

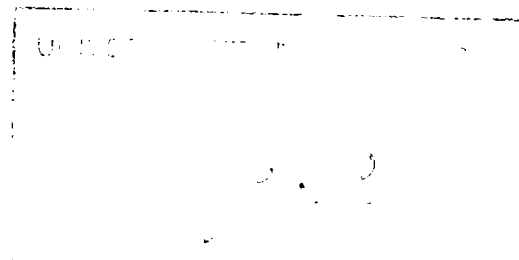
**UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" TIMIȘOARA**

**FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ  
ȘI INGINERIA MEDIULUI**

**Ing. Novac Tiberiu Adrian**

# **TEZĂ DE DOCTORAT**

**SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA UNOR  
INTERMEDIARI PENTRU POLIMERI  
URETANICI**



**Conducător științific,  
Prof.Dr.Chim.Carol Csunderlik**

**BIBLIOTECA CENTRALĂ  
UNIVERSITATEA "POLITEHNICĂ"  
TIMIȘOARA**

**2002**



## Cuprins.

CAPITOLUL 1. INTRODUCERE.	1
CAPITOLUL 2. SINTEZA ȘI REACTIVITATEA IZOCIANAȚILOR.	6
2.1. Introducere	6
2.2. Proprietăți fizice	7
2.3. Metode sintetice	7
2.3.1. Fosgenarea aminelor, sulfonamidelor, ureelor și carbamaților	10
2.3.1.1. Obținerea din amine	10
2.3.1.2. Fosgenarea sulfonamidelor	10
2.3.1.3. Fosgenarea ureelor și carbamaților	11
2.3.2. Prepararea izocianaților prin intermediari nitrenici	12
2.3.3. Sinteza izocianaților prin termoliză	13
2.3.4. Reacții ale halogenurilor sau sulfaților organici cu cianați	15
2.3.5. Reacții de adăție și interschimb	15
2.3.6. Prepararea izocianaților prin metode fără fosgen	16
2.3.6.1. Utilizarea înlocuitorilor de fosgen	16
2.3.6.2. Alte metode	17
2.4. Proprietăți chimice	19
2.4.1. Structura electronică și caracterizarea generală a reactivității	19
2.4.2. Reacții de adăție (reacții cu nucleofili)	20
2.4.2.1. Reacția cu apa	23
2.4.2.2. Reacția cu compușii hidroxilici	24
2.4.2.3. Reacția cu compușii aminici	24
2.4.2.4. Reacția cu acizi carboxilici și anhidride	24
2.4.2.5. Reacția cu hidracizii halogenilor	25
2.4.2.6. Reacții cu alți compuși cu hidrogen activat	25
2.4.2.7. Reacții cu compuși cu funcțiune dublă	25
2.4.2.8. Cataliza reacțiilor nucleofile	26
2.4.3. Reacții de inserție	27
2.4.3. Reacții de cicloadăție	28
2.4.5. Reacții de polimerizare	33
2.4.5.1. Oligomerizarea	33
2.4.5.2. Reacția de adăție-polimerizare	36
2.5. Bibliografie	38
CAPITOLUL 3. UTILIZAREA BIS(TRICLOROMETIL)CARBONATULUI ÎN SINTEZA ORGANICĂ.	42
3.1. Elemente introductive	42
3.2. Structură și proprietăți fizico-chimice	43
3.2.1. Descompunerea termică a TFG	44
3.2.2. Reactivitate	47
3.3. Prepararea TFG	48

3.4.	Reacții de substituție nucleofilă	49
3.4.1.	Reacții cu nucleofili cu carbon	51
3.4.2.	Reacții cu nucleofili cu azot	52
3.4.2.1.	Reacția cu aminele primare	52
3.4.2.2.	Reacția cu aminele secundare	54
3.4.3.	Reacții cu nucleofili cu oxigen	55
3.4.3.1.	Prepararea cloroformiaților	55
3.4.3.2.	Formarea carbamaților	56
3.4.3.3.	Prepararea carbonaților și policarbonaților	56
3.4.3.4.	Reacțiile trifosgenului, difosgenului și fosgenului cu metanol	
3.4.3.5.	Obținerea clorurilor acide și anhidridelor	61
3.4.3.6.	Formarea clorurilor de alchil	62
3.4.3.7.	Reacții cu alți nucleofili cu oxigen	63
3.4.4.	Reacții cu nucleofili bidentați	65
3.4.4.1.	Reacții cu nucleofili bidentați din clasa <i>N,N</i>	66
3.4.4.2.	Reacții cu nucleofili bidentați din clasa <i>N,O</i>	66
3.4.4.3.	Reacții cu nucleofili bidentați din clasa <i>O,O</i>	69
3.4.5.	Alte reacții ale TFG	70
3.4.5.1.	Oxidarea Swern	70
3.4.5.2.	Formarea izonitrililor	71
3.4.5.3.	Reacții specifice de clorurare	71
3.5.	Metode moderne de utilizare a trifosgenului în laborator	72
3.6.	Privire generală și concluzii	74
3.7.	Bibliografie	74
CAPITOLUL 4. SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA UNOR ARIL- ȘI ALCHILIZOCIANAȚI		79
4.1.	Introducere	79
4.2.	Considerații generale asupra mecanismului de reacție	80
4.3.	Cercetări preparative pentru obținerea izocianaților aromatici și alifatici	85
4.3.1.	Condiții și produși de reacție	85
4.3.2.	Studiul influenței diferiților factori asupra randamentului aminolizei TFG	86
4.3.2.1.	Influența solventului și a temperaturii de reacție	86
4.3.2.2.	Influența raportului molar al reactanților	88
4.3.3.	Sinteza toluidiizocianatului la presiune	88
4.3.3.1.	Caracterizarea produsului de reacție TDI 80/20, obținut în instalațiile micropilot de laborator prin sinteză sub presiune	93
4.3.4.	Sinteza și caracterizarea dibenzildiizocianatului	95
4.3.4.1.	Influența raportului molar amină/TFG	95
4.3.4.2.	Influența temperaturii	96
4.3.4.3.	Influența solventului	98
4.3.4.4.	Produsul secundar	99
4.3.4.5.	Caracterizarea produsului de reacție	100
4.3.4.6.	Concluzii	101



4.4.	Analiza prin cromatografie gaz-lichid a izocianaților aromatici și alifatici	102
4.4.1.	Corelări structură-retenție cromatografică în clasa izocianaților aromatici și alifatici	102
4.4.2.	Determinarea conversiei TDA la TDI prin cromatografie gaz-lichid	110
4.5	Partea experimentală	113
4.5.1.	Tehnica spectrometriei de IR, <sup>1</sup> H-RMN, UV, analiză elementară și determinarea punctului de topire	113
4.5.2.	Aminoliza trifosgenului	114
4.5.2.1.	Reactivi	114
4.5.2.2.	Sinteza discontinuă a izocianaților prin aminoliza trifosgenului la presiune atmosferică	116
4.5.2.3.	Sinteza discontinuă a izocianaților prin aminoliza trifosgenului la presiune	119
4.5.3.	Metode analitice pentru dozarea aminelor și izocianaților	123
4.5.3.1.	Determinarea purității tolulendiaminei (TDA) prin titrare potențimetrică	123
4.5.3.2.	Dozarea tolulendiizocianatului (TDI) prin titrare potențimetrică automată	124
4.5.3.3.	Determinarea conversiei tolulendiaminei la tolulendiizocianat	125
4.5.3.4.	Analiza prin cromatografie de lichid de înaltă performanță a tolulendiaminei	128
4.6.	Analiza critică a procedurii de aminoliză a trifosgenului comparativ cu fosgenarea	129
4.6.1.	Avantaje	130
4.6.2.	Dezavantaje	130
4.6.3.	Discuții și perspective	132
4.7.	Bibliografie	134

## CAPITOLUL 5. STUDIUL UNOR ASPECTE ALE CINETICII REACȚIEI ARILIZOCIANAȚILOR CU ALCOOLI MONOHIDROXILICI CATALIZATĂ DE AMINE TERȚIARE

		136
5.1.	Introducere	136
5.1.1.	Alcooliza necatalizată	136
5.1.2.	Alcooliza catalizată	138
5.2	Metoda de studiu și discuția rezultatelor	139
5.2.1.	Calculul constantelor de viteză și parametrilor de activare	140
5.2.2.	Rezultate experimentale	143
5.2.2.1	Influența naturii izocianatului	143
5.2.2.2.	Influența naturii alcoolului	144
5.2.2.3.	Influența catalizatorului amină terțiară	149
5.2.2.4.	Influența naturii solventului	154
5.2.2.5.	Influența raportului reactanților	156
5.2.3.	Mecanism de reacție și discuții	156

5.3.	Partea experimentală	159
5.3.1.	Aparatura folosită	159
5.3.2.	Reactivi utilizați și purificarea lor	159
5.3.2.1.	Alcooli	160
5.3.2.2.	Izocianați	160
5.3.2.3.	Solvenți	160
5.3.2.4.	Catalizatori	160
5.3.3.	Procedura pentru studiul cinetic	161
5.4.	Concluzii	161
5.5.	Bibliografie	163

## CAPITOLUL 6. ANALIZA ȘI CARACTERIZAREA UNOR INTERMEDIARI PENTRU POLIMERI URETANICI PRIN SPECTROFOTOMETRIE ÎN INFRAROȘU APROPIAT

6.1.	Introducere	166
6.2.	Metodele de studiu și discuția rezultatelor	167
6.2.1.	Determinarea indicelui de hidroxil al polieterpoliolilor	167
6.2.2.	Determinarea 2-etilhexanolului	175
6.2.3.	Determinarea unor amine din soluții apoase	177
6.2.4.	Caracterizarea reactivității izocianaților aromatici sintetizați prin aminoliza trifosgenului	180
6.3.	Partea experimentală	181
6.3.1.	Aparatura folosită	181
6.3.2.	Reactivi utilizați și purificarea lor	182
6.3.2.1.	Alcooli	182
6.3.2.2.	Polieterpolioli	182
6.3.2.3.	Solvenți	182
6.3.2.4.	Alți compuși	183
6.3.3.	Proceduri experimentale	183
6.3.3.1.	Determinarea indicelui de hidroxil al polieterpoliolilor	183
6.3.3.2.	Procedura pentru etalonarea 2-etilhexanolului	183
6.3.3.3.	Determinările asupra extractelor eterice de <i>n</i> -butilamină	185
6.3.3.4.	Procedura pentru studiul cinetic de conformitate al TDI 80/20	185
6.3.4.	Metode analitice	186
6.4.	Bibliografie	186

CAPITOLUL 7.	CONCLUZII GENERALE.	188
--------------	---------------------	-----

## CAPITOLUL 1. INTRODUCERE.

Reacția de adiție-polimerizare dintre diizocianați și macroglicoli în care se formează polimeri uretanici a fost descoperită în 1937 de către profesorul Otto Bayer [ 1 ]. Formarea rapidă a polimerilor uretanici pornind de la "monomeri" lichizi, care poate avea loc și la temperatura ambiantă, constituie o caracteristică definitorie a procesului de poliadiție care poate duce la o infinitate de produse cuprinse între structuri spațiale cu diverse grade de reticulare, fibre liniare, diverși elastomeri, materiale compozite dintre cele mai surprinzătoare, etc. [ 2 ].

Poliuretanii reprezintă de peste 30 de ani segmentul cu cea mai accentuată dinamică de dezvoltare din cadrul materialelor plastice.

Acest lucru se datorează faptului că au pătruns practic în toate domeniile industriei și vieții de zi cu zi. O enumerare a aplicațiilor poliuretanilor este practic imposibilă și în fapt oarecum inutilă pentru că noile utilizări apar zilnic.

Astel de afirmații pot fi mai pe scurt susținute, cu caracter informativ, cu datele statistice cele mai recente prezentate la Tîrgul Internațional de Mase Plastice K2001 (Düsseldorf, 25 octombrie-1 noiembrie 2001) [ 3-5 ], care au confirmat sau chiar au depășit prognozele întocmite cu numai câțiva ani înainte [ 2,6 ].

Astfel, din Figura 1.1. se poate observa că în anul 2000, consumul mondial de poliuretani a atins aproape 8,4 milioane tone, cu 5,5 % mai mult decât în anul precedent. Comparativ, în aceeași perioadă creșterea globală a economiei mondiale a fost de numai 4,5 % [ 3 ].

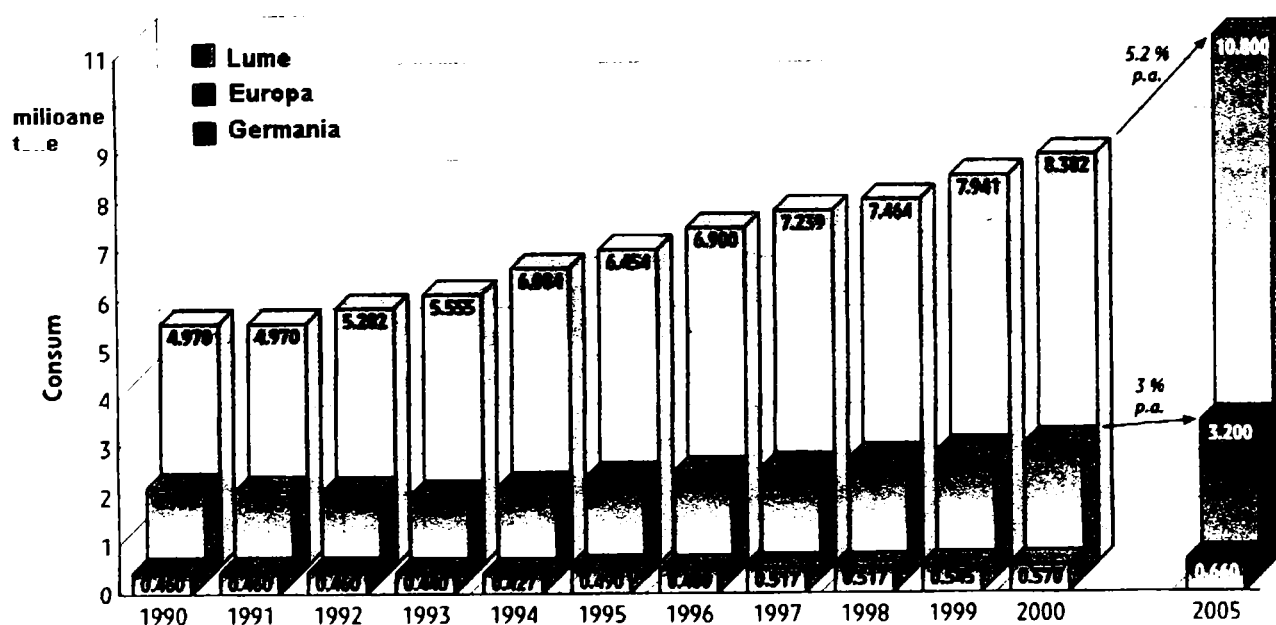


Figura 1.1. Consumurile de poliuretani pe perioada 1990-2000 și prognoza 2005.

Pe perioada 1970 - 2000 creșterea a fost de peste 3 ori (din care de peste 2 ori între 1990 și 2000). Această dezvoltare practic neîntreruptă a făcut ca poliuretanii să ajungă la o pondere de circa 5% din impresionantul consum mondial de materiale plastice de circa 180 milioane tone în anul 2000, din care un sfert - 47 milioane tone, în Uniunea Europeană [ 4 ]. Din datele de care dispunem, pentru poliuretani prognoza este deocamdată numai pînă în 2005 (o creștere de 30 %, cu o medie de 5,2 % pe an - Figura 1.1). De menționat că pe ansamblul materialelor plastice se preconizează creșteri pînă la 300 milioane tone în 2010 (166 % față de 2000) și pînă la 800 milioane tone în 2040 (444 % față de 2000). Se consideră că astfel de cifre sunt perfect realiste dacă se are în

vedere că în prezent consumul mondial de mase plastice pe locuitor este de 20 kg în timp ce în Germania acesta depășește 100 kg [ 5 ].

Succesul poliuretanilor se datorește în mod sigur excepționalei lor versatilități, care permite utilizatorilor să îi adapteze la necesitățile lor particulare și, datorită dezvoltărilor în continuă desfășurare, să îi aplice la noile cerințe care apar permanent.

Cele mai importante zone de consum pentru poliuretani în anul 2000, raportate la consumul total, au fost zona Nafta - termen mai recent prin care se înțelege SUA, Canada și Mexicul - (32 %), Europa de Vest (30 %) și Asia (25 %). Europa reunită (Est + Vest) a consumat cât zona Nafta (Figura 1.2).

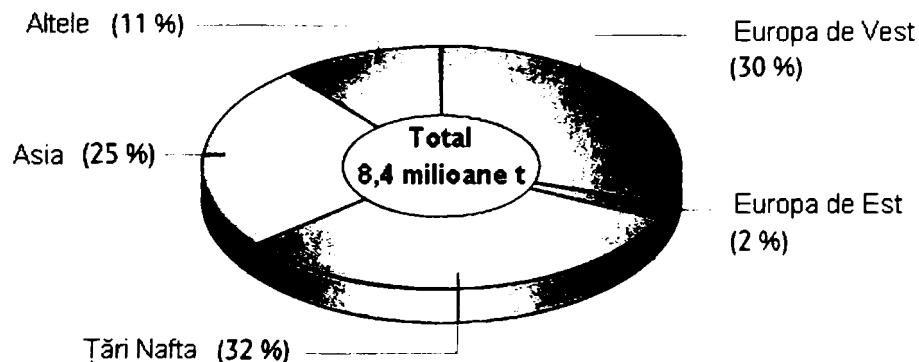


Figura 1.2. Consumul mondial de poliuretani pe regiuni în anul 2000.

Din Figura 1.2. se poate observa că acest consum este destul de neuniform repartizat pe glob, ceea ce constituie o justificare pentru prognozele optimiste de dezvoltare, pe lângă diversificarea permanentă a producției.

Cele mai importante 4 utilizări au concentrat 71 % din consumul total de poliuretani în anul 2000 astfel : mobilă/saltele 27 %, industria de automobile 14 %, construcții plus refrigerare și alte aplicații de izolare 26 % și industria de încălziminte 4 %. Restul de 29 % acoperă un spectru foarte larg de aplicații industriale și bunuri de consum (peliculogene, adezivi, poliuretani termoplastici, piele artificială, elastomeri, fibre, spume rigide cu peliculă integrală, încapsulări electronice,etc.). Situația în Europa a fost practic identică (Figura 1.3).

În Europa Germania este cel mai mare utilizator de poliuretani, cu 570.000 tone în anul 2000 - o creștere de 4,5 % față de 1999 (Figura 1.4).

