ H ₄	179-40	-	95
21) 2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	122-3	94	93
22) 2,4,5-Cl ₃ C ₆ H ₂	124-35	84	93
23) 3-BrC ₆ H ₄	96,5-98	-	94
24) 2,4,6-Br ₃ C ₆ H ₂	-	-	96
25) 2,3,4,6-Cl ₄ C ₆ H	-	90	93
26) β -C ₁₀ H ₇	148-154	88	27
27) 1-Cl- β -C ₁₀ H ₆	172	-	27
28) 	122-4/0,3	60	88

Tabelul 6

2,4-alcoksi (ariloksi)-6-cloro-s-triazine



R ₁	R ₂	Po f. Po te	η	lit
1) CH ₃	CH ₃	75-76	74	5
2) C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	43-44	-	5
3) n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	-	-	100
4) i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	-	-	100
5) n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	-	-	100
6) CH ₃ =CH CH ₂ -	CH ₂ =CH CH ₂ -	104-5,5/0,05	-	98
7) C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	119-20	83,5	97
8) p-CH ₃ -C ₆ H ₄	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	120-21	-	97
9) m-CH ₃ -C ₆ H ₄	m-CH ₃ -C ₆ H ₄	84,5-5	-	97
10) o-CH ₃ -C ₆ H ₄	o-CH ₃ -C ₆ H ₄	146,5-7,5	-	97
11) p-Cl-C ₆ H ₄	p-Cl-C ₆ H ₄	143,5-4,5	-	97
12) m-Cl-C ₆ H ₄	m-Cl-C ₆ H ₄	115-16	-	97
13) o-Cl-C ₆ H ₄	o-Cl-C ₆ H ₄	140-1	-	97
14) p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	123-4	-	97
15) m-CH ₃ O-C ₆ H ₄	m-CH ₃ O-C ₆ H ₄	90-1	-	97
16) p-NO ₂ C ₆ H ₄	p-NO ₂ C ₆ H ₄	-	-	5
17) 2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	172-3	-	99

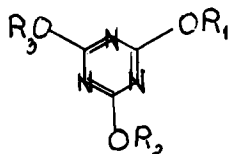
..//..

R_1	R_2	Po f. Po t.	η	lit.
18) 2,4 $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$	4-Cl- C_6H_4	-		99
19) Cl_5C_6	(Cl_5C_6)	300	-	5

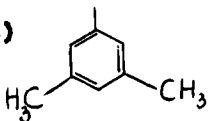
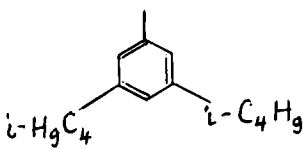
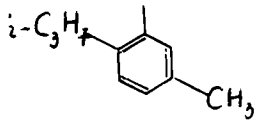
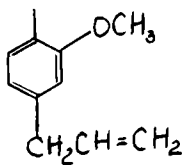
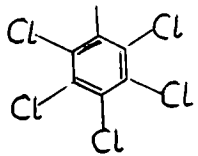
INSTITUTUL CENTRAL
DE RESEARCH
LIBRARY
CENTRAL

Tabelul 7

Trialchoxi și Triariloxi-e-triazine



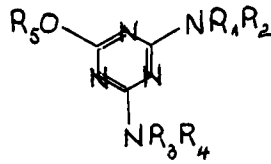
R_1	=	R_2	=	R_3	Def. P. to	η	lit.
1) CH_3		CH_3		CH_3	135	98	5
2) C_2H_5		C_2H_5		C_2H_5	220/760		5
3) $n\text{-C}_3\text{H}_7$		$n\text{-C}_3\text{H}_7$		$n\text{-C}_3\text{H}_7$	220/760	64	5
4) $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$		$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$		$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	102-103	-	5
5) $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}$		$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}$		$n\text{-C}_4\text{H}_9$	206-213/760	95,5	5
6) $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$		-		-	168/5		5
7) $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$		-		-	44-45	62	5
8) $\text{C}(\text{CH}_3)_3$		-		-	-	-	5
9) $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$		-		-	210-213/5	-	5
10) $i\text{-C}_5\text{H}_{11}$		-		-	165-67/0,6	-	5
11) $sec\text{-C}_5\text{H}_{11}$		-		-	147-50/0,4	-	5
12) $tert\text{-C}_5\text{H}_{11}$		-		-	150/3	-	5
13) $\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$		-		-	155/0,8	-	5
14) $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$		-		-	210/1,7	63	5
15) $sec\text{-C}_6\text{H}_{13}$		-		-	193/2,2	-	5
16) C_8H_{17}		-		-	-	-	5
17) $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$		-		-	-	-	5

R ₁	R ₂	R ₃	Pat. p.f.	η	lit.
18) C ₁₂ H ₂₅	-	-		-	5
19) C ₁₈ H ₃₃	-	-	-	81	5
20) CH ₂ CH ₂ Cl	-	-	154	-	5
21) CH ₂ CH=CH ₂	-	-	31	85	5
22) C ₆ H ₅	-	-	235-36	80-100	5
23) o-CH ₃ C ₆ H ₄	-	-	152	-	5
24) m-CH ₃ C ₆ H ₄	-	-	225	-	5
25) p-CH ₃ C ₆ H ₄	-	-	207	-	5
26) CH ₂ C ₆ H ₅	-	-	101-2	-	5
27) p-Cl C ₆ H ₄	-	-	200-5	-	5
28) 	-	-	268,5	80	5
29) 		(diisobutil)	294-5	85	5
30) 		(timil)	151	-	5
31) 		(eugenil)	122	-	5
32) 		.../...	94-5	72	5

R_1	R_2	R_3	P. t. P. f.	η	lit.
33) $\alpha-C_{10}H_7$	-	-	160-225	-	5
34) $\beta-C_{10}H_7$	-	-	220	-	5

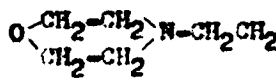
Tabelul 8

2,4-Diamino-6-alkoxi(aroxi)-s-triazine.



	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	P.to P.of.	η	lit.
1)	H	H	H	H	CH ₃	229-30	81	5
2)	H	H	H	H	C ₂ H ₅	190-200	-	5
3)	H	H	H	H	n-C ₃ H ₇	182-3	88	89
4)	H	H	H	H	i-C ₃ H ₇	172	78	89
5)	H	H	H	H	n-C ₄ H ₉	174-5	75	89
6)	H	H	H	H	i-C ₄ H ₉	186	93	5
7)	H	H	H	H	C ₂ H ₅ CH(CH ₃)	173-4	50	5
8)	H	H	H	H	n-C ₅ H ₁₁	147	28	5
9)	H	H	H	H	i-C ₅ H ₁₁	181-3	30	5
10)	H	H	H	H	C ₂ H ₅ CH(CH ₃)CH ₂	170-2	30	5
11)	H	H	H	H	C ₆ H ₁₃	152	58	5
12)	H	H	H	H	C ₇ H ₁₅	139	63	5
13)	H	H	H	H	C ₈ H ₁₇	122-4	46	5
14)	H	H	H	H	C ₉ H ₁₉	115	41	5
15)	H	H	H	H	C ₁₀ H ₂₁	121-3	29	5
16)	H	H	H	H	CH ₂ =CH CH ₂	181-2	82	5
17)	H	H	H	H	C ₂ H ₅ O CH ₂ CH ₂	153-6	33	5

..//..

	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	P. t. p. f.	η	lit.
18)	H	H	H	H	C ₆ H ₅ O CH ₂ CH ₂	184-5	77	5
19)	H	H	H	H	ciclo-C ₆ H ₁₁	209	53	5
20)	H	H	H	H	C ₆ H ₅ CH ₂	187	63	5
21)	H	H	H	H	(CH ₃) ₂ N CH ₂ CH ₂	122	37	5
22)	H	H	H	H	(C ₂ H ₅) ₂ N(CH ₂) ₃	147	38	5
23)	H	H	H	H	 N-CH ₂ CH ₂	211-2	46	5
24)	H	H	H	H	C ₆ H ₅	245	-	5
25)	H	H	H	H	4-CH ₃ C ₆ H ₄	225	-	5
26)	H	H	H	H	2-NO ₂ C ₆ H ₄	249-50	64	5
27)	H	H	H	H	4-NO ₂ C ₆ H ₄	250	94	5
28)	H	H	H	H	2-NH ₂ C ₆ H ₄	220-2	83	5
29)	H	H	H	H	4-NH ₂ C ₆ H ₄	250	92	5
30)	H	H	H	CH ₃	CH ₃	155-6	66	5
31)	H	H	H	CH ₃	C ₂ H ₇	170-1	79	5
32)	H	H	H	CH ₃	n-C ₃ H ₇	175-7	68	5
33)	H	H	H	CH ₃	n-C ₄ H ₉	175-5	88	5
34)	H	H	H	CH ₃	C ₆ H ₁₃	166-8	73	5
35)	H	H	H	CH ₃	ciclo-C ₆ H ₁₁	232-4	64	5
36)	H	H	H	CH ₃	C ₆ H ₅	211-13	64	5
37)	H	H	H	C ₂ H ₅	CH ₃	168-70	24	5
38)	H	H	H	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	116-18	86	5

..//..

	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	P. t. P. f.	η	lit.	
39)	H	H	H	C ₂ H ₅	4-NO ₂ C ₆ H ₄	211-13	90	5	
40)	H	H	H	C ₂ H ₅	4-NH ₂ C ₆ H ₄	204-6	77	5	
41)	H	H	H	C ₃ H ₇	CH ₃	148-50	81	5	
42)	H	H	H	C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	116-28	85	5	
43)	H	H	H	C ₄ H ₉	CH ₃	125-7	89	5	
44)	H	H	H	C ₄ H ₉	CH ₂ =CH-CH ₂	104,5-6	78	5	
45)	H	H	H	C ₅ H ₁₁	CH ₃	104-8	86	5	
46)	H	H	H	C ₅ H ₁₁	C ₂ H ₅	103-5	75	5	
47)	H	H	H	C ₅ H ₁₁	C ₃ H ₇	92-5	46	5	
48)	H	H	H	C ₅ H ₁₁	C ₄ H ₉	107-9	81	5	
49)	H	H	H	C ₆ H ₁₃	CH ₃	104-6	92	5	
50)	H	H	H	C ₆ H ₁₃	C ₄ H ₉	119-21	99	5	
51)	H	H	H	CH ₂ =CHCH ₂	CH ₃	148-50	89	5	
52)	H	H	H	CH ₂ =CHCH ₂	C ₄ H ₉	87-9	75	5	
53)	H	H	H	CH ₂ =C(CH ₃)CH ₂	CH ₃	129-51	88	5	
54)	H	H	H	CH ₂ =C(CH ₃)CH ₂	C ₄ H ₉	106-8	79	5	
55)	H	H	H	ciclo-C ₆ H ₁₁	CH ₃	170-2	99	5	
56)	H	H	H	ciclo-C ₆ H ₁₁	C ₄ H ₉	141-3	96	5	
57)	H	H	H	CH ₃ CHOH	CH ₂	C ₂ H ₅	140-2	83	5
58)	H	H	H	CH ₃ CHOH	CH ₂	C ₄ H ₉	151	87	5
59)	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	169-71	81	5	
60)	H	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	156-8	88	5	

..//..

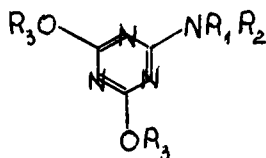
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	Boiling p.o.f.	η	lit.
61)	H	H	CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉	103-4	88	5
62)	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	113-5	73	5
63)	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	73-5	52	5
64)	H	H	CH ₂ =CHCH ₂	CH ₂ =CHCH ₂	CH ₃	87-9	83	5
65)	H	H	CH ₂ =CHCH ₂	CH ₂ =CHCH ₂	C ₄ H ₉	172-3/2	65	5
66)	H	H, CH ₂ =C(CH ₃)CH ₂ , CH ₂ =C(CH ₃)CH ₂ , CH ₃				101-3	90	5
67)	H	H, CH ₂ =C(CH ₃)CH ₂ , CH ₂ =C(CH ₃)CH ₂ , CH ₃				60-2	87	5
68)	H	H	C ₂ H ₅	HOCH ₂ CH ₂	CH ₃	162-4	87	5
69)	H	H	C ₂ H ₅	HOCH ₂ CH ₂	C ₄ H ₉	123-3	64	5
70)	H	H	C ₆ H ₅	HOCH ₂ CH ₂	CH ₃	224-6	91	5
71)	H	H	C ₆ H ₅	HOCH ₂ CH ₂	C ₂ H ₅	194-6	83	5
72)	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	184-6	76	5
73)	H	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	CH ₃	81-3	46	5
74)	H	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	116-18	44	5
75)	H	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	82-4	88	5
76)	H	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	50-2	85	5
77)	H	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	p-NO ₂ C ₆ H ₄	210-11	76	5
78)	H	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	p-NH ₂ C ₆ H ₄	226-8	77	5
79)	H, CH ₂ =C(CH ₃)CH ₂ , H	H, CH ₂ =C(CH ₃)CH ₂ , H			CH ₃	112-14	93	5
80)	H, CH ₂ =C(CH ₃)CH ₂ , H	H, CH ₂ =C(CH ₃)CH ₂ , H			C ₄ H ₉	98-60	70	5
81)	H, CH ₃ CHOHCH ₂	H, CH ₃ CHOHCH ₂			C ₂ H ₅	119-20	49	5

...//...

	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	P. t. P. f.	η	Lit.
82)	H	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	CH ₃	165-6	100	5
83)	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	187-8	80	5
84)	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉	129-21	87	5
85)	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	ciclo-C ₆ H ₁₁	154	75	5
86)	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	107-109	99	5
87)	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	80-82	96	5
88)	CH ₂ =C(CH ₃)CH ₂ , CH ₂ =C(CH ₃)CH ₂ CH ₂ =C(CH ₃)CH ₂ CH ₂ =C(CH ₃)CH ₂				CH ₃	151-4/1,5	71	5
89)	HOCH ₂ CH ₂ , C ₆ H ₅	HOCH ₂ CH ₂	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	115-25	-	5

Tabelul 9

2-Amino-4,6-dialcoxi(ariloxi)-s-triazine.



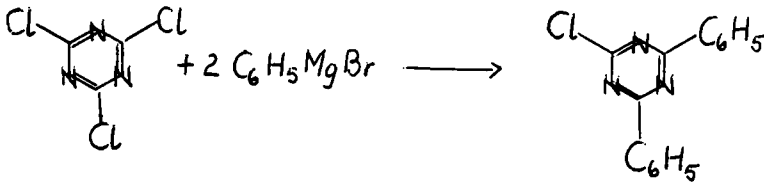
	R ₁	R ₂	R ₃	Doza	η	lit.
1)	H	H	CH ₃	219	94	5
2)	H	H	C ₂ H ₅	97-8	78	5
3)	H	H	C ₃ H ₇	92-3	71	5
4)	H	H	1-C ₃ H ₇	96	48	5
5)	H	H	C ₄ H ₉	101	69	5
6)	H	H	CH ₂ =CH CH ₂	60-1	91	5
7)	H	H	CH ₂ =C(CH ₃)CH ₂	88-9	80	5
8)	H	H	C ₆ H ₅	181-2	85	5
9)	C ₄ H ₉	H	CH ₃	65-65,5	92	5
10)	C ₆ H ₁₁	H	CH ₃	127-9	80	5
11)	C ₆ H ₅	H	CH ₃	155-4	96	5
12)	C ₆ H ₁₁	CH ₃	CH ₃	61-2	85	5
13)	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	51-2	94	5
14)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	55-4	86	5
15)	C ₆ H ₅	HO CH ₂ CH ₂	CH ₃	145-5	56	5
16)		- CH ₂ CH ₂ -	C ₂ H ₅	165-6	66	5
17)	C ₆ H ₅	H	C ₂ H ₅	106-7	92	5

..//..

	R ₁	R ₂	R ₃	P. t.	η	lit.
18)	C ₆ H ₄ SO ₂ H	H	C ₂ H ₅	255-60	75	5
19)	C ₁₂ H ₂₅	H	CH ₂ =CH CH ₂	49-51	82	5
20)	3,5-Cl ₂ C ₆ H ₃	H	CH ₂ =CH CH ₂	89,5-90	84	5
21)	HO CH ₂ CH ₂	HO CH ₂ CH ₂	CH ₂ =CH CH ₂	109-112	14	5

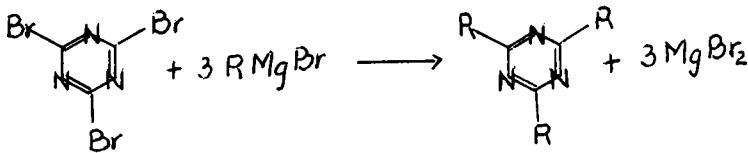
1.1.1.4. Substituiii prin radicali alchilici și arilici

Reacția clorurii de cianuril cu bromură de fenilmagneziu a fost prima dată studiată de A.Ostrogovich [101].



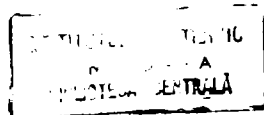
Acest autor realizează în diverse condiții de concentrație regim termic și durată interacțiunii ca produs al reacției într-un caz numai 6-clor-2,4-difeniltriazină iar în altul 2,4-diclor-6-fenil-a-triazină.

Meyer și Naebe [102] relevă că tribromura cianurică pare să prezinte o mobilitate mai accentuată a atomilor halogenici, decît clorura întrucît ultima se pretează mai ușor substituțiilor limitate la doi sau chiar la un singur atom de clor pe cînd tribromura tinde să sufere o substituție exhaustivă cu compuși organo-magnezieni alchilici.



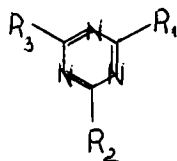
Aceste reacții decurg în general cu randamente mici și formare de amestecuri cum relatează diferiți autori [103], [104] și se pare că obținerea acestor compuși cu randamente mai mari merge mai ușor pe calea reacțiilor de închidere a ciclului s-triazinic. [105]

...//...



Tabelul 10

2-(Alchil) Aril-e-triazine



	R ₁	R ₂	R ₃	pt. pof.	η	lit.
1)	CH ₃	Cl	Cl	97-8	-	106
2)	C ₂ H ₅	Cl	Cl	35-36,5	60	106
3)	t-C ₄ H ₉	Cl	Cl	62/1,5	32	106
4)	C=C C ₄ H ₉	Cl	Cl	60/0,08	50	107
5)	C=C C ₅ H ₁₁	Cl	Cl	35	50	107
6)	C=C C ₆ H ₅	Cl	Cl	141	50	107
7)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	-	45	108
8)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	-	-	108
9)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-	-	108
10)	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	-	-	108
11)	C ₅ H ₄ F ₃	Cl	Cl	83/3	-	109
12)	C ₆ H ₅	Cl	Cl	-	-	5

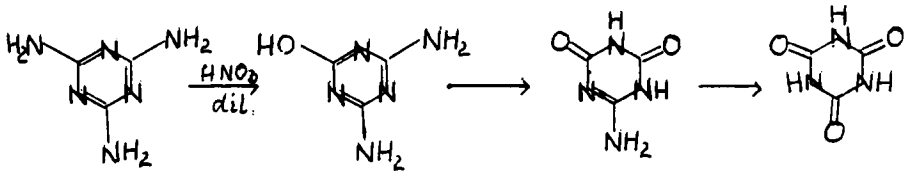
INSTITUTUL CENTRAL DE
 TIPOGRAFIA
 BIBLIOTECA CENTRALA

1.1.2. Substituiii ale grupărilor amino din baze cianurice și alte amino-s-triazine.

1.1.2.1. Substituiii prin grupări - OH.

1.1.2.1.1. Melamină

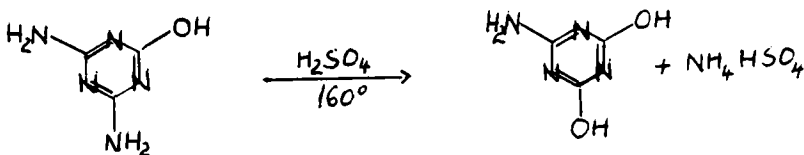
Grupele aminice grefate pe nucleul s-triazinic suferă ușor hidroliză, dacă compușii sînt încălziiți în mediu acid sau basic. Hidroliza grupelor aminice din melamină se produce succesiv formîndu-se amelină, amelidă și acid cianuric. [110] [111]



Dacă se întrebuițează acizii concentrați azotic sau sulfuric la 150° produsul principal al hidrolizei este amelidă [112]. Hidroxidul de sodiu apos între 80 - 100°C produce o hidroliză mai încetă de la melamină la amelină și amelidă, care poate fi inhibată, dacă se lucrează sub ușoară presiune de amoniac. [5]

1.1.2.1.2. Amelină.

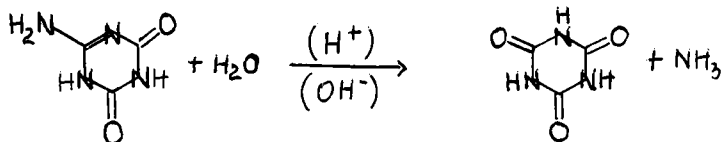
Amelina încălzită cu acid sulfuric se hidrolizează la amelidă [113]



...//...

1.1.2.1.3. Amelidă.

Amelidă încălzită un timp mai îndelungat în soluții apoase bazice sau acide formează acid cianuric [5]

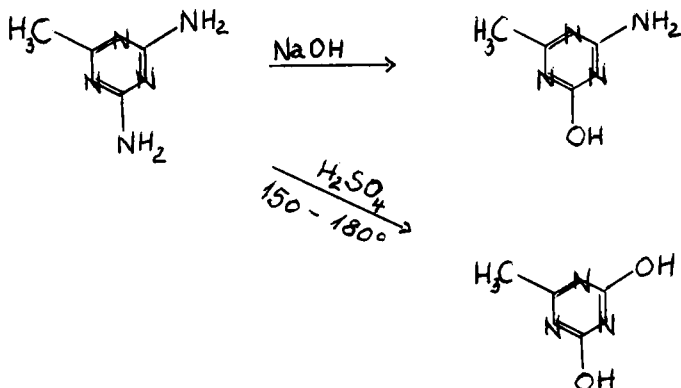


1.1.2.1.4. Guanamină și guanidă.

Compusul de bază 2,4-diamino-*s*-triazina este rezistentă la hidroliză prin acizi și baze. Hidroxidul de potasiu concentrat distruge inelul formându-se CO₂ și NH₃.

Grupele aminice din *s*-triazină substituită în poziția 6 cu grupe alchilice sau arilice se hidrolizează mai ușor. Încă Nencki [114] a observat că la fierberea 2,4-diamino-6-metil-*s*-triazină cu NaOH după se elimină o moleculă de NH₃ și se formează 2-amino-4-hidroxi-6-metil-*s*-triazină (guanidă).

Cu acid sulfuric la 150-180°C ambele grupe aminice se hidrolizează formând dihidroxi-6-metil-*s*-triazină (guanamidă)



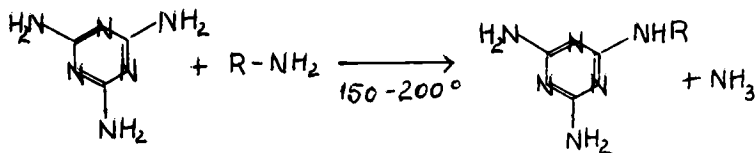
A. Ostrogovich [115] a realizat hidroliza în trepte a 2,4-diamino-6-fenil-s-triazinei cu alcoolii, la mono și dihidroxi-derivatul respectiv.

1.1.2.2. Substituiii cu grupe alchil-sau arilaminice ale grupelor amineice.

1.1.2.2.1. Melamina.

Melamina reacționează cu amine alifetice și aromatice sau clorhidrații lor la temperaturi între 150-250°C cu sau fără solvenți formând melamine substituie [116], [117]

Produsul de reacție depinde de amina folosită, de numărul echivalenților luați pentru reacție și de cantitatea de amoniac, care se elimină ca produs secundar.

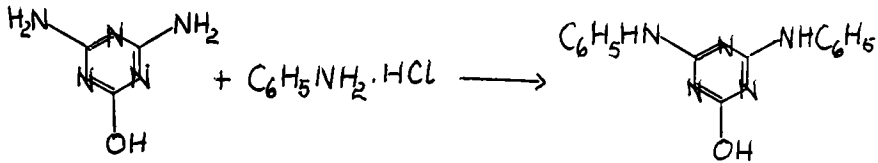


Dacă se însălățește melamina cu clorhidratul anilinei în raport molar 1:4 la 250°C timp de 9 ore se formează cu randament de 97% 2,4,6-trianilino-s-triazina. Această reacție s-a încercat și cu o-m-p-toluidină, precum și cu p-cloranilină. Cu naftilamină se obțin randamente mai mici din cauza descompunerilor termice. [117]

1.1.2.2.2. Amelină.

Acțiunea clorhidraților aminelor aromatice a fost extinsă și asupra amelinei și amelidei [118],[119].

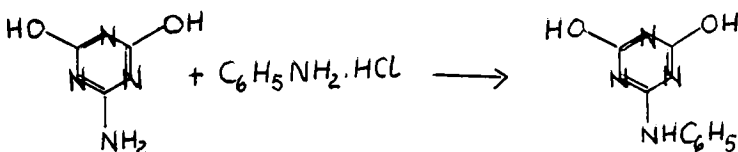
În cazul reacției clorhidratului de anilină cu amelina se formează *N,N*-difenilamelina cu randament de 72 %.



Ca produs secundar se formează *N,N*-diariluree prin descompuneri și deschiderea inelului α -triazinic.

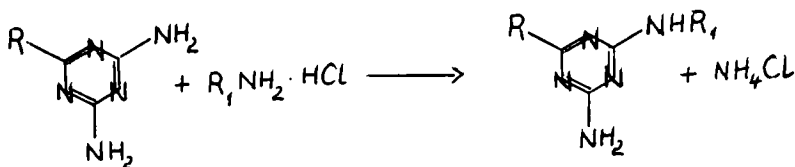
1.1.2.2.3. Amelida.

Amelida formează cu clorhidratul anilinei în raport molar 1:4 la 190° în două ore 73 % *N*-fenilamelidă și *N,N*-difeniluree. Dacă timpul de reacție se prelungeste nu se formează *N*-fenilamelidă ci *N,N*-difenilamelina împreună cu *N,N*-difeniluree, ceea ce indică că, inelul triazinic în compuşii de tip amelidic se descompune mai ușor prin deschiderea ciclului. [119]



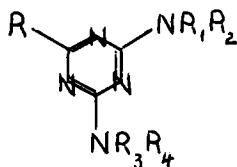
1.1.2.2.4. Guanozină.

Substituiția la N^2 și N^4 din 2,4-diamino- α -triazine a reușit prin fierbere cu clorhidrații aminelor primare și secundare [120] folosindu-se ca solvent fenolul.



Tabelul 11

2-Alchil(aril)-4,6-diamino-s-triazine (Guansaine)



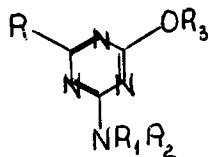
R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Pof. Pto.	η	lit.
1) CH ₃	C ₆ H ₄ Cl(p)	H	H	H	195-6	-	5
2) CH ₃	C ₂ H ₅	H	C ₃ H ₇	H	148-9	-	123
3) C ₅ H ₁₁	CH ₃	CH ₃	H	H	-	-	5
4) CH ₃	C ₂ H ₄ OH	H	C ₂ H ₄ OH	H	-	-	121
5) CH ₃	ciclo-C ₆ H ₁₁	H	ciclo-C ₆ H ₁₁	H	187-9	-	124
6) C ₄ H ₉	ciclo-C ₆ H ₁₁	H	ciclo-C ₆ H ₁₁	H	136-7	-	124
7) C ₆ H ₅	C ₄ H ₉	H	H	H	-	-	5
8) CH ₃	C ₆ H ₄ Cl(p)	CH(CH ₃) ₂	H	H	173-4	-	5
9) C ₆ H ₅	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	H	H	-	-	5
10) C ₆ H ₅	CH ₂ CH ₂ OH	H	CH ₂ CH ₂ OH	H	-	-	121
11) C ₆ H ₅	H	H	C ₂ H ₄ OH	H	-	-	121
12) C ₆ H ₅ CH ₂	C ₂ H ₄ OH	H	C ₂ H ₄ OH	H	-	-	121
13) 4-C ₆ H ₄ Cl	3,4-C ₆ H ₃ Cl ₂	H	(CH ₂) ₅ N(CH ₃) ₂	H	149-50	-	122
14) 4-C ₆ H ₄ Cl	3,4-C ₆ H ₃ Cl ₂	H	(CH ₂) ₅ N(C ₂ H ₅) ₂	H	110-11	-	122
15) 4-C ₆ H ₄ Cl	3,4-C ₆ H ₃ Cl ₂	H	(CH ₂) ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	H	103-5	-	122
16) 4-C ₆ H ₄ Cl	3,4-C ₆ H ₃ Cl ₂	H	(CH ₂) ₂ N(CH ₃) ₂	H	141-2	-	122

..//..

R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	P. f. p. t. o.	η	lit.
17) 4-C ₆ H ₄ Cl	3,5-C ₆ H ₃ (CF ₃) ₂	H	(CH ₂) ₅ N(C ₂ H ₅) ₂	H	84-6	-	122
18) 4-C ₆ H ₄ Cl	4,5-C ₆ H ₃ Cl(CF ₃)	H	(CH ₂) ₅ N(C ₂ H ₅) ₂	H	86-8	-	122
19) 3,4-C ₆ H ₃ Cl ₂	3,4-C ₆ H ₃ Cl ₂	H	(CH ₂) ₅ N(CH ₃) ₂	H	147-8	-	122
20) 4-C ₆ H ₄ Cl	3,4-C ₆ H ₃ Cl ₂	H	CH(CH ₃)CH ₂ N(CH ₃) ₂	H	153,5-5	-	122
21) 4-C ₆ H ₄ Cl	3,4-C ₆ H ₃ Cl ₂	H	(CH ₂) ₅ NC ₅ H ₄	H	151-2	-	122
22) 4-C ₆ H ₄ CH ₃	3,4-C ₆ H ₃ Cl ₂	H	(CH ₂) ₅ N(CH ₃) ₂	H	116,5-8	-	122
23) 4-C ₆ H ₄ Cl	2,4,5-C ₆ H ₂ Cl ₃	H	(CH ₂) ₂ N(CH ₃) ₂	H	153,5-5	-	122
24) 4-C ₆ H ₄ Cl	3,4-C ₆ H ₃ Cl ₂	H	(CH ₂) ₅ N(C ₄ H ₉) ₂	H	-	-	122
25) 4-C ₆ H ₄ Cl	4-C ₆ H ₄ Cl	H	(CH ₂) ₅ N(CH ₃) ₂	H	-	-	122
26) CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂	H	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂	H	213-14	-	124
27) C ₄ H ₉	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂	H	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂	H	66-7	-	124

Tabelul 12

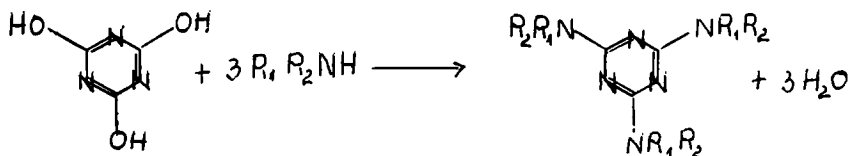
2-Hidroxi-4-amino-6-alkil(aril)-s-triazina(guanide)



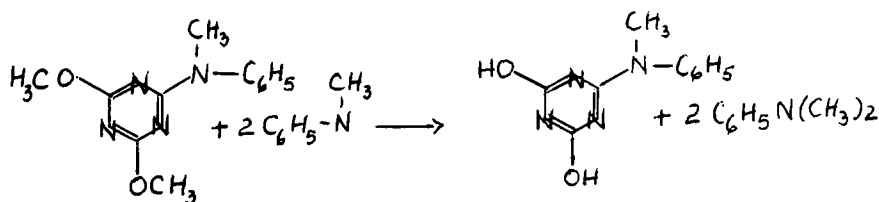
	R	R ₁	R ₂	R ₃	P. t. p. f.	η	lit.
1)	CH ₃	H	H	H	224	-	1
2)	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	155-7	-	104
3)	CH ₃	CH ₃	H	C ₂ H ₅	92-5	-	103
4)	CH ₃	C ₂ H ₅	H	CH ₃	83-7	-	104
5)	CH ₃	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	97-9	-	103
6)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	CH ₃	-	-	103
7)	C ₂ H ₅	1-C ₃ H ₇	H	CH ₃	40-2	-	104
8)	C ₂ H ₅	CH ₃	H	C ₄ H ₉	38-9	-	104
9)	C ₆ H ₅	H	H	H	-	-	105

**1.1.3. Substituii ale grupelor -OH cu grupe alchil-
ai arilaminice.**

S-a studiat acțiunea aminelor și asupra grupelor OH din amelină, amelidă și acid cianuric. [125] Reacțiile sînt executate la 350°C sub presiune formîndu-se melamine substituie.

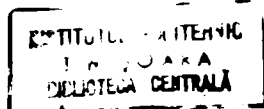


În cazul ariloxi-s-triazinelor se formează melamine substituie [125a] decît sînt prezente grupe alcoxi reacția se complică producîndu-se pe lîngă compușii de mai sus și dihidroxi-amino-s-triazină. Astfel prin încălzirea 2,4-dimetoxi-6-metil-anilino-s-triazinei cu metilanilină s-a format cu un randament de 37 % 2,4-dihidroxi-6-metilanilino-s-triazină și amina alchilată fără să se obțină melamine substituie.



Acelaș curs al reacției se constată și la esterii amelinei. Prin încălzirea 2,4-dianilino-6-metoxi-s-triazinei cu benilamină se obține 2,4-dianilino-6-hidroxi-s-triazină și nu melamine substituie. Diaminofenoxi-s-triazine reacționează cu amine fără reacții secundare formînd melamine substituie. [125 a]

...//...

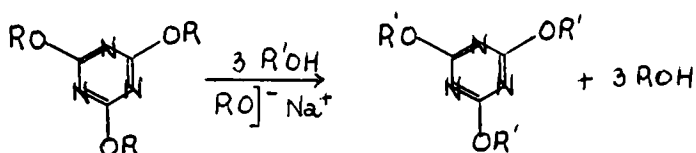


1.1.4. Transesterificări ale esterilor acidului cianuric și amelidei.

După cum s-a relatat mai înainte compușii trisubstituiți ai s-triazinelor cu alcooli sau fenoli pot fi considerați după substituenții existenți în moleculă ca esteri ai acidului cianuric, amelidei și amelinei. Dacă sînt esteri trebuie să sufere și reacții de transesterificări, ceea ce a fost dovedit.[89]

Transesterificarea este catalizată de alcoxi de sodiu. Se folosește în mod practic în cazul obținerii esterilor cu alcooli, care au mai multe grupe reactive (etilenglicol) sau în cazul alcoolilor care se obțin mai greu și este preferabil să nu se folosească în exces. Această reacție dobîndește importanță în obținerea maselor plastice.

Reacția poate fi formulată în felul următor :

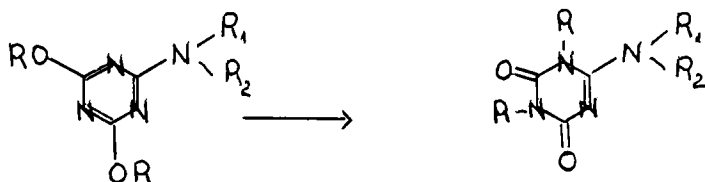


Temperatura de reacție variază în funcție de alcooli și de s-triazine folosite. Este în general între 80-155°C.[89] Reactivitatea alcoolilor scade în serie primar, secundar, terțiar. Aceste transesterificări sînt adesea însoțite de polimerizări, fiind executate în majoritatea cazurilor în acest scop.

Trisalkoxi-triazine suferă transpoziție prin încălzire sau în prezență de catalizatori cum ar fi dimetilsulfat, formîndu-se izocianurații respectivi. [5]

De asemenea suferă transpoziție și 2,4-dialcoxi-6-amino-s-triazine sau esterii amelidei. [90]

..//..



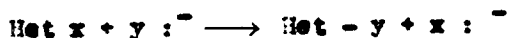
Autorii [84] au găsit că această reacție are loc numai în cazul când grupă amino nu este complet substituită și mai posedă un atom de hidrogen. De exemplu : 2-N-metilamino-4,6-dimetoxi-s-triazină este stabilă chiar la temperaturi între 185-250°C. Reacția este în general catalizată de acidul p-toluen-sulfonic, dar în cele mai multe cazuri se formează și hidroxitriazine ca produse secundare.

1.2. Aspecte cinetice și mecanistice ale substituiilor nucleofile la sisteme azinice.

Deși chimia compușilor azinici s-a dezvoltat foarte mult în decursul anilor, cinetica și mecanismul reacțiilor de substituție nucleofilă au fost mult timp neglijate față de cercetările întreprinse în seria benzenuului. Abia în ultimii 20 de ani au apărut lucrări în acest domeniu fiind stimulate de importanța pe care au dobândit unii din acești compuși mai ales s-triazinele în industria coloranților, pesticidelor medicamentelor sau a produselor macromoleculare.

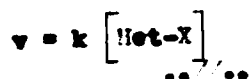
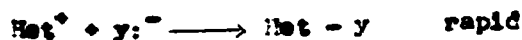
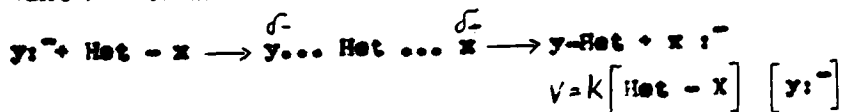
1.2.1. Mecanism.

După cum se știe substituțiile nucleofile au la bază atacul unui anion sau a unei molecule neutre posedând o pereche de electroni neparticipanți asupra compusului azinic substituit.



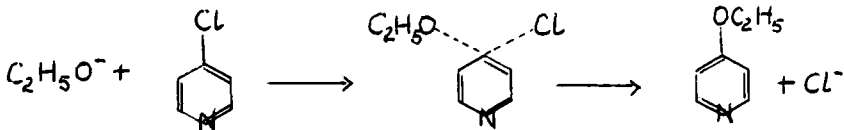
Prin Het - se înțeleg sisteme heterociclice cu gaze atomi în ciclu și unul sau mai mulți atomi de azot condensate sau (cu inele benzenice).

Aceste substituții nucleofile pot decurge în principiu după două mecanisme, unul bimolecular iar altul monomolecular după cum au arătat cercetările în seria benzenică. Reacțiile sînt redată în mod schematic în felul următor :

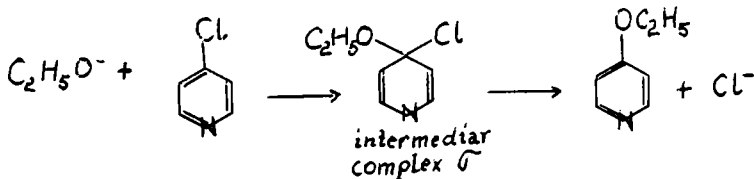


La sistemele azinice marea majoritate a substituiilor nucleofile decurg bimolecular. Viteza de reacție depinde atât de compusul azinic cit și de reagentul nucleofil. Cercetările în substituția nucleofilă alifatică și aromatică au scos în evidență că pentru mecanismul bimolecular există două variante.

1) Substituția nucleofilă (SN-2) caracterizată printr-o stare de tranziție analogă mecanismului SN₂ la atomul de carbon saturat. Pentru ilustrare se poate prezenta substituția clorului din 4-Clor-piridină prin gruparea etoxi. [126]



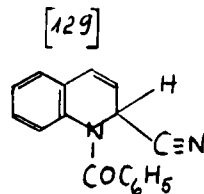
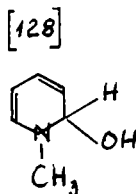
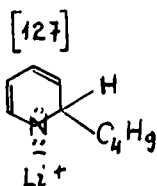
2) Cel de al doilea mecanism posibil este acela prin adăuie-eliminare (AR) cind se formează un intermediar de o carecare stabilitate de tipul "complexului σ"

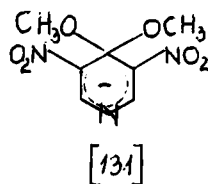
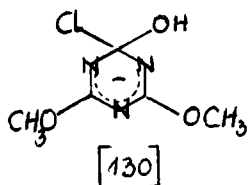


Se pare că mecanismul în două etape deci ultimul este urmat în majoritatea cazurilor cunoscute în seria aromatică.

Isolarea complexelor de tip Keisenheimer și cinetica formării lor au fost dovezi grăitoare pentru confirmarea acestui fapt.

[121] În cazul unorazine simple, sau a celor N-alkilate sau acilate s-au putut isola intermediar de tip "complex σ" ca de exemplu :

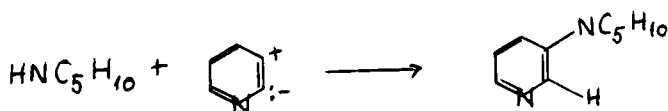
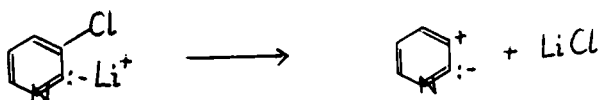
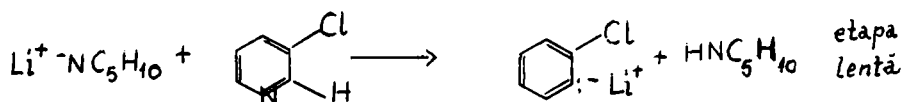




În cazul primului mecanism trebuie să aibă o importanță egală sau aproape egală atât capacitatea de a executa atacul nucleofil al reactantului, cât și ușurința de îndepărtare a grupului preexistent. În al doilea caz dimpotrivă după cum prima sau a doua etapă este lentă prezintă importanță aproape exclusiv fie caracterul nucleofil al reactantului, fie ușurința de eliminare a grupării preexistente.

Substituțiile nucleofile la sisteme azinice se în majoritatea cazurilor ca etapă lentă atacul nucleofil și prin urmare viteza de reacție este condiționată de reactant.

Mecanismul monomolecular de substituție nucleofilă a fost până acum relativ rar întâlnit și va fi exemplificat printr-o reacție, care decurge în cataliză bazică :



[132]

...//...

1.2.2. Structură și reactivitate.

1.2.2.1. Reactivitatea sistemului azinic.

Se știe că în seria carbociclică aromatică, substituțiile nucleofile decurg extrem de greu. Cu introducerea unui atom de azot - N = mult mai electronegativ se micșorează densitatea de electroni la atomii de carbon și din această cauză crește capacitatea sistemului de a suferi cu ușurință substituții nucleofile. Acest fenomen se datorează în primul rând unui efect mezomer, care este mai pronunțat atunci când atomul de azot se găsește în poziția 2 sau 4 față de centrul substituției nucleofile, după cum reiese și din exemple de constante de viteză relative (tabelul 13).

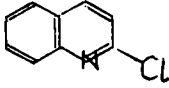
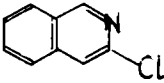
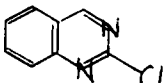
Cumularea a doi sau mai mulți atomi de azot, mai cu seamă când se găsesc în poziții favorabile unui efect mezomer duce la creșterea considerabilă a reactivității cum se poate vedea ușor din tabel.

Atomii de azot alchidați sau transformați în N-oxizi au o acțiune mult mai puternic activatoare în substituțiile nucleofile, întrucât stabilizează în măsură și mai mare structura polarizată cu densitate mică de electroni la atomii de carbon (tabelul 14).

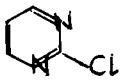
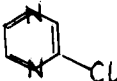
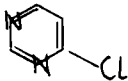
...//...

Tabela 15

Influența grupei aza asupra vitezei de reacție în
substituiția nucleofilă [133]

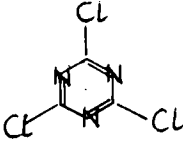
1				viteza rel. de reacție*
	$6,9 \cdot 10^9$	$1,3 \cdot 10^5$	$3,2 \cdot 10^{13}$	
	22,4	31,6	16,2	ΔH^\ddagger kcal/mol
	-10,7	-0,7	-15,9	ΔS^\ddagger cal/molgrd

*EtO⁻ în EtOH la 20°

1*				viteze rel. de reacție*
	$6,7 \cdot 10^5$ *	43**	$1,5 \cdot 10^7$ *	
	19,1*	12,6**	10,0*	ΔH^\ddagger kcal/mol
	-35,8*	-50,4**	-35,7*	ΔS^\ddagger cal/molgrd

* Piperidină în etanol 75,2°

** Piperidină în toluen 75,2°

1		viteze rel. de reacție ***
	133	

*** Anilină în benzen 25°

...//...

Tabela 14

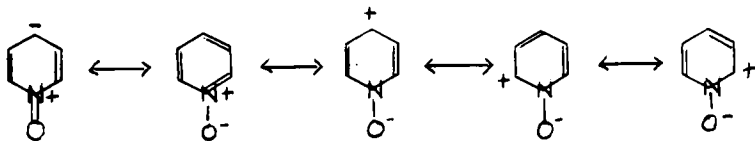
Influența N-oxidării asupra vitezei de reacție a
azinelor [133]

1	48	viteze rel. de reacție
16,3	10,6	$\Delta H^\ddagger = \text{kcal/mol}$
-37,0	-47,0	$\Delta S^\ddagger = \text{cal/molgrad}$

Piperidină 95 % EtOH 100°C

Deși datele cinetice sînt încă puține la număr se poate totuși aprecia că ^(efectul)grupele azo grefată pe sistemul aromatic, este în primul rînd datorat unui factor entalpic, adică stabilizării energetice a intermediarului cu structură de complex σ printr-un efect mezoner.

Grupa N-oxid are un efect activator mai puternic decît grupa azo în substituții nucleofile din cauza creșterii contribuției ei la o structură mai polarizată.



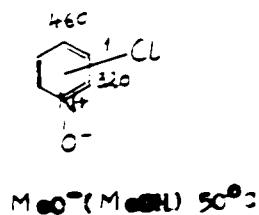
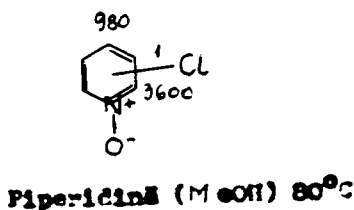
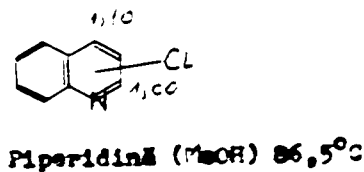
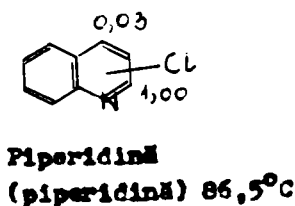
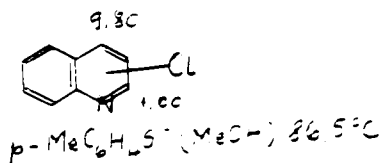
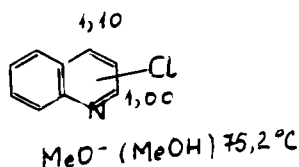
După cum reiese din exemplele date activarea produsă de grupele azo în α și β deși foarte importantă în ambele cazuri poate fi destul de diferită și depinde de o serie de factori

..//..

cum ar fi natura nucleofilului și solventul. În reacția cu anioni respingerea electrostatică între atomul de azot cu o densitate mărită de electroni și reactant favorizează poziția β față de α . În mod invers ar trebui să fie favorizată poziția α față de β în cazul nucleofililor neutri. Acest lucru a și fost observat în solvenți puțin polari. În solvenți de polaritate mare are loc o solvatare mai puternică și este favorizată poziția β . (tabela 15)

Tabela 15.

Activarea relativă a pozițiilor α și β în substituția nucleofilă la azine [133]



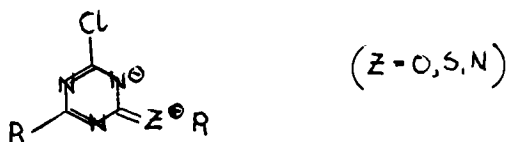
.. /..

1.2.2.2. Influența substituenților

În reacțiile de substituție nucleofilă, etapa lentă reprezintă de obicei atacul nucleofil al reactantului și este de așteptat ca substituenții atrăgători de electroni prin efectul lor inductiv sau mezoemer să ușureze reacția iar cei donori s-o îngreuneze.

Densitatea de electroni în poziția în care se face substituția nucleofilă, poate fi influențată de substituent pe de o parte printr-un efect inductiv sau mezoemer nemijlocit, iar pe de alta interacționând cu gruparea sau grupările așa.

Interacțiunea între electronii neparticipanți de la azot sau oxigen și grupe așa din nucleu se poate exprima prin următoarea structură limită,



caz întâlnit în general la azine. Contribuția unei astfel de structuri micșorează într-adevăr viteza de reacție la substituția cu diferiți nucleofili.

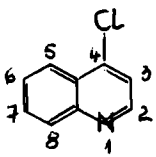
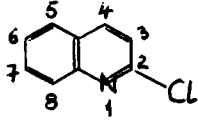
Tabelele 16 și 17 vor ilustra cele de mai sus. Gruparea NO_2 în 6 (I sau II) activează nemijlocit printr-un efect mezoemer atrăgători de electroni poziția 4(I), respectiv 2(II). Efectul inductiv al Cl sau CF_3 mărește viteza de reacție mai ales când grupările respective se găsesc în același nucleu cu centrul de reacție. Gruparea Cl în 6 (I sau II) manifestă și un efect donori de electroni, care compensează în parte efectul său inductiv. Cercetind tabelul reiese în mod clar efectul desactivant al grupelor $(\text{CH}_3)_2\text{N}-$, $\text{CH}_3\text{O}-$ și CH_3 . Mai pregnant se

..//..

observă acest efect al grupelor de mai sus în cazul triazinelor substituie (tabelul 17). El este cu atât mai remarcabil cu cât diferențiază în mod net reactivitatea 2,4,6-triclor-s-triazinei de cea a 2,4-diclor-s-triazinei substituie în poziția 6 respectiv cea a 2-clor-s-triazinei disubstituie în poziția 4,6 și face astfel posibilă delimitarea netă a diverselor etape de substituie.

Tabela 16.

Influența grupelor funcționale asupra reactivității azinelor [133] [135]

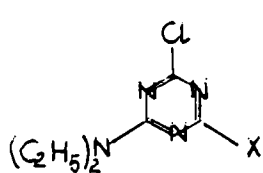
		Constante relative față de 4-clor-chinolină					
		(CH ₃) ₂ N-	NO ₂	CH ₃ O-	Cl	-CH ₃	CF ₃
 <p>I</p>	2	-	-	0,0579	30,2	0,314	67,9
	5	-	7,25	-	-	-	-
	6	0,029	428	0,214	6,80	0,387	-
	7	-	104	0,583	8,68	-	-
		Const. de vit. rel. față de 2-clor-chinolină					
		NO ₂	CH ₃ O-	CF ₃	Cl	-CH ₃	
 <p>II</p>	4	-	0,219	136,2	17,75	0,395	
	6	807,6	-	-	6,21	-	
	7	-	-	-	10,63	0,509	

MeO⁻ în MeOH 75,2°C

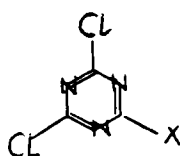
.. /..

Tabela 17

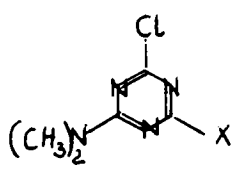
Influența grupelor funcționale asupra reactivității sistemului s-triazinic

X	k [*] relativ	ΔH [‡]	ΔS [‡]	
	Cl	22000	13,4	-12,8
	CH ₃ S	185	14,1	-20,1
	CH ₃ O	103	14,6	-19,1
	CH ₃ ONH	7	18,6	-12,3
	C ₂ H ₅ ONH	1	18,9	-14,6

* Hidroliză alcalică în apă-etilenglicol

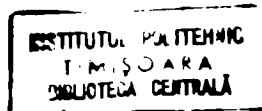
X	k [*] relativ	γ ⁰	[134]
	Cl	22000	
	CH ₃ (CH ₂) ₅ O	1,00	
	C ₆ H ₅ O-	6,50	
	C ₆ H ₅ S-	3,34	

** Solvoliză în acetoniă - apă (1:1) 40° [11]

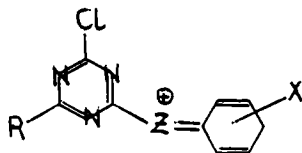
X	k ^{**} relativ	
	Cl	151.330
	C ₆ H ₅ O	1.467
	CH ₃ S	378
	CH ₃ O	397
	C ₂ H ₅ O	332
	C ₆ H ₅	259
	(CH ₃) ₂ N	1

*** Reacția cu metoxid de sodiu în metanol la 10°C

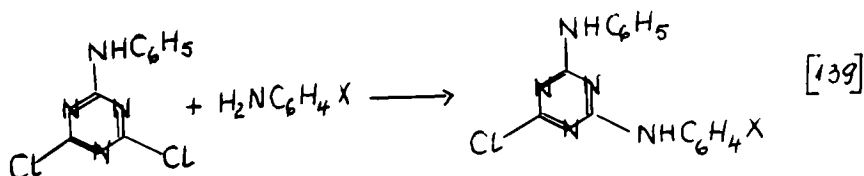
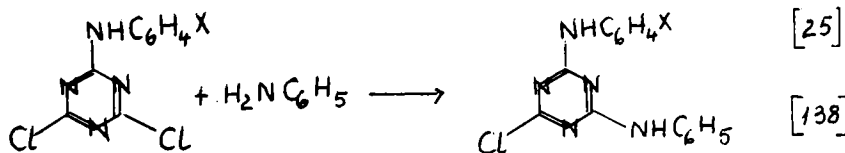
...//...



În general se observă o mărire a vitezei de reacție la hidroliză când substituentele sunt C_6H_5NH- , C_6H_5O- sau C_6H_5S- în loc de cel similar cu radicalul alchilic. Această creștere a vitezei de reacție se atribuie unei interacțiuni conjugative al grupei fenil cu inelul heterociclic rețată prin structura următoare : [195]



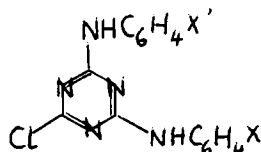
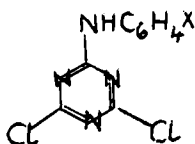
S-a studiat și influența pe care o au diferiți substituenți grezați pe nucleul arilic asupra reactivității compusului s-triazinic. Astfel Matsui [25] și Goi [138] au studiat substituția clorului în sisteme mono- și dicloro-s-triazinice cu diferite amine aromatice iar Tran Minh Chinh, Kaválek și M. Vecera [139] au studiat viteza de înlocuire a clorului în cele 3 trepte de substituție din clorura de cianuril. Primii doi autori [25] [138] cercetează comportarea unei serii de compuși cloro-s-triazinici substituiți cu amine aromatice diferite în reacție cu una și aceeași amină aromatică iar ceilalți [139] studiază cloro-s-triazine substituite cu aceeași amină, în reacție cu amine aromatice substituite cu diferite grupe funcționale. De exemplu :



Tabelele 18 și 19 vor reda prin constantele de viteză relative, influența diferitelor grupe funcționale grefate pe nucleul arilic asupra reactivității sistemului.

Tabelul 18

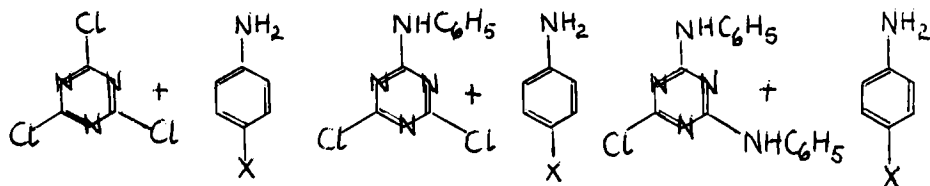
Viteza relativă ale amino-declorurii și derivaților
anilino-*s*-triazinici substituiți [135]



x	anilină în acetoni 55°C	p-toluidină în T.H.F. 40°	x	x'	benzilamino în THF 40°
H	1	1	H	H	1
O-CH ₃	0,555	-	H	m-CH ₃	0,865
m-CH ₃	0,922	0,921	H	p-CH ₃	0,778
p-CH ₃	0,685	0,708	H	p-OCH ₃	0,624
o-OCH ₃	1,41	-	H	p-Cl	1,78
m-OCH ₃	1,22	-	H	m-NO ₂	4,35
p-OCH ₃	0,492	0,566	m-CH ₃	m-CH ₃	0,664
p-OC ₂ H ₅	0,491	-	p-CH ₃	p-CH ₃	0,555
o-Cl	2,76	-	p-CH ₃	p-Cl	1,32
m-Cl	2,99	-	p-OCH ₃	p-OCH ₃	0,570
p-Cl	1,96	2,13	p-Cl	p-Cl	3,12
			p-Cl	m-NO ₂	8,03
			m-NO ₂	m-NO ₂	18,6

Tabelul 19

Viteze relative ale reacției clorurii de cianurii și ale derivaților anilino-*o*-triazinici cu anine aromatice substituie. [179]



X	in metanol la 00°C	X	in metanol la 30°C	X	in metanol la 90°C
H	1	H	1	H	1
p-CH ₃	2,56	p-CH ₃	4,40	p-CH ₃	1,49
m-CH ₃	1,82	m-CH ₃	2,30	p-Cl	0,65
p-Cl	0,30	p-Cl	0,28	m-Cl	0,55
m-Cl	0,09	m-Cl	0,15	m-NO ₂	0,40
m-NO ₂	0,02	m-NO ₂	0,02	p-OCH ₃	1,57
p-OCH ₃	3,47	p-OCH ₃	9,07	p-Br	0,68
p-Br	0,32	p-Br	0,20		

Prin corelări de tip Hammett a datelor de mai sus se poate scoate în evidență sensibilitatea reacției față de efectele substituenților. Datele din tabelul 18 arată că efectul polar al substituentului X se transmite prin fragmentul anilamine centrului de reacție. Sensibilitatea reacției 2,4-dicloro-6-anilamino-*o*-triazinelor cu anilină în acetonă exprimată prin

..//..

constanta ρ din ecuația lui Hammett este $\rho_{370} = 1,25$ iar pentru reacția 2-clor-4,6-bis (arilamino)-s-triazinelor cu benzilamină în tetrahidrofuran $\rho_{400} = 0,78$ [198]

Constantele de viteză măsurate pentru o serie de reacții cu aniline substituite și redate în tabelul 19 au fost de asemenea corelate cu constantele ρ din ecuația Hammett ($\log \frac{k}{k_0} = \rho \sigma$). S-au obținut și în cazul acesta corelări foarte bune. Valoarea lui ρ pentru înlocuirea primului clor din clorura de cianuril s-a găsit a fi 2,6 iar pentru al doilea $\rho_{30} = 2,7$ și pentru ultima treaptă $\rho_{90} = 0,7$. Dacă se extrapolează valoarea lui din treapta a doua pentru temperatură de 0° se obține $\rho = 3,1$. Aceste două valori ale lui ρ din prima și din a doua treaptă de substituție sînt în acord cu teoria că selectivitatea reacției (exprimată prin constanta ρ din ecuația Hammett) crește cu des-cresțerea reactivității. Valoarea lui ρ pentru treapta a treia de substituție găsită atât de autorii cehi [199] cât și de Gai [198] nu se încadrează din acest punct de vedere. Această anomalie aparentă va fi explicată pe larg într-o lucrare de a noastră [186].

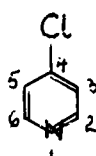
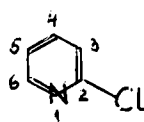
Din constantele de viteză relative reprezentate în tabelul 19 reiese clar faptul că substituenții atrăgători de electroni micșorează densitatea electronilor la azotul azinic și prin urmare micșorează basicitatea lui, deci totodată și efectul lui mezoer față de nucleul azinic.