Din producția menționată de 8,4 milioane de tone de poliuretan pe plan mondial în anul 2000 cotele cele mai însemnate sunt deținute de spumele flexibile (45 %), spumele rigide (26 %) și spumele cu peliculă integrală (10 %). Repartiția pe zone geografice a consumurilor de materii prime pentru spume flexibile și spume rigide se poate vedea în Figura 1.5 și Figura 1.6.

Din aceste figuri se poate constata că zona Europa/Orientul Apropiat/Africa are o pondere egală la ambele categorii de spumă (35 %). Diferența mare între cele două reprezentări este dată de ponderea mult mai mare a spumelor rigide în zona Nafta (43 % față de 31 % pentru spume flexibile), ceea ce comprimă mult utilizarea acestui tip de spumă în alte zone geografice. Structura consumurilor pe aceste două sortimente principale într-o țară cu o producție semnificativă (SUA, 1994) este prezentată în Tabelul 1.1 și Tabelul 1.2 [ 2 ].

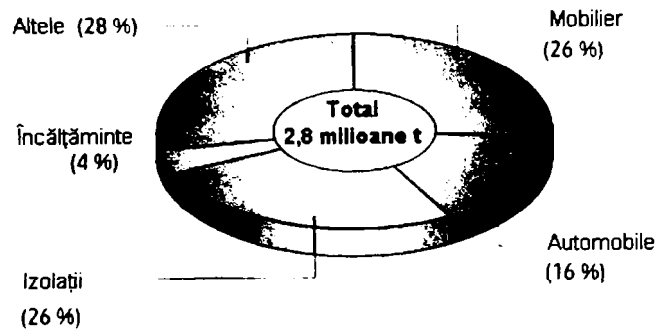


Figura 1.3. Consumul de poliuretani în Europa pe domenii în anul 2000.

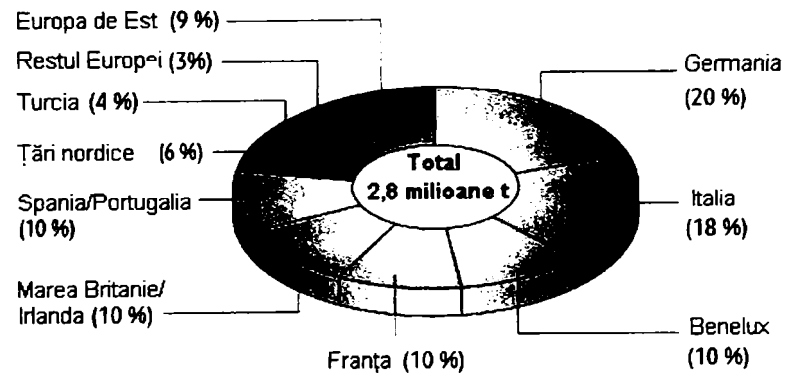


Figura 1.4. Consumul de poliuretani în Europa pe principalele țări în anul 2000.

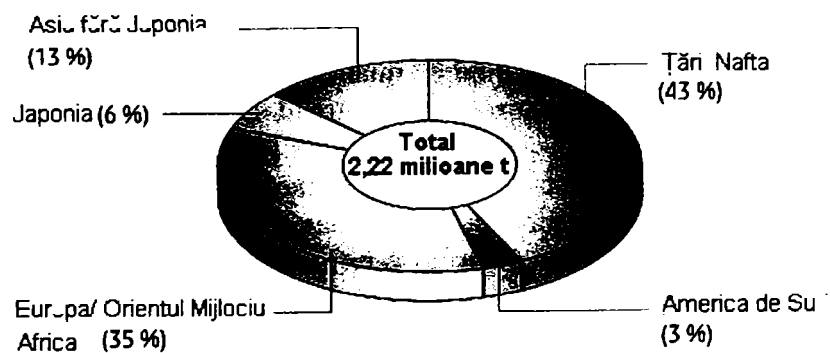


Figura 1.5. Repartiția pe zone geografice a consumului mondial de materii prime pentru aplicații ale spumelor poliuretanică flexibile în anul 2000.

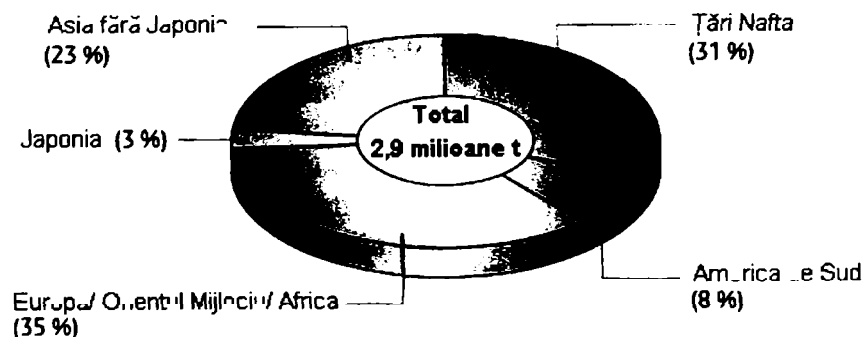


Figura 1.6. Repartiția pe zone geografice a consumului mondial de materii prime pentru aplicații ale spumelor poliuretanică rigide în anul 2000.

Tabelul 1.1. Utilizarea spumelor poliuretanic flexibile în SUA (1994).

Aplicații	Consum, mii to.
Industria mobilei	272
Transporturi	236
Suporturi covoare	210
Saltele	98
Ambalaje	89
Cașerare textile	12
Diverse	15
Total	932

Tabelul 1.2. Utilizarea spumelor poliuretanic rigide în SUA (1994).

Aplicații	Consum, mii to.
Construcții	227
Industria frigului	113
Izolații de conducte	48
Ambalaje	30
Transporturi	16
Mobilier	6
Alte aplicații	18
Total	458

În sfârșit, un alt indicator interesant este consumul de poliuretani pe locuitor în diferite zone geografice (Tabelul 1.3). Aici este totuși util de precizat că un consum foarte mare de poliuretani este legat cel puțin de o foarte mare producție de automobile și de o susținută activitate în construcții-dotări, cu alte cuvinte o economie puternică.

Datele statistice succint prezentate, îndeosebi cele privind repartitia geografică și pe locuitor a consumului de poliuretani justifică realizarea în țara noastră de cercetări și studii pentru dezvoltarea producției în vederea reducerii marilor decalaje care se constată din elementele informative expuse printr-un efort propriu care este posibil. Referința este la marele complex de poliuretani și intermediari pentru poliuretani pe cale de a se realiza la OLTCHIM S.A. Râmnicu-Vâlcea, proiect care a trenat circa 10 ani înainte de 1989, din lipsă de fonduri, tehnologii și opțiuni, apoi a fost abandonat și totuși pare a reveni acum în actualitate.

În acest sens trebuie menționate pe scurt următoarele :

Avantajul major al poliuretanilor în raport cu alți polimeri constă în varietatea practic infinită de materiale de deosebite performanțe care pot fi realizate în cadrul tehnologiilor din acest domeniu. În multe cazuri poliuretani concurează cu succes alți polimeri mai ieftini, deoarece prețul nu reprezintă întotdeauna calitatea, costurile tehnologice de obținere și performanțele produsului.

Tabelul 1.3. Consumul de poliuretani raportat la populație și zone geografice în anul 2000, cu referiri și la date din 1996 [ 2,3 ].

Zona geografică	Populația, mil. locuitori	Consum de PU, kg/locuitor
Zona Nafta	391	6,87
- din care SUA 1996	266	7,52
Europa de Vest	377	6,68
- din care Germania	82	6,95
Europa de Est	256	0,98
- din care România 1996	23	0,53
Asia	3376	0,62
- din care Japonia 1996	125	5,38
Africa și Orientul Apropiat	501	0,84
America de Sud 1996	375	1,10
Total	5276	1,59

Diversitatea remarcabilă de materiale din vastul spectru al poliuretanilor se obține din următoarele categorii de materii prime (intermediari) :



- un număr relativ redus de di- și poliizocianați ;
  - un număr mare, permanent diversificabil de componente poliolice (polieteri, polieteri modificați și poliesteri) a căror structură joacă un rol important în realizarea proprietăților fizico-mecanice ale produsului ;
  - un număr relativ mare de catalizatori (amine terțiare și compuși organometalici ai unor metale grele, în special Sn și Pb) ;
  - un număr foarte mare de alți aditivi : agenți de reticulare și prelungitori de lanț (polioli și poliamine de masă moleculară mică), agenți de expandare, stabilizatori (agenți tensioactivi siliconici sau neionici), agenți de ignifugare, agenți de condiționare climatică, coloranți, etc.
- În cadrul prezentei teze de doctorat au fost realizate cercetări privind obținerea și caracterizarea unora dintre intermediarii pentru poliuretani menționați mai sus, precum și a precursorilor lor imediați. Aceasta se referă la :
- obținerea izocianaților printr-un procedeu neconvențional original - aminoliza bis(triclorometil)carbonatului ;
  - studii privind reactivitatea izocianaților în reacția cu alcooli și compuși heterociclici ;
  - studii privind compuși și reacții model pentru producția intermediarilor pentru poliuretani ;
  - metode fizico-chimice eficiente pentru urmărirea proceselor de sinteză a intermediarilor pentru poliuretani, precum și pentru studiul reactivității și comportării acestora în reacțiile de formare a compusului macromolecular.

Cercetările în acest domeniu și cele conexe, care au o recunoscută tradiție în facultatea și catedra noastră, au stagnat câțiva ani după 1990, dar au fost reluate o dată cu reactualizarea perspectivei realizării marelui complex de poliuretani și intermediari pentru poliuretani de la OLTCHIM S.A. Râmnicu-Vâlcea.

Această perspectivă justifică pe deplin continuarea cercetărilor în domeniul atât de vast al intermediarilor pentru poliuretani mai ales în cadrul sistemelor model și al metodelor de caracterizare care să stea la baza unor procese de producție strict specializate.

### **Bibliografie.**

1. Bayer, O., *Angew. Chem.* **1947**, A59, 257.
2. Ulrich, H., în Kroschwitz, J. I., (Ed.), *Kirk - Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Fourth Edition, Volume 24, John Wiley & Sons, New York, **1995**, p. 695 - 726.
3. Kogelnik, H - J., *Kunststoffe Plast. Europe* **2001**, 91(10), p. 339 - 346.
4. Zaby, G., *Kunststoffe Plast. Europe* **2001**, 91(10), p. 238 - 243.
5. Michaeli, W., *Kunststoffe Plast. Europe* **2001**, 91(10), p. 22 - 26.
6. Ionescu, M., Roibu, C., A XXIV-a Sesiune Națională de Comunicări Științifice a Centrului de Cercetări al S. C. OLTCHIM S.A., Academiei Române, Secția științe chimice, și Societății de Chimie din România, *Rezumate* **1998**, 1 ( Date de la Conferința Mondială de Poliuretani de la Washington, 1996).

## **DATE DE LITERATURĂ**



## CAPITOLUL 2. SINTEZA SI REACTIVITATEA IZOCIANAȚILOR.

### 2.1. Introducere.

Această scurtă prezentare este întocmită pe baza celor mai importante texte de referință din literatura de specialitate [ 1-19 ] iar problemele punctuale sau exemplele selectate în limita unui spațiu rezonabil pentru un subiect căruia îi este consacrată o literatură vastă sunt preluate din baza de documentare existentă.

Izocianații organici sunt esteri ai acidului izocianic, avînd formula  $R-N=C=O$ , în care grupe alchil sau aril precum și o multitudine de alte substraturi sunt legate direct de grupa NCO prin intermediul atomului de azot. Din punct de vedere structural, izocianații (imide ale acidului carbonic) sunt izomeri cu cianații (nitrili ai acidului carbonic),  $R-O-C\equiv N$  și nitril-oxizii,  $R-C\equiv N\rightarrow O$ .

Prima sinteză a unui izocianat organic a fost prezentată de A. Wurtz în 1848. În continuare alți chimiști remarcabili ai secolului 19 ca A. W. von Hofmann, T. Curtius și W. Hentschel au explorat căi alternative de sinteză, aducînd în prim plan metoda de fosgenare a aminelor. Sinteza care avea să devină de importanță industrială a izocianaților (prin fosgenarea aminelor) a fost comunicată de către Hentschel în 1884 [ 20 ]. Totuși izocianații au rămas relativ neimportanți ca intermediari reactivi pînă la lucrările de pionierat ale grupului lui Staudinger (circa 1920) care a remarcat similaritățile structurale dintre izocianați și cetene și a arătat că, asemănător cetenelor, izocianații reacționează cu anumiți compuși nesaturați. Utilitatea remarcabilă a izocianaților în obținerea de materiale plastice a rămas totuși neexplorată pînă în deceniul 4 al secolului 20 cînd cercetătorii germani au început să caute alternative la sintezele de nylon ale lui Carothers. Astfel în 1937 profesorul Otto Bayer și colaboratorii au descoperit reacția de poliadiție a izocianaților bifuncționali în laboratoarele I. G. Farben din Leverkusen [ 21 ]. Progresul în domeniu a fost întîrziat de cel de-al doilea război mondial. Între 1934 și 1949 au fost sintetizați mai mult de 270 de izocianați [ 1 ], dintre care însă numai toluilendiizocianatul (TDI), 4,4'-difenilmetan-diizocianatul (MDI), hexametilendiizocianatul (HDI) și trifenilmetan-triizocianatul și-au găsit utilizări semnificative la început. După 1945 informațiile tehnice germane au devenit disponibile și a început o dezvoltare intensă a domeniului în Anglia (ICI) și SUA (Carwin). Astfel s-au sintetizat izocianații polimeri (PMDI) din amine oligomere obținute prin reacția anilinei cu formaldehida. Aceștia au fost dezvoltați pentru prima oară în anii 50 de către Carwin Chemical Company (astăzi Dow Chemical) în SUA pe baza unei licențe de la Goodyear.

Izocianații sunt substanțe lichide sau solide de mare reactivitate în raport cu legătura dublă  $C=N$  din grupa NCO. În acest context au fost mult exploatate reacțiile lor cu alcooli, acizi carboxilici și amine pentru dezvoltarea unei mari varietăți de produse comerciale. Reacțiile de cicloadiție care implică ambele duble legături ale grupei NCO au fost mult studiate și utilizate pentru dezvoltarea a numeroase produse [ 1,8,10,11, ].

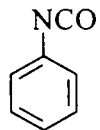
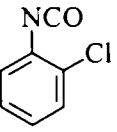
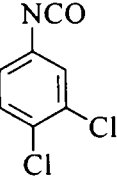
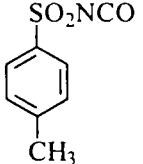
Din punct de vedere analitic, izocianații sunt relativ ușor de identificat chimic prin derivatizare (formare de compuși ureici) sau prin spectroscopie IR utilizînd banda foarte intensă de absorbție, caracteristică, situată între 2300 și 2200  $cm^{-1}$  (pentru majoritatea cazurilor între 2280-2240).

Din punct de vedere industrial, izocianații au devenit materii prime de mare tonaj pentru producția unor noi polimeri de adiție, cum ar fi poliuretanii, poliureeele și poliizocianurații. Prin varierea reactanților (izocianați, polioli, poliamine și alții) s-a realizat o multitudine de produse, de la spume flexibile și rigide la piese exterioare pentru automobile, pelicule de înaltă calitate și elastomeri rezistenți la abraziune cu caracteristici încă neegalate de alte materiale polimere.

## 2.2. Proprietăți fizice.

Izocianații organici sunt lichide incolore sau solide cu puncte de topire scăzute ; ei se purifică în mod normal prin distilare. Încălzirea peste 100-120°C trebuie evitată fiind posibile degradări termice (formarea de bioxid de carbon și carbonizarea reziduului). Derivații mai volatili au un efect lacrimogen puternic și toxicitate mare la inhalare. Produsele polimere pe bază de difenilmetandiizocianat (MDI) sunt lichide de culoare închisă ; vîscozitatea depinde de conținutul de diizocianat. Unele proprietăți fizice ale celor mai importanți mono- și diizocianați comerciali sunt prezentate în tabelele 2.1 și 2.2.

Tabelul 2.1. Monoizocianați de importanță industrială [ 16 ].

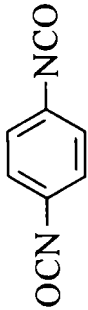
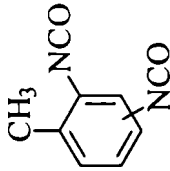
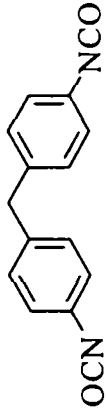
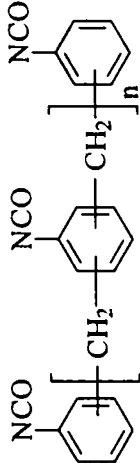
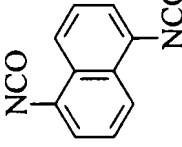

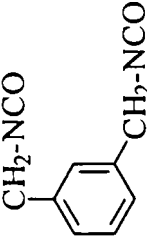
Compusul	Structura	Număr CAS	P. f. (101,3 kPa)	Producător
Metil-izocianat	CH <sub>3</sub> NCO	[624-83-9]	38°C	Union Carbide, Bayer, Mitsubishi
<i>n</i> -Butil-izocianat	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NCO	[111-36-4]	115°C	Dow, BASF, Bayer, Rhône-Poulenc
Fenilizocianat		[103-71-9]	165°C	Bayer
3-Clorofenil-izocianat		[2909-38-8]	201°C	Bayer
3,4-Diclorofenil-izocianat		[102-36-3]	238°C	Bayer
<i>p</i> -Toluensulfonil-izocianat		[4086-64-1]	142°C (1,73 kPa)	Upjohn

## 2.3. Metode sintetice.

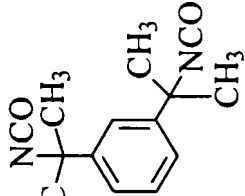
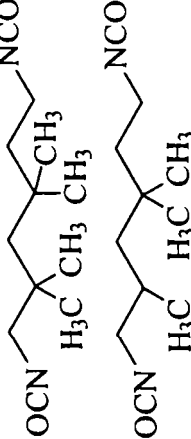
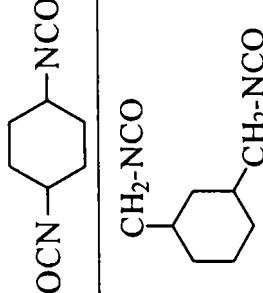
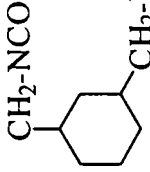
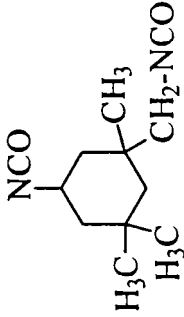
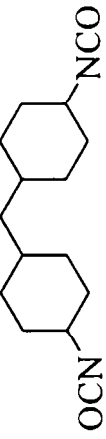
În cele ce urmează se prezintă succint metodele de obținere a izocianaților, insistînd mai mult asupra dezvoltărilor și perspectivelor mai noi în domeniu.