1.2.2.3. Influența anelării

Condensarea nucleului heteroaromatic cu unul sau mai multe nuclee benzinice este în general însoțită de o creștere a reactivității în substituțiile nucleofile datorită stabilizării stării de tranziție prin difuzia prin conjugare a sarcinii negative de la azot. (Tabelul 20).

Tabelul 20

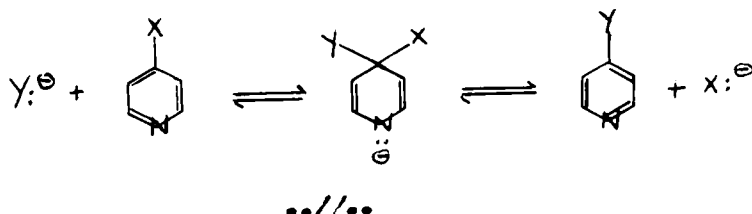
Influența anelării asupra reactivității azinelor [155]

	Condensat mono 2,3 di 2,3 și 5,6	Creșterea vitezei de reacție față de substanțe de bază			
		EtO ⁻ (EtOH piperidină(piperidina)			
		20°C	7,5	125°C	3,7
		20°C	710		
	mono 3,4	20°C	310	75,2°C	37
	mono 4,5	20°C	5,5.10 ⁻³	-	
	mono 5,6	20°C	290	75,2°C	73

Deactivarea în cazul 3-cloroizochinolinei a fost atribuită ridicării conjugării aromatice (fixarea legăturilor duble) în starea de tranziție.

1.2.2.4. Influența grupării ce se elimină și a naturii agentului nucleofil.

În substituțiile nucleofile bimoleculare prin intermediul unei stări intermediare de complex σ^{\ddagger} , viteza de reacție poate fi influențată în măsură hotărâtoare fie de natura nucleofilului (etapa I lentă) fie de natura grupeii, care se elimină (etapa II lentă)



Datele experimentale ne permit să tragem concluzia că pentru cea mai mare parte din substituțiile nucleofile ale azinelor importanță primordială o prezintă caracterul nucleofil al reactantului, deci prima etapă este etapa lentă determinantă de viteză.

J.C.Edwards și R.C.Pearson [140] au ajuns la concluzie că nucleofilicitatea depinde de : bazicitate (exprimată cel mai bine prin constanta de aciditate pK_a a acidului conjugat) este o măsură în primul rând a densității de electroni al atomului, care efectuează atacul nucleofil.

- polarizabilitatea influențează probabil prin faptul că micșorează forțele de respingere dintre electronii atomului nucleofil, care nu vor interacționa cu substratul și electronii acestuia din urmă. Se micșorează astfel energia necesară pentru apropierea celor doi atomi ce vor forma noua legătură. Nucleofili azotați sînt mai activi decît cei oxigenați pentru aceeași bazicitate. Un rol important în reactivitatea agenților nucleofili joacă și selectivitatea lor față de o moleculă dată [140].

La o grupă de agenți nucleofili cum sînt aminele, bazicitatea este în general responsabilă pentru nucleofilicitatea lor. Valorile pK_a pentru cîteva amine împreună cu constantele lor de viteză, în reacția cu compuși cloro-heteroaromatici sînt arătate în tabelul următor :

...//...

Tabelul 21

Constantele de viteză pentru reacția clorozinelor
cu diferite amine [135]

in apă la 25°		10 ² k in etanol la 55°		10 ² k in tetrahid- rofurea la 40°	
Amina	pKa	2-cloro- pirimidină	2-cloro- 5-nitro- piridină	2-cloro- 5-nitro- piridină	2,4-dicloro- ferilamino- s-triazină
piperidină	11,22	6,70	184,1	281,8	-
benzilamină	9,34	-	-	-	93,1
morfolină	8,70	1,52	-	-	-
piridină	5,23	-	0,0103	0,0197	-
anilină	4,58	-	0,169	0,119	2,40

valorile k sînt date in l.mol⁻¹ sec⁻¹

Se vede că există o corelare între aceste două proprie-
tăți însă numai calitativă. La o examinare mai atentă se con-
stată că seara basicității în apă este piperidină >> benzil-
amină > morfolină >> piridină > anilină iar reactivitatea
nucleofilă (în tetrahidrofuran) este benzilamină > anilină și
în alcool etilic piperidină > morfolină >> anilină > piridină.
Datele arată în general că basicitatea are o influență mare asupra
reactivității. De pildă reacția 2-cloropiridinei cu piperidină
este de 3000 de ori mai rapidă decît cu piridină iar basicitatea
variază doar cu 6 unități pKa, iar anilina este mai reactivă de-
cît piridina în contrast cu ceea ce se așteaptă în funcția de
basicitatea lor. Anilina este mai puțin basică decît piridină
cu 0,65 unități pKa, dar prezintă o polarizabilitate mult mai
mare, cărui fapt se datorește această inversare a reactivității.

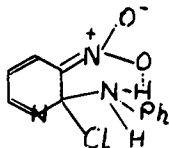
..//..

Din tabelul 21 se vede că și substratul joacă un rol esențial în determinarea aparentă a reactivității unui agent.

Raportul constantelor de viteză a orto și para nitro-2-clorpiridinei cu piridină și piperidină este 0,5 respectiv 0,6 iar cu anilină 1,4 deci cea de 3 ori mai mare. Se pare că anilina este mai nucleofilă decât celelalte amine, deși constanta ei de bazicitate este mai mică în raport cu aminele citate. Această reactivitate mărită a anilinei poate fi explicată prin :

- polarizabilitatea mare a anilinei și a grupei nitro din imediata vecinătate în complexul σ .

- în stare de tranziție se formează legături de hidrogen între grupa NH și un atom de oxigen al grupei nitro sau cu grupa aza. Se pare că grupa nitro are o tendință mai mare pentru



formarea legăturilor de hidrogen decât grupa aza din poziția și că atacul anilinei este mai eficient asistat de formarea legăturilor de hidrogen decât cel al piperidinei.

H.Grube și H.Suhr [142] au constituit o scală de nucleofilicitate ale aminelor, care este independentă de condițiile de reacție. Devieri s-au constatat numai în cazul unor grupe voluminoase cum e grupa $-NO_2$ în imediata vecinătate a grupei care se elimină. Autorii [142] au ales o serie de amine primare și secundare, a căror reactivități acoperă un domeniu foarte larg. Reacțiile lor cu 10 combinații substituite cu clor au fost urmărite pe cale cinetică. Ca substanță de referință pentru

..//..

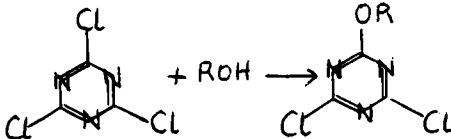
intocmirea scalei s-a folosit 4-nitrofluorbenzen. La toți compuși halogenați cercetați apare aceeași succesiune calitativă a reactivității aminelor. Faptul că există și o dependență cantitativă se observă, dacă se reprezintă grafic constantele de viteză determinate ale compuşilor halogenați față de cele găsite cu 4-nitrofluorbenzen. S-a obținut o corelare liniară cu panta 1 între logaritmi constantelor de viteză ale reacției compuşilor halogenați cu o varietate de amine și cele ale substanței de referință. Tabelul 22 redă constantele de viteză ale compuşilor halogenați cu o serie de amine.

Încărcarea sterică a nucleofilului are un efect negativ asupra vitezei de reacție. Astfel la reacția 2-clor-3 cian-5-nitropiridinei cu aniline substituite o-clor și o-metilderivații au o viteză de reacție considerabil mai scăzută decât ar fi fost de așteptat din corelarea $\log k$ în funcție de pK_a [145]

Aceeași scădere a vitezei de reacție se observă și la solvoliza clorurii cianurice în seria metanol, etanol, isopropanol, deși caracterul lor bazic crește în aceeași serie cum se vede din tabelul 23.

Tabelul 23.

Efecte sterice la solvoliza clorurii de cianurii
[135] la 15°C

	R.	k _{rel.}	E(25)	K _e
	Me	28,8	32,6	4,0
	Et	9,9	24,3	0,95
	n-BU	7,1	17,1	0,6
	isopr.	1,0	18,3	0,08

E = polaritatea


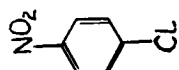
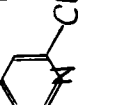
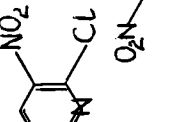

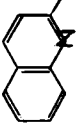

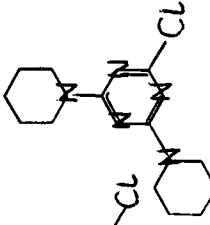
K_e = aciditatea după [144]

..//..

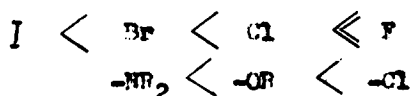
Tabela 22.

Constantele de viteză pentru reacția compugilor halogenați cu diferite

amine $10^6 k \text{ sec}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l} [142]$

									
PKa	50°C	50°C	75	50	50°	50°	100°	50°	50°
Pirrolidină	11,3	52.000	168	2,78	-	-	1190	3550	-
Piperidină	11,1	28.000	73	0,76	305.000	790.000	22,8	470	1260
Morfolină	8,4	4.400	12	0,201	59.000	145.000	4,7	90,1	314
N-Amilamină	10,6	1.650	-	0,07	-	-	-	-	61
Diethylamină	11,0	681	0,92	0,027	5.240	16.800	-	-	22
Benzilamină	9,3	480	0,92	0,015	4.770	10.700	0,37	9,9	12
Diisilamină	9,3	59	-	-	-	-	-	-	77
Diisobutilamină	10,9	11,6	-	-	-	-	-	-	18,2
Anilină	4,6	0,402	-	-	18,1	40	-	-	0,8

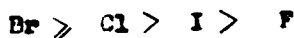
Viteza reacției de substituție nucleofilă este influențată pe lângă agentul nucleofil și de gruparea care se elimină. Această grupă poate influența viteza de reacție în două moduri. Dacă atacul nucleofil este etapa lentă, atunci cu cât această grupare este mai atrăgătoare de electroni, cu atât pozitivarea atomului de carbon adiacent este mai importantă și în consecință viteza de reacție mai mare. Dacă facem o grupare a substituenților în acest sens vom avea



Dacă etapa de eliminare este lentă, atunci rolul hotărâtor îl joacă energiile de legătură C - X. Cu cât acestea sînt mai mari cu atât viteza de reacție va fi mai mică; ordinea scăderii vitezei de reacție se poate constitui în seria halogenilor în felul următor :



În cazul derivaților azinici electronegativitatea substituenților joacă un rol hotărâtor pentru mersul reacției. Halogenoazinele sînt mai reactive decît alchilamino sau alcoxi-derivați. La halogenoazine reactivitatea scade în seria (tabelul 24)



Doi exemple foarte interesante pentru a ilustra cele spuse înainte reprezintă reacția clorurii respectiv a fluorurii de cianuril cu diferite amine aromatice. În reacția clorurii de cianuril prima etapă, deci a atacului nucleofil este etapa lentă iar în reacția fluorurii de cianuril etapa a doua, deci eliminarea fluorului este etapa lentă. Analogii pentru acest mod de a reacționa se întîlnesc și în seria aromatică. De pildă

..//..

Tabelul 24

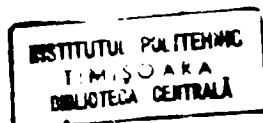
Viteza relative de substituție a halogenilor în
amino [133] [145]

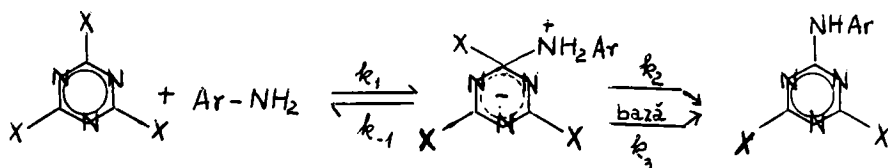
Substrat	Condiții	Viteza rel. de reacție			
		Cl	Br	I	F
2-Halogenopiridină	piperidină 75,2	1	9,5	-	-
2-Halogenochinolină	piperidină 75,2	1	5,4	-	-
4-Halogenochinolină	piperidină EtOH 96 % 130°	1	2	1,2	-
2-Halogeno-4-metoxi- piridin-N-oxid	CH ₃ O ⁻ (CH ₃ OH)70°	1	1	0,5	-
4-Halogeno-chinolin-N- oxid	piperidină EtOH 96 % 90°	1	1,5	0,55	-
Trihalogeno-s-triazină	anilină C ₂ H ₅ O C ₂ H ₅ -10°	1	-	-	0,05

în reacția 2,4-dinitrohalogenobenzenului cu N-metilanilină. Raportul $k_{Cl}/k_F = 15$ [146] iar în cazul clorurii și fluorurii de cianuril $k_{Cl}/k_F = 30$. Se vede că în ambele cazuri compusul clorurat reacționează mai rapid decât cel fluorurat. Pentru reacția 1-fluoro-2,4-dinitrobenzen s-a observat o cataliză bazică iar în cazul clor- sau bromderivatului nu a fost pusă în evidență.

Dacă amitem că substituția bimoleculară pentru clorură respectiv fluorura de cianuril cu amine aromatice decurge prin intermediul unui complex σ se poate presupune următorul mecanism de adiție - eliminare :

...//...





Constanta bimoleculară pentru reacția de mai sus poate fi formulată prin analogie cu compuşii :

$$1) \quad v / ([C_1X][ArNH_2]) = k_A = (k_1 k_2 + k_{-1} k_3 [ArNH_2]) / (k_{-1} + k_2 + k_3 [ArNH_2])$$

arilici, unde în cazul fluorurii s-a observat și o cataliză basică. Din constantele de viteză pentru clorura de cianurii și fluorura de cianurii (tabelele 25 și 26) nu reiese că reacția ar fi fost catalizată de amine. Agădar ecuația de mai sus se poate simplifica :

$$k_A = k_1 k_2 / (k_{-1} + k_2) \quad (2)$$

Deci $k_{-1} \ll k_2$ caz înfinit la substituția clorului din clorura de cianurii cu amine aromatice ecuația devine :

$$k_A = k_1 \quad (3)$$

Reacția fluorurii de cianurii poate decurge printr-un mecanism similar unde $k_{-1} \ll k_2$ sau cu unul unde $k_2 \ll k_{-1}$ când ecuația devine

$$k_A = k_1 k_2 / k_{-1} \quad (4)$$

Reactivitatea mai mică a fluorurii de cianurii față de clorură de cianurii indică că ecuația 4 ar putea fi cea mai apropiată de realitate. Acest punct de vedere este sprijinit și de valoarea ρ din ecuația Hammett. În cazul reacției clorurii de cianurii cu amine aromatice atacul nucleofil al aminei reprezintă etapa lentă determinantă de viteză. Substituenții din anilină influențează reacția numai până la formarea intermediarului. Valoarea lui $\rho = -25$. În reacția fluorurii de cianurii

...//...

Tabelul 25

Constante de viteză pentru reacția clorurii de cianuril cu amine aromatice. [145]

Clorură de Cy 10^3 mol/l	Aniline substit. 10^3 mol/l	$t^\circ\text{C}$	$k \cdot 10^{-5}$ l/mol h
0,50	H 0,36	0	30
2,0	H 2,1	0	33
0,50	H 0,54	-5	15
0,50	H 0,52	-10	7,0
0,52	H 0,52	-15	4,8
0,50	H 0,45	-20	3,2
0,50	H 0,80	-20	3,0
0,60	H 0,20	-20	2,9
1,0	4-OCH ₃ 0,75	-10	30
1,0	3-CH ₃ 0,75	-10	10,6
1,0	4-Cl 0,75	-10	0,86
1,0	3-Cl 0,75	-10	0,50

Tabelul 26

Constante de viteză pentru reacția fluorurii de cianuril cu amine aromatice. [145]

Fluorură de Cy 10^3 mol/l	Aniline subst. 10^3 mol/l	$t^\circ\text{C}$	$k \cdot 10^{-4}$ l/mol h
1,5	H 1,0	0	4,2
1,5	H 1,0	-5	3,0
4,0	H 0,69	-10	2,2
2,0	H 0,70	-10	2,3
1,0	H 0,75	-10	2,0
2,2	H 0,60	-10	2,4
2,2	H 1,0	-10	2,0
2,2	H 2,6	-10	2,2
1,5	H 1,0	-15	1,46
1,0	4-OCH ₃ 0,55	-10	14,4
1,0	3-CH ₃ 0,78	-10	3,9
1,0	4-Cl 0,75	-10	0,30
1,0	3-Cl 0,75	-10	0,06

etapa lentă determinantă de viteză este eliminarea fluorului. În cazul acesta substituentul R din anilină influențează nu numai formarea intermediarului ci și descompunerea lui în produșii de reacție. Valoarea găsită pentru $\rho = - 3,8$. Diferența între valorile ρ este cauzată de o schimbare a mecanismului de reacție (etapa lentă) fapt întărit atât la substituțiile aromatice nucleofile cât și electrophile. [148]

1.2.3. Sensibilitatea proceselor de substituție nucleofilă la acțiuni catalitice.

1.2.3.1. Cataliza acidă.

Sistemele s-triazinice datorită celor 3 atomi de azot considerabil mai electronegativi decât atomii de carbon prezintă un caracter bazic, care este mărit de substituenții donori de electroni și micșorat de cei atrăgători de electroni. Acești compuși sînt sensibili la o cataliză generală acidă ținînd seama de faptul că atomul de azot heterociclic este în cele mai multe cazuri suficient de bazic pentru a fi asociat sau protonat de un acid. Prin aceasta crește considerabil efectul electronegativ al atomului de azot și activarea pe care o produce asupra nucleului s-triazinic pentru substituții nucleofile.

Din cîteva exemple cuprinse în tabele 27 reiese clar că efectul catalitic al acizilor asupra substituțiilor nucleofile la sistemele s-triazinice depinde în primul rînd de bazicitatea azotului heterociclic. Introducerea unor substituenți puternic atrăgători de electroni pot reduce practic la zero influența catalitică a acizilor, iar introducerea unor substituenți donori de electroni favorizează această cataliză în mod considerabil.

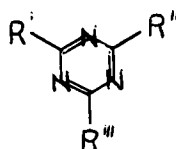
..//..

Datorită efectului inductiv puternic atrăgător de electroni al clorului, clorura de cianuril este prea puțin basică pentru a fi sensibilă la o cataliză acidă. Sensibilitatea la cataliza acidă crește considerabil prin substituirea unica sau a doi atomi de clor prin grupări - OH sau NHP dar este în parte compensată de scăderea caracterului electrofil al triazinei. Așa se explică scăderea vitezei în seria diclorhidroxi, clordihidroxi dicloramino-și clordiamino-*s*-triazinei, deși basicitatea trebuie să crească în aceeași ordine. În cazul clorhidroxiamino-*s*-triazinei se remarcă o viteză de reacție mult mai mare decât în cazul dicloramino-*s*-triazinei, ceea ce se explică printr-o creștere a basicității mult mai mari decât scăderea caracterului

Tabloul 27

Sensibilitatea la cataliză acidă a unor compuși

-*s*-triazinici [133]



Condiții

$$k_2 = \frac{k_1}{[H_3O^+]}$$

l/mol.s

R'	R''	R'''	Condiții	k_2
-Cl	-Cl	-Cl	H ₂ O 25°	insensibil
-Cl	-Cl	-OH	H ₂ O 25°	în cataliza 995.10 ³
-Cl	-OH	-OH	H ₂ O 25°	84,2.10 ³
-Cl	-Cl	NHC ₆ H ₄ SO ₃ Hp	H ₂ O 25°	0,1.10 ³
-Cl	-OH	NHC ₆ H ₄ SO ₃ Hp	H ₂ O 25°	290.10 ³
-Cl	-NHC ₆ H ₅	-NHC ₆ H ₄ SO ₃ H p-H ₂ O	40°	1,00.10 ³
-NH ₂	-NH ₂	-NH ₂	H ₂ O 100°	0,13.10 ³

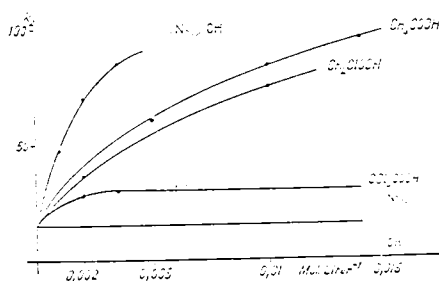
electrofil al triazinei. Triamino-s-triazină deși considerabil mai basică are o viteză de hidroliză mult mai mică decât halogeno-s-triazinele ceea ce se încadrează în explicațiile de mai sus. Cataliza acidă este adesea însoțită de autocataliză. Benks [149] a fost primul care a sesizat cataliză acidă și autocataliză la sisteme heterocromatice. Urmărind reacția 2-cloro-4,6-diamino-s-triazinei cu anilină a constatat că prin adăugul a 0,01 echivalent de acid mineral, viteza de reacție crește, iar prin adăugul unui echivalent de bază tare reacția se oprește. Autocataliza crește în raport cu numărul heteroatomilor din ciclu [150] deci este des înfrântă în reacțiile compușilor s-triazinici. De exemplu solvoliza în etanol-acetonă a compușilor dicloro-s-triazinici substituiți este însoțită de cataliza acidă și autocataliză [100] iar în acetonă aproape nu se observă nici una nici alta. [11] Aceasta se explică prin faptul că basicitatea apei este mai mare decât a alcoolului, ceea ce împiedică profonarea substratului heterociclic foarte puțin basic.

1.2.3.2. Cataliza bifuncțională

Acest gen de cataliză la sisteme s-triazinice a fost observată de Bitter și Zollinger. [151] [152] În solvenți aprotici nepolari cu o capacitate de solvatare foarte redusă poate interveni acțiunea catalitică a unor compuși, care acționează în același timp ca acid și ca bază. Autorii de mai sus au studiat această cataliză specială în reacțiile clorurii de cianuril cu amine primare aromatice în soluție benzenică. Fiind de părere că intervine o cataliză acidă datorită hidrogenului aminic din produsul de substituție rezultat în primă treaptă, au examinat

..//..

acțiunea acizilor asupra vitezei de reacție. Adăugând acid acetic și acizi cloracetici s-a constatat că acțiunea catalitică nu este direct proporțională cu tăria acidului. Fenolii și derivații fenolici nu au nici o influență asupra vitezei de reacție. În schimbun catalizator bun s-a găsit a fi α -piridonă, pe cind β -piridonă nu are nici o acțiune catalitică. Din aceste încercări s-a tras concluzia că nu intervine o cataliză acidă simplă. Diagrama, care arată influența catalizatorilor asupra vitezei de reacție ilustrează acest fapt.



cataliza reacției clorurii de cianurii cu anilină
prin acizi carboxilici α - și β -piridonă.

S-a ajuns la concluzia că în aceste substituții nucleofile o combinație poate juca numai atunci rolul catalizatorului cind posedă pe lângă hidrogenul mobil și un centru basic. Este vorba de așa zigi catalizatori bifuncționali. Influența diferiților catalizatori asupra vitezei de reacție rezultă din tabelul 28. [152]

...//...

Tabelul 28

Influența catalizatorilor asupra vitezei de reacție.

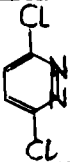




Reacția clorurii cinaurice (0,025 mol/l cu anilină 0,005 mol/l
in benzen la 25°C.

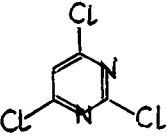
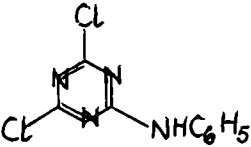
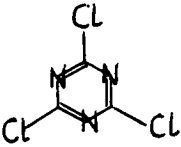
Catalizator	Cantit. in moli	* k ₂ l/mol min.	
2,4-diclor-6 fenil - amino- <i>s</i> -tr.	-	13,4	* După 10'
"	0,01	36,2	de la incepu- tul reacției
"	0,04	123,0	
α - piridenă	0,002	71,0	
"	0,01	75,2	
μ - piridenă	0,0025	14,7	
CH ₃ COOH	0,004	56,8	
"	0,016	114,0	
CH ₂ ClCOOH	0,010	74,5	
CCl ₃ COOH	0,020	22,7	

Acidul acetic, fiind un catalizator foarte eficace s-a
incercat acțiunea lui și asupra altor compuși azinici.

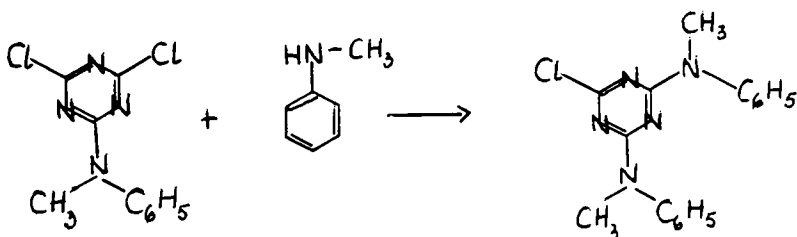
Tabelul 29 [150]

Viteza de reacție a azinelor clorurate cu anilină
in benzen

Substrat	Temp. °C	Adaus de CH ₃ COOH	k·10 ⁶ l/mol min.
	21,7	-	6
	21,7	1,0 n	56
	21,7	3,0 n	140
	25	-	4
	25	0,1 n	170

Substrat	Temp. °C	Adans de CH ₃ COOH	k.10 ⁶ l/mol.min.
	25	-	68
	25	0,1 n	2000
	25	-	105000
	25	0,05 n	457000
	25	-	14.000000
	25	0,02 n	164.000000

Din tabel rezultă că acțiunea catalitică a acidului acetic crește cu numărul atomilor de azot din ciclu. După considerațiile teoretice și după cum indică și alți autori [10] clorura de cianuril nu este sensibilă la o cataliză acică iar mărirea vitezei de reacție prin adaus de CH₃COOH indică că aici este vorba de o cataliză bifuncțională. In reacțiile de mai sus s-a putut pune in evidență și o autocataliză. Pentru a dovedi că hidrogenul aminic din 2,4- diclor-6-anilino-6-triazină este responsabil pentru autocataliză, s-a urmărit reacția N-monometilanilino-2,4-diclor-6-triazinei cu monometilanilină.



...//...

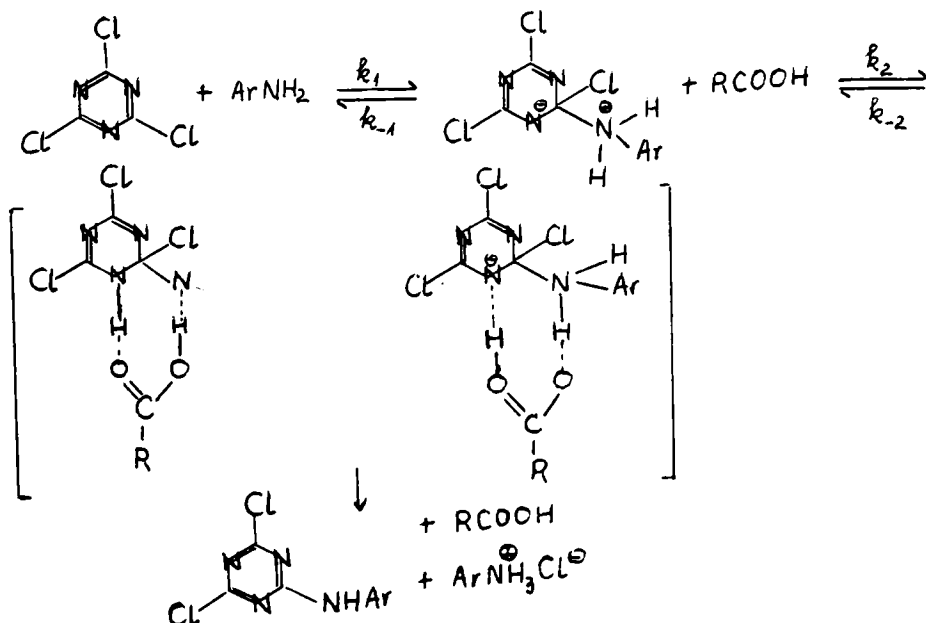
Constanta de viteză calculată pentru reacția de ordinul II, s-a arătat a fi independentă de timp.

Pentru reacția clorurii de cianuril cu amine aromatice se pot trage următoarele concluzii :

a) Reacția este autocatalizată prin diclor-anilino-s-triazină, care se formează. Substituția corespunzătoare cu monometilanilină nu prezintă autocataliză ;

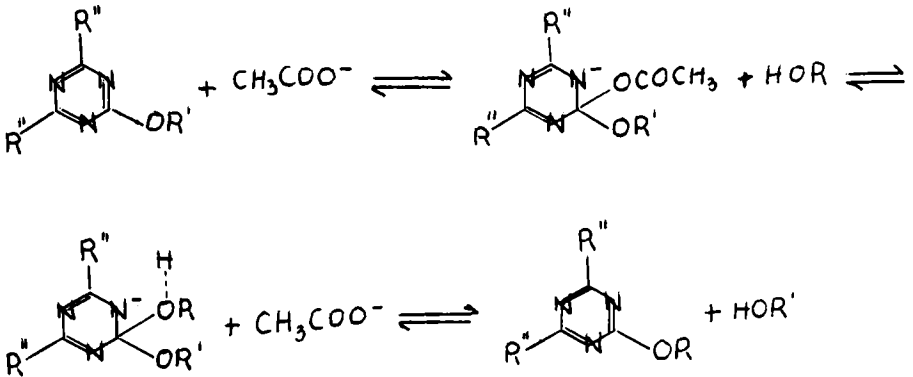
b) Reacția este catalizată prin acizi carboxilici și α -piridonă.

Toate aceste date sînt în concordanță cu următorul mecanism, unde se formează intermediarul a cărui descompunere poate fi accelerată stit prin acceptori de protoni (piridină, amine) cit și prin catalizatori bifuncționali de tipul acizilor carboxilici sau α -piridonă. Aceste combinații bifuncționale reprezintă pe de o parte un acid în sensul lui Brønsted pentru protonarea azotului azinic iar pe de altă parte un centru basic (oxigenul carbonilic) pentru acceptarea protonului aminic. Se poate imagina următorul mecanism : [150]



1.2.3.3. Cataliza nucleofilă

Cataliza nucleofilă este foarte des întâlnită în reacțiile de substituție nucleofilă la derivații funcționali ai acizilor carboxilici și ai acidului carbonic. În această clasă din urmă pot fi încadrate și α -triazinele. Această cataliză constă în formarea unui intermediar între substrat și catalizator (de ex. unei sări de amidiniu) mult mai reactiv față de agentul nucleofil, decît compusul inițial. O astfel de cataliză a fost găsită de Katin și colaboratori [153] în reacția de transesterificare a compușilor α -triazinici folosind ionul de acetat :



La hidroliza clorurii de cianuril în apă se constată că viteza de reacție nu crește proporțional cu creșterea concentrației ionilor de hidroxil ci mai degrabă crește cu concentrația anionului soluției tampon. [10] De exemplu în soluții tampon cu ftalat la 7°C.

Conc.ftalatului	k
0,01 mol/l	4,52
0,05 mol/l	16,8

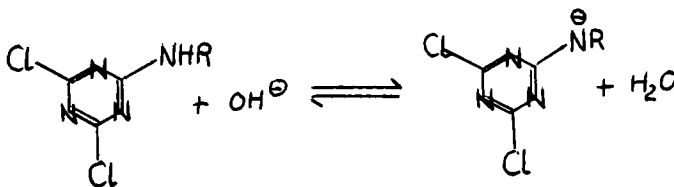
..//..

De asemenea în hidroliza dicloroarilamino-s-triazinelor ionul de carboxilat este specia activă, care catalizează reacția. Și în acest caz crește viteza de reacție cu creșterea concentrației ionului din soluția tampon. [10]

1.2.3.4. Cataliza basică.

În reacțiile de substituție nucleofilă la compușii azinici, cataliza basică apare foarte rar. Explicația rezidă în faptul că în cazul proceselor în care atacul nucleofil este etapa lentă, pierderea unui proton de către azină trebuie să-l defavorizeze, deci să micșoreze viteza de reacție.

Că exemplu poate fi indicată hidroliza alcalină a 2,4-diclor-6-amino-s-triazinelor unde viteza de reacție scade în mediu basic [10] concentrat, datorită faptului deplasării spre anion a echilibrului :



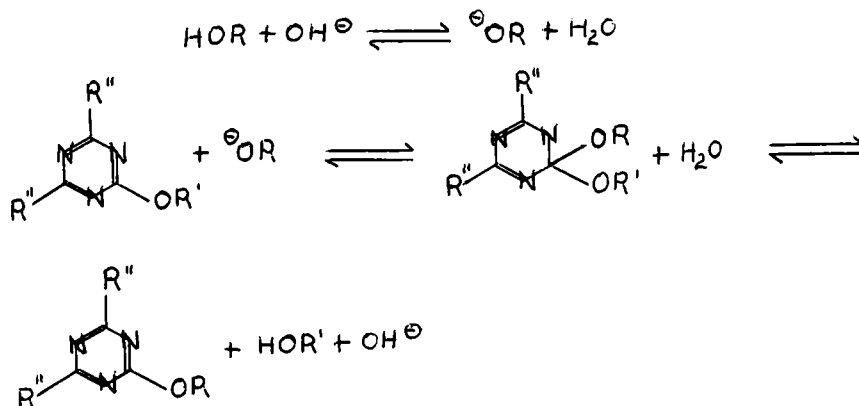
gr.aminică	$k(25^{\circ}\text{C}) \text{ l mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$
$m\text{-HO}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{N}^{\ominus}$	0,71
$m\text{-HO}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{NH}$	2000
$m\text{-HO}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	750

Se vede clar că în medii alcalice diluate, unde compusul s-triazinic nu există sub formă de anion viteza de reacție este cu mult mai mare.

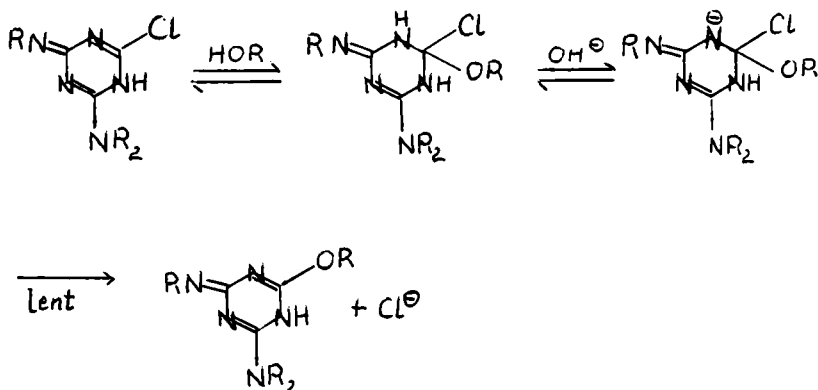
..!./..

Cataliza bazică se poate exercita în schimb asupra agen-
tului nucleofil. În reacția de transesterificare a compușilor
s-triazinici s-a găsit o cataliză bazică cu următorul mecanism :

[153]



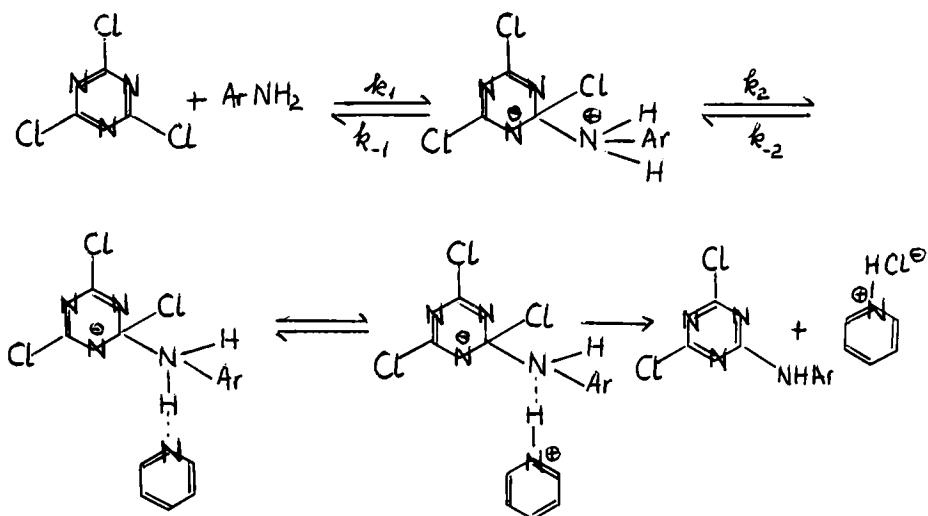
Un caz interesant în care cataliza bazică intervine în
etapa a doua, care este lentă a putut fi pus în evidență în al-
cooliza 2-clor-4,6-diarilamino-s-triazinelor [154] cu următorul
mecanism :



În reacția clorurii cianurice cu anilină în benzen, be-
zele terțiare de tipul trietilaminei sau piridinei au o acțiune

.. //..

catalitică remarcabilă, [151] [152] care a fost interpretată ca o existență basică a atacului nucleofil, [155] iar de autori [151] [152] ca o cataliză basică.



Cercetându-se în mod sistematic reacția de solvoliză a 2,4-diclorfenilamino-5-triazinei în prezența aminelor terțiare, s-a găsit o cataliză nucleofilă tipică. Neavând date suficiente pentru reacția clorurii de cianuril cu anilina nu putem afirma cu certitudine că și în acest caz avem o cataliză nucleofilă.

1.2.4. Influența efectului solventului asupra vitezei de reacție.

Reacțiile de substituție nucleofilă a sistemelor azinice au fost executate în diferiți solvenți. Solventul influențează în cele mai multe cazuri mecanismul și cursul reacției. De exemplu reacția 2,4,6-tribrompiridinei cu fenoxid de sodiu duce într-o

..//..

soluție fenolică la substituția bromului din poziția α iar în apă la substituția din α și β . Butanolul favorizează înlocuirea bromului din α cu grupa $-NH_2$ iar în mediul apos se substituie atât bromul din α cât și cel din poziția β al aceluiaș compus. Din aceste exemple reiese că gradul de solvatare a agentului nucleofil sau a grupei care se elimină joacă un rol hotărâtor în aceste reacții. Parker [155] a arătat că nucleofilicitatea agenților anionici se schimbă în funcție de solvent. Solventul poate influența de cele mai multe ori și starea de tranziție avînd un efect de mărire sau de micșorare a vitezei de reacție.

Un exemplu interesant al influenței efectului solventului asupra poziției centrului de reacție față de grupa așa este redat prin constantele de viteză a 2- și 4-clorochinolinei în reacția cu piperidină. Substituția a fost executată în 3 solvenți diferiți și rezultatele au fost comparate între ele. (Tabelul 30)

Tabelul 30.

Influența solventului asupra vitezei de reacție [155]

Chinoline substituite			
Solvent	2-cloro	4-cloro	4-cloro-7 nitro
Toluen	0,041	foarte mică	0,025
piperidină	0,51	0,0091	0,86
metanol	0,26	0,29	-

Constantele de viteză sînt date în $10^4 k/l/mol \text{ sec.}$ la $86,5^\circ C.$

Din tabelul de mai sus se vede comportarea diferită al substratului față de acțiunea solventului. Viteza de reacție

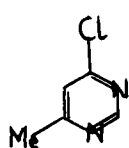
..//..

cea mai mare o are 4-clorchinolina în metanol. Raportul 4-clorchinolinei în solvenții menționați este 1100:35:1 în aceeași direcție cu capacitatea de solvatare a solventului. În contrast cu această reactivitate 2-clorchinolinei este mai puțin influențată de natura solventului raportul fiind 6,3: 7,6: 1. În metanol 2-clorchinolina este mai puțin reactivă decât izomerul său. Raportul $\alpha : \mu$ crește de la 0,9 la 34 iar reactivitatea 2-clorchinolinei se pare că este influențată și de un α -efect specific.

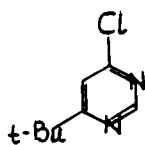
În solvenții protici solvatarea prin legături de protoni a grupărilor aza poate mări în mod considerabil viteza de substituție nucleofilă, după cum reiese și din exemplul cuprins în tabelul 51. Creșterea foarte importantă a vitezei de reacție la trecerea din toluen la etanol în cazul metilderivaților este în mare măsură anihilată la terț-butil-derivați, la care apare o împiedecare sterică a solvării. La 6-terț-butil-derivat se împiedică steric solvatarea unei singure grupări aza, iar la 2-terț-butilderivat ambele grupe sînt considerabil mai puțin solvate.

Tabelul 51.

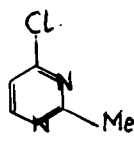
Solvatarea în solvenți protici a sistemelor azinice
(clorpiridinice substituite) [156]



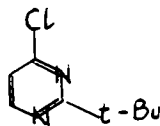
0,42
21,4



0,26
8,33



0,66
30,0



0,28
1,73
piperidină în
toluen $k_2 \cdot 10^4$ 30°C
etanol $k_2 \cdot 10^4$ 30°C

..//..

În legătură cu datele arătate din prezentul capitol se poate constata ușor că există puține cercetări în domeniul sistemelor s-triazinice, care se referă la cinetica și mecanismul de reacție. Cunoașterea exactă a mecanismului de reacție în cazul proceselor de substituție nucleofilă la sisteme s-triazinice este în măsură să ducă la precizarea condițiilor optime de sinteză a unor compuși de mare utilitate economică cum ar fi pesticidele folosite în agricultură, coloranți reactivi și altele.

Ținând seama de dezvoltarea agriculturii pe baze chimice în țara noastră am găsit utilă abordarea acestei direcții de cercetare care s-a soldat cu aplicațiile directe în industrie.

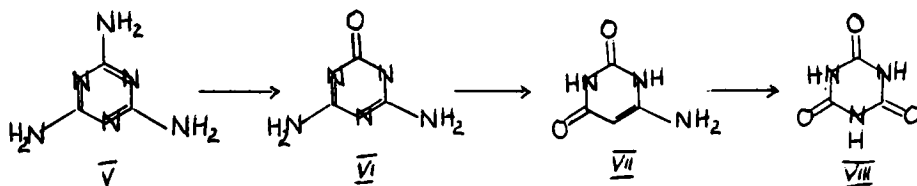
2. CONTRIBUȚII PROPRII PRIVIND CINETICA ȘI MECANISMUL
UNOR SUBSTITUȚII NUCLEOFILE LA SISTEME S-TRIAZINICE.

(Unele aspecte ale catalizei în substituițiile nucleofile la sistemele s-triazinice).

2.1. Cercetări privind hidroliza unor baze cianurice: melamina și amelida (cataliză basică și acidă).

2.1.1. Hidroliza în cataliză basică a melaminei [17]

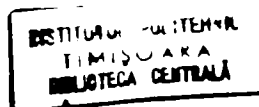
Este cunoscut că în soluție apoasă alcalică sau acidă cele trei "baze cianurice" melamina (V) amelina (VI) și amelida (VII) - suferă hidroliză astfel încât trec fiecare în cea următoare iar ultima în acid cianuric. [5]



Constantele de viteză k_1 pseudomonoculare față de melamină, au fost determinate prelevând la intervale de timp succesive probe din sistemul reactiv și efectuând analiza chimică a amestecului de baze cianurice rezultat.

În mod neprevăzut, aceste constante scad linear în timp cu atât mai pronunțat cu cât concentrația alcalică și temperatura sînt mai ridicate. (fig.1) Din acest motiv au fost considerate semnificative valorile k_1^0 ale constantelor de viteză extrapolate pentru momentul inițial (v. tabelul 32).

...//...



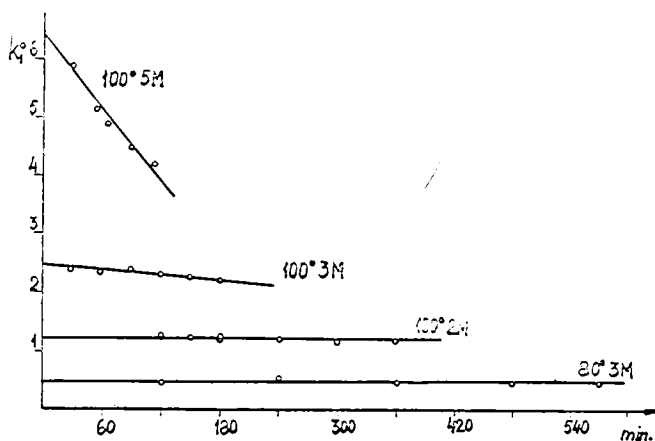


fig. 1

Tabelul 32.

Constantele pseudomonomolare ale hidrolizei melaminei la amelină

Concentrația alcalină NaOH M	Concentrația melaminei M	Temperatura °C	$k_1^0 \cdot 10^3$ min^{-1}
2	0,159	100	1,20
3	0,159	100	2,48
	0,079	90	1,20
	0,040	80	0,48
4,38	0,159; 0,040	100	5,35
	0,079	90	2,45
	0,040	80	0,925
5		100	6,50

Dependența dintre aceste constante k_1^0 și concentrația alcalină s-a găsit a fi de forma :

$$k_1^0 = k_2 [\text{OH}^-] + k_3 [\text{OH}^-]^2$$

..'/..

Constantele k_2 și k_3 pot fi determinate folosind o reprezentare grafică $k_1^0 = \rho [\text{OH}^-]$
 $\frac{1}{[\text{OH}^-]}$

valorile lor se găsesc în tabelul 33 alături de valorile parametrilor cinetici corespunzători.

Tabelul 33

Dependența constantelor monomoleculare k_1^0 de concentrația în alcalii și de temperatură

Temperatura °C	$k_2 \cdot 10^5$ l/mol.min.	$k_3 \cdot 10^5$ l ² /mol ² .min.
100	16,0	23,4
90	8,0	10,8
80	4,0	4,0
Parametrii cinetici	$\Delta H^\ddagger 18,3$ Kcal/mol $\Delta S^\ddagger -27,5$ cal/mol grad	23,2 Kcal/mol -14,6 cal/mol grad

Aceste date diferă de ale lui H. May și P.F. Onyon [184] care găsesc prin dozarea amoniacului format în cursul hidrolizei pentru constanta de hidroliză pseudomonomoleculară față de melamină la 100°C și concentrații relativ scăzute alcaline (0,01-1 N) expresia :

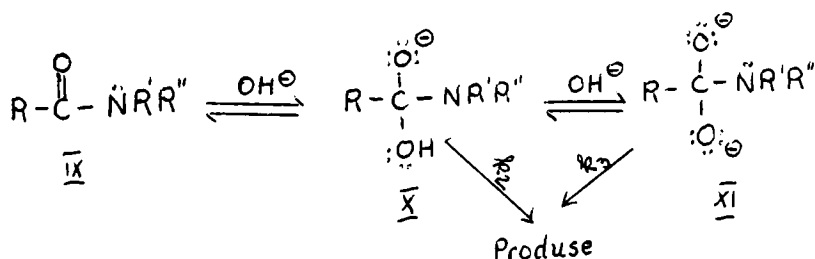
$$k_1 = 2,28 \cdot 10^{-3} [\text{OH}^-] \text{ min}^{-1}$$

Operind și noi în aceleași condiții de sbalinitate ca cele adoptate de May și Onyon (NaOH: 0,1 N) am reprodus în mod satisfăcător rezultatele lor, deși am urmărit procesul pe altă cale ($k_1 = 0,250 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ la 100°C).

În cazul hidrolizei alcalice a amidelor acizilor carboxilici și a acidului carbonic, din clase cărora poate fi conside-

rată ce făcând parte și melamina, sînt bine cunoscute expresii cinetice de formă celei găsite de noi. Cîteva exemple în acest sens sînt oferite de hidroliza N- metilanilidelor unor acizi carboxilici, [172] a cloracetamidei [173] și N-metilacetamidei [174], precum și cea a lactamelor [175] și a ureei. [176]

Unanim se admite că în aceste situații hidroliza decurge paralel prin doi ioni intermediari conform schemei :

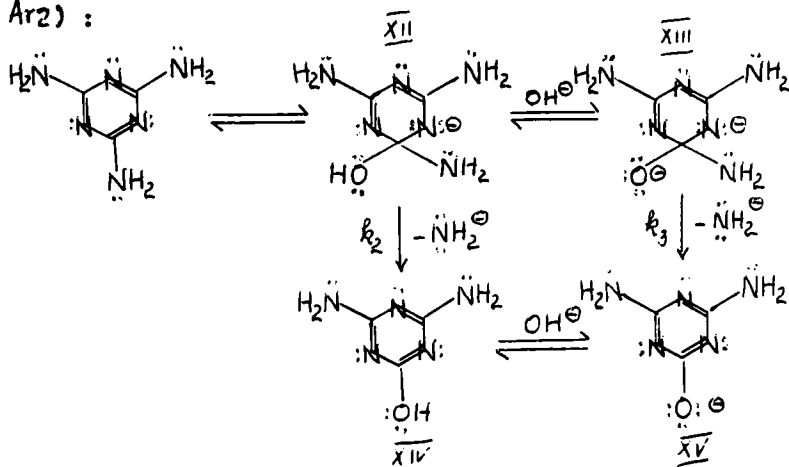


Ionul de hidroxil are deci atât rolul de agent nucleofil cit și cel de catalizator nucleofil în etapa de eliminare a ionului de amidură $\text{NR}'\text{R}''$.

În favoarea mecanismului de mai sus au fost aduse și alte argumente convingătoare. Astfel R.W. Taft și S.S. Bichler [172] examinînd influența naturii radicalului R asupra raportului k_3/k_2 , găsesc că procesul care decurge prin intermediarul (XI) este favorizat de efectul atrăgător de electroni al radicalului R și defavorizat de efectul său steric. Factorul polar este predominant față de cel steric. Aceste date sînt în evidență concordantă cu mecanismul considerat, întrucît efectul atrăgător de electroni al radicalului R mărește aciditatea ionului (X) iar efectul său steric inhibă solvatarea, mai importantă în cazul (XI) decît în cazul (X).

În sfârșit, M.I. Vinik și colaboratorii [178] reușesc cu ajutorul unor măsurători de spectre în ultraviolet și în infraroșu, efectuante asupra amestecului reactant, să pună în evidență nesălcocit ionul XI.

Acceptând și în cazul hidrolizei melamnei în medii puternice alcaline acelaș meconism, el poate fi formulat astfel (SN Ar2) :



Scăderea constantei de viteză în timp nu poate fi înțeleasă decit dacă admitem că paralel cu hidroliza are loc și o altă reacție ce consumă melamină.

Este bine cunoscut că substituțiile nucleofile în clasa azinelor în general, dar mai cu seamă în cazul particular al s-triazinelor, decurg paralel cu o reacție de deschidere a ciclului. Astfel de reacții secundare sînt evidențiate, spre exemplu, în hidroliza unor derivați aminopirimidinei [179, 180, 181] sau diclor-s-triazinici [182]. Ele dobîndesc o importanță primordială în cazul s-triazinei însăși, care se comportă ca un agent de netinare [183]. Pînă la examinarea mai amănunțită a acestor aspecte, noi considerăm ca explicație pentru scăderea constantei pseudomonomoleculare în timp, că paralel cu hidroliza melamnei are loc și o deschidere a ciclului său, care dă ca produși finali CO₂ și NH₃.

...//...

Possibilitatea ca ionul XII să sufere și alte transformări paralele în afară de cea nemijlocită în acelină, dovedește faptul că el are o existență de sine stătătoare în sistem și deci că etapa de eliminare în substituția nucleofilă este relativ lentă.

Intrucât în cazul procesului necatalizat entropia de activare este cea care condiționează procesul, fiind deosebit de redusă ($-27,5$ cal/mol grad) este de așteptat ca eliminarea ionului de amidură să nu fie posibilă decât sub acțiunea unei puternice solvături. În cataliză nucleofilă entropia de activare crește mult ($\Delta S^* = -14,6$ cal/mol grad) ceea ce sugerează că acumularea a două sarcini negative este, chiar în absența unei solvături deosebite a grupării amidice capabilă să provoace expulzarea ionului de amidură. Evident, această acumulare este responsabilă și de o creștere a entalpiei de activare (de la $18,3$ Kcal/mol la $23,2$ Kcal/mol).

În sfârșit, credem că valoarea superioară a constantei de viteză bimoleculară în soluții alcalice diluate, față de cea în soluții alcalice concentrate, poate fi explicată admitând că în primul caz intervine o cataliză generală acidă a solventului (H_2O), care favorizează considerabil atacul nucleofil ulterior al ionului de hidroxil. De fapt, este bine cunoscut că sistemele α -triazinice 2,4,6-trisubstituite suferă cu mare ușurință substituții nucleofile în prezența catalizatorilor acizi [10] și acest lucru a fost deja demonstrat chiar în cazul melaminei. [184]

Remarcăm, în sfârșit că sensibilitatea produsului inițial la această cataliză electrofilă constituie un indiciu în sensul că prima etapă a hidrolizei este probabil și ea destul de lentă, astfel că la concentrații nu prea mari de OH^- poate deveni chiar determinantă de viteză.

..//..

2.1.2. Hidroliza amelidei în cataliză basică [157]

Constantele pseudomonomoleculare față de amelidă au fost stabilite prin determinarea acidului cianuric format prin hidroliză, în slicote prelevate la intervale de timp date. (tabelul 34) Degi este un acid bibazic slab ($pK_1^* = 6,9$; $pK_2^* = 13,5$)

Tabelul 34.

Constantele de viteză a hidrolizei amelidei

$10^2 \cdot [Ad]_0^a$ M	$[NaOH]^a$ M	$[H_2SO_4]^a$ M	Temp °C	n ^b	$10^6 \cdot k_1 \pm p^c$ s ⁻¹	$10^6 \cdot k_2$	$10^6 k_2$
7.8	1	-	100	7	4.17±0.17	3.42	d
7.8	2	-	100	5	7.47±0.47	3.36	d
7.8	4	-	100	8	14.10±0.10	3.34	d 3.39
7.8	4	-	100	8	14.32±0.90	3.42	d
7.8	4	-	90	7	7.92±0.27	1.98	d
7.8	4	-	80	7	3.34±0.18	0.875	d
1.56	-	0.25	90	7	113.0±3.0	113	e
1.56	-	0.25	90	7	132.3±4.0	132	e
3.9	-	0.5	90	9	110 ±2.0	129	e
3.9	-	0.75	90	7	116 ±1.7	131	e
3.9	-	1.0	90	7	111.5±3.5	129	e 127
3.9	-	1.5	90	8	92.3±1.6	122	e
3.9	-	2	90	6	79.7±1.8	119	e
3.9	-	3	90	8	57.8±2.0	122	e
3.9	-	5	90	6	20.3±6.8	147	e
3.9	-	1	80	9	50.3±2.5	60.0	e
3.9	-	1	100	9	330.0±20	390	e

a) Conc.inițială a amelidei, NaOH, H₂SO₄

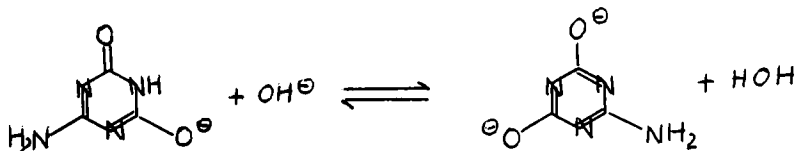
b) Numărul determinărilor

c) $p = 0.675 \sqrt{(x - x_1)^2/n^2}$. Constanta de viteză pseudomonomoleculară se poate calcula pînă la conversii mari 80 - 90 %

d) $k_2 = \frac{k_1}{[OH^-]}$ $\Delta H^\ddagger = 17.6 \text{ Kcal/Mol}$ $\Delta S^\ddagger = -34.4 \text{ cal/Mol grad}$

e) $k_2 = \frac{k_1}{4[H_2O]}$ $\Delta H^\ddagger = 24.2 \text{ Kcal/Mol}$ $\Delta S^\ddagger = -7.5 \text{ cal/Mol grad}$

[198] amelida dizolvată în concentrații $4 - 8 \cdot 10^{-2}$ mol/l într-un mare exces de alcalii (1 - 4 mol/l) se găsește practic integral ionizată și anume angajată în echilibrul dintre mono- și dianionul său, concentrația amelidei neionizate rămânând practic neglijabilă.



Ținând seama de dependența lineară a constantelor pseudo-monomoleculare de hidroliză față de concentrația alcalină (fig.2) deducem că intermediarul activ în hidroliză este dianionul

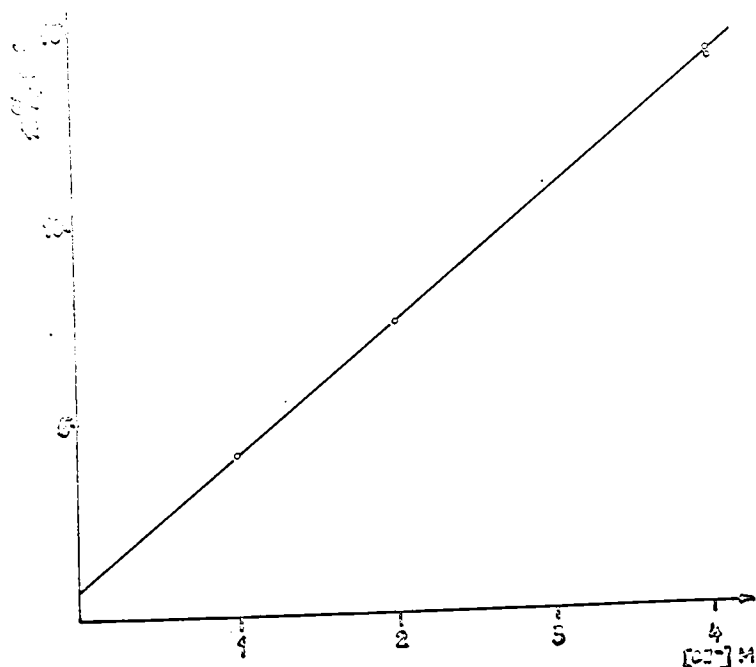


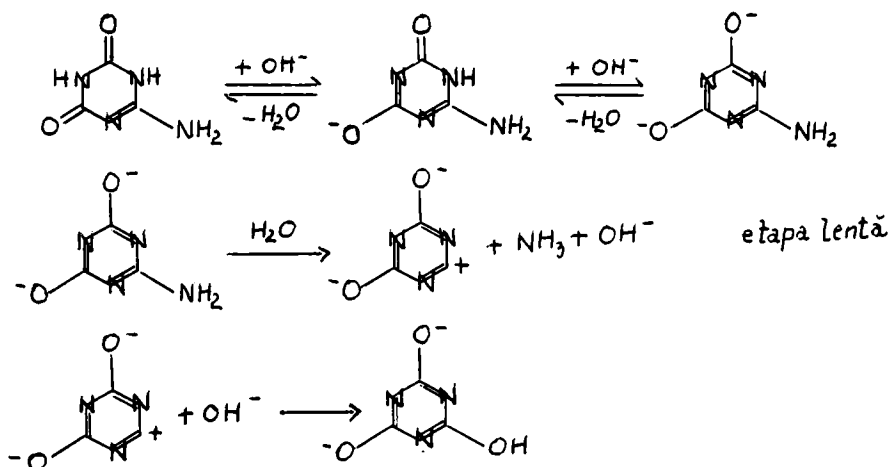
Fig.2.

..//..

amelidei, care elimină într-o etapă lentă un ion de amidură. Din ordonata în origine a acestei drepte rezultă o viteză de hidroliză a anionului monovalent al amelidei de cea $0,75 \cdot 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$.

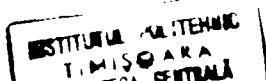
Dacă etapa lentă ar fi constituită din atacul nucleofil al ionului de hidroxid asupra monoanionului amelidei ar trebui ca viteza de reacție să scadă odată cu creșterea concentrației alcalice, întrucât datorită echilibrului de mai sus ar crește ponderea dianionului, care este mult mai puțin electrophil.