Deși sunt cunoscute numeroase metode de sinteză a izocianaților, pentru fabricația industrială deocamdată este de importanță numai fosgenarea aminelor. Dintre celelalte metode, transpozițiile Curtius, Hofmann și Lossen sunt utilizate pentru prepararea de izocianați în laborator, mai ales în cazurile cînd aminele corespunzătoare nu sunt ușor accesibile. Termoliza izocianaților "mascați" este de asemenea descrisă în literatură, ca și reacțiile de "interschimb", utilizate pentru sinteza izocianaților cu puncte de fierbere scăzute. Reacția unei halogenuri sau unui sulfat cu cianații, sinteza clasică a izocianaților, este aplicată pentru sinteza izocianaților organometalici. Accesibilitatea acidului izocianic fie din piroliza acidului cianuric, fie a uretanilor, a ajutat la obținerea de izocianați din olefine activate. De asemenea, compușii nitro sau aminici au putut fi convertiți la izocianați prin reacție cu monoxid de carbon în prezența unui catalizator adecvat.

Tabelul 2.2. Diizocianați de importanță industrială.

Compusul	Structura	Număr CAS	P. t., °C	P. f., °C (kPa)	Producător
<i>p</i> -Fenilen-diizocianat, PPDI		[104-49-4]	94-96	110-112 (1,6)	Akzo
Toluen-diizocianat, TDI, amestec de izomer 2,4-[584-84-9] și izomer 2,6 [91-08-7], 80/20%		[1321-38-6]	13,6	121 (1,33)	BASF, Dow, Olin, ICI Bayer, Montedison, Rhône-Poulenc, Takeda, Mitsui
Metilendifenil-diizocianat, MDI		[101-68-8]	39,5	208 (1,33)	BASF, Dow, Bayer, ICI, Montedison, Mitsui
MDI polimer, PMDI		[9016-87-9]			BASF, Dow, Bayer, ICI, Montedison, Mitsui
Naftalin-1,5-diizocianat, NDI		[3173-72-6]	130-132	183 (1,33)	Bayer, Mitsui
Bifenil-diizocianat		[91-97-4]	71-72		Upjohn
<i>m</i> -Xililen-diizocianat, XDI		[3634-83-1]		159-162 (1,6)	Takeda

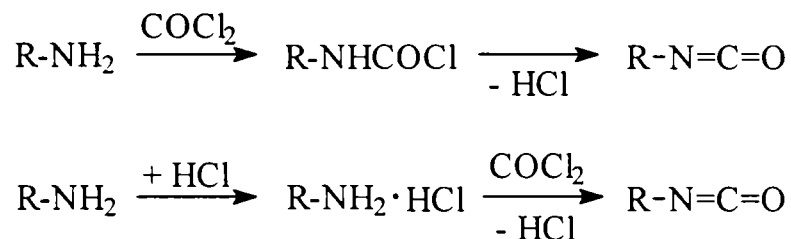
Tabelul 2.2 (continuare).

Tetrametil- <i>m</i> -xililen- diizocianat, <i>m</i> -TMXDI		[58067-42-8]	-10	150 (0,4)	American Cyanamid
Hexametilendiizocianat, HDI	$\text{NCO}(\text{CH}_2)_6\text{NCO}$	[822-06-0]		127 (1,33)	Bayer, Rhône-Poulenc, Mitsui
TMBDI : amestec de 1,6-diizocianato-2,2,4,4- tetrametilhexan și 1,6- diizocianato-2,4,4- trimetilhexan		[83748-30-5] [15646-96-5]		149 (1,3)	Veba
Ciclohexan-diizocianat, CHDI, izomer trans		[2556-36-7]		122-124 (1,6)	Akzo
1,3-Bis(izocianatometil) ciclohexan, H <sub>6</sub> XDI, amestec de stereoizomeri		[38661-72-2]		98 (0,05)	Takeda
Izoforondiizocianat, IPDI		[4098-71-9]		158 (1,33)	Veba
1,1-Metilenbis(4- izocianato)-ciclohexan, H <sub>12</sub> MDI		[5124-30-1]		179 (0,12)	Bayer

### 2.3.1. Fosgenarea aminelor, sulfonamidelor, ureelor și carbamaților.

#### 2.3.1.1. Obținerea din amine.

Prima sinteză a unui izocianat prin fosgenarea unei amine sau unei sări de amină a fost prezentată de Hentschel în 1884 [ 20 ]. În această metodă amina este dizolvată într-un solvent inert și adăugată la fosgen în exces dizolvat în același solvent, la o temperatură sub 20°C (metoda de bază de fosgenare). Suspensia care rezultă conține cloruri de carbamoil și clorhidrați ai aminelor. La încălzire la o temperatură de 50 - 70°C clorura de carbamoil se descompune la diizocianat. Încălzirea în continuare peste 100°C în prezența unui exces de fosgen duce la convertirea lentă a clorhidratului în izocianat. Etapa inițială a reacției, constând în formarea clorurii de carbamoil *N*-substituite, este foarte exotermă și este urmată apoi de eliminarea acidului clorhidric care are loc la temperaturi ridicate :



Pentru a evita formarea produșilor secundari - compuși ureici și izocianurați - se utilizează exces de fosgen. În cele mai multe preparări discontinue la scară mică se adaugă treptat soluția diluată de amină la o soluție răcită de fosgen, urmată de degazarea excesului de fosgen. Dehidrohalogenarea clorurii de carbamoil rezultate se realizează de obicei la 80-100°C și izocianatul sintetizat se izolează prin distilare la presiune redusă. Clorurile de carbamoil ale unor izocianați alifatici sunt stabile (sau se reformează prin combinare între izocianat și acidul clorhidric) și distilă fără descompunere. Pentru că în multe cazuri prin distilarea unor izocianați de alchil bruți nu se obține în mod necesar un produs purificat se preferă adesea alte căi de sinteză.

Într-o procedură alternativă amina este tratată întâi cu acid clorhidric sau dioxid de carbon pentru a se obține clorhidratul, respectiv carbamatul, după care se supune fosgenării la temperaturi peste 100°C. Acest procedeu are avantajul de a produce în general un compus mai pur prin reducerea riscului reacției secundare a aminei libere cu clorura de carbamoil. Dezavantajul acestei metode este că fosgenul gazos reacționează foarte încet cu sărurile solide ale aminelor. O conversie mai rapidă se obține cu clorhidrații mai puțin bazici ai aminelor aromatice, dar clorhidrații alifatici necesită timpi de reacție excesiv de lungi. În cazul diaminelor se formează ca produse secundare  $\omega$ -cloroalchilenizocianații, în special când se utilizează solvenți cu puncte de fierbere ridicate. Formarea acestora decurge după Siefken [ 1 ] prin intermediul clorurii de imidoil :



Întrucât cloroizocianații sunt potențiali terminatori de lanț, ei trebuie îndepărtați cu grijă din produs, de obicei prin fracționare. Deci avantajul realizat prin creșterea vitezei de fosgenare la temperaturi mai ridicate este contrabalansat în mare măsură de formarea unor impurități greu separabile.

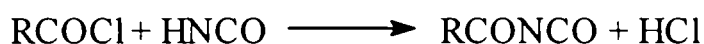
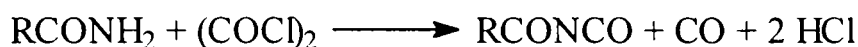
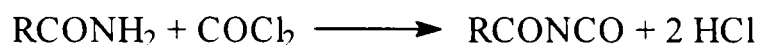
Reacția dintre precursorii de izocianați cu grupe reactive și fosgen duce de asemenea la izocianați. Astfel, acidul *o*-aminobenzoic reacționează cu fosgenul și formează clorura de 2-izocianatobenzoil. Ca un aspect interesant din punct de vedere teoretic se poate menționa sinteza unor izocianatofenoli din aminofenoli, în condiții controlate, fără formarea cloroformiaților corespunzători [ 23,24 ].

#### 2.3.1.2. Fosgenarea sulfonamidelor.

Fosgenarea amidelor și sulfonamidelor este o metodă de obținere a izocianaților de acil sau sulfonil [ 25 ]. Sulfonil-izocianații, compuși extrem de reactivi, sunt utilizați pentru fabricarea unor medicamente pentru diabet precum și ca agenți de uscare [ 10,26 ].



Totuși, deoarece amidele reacționează cu fosgenul la oxigen formînd cloruri de imidoil, această variantă de sinteză a izocianaților trebuie abordată cu precauție. Izocianații de acil se prepară cel mai bine prin reacția amidelor primare cu clorură de oxalil, sau prin reacția clorurilor acizilor carboxilici cu acid izocianic în prezență de piridină.

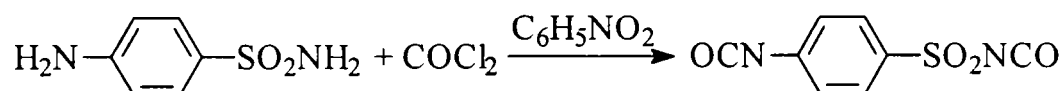


Spre deosebire de aceasta, sulfonamidele pot fi fosgenate la sulfonilizocianați, deși reacția este lentă și necesită temperaturi ridicate. S-a demonstrat totuși că dacă se utilizează drept catalizator un izocianat de alchil sau aril, sulfonamidele pot fi fosgenate ușor la temperaturi relativ joase :



Izocianații de sulfonil difuncționali pot fi preparați similar.

Sulfanilamida poate fi fosgenată la *p*-izocianatobenzensulfonil izocianat fără catalizator, dacă se utilizează nitrobenzen ca solvent. Acest diizocianat este util pentru sinteza poliuretanilor de culoare stabilă deoarece mecanismul obișnuit de oxidare pentru uretanii



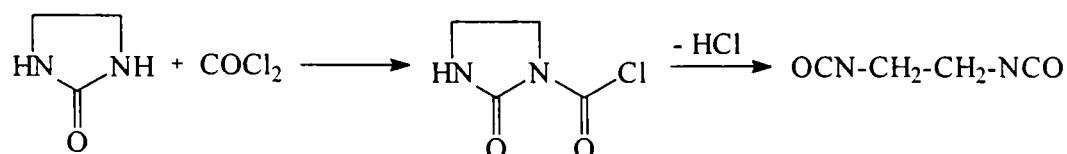
aromatici nu poate avea loc. Sulfonilarilpoliuretanii sunt solubili în baze diluate fiindcă hidrogenul acid din configurația  $-\text{SO}_2\text{NHCO}-$  permite formarea de săruri cu amoniacul, aminele și hidroxizii alcalini.

### 2.3.1.3. Fosgenarea ureelor și carbamaților

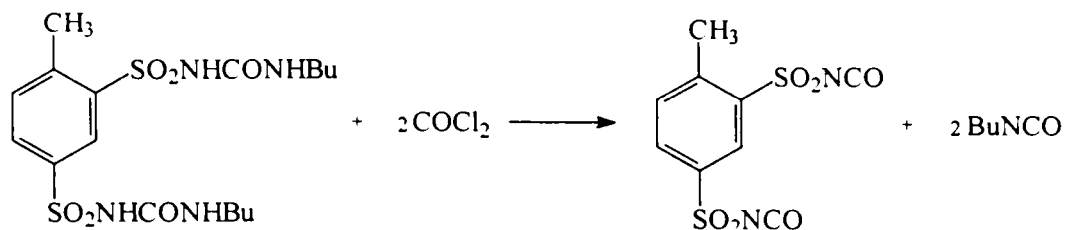
Fiind binecunoscut că ureele și carbamații disociază la temperaturi ridicate, aceste reacții pot fi considerate numai ale speciilor disociate. Totuși, în prezența unei cantități catalitice de *N,N*-dimetilformamidă s-a realizat fosgenarea carbamaților la temperaturi mai joase, ceea ce indică intervenția unui tip diferit de mecanism [ 27 ]. Clorura de cloroformamidiniu formată din DMF și fosgen reacționează cu forma enolică a carbamatului cînd rezultă cloroformimidatul, pentru care termoliza la izocianați și cloruri de alchil sau aril este cunoscută [ 28 ]. DMF mai catalizează fosgenarea anhidridei isatoice la clorura de 2-izocianato-benzoil și acizilor arilaminosulfonici la cloruri de izocianatobenzensulfonil.

Prin fosgenarea ureelor *N,N'*-disubstituite se pot de asemenea sintetiza diizocianați, metodă care este importantă pentru obținerea etilen- și trimetilen-diizocianaților, întrucît aceștia nu sunt accesibili prin fosgenarea directă a alchilendiaminelor corespunzătoare.

Dialchilureele pot reacționa cu fosgenul la azot sau la oxigen. S-a stabilit că atacul la azot are loc preferențial dacă substituenții sunt grupe alchil primare. De exemplu etilenureea reacționează cu fosgenul formînd clorura de *N*-carbonil, care se dehidroclorurează ușor în prezența unui acceptor de acid clorhidric formînd etilendiizocianatul cu randament bun :

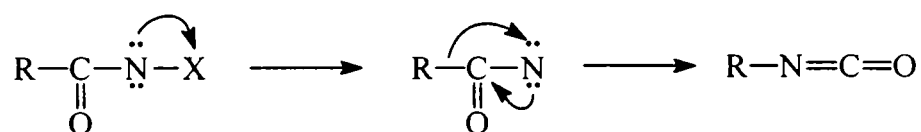
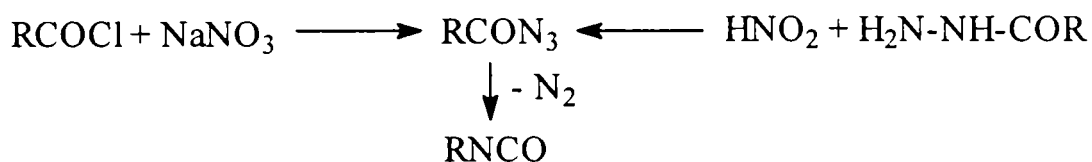


Anumiți izocianatobenzensulfonil-izocianați pot fi preparați prin reacția de fosgenare a bisalchilureelor corespunzătoare. Similar un omolog de acest tip al TDI se poate obține prin fosgenarea unei astfel de bisalchiluree :

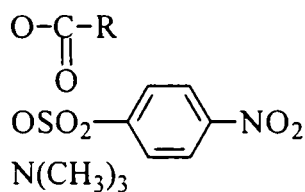


### 2.3.2. Prepararea izocianatilor prin intermediari nitrenici.

O metodă convenabilă la scară mică pentru transformarea derivaților acizilor carboxilici în izocianati este utilizarea unui grup de transpoziții care au drept intermediar comun acil- și aroilnitrene. Nitrenele intermediare, RCON, pot fi generate fie prin termoliză, fie prin fotoliză. Reacția este condusă adesea în alcool, astfel că în loc de izocianatul reactiv se izolează carbamatul stabil. Schema generală de reacție [ 8,11,29,30 ] este prezentată mai jos (Schema 2.1).

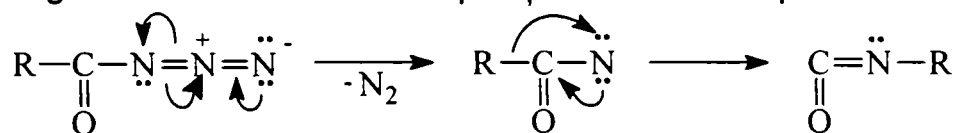


X = N<sub>2</sub>                      transpoziție Curtius  
 Cl, Br                        transpoziție Hofmann  
 OH                            transpoziție Lossen



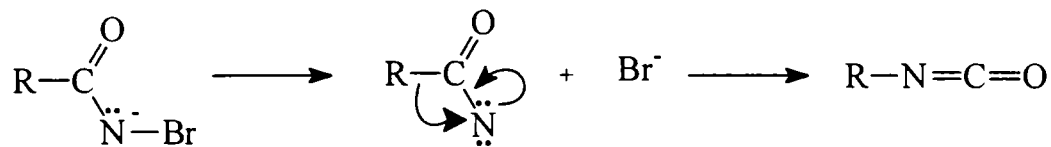
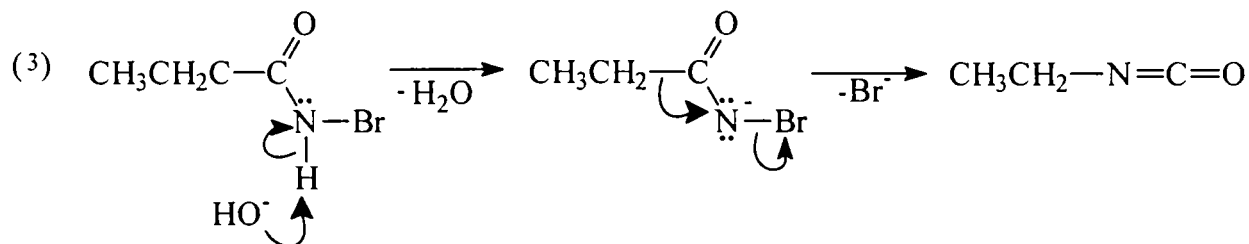
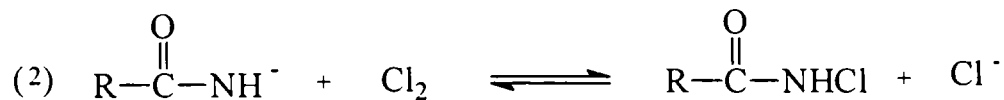
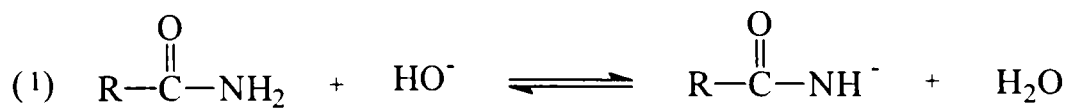
Schema 2.1.