Având în vedere entropia de activare relativ redusă ($-34,42 \text{ cal/mol grad}$) neobignută pentru procese a căror etapă lentă constă într-o ionizare monomoleculară, trebuie să admitem intervenția în scenă a citorva molecule de apă, care printr-o stare de tranziție cu o ordine înaltă asigură eliminarea ionului de amidură.



În substituțiile nucleofile la sisteme aromatice, acest mecanism are analogie cu mecanismul arinic, care apare mai frecvent la sisteme carbociclice și în mod excepțional la cele heterociclice [158 a, 158 b]. În orice caz comportarea amelidei la hidroliză alcalină este mai asemănătoare cu eliminările de ioni

...//...



de amidură sau alcoolid în prezența unor catalizatori bazici relativ frecvenți la compușii din clasa derivaților acidului carbonic.

Hidrolizele alcaline ale *N*-hidroxi-*N*-fenil-ureei și 1,5-difenil-3-hidroxiuretelui [165] ale unor combinații O, N, di-substituite [166, 167, 168] precum și ale hidroxicarbamaților decurg prin intermediul unor izocienați rezultați prin eliminarea în cataliză bazică a unor ioni de amidură respectiv alcoolid. Tot prin eliminarea unui ion de alcoolid are loc și transesterificarea izoureilor O,N,N sau O,N,N^o trisubstituite [170] în cataliză bazică.

2.1.3. Hidroliza acidă a anelidei [157]

După cum reiese din tabelul 34 în mediul acid constantele de hidroliză pseudomonomoleculare descreșc odată cu creșterea concentrației acidului. Dat fiind excesul foarte mare de acid 0,25 - 5 M H₂SO₄ față de 1 - 4.10⁻² M anelidă cu toate că anelida este o bază slabă (pK_a = 1,8) [158] trebuie să apară practic integral protonată. Dintre partenerii de reacție posibili doar apa poate resimți efectul creșterii concentrației acidului, care trebuie să determine scăderea activității ei. [159] În aceste cazuri de obicei există o corelare liniară între logaritmul constantei de viteză și logaritmul activității apei. [159]

Din fig. 3 unde este prezentată corelarea în cauză pentru datele noastre rezultă o pantă a dreptei de $n = 4$ corespunzătoare cu participarea a patru molecule de apă în etapa lentă a procesului. Valori ridicate ale parametrului n sînt cunoscute pentru o serie de reacții de hidroliză ale unor acide ca *N,N'*-difetilformamidina ($n = 7,75$ în prezență de HCl) tiocetamida ($n = 4,15$; HCl 5,43; HClO₄) metilbenzamidă ($n = 6,3$; HCl; 6,57 HClO₄) piperazin - 2,5-dionă ($n = 5,12$ HCl). [159]

.../...

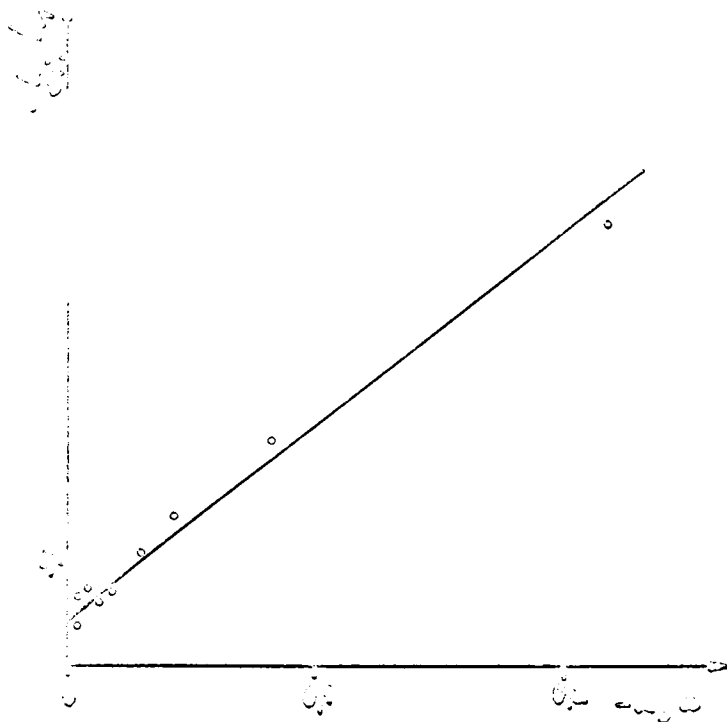


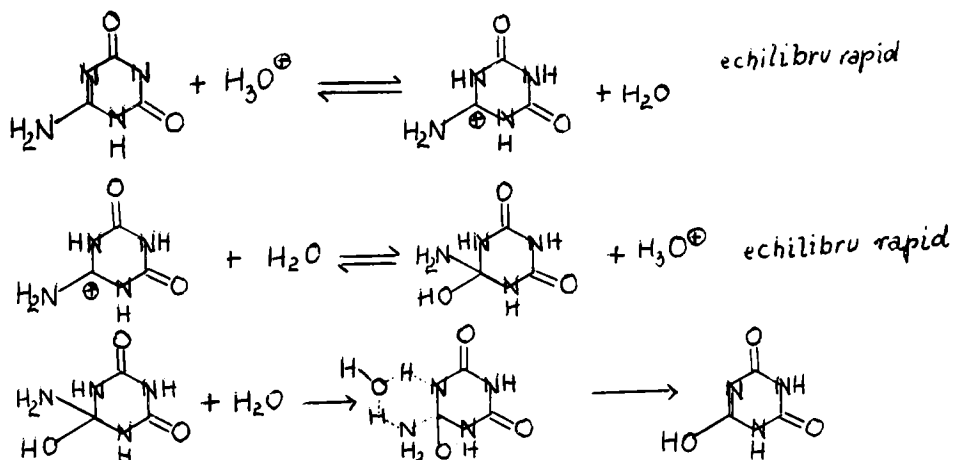
Fig. 3.

În toate aceste cazuri s-a presupus că în etapa lentă participă specia protonată a amidului și mai multe molecule de apă, eventual un ion de hidroxeniu hidratat [159, 164]. Aplicarea metodei intermediarului nestabil la hidroliză prin adăugare - eliminare a amidurilor protonate [160] a dus la concluzia că un parametru $n = 4$ corespunde cu o etapă lentă constând în eliminarea ionului de amidură din intermediarul tetraedric. O astfel de etapă lentă a fost sugerată în cazul hidrolizei N,N' -difenilformamidinei [161] și a piperazin-2,5-dionei [162] și apare de asemenea plausibilă pentru cazul celorlalte amiduri mai sus amintite. [160]

Asociind datele de mai sus cu entropia de reacție relativ ridicată (-7,5 cal/mol grad) la hidroliza amidului, care

..//..

este în acord cu ipoteza unei etape lente monomoleculare de scindare, putem formula următorul mecanism pentru această reacție:



Un mecanism complet similar a fost dedus pentru hidroliza în acid sulfuric de concentrație moderată a 2-clor- și respectiv 2-iod-5-nitropiridinelor. Pe baza examinării efectului catalitic al acizilor, efectului izotopic precum și a unei pante $\nu = 4$ în corelarea logaritmului constantelor de viteză cu logaritmul activității apei s-a admis de asemenea că etapa de eliminare este lentă. [163]

2.2. Cercetări privind solvarea în cataliză nucleofilă a 2-arilamino-4,6-diclor-s-triazinelor.

Cercetările întreprinse în seria 2-aryl-amino-4,6-diclor-s-triazinelor au urmărit atât stabilirea mecanismului solvării acestor compuși în prezența unor agenți nucleofili de tipul aminelor terțiare cât și precizarea modului în care se transmite efectul inductiv și mezoer din nucleul arilic la sistemul s-triazinic.

...//...

2.2.1. Mecanismul de reacție în solvolizele în cataliză nucleofilă a 2-amilamino-4,6-diclor-s-triazinelor. [185]

Constantele de viteză pseudomonomoleculare față de 2-fenilamino-4,6-diclor-s-triazină au fost determinate prin urmărirea variației conductibilității sistemului reactiv, în prezența unui mare exces de compus hidroxilic și amină terțiară în soluție acetonică (tabelul 35). Ele ilustrează procesul de ionizare al primului atom de clor din molecula diclor-s-triazinei.

Tabelul 35.

Constantele de viteză a solvolizei 2,4-diclor-fenilamino-s-triazinei în prezența aminelor terțiare.

Amină terțiară conc. $\times 10^3$	Compo- nența hidro- xilică conc. 10^{-2}	2,4- diclor- 6-fenil amino-s triazină conc. 10^{-2}	t_{90}^0	n^a	$k_1^b \cdot 10^3$ $\frac{s^{-1}}{\pm p^c}$	$k_0^b \cdot 10^3$ s^{-1}	$k_2^b \cdot 10^2$ 1/Mol s	$k_2 \cdot 10^2$ 1/Mole
1. Piridină								
2.62	H ₂ O	11.30	7.68	10	3.38 \pm 0.045		1.160	
3.80			7.84	7	4.37 \pm 0.034		1.060	
6.30			9.65	25	4 7.44 \pm 0.09	0.35	1.130	1.20 ^d
10.20			7.70	8	11.45 \pm 0.07		1.080	
12.40			11.60	8	13.85 \pm 0.09		1.090	
2. Piridină								
12.00	H ₂ O	11.30	7.85	9	7.86 \pm 0.06		0.364	
19.20			7.77	15	4 10.80 \pm 0.27	3.50	0.328	0.344 ^d
25.70			7.85	4	12.25 \pm 0.11		0.340	
3. Piridină								
2.33	H ₂ O	11.30	7.40	9	5.10 \pm 0.05		2.010	
3.64			7.80	7	8.54 \pm 0.065		2.340	
6.11			7.45	33	7 15.72 \pm 0.15	0.00	2.570	2.33 ^d
11.80			7.52	6	28.35 \pm 0.11		2.400	

Amina ter- tiarň conc. Mx10	Compo- nenta hidro- xilicň conc. 10 ³ M	2,4- diclor- 5-fenil- amino-s- triazinň conc.10 ⁻⁴ M	$\frac{t_0}{C_0}$	n^a	$k_1 \cdot 10^3$ $\frac{s^{-1}}{\pm p^c}$	$k_0 \cdot 10^3$ $\frac{s^{-1}}{s^{-1}}$	$k_2 \cdot 10^2$ 1/Mols	$k_2 \cdot 10^2$ 1/Mols	
4. Piridinň									
6.40	H ₂ O	8.60	7.65	5	7.24±0.053		1.130		
		17.20	8.65	25	6	8.24±0.085		1.290	
		22.90	8.48	5	5	8.87±0.10		1.380	
5. Piridinň									
3.73	CH ₃ OH	4.97	7.54	10	4.34±0.063		0.870		
6.25			7.45	25	10	5.64±0.14	1.1	0.726	0.792
12.40			6.76	10	10	10.78±0.09		0.780	
6. Piridinň									
4.00	C ₆ H ₅ OH	2.24	7.15	8	3.76±0.06		0.920		
6.50			8.20	25	9	5.60±0.18	0.00	0.865	0.907
10.30			10.30	6	6	9.67±0.15		0.935	
7. γ-Picolinň									
2.12	H ₂ O	11.30	7.30	5	6.46±0.05		2.58		
3.16			7.68	25	6	9.35±0.10	1.00	2.64	2.64
5.27			7.68	5	5	14.88±0.20		2.69	
8. β-Picolinň									
3.16	H ₂ O	11.30	7.35	7	5.59±0.06		1.53		
5.25			8.00	25	7	9.36±0.25	0.7	1.62	1.58
10.40			7.70	7	7	17.20±0.44		1.98	
9. α-Picolinň									
27.00	H ₂ O	11.30	7.77	50	10	0.952±0.05		0.752	
10. Trietilaminň									
1.05	H ₂ O	11.30	8.05	12	12	34.8±0.019		17.3	
1.83			8.75	25	8	64.5±0.024	17.0	25.9	21.3
2.80			9.63	5	5	73.0±0.15		20.7	

...//...

Amină ter- tiară conc. $\times 10^3$	Compo- nența hidro- xilică conc. 10^3 M	2,4- diclor- 6-fenil- amino-s- triazină conc. 10^{-2} M	t_0 t_0	n^a	$k_1 \cdot 10^3$ s^{-1} $\pm p^c$	$k_0 \cdot 10^3$ s^{-1}	$k_2 \cdot 10^2$ 1/Mol	$k_2 \cdot 10^2$ 1/Mol
--	--	--	----------------	-------	---	------------------------------	---------------------------	---------------------------

11. N-Metilpiperidină

1.55	H ₂ O	11.30	6.22	8	42.6 ± 0.28		25.6	
1.80		11.40	9.0	25	8	52.6 ± 0.27	8.5	24.5 25.0
2.68		9.20	9.16	7	75.7 ± 0.39		25.0	

a) Numărul constantelor determinate

b) $k_1 = k_0 + k_2 \frac{[\text{tert. amin}]}{[X]}$

c) $p = 0.675 \sqrt{(X - X)^2/n^2}$

d) $\Delta S^\ddagger = -14.4 \text{ cal/mol grad}$

$\Delta H^\ddagger = 16.0 \text{ Kcal/mol}$

Este bine cunoscut că mobilitatea atomului de clor [5,10] din 2-amino-4,6-diclor-s-triazine este considerabil mai mare ca cea din 2-amino-4-hidroxi-6-clor-s-triazine astfel încât poate fi urmărită reacția de hidroliză a unuia din cei doi atomi de clor ai diclortriazinelor fără a avea loc practic interferența celui de al doilea. Izolarea și analize produsului în cazul reacției cu apă în prezența piridinei a confirmat acest fapt.

După cum se vede din tabelul 55 precum și din figura 4, care redă un exemplu tipic constanta pseudomonomoleculară este proporțională cu concentrația aminei terțiare astfel încât se poate determina în toate cazurile o constantă de viteză de ordinul II.

Nici prin natură, respectiv nucleofilia, nici prin concentrația sa, compusul hidroxilic nu are decât o influență redusă.

...//...

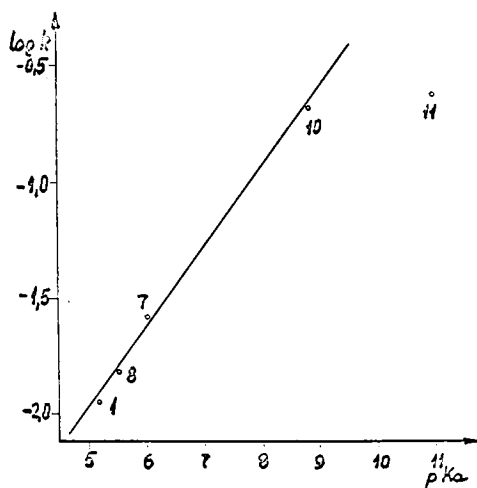
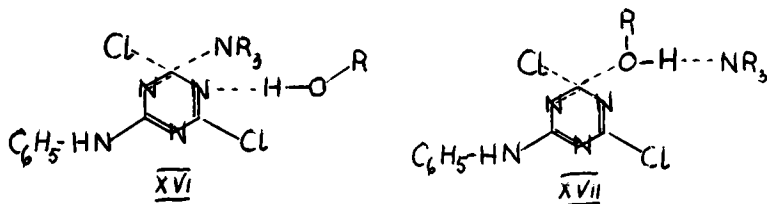


Fig.4.. Reprezentarea grafică a $\log.k_2$ (25° acetoni-apă 11,5 moli/l) în funcție de pK_a [208] (25°C apă)

Agentul nucleofil atit prin natura sa, deci caracterul său nucleofil cit și prin concentrație are o influență relativ redusă. Se constată o ușoară creștere a constantei bimoleculare odată cu creșterea concentrației apei, dar acest efect trebuie pus pe seama modificării puterii de solvatare a amestecului acetoni-apă (Nr. 1, 4 din tabelul 35). Din acelaș tabel (Nr. 1,5,6) reiese că înlocuirea apei prin metanol sau fenol (compuși cu un caracter nucleofil foarte diferit), scăderea puțin importantă a constantelor se datorează de asemenea unei micșorări a puterii de solvatare.

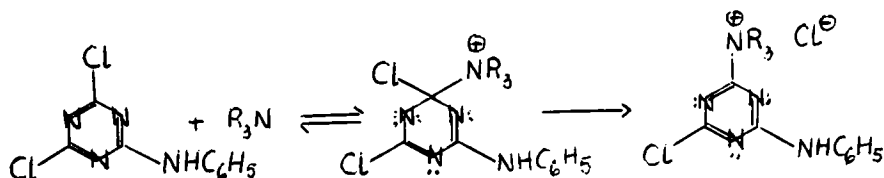
Se exclude astfel mecanismele în care intervine în etape lentă și compusul hidroxilic, atit cel în care acesta ar juca rolul unic catalizator electrolit (XVI) cit și cel în care amina terțiară ar avea rolul de asistență nucleofilă a atacului moleculei de con pus hidroxilic la diclortriazină. (XVII)

..//..



În reprezentarea grafică $\log k$ ca funcție de pK_a a aminelor utilizate (fig.4) se observă că punctele corespunzătoare piridinei β și μ - picolinei și trietilendiaminei se situează pe o dreaptă în mod satisfăcător (Nr. 1,7,8 și 10 din tabel). Metilpiperidina (Nr.11 din tabel) dar mai cu seamă α - picolina (Nr.9 din tabel) prezintă o activitatea catalitică mult mai scăzută decît cea așteptată față de bazicitatea lor, ceea ce ilustrează un efect steric deosebit de important. Se exclude astfel și o cataliză bazică simplă.

Datele de mai sus ne determină să considerăm că aminele terțiare au un rol de catalizator nucleofil în eliminarea clorului din 2-fenilamino-4,6-diclor-*s*-triazină, conform schemei :

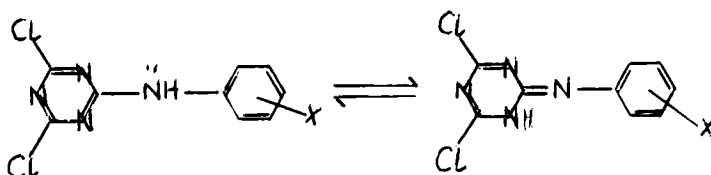


Entropia de activare relativ scăzută (-14,4 cal/mol grad) care presupune în starea de tranziție a procesului determinant de viteză o ordine superioară stării inițiale, ca și efectul de creștere a vitezei de reacție odată cu capacitatea de solvatare a solventului, care este în acord cu apariția de sarcini în starea de tranziție, ne îndreptățește să considerăm că etapa lentă etacul nucleofil al aminei terțiare.

..//..

2.2.2. Spectrele I.R. și structura 2,4-diclor-6-eril-amino-s-triazinelor. Efecte electronice statice [186]

În principiu 2,4-diclor-6-amilamino-s-triazinele pot exista în două structuri tautomere, conform schemei :



Acestea trebuie să difere în mod esențial prin modul transmiterii efectelor electronice din nucleul arilic la nivelul atomilor de carbon purtător ai clorului. Astfel dacă în structura aminică cele două nuclee se pot influența reciproc numai grație concurenței dintre ele pentru conjugarea cu perechea de electroni neparticipenți ai azotului exociclic, în tautomerul iminic există posibilitatea unei conjugări extinse obișnuită.

În acord cu alte observații similare din literatură (de exemplu [187]) considerăm că spectrele infraroșii demonstrează structura aminică a derivaților cercetați. Astfel au fost regăsite în toate spectrele înregistrate benzile caracteristice de schelet ale nucleului s-triazinic, după cum reiese din tabelul 36 (pentru exemplificare spectrele din fig.5 și 6). Banda corespunzătoare vibrației de valență în plan, în cuadrate, a nucleului triazinic apare în general în domeniul $1550-1600\text{ cm}^{-1}$, [188, 189] iar cea a vibrației de valență în plan în semicerc în domeniul $1350 - 1450\text{ cm}^{-1}$. [188, 189] Ele au fost găsite în cazul diclorotriazinilor în domeniul $1520 + 1560\text{ cm}^{-1}$ respectiv

..//..

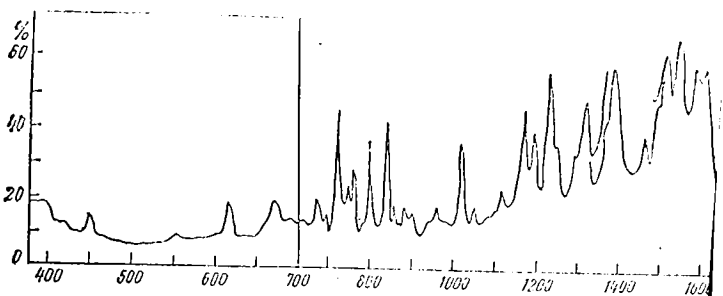


Fig.5. Spectrul I.R. a 2,4-diclor-6(2¹-metilfenilamino)-s-triazinei în nujol (400 - 2000 cm⁻¹) și în suspensie de hexaclorbutadienă (1200 - 1700 cm⁻¹ și 2000 - 4000 cm⁻¹)

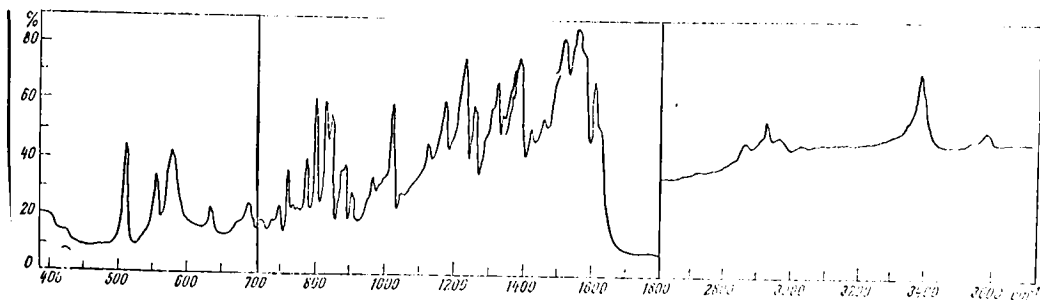


Fig.6. Spectrul I.R. a 2,4-diclor-6(4¹-metilfenilamino)-s-triazinei în nujol 400 - 2000 cm⁻¹) și în suspensie de hexaclorbutadienă (1200 - 1700 cm⁻¹ și 2000 - 4000 cm⁻¹).

1450 cm⁻¹ de către Heckle și colaboratori [190] și considerate ca nedepinzând, în limita compușilor examinați de acești autori, de influențele electronice exercitate asupra sistemului s-triazinic. Examinând o gamă mai largă de clor-s-triazine și de hidroxi-amino-s-triazine, H.Schroeder [191] respectiv K.Takimoto [192] demonstrează, dimpotrivă, că efectele electronice importante, mai cu seamă mezonere, pot afecta în mod esențial poziția acestor benzii.

În compușii cercetați de noi benzile în cauză se situează după cum se vede din tabelul 36 pe poziții aproape constan-

..//..

te. Banda corespunzătoare vibrației de deformare în afara planului, în sextante, care apare la sistemele s-triazinice în jur de $700 - 850 \text{ cm}^{-1}$ [188, 189] a fost găsită la clortriazine în jur de $710 - 820 \text{ cm}^{-1}$ [190, 191].

Tabelul 36

Vibrații caracteristice a scheletului s-triazinic

Compușul X	de schelet în plan		vibrația de valență radială	de schelet în afara planului în sextante
	de valență în cuadrante	de valență în semicerc		
H	1560	1405	1020	797
o-CH ₃	1550	1395	1020	802
m-CH ₃	1555	1395	1030	797
p-CH ₃	1550	1390	1020	797
o-Cl	1555	1380	1020	795
p-Cl	1550	1395	1021	800
o-NO ₂	1540	1380	1020	798
m-NO ₂	1550	1400	1025	795
p-NO ₂	1540	1380	1020	800

În privința sensibilității deosebite a acestei benzi la efectele electronice exercitate asupra sistemului s-triazinic, pare să existe unanimitate de păreri. În cazul compușilor noștri ea rămâne însă tot neschimbată ($795 - 802 \text{ cm}^{-1}$), aducând certitudinea că nici efectele electronice importante nu parvin să se transmită asupra nucleului triazinic.

Ca o dovadă suplimentară privind structura aminică a compușilor cercetați este lipsa din spectru a unor benzi importante în domeniul $1630 - 1700 \text{ cm}^{-1}$, în general caracteristice unor duble legături - C = N - endo- sau exociclice pentru diverse sisteme heterociclice fără caracter aromatic [192, 194, 195].

..//..

Tabelul 37 conține benzile caracteristice vibrațiilor grupărilor grefate pe nucleele s-triazinic și arilic. Este, în primul rând, remarcabilă banda corespunzătoare vibrației de valență cuplate asimetrice a celor doi atomi de clor care a fost regăsită în domeniul propus de W.A.Heckle și colaboratori [190]

Tabela 37.

Vibrații caracteristice ale grupărilor grefate pe nucleul triazinic și arilic.

Compusul	Grupări gre- fate pe nuc- leul triazinic		Grupări gre- fate pe nuc- leul arilic		NH de valență	
	C-Cl de va- lență asin.	C-N de va- lență	C-N de va- lență asin.	NO ₂ de va- lență sin.	in cristal (in acord cu [187])	in sol. CHCl ₃ [187]
H	875	1320	1250	-	3370	3406
o-CH ₃	842	1320	1235	-	3240	3409
m-CH ₃	855	1315	1240	-	3295	3409 ^{*)}
p-CH ₃	842	1320	1225	-	3380	3407
o-Cl	875	1320	1260	-	3390	3384
m-Cl	880	1310	1260	-	3280	3405 ^{*)}
o-NO ₂	880	1280	1260	1510	1300	3280
m-NO ₂	870	1310	1260	1520	1355	3290
p-NO ₂	870	1320	1260	1510	1340	3345

*) Date proprii.

pentru o serie de alte diclor-triazine. Ea vedește, fără îndoială, modificări datorită substituenților din nucleul arilic și anume, se pare o deplasare spre frecvențe mai mici în cazul substituenților donori de electroni.

...//...

După cum este bine cunoscut aminele aromatice prezintă o bandă intensă în domeniul $1250 - 1340 \text{ cm}^{-1}$ datorită vibrației de valență CN. [196, 197] În compușii cercetați se regăsesse două benzi în acest domeniu, una între $1225 - 1260 \text{ cm}^{-1}$ și cealaltă între $1310 - 1320 \text{ cm}^{-1}$. Intrucît prima bandă este mult mai sensibilă la natura substituenților ea trebuie atribuită unei legături aril-azot, cea de a doua rămînînd pentru legătura s-triazinil-azot.

Intrucît frecvența benzii s-triazinil-azot este considerabil mai ridicată, este normal să considerăm că perechea de electroni neparticipanți ai azotului sînt în mai mare măsură implicați în conjugarea aromatică cu nucleul s-triazinic decît cu cel arilic.

Examinînd aspectul general al spectrelor constatăm o încadrare perfectă a orto-derivaților-metil, clor sau nitro- în limitele corespunzătoare domeniilor de absorbție ale celorlalți derivați substituți. Aceasta ne permite să conchidem că în cazul compușilor orto-substituți cercetați nu apar efecte sterice secundare, moleculele adoptînd chiar și în cazul lor o configurație plană. În acest sens se poate obține o confirmare categorică prin examinarea benzilor caracteristice grupărilor NO_2 . Este cunoscut că vibrațiile simetrice de la $1350 - 1370$ și cele asimetrice de la $1500 - 1550$ pentru nitroderivații aromatici [198, 199, 200] se modifică esențial în compușii în care nu mai e posibilă coplanaritatea sistemului în urma unui efect steric secundar, situndu-se în domeniile de la $1355 - 1390$, respectiv la $1545 - 1556$, caracteristice de altfel și pentru nitroderivații alifatici. [201]

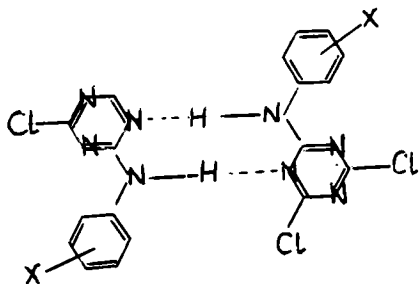
[202]

.. /..

În cazul ortonitroderivatului examinat de noi el se situează în mod clar, în domeniul nitroderivaților aromatici conjugați. Valoarea foarte redusă a frecvenței benzii simetrice marchează o deplasare suplimentară datorită formării unei legături de protoni intramoleculare [203], care dovedește, indiscutabil, planaritatea sistemului.

O analiză mai atentă merită vibrația de valență N-H, cu atât mai mult cu cât dispunem în afara datelor noastre și de datele măsurătorilor autorilor sovietici C.G.Strukov și colaboratori [187] interpretate relativ sumar de aceștia. Tabelul 38 redă frecvența vibrațiilor de valență N-H, în parte date proprii și în parte determinate de autorii [187]. Dacă se face o diferență între frecvența în fază solidă și cea în soluție se observă imediat că avem de-a face cu trei cazuri distincte.

În primul rând cazul în care această diferență este deosebit de importantă (între 80 și 180 cm^{-1} pentru 2,4-diclor-6-amil-amino- precum și 2-clor-4,6-bis(amilamino)-s-triazine și 160 - 220 cm^{-1} pentru 2,4,6-tris(amilamino)-s-triazine. Săte vorba, fără îndoială, de stabilirea unor duble punți de hidrogen între două molecule de tipul :



care în repetate rânduri au fost dovedite ca fiind foarte stabile. [207]

..//..

Tabela 39.

Asocierea 2,4-diclor-6-amilamino-o-triazinelor (I), a 2-clor-4,6-bis(amilamino)-o-triazinelor (II) și a 2,4,6-tris(amilamino)-s-triazinelor (III) în stare cristalină

Substi- tuent	I			II			III		
	NH asoc. solid cm ⁻¹	NH liber solid CHCl ₃ cm ⁻¹	Tip aso- ciat cm ⁻¹	NH asoc. solid cm ⁻¹	NH liber solid. CHCl ₃ cm ⁻¹	Tip aso- ciat cm ⁻¹	NH asoc. solid cm ⁻¹	NH liber sol. CHCl ₃ cm ⁻¹	Tip aso- ciat cm ⁻¹
4 CH ₃	3386	3407	21 simplu	3237	3418	81 dublu	3265 3408	3427	162 dublu 19 simplu
2 CH ₃	3242	3420	88 dublu	3234	3420	86 dublu	3270 3410	3431	161 dublu 21 simplu
H	3374	3406	32 simplu	3271	3418	147 dublu	3263 3409	3427	164 dublu 18 simplu
4 Cl	3250	3406	156 dublu	3272	3416	144 dublu	3215 3399	3421	206 dublu 24 simplu
2 Cl	3392	3384	0 nu	3380	3384	0 nu	3401	3407	0 nu
2,4 Cl ₂	3240	3385	145 dublu	3396	3396	0 nu	3407	3407	0 nu
2,5 Cl ₂	3223	3381	158 dublu	3391	3395	0 nu	3404	3404	0 nu
2,4,5 Cl ₃	3270	3380	110 dublu	3220	3390	170 dublu	3400	3400	0 nu
2,4 F ₂	3401	3405	0 nu	3205	3415	115 dublu	3435	3431	0 nu
2 NO ₂	3381	3314	33 chelat	3348	3332	0 chelat	3332	3346	0 chelat
3 NO ₂	3352	3404	52 simplu	3381	3413	32 simplu	-	-	-
4 NO ₂	3352	3399	47 simplu	-	-	-	-	-	-

Diferențe între 20 și 40 cm^{-1} corespund unor asociații prin legături de protoni singulare în cazurile în care structura cristalină realizată prin dublele punți este probabil mai puțin compactă.

În sfârșit cazul unor substituenți voluminoși în orto cum ar fi Cl poate prezenta gruparea NH neasociată chiar în starea cristalină. Substituenții din poziția orto în nucleul arilic pot deci să afecteze în mod esențial asocierea prin legături de protoni a grupei - NH cu atomul de azot 1 sau 5 din ciclul s-triazinic.

În vederea unei mai exacte și sensibile precizări a influenței electronice a substituenților pot fi utilizate corelări între radicalul intensității integrate a benzilor de infraroșu și constantele de substituent Hammett. [204]

Folosind rezultatele determinărilor autorilor sovietici [187] ce privesc banda corespunzătoare vibrației de valență NH se obține corelarea din fig. 7^{*)}. Corelarea este satisfăcătoare, ținând seama de precizia în general relativ scăzută a determinării intensităților integrate.

După cum s-a demonstrat panta corelării în cauză este semnificativă atât ca semn cit și ca valoare în vederea caracterizării efectelor electronice ale substituenților. Valorile de $\rho = 1,9 \text{ mol}^{-1/2} \text{ l}^{1/2} \text{ cm}^{-1}$ pentru 2,4-diclor-6-amilamino-s-triazine, de $\rho = 6,4 \text{ mol}^{-1/2} \text{ l}^{1/2} \text{ cm}^{-1}$ pentru 2-clor-4,6-bis(aril-

*) S-au utilizat constantele Hammett de substituent tabelate în [205] pentru meta și para-derivați. Pentru substituenții din orto s-au folosit constantele deduse cu ajutorul intensităților integrate pentru cazul benzo-nitrililor orto-substituiți (Cl = - 0,40 ; NO₂ = + 0,95 CH₃ = - 0,10) [206]

amino)-*s*-triasine, respectiv $\rho = 0,0 \text{ mol}^{-1/2} \text{ l}^{1/2} \text{ cm}^{-1}$ pentru 2,4,6-tris(amilamino)-*s*-triasine demonstrează o polarizare în sensul $\bar{N} - \overset{+}{H}$.

Comparativ cu cele de $\rho = 12,3 - 15 \text{ mol}^{-1/2} \text{ l}^{1/2} \text{ cm}^{-1}$ pentru vibrația asimetrică și de $\rho = 28 - 35 \text{ mol}^{-1/2} \text{ l}^{1/2} \text{ cm}^{-1}$ pentru vibrația simetrică a aminelor aromatice primare, respectiv $\rho = 35 \text{ mol}^{-1/2} \text{ l}^{1/2} \text{ cm}^{-1}$ pentru *N*-metilanilinele substituite, valorile găsite mai sus sînt foarte scăzute. Ele sînt de același ordin de mărime cu $\rho = 0,0 \text{ mol}^{-1/2} \text{ l}^{1/2} \text{ cm}^{-1}$ corespunzătoare

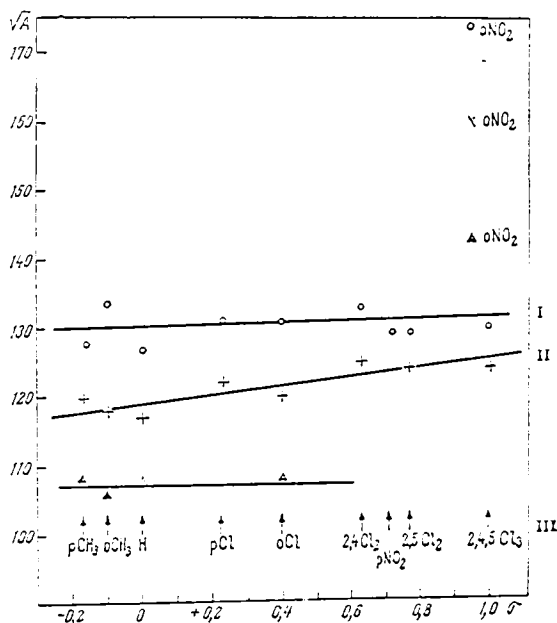


Fig.7 Corelația radicalului intensității integrate a vibrațiilor de valență N-H cu constantele de substituent Hammett.

- I. 2,4-Diclor-6-amilamino-*s*-triasine
- II. 2-clor-4,6-bis(amilamino)-*s*-triasine
- III. 2,4,6-tris(amilamino)-*s*-triasine.

Date din [187]

..//..

acetanilidelor substituie, ceea ce demonstrează că în cazul arilamino-s-triazinelor cercetate transmiterea efectelor electronice statice de la nucleul arilic la atomul de azot este foarte puțin importantă, electronii neparticipanți ai acestui atom fiind implicați în mod esențial în conjugarea de tip guanidinic cu nucleul triazinic. În mod implicit, cu atât mai puțin importantă va fi transmiterea acestor efecte la nivelul nucleului însuși.

În cazul 2-clor-4,6-bis-arylaminos-triazinelor, sensibilitatea mărită a benzii N-H în comparație cu 2,4-diclor-6-arylaminoderivații respectivi la efectele electronice ale substituenților nucleului arilic, se poate explica prin reducerea efectului atrăgător de electroni al nucleului triazinic, datorită înlocuirii unui atom de clor cu o grupare aril-amino.

În cazul 2,4,6-tris-arylaminos-triazinelor simetrizarea electronică a sistemului restabilește în mod evident caracterul puternic atrăgător de electroni al nucleului s-triazinic.

Examinând corelarea din fig.7 notăm că punctele corespunzătoare unor derivați orto-substituiți prin Cl sau CH₃ în nucleul arilic se situează în mod satisfăcător pe dreaptă, ceea ce confirmă ideea menținerii coplanarității moleculei și în aceste cazuri. La derivații o-nitrici intensitățile integrate sînt considerabil crescute prin formarea unor legături de protoni chelatici, a căror stabilire presupune în mod evident o configurație plană.

**2.2.3. Substituija nucleofilă a unui atom de clor
din 2,4-diclor-6-amilamino-s-triazină.
Efecte electronice dinamice. [186]**

Au fost determinate constantele de viteză bimoleculare față de 2,4-diclor-6-amilamino-s-triazină și piridină pentru hidroliza în acetonă aposă la diverse temperaturi (tabelul 79).

Reprezentarea grafică ΔH^\ddagger ca funcție de ΔS^\ddagger fig.8 este o dreaptă pe care se situează toate punctele în limitele erorilor experimentale ceea ce conduce la concluzia unui mecanism identic de reacție pentru toți compușii studiați (temperatura izocinetică $T_1 = 415^\circ$, coeficient de corelare $r = 0,986$).

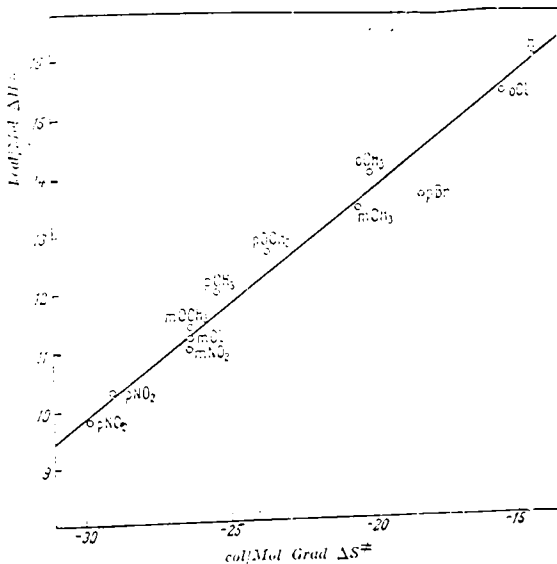


fig.8 Reprezentarea grafică ΔH^\ddagger ca funcție de ΔS^\ddagger pentru hidroliza 2,4-diclor-6-amilamino-s-triazinelor catalizată de piridină în acetonă aposă.

..//..

INSTITUTUL NAȚIONAL
DE RESEARCH
CENTRAL

Tabela 39.

Constantele bimoleculare de viteză la hidroliza 2,4-diclor-6-amilamino-
-s-triazinelor în acetoni aposesă (conc. 11,30 mol/l).

X	Pyridină conc. 10	2,4-diclor- 6-amilamino- -s-triazina conc. 10 ⁻² H	t ^o C	n [*]) k ₁ · 10 ³ l/mol s.	k ₂ · 10 ³ l/mol s.	ΔH † Kcal/mol	ΔS † cal/mol grad	
p-OCH ₃	6,40	7,95	15	10	2,15 ± 0,033	3,36	12,7	-23,7
-O,268	6,30	7,56	25	10	3,90 ± 0,031	6,19		
	6,11	5,62	35	10	9,20 ± 0,04	14,78		
p-CH ₃	6,40	7,05	15	10	3,29 ± 0,032	5,14	12,0	-25,4
-O,170	6,30	7,13	25	8	5,95 ± 0,03	9,45		
	6,11	7,44	35	8	12,44 ± 0,13	20,40		
o-CH ₃	6,40	7,96	15	10	1,22 ± 0,006	1,91	14,0	-20,1
-O,10	6,30	6,90	25	10	3,05 ± 0,002	4,78		
	6,11	7,30	35	9	5,90 ± 0,04	9,66		
H-CH ₃	6,40	8,74	15	10	3,21 ± 0,02	5,02	13,4	-20,5
-O,069	6,30	7,52	25	9	7,83 ± 0,04	12,50		
	6,11	8,21	35	3	14,60 ± 0,11	23,90		
H	12,00	7,85	15	9	7,86 ± 0,06	3,64		
0,00	19,20	7,77	15	4	10,80 ± 0,27	3,28		
	25,70	7,85	15	4	12,25 ± 0,11	3,40		
	2,62	7,68	25	10	3,38 ± 0,045	11,6	15,0	-14,4
	3,80	7,84	25	7	4,37 ± 0,034	10,6		

X	Pyridin conc. 10	2,4-dicloro- 6-amilimino- s-triazina Conc. 10 ³	t° C	n ^{a)}	k ₁ · 10 ³ p 1/e	k ₁ · 10 ³ 1/Mol.e.s.	ΔH † Kcal/mol cal/mol grad	ΔS †
H	6,30	9,65	25	4	7,44±0,09	11,3		
	10,20	7,70	25	8	11,45±0,07	10,8		
	12,40	11,60	25	8	13,85±0,09	10,9		
	2,53	7,40	35	9	5,10±0,05	20,1		
	3,64	7,80	35	7	8,54±0,065	23,4		
	6,11	7,45	35	7	15,72±0,15	25,7		
	11,80	7,52	35	6	28,35±0,11	24,0		
m-OCH ₃	6,40	6,84	15	9	4,74±0,075	7,45	11,4	-26,3
+0,115	6,30	7,12	25	10	11,19±0,06	17,75		
	6,11	6,60	35	8	17,37±0,09	23,40		
p-Br	6,40	5,90	15	10	6,47±0,06	10,10	13,6	-18,3
+0,232	6,30	5,62	25	8	13,45±0,08	21,40		
	6,11	6,47	35	10	29,23±0,29	47,90		
m-Cl	6,40	7,68	15	10	6,85±0,039	10,70	11,2	-26,3
+0,373	6,30	7,52	25	8	11,65±0,046	18,50		
	6,11	5,50	35	8	24,74±0,12	40,50		
o-Cl	6,40	7,44	15	10	4,56±0,04	7,13	15,20	-15,5
+0,40	6,30	6,30	25	8	12,15±0,11	19,27		
	6,11	6,25	35	8	22,99±0,18	37,60		

X	Conc.10	2,4-diclor- 6-amilamino- s-triazină	t° C	n*)	k ₁ ·10 ³ l/mole ²	k ₂ ·10 ³ l/mole s. ⁻¹	ΔH† Kcal/mol	ΔS‡ cal/mol grad
m-NO ₂	6,40	5,42	15	8	11,47±0,08	17,9	11,0	-26,3
+0,710	6,30	5,76	25	8	20,71±0,18	32,9		
	6,11	7,00	35	7	40,44±0,15	66,2		
p-NO ₂	6,40	7,35	15	11	13,34±0,07	20,82	9,82	-29,9
+0,778	6,30	6,09	25	8	26,40±0,056	41,90		
	6,11	7,45	35	9	40,35±0,24	66,0		
o-NO ₂	5,40	7,00	15	9	14,31±0,07	22,40	10,3	-29,0
+0,950	6,40	7,66	15	9	15,53±0,11	24,30		
	6,30	7,18	25	8	28,45±0,22	45,20		
	6,20	5,84	30	8	37,58±0,19	60,60		
	6,11	6,34	35	8	65,10±0,39	106,60		

a) pentru valorile σ vezi nota de picior de la pag. 128

*) Număr de constante determinate

***) $p = 0,675 \sqrt{(k-X)/n^2}$

Reprezentarea de tip Hammett pentru constantele bimoleculare la 15, 25 și 35°C (fig.9) demonstrează o corelare foarte bună (coeficient de corelare pentru 15° $r = 0,978$; pentru 25°C $r = 0,970$, iar pentru 35°C $r = 0,978$) pentru derivații meta și para - substituiți.

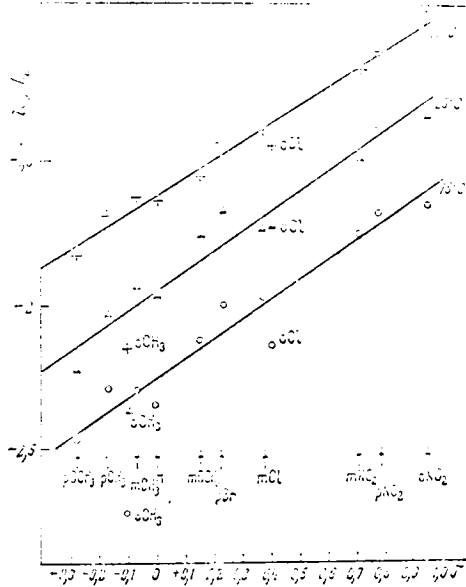


Fig. 9. Reprezentarea de tip Hammett pentru constantele bimoleculare de hidroliză a 2,4-diclor-6-arilamino-o-triazinelor în cataliza piridinei, în acetone aposă la 15°C.

$$\rho_{15^\circ} = 0,640 \text{ etc.}$$

Pe dreapta se poate considera și punctul corespunzător orto-nitroderivatului, în schimb viteza de reacție a orto-clor și orto-metil-derivaților este în mod cert mai mică decât ar fi de așteptat.

Fig.10 reprezintă corelarea de tip Hammett pentru reacția de anilino-declorurare a 2,4-diclor-6-arilamino-o-triazinelor în acetone la 35°C, date din [25], respectiv a 2-clor-4,6-bis-(arilamino)-o-triazinelor cu bensil-amină în tetrahidrofuren

..//..

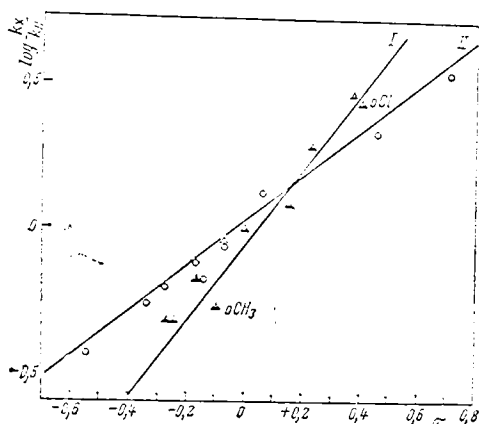


Fig.10. Reprezentarea de tip Hammett pentru reacția de anilinodeclorurare în acetonă la 40° a diclor-aryl amino-s-triazinelor (I date din [25] și reacția de benzilamino-declorurare în tetrahidrofuran la 40° a 2-clor-4,6-bis(arylamino)-s-triazinelor (II date din [138]).

la 40°C, date din [138]. După cum se vede, în primul caz orto-metil- și o-clor-derivații se încadrează bine, spre deosebire de cazul nostru, în dreapta corespunzătoare derivaților meta- și para-substituiți. Pentru cel de al doilea caz lipsesc datele respective.

În prezența apei s-triazina este, fără îndoială, asociată cu moleculele de apă prin legături de protoni la nivelul atomilor de azot endociclici. Această asociere trebuie să mărească considerabil viteza de reacție de substituția nucleofilă a halogenului după cum a fost demonstrat în cazul clor-piridinelor substituite. [156] Cercetind viteza de reacție a piperidino-declorurare în etanol și toluen a 2- sau 6- dimetil- și respectiv 2- sau 6- terțbutil-4-clorpiperidinelor, autorii citați au constatat o scădere mult mai importantă a vitezei de

..//..

reacție la trecerea de la radicalii metilici la cei terți - butilici în cazul reacției în etanol decât în cazul celei în toluen. Este deci foarte probabil că efectul orto-clorului respectiv a orto-metilului în derivații cercetați de noi să fie datorat tot unei inhibări a solvării atomilor de azot din 1 și 5, cu atât mai mult cu cât am demonstrat configurația plană a compuşilor, ceea ce exclude un efect steric secundar. Entalpia de reacție ceva mai ridicată precum și entropia cu o valoare absolută mai mică, confirmă pentru cele două exemple de mai sus ideea unei solvări mai puțin importante. Se pare că în cazul orto-nitroderivatului acest efect nu mai apare în măsură importantă, ceea ce poate fi eventual explicat prin polaritatea mare a acestei grupe, ea însăși puternic solvatată.

Sensibilitatea hidrolizei unui atom de halogen din 2,4-diclor-6-amilamino-s-triazine la substituenții din nucleul arilic exprimată prin constanta ρ din ecuația Hammett ($\rho_{15^\circ} = 0,640$; $\rho_{25^\circ} = 0,655$; $\rho_{35^\circ} = 0,627$), ca și sensibilitatea similară în cazul reacției cu anilină în acetona ($\rho_{35^\circ} = 1,25$) [25], respectiv cea a reacției 2-clor-4,6-bis(amilamino)-s-triazinelor în tetrahidrofuran cu benzilamino ($\rho_{40^\circ} = 0,78$) [138] (vezi fig.10) este considerabil mai mare decât ceea ce ar putea fi așteptat pe baza rezultatelor determinării spectrelor în infraroșu și a intensității integrate a benzii NH.

În același sens se înscrie și faptul că viteza de benzilamino-declorurare în tetrahidrofuran a 2-clor-4,6-bis(fenilamino)-s-triazinei ($k = 3,24 \cdot 10^{-4}$ l/mol.sec. la 40°C) [209] este mult mai mare decât cea a reacției similare a 2-clor-4-fenilamino-6-amino-s-triazinei ($k = 0,65 \cdot 10^{-4}$ l/mol.sec. la 40°C) [209]. Tot așa viteza de p-toluidino-declorurare a 2,4-diclor-6-fenilamino-s-triazinei în tetrahidrofuran ($k = 240 \cdot 10^{-4}$ l/mol.sec)

.. //..

[210] . Intrucit au demonstrat că între nucleul arilic și atomul de azot există un efect de conjugare static puțin important, este evident că viteza de reacție mult mai mare a fenilaminoderivațiilor față de cei numai cu grupări aminice se explică printr-o creștere a efectului mezomer în momentul stării de tranziție.

Din toate aceste fapte rezultă că efectele electronice ale substituenților din nucleul arilic - cel inductiv și mezomer deopotrivă - joacă un rol considerabil mai mare în momentul stării de tranziție a substituției nucleofile a atomului de clor din sistemul s-triazinic decât în structura electronică statică a moleculei.

2.5. Substituția clorului din clorura de cianuril cu amine alifatică (autocatalisă)

Cinetica și mecanismul de reacție. [211]

Reacția clorurii cianurice cu aminele alifatică prezintă un interes deosebit pentru obținerea unor produse de importanță practică din clasa ierbicidelor selective. S-a încercat elucidarea unor aspecte ale mecanismului reacției clorurii cianurice și altor câteva clortriazine cu aminele alifatică în baza unor cercetări cinetice.

Cinetica reacției clorurii de cianuril cu aminele alifatică a fost studiată prin măsurarea creșterii în timp a conductibilității soluțiilor acetoneice conținând la un mol de clorură de cianuril doi moli de amină. Pentru grade de conversie mici și mijlocii (de la 0 % la 30 - 60 %) s-a găsit că reacția este de ordinul doi față de amină și clorură de cianuril. La conversii

..//..

mai mari, la care se acumulează în sistem și produsele de reacție, cinetica de ordinul II nu mai dă satisfacție în cele mai multe cazuri. A fost posibil să se obțină însă constante de tip autocatalitic de ordinul III. pînă la conversii relativ mari. (70 - 90 %). În acest caz s-a găsit că viteza de reacție depinde de concentrația aminei, a clorurii de cianuril și a unuia din produsele de reacție.

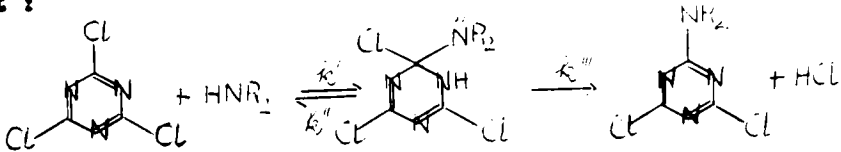
Expresia globală a vitezei de reacție va fi :

$$\frac{d \text{HCl}}{dt} = (k_2 + k_3 [\text{H}_2\text{H}^+\text{R}_2 \text{Cl}^-]) [\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3] [\text{HNR}_2] \quad (5)$$

Tabelele 40 și 41 redau constantele de ordin 2 și 3 precum și conversiile pentru care aceste constante sînt respectate.

Substituțiile nucleofile la sistemele azinice decurg aproape fără excepție prin mecanism de adădire eliminare după cum s-a putut demonstra prin analiza a numeroase date experimentale [135, 150, 153].

În cazul reacției cercetate mecanismul poate fi formulat :



Aplicînd metoda intermediarului nestabil la această succesiune de reacții rezultă pentru viteza de formare a acidului clorhidric măsurate de noi :

$$\frac{d \text{HCl}}{dt} = \frac{k_2^0 k_2^{''}}{k_2^{''} + k_2^0} [\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3] [\text{HNR}_2] \quad (6)$$

$$\text{unde } k_2 = \frac{k_2^0 k_2^{''}}{k_2^{''} + k_2^0} \quad (7)$$

...//...

Tabela 40

Constantele de viteză de ordinul 2 și 3 pentru reacția clorurii de cianuril cu amine primare alifatice la 5°C în apă-acetonă (1V/4V)

Nr.	Amine	pKa	$\sigma^*/205/\tau_1$	$\sigma^*/205/\tau_2$	k_2 l/mol.s	Interval de conversie k ₂ %	k ₃ ·10 ³	Interval de conversie k ₃ %
1	H ₂ NMe	10,67	0,00	0,00	4,55	0-60	1,51	42-80
					4,48			
2	H ₂ NEt	10,67	-0,100	-0,07	1,54	0-40	0,71	42-80
3	H ₂ NPr	10,69	-0,115	-0,36	1,87	0-57	0,62	35-80
4	H ₂ NiPr	10,63	-0,119	-0,47	4,57	0-30		
5	H ₂ NtBu	10,61	-0,130	-0,39	2,51	0-60	0,77	32-80
6	H ₂ NiBu	10,72	-0,125	-0,93	1,71	0-30	0,32	30-72
7	H ₂ N-CyHex.	10,68	-0,150	-0,79	3,42	0-55	0,33	56-78
8	H ₂ N-CH ₂ CH ₂ Ph		+0,080	-0,38	1,12	0-33	0,73	25-75
9	H ₂ N-CH ₂ CH ₂ OH		+0,250	-0,77	1,82	0-58	0,67	35-80

Tabela 41.

Constantele de viteză de ordinul 2 și 3 pentru reacția clorurii de cianuril cu amine alifatiche secundare la 30°C în apă-acetonă (1V/4V)

Nr.	Amine	pKa	$\sigma^*/205/$	$R^*/205/$	k_2 l/mol.s	Interval de conversie k ₂ %	$k_3 \cdot 10^{-3}$ l ² /mol.s.	Interval de conversie k ₃ %
11	HNEt ₂	10,752	0,00	0,00	3,17	0-37	2,07	54-85
					2,85			
12	HNEt ₂	10,98	-0,100	-0,07	4,35	0-40	2,01	52-85
13	HNBu ₂	11,23	-0,130	-0,39	8,52	0-75		
14	HNBu ₂	11,10	-0,125	-0,93	5,91	0-32	3,73	53-78
15	HN(CH ₂ Ph) ₂		+0,215	-0,38	2,78	0-29	4,02	43-78
16	HN(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	8,883	+0,250	-0,77	6,81	0-36	6,15	27-79
17	HN(CH ₂ CH ₂) ₂ OH ₂	11,123	-	-	5,49	0-30	4,10	50-78
18	HN(CH ₂ CH ₂) ₂ NH	9,81	-	-	5,05	0-27	6,15	40-80
19	HN(CH ₂ CH ₂) ₂ O	8,33	-	-	5,87	0-32	6,20	30-80

1
2
3
4

In cazul reacției clorurii cianurice cu aminele aromatice în eter etilic și metanol s-a găsit că etapa lentă este atacul nucleofil al aminei la clorura cianurică a reacției de mai sus. [139, 145] Corelarea Hammett cu constantele de substituent σ a dus la o valoare $\rho = + 2,6$ la 0° [139]. În cazul reacției fluorurii de cianuril cu aceleași amine etapa lentă este eliminarea fluorului deci k'' iar $\rho = - 3,8$ [145].

Figura 11 reprezintă o încercare de corelare a constantelor de viteză bimoleculare determinate în spiritul ecuației Taft :

$$\log \frac{k_{2X}}{k_{2CH_3}} = \rho^* \sum \sigma^* + s \sum E_s^* \quad \text{sau} \quad (8)$$

$$\frac{1}{\sum \sigma^*} \cdot \log \frac{k_{2X}}{k_{2CH_3}} = \rho^* + s \frac{\sum E_s^*}{\sum \sigma^*} \quad (9)$$

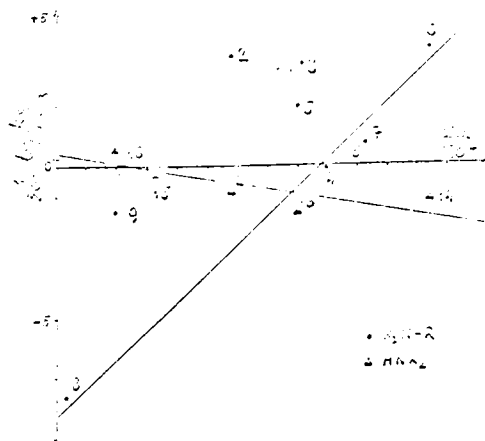


Fig. 11

După cum se vede se poate obține o linie dreaptă pentru reacțiile cu aminele secundare pentru care s-a dispus de date. Pentru aceste amine ecuația Taft ia forma :

..//..

$$\log \frac{k_{2x}}{k_{2CH_3}} = -0,40 \sum \sigma^* - 0,18 \sum E_s^* \quad (10)$$

Rezultă aşadar că reacția este favorizată de efectele electronice donoare de electroni ($\sigma^* < 0$) precum și de creșterea încărcării sterice a aminei ($E_s < 0$) ceea ce poate corespunde numai pentru cazul în care etapa a doua din mecanismul de mai sus este lentă.

În această variantă de mecanism $\frac{k_{2x}^*}{k_{2x}} \gg 1$

$$k_{2x} = \frac{k_{2x}^*}{k_{2x}^{**}} \cdot k_{2x}^{**} \quad (11)$$

de unde $\rho^* = \rho^{*'} + \rho^{***} - \rho^{**}$ (12)

$$s = s' + s^{**} - s^* \quad (13)$$

O examinare a efectelor electronice și sterice teoretic posibile pentru cele trei reacții în cauză ne permite să apreciem că

$$\begin{array}{lll} \rho^{**} < 0 & \rho^{*'} \geq 0 & \text{și } \rho^{***} \leq 0 \\ s' > 0 & s^* < 0 & s^{**} < 0 \end{array}$$

Valorile găsite de noi devin astfel plausibile pentru acest mecanism.

Corelarea logaritmului constantelor de ordinul II cu pKa a aminelor secundare respective permite de asemenea obținerea unei drepte (fig.12)

$$\log k_2^* = 0,83 \text{ pKa} - 8,44 \quad (14)$$

cu semnificație similară celei din reprezentarea Taft. Viteza de reacție crește după cum se vede cu bazicitatea aminei linear

) Pentru valorile $\sum E_s^$ și $\sum \sigma^*$ s-au însumat numai valorile corespunzătoare pentru cei doi radicali organici.