Cel mai mult utilizată este transpoziția Curtius. Aceasta necesită sinteza azidei unui acid carboxilic, care este generată fie prin reacția unei cloruri acide cu azidă de sodiu, fie prin reacția hidrazidei unui acid carboxilic cu acid azotos. Azidele se generează de obicei *in situ* într-un solvent organic inert ca benzenul. La încălzire ușoară a amestecului de reacție se degajă azot, concomitent cu transpoziția care produce izocianat. Această reacție are o importanță considerabilă în laborator, dar este foarte puțin atractivă din punct de vedere comercial, datorită costurilor ridicate ale materiilor prime și pericolului inerent la manipularea unor cantități maride diazide termosensibile. Metoda este utilă pentru transformarea în izocianati a unor compuși care conțin și alți substituenți datorită cărora nu se pretează la fosgenare. Mecanismul transpoziției Curtius este prezentat mai jos :

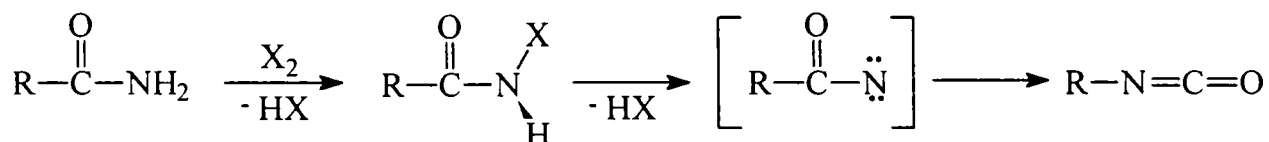


La început și transpoziția Hofmann a avut o utilizare limitată, întrucât izocianatul se genera în soluție apoasă. Această problemă a fost totuși rezolvată folosind hipoclorit de *t*-butil în loc de hipobromit de sodiu. De asemenea s-a utilizat tetraacetat de plumb pentru generarea intermediarului nitrenic [ 31 ]. Și fluorura de potasiu a fost utilizată pentru transformarea *N*-clorobenzamidei în fenilizocianat.

Mecanismul prin care se desfășoară transpoziția Hofmann este următorul :

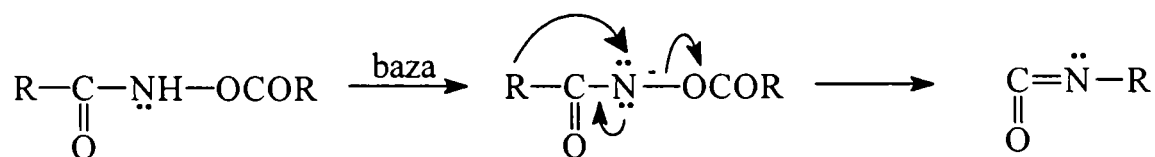
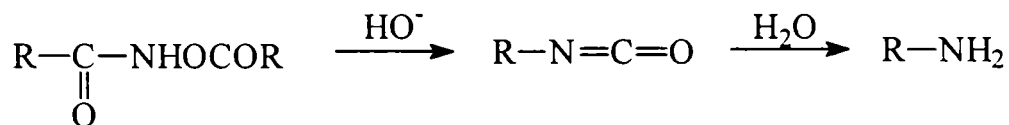


De exemplu prin tratarea benzamidei cu halogeni se obțin *N*-haloamide, care în prezența unei baze formează un intermediar nitrenic care suferă rapid o transpoziție prin care rezultă un izocianat. În prezența apei se pot forma ulterior amine sau uree.



Urmare unor cercetări prelungite s-a realizat [ 32,33 ] un procedeu pentru sinteza industrială la scară de mii de tone a *p*-fenilen-diizocianatului și 1,4-trans-ciclohexandiizocianatului (compuși importanți datorită simetriei remarcabile pentru realizarea de materiale cu proprietăți optice deosebite) [ 34,35 ] care utilizează ca precursor tereftalamida și implică *N*-halo-intermediari presupunând de asemenea intermediari nitrenici. Procedeu pornește de la esterii tereftalici care se supun amonolizei când se formează amidele. Acestea se clorurează și cloroamidele se supun transpoziției Hofmann care conduce la ureele corespunzătoare care se termolizează la izocianați [ 36 ]. Transpoziția Lossen a acizilor hidroxamici la izocianați este încă puțin utilizată. Totuși există brevete referitoare la prepararea diizocianaților din acizi dihidroxamici [ 37,38 ]. De exemplu sarea disodică a acidului dihidroxamic derivat de la acidul sebacic a fost convertită la octametilendiizocianat cu randament de 50 - 60 %.

Transpoziția Lossen se desfășoară conform mecanismului următor :

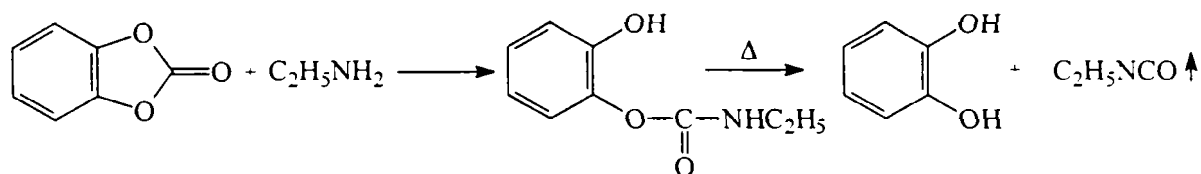


### 2.3.3. Sinteza izocianaților prin termoliză.

Izocianații "mascați" sunt acei compuși care regenerează izocianatul la încălzire. Totuși, întrucât astfel de compuși se obțin prin reacția izocianatului cu agentul de mascare corespunzător, utilitatea sintetică a acestor reacții este limitată.

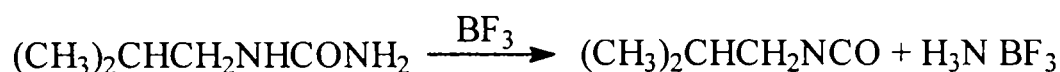


Carbamații, produsele de adăție 1:1 ale izocianatilor și alcoolilor, regenerează materiile prime la temperaturi peste 150°C. Carbamații formați din alcoolii mai acizi sau fenoli disociază la temperaturi mai joase. Această metodă a fost folosită pentru sinteza monoizocianatilor din carbonați și alchilamine primare. Astfel prin reacția unui carbonat ciclic cu etilamină se formează carbamatul de etil care, prin încălzire atentă la 250°C, formează izocianat de etil [ 39 ] :

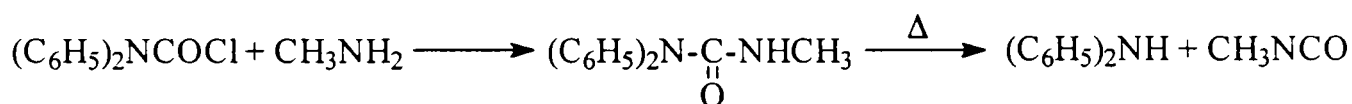


Anumiți izocianați se pot obține drept componentă cu punct de fierbere scăzut prin procese de transesterificare. Astfel, la încălzirea TDI cu *N*-alchil carbamați se formează cu randamente bune alchilizocianații cu puncte de fierbere scăzute. Disocierea tiocarbamaților decurge în mod asemănător și astfel au fost preparați foarte mulți monoizocianați. În mod similar, alchilalofanații și alchiltioalofanații (aducți 2:1 ai izocianatilor cu alcoolii, mercaptani, fenoli și tiofenoli) suferă o disociere rapidă în 2 moli de izocianat și substratul corespunzător.

O altă metodă pentru prepararea izocianatilor este prin piroliza unor uree monosubstituite. De exemplu Sowa a sintetizat izocianatul de izobutil din izobutil-uree prin încălzire în prezență de trifluorură de bor [ 40 ] :

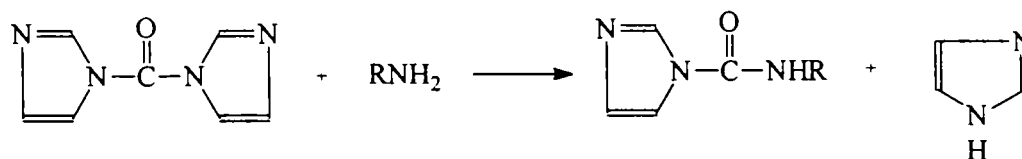


Sinteza izocianatilor din uree monosubstituite a găsit puține aplicații în industrie. Ureele disubstituite, care disociază mai ușor, au posibilități de aplicare mai mari. Astfel metilizocianatul a fost obținut prin reacția clorurii de difenilcarbamoil cu metilamină și termoliza ureei formate [ 1 ] :



Încălzirea ureelor *N,N'*-disubstituite la 200-250°C cu difenilcarbonat este un alt procedeu pentru sinteza monoizocianatilor alifatici cu puncte de fierbere scăzute [ 41 ].

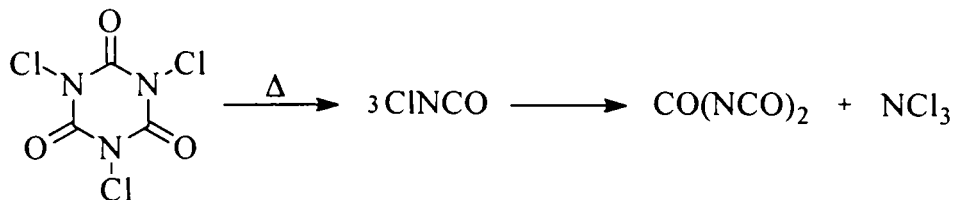
Reacția 1,1'-carbonildiimidazolului cu amine primare produce uree imidazolil-substituite, care disociază foarte ușor la izocianatul corespunzător și imidazol.



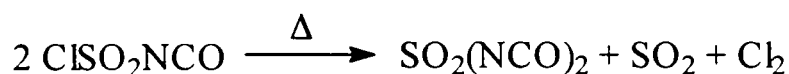
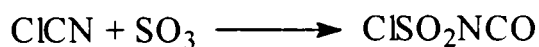
Ureea de mai sus (R = fenil) este disociată în proporție de 16,1 % în cloroform la 20°C. Această reacție stă la baza unei metode de prepararea a izocianatilor în condiții blânde. De exemplu, prin distilarea amestecului format din un mol de amină primară și un mol de 1,1'-carbonildiimidazol rezultă izocianat și imidazol.

Alte proceduri pirolitice implică descompunerea dimerilor și trimerilor izocianatilor dar și această metodă este de utilitate foarte redusă întrucât compușii respectivi se prepară cel mai bine din izocianați. Totuși, în anumite cazuri se utilizează această metodă atunci când este vorba de izocianați care nu se pot obține ușor pe alte căi. De exemplu, acidul *N,N',N''*-trichlorocianuric formează prin piroliză cloroizocianat și carbonildiizocianat, în funcție de condițiile de reacție [ 42 ].

Carbonil-diizocianatul este nestabil și polimerizează printr-o secvență de reacție de tipul cicloadiție 1,4.

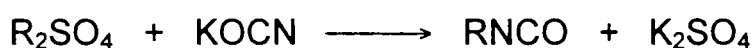


În schimb sulfonildiizocianatul este considerabil mai stabil. Acesta se obține prin încălzire, alături de dioxid de sulf și clor, din clorosulfonilizocianatul format prin reacția dintre clorcian și trioxid de sulf.



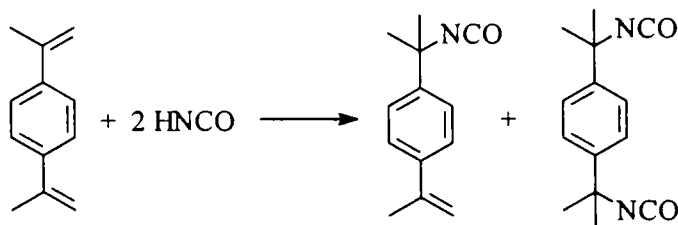
#### 2.3.4. Reacții ale halogenurilor sau sulfatilor organici cu cianați.

Reacția halogenurilor sau sulfatilor organici cu săruri ale acidului izocianic este de importanță istorică : pe această cale a sintetizat Würtz [ 43 ] primul izocianat organic, etilizocianatul, cu randament de 95 %, din dietilsulfat și cianat de potasiu. Randamente tot atât de bune s-au obținut și pentru reacția bromurii de etil cu cianat de potasiu în dimetilsulfonă [ 44 ]. Reacția fosfaților de alchil cu cianat de potasiu produce de asemenea izocianați.



#### 2.3.5. Reacții de adiție și interschimb.

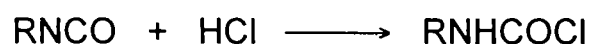
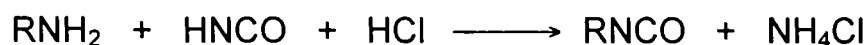
Adiția acidului izocianic și iod-izocianatului la olefine poate produce izocianați cu randamente mici sau bune, în funcție de reactivitatea olefinei. Deoarece acidul izocianic se poate obține prin piroliza acidului cianuric sau uretanilor, această reacție devine din ce în ce mai importantă pe măsura îmbunătățirii randamentelor realizate [ 45,46 ]. La încălzirea în toluen a unui amestec de acid izocianic și *p*-izopropilbenzen în prezența hidrochinonei și a tosilatului de amoniu s-a format un amestec de produse din care s-au putut separa atât monoizocianat cât și diizocianat :



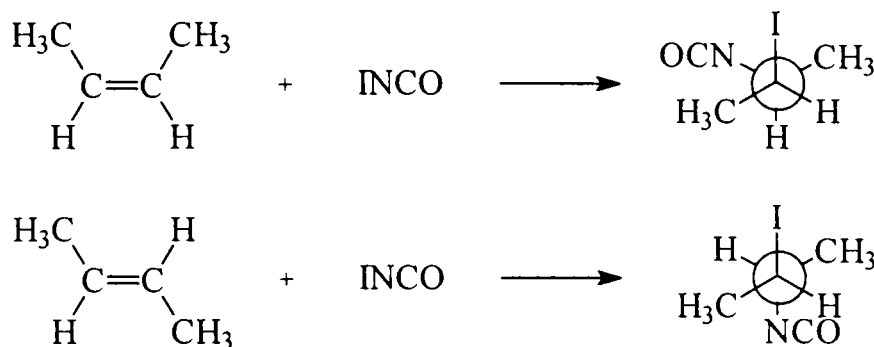
Printre substraturile olefinice folosite se numără eterii vinilici, izobutena, izoprenul, stirenul,  $\alpha$ -metilstirenul, *m*- și *p*-diizopropilbenzenul. Acidul izocianic se mai poate adiționa la anumite aldehide sau cetone cu formare de  $\alpha$ -hidroxi-izocianați sau la imine cu formare de  $\alpha$ -amino-izocianați [ 47,48].

Se mai pot obține izocianați cu randamente mici prin reacția hidrocarburilor aromatice halogenate cu acid izocianic în fază de vapori (450-550°C) în prezența clorurii cuprice pe piatră ponce.

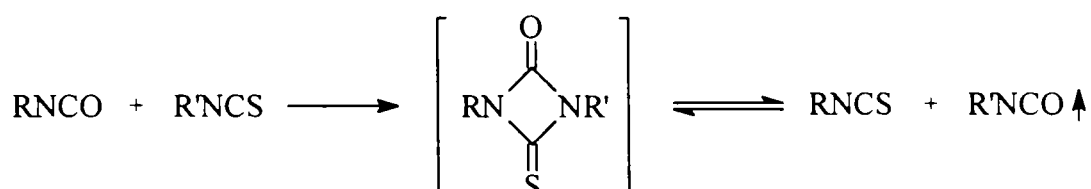
Saunders și Bennet au obținut amestecuri de cloruri de carbamoil și izocianați prin reacția acidului izocianic și acidului clorhidric cu amine primare în fază gazoasă [ 49 ].



Iod-izocianatul, ușor de generat din cianat de argint și iod, se adăunează la o mare varietate de olefine cu formare de  $\alpha$ -iodoizocianați. Progresul reacției se urmărește prin dispariția culorii iodului. Durata depinde de olefina utilizată, dar este în general de câteva ore. Adăuna are loc stereospecific : funcțiunile izocianat și iod sunt introduse în poziție *trans* una față de cealaltă. De exemplu, din *cis*- și *trans*-2-butenă se obțin respectiv *treo*- și *eritro*-3-iodo-2-butil-izocianat :



Reacțiile de "interschimb" ale heterocumulenelor formează o altă metodă utilă pentru sinteza izocianaților. Încă în 1959 Casey [ 50 ] a obținut fenilizocianat prin încălzirea fenilizotiocianatului cu  $\alpha$ -naftilizocianat. Aparent această reacție decurge prin echilibrul prezentat mai jos :



Eliminarea continuă a compusului cu punctul de fierbere cel mai scăzut deplasează echilibrul în direcția dorită. Și TDI poate fi utilizat drept sursă de izocianat cu punct de fierbere ridicat. Încălzirea TDI cu izotiocianat duce la formarea de alilizocianat. Reacția de interschimb a carbodiimidelor și izocianaților a fost utilizată pentru sintetizarea izocianaților cu puncte de fierbere scăzute ; și sulfodiimidele reacționează la fel la încălzire cu izocianați. Similar, se mai pot obține izocianați prin reacția dintre tosil-izocianat și carbodiimide [ 51 ].

### 2.3.6. Prepararea izocianaților prin metode fără fosgen.

Termenul de metode fără fosgen este întrebuințat în mai multe accepțiuni. În primul rând este vorba de utilizarea înlocuitorilor de fosgen, dintre care unii au fost amintiți mai sus. În al doilea rând el este folosit pentru metode care nu utilizează nici fosgen și nici înlocuitori ai acestuia, iar în unele cazuri nici amine. Totuși se poate considera că și în a doua accepțiune termenul se referă la procedee care înlocuiesc fosgenarea în cadrul unei scheme logice mai mult sau mai puțin asemănătoare, pentru că altfel toate metodele care pot fi cuprinse în subcapitolele 2.3.2-2.3.5 ar corespunde acestei denumiri. Totuși se va reveni cu câteva aplicații industriale recente și asupra unora din variantele amintite. Astfel de metode, deși cuprind mai multe etape, devin tot mai atractive pentru industria chimică, pe măsură ce crește continuu severitatea restricțiilor de natură toxicologică sau ecologică privind utilizarea clorului sau fosgenului.

#### 2.3.6.1. Utilizarea înlocuitorilor de fosgen.

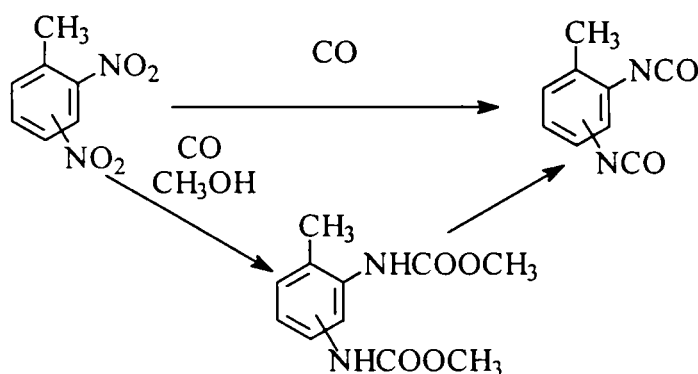
Pentru prepararea în laborator a izocianaților și-au găsit numeroase aplicații oligomerii ai fosgenului, cum ar fi difosgenul,  $(\text{COCl}_2)_2$  și trifosgenul,  $(\text{COCl}_2)_3$  (capitolele 3 și 4). De asemenea se pot utiliza clorura de oxalil, cloruri de carbamoil, uree *N,N*-disubstituite, dimetil- și difenilcarbonați și izocianați de arilsulfonil pentru transformarea aminelor în derivați ureici care în continuare se pirolizează la izocianați. Principalele aplicații ale

acestor din urmă metode constau îndeosebi în prepararea izocianaților alifatici cu puncte de fierbere scăzute [ 4,11 ].

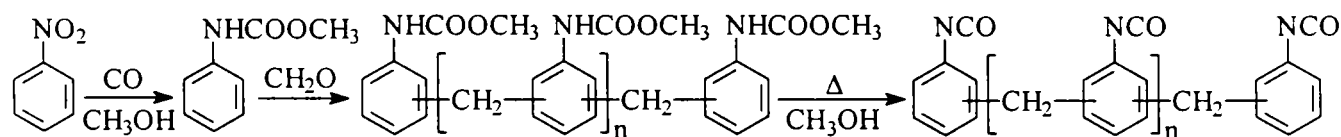
### 2.3.6.2. Alte metode.

Se menționează în primul rând conversia aminelor sau precursorilor nitro corespunzători la izocianați prin utilizarea unor agenți de carbonilare. Un exemplu important este carbonilarea reductivă a 2,4-dinitrotoluenului în prezența unor catalizatori de paladiu pentru obținerea 2,4-toluilendiizocianatului (TDI) [ 52,56 ]. Una dintre variantele acestui procedeu este "captarea" izocianatului format cu metanol urmată apoi de termoliza biscarbamatului [ 55 ].

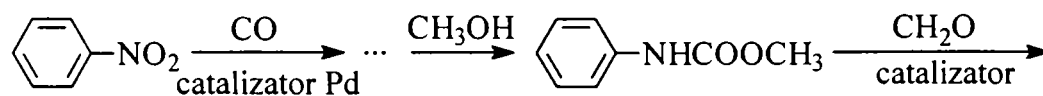
Conversia directă a dinitrotoluenului la TDI dă rezultate bune, dar această variantă pare a fi abandonată din cauza condițiilor severe de reacție și dificultății de recuperare a catalizatorilor scumpi pe bază de metale nobile. Un procedeu în două etape, utilizând catalizatori mai ieftini dar mai toxici, pe bază de seleniu, a fost dezvoltat de Arco și Mitsui-Toatsu [ 52,55 ]. Descompunerea biscarbamaților intermediari, în prezență de catalizatori și cu utilizarea de solvenți cu puncte de fierbere ridicate s-a dovedit o etapă dificilă a procesului [ 55 ]. Au fost de asemenea dezvoltați cocatalizatori eficienți pentru reacțiile într-o singură etapă [ 57 ]. Aceste căi pentru obținerea TDI sunt prezentate mai jos :



O metodă similară pentru PMDI-MDI pornind de la nitrobenzen a fost dezvoltată de Arco și Asahi. Acest procedeu conține o dificultate suplimentară prin aceea că metilfenilcarbamatul care este foarte puțin reactiv trebuie să fie condensat în continuare cu formaldehida [ 58-60 ] :

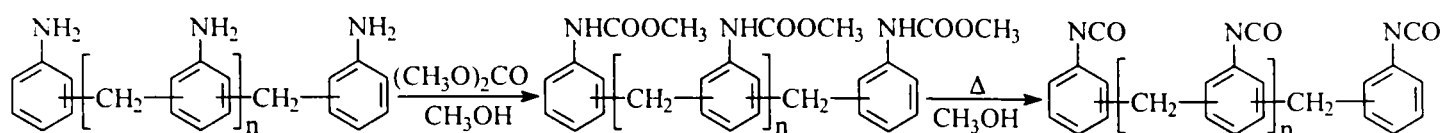


Într-un mod similar, nitrobenzenul, oxidul de carbon și metanolul reacționează succesiv în prezența unor catalizatori de metale nobile pentru a produce metil-N-fenilcarbamatul. Fenilcarbamatul este condensat apoi cu formaldehida obținându-se metilenbis(carbamatul) care este în continuare pirolizat cu formare de difenilmetandiizocianat (MDI) [ 52 ] :



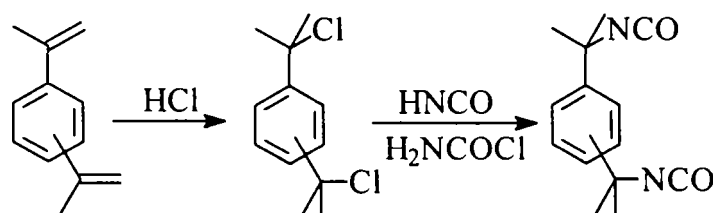
Atît dimetilcarbonatul cît și difenilcarbonatul s-au utilizat în locul oxidului de carbon ca reactanți pentru conversia aminelor la izocianați [ 61,62 ] prin această metodă. Alternativ s-au utilizat anilina, tolulendiaminele (TDA) și metilen-dianilinele (MDA) ca materii prime pentru carbonilare obținându-se o varietate de izocianați din clasele respective. Reacția se poate realiza și cu metanol, monoxid de carbon și oxigen [ 60 ]. Aceste procese implică de asemenea termoliza metilcarbamaților ca etapă finală. Reacția cu carbamatul neconvertit

nu poate fi evitată deoarece izocianatul reactiv se formează la temperatură ridicată. Pot rezulta drept produse secundare și carbodiimide.



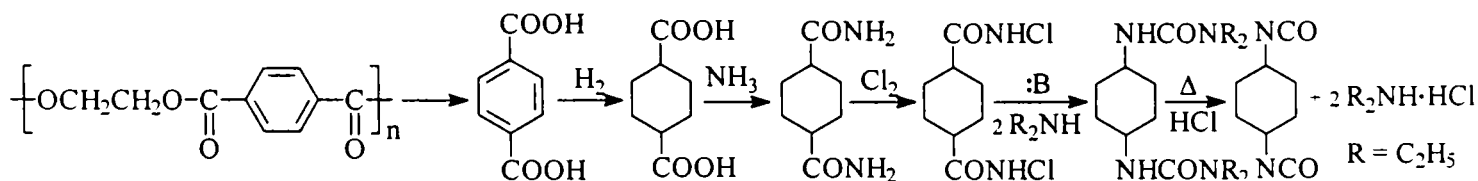
Un procedeu mai simplu fără fosgen pentru fabricarea izocianatilor constă în reacția aminelor cu dioxid de carbon în prezența unui solvent organic aprotic și a unei baze cu azot. Carbamatul de amoniu corespunzător este tratat apoi cu un agent deshidratant. Această concepție a fost aplicată pentru sinteza izocianatilor aromatici și alifatici și se bazează pe ușurința cu care se formează săruri amină-dioxid de carbon utilizând halogenuri acide cum ar fi clorura de tionil și clorura de fosforil [ 63 ].

Încercările de producere a izocianatilor alifatici prin procedee fără fosgen par a fi într-un ușor avans. Astfel American Cyanamid produce tetrametilxilen-diizocianati prin reacția dintre 4- sau 3-diizopropilbenzen, acid clorhidric și acid izocianic [ 64 ] :

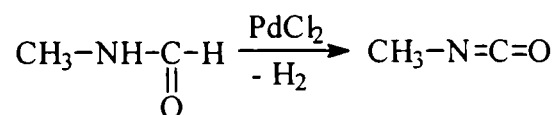


În etapa a doua a acestei reacții se formează clorura de carbamoil (H<sub>2</sub>NCOCl) ca produs secundar și reacționează cu diizopropilbenzenul pentru a forma diclorura intermediară și a regenera simultan acidul izocianic. Acidul izocianic necesar este produs *in situ* prin oxidarea cu aer a acidului cianhidric [ 65 ].

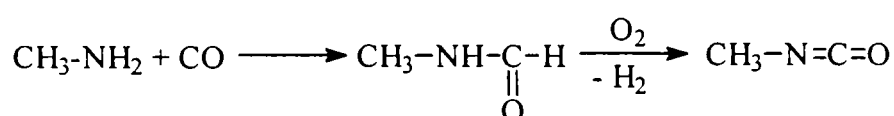
Un procedeu fără fosgen pentru obținerea *trans*-1,4-diizocianatociclohexanului (CHDI) a fost dezvoltat de Akzo [ 33 ]. Se hidrolizează deșeurile de fibre de poli(etilentereftalat) la acid tereftalic, care este convertit în mai multe etape la CHDI. În mod similar acidul tereftalic este convertit la *p*-fenilen-diizocianat.



Recent s-a introdus un proces comercial pentru fabricarea metilizocianatului (MIC) prin dehidrogenarea *N*-metilformamidei în prezența unor catalizatori de paladiu, platină sau ruteniu, la temperaturi de 50-300°C [ 66 ]. Se pot utiliza opțional solvenți aprotici ca benzenul, xilenii și toluenul. O variantă a acestei sinteze utilizează cantități stoechiometrice de clorură de paladiu PdCl<sub>2</sub> :



Firma du Pont a comunicat realizarea unui proces catalitic alternativ pentru producerea metil-izocianatului pornind de la metilamină [ 67 ] :





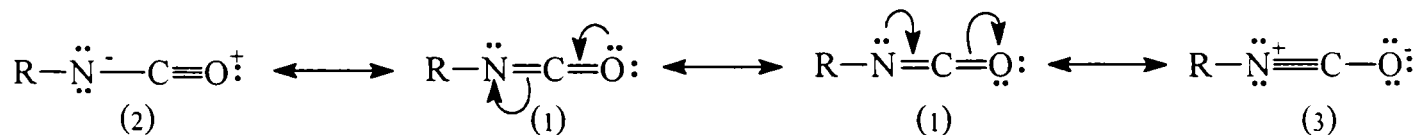
Prin reacția halogenurilor sau sulfatilor de alchil cu o sare de tip cianat, sinteza clasică a izocianatilor, se obțin izocianati organometalici [ 8,11 ].

Procesele prezentate mai sus constituie numai exemple selectate dintr-un mare număr de opțiuni procedurale. În cazul carbonilării, formarea unor produse secundare, în primul rând oligomeri ai izocianatilor, alofanați și carbodiimide este greu de controlat și reduce în bună măsură randamentul în izocianatul sintetizat. Un număr mare de procese utilizând metode de sinteză fără fosgen au fost extensiv evaluate în instalații pilot. Deocamdată nu există informații despre transpunerea la scară industrială a proceselor din prima accepțiune definită la începutul subcapitolului 2.3.6 (utilizarea înlocuitorilor de fosgen), dar acest lucru este destul de probabil dacă se are în vedere că producția de trifosgen este deja de ordinul a multe sute de tone pe an. În sensul celei de-a doua accepțiuni, există instalații operaționale la scară semiindustrială sau chiar industrială pentru anumite procedee, după cum s-a arătat anterior. Hüls și Bayer au anunțat planuri pentru fabricarea de izofofondiizocianat (IPDI) în instalații aflate în curs de construcție [ 68 ]. În această nouă chimie fără fosgen acidul izocianic, generat prin termoliza ureei, reacționează cu diaminele formând un derivat bis-ureic. Reacția consecutivă cu dietilamina produce derivați ureici trisubstituiți a căror descompunere termică într-un solvent inert în prezență de catalizatori produce diizocianat [ 69 ]. Amoniacul gazos este singurul produs secundar dintr-un astfel de proces. Aminele aromatice împiedicate steric pot fi convertite la izocianati cu randamente foarte bune prin utilizarea di-*t*-butil-dicarbonatului în prezență de dimetilaminopiridină [ 70 ]. Deși se desfășoară un volum impresionant de studii, astfel de rezultate nu s-au obținut încă pentru producția de cel mai mare tonaj reprezentată de TDI și MDI, respectiv PMDI. Acest din urmă aspect se datorește în primul rând problemelor de ordin economic în raport cu metodele existente de fosgenare. Alți factori care încă mai împiedică asupra transpunerii la scară industrială a rezultatelor promițătoare obținute la scară pilot pentru acești compuși de mare importanță includ vitezele globale de reacție și problemele legate de recuperarea și recircularea catalizatorilor.

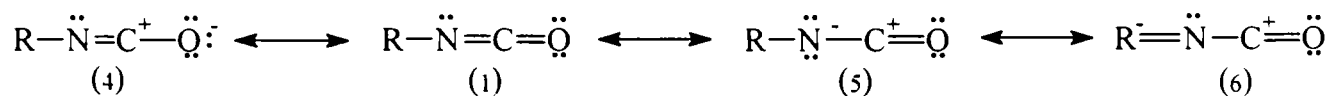
## 2.4. Proprietăți chimice.

### 2.4.1. Structura electronică și caracterizarea generală a reactivității.

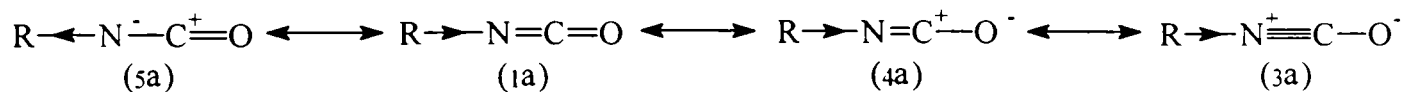
Izocianatii se caracterizează printr-un sistem de duble legături (-N=C=O) de tip heterocumulenă, ceea ce le conferă deosebita reactivitate specifică acestei clase de compuși. Reactivitatea grupei izocianat poate fi explicată prin structura sa electronică. Din primele studii comparative asupra spectrelor de vibrație ale azidei de metil și izocianatului de metil s-a constatat o similaritate a acestora, pe baza căreia s-a estimat liniaritatea grupei NCO ; datorită creșterii frecvenței de vibrație de la azidă la izocianat s-a admis explicația că legătura C-O ar trebui să fie mai puternică decât legătura C-N. Au fost propuse în consecință următoarele structuri de rezonanță [ 5 ] :



Întrucât structurile de mai sus nu explică suficient de satisfăcător toate observațiile experimentale, în alte lucrări [ 3,6 ] sistemul de duble legături conjugate din grupa izocianat s-a reprezentat prin structurile de rezonanță de mai jos, considerându-se că structurile de tip (4) au o contribuție majoră, iar structurile de tip (5) una minoră la distribuția reală a densității electronice. Dacă R este aril, se mai poate lua în considerare a structură de tip (6) [ 71 ] :



Din toate aceste structuri limită se poate trage concluzia că densitatea de electroni este maximă la oxigen și minimă la carbon, astfel încât oxigenul are cea mai mare sarcină negativă, carbonul cea mai mare sarcină pozitivă, iar azotul una intermediară, însă net negativă. În conformitate cu studiul lui Giles, conjugarea internă din grupa NCO conduce la o separare de sarcini care, în baza cercetărilor de dipolmoment, spectroscopie de microunde, difracție electronică, precum și a teoriei orbitalilor moleculari și proprietăților chimice, poate fi rezumată prin structurile de mai jos [ 72 ] :



De data aceasta se consideră că structura (3a) are o contribuție minimă sau chiar nulă, iar structura (5a) o contribuție mai mare decât (4a). S-a concluzionat în baza studiilor publicate că între grupa -NCO și alte grupe conjugarea este foarte mică. Energia de conjugare pentru fenilizocianat este aproape zero ; datele spectroscopice nu pledează pentru conjugări nici cu grupele vecine acil sau sulfonil. Unele studii de refracție molară sugerează o anumită deplasare de la grupa NCO la nuclee cu substituenți atrăgători de electroni - o posibilă justificare pentru structura (6) de mai sus.

Concluzia de natură chimică a acestor considerații este că efectul polar al grupei NCO se datorează în cea mai mare parte atracției inductive datorate atomului electronegativ de azot. Astfel pentru grupa -NCO s-au măsurat valori  $\sigma_p$  de 0,24-0,38 ; în concordanță cu un efect preponderent inductiv, valoarea  $\sigma_m$  (0,30-0,43) este cu puțin mai mare decât  $\sigma_p$ .

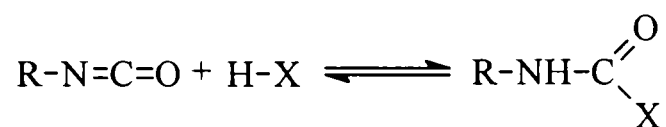
Așadar esențială pentru marea reactivitate a izocianaților este densitatea redusă de electroni la atomul de carbon central al grupei NCO.

Comportarea chimică a heterocumulenelor conținând o dublă legătură carbon-azot este dominată de două tipuri principale de reactivitate : adiția nucleofilă și cicloadiția [ 73 ]. Reactivitatea izocianaților a generat un interes considerabil în chimia organică sintetică. Paralel cu cercetările asidue în domeniul adiției la substraturi cu hidrogen activ, o atenție tot mai mare se acordă cicloadițiilor. Spre exemplu reacțiile cu substraturi conținând duble legături C=N permit interconversii convenabile ale izocianaților. Așa-numitele reacții de inserție, adică reacții cu legături simple activate, sunt de asemenea utilizate pentru prepararea unui mare număr de noi compuși.

Substituenții atrăgători sau donori de electroni introduc modificări în caracterul electrofil al izocianaților. Astfel, în timp ce *p-N,N*-dimetilaminofenilizocianatul este un compus care reacționează lent, izocianații de sulfonil sau acil sunt extrem de reactivi. Reactivitatea izocianaților se manifestă de asemenea prin tendința de reacție între ei pentru a forma dimeri, trimeri, oligomeri mai înalți sau polimeri.

#### 2.4.2. Reacții de adiție (reacții cu nucleofili).

Izocianații reacționează cu un spectru foarte larg de numeroși compuși conținând hidrogen "activ" ; această reacție poate fi descrisă ca un atac al unui nucleofil asupra atomului de carbon electrofil din sistemul de heterocumulenă. Datorită reactivității funcției izocianat, numărul de compuși care poate fi desemnat prin X în ecuația de mai jos este extrem de mare (Tabelul 2.3).



Cele mai utilizate reacții ale izocianaților sunt adițiile la alcooli, amine și acizi carboxilici. Pornind de la compuși inițiali di- sau polifuncționali, aceste reacții constituie baza pentru realizarea a numeroase grupe de produse cunoscute sub denumirea generică de poliuretani.