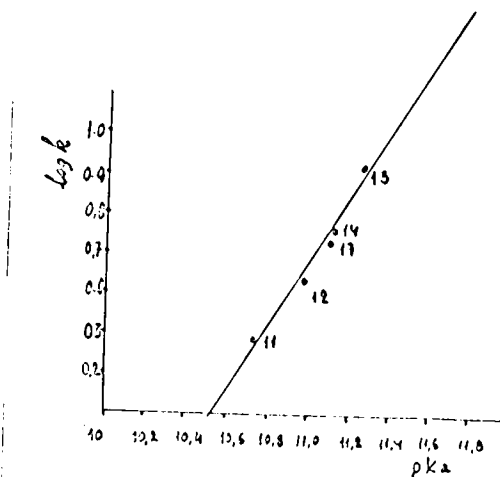


Fig. 12

pentru majoritatea aminelor secundare. Aceasta concordă cu ideea etapei k'' ca etapă lentă deoarece atomul de azot asistă la eliminarea atomului de clor prin efect electronic inductiv și mezo-mer donor de electroni.

Nu se încadrează în această corelare dietanol-amina, piperazina și morfolina, care reacționează cu viteze mult mai mari, decît ar fi de așteptat după constantele lor de basicitate. Această neconcordanță se datorește fără îndoială faptului că în cazul procesului examinat de noi efectele electronice au altă semnificație decît în cazul simplu al coordonării protonului.

În cazul citorva amine primare - izopropilamina, ciclohexilamina, izobutilamina și 2-feniletilamina se poate construi o altă dreaptă -alt de forma :

$$\log \frac{k_2}{k_2CH_3} = - 3,60 \sum \sigma + 0,95 \sum E_s \quad (15)$$

...//...

Unei astfel de ecuații Taft îi corespunde în mecanismul de adiție - eliminare ce etapă lentă cea a atacului nucleofil, adică situația două limită pentru care $k_{2x}'' \ll 1$

Astfel constante măsurată devine :

$$k_{2x} = k_{2x}' \quad (16)$$

Efectele electronice donoare ($\sigma^* < 0$) favorizează considerabil reacția iar creșterea încărcării sterice ($E_s < 0$) o defavorizează în măsură importantă.

Pentru aminele cu încărcare sterică mai mică - etilamina, propilamina, butilamina și etenolamina, intrucit viteza de reacție în etapa atacului nucleofil crește foarte mult ea devine de același ordin cu viteza reacției de eliminare a clorului. În acest caz expresia constantei de viteză nu mai poate fi simplificată și rămâne :

$$k_{2x} = \frac{k_{2x}'' k_{2x}'}{k_{2x}'' + k_{2x}'} \quad (17)$$

deci mai mică decât ar fi de așteptat, dacă am considera numai valoarea k_{2x}' cu $k_{2x}'' / k_{2x}'' + k_{2x}'$. Tente aceste puncte trebuie să se situeze deasupra liniei ce exprimă ecuația Taft după cum apare și din diagramă.

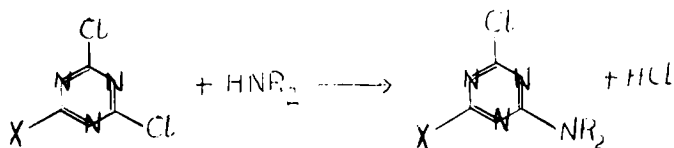
Presupunind că în esență mecanismul nu se schimbă, dacă în locul unui atom de clor se introduc grupări cu efect rezonanț denori de electroni de tip alchilamino, arilamino sau ariloxi, am încercat să confirmăm mecanismul propus prin modificări structurale în sistemul triazinic.

Tabelul 42 redă constantele de viteză de ordinul II pentru cîțiva derivați s-triazinici în reacția cu etilamină, isopropilamină și dietanolamină.

..//..

Tabela 42.

Constantele de viteză de ordinul II pentru reacția aminelor alifatiche cu cîțiva derivați α -triazinici la 50°C în acetună - apă (1 V/4 V).



X	$\sigma^+ / 205/$	H ₂ N-Et k ₂ l/mol.s.	H ₂ N-iPr k ₂ l/mol.s.	HO(CH ₂ CH ₂ OH) ₂ k ₂ l/mol.s.
Cl	0,114	87,5 ^{*)}	20,5 ^{*)}	
PhO	-0,50	7,00	6,55	10,60
pNO ₂ C ₆ H ₄ NH-		2,40	1,09	8,05
PhNH-	-1,40	0,91	0,45	1,43
iPrNH-	-1,70 ^{**)}	0,21	0,15	0,36
EtNH-	-1,70 ^{**)}	0,29	0,14	0,23

*) extrapolat pe baza parametrilor de activare.

***) aproximativ egală cu valoarea lui -N(CH₃)₂ ținînd seama că grupele mono-și dialchilamino au aproximativ aceleași valori σ^+ [205].

După cum se vede viteza de reacție scade în mod esențial atunci cînd se înlocuește un atom de clor cu grupări cu efect mezomer donator de electroni mult mai pronunțat.

Figure 13 reprezintă o corelare de tip Hammett a acestor constante de ordinul II cu parametrii σ^+ pentru reacția cu etilamina și isopropilamina

$$\log k_2 = 1,25\sigma^+ + 1,60 \text{ pentru reacția cu etilamina (18)}$$

$$\log k_2 = 1,20\sigma^+ + 1,27 \text{ pentru reacția cu isopropilamina (19)}$$

...//...

De fapt și valorile ρ foarte mari în corelările de mai sus exprimă aceeași sensibilitate cu totul remarcabilă la efectul mezomer al substituenților din nucleul triazinic.

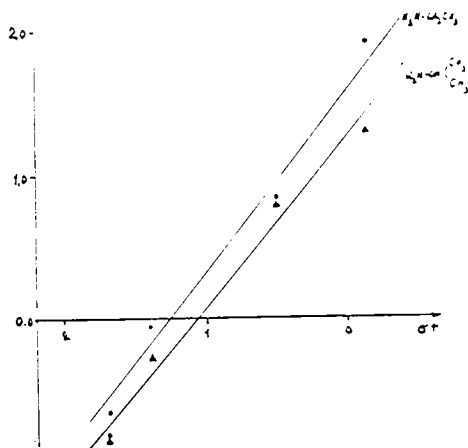


Fig. 13

Constantele de mai sus sprijină în mod evident mecanismul propus pentru reacția izopropilaminei cu clorură de cianuril în care etapa lentă este reprezentată de atacul nucleofil. În cazul etilaminei corelarea similară poate să indice că la temperatura de 50°C la care au fost extrapolate valorile constantelor de viteză, atacul nucleofil devine etapa lentă prin modificarea raportului vitezelor celor două reacții succesive.

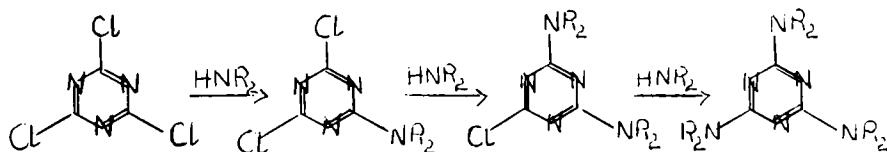
Încadrarea foarte bună a punctelor corespunzătoare reacției clorurii de cianuril cu aminele respective pe dreptele Hammett de mai sus, cu tot caracterul aproximativ al extrapolării acestor valori, demonstrează că în acest caz schimbările structurale în sistemul triazinic nu afectează esențial mecanismul de reacție.

..//..

In ceea ce privește dietanolamina constatăm că constantele de viteză de ordinul II cuprinse în tabelul 42, în mod similar cu cele din tabelule 40 și 41 sînt în toate cazurile mai mari decît cele ale etilaminei și izopropilaminei.

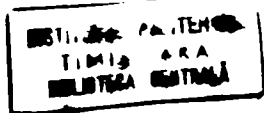
Nu credem că mecanismul care implică ca etapă lentă eliminarea atomului de clor se poate menține și în cazul sistemelor s-triazinice cu reactivitate micșorată. În acest context o corelare de tip Hammett similară pentru dietanolamina nu ar putea cuprinde și punctul corespunzător clorurii cianurice.

După cum se știe toți cei 3 atomi de clor din clorura cianurică pot fi substituiți cu grupări alchilamino prin reacții cu aminele alifătice.



Reacția în etapa 2 însă este de cea 200 - 300 de ori mai lentă decît cea în etapa 1. (vezi tabelul 42 reacțiile etilaminei cu clorură cianurică și 2,4-diclor-6-etilamino-s-triazine respectiv a izopropilaminei cu clorura cianurică și 2,4-diclor-6-izopropilamino-s-triazine). Această diferență de reactivitate este suficientă pentru ca reacția de disubstituiție să decurgă doar în măsură neglijabilă și deci să introducă o eroare de asemenea neglijabilă față de celelalte erori ale determinărilor constantelor de viteză. Se poate fără conchide că la cea 3^o sau la temperaturi mai scăzute constantele de viteză reprezintă în exclusivitate prima etapă de substituții a clorurii cianurice.

...//...



Tabelul 43 reprezintă valorile constantelor de ordinul II. la diferite temperaturi și parametri de activare aparenti pentru etapele respective.

Intrucit in cazul izopropilaminii constantele de viteză determinate reprezintă chiar constante de viteză a atacului nucleofil, entropia redusă de activare exprimă gradul de ordine ridicat, necesitat de starea de tranziție bimoleculară. Energia de activare atât de scăzută este obignută pentru procesele bimoleculare, care reprezintă atacul unui nucleofil cu azot la o clorură de acil. [212]

Intrucit constantele de viteză la reacția etilaminii cu clorură cianurică măsurate sint corelate mai complex de constantele reale de reacție, parametri aparenti de activare au

Tabelul 43.

Constantele de viteză bimoleculare la temperaturi diferite pentru reacția clorurii de cianuril cu amine primare in acetone - apă (1.V/4.V) și parametri aparenti de activare calculați.

T °C	RtNH ₂ k ₂ l/mol.s	T °C	iPrNH ₂ k ₂ l/mol.s
-4,2	2,18	-5,0	5,00
3,0	4,62	3,0	7,62
9,6	6,40	15,0	8,51

$$\Delta H^{\ddagger} = 10,6 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H^{\ddagger} = 3,3 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta S^{\ddagger} = -15,0 \text{ cal/mol grad}$$

$$\Delta S^{\ddagger} = -40,5 \text{ cal/mol grad}$$

fără îndoială o valoare doar informativă. Apărind conform ecuației (17) in prima aproximație ca produsul constantei unui proces bimolecular cu a altuia unimolecular, apare normală creșterea

..//..

entropiei și entalpiei de activare. După cum se știe [205] procesele monomoleculare se caracterizează printr-o energie de activare și entropie de activare considerabil mai ridicate decât cele bimoleculare.

Așa cum reiese din tabelul 44, constantele bimoleculare de reacție scad odată cu creșterea concentrației apei în acetonă pînă la un punct, apoi cresc în mod clar, deși puterea de solvatare a amestecului acetonă-apă crește aproximativ uniform cu concentrația apei, după cum apare din valorile parametrilor empirici E_T de solvent.

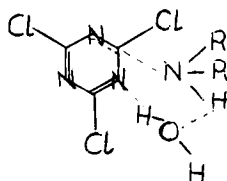
Această comportare anormală față de modificarea polarității solventului indică probabil o modificare a stării de tranziție în funcție de concentrația apei. La concentrații reduse de apă aceasta poate participa în măsură mai restrinsă la starea de tranziție, care astfel devine mai puțin solvatată, chiar decât moleculele inițiale. De această imagine s-ar apropia niște stări de tranziție ciclice care înglobează o moleculă de apă :

Tabelul 44.

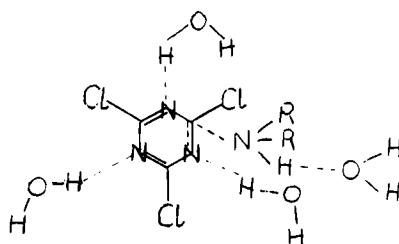
Constantele de viteză bimoleculare ale reacției aminelor alifatiche cu clorură cianurică la 5°C în acetonă-apă de diverse concentrații.

Solvent acetonă-apă (V/V)	E_T [135]	H_2N-Et k_2 l/mol.s	H_2N-iPr k_2 l/mol.s.
95/5	43,3	-	30,5
90/10	50,3	4,62	7,62
80/20	52,2	1,54	4,57
60/40	54,5	2,34	5,42

..//..



Concentrații mai mari de apă pot determina o solvatare mai eficientă a diverselor puncte din moleculă, solvatare care devine astfel mai importantă decât a moleculelor inițiale :



Importanța deosebită a solvării prin legături de protoni este normală ținând seama de sensibilitatea generală la cataliza acidă [133, 135, 150] a substituției nucleofile la sistemele azinice.

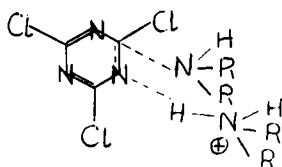
În particular în cazul reacțiilor derivaților clorurați ai triazinelor simetrice cu aminele aromatice Zollinger și colaboratorii [151, 152, 150] s-a găsit în mod clar o cataliză prin acizii carboxilici și α -hidroxipiridină, precum și o autocataliză pe care autorul o atribuie erilamino- α -triazinelor. În toate aceste cazuri apar donori de protoni care se asociază cu substratul la nivelul azotului α -triazinic.

Un fenomen similar de autocataliză îl observăm și noi pentru aminele alifaticе (vezi tabelele 40 și 41). Spre deosebire de Zollinger [151, 152] la reacția aminelor alifaticе autocataliza apare atât în cazul aminelor primare cit și al celor secund-

..//..

date. Intrucit 2,4-diclor-6-dialchilamino-s-triazinele nu mai posedă hidrogen acid, sintez nevoiți să acceptăm ce avind rol catalitic nu produsele triazinice de reacție ci clorhidrații aminelor alifatică formați paralel.

Starea de tranziție devine astfel determinantă atit de caracterul nucleofil al aminei și de împiedecarea ea sterică cit și de aciditatea ionului de amoniu conjugat.



Reprezentarea Taft pentru constantele autocatalitice de ordinul III în coordonate $\frac{1}{\Sigma \sigma^*}$ $\log \frac{k_x}{k_{CH_3}}$ în funcție de $\frac{\Sigma R_g}{\Sigma \sigma^*}$ este redată în figura 14. După cum se vede clar toate aminele, cu singura excepție a etilaminei se situează pe două drepte cu ecuațiile :

$$\log \frac{k_x}{k_{CH_3}} = 0,89 E_s \text{ pentru aminele primare} \quad (20)$$

$$\log \frac{k_x}{k_{CH_3}} = 0,14 E_s \text{ pentru aminele secundare} \quad (21)$$

Efectele electronice sînt în ambele cazuri neglijabile, ceea ce de altfel poate fi explicat dacă admitem că în starea de tranziție amina apare atit ca nucleofil cit și ca donori de protoni sub forma ionului său de amoniu ceea ce asigură compensările efectelor electronice. În ved evident încărcarea sterică, care în ambele ipoteze ale aminei micșorează viteza de reacție va avea un efect global în acelaș sens.

..//..

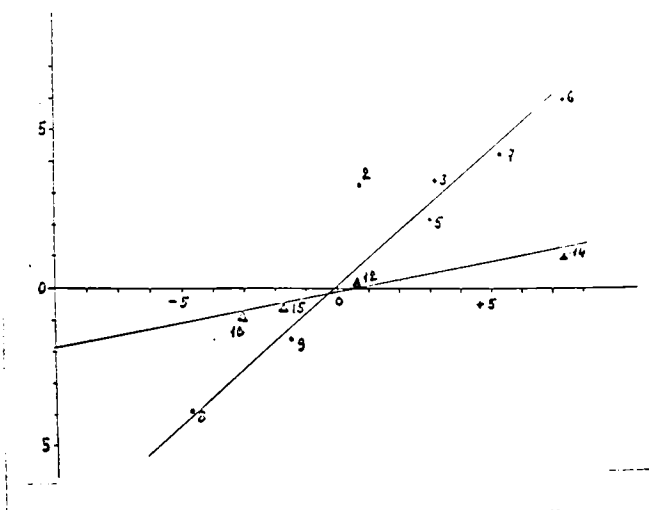


Fig. 14

Etapa lentă determinată de viteză este în acest caz atacul nucleofil al aminei la complexul clorurii cianurice - ion de amoniu.

2.4. Partea experimentală

2.4.1. Hidroliza amelidei și melaminei [157, 171]

Amelida folosită pentru determinările cinetice a fost purificată și analizată (Analiza :

găsit C = 28,05 % H = 3,59 %

calculat C = 28,14 % H = 3,14 %

Reacția de hidroliză atât a amelidei cât și a melaminei a fost condusă într-un balon cu 3 gaturi de 2 l prevăzut cu agitator, refrigerent ascendent și termometru, prin încălzire într-un termostat U - 10 la temperatura de regim[±] 0,5°C. Hidroliza amelidei a fost urmărită prin prelevarea de alicote din sistemul de reacție și dozarea acidului cianuric sub forma cianuratului de melamină. [207]

Constantele pseudomonomoleculare s-au calculat folosind expresia $k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{A_0}{A}$ (A_0 = concentrația inițială a amelidei și A = concentrația amelidei în momentul t calculată prin diferență).

În tabelul 45 se prezintă un exemplu de calcul pentru o hidroliză alcalină și una acidă. S-a verificat pe o probă separată stabilitatea acidului cianuric în condițiile de reacție. La o încălzire de 6 ore în NaOH 6 N la 100°C sau 6 ore în H₂SO₄ 5 N la 90° acidul cianuric nu a prezentat în limite erorilor analitice nici o transformare.

La hidroliza acidă în H₂SO₄ 5 N s-a dozat concomitent cu acidul cianuric și amelida prin procedeul cunoscut [207] și s-a găsit în limite erorilor experimentale suma concentrației lor molară constantă și egală cu concentrația molară inițială a amelidei excluzându-se astfel posibilitatea unor reacții secundare.

...//...

Tabelul 45.

Exemple pentru calcularea constantelor de viteză pseudomonomoleculare.

a) Hidroliză alcalică $[Ad] = 7.8 \cdot 10^{-2} M$ $[NaOH] = 1 N$ $100^{\circ}C$
 timpul minute $10^2 [Cyr] = 10^6 k_1$ $10^6 k_1 \pm p^b$

120	0.98	3.76	
180	1.26	4.15	
240	1.49	4.15	
300	1.78	4.50	4.17 ± 0.17
360	1.97	4.40	
420	2.12	4.23	
480	2.14	4.00	

b) Hidroliză acidă $[Ad] = 1.56 \cdot 10^{-2} M$ $[H_2SO_4] = 0.25 M$ $90^{\circ}C$
 timpul minute $10^2 [Cyr] = 10^6 k_1$ $10^6 k_1 \pm p^b$

20	0.295	1.06	
40	0.450	1.10	
60	0.595	1.12	
80	0.725	1.14	1.13 ± 3
100	0.842	1.16	
120	0.950	1.20	
140	1.02	1.15	

a) concentrația acidului cianuric determinat

b) vezi tabelul 34.

Hidroliza melaminei a fost urmărită prin prelevare de probe din timp în timp și acidulate imediat cu acid acetic glacial și supuse unei analize chimice. [207]

..//..

Constanta de viteză k_1 a fost determinată folosind expresia

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{K}{K_0}$$

unde K reprezintă concentrația melaminei în momentul t iar K_0 concentrația melaminei în momentul zero luată egală cu suma concentrațiilor melaminei, amelinei și amelidei determinate.

Energile de activare și factorii preexponențiali determinate pe baza ecuației lui Arrhenius au fost utilizate pentru calculul entalpiilor și entropiilor de reacție la 300°K folosind expresiile cunoscute :

$$\Delta H^\ddagger \approx \Delta E \quad \Delta S^\ddagger = R \ln A \frac{h}{kT}$$

2.4.2. Solvoliza în cataliză nucleofilă a 2-aryl-amino-4,6-diclor-s-triazinelor [185, 186]

Substanțe : 2-Arylamino-4,6-diclor-s-triazinele au fost preparate din clorură cianurică și amine aromatice printr-un procedeu cunoscut [9] și purificate prin recristalizări repetate din benzen. Puritatea a fost verificată prin analiza elementară și punct de topire.

Piridina p.a. (Reanal), α -picolina p.a. (Carl Roth) β -picolina p.a. (Serva) μ -picolina p.a. (Austral) și N-etil-piperidina p.a. (Merck) au fost produse comerciale, purificate prin uscare pe KOH și distilare.

Trietilendiamina p.a. (Light and Co) a fost utilizată ca ntare. Acetona p.a. (Reactivul) a fost uscată pe K_2CO_3 timp îndelungat, distilată, apoi tratată scurt timp cu P_2O_5 și din nou distilată. Puritatea a fost mai bună de 99,95% verificată prin cromatografie de gaze și spectroscopia în infraroșu. Metanolul p.a. (Reactivul) a fost anhidrificat cu span de magneziu

..//..

Tabelul 46

2,4-Diclor-6-amilamino-s-triazina sintetizate

Substituent	Lite- ratură	P.t. găsit	p.t. literatură	Analiza găsit	Calcu- lat
H	9	136-137	136-137	N=23,38;22,90	23,20
o-CH ₃	25	163-163,5	162-162,5	-	-
m-CH ₃	25	132-133	131,5-132	-	-
p-CH ₃	25	134-134,5	132,5-133	-	-
p-OCH ₃	25	174-174,5	171,5-172	N=20,73;21,19 Cl=24,75;24,87	20,62 25,20
m-OCH ₃	25	124-125	126-126,5	-	-
o-Cl	9	160-161	159-160	-	-
m-Cl	25,9	127-128	131-132	N=20,68;20,45 Cl=36,3	20,30 38,40
p-Fr	25	186,5-187	182	N=17,80;17,85	17,50
o-NO ₂	9	200-201	195	Cl=24,16;24,15	24,80
m-NO ₂	9	204-205	200-201	-	-
p-NO ₂	9	299-300 desc.	285 desc.	N=24,37;24,32	24,42

și iod și distilat iar fenolul p.a. (Chemapol) a fost distilat.

Din una din probele cinetice de hidroliză în prezența piridinei a fost izolat produsul de reacție care în baza analizei elementare s-a dovedit a fi 2-fenilamino-4-hidroxi-6-clor-s-triazina (Cl % calculat 16,2 % găsit : 17,5 ; 15,2 %).

Acetona, agentul nucleofil și amina terțiară se afla dispusă într-o celulă de conductibilitate termostată iar diclor-triazina într-o fiolă cu pereți subțiri, care a fost perforată în momentul zero al procesului. Celula de conductibilitate a fost prevăzută cu un agitator spiral, un termometru și un electrod

..//..

legat de un conductometru de tip OK - 102 Radelkis (R.P.U.). In-
trucit procesele aveau un curs foarte rapid, indicațiile conduc-
tometrului au fost înregistrate direct de un înregistrator uni-
versal tip G₁B₁ Carl Zeiss Jena (R.D.G.) Au putut fi astfel urmă-
rite procesele cu un timp de înjumătățire de cel puțin 10 sec.
(timp de amestecare 1 - 2,5 sec.)

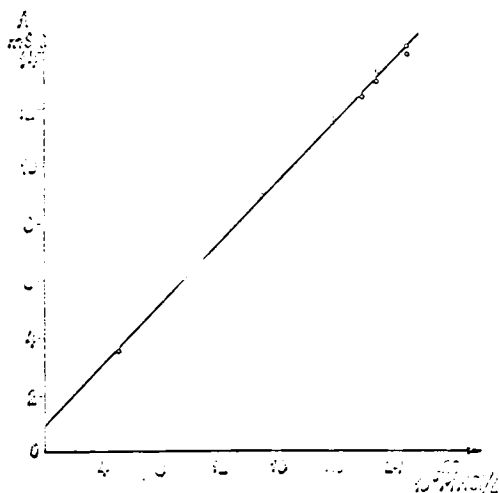


Fig.15. Reprezentarea grafică a conductibilității
în funcție de concentrația acidului clorhidric
(acetona, apă, 11,3 moli/l, piridină 0,63 moli/l
25°C.

În vederea calculului constantelor de viteză s-a veri-
ficat linearitatea dependenței conductibilității sistemului în
cazul acetonei cu un conținut de 11,3 moli apă/l și $6.3 \cdot 10^{-1}$
moli piridină/l și cantități progresiv crescânde de HCl în li-
mitile celor apărute în cursul procesului de solvolyză. După cum
reiese din fig. 15 se obține o linie dreaptă satisfăcătoare,
care justifică calculul constantelor de viteză pseudomonomole-
culare direct din datele de conductibilitate conform relației

..//..

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{\lambda_{\infty} - \lambda_0}{\lambda_{\infty} - \lambda_t}$$

Tabela 47 reprezintă un exemplu tipic de variație a conductibilității (înregistrare directă) precum și a parametrului

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

în funcție de timp. După cum se observă în acest caz (și constituie de altfel un aspect general linearitatea acestei reprezentări se menține pînă la grade de conversie foarte înalte (80-90%)

Parametrii de activare au fost calculați cu ajutorul parametrilor din ecuația Arrhenius în modul uzual pentru 300°K.

Tabelul 47.

Constantele de viteză a hidrolizei 2,4-diclor-6-fenilamino-s-triazinei în acetonă. (25° piridină $2,62 \cdot 10^{-1}$ m; apă 11,3 m 2,4-diclor-6-fenilamino-s-triazină $7,68 \cdot 10^{-3}$ m.

t s	$\lambda_t - \lambda_0$ μs	$\log \frac{\lambda_{\infty} - \lambda_0}{\lambda_{\infty} - \lambda_t}$	$k_1 \times 10^3$ s ⁻¹	$k_1 \times 10^3$ s ⁻¹
39	0,27	0.064	3.78	
69	0.55	0.111	3.70	
132	0.55	0.195	3.43	
162	0.62	0.258	3.40	
222	0.777	0.322	3.34	3.38 ± 0.045
252	0.85	0.375	3.42	
282	0.87	0.390	3.18	
512	0.93	0.455	3.22	
342	0.97	0.468	3.15	
402	1.06	0.556	3.18	

..//..

Spectrele de infraroșu au fost determinate în suspensie de nujol și hexaclorbutadienă în domeniul $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ precum și în două cazuri în soluție de cloroform cu un spectrograf Carl Zeiss Jena model UR - 10.

2.4.3. Substituiția clorului din clorura de cianuril cu amine alifatică. [211]

Substanțele necesare pentru urmărirea cineticii reacției clorurii de cianuril cu amine alifatică au fost sintetizate și purificate după cum urmează : clorura cianurică "Degussa" a fost purificată prin extracție și recristalizare din cloroform anhidru. Analiza s-a făcut prin hidroliză și dozare ca acid cianuric. [213]

Aminele alifatică au fost produse comerciale purificate prin distilare și analizate prin titrare acidimetrică.

2,4-Diclor-6-etilamino-3-triazina și 2,4-diclor-6-izopropil-3-triazina au fost obținute din clorură cianurică și aminele respective în acetonă aposă în prezența : hidroxidului de sodiu prin metoda cunoscută. [214]

2,4-Diclor-6-amilamino-3-triazinele au fost obținute conform indicațiilor din literatură. [9] 2,4-Diclor-6-fenoxi-3-triazina a fost preparată din clorură cianurică și fenoxid de sodiu [9]. Ca solvenți pentru recristalizarea diclor-3-triazinelor s-au folosit benzen, toluen și ciclohexanol.

Cinetica reacției a fost urmărită și în cazul reacției clorurii de cianuril cu amine alifatică prin determinări conductometrice descrise mai sus. Variația conductibilității în timp s-a înregistrat automat.

..//..

Constantele de ordinul II au fost calculate folosind expresia :

$$k_2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{a} \cdot \frac{\lambda_t}{\lambda_\infty - \lambda_t}$$

rezultat al integrării expresiei cinetice diferențiale :

$$\frac{dx}{dt} = k (a - x) (2a - 2x) = 2k (a - x)^2$$

unde a reprezintă concentrația clorurii cianurice. Amina alifatică a fost folosită în concentrația strict dublă cu cea a clorurii cianurice în toate cazurile.

λ_t și λ_∞ reprezintă conductibilitatea la momentul t iar λ_∞ după terminarea reacției (cca 10 - 15 timpi de injunătățire).

Constantele de ordinul III au fost calculate folosind expresia :

$$k_3 = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{a^2} \cdot \frac{1}{t} \cdot \left(\frac{\lambda_\infty}{\lambda_\infty - \lambda_t} - \ln \frac{\lambda_\infty - \lambda_t}{\lambda_t} \right)$$

rezultat prin integrarea expresiei cinetice diferențiale

$$\frac{dx}{dt} = k_3 (a-x)(2a-2x)x = 2k_3(a-x)^2 x$$

unde semnificația parametrilor este aceeași cu cea de mai sus.

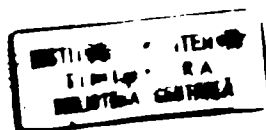
Tabelul 48 ilustrează calculele de mai sus printr-un exemplu pentru reacția clorurii de cianuril cu dibutilamina la 3°C în amestec acetonă - apă (4 V/1 V)

Diagramele 16 și 17 reprezintă dependența :

$$\frac{\lambda_t}{\lambda_\infty - \lambda_t} \text{ (pentru constantele bimoleculare) și } a$$

$$\frac{\lambda_\infty}{\lambda_\infty - \lambda_t} + 2,303 \log \frac{\lambda_t}{\lambda_\infty - \lambda_t} \text{ (pentru constantele de ordinul III}$$

față de timp.