Tabelul 2.3. Reacții nucleofile ale izocianatilor,  $RN=C=O + HX \longrightarrow RNHCOX$

Compus cu hidrogen activ	Formula	Intermediari	Produs
Apă	HOH	[ RNHCOOH, RNH <sub>2</sub> ]	RNHCONHR + CO <sub>2</sub>
Alcooli (Fenoli)	R'OH		RNHCOOR'
Hidroxilani	R' <sub>3</sub> SiOH	[ RNHCOOCOR' ]	RNHCOOSiR' <sub>3</sub>
Hidroperoxizi	R'OOH	[ R'B(OCONHR) <sub>2</sub> ]	RNHCOOOR'
Acizi boronici	R'B(OH) <sub>2</sub>	[ RNHCOOSO <sub>3</sub> H ]	R'B(NHR) <sub>2</sub> + 2 CO <sub>2</sub>
Acid sulfuric	HOSO <sub>3</sub> H		RNHCOOH + CO <sub>2</sub>
Acizi fosfinici	R'P(OH) <sub>2</sub>		RNHCOOP(OH) <sub>2</sub> R'
	↓ O		↓ O
Acizi fosfonici	R'P(OH) <sub>2</sub>		RNHCOOP(OH)R'
	↓ O		↓ O
Acizi hidroxamici	R'CONHOH		RNHCOONHCOR'
Oxime	R' <sub>2</sub> C=NOH		RNHCOON=CR' <sub>2</sub>
Hidrogen sulfurat	HSH	[ RNHCOSH, RNH <sub>2</sub> ]	RNHCONHR + COS
Mercaptani (tiofenoli)	R'SH		RNHCOSR'
Bisulfid de sodiu	NaHSO <sub>3</sub>		RNHCOSONa
Amoniac	NH <sub>3</sub>		RNHCONH <sub>2</sub>
Amine	R' <sub>2</sub> NH		RNHCONR' <sub>2</sub>
Cianamidă	NCNH <sub>2</sub>		RNHCONHCN
Amidine	R'(NH <sub>2</sub> )C=NH		RNHCONHC(R')=NH
Guanidine	(R'NH) <sub>2</sub> C=NH		RNHCON=C(NHR') <sub>2</sub>
Nitramine	R'NHNO <sub>2</sub>		RNHCON(R')NO <sub>2</sub>
Amide	R'CONH <sub>2</sub>		RNHCONHCOR'



Tabelul 2.3 (continuare).

Compus cu hidrogen activ	Formula	Intermediari	Produs
Uree	R'NHCONHR'		R'NHCON(R')CONHR'
Uretani	R'NHCOOR''		RNHCON(R')COOR''
Sulfonamide	R'SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>		RNHCONHSO <sub>2</sub> R'
Hidrazină	H <sub>2</sub> NNH <sub>2</sub>		RNHCOCONHNH <sub>2</sub>
Hidroxilamină	HONH <sub>2</sub>		RNHCONHOH
Acid cianhidric	HCN		RNHCOCN
Acid fluorhidric	HF		RNHCOF
Acid clorhidric	HCl		RNHCOCOCI
Acid bromhidric	HBr		RNHCOBr
Acid iodhidric	HI		RNHCOI
Nitroalcani	R'CH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>		RNHCOC(R')HNO <sub>2</sub>
Acetilacetona	CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>		RNHCOC(COCH <sub>3</sub> )HCOCH <sub>3</sub>
Esteri acetoacetici	CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> COOR'		RNHCO(COCH <sub>3</sub> )COOR'
Malonați	CH <sub>2</sub> (COOR')		RNHCOCH(COOR') <sub>2</sub>
Fosfină	PH <sub>3</sub>		P(COONH) <sub>3</sub>
Fosfiți acizi	(R'O) <sub>2</sub> HPO		RNHCOP(OR') <sub>2</sub> ↓ O

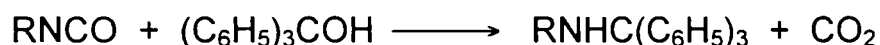
Adițiile decurg preferențial la legătura C=N din grupa izocianat. În general, atomul de carbon deficient în electroni din grupa NCO joacă rolul de centru pentru atacul efectuat de izocianat asupra unor centre de densitate electronică mare. Ca rezultat, reactanții nucleofili atacă rapid atomul de carbon electrophil al grupei izocianat ; izocianații aromatici reacționează mai rapid decât cei alifatici. Viteza de reacție este mărită de substituenții atrăgători de electroni din nucleul aromatic și redusă de substituenții donori de electroni. Împiedicările sterice influențează de asemenea viteza de reacție. Vitezele de reacție pentru izocianații alifatici sunt în ordinea primar > secundar > terțiar. Izocianații aromatici cu substituenți plasați în apropierea grupei izocianat reacționează mai încet din cauza împiedicării sterice. De exemplu 2,4-toluendiizocianatul reacționează cu nucleofili preferențial în poziția 4. Energiile de activare pentru reacțiile grupelor 2- și 4-izocianato din 2,4-toluendiizocianat cu 2-etil-hexanolul sunt respectiv 33,9 și 33,1 J/mol [ 74 ].

Împiedicarea sterică din agentul nucleofil influențează similar viteza de reacție : alcoolii reacționează în ordinea primar > secundar > terțiar. Reactivitatea unui agent nucleofil este proporțională cu nucleofilicitatea sa ; o ordine orientativă a reactivității este : amine alifatic primare > amine aromatice primare > alcoolii > fenoli > tiofenoli [ 8 ]. Reactivitatea la fenoli și tiofenoli poate fi mărită considerabil prin utilizarea anionilor respectivi.

Produsele formate prin reacția nucleofililor cu izocianații nu sunt întotdeauna compuși simpli de adiție. Astfel, alcoolii primari și secundari reacționează rapid și cantitativ formând carbamați (această reacție este de altfel baza industriei de poliuretani). În schimb, carbamații formați dintr-un alcool terțiar, ca și alți esteri terțiar, se pot descompune la olefină și acid. Acidul, de tip carbamic, pierde spontan dioxid de carbon, iar amina formată consumă încă un mol de izocianat când se formează o uree [ 75 ] :



Analog, trifenilmetanolul reacționează formând ureea trisubstituită pentru că ionul de carboniu nu poate elimina un proton pentru a forma o olefină :

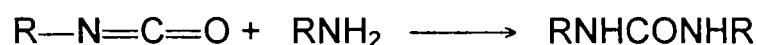


Alți nucleofili se adăunează la izocianați formând intermediari instabili care se descompun la produsul final (aceștia apar de asemenea în Tabelul 2.3). De exemplu apa formează acizi carbamici instabili care pierd ușor dioxid de carbon.

Din punct de vedere industrial cele mai importante reacții nucleofile ale izocianaților duc la polimeri de adiție sau condensare. Reacția cu polioli de tip polieter sau poliester duce la poliuretani ; reacția cu poliaminele duce la formarea de poliuree ; prin reacția cu acizii dicarboxilici se formează poliamide, iar prin reacția cu dianhidride acide, poliimide.

#### 2.4.2.1. Reacția cu apa.

Reacția izocianaților cu apa duce la formarea unui acid carbamic, care prin decarboxilare formează bioxid de carbon și amină ; amina reacționează imediat cu izocianat și formează o uree disubstituită :



Această reacție este utilizată în producția spumelor poliuretanic flexibile, de exemplu din toluendiizocianat și polieter-trioli. Bioxidul de carbon astfel format acționează drept agent de expandare [ 14,71 ].

4-Toluensulfonil-izocianatul reacționează foarte rapid cu nucleofili ; de aceea el poate fi utilizat drept captator pentru apă : se formează 4-toluensulfonamidă care nu mai reacționează cu o a doua moleculă de izocianat :



#### 2.4.2.2. Reacția cu compușii hidroxilici.

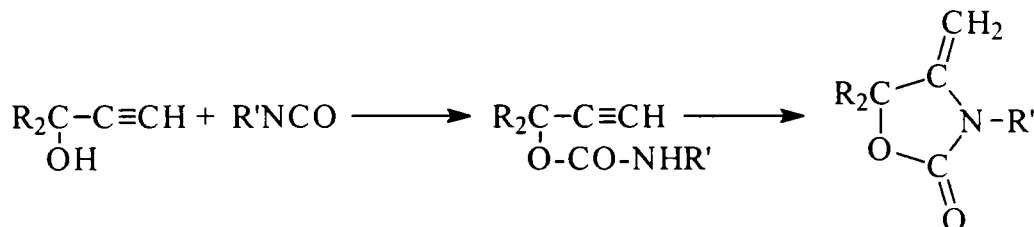
Reacția izocianatilor cu alcoolii pentru formarea de carbamați este catalizată de amine terțiare și compuși organo-stanici. Carbamații disociază la încălzire :



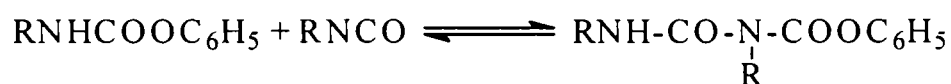
Stabilitatea termică a poliuretanilor este astfel limitată de reversibilitatea acestei reacții.

În cazul unor substraturi cu structuri particulare, izocianatul format inițial în reacție poate da diverse alte reacții ulterioare. De exemplu, alcoolii acetilenici reacționează cu izocianatii formând carbamații corespunzători, care ciclizează în prezență de baze la 4-metilen-2-oxazolidinone.

Pentru substraturi cu structuri particulare, izocianatul format inițial poate da diverse alte reacții ulterioare. De exemplu, alcoolii acetilenici reacționează cu izocianatii formând carbamații corespunzători, care ciclizează în prezență de baze la 4-metilen-2-oxazolidinone.



Reacția izocianatilor cu fenolii, mai lentă, este interesantă pentru unele probleme ale chimiei izocianatilor. În primul rând reacția este ușor reversibilă iar încălzirea favorizează speciile disociate. În al doilea rând, produsul de reacție este el însuși un compus cu hidrogen activ și poate reacționa mai departe pentru a forma un alofanat. Astfel dacă se forțează reacția dintre fenol și izocianat pentru ridicarea vitezei de reacție prin încălzire, rezultă un amestec de produse. Pentru a evita aceasta, se folosește cataliza cu baze de diverse țării. Bazele foarte tari, cum ar fi *t*-butoxidul de potasiu, promovează reacția în trepte a a fenolilor la temperaturi joase cu formare de carbamați sau alofanați. În funcție de stoechiometria utilizată, se poate obține un randament bun în oricare din cele două produse.

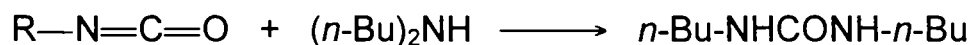


Totuși, s-a putut utiliza reacția diizocianatilor cu fenoli pentru blocarea reversibilă a funcției izocianat ; izocianatii blocați sunt utilizați în special în domeniul peliculogenelor [ 76 ].

Mercaptanii și tiofenolii se comportă similar în condițiile unei catalize bazice tari.

#### 2.4.2.3. Reacția cu compușii aminici.

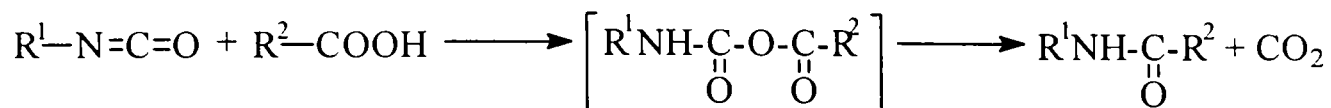
Reacția izocianatilor cu aminele prin care se formează uree disubstituie este foarte rapidă și cantitativă. De exemplu, reacția cu exces de di-*n*-butilamină este utilizată pentru determinarea izocianatilor [ 5 ] :



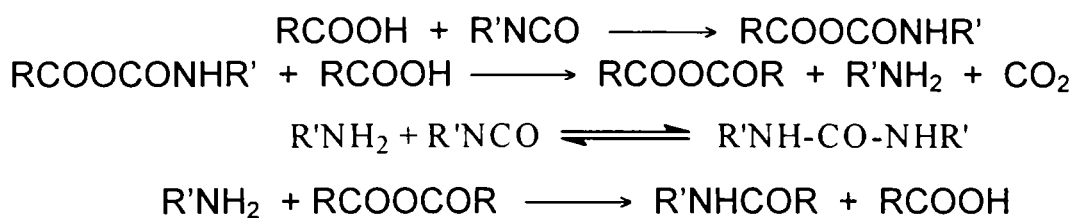
Viteza de reacție a izocianatilor cu aminele crește cu creșterea bazicității aminei. Diamine aromatice împiedicate steric sau dezactivate electronic sunt utilizate ca prelungitori de lanț în fabricarea de elastomeri poliuretanic segmentați pentru realizarea unor viteze de reacție convenabile [3,6,14,15,76 ].

#### 2.4.2.4. Reacția cu acizii carboxilici și anhidride.

Acizii carboxilici reacționează cu izocianatii cu formarea unor anhidride mixte, care uneori sunt izolabile, dar în general se descompun la o uree substituită și anhidridă simetrică.



Reacția în continuare a acestor compuși inițiali (decarboxilare la temperaturi ridicate) duce la amide [ 77 ] :

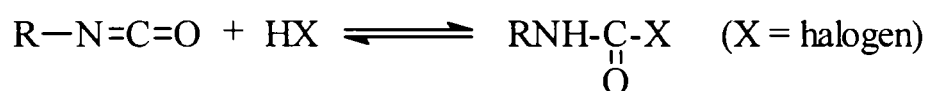


Anhidridele mixte ale acidului sulfuric și acizilor boronici sunt de asemenea instabile și se descompun la amide și dioxid de carbon.

Pentru evitarea formării de produse secundare de tipul ureelor disubstituite se utilizează catalizatori bazici. Reacția unor anhidride adecvate de acizi carboxilici cum ar fi cea ftalică, trimelitică, piromelitică și dianhidrida acidului benzofenon-tetracarboxilic cu izocianații prin care se formează imide este catalizată de agenți nucleofili [ 78 ].

2.4.2.5. Reacția cu hidracizii halogenilor.

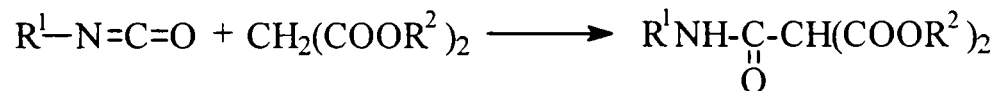
Hidracizii halogenilor dau prin reacție cu izocianații produse labile :



Clorurile de carbamoil (X = Cl) sunt intermediari în producerea izocianaților din amine și fosgen (subcapitolul 2.1).

2.4.2.6. Reacții cu alți compuși cu hidrogen activat.

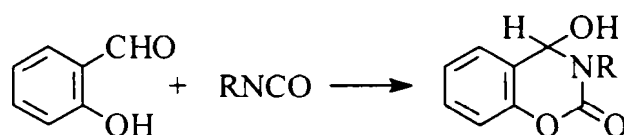
Izocianații organici dau reacții rapide de adiție și cu alți compuși conținând atomi de hidrogen activat (de exemplu esteri, ortoestri, cetone) :

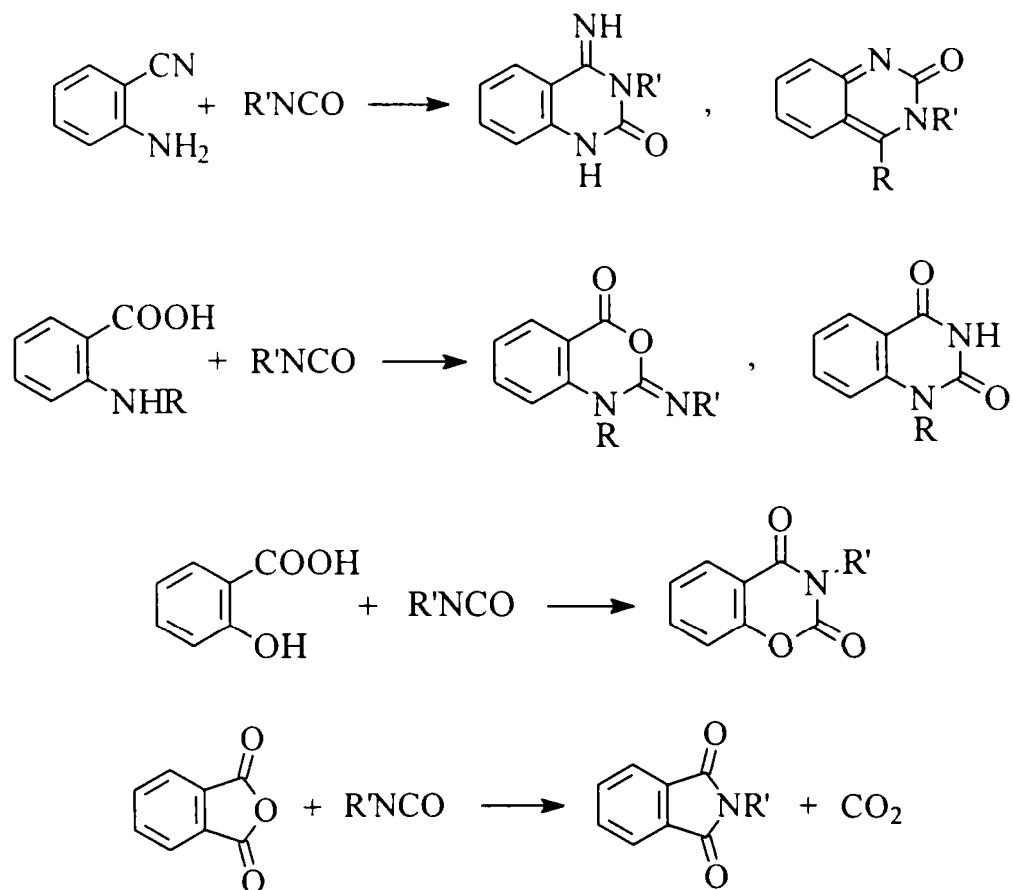


2.4.2.7. Reacții cu compuși cu funcțiune dublă.

În cazul compușilor care conțin două tipuri de "hidrogen activ", deosebirea de reactivitate poate fi realizată în multe cazuri pe baza nucleofilicității. Astfel o grupă hidroxil dintr-un hidroxiacid alifatic este mai reactivă decât grupa carboxil, în timp ce în cazul acidului hidroxibenzoic se formează exclusiv amida (atacul are loc preferențial la grupa carboxil și nu la hidroxilul fenolic). Aceasta se poate întâmpla și în cazul unor aminoalcooli și aminofenoli, a căror reacție poate fi dirijată la gruparea amino [ 79,80 ]. Reacția cu aminofenolii s-a realizat la 0-5°C fără a fi necesară, cum se estimase anterior [ 81 ], prezența unor substituenți voluminoși în vecinătatea grupei OH. Pe de altă parte, în cazul unor mercaptoamine poate avea loc disubstituție S,N [ 82].

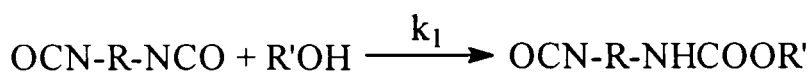
O mare varietate de sisteme heterociclice s-au obținut pornind de la diverși compuși aromatici o-disubstituiți [ 8 ] :



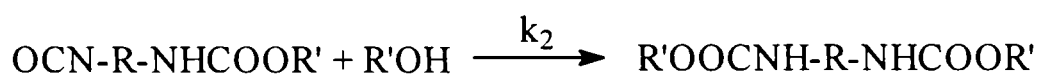


#### 2.4.2.8. Cataliza reacțiilor nucleofile.

Capacitatea izocianților de a intra în reacțiile prezentate succint mai sus variază considerabil cu structura lor. În general, ordinea reactivității este : aromatic > benzilic > alifatic. Substituenții atrăgători de electroni măresc, iar cei donori de electroni micșorează reactivitatea izocianatului în raport cu atacul nucleofil. De exemplu, TDI reacționează cu o viteză de aproximativ 350 de ori mai mare decât hexametilendiizocianatul în reacția inițială de formare a monocarbamatului :



În etapa a doua această diferență scade : TDI reacționează numai de 60 de ori mai repede decât HDI din cauza transformării primului substituent din funcția izocianat în funcția carbamat, mult mai donoare de electroni și, poate mai important, datorită efectului steric al grupei *o*-metil.



Pentru reacția cu 2-etilhexanolul, 2,4- și 2,6-TDI prezintă energii de activare de 7,9 și respectiv 8,1 kcal/mol [ 74 ].

Benzilizocianații, cum ar fi *m*-xililendiizocianatul, reacționează de 20 de ori mai repede decât HDI în prima etapă și de 40 de ori mai repede în a doua.

Kaplan [ 83 ] a determinat influența substituenților asupra vitezei de reacție a fenilizocianților substituiți cu 2-etilhexanolul. Astfel s-a stabilit o corelație cu ecuația Hammett în raport cu reactivitățile relative în succesiunea următoare :  $p\text{-NO}_2 \geq m\text{-NO}_2 \geq m\text{-CF}_3 \geq m\text{-Cl} \geq m\text{-Br} \geq m\text{-NCO} \geq p\text{-NCO} \geq p\text{-Cl} \geq m\text{-CH}_3\text{O} \geq \text{fenilizocianat} \geq m\text{-CH}_3 \geq p\text{-CH}_3 \geq p\text{-CH}_3\text{O}$ . Desigur, alte grupe puternic atrăgătoare de electroni cum ar fi dioxidul de sulf și  $\text{R}_2\text{P}(\text{O})$  sunt comparabile cu grupa nitro în capacitatea de creștere a reactivității. Dacă grupa izocianat este legată de o grupare acil, aroil sau sulfonil, reactivitatea sa



crește foarte mult, iar disulfonil-izocianații reacționează extrem de repede cu compușii cu hidrogen activ. Pe lângă efectele electronice, și considerentele de natură sterică sunt importante. Alchilizocianații primari reacționează mai repede decât cei secundari și terțiari. Asemănător, substituția în *orto* a izocianaților de aril le micșorează reactivitatea, exemplul cel mai cunoscut fiind cel al grupei *o*-metil din TDI în raport cu poziția *p*-metil neîmpiedicată steric.

Cele mai multe studii privind reactivitatea izocianaților au fost realizate cu alcooli ca nucleofili. Generalizările derivate din astfel de studii nu sunt întotdeauna valabile pentru toate substraturile reactive în raport cu izocianații.

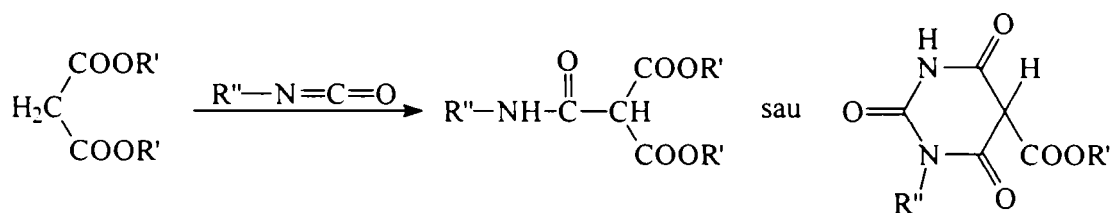
Deși efectele catalizei bazice sau acide asupra vitezei de reacție a izocianaților cu compușii cu hidrogen activ erau cunoscute încă de la sfârșitul secolului trecut, date cantitative nu au existat înainte de 1942 când Tarbell și colaboratorii au stabilit că trietilamina este un catalizator mai bun decât piridina, și că acizii tari, în ordinea  $\text{HCl} > \text{CCl}_3\text{COOH} > \text{CH}_3\text{COOH}$  și acizii Lewis, ca trifluorura de bor, sunt de asemenea catalizatori aplicabili [ 8 ]. Totuși, trietilamina a fost mult timp considerată cel mai eficient catalizator . Aceste cercetări sunt prezentate pe larg în lucrările de referință [ 3,5-8,11-13]. Necesitatea pentru producătorii de poliuretani de a obține viteze mari de reacție a dus la dezvoltarea unor catalizatori foarte activi, ca trietilendiamina (DABCO, adică 1,4-diaza[2,2,2]bicyclooctan), care este de aproximativ 10 ori mai eficient decât trietilamina și diacetatul de di-*n*-butilstaniiu, de 2400 de ori mai eficient decât trietilamina. A fost stabilit și un efect sinergetic la utilizarea combinată a aminelor terțiare și catalizatorilor pe bază de staniiu. Deși cele mai multe studii de viteze de reacție pe sisteme model au fost realizate prin utilizarea metodei spectroscopice în IR [ 84 ], s-a utilizat ca parametru măsurabil și timpul de gelificare pentru reacția diizocianaților cu polieter-trioli de masă moleculară circa 3000 la 70°C. Ordinea determinată a eficienței catalizatorilor pe bază de diverși compuși organometalici a fost după cum urmează :  $\text{Bi} > \text{Pb} > \text{Sn}$ . Această metodă a fost ulterior îmbunătățită astfel încât a devenit foarte utilă pentru estimarea eficienței unui mare număr de catalizatori în condiții care aproximează destul de bine procesul real de poliadiție.

Prin studiile efectuate în legătură cu cinetica și cataliza formării spumei poliuretanică utilizând drept catalizatori combinații de octoat stanos și amine terțiare s-a demonstrat că aminele terțiare care conțin în structură legături eterice alifaticе sunt echivalente cu DABCO în ceea ce privește reacția alcool-izocianat. În schimb în ceea ce privește reacția apă-izocianat eter-aminele sunt superioare în raport cu DABCO. În continuarea acestor cercetări [ 85 ] s-a demonstrat că heptametilizobiguanidina are cea mai mare activitate catalitică dintre toți catalizatorii aminici și că piridin-*N*-oxizii sunt de asemenea catalizatori eficace pentru reacția izocianat-alcool [ 86 ].

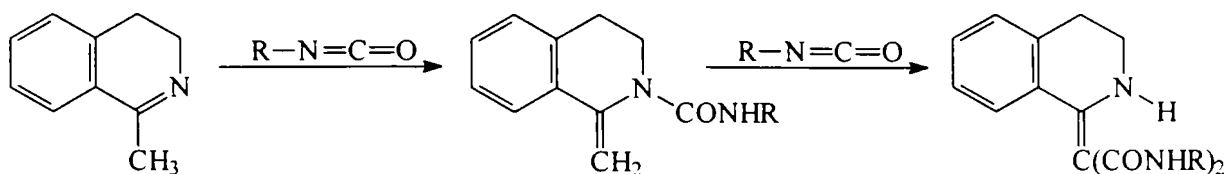
Se poate concluziona că reacția izocianat alcool poate fi catalizată cu o foarte mare eficiență, dar eforturile unui număr considerabil de cercetători nu au dus încă la înțelegerea completă a mecanismului, astfel încât s-a emis ipoteza că fiecare grupă de catalizatori acționează prin alt mecanism și deci momentan generalizarea nu este posibilă.

#### 2.4.3. Reacții de inserție.

Izocianații pot da reacții de inserție cu legăturile C-H. Compușii acizi, ca cei 1,3-dicarbonilici reacționează ușor la temperatura camerei când se formează carboxiamide. La temperaturi mai ridicate carboxiamidele suferă în continuare reacții secundare care duc la produse ciclice [ 87,88 ] :

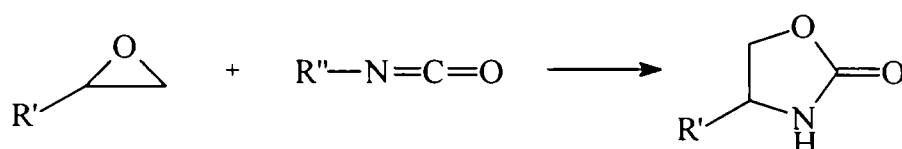


O altă reacție comună este aceea cu specii cu legături C=C sau C=N cu grupe adiacente metilen sau metil. Atacul inițial al izocianatului are loc asupra centrului cu densitate mare de electroni constituit de legătura dublă, după care are loc migrarea și inserția grupei CONR în legătura C-H. Printre reactanții adecvați pentru astfel de procese se numără acetamidele *N*-alchilate, 1-metil-dihidroizochinolina și 2-metil-2-oxazolina [ 89 ] :

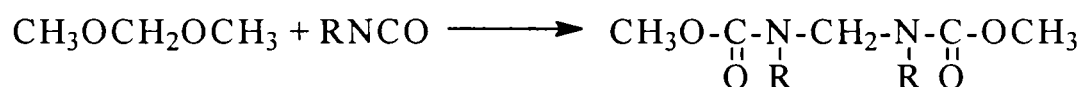


O mare varietate de olefine și de compuși aromatici cu substituenți donori de electroni intră în reacții de inserție cu izocianații când se formează amide [ 90 ]. Multe dintre aceste reacții decurg prin intermediari ciclici.

De asemenea izocianații se pot inserta în legături C-O și C-N. Eterii ciclici, ca oxiranii, reacționează cu izocianații formând cu randamente foarte bune compuși de tipul 2-oxazolidinonelor [ 91,92 ] :

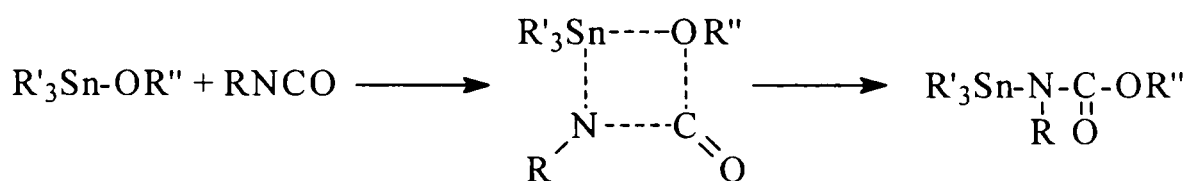


În mod similar dimetoximetanolul sau acetalii ciclici reacționează cu formare de carbamați în prezența catalizatorilor :



S-a arătat că aminele terțiare reacționează cu izocianații într-o manieră analogă, cu formare de produși ureici [ 93,94 ]. Similar, aziridinele (cicluri de 3 cu azot) dau prin reacție cu izocianații compuși ureici ciclici. S-a mai demonstrat că aminele terțiare formează aducți 1:1 instabili cu izocianații.

Reacțiile de inserție pot avea loc și cu o mare varietate de substraturi conținând legături metal-oxigen, metal-sulf sau metal-azot. Astfel de reacții sunt consemnate pentru elemente din grupele 1, 2, 12 și 13 [ 11 ]. O astfel de reacție presupune "inserția" aparentă a funcțiunii carbon-azot din izocianat într-o legătură metal-oxigen, cum ar fi, de exemplu, cazul unui oxid de trialchilstanu :



Această reacție poate fi privită ca implicând o stare de tranziție de 4 centre, cum este arătat mai sus [ 95 ], sau ca o simplă extindere a noțiunii de reacție cu compuși cu "hidrogen activ", când rolul hidrogenului ar fi jucat de trialchilstanu. Capacitatea de complexare a metalelor în discuție poate evident să influențeze reacția și să promoveze un proces mai concertat. O serie de astfel de reacții sunt rezumate în Tabelul 2.4 [ 8 ].

#### 2.4.4. Reacții de cicloadiție.

Pe lângă reacțiile nucleofile (sau electrophile) ale izocianaților, în literatură sunt descrise mai multe tipuri de reacții de cicloadiție.

Izocianații dau reacții de cicloadiție pe legătura dublă C=N cu o mare varietate de substraturi nesaturate. Adiția pe legătura C=O este mai puțin uzuală. Capacitatea izocianaților de a lua parte la reacții de ciclizare a fost intens studiată pentru sinteza de

Tabelul 2.4. Reacții de inserție ale izocianaților,  $RN=C=O + X-Y \rightarrow XN(R)COY$ .

Substrat	Formula	Produs
Triclorură de bor	$BCl_3$	$ClB[N(R)COCl]_2$
Fenildicloroboran	$C_6H_5BCl_2$	$H_5C_6OC(R)N-B(Cl)-N(R)COCl$
Trifenilboran	$(C_6H_5)_3B$	$C_6H_5B[N(R)COC_6H_5]_2$
Fluorură de carbonil	$COF_2$	$RN(COF)_2$
Pentaclorură de fosfor <sup>a</sup>	$PCl_5$	$RN=PCl_3 + COCl_2$
Tetrafluorură de sulf <sup>b</sup>	$SF_4$	$RN=SF_2 + COCF_2$
Alcoxizi de trialchilstaniu	$R'_3SnOR''$	$R'_3Sn(R)COOR''$
Alcoxizi de trialchilplumb	$R'_3PbOR''$	$R'_3Pb(R)COOR''$
Alcoxizi de mercur	$R'HgOR''$	$R'_3Hg(R)COOR''$
Acetali	$CH_2(OR')_2$	$CH_2[N(R)COOR']_2$
Aminali	$CH_2(NR_3)_2$	$R'_2NCH_2N(R)CONR'_2$
Ortoesteri	$CH(OR')_3$	$(R'O)_2CHN(R)COOR'$
Aminoborani <sup>c</sup>	$B(NR'_2)_3$	$B[N(R)CONR'_2]_3$
Sililamine	$R'_3SiNR''_2$	$R'_3SiN(R)CONR''_2$
Silazani	$(R'_3Si)_2NR''_2$	$R'_3Si(R)CONHSiR'_3$
Amide de trialchilstaniu	$R'_3SnNR''_2$	$R'_3SnN(R)CCNR''_2$
Amide de trialchilplumb	$R'_3PbNR''_2$	$R'_3PbN(R)CONR''_2$
Sulfenamide	$S(NR'_2)_2$	$R'_2NSN(R)CONR'_2$
Oxizi de bis(trialchilstaniu)	$R'_3SnOSnR'_3$	$R'_3SnN(R)COOSnR'_3$

<sup>a</sup>) Această reacție are loc numai cu izocianați aromatici ; la reacția izocianaților alifatici cu pentaclorură de fosfor se formează dicloruri de carbonimidoil ;

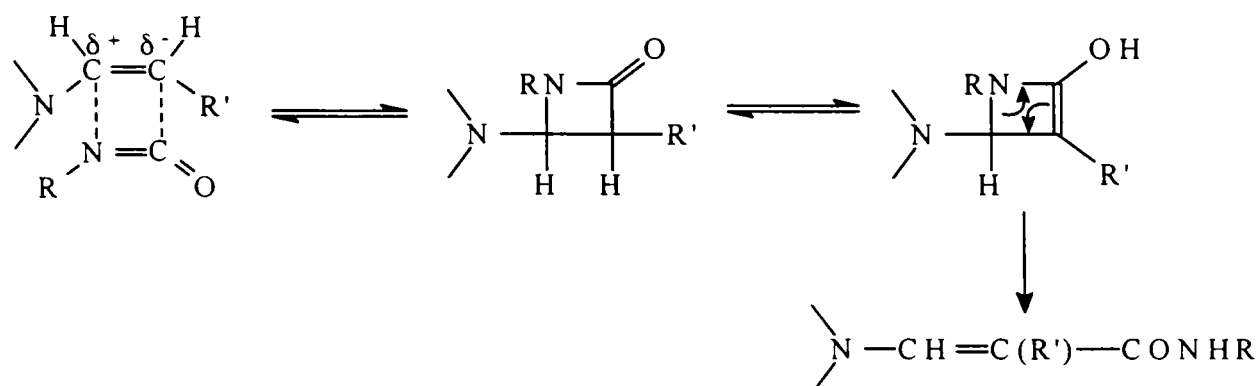
<sup>b</sup>) Izocianații anorganici reacționează cu tetrafluorura de sulf cu formare de *N*-fluoroformil difluorură de iminosulf ( $F_2S=N-COF$ ) ;

<sup>c</sup>) Se formează aducți 1:1, 2:1 sau 3:1, funcție de stoechiometrie.

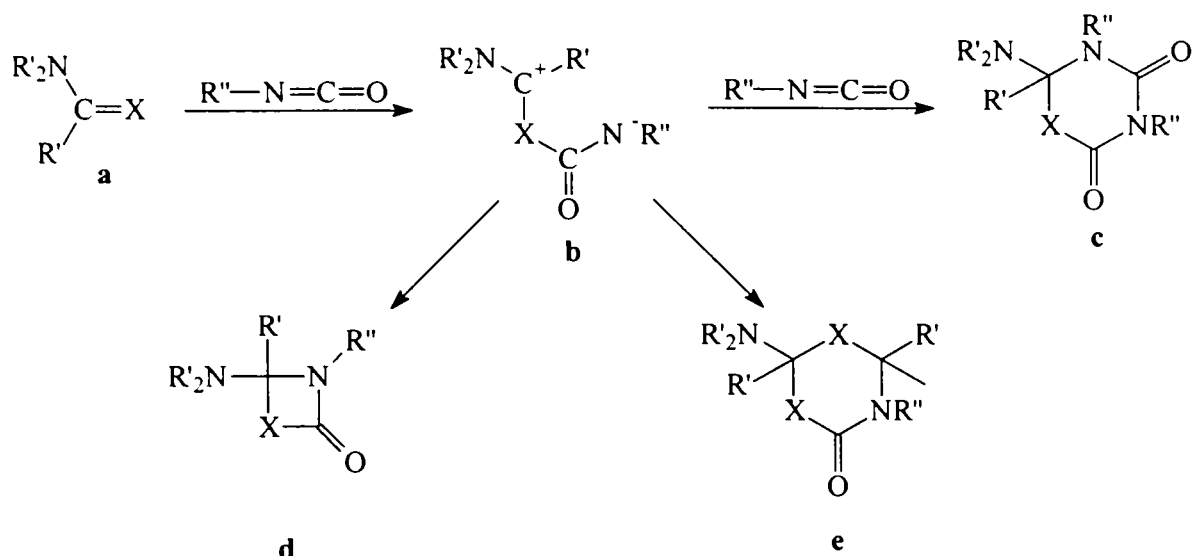
sisteme heterociclice. Astfel s-a arătat că substraturile cu legături  $C=O$ ,  $C=N$ ,  $C=S$  și  $C=C$  formează cu izocianații aducți 2 + 2, 2 + 2 + 2 sau 2 + 4 sau o mare varietate de produse secundare de reacție [ 11 ].