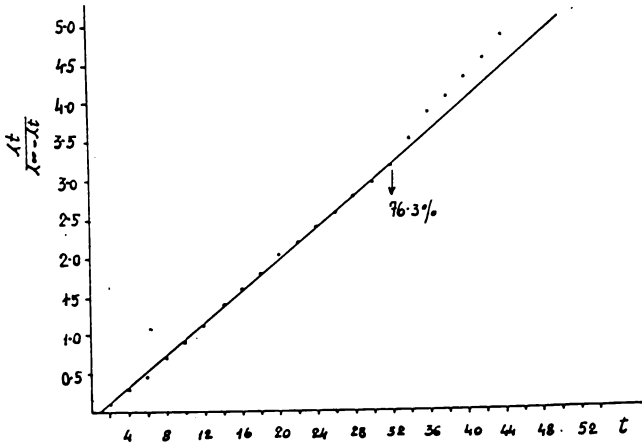


Fig. 16

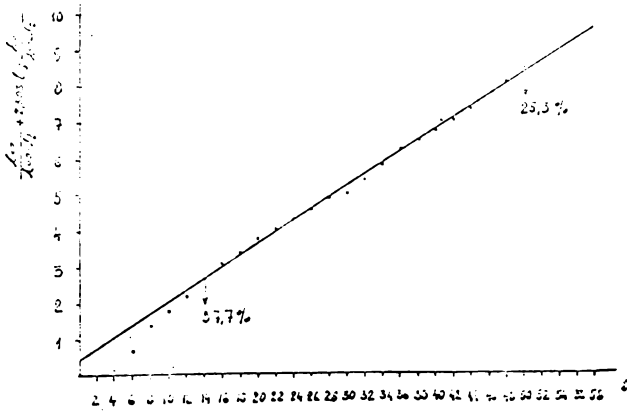


Fig. 17

Tabelul 48.

Calculul pentru constante de viteză a reacției
clorurii de cianuril cu dibutilamină la 5°C în acetoni-epă
(4 v/1 v) ($a = 6,16 \cdot 10^{-3}$ $k_{\infty} = 12,3$).

t	k_t	$\frac{k_t}{k_{\infty} - k_t}$	$\frac{k_{\infty}}{k_{\infty} - k_t} + 2,303 \log \frac{k_t}{k_{\infty} - k_t}$
4	2,9	0,309	0,140
6	3,9	0,464	0,700
8	5,1	0,708	1,365
10	5,8	0,892	1,770
12	6,5	1,120	2,233
14	7,1	1,366	2,670
16	7,6	1,620	3,103
18	7,9	1,795	3,384
20	8,3	2,070	3,797
22	8,5	2,240	4,045
24	8,7	2,420	4,304
26	8,9	2,620	4,587
28	9,1	2,841	4,880
30	9,2	2,963	5,055
32	9,4	3,240	5,422
34	9,6	3,560	5,830
36	9,8	3,920	6,284
38	9,9	4,120	6,545
40	10,0	4,330	6,815
42	10,1	4,600	7,120
44	10,2	4,860	7,435
48	10,4	5,470	8,180
50	10,5	5,840	8,600

..//..

3. CONCLUZII

Principalele realizări ale cercetărilor efectuate pentru elaborarea tezei de față pot fi rezumate după cum urmează :

A) Rezultate ale cercetărilor fundamentale :

1.- S-a efectuat o trecere în revistă a literaturii despre s-triazine substituite cu diferiți nucleofili (folosiți și în studii cinetice) sub aspect preparativ. Cu acest prilej s-au scos în evidență unele preparări descoperite mai recent sau acele care iau un curs diferit față de cel obișnuit.

2.- S-a prezentat stadiul actual al cunoștințelor privind cinetica și mecanismul substituiților nucleofili la sisteme azinice.

3.- S-au sintetizat și s-au caracterizat prin punct de topire, analiza elementară și analiza cromatografică (unde era necesar) 18 derivați s-triazinici.

4.- S-a cercetat cinetica hidrolizei alcaline a melaminei. În funcție de datele obținute s-a stabilit mecanismul reacției punindu-se în evidență cataliza bazică la substituția nucleofilă. [171]

5.- S-a cercetat cinetica hidrolizei alcaline și acide a amelidei. Rezultatele au fost interpretate pe baza unui mecanism de reacție adecvat. [157]

6.- S-a cercetat cinetica solvolizei 2,4-diclor-fenil-amino-s-triazinei în prezența bazelor piridinice și a altor amine terțiare găsindu-se o cataliză nucleofilă tipică. [185]

7.- S-a cercetat transmiterea efectelor electronice în compuși 2,4-diclor-6-erilamino-s-triazinei de la nucleul arilic

..//..

legat de atomul de azot la cel s-triazinic pe baza spectrelor I.R. și a cineticii hidrolizei în prezența catalitică a piridinei. [186]

8.- S-a cercetat cinetica și mecanismul reacției clorurii de cianuril cu amine alifactice stabilindu-se mecanismul de reacție. Reacția poate adapta un curs autocatalitic fiind catalizată de clorhidratul aminei, care se formează în proces. [211]

B) Rezultate ale cercetărilor cu aplicabilitate directă în producție.

9.- S-a elaborat o metodă de analiză a clorurii de cianuril pentru controlul fabricației acestui produs la Grupul Industrial Pitești. [217]

10.- În urma efectuării studiului cinetic a reacției clorurii de cianuril cu amine alifactice s-au putut găsi condițiile optime pentru obținerea ierbicidelor atrazin propazin și simazin în stare pură. Substanțele acestea au fost necesare pentru a pune la punct o metodă de analiză cromatografică pentru procesul industrial de fabricare a ierbicidului atrazin. (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazină). [215]

Metoda cromatografică a fost predată și acceptată sub formă de inovație la Grupul Industrial Pitești.

11.- Extinzind studiul cinetic a reacției clorurii de cianuril cu amine alifactice în diferiți solvenți și în amestecuri de solvenți s-a pus la punct un proces tehnologic de laborator pentru ierbicidul atrazin, care permite obținerea unui produs de puritate 98 - 99 %. Pe această cale a fost redusă formarea produselor simetrice propazin și simazin dăunătoare culturilor de porumb. [216]

..//..

Procedeuul propus se caracterizează prin faptul că foloseşte ca solvent principal apa, dăce la randamente ridicate în produs foarte pur, nu se folosesc compuşi inflamabili şi în sfirşit se poate aplica pe actuala instalaţie de obţinere a atrazinei de la Grupul Industrial Piteşti.

Acest procedeu original a fost depus pentru brevetare la C.S.I. şi predat Grupului Industrial Piteşti.

Fireşte teza de faţă nu conţine decit cercetările fundamentale efectuate din care s-au desprins aplicaţiile practice nemijlocite în producţia de mai sus. Detalii despre acestea din urmă nu au putut fi prezentate intrucit au fost preluate Grupului Industrial Piteşti în cadrul unor contracte de colaborare.

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

- 1.- H.Fierz David și M.Katter. J.Soc.Dyers and Color. 53 424(1937)
- 2.- Brevet belgian 641044 (1963)
Brevet S.U.A. 3.362.827 (1969)
- 3.- H.Finger J.prakt.Chemi 75(2) 103 (1907)
- 4.- V.Merz, W.Weith Ber.16 2893 (1883)
- 5.- R.Smolin și L.Papoport : S-Triazines and Derivatives
"Intescience Publishers inc.New-Yo rk 1959
- 6.- P.Klason J.prakt Chem. 34 (2) 152 (1886)
- 7.- O.Wiels Ber 22, 691, (1899)
- 8.- Bykhovskaya I.N. Mel'nikova I.A. Zhur obstichei Khim. 39 (7)
1491 - (1969)
- 9.- Kozlova M.V.Kutepov F.F. Zhur obstichei Khim. 33 (10)3303
(1963)
- 10.- Horrobin S.J.Chem.Soc. 784 4130 (1963)
- 11.- H.Koopman Rec.trev.chim. 31 (5) 465 (1962)
- 12.- H.Fries Ber. 19 242 (1886)
- 13.- F.Pearlman și Banks J. Am.Chem.Soc. 70 3726 (1948)
- 14.- J.Thurston, J.Pudley, D. Kaiser J. Am.Chem.Soc. 73 2981 (1951)
- 15.- B.C.Golesworthy, R.A. Shaw și B.C. Smith J.Chem.Soc.1962,1507
- 16.- R.A.Shaw și P.Ward J.Chem.Soc. 1965, 5446
- 17.- N.Nohara, S.Sekiguchi și K.Matsui J.Heteroc.Chem.7, 519 (1970)
- 18.- Yoshiaki Fukushima, Noboru Nohara, Yoji Hashida, Shizen
Sekiguchi și Koh-ji Matsui. Bull.Chem.Soc.Jap. 44, 794
(1971)
- 19.- F.Schaefer, J.Georghagan, D.Kaiser, J.Ar.Chem.Soc. 77
5918 (1955)
- 20.- G.Fraz Zhur obs chei Khim. 25 1413 (1955)
- 21.- Aleksandr D.V. Met.Plast.Plust. 7 1189 (1971)

..//..

- 22.- H.Koopman, J.Daams Rec.trav.chim. 77, 235 (1958)
- 23.- Brevet belgian 619.875 (1963) C.A. 59 100856 (1963)
- 24.- Brevet german (P.D.G.) 51,646 (1966 C.A. 66, 105005 w (1967)
- 25.- Kohji Matsui, Kikuyo Hagiwara C.A. 54 11042 e gi
Y.Soeda Yuki Gosei Nagaku Kyokai Shi18 184 (1960)
- 26.- D.F.Kutepov, A.A. Potashnik Zhur obshchei Khim 32 1572
(1962)
- 27.- W.F.Beech, J.Chem.Soc. (c) 466, (1967)
- 28.- Brevet englez 814,949 (1959) C.A. 54 9165 e (1960)
- 29.- Enrico Knusli Phytiat.- Phytopharm. 7, 81, (1958)
C.A. 52, 20847 i (1958)
- 30.- Brevet englez 814,947 (1959) C.A. 54, 9194 h (1960)
- 31.- G.Ubrizsy, Gy. Matolcsy. Acta Agron.Acad.Sci.Hung.11, 173
(1961)
- 32.- Brevet maghiar 149, 189 (1962) C.A. 58, 13972 b (1963)
- 33.- C.G.Hc.Worther, Weeds 11 (4), 279 (1963)
- 34.- Brevet elvetian 384, 930 (1965) C.A. 62, 16279 d (1965)
- 35.- Brevet elvetian 436,837 (1967) C.A. 69, 77282 a (1968)
- 36.- Baskakov Yn.A.Mel'nikova Khim Geterotsikl Soedin Sb.1, 430
(1967)
- 37.- Brevet elvetian 393,827 (1965) C.A. 64, 8211 f (1966)
- 38.- Mel'nikova, Baskina, Baskalov Agrokhimya 1967, 440
- 39.- Brevet S.U.A. 3,451,802 (1969) C.A. 71 61426 f (1969)
- 40.- Brevet sudafrican 6,807, 751 (1969) C.A. 72 79105 f (1970)
- 41.- Brevet sudafrican 6,707,497 (1968) C.A. 70 68434 v (1969)
- 42.- Brevet englez 1,132,306 (1968) C.A. 70 37844 z (1969)
- 43.- Brevet francez 2,003,373 (1969) C.A. 72 100761 d (1970)
- 44.- Breve: sudafrican 6,807,964 (1969) C.A. 72, 79108 j (1970)
- 45.- Brevet german 1,914,015 (1969) C.A. 72, 55516 g (1970)
- 46.- Brevet franc ez 1,547,821 (1968) C.A. 72, 55519 t (1970)

..//..

- 47.- Brevet frances 1,560,251 (1969) C.A. 72 111517 e (1970)
48.- Brevet german 1,954,175 (1970) C.A. 73 35414 x (1970)
49.- Brevet german 1,903,466 (1970) C.A. 73 98997 k (1970)
50.- Brevet german 2,012,541 (1970) C.A. 73 120680 a (1970)
51.- Brevet german 1,913,266 (1970) C.A. 74 22893 y (1971)
52.- Brevet german 2,017,918 (1970) C.A. 74 22897 c (1971)
53.- Brevet sudafrican 7,000,473 (1970) C.A. 75 20449 e (1971)
54.- Brevet german 2,104,233 (1972) C.A. 77 34591 y (1972)
55.- Brevet german 2,115,318 (1971) C.A. 76 72560 z (1972)
56.- Brevet englez 957,445 (1964) C.A. 61 8445 h (1964)
57.- Osamec Manabe, Shinya Kitahara, Hachiro Miyama. Kogyo
Kagaku Zasshi 61 89 (1958) C.A. 53 22958 g (1959)
58.- Brevet S.U.A. 2,853,482 (1958) C.A. 53 3716 d (1959)
59.- Brevet S.U.A. 2,891,941 (1959) C.A. 54 2753 c (1960)
60.- Brevet S.U.A. 2,909,442 (1959) C.A. 54 5109 g (1960)
61.- Brevet englez 786,663 (1957) C.A. 52 7714 c (1958)
62.- Brevet S.U.A. 2,795,576 (1957) C.A. 51 17178 i (1957)
63.- Brevet englez 766,015 (1957) C.A. 51 14275 f (1957)
64.- Brevet elvetian 349,013 (1960) C.A. 56 7472 d (1962)
65.- Brevet englez 908,194 (1962) C.A. 58 14156 a (1963)
66.- Brevet Belgian 609,980 (1961) C.A. 58 14158 f (1963)
67.- Brevet englez 923,887 (1963) C.A. 59 11700 c (1963)
68.- Brevet englez 923,886 (1963) C.A. 59 11702 d (1963)
69.- Brevet englez 932,881 (1963) C.A. 60 3134 f (1964)
70.- Brevet japonex 7931(64) (1962) C.A. 51 16198 l (1964)
71.- Brevet belgian 633,753 (1963) C.A. 61 1984 e (1964)
72.- Brevet englez 936,071 (1963) C.A. 61 14820 c (1964)
73.- Brevet englez 983,517 (1965) C.A. 62 16420 e (1965)
74.- Brevet elvetian 412,147 (1966) C.A. 66 76920 h (1967)

..//..

- 75.- Brevet elvetian 481,994 (1970) C.A. 73 16273 j (1970)
- 76.- Brevet german 1,930,491 (1970) C.A. 73 4929 c (1970)
- 77.- Brevet german 1,924,684 (1970) C.A. 73 4941 n (1970)
- 78.- Brevet indian 108,004 (1969) C.A. 73 46640 u (1970)
- 79.- Brevet francez 93,793 (1969) C.A. 73 78540 c (1970)
- 80.- Brevet german 2,001,960 (1970) C.A. 73 121524 q (1970)
- 81.- Brevet german 2,010,518 (1970)
- 82.- Brevet german 1,952,261 (1970) C.A. 73 16182 d (1970)
- 83.- Petrov A.S. Remizov A.L. Zhur obahchei Khim. 40 (7) 1611 (1970)
- 84.- R.Hirt, H.Hidecker, B.Berchthold, Helv.Chim.Acta 33, 1365 (1950)
- 85.- J.Dudley, J.Thurston, F.Schaefer, B.Holm Hansen J.Am.Chem. Soc. 73 2986 (1951)
- 86.- A.Prior E.P. 728675 (1952) C.Z. 1956, 12957
- 87.- F.Schaefer, J.Thurston, J.Dudley J.Am.Chem.Soc. 73, 2990 (1951)
- 88.- Brevet german, 1,944,595 (1970) C.A. 72 12593 r (1970)
- 89.- J.Dudley, J.Thurston, F.Schaefer, G.Hull, B.Holm-Hansen si Pierrepont Adams. J.Am.Chem.Soc. 73 2999 (1951)
- 90.- F.Schaefer, J.Dudley si J.Thurston ibid. 73, 2996 (1951)
- 91.- Jan H.Uhlenbroek, H.Koopman brevet S.U.A. 2,911,337 (1959) C.A. 54, 3840 i (1960)
- 92.- Brevet S.U.A. 3,127,399 (1964) C.A. 60, 14527 h (1964)
- 93.- Brevet S.U.A. 2,824,823 (1958) C.A. 52, 9508 a (1958)
- 94.- Brevet belgian 632,847 (1963) C.A. 61 5827 h (1964)
- 95.- H.Koopman, J.H.Uhlenbroek, H.H.Haeck, J.Deans si H.J.Koopmans Rec.trav.chim. 78 967 (1959)
- 96.- Ismail Poshdy brevet englez 1,229,011 (1971) C.A. 77 62032 k (1972)
- 97.- Kohji Matsui, Kikuyo Haniwara, Atsuo Hayashi Yoshinobu Soeda. Yuki Gosei Kagaku Kyokaiishi 18 53 (1960) C.A. 54 5687 c (1960)

- 98.- Lennart A. Lundberg, Brevet S.U.A. 3,127,799 (1964) C.A. 60
14527 h (1964)
- 99.- Calvin H. Wolf Brevet S.U.A. 2,824,823 (1958) C.A. 52 9508
(1958)
- 100.- Kohji Matsui, Kikuyo Hagiwara Atsuo Hayashi Yuki Gosei
Kagaku Kyokaiishi 18, 97 (1960) C.A. 54 8843 d (1960)
- 101.- A. Ostrogovich Chem.Zeit 36 739 (1912)
- 102.- E.Meyer gi F.Haebe J.prakt Chem. 82 (2) 521 (1910)
- 103.- G.Ostrogovich gi T.Sirionescu Stud.cercet. 7 (1-2),69(1960)
- 104.- H.Bader gi Erwin Buckel brevet S.U.A. 3.268,528 (1966)
C.A. 66 2597 f (1967)
- 105.- Ch.Grundmann gi Alfred Kreutzberger J.An.Chem.Soc. 76 5646
(1954)
- 106.- Forbes A.D. Gould P., Hills I.R. J.Chem.Soc. (1965) 1113
- 107.- Chretien - Bessiere Y.J.Pierre Montheard, Henri Serne.
C.R.Acad.Sci.Paris, Ser.C. 264 (15) 1298 (1967)
- 108.- Brevet S.U.A. 3,268,528 (1966) C.A. 66 2597 f (1967)
- 109.- A.S.Betrin, E.G.Sochilin Zhur obshchei Khim 35 (11) 2074
(1965)
- 110.- F.Knapp Ann. 21 239 (1837)
- 111.- M.Gerhardt, Compt.rend. 18 160 (1844)
- 112.- J.Jager Ber. 2 1556 (1875)
- 113.- P.Klason, J.prakt.Chem. 33 (2) 285,290 (1886)
- 114.- M.Nencki Ber. 2 232 (1876)
- 115.- A.Ostrogovich Rend.Accad.Lincei 11 (6) 843 (1930)
- 116.- W.Zerweck gi K.Keller brevet S.U.A. 2,228,161 (1941)
E.Atkinson gi A.Bump J.An.Chem.Soc. 72 629 (1950)
- 117.- Itaru Honda, Yoshibumi Oshima, Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi.
20 756 (1962) C.A. 58 5687 a (1963)
- 118.- Itaru Honda, Yoshibumi Oshima, ibid 20, 761 (1962) C.A. 58
5687 c (1963)

...//...

- 119.- Itaru Honda, Yoshibumi Oshima *ibid* 20, 765 (1962) C.A. 58
5687 b (1963)
- 120.- J.Thurston *brevet* S.U.A. 2,474,194 (1949)
- 121.- Rostislaw Dowbenko *J.Org.Chem.* 29 (9) 2766 (1964)
- 122.- *Brevet elvetian* 1,892,734 (1969) C.A. 71 81433 j (1969)
- 123.- Wakabayashi Ko. Tsunoda Masaru, Suzuki Yasushi Yuki Gosei
Kagaku Kyokai Shi. 28 (3) 333 1970. C.A. 72 132679 z
(1970)
- 124.- *Brevet german* 1,913,154 (1969) C.A. 72 66952 e (1970)
- 125.- J.Mackay si J.Paden. *Brevet* S.U.A. 2,566,226 (1951)
- 125a- J.Thurston, F.Schaefer, J.Dudley si D.Holm - Hansen
J.Am.Chem.Soc. 73 2992 (1951)
- 126.- J.F.Bunnnett. *Chem.Eng.News.* 40 4019 (1954)
- 127.- K.Ziegler si H.Zeiser *Ber.* 63 1847 (1930)
- 128.- E.Aston si I.Lasselle *J.Am.Chem.Soc.* 56 426 (1934)
- 129.- H.Reisert *Ber.* 38 1603, 3415 (1905)
- 130.- P.Pys, A.Schmitz si H.Zollinger *Helv. Chim.Acta* 54 (1)
163 (1971)
- 131.- P.Bemporad, G.Illuminati si F.Stegel *J.Am.Chem.Soc.* 91
6742 (1969)
- 132.- T.Kaufmann si F.B. Boettcher *Ber.* 95 1528 (1962)
- 133.- R.Bacaloglu *Stud.cerc.chim.* 19 819 (1971)
- 134.- T.H.Bihovskais, I.A. Mel'nikova, N.M.Melnikov, O.V.Vlasov
si M.A. Baskakov. *Zhur obshchei Khim* 39 1501 (1969)
- 135.- G.Illuminati "Nucleophilic Heteroaromatic substitution in
Advances in Heterocyclic chemistry ed.A.R. Katritzky
vol.3 Academic Press, New York 1964, 285
- 136.- Y.Fukushima, Y.Hashida si K.Matsui *Nippon Kagaku Kaishi*
1972 (3) 629
- 137.- Sim Do Hyon, Yo Song Yon, Li Yong Ja Hwahak Kwa Hwahak
Kongop 1971 (5) 252 C.A. 76 153080 w (1972)
- 138.- Y.Goi Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi 18 327 (1960) C.A. 54
19702 (1960)

..//..



- 139.- Tran Minh Chinh, J.Kaválek și M. Vecera Coll.Czech.Chem Commun. 37 832 (1972)
- 140.- J.O.Edwards și R.G.Pearson J.Am.Chem.Soc. 84 16 (1962)
- 141.- B.Bacaloglu Stud.cerc. 14 (4) 239 (1966)
- 142.- H.Grube și H.Suhr Ber. 102 1570 (1969)
- 143.- N.R.Chapman, D.K. Chardhury și J. Shoster J.Chem.Soc.1975 (1962)
- 144.- J.Hine, M.Hine J.An.Chem.Soc. 74 5266 (1952)
- 145.- Tran Minh Chinh, J.Kaválek și M. Vecera. Coll.Czech.Chem. Comun. 37 3328 (1972)
- 146.- G.Hammond, L.R. Parks, J.Am.Chem.Soc. 77 340 (1955)
- 147.- J.Kaválek, J.Sterba Coll. Czech. Chem. Comun. 38 (3) 884 (1973)
- 148.- Panchartek J. Coll. Czech.Chem. Comun. 34 (1969) 2971
- 149.- C.K.Bank. J.Am.Chem.Soc. 66 1127 (1944)
- 150.- H.Zollinger Angew. Chem. 73 (4) 125 (1961)
- 151.- B.Bitter și H. Zollinger Angew.Chem. 70 246 (1958)
- 152.- B.Bitter și H.Zollinger Helv.Chim.Acta 44, 812 (1961)
- 153.- A.S.Estrin, E.G.Socilim, I.M.Polgopolski, L.Baranoba și A.I.Barkova Zhur obshehei Khim. 37 (10) (1967) 2252
- 154.- P.Pys și H. Zollinger Helv.Chim.Acta 49, 749, 761 (1966)
A.Datynier, P.Pys și H.Zollinger Helv.Chim.Acta 49, 755 (1966)
- 155.- A.J.Parker, Quart.Rev. (London) 16 163 (1962)
- 156.- M.Calligaris, P.Linda și G.Merino Tetrahedron 23, 813 (1967)
- 157.- G.Ostrogovich, H.Flieggl și B.Bacaloglu. Tetrahedron 27 3869 (1971)
- 158.- R.C.Hirt P.G.Schmitt Spectrochim.Acta 12, 127 (1958)
- 158.a. T.Kauffmann și F.P. Boettcher, Chem.Ber.95 1528 (1962)
- 158.b. E.J.Martens, H.J.den Hertog, Tetrahedron Letters 643 (1962)
- 159.- J.F.Burnett J.Am.Chem.Soc. 83, 4956 (1961)
- 160.- P.Bruce Martin J.Am.Chem.Soc. 84, 4130 (1962)

- 161.- R.H.De Wolfe J.Am.Chem.Soc. 82 1585 (1960)
- 162.- J.T.Edwards, S.C.R. Meacock J.Chem.Soc. 2007 (1957)
- 163.- J.D.Reinheimer, J.T.Gerig, R.Gast și B.Schreier. J.Am.Chem. Soc. 84 2770 (1962)
- 164.- J.F.Burnett J.Am.Chem.Soc. 83 4978 (1961)
- 165.- E.Boyland și R. Nery J.Chem.Soc. (c) 350 (1966)
- 166.- L.W. Dittart, T.Higuchi J.Pharm.Soc. 52 852 (1963)
- 167.- M.L.Bender, P.B. Homer J.Org.Chem. 30 3975 (1965)
- 168.- Christenson Acta Chem.Scand. 18 904 (1964)
- 169.- E.Boyland și R. Nery J.Chem.Soc. (c) 346 (1966)
- 170.- S.Forman, C.A. Erikson, H.Adelman J.Org.Chem.28, 2653 (1963)
- 171.- G.Ostrogovich, R.Bacaloglu, E.Fliegler. Tetrahedron 24 2701 (1968)
- 172.- S.S.Biechler și R.W. Taft jr. J.Am.Chem.Soc. 79, 4927(1957)
- 173.- F.Kedzy și A.Bruxlants Bull.Soc.Chim.Belge 69 602 (1960)
- 174.- Y.V.Noiseyev, S.Ia.Dabrah și M.I.Vinnik, Zh.Fiz.Khim. 37 784 (1963)
- 175.- M.I.Vinnik, Y.V.Noiseyev și L.V.Palagina Dokt.Akad.Nauk. S.S.S.P. 143, 1127 (1962)
- 176.- M.I.Vinnik și Y.V.Noiseyev, Tetrahedron 19 1441 (1963)
M.I.Vinnik, Y.V.Noiseyev și L.V.Palagina Kinetika i kataliz 5 253 (1964)
- 177.- K.R.Lynn J.Phys.Chem. 69 687 (1965)
- 178.- Y.V.Noiseyev, T.I.Batjukov și M.I.Vinnik Zh.Fiz.Khim. 37 570 (1963)
- 179.- P.Brookes și P.P.Lawley, J.Chem.Soc. 1960 539
- 180.- D.J.Brown și J.S. Harper J.Chem.Soc. 1298, 1961
- 181.- E.Shaw. J.Org.Chem. 27 883 (1961)
- 182.- H.Coenen Ann. 633 , 78 (1960)
- 183.- A.Kreuzberger Ber. XVIII. Int.Kongr.des Pharm.Wiss. Münster. Sept. 1963, 311

- 184.- H.May, P.F.Onyon Chem.and.Ind. (London) 1147 (1962)
- 185.- G.Ostrogovich, E.Fliegl și R.Bacaloglu Tetrahedron 27
2885 (1971)
- 186.- R.Bacaloglu, E.Fliegl și G.Ostrogovich Rev.Rom.Chim. 16(9)
1447 (1971)
- 187.- O.G.Strukov, A.D. Emelianova, S.S. Dubov și N.V.Kozlova,
Zh.strukt.Khim. 6 218 (1965)
- 188.- N.B.Colthup, L.H. Daly și S.E.Wiberley "Introduction to
Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Presse,
New York - London 1964, 234.
- 189.- W.M.Padgett și W.F.Hammer, J.Am.Chem.Soc. 80, 803 (1968)
- 190.- W.A.Heckle, H.A.Orley și J.M.Talbert Spectrochim.Acta 17,
600 (1961)
- 191.- H.Schroeder, J.Am.Chem.Soc. 81, 5658 (1959)
- 192.- M.Takinoto, Nippon Kagaku Zaishi 85 (1964) 168
- 193.- H.Reimschuessel și N.F.Mc.Devitt J.Am.Chem.Soc. 82, 3756
(1960)
- 194.- G.Morimoto, Nippon Kagaku Zaishi 87 797 (1966)
- 195.- J.Jones, M.Horak, A.Piskala și J.Gut Coll.Czech.Chem.
Comun. 27 2754 (1962)
- 196.- D.Hadzi și H.Skrbljak J.Chem.Soc. 1957 843.
- 197.- A.R.Katritzky și R.A. Jones J.Chem.Soc. 1959, 3674
- 198.- F.R.Pandle și D.H. Wiffen J.Chem.Soc. 1952, 4153
- 199.- J.F.Brown jr. J.Am.Chem.Soc. 77, 6341 (1955)
- 200.- P.D.Krosz și V.A. Fassel, J.Am.Chem.Soc. 78 4225 (1956)
- 201.- R.J.Francel J.Am.Chem.Soc. 74 1265 (1952)
- 202.- G.P. Conduit J.Chem.Soc. 1959, 3273.
- 203.- G.P.Conduit J.Chem.Soc. 1959, 287
- 204.- R.Bacaloglu, I.Bacaloglu (date nepublicate)
- 205.- J.E.Leffler și R.Grunwald "Rates and Equilibria of Organic
Reactions" John Wiley and Sons, Inc. New York - London
1963 pag.173.

..//..

- 206.- H.W.Thompson și G.Steel, Trans.Faraday Soc. 52, 1451 (1956)
- 207.- G.Ostrogovich și R.Bacaloglu Stud Cerc. 9 274 (1962)
- 208.- D.D.Perrin Dissociation constants of organic bases.
Butterworths - London - (1965)
- 209.- M.Goi Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi. 18 332 (1960)
- 210.- Y. Goi Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi. 18 337 (1960)
- 211.- G.Ostrogovich, R.Fliegl și R.Bacaloglu Bul.I.P.T 18 105 (1973)
- 212.- R.Bacaloglu, T.Korodi, G.Ostrogovich (date nepublicate)
- 213.- R.Bacaloglu, R.Fliegl și G.Ostrogovich Z.Anal.Chem. 257
273 (1971)
- 214.- Brevet german 2,032 861 (Cl.C07 d) 09/6 1971 C.A. 12
76850 w (1971)
- 215.- R.Vilceanu, R.Bacaloglu, G.Schulz, R.Fliegl. Dosar de
inovație 106/71
- 216.- G.Ostrogovich, R.Fliegl, P.Kerek, R.Bacaloglu. Dosar de
invenție 71856. 3.08.1972
- 217.- G.Ostrogovich, R.Bacaloglu, R.Fliegl. Dosar de inovație
107/71.