S-a stabilit că cele mai multe reacții de acest tip implică intermediari aciclici 1,4-dipolari care ciclizează formînd heterocicli de 4 sau sunt captați de izocianat sau alți compuși cu legături  $C=X$ , ca  $C=N$ ,  $C=S$  sau  $CR_2$  cînd se formează cicluri de 6 atomi. Acest grup de reacții este ilustrat în Schema 2.1. În funcție de natura izocianatului și a sistemului de duble legături se poate forma oricare din produsele prezentate în Schema 2.1. S-a stabilit că varierea raportului componentelor ca și alegerea judicioasă a reactanților au un efect important asupra tipului de produs care se formează.

Totuși, dacă în poziția  $\beta$  din substrat există un atom de hidrogen, are loc o izomerizare la aducții 1:1 liniari [ 8 ].

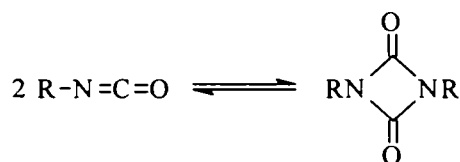




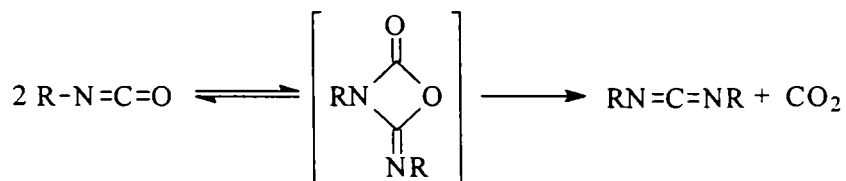


Schema 2.1. Reacții de cicloadiție ale izocianaților : (a) X = NR, S, O sau CR<sub>2</sub> ; (b) intermediar 1,4-dipolar ; (c) aduct 2 : 1 ; (d) cicloaduct 1 : 1 ; (e) aduct 1 : 2.

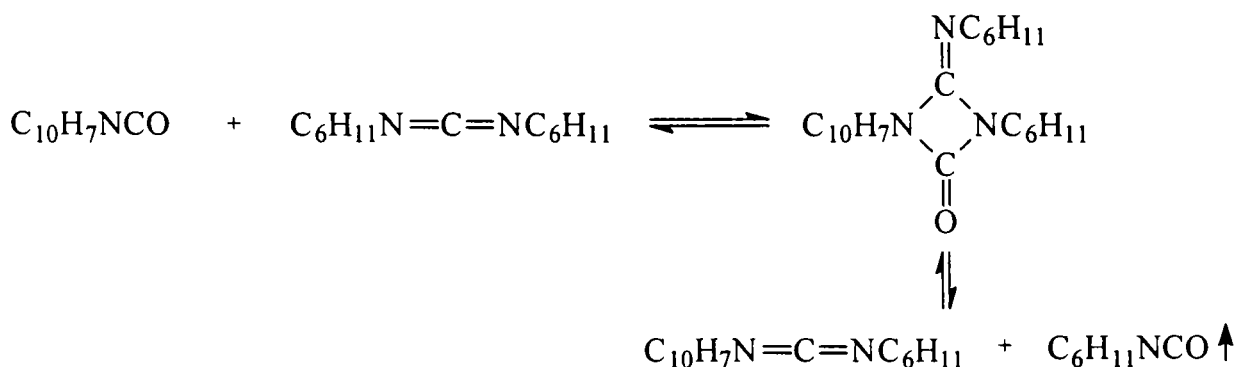
Cel mai bine cunoscut exemplu de cicloadiție 1,2 este probabil dimerizarea arilizocianaților. Dimerizarea și trimerizarea izocianaților constituie un caz special de reacții de cicloadiție (sunt implicați compuși de același tip). La încălzire, ciclodimerii disociază la izocianații inițiali (subcapitolul 2.4.4). Astfel de reacții sunt rezumate în Tabelul 2.5. Uneori se pot izola aducții 1:1 care sunt constituite din cicluri de 4 atomi.



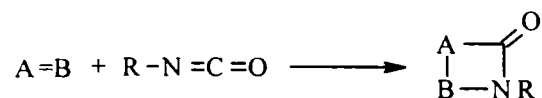
Formarea de carbodiimide din izocianați fără catalizatori decurge printr-un cicloaduct 2 + 2 instabil care elimină dioxid de carbon :

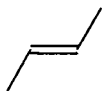
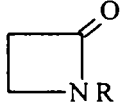
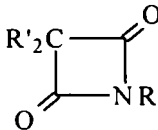
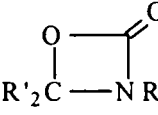
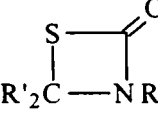
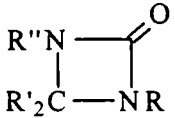
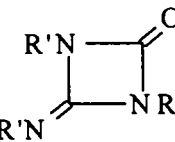
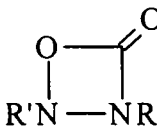
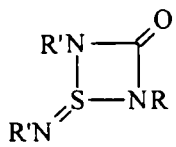


Cicloaducții 1:1 cu cicluri de 4 atomi sunt instabili termic și echilibrul se poate deplasa prin încălzire. Dacă se elimină constant din echilibru compusul cu punctul de fierbere cel mai scăzut, are loc o reacție de schimb "curată". De exemplu, la încălzirea naftilizocianatului cu dicrohexilcarbodiimidă se formează carbodiimida mixtă, α-naftilciclohexil, dacă se elimină prin distilare un mol de ciclohexilizocianat :



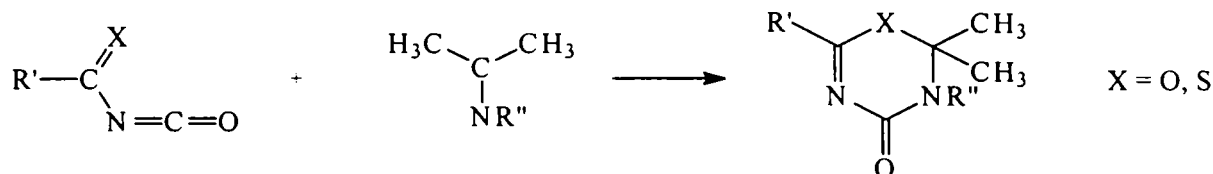
Tabelul 2.5. Reacții de cicloadiție 1,2 ale izocianatilor.



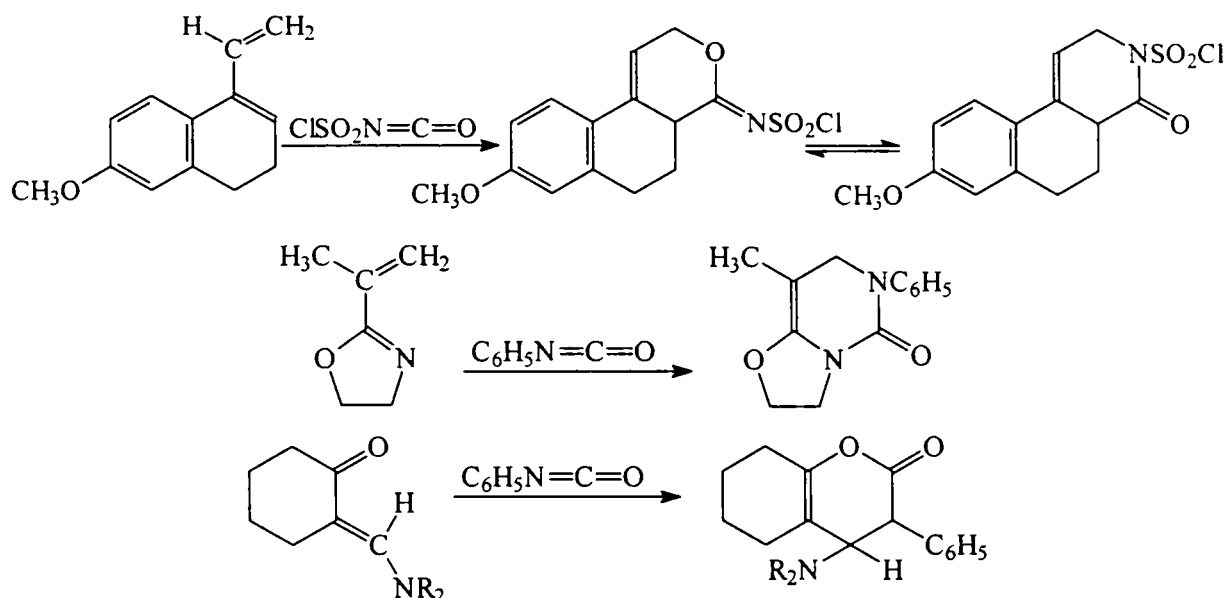
Sistemul cu duble legături	Formula	Produs
Olefine (enamine, cetenacetali)		
Cetene	$R'_2C=C=O$	
Aldehyde, cetone (amide, uree)	$R'_2C=O$	 $\longrightarrow R'_2C=NR + CO_2$
Compuși tiocarbonilici	$R'_2C=S$	 $\longrightarrow R'_2C=NR + COS$
Azometine	$R'_2C=NR''$	
Carbodiimide	$R'N=C=NR'$	
Compuși nitrozo	$R'N=O$	 $\longrightarrow R'N=NR + CO_2$
Sulfoxizi	$R'_2S=O$	$RN=SR'_2 + CO_2$
Sulfodiimide	$R'N=S=NR'$	
Alchiliden-fosforani	$R'_3P=CR'_2$	$R'_2C=C=NR + R'_3PO$
Fosfin-imide	$R'_3P=NR''$	$R''N=C=NR + R'_3PO$
Fosfin-oxizi	$R'_3P=O$	$R'_3P=NR + CO_2$

Utilizarea încă unui mol de  $\alpha$ -naftilizocianat și eliminarea completă a ciclohexilizocianatului duce la di- $\alpha$ -naftilcarbodiimidă cu conversia simultană a unui mol de dicrohexilcarbodiimidă la 2 moli de ciclohexilizocianat.

Izocianații de acil reacționează ca heterodiene în majoritatea reacțiilor de formare de cicloaducti. Exemple notabile sunt dimerizarea și aditia la imine [ 96 ]. Spre deosebire de izocianații aromatici nu este posibil să se prevadă mersul reacției și structura produșilor într-un caz dat sau set de condiții de reacție.



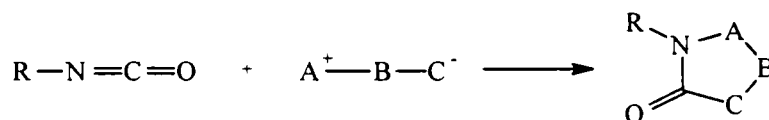
Au fost semnalate în literatură un mare număr de reacții de tip Diels-Alder implicând atât izocianați aromatici cât și izocianați de sulfonil. Astfel heterodienele cu o densitate mare de electroni se aditionează la izocianați formînd heterocicli de 6 atomi (Schema 2.2) [ 18 ].



Schema 2.2. Reacții de tip Diels-Alder ale izocianaților aromatici și de sulfonil.

Izocianații pot să participe și ca dipolarofili în reacții tipice de cicloadiție 1,3 iar o parte din rezultatele prezentate în acest sens sunt rezumate în Tabelul 2.6 [ 8 ]. În general, dubla legătură carbon-azot se atașează la un sistem 1,3, dar în anumite cazuri speciale acest comportament îl poate avea și dubla legătură carbon-oxygen.

Tabelul 2.6. Reacții de cicloadiție 1,3 ale izocianaților.

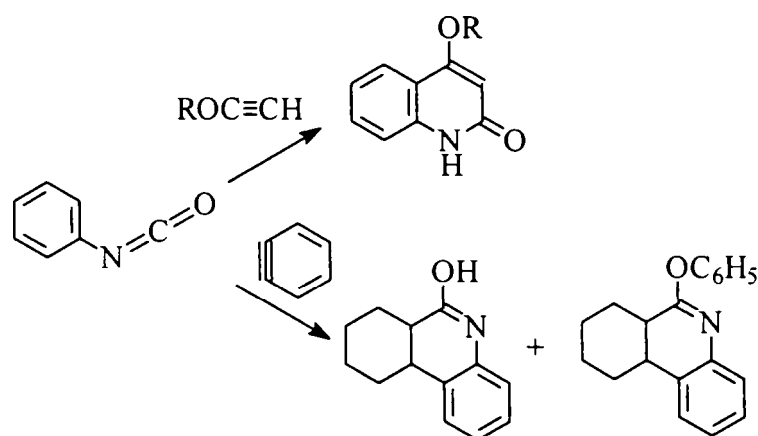


Sistem 1,3	Formula	Produs
Epozizi de carbonat etilenă		
Anhidride ciclice		
Cetocarbene		

Tabelul 2.6 (continuare).

Nitrone (N-oxizi)	$R'CH=N(R') \rightarrow O$	
Nitril-imine	$RC \equiv N \rightarrow NR'$	
Azometin-imine	$R_2C=(R') \rightarrow NR'$	
Acid hidrazoic	$HN_3$	

Izocianații avînd o grupă carbonil, tiocarbonil sau imidoil adiacentă sistemului de duble legături cumulate pot reacționa atît ca diene cît și ca dienofili în reacții de cicloadiție 1,4. Un exemplu tipic de astfel de reacție este dimerizarea izocianaților de tioacil. Totuși, multe sisteme reactive ca acetilenele și benzinul se pot adiționa în modul 1,4, chiar la fenilizocianat.

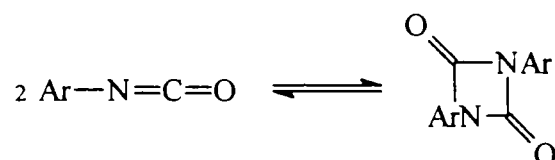


#### 2.4.5. Reacții de polimerizare.

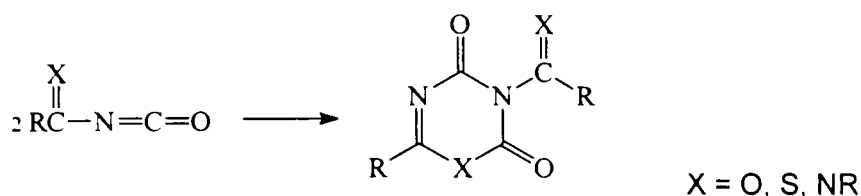
Polimerizările izocianaților pot fi caracterizate prin trei moduri principale de reacție și anume oligomerizarea, poliadiția și policondensarea.

##### 2.4.5.1. Oligomerizarea.

**a) Dimerizarea.** O caracteristică specifică a izocianaților este capacitatea lor de a dimeriza și trimeriza. În special izocianații aromatici sunt susceptibili la astfel de reacții chiar în absența unui catalizator. Produsul de dimerizare este dependent în mare măsură de structura și reactivitatea izocianatului inițial. Astfel arilizocianații dimerizează în prezența unui catalizator cu fosfor printr-o adiție încrucișată la legătura C=N din grupa NCO cu formarea unui dimer simetric :



La unii izocianați se constată o dimerizare lentă la depozitare prelungită. Astfel tendința 4,4'-metilendifenildiizocianatului de dimerizare necatalizată este legată de structura sa cristalină. Moleculele de 4,4'-MDI se aliniază în rețeaua cristalină, cu grupele NCO în imediată apropiere, ceea ce conduce la formarea lentă a unui dimer la temperatura camerei. Structura dimerului simetric al MDI a fost verificată prin difracție de raze X [ 18 ]. S-a arătat că benzilizocianații substituiți formează cu randament mare amestecuri care conțin dimer și trimer în prezența catalitică a 1,2-dimetilimidazolului [ 97 ]. În cazul izocianaților de acil dimerii includ unitatea C=X în structura ciclică a produsului.



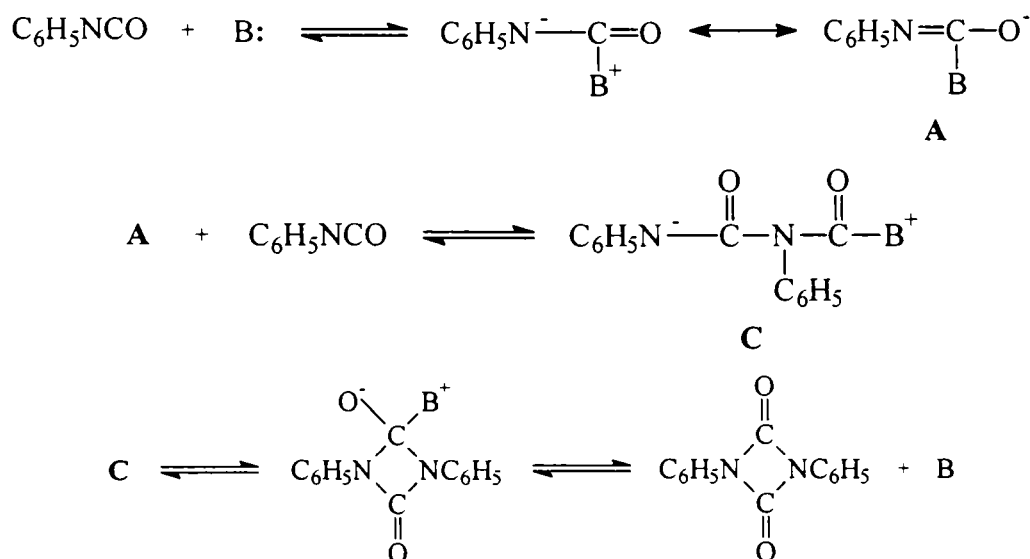
În conformitate cu datele de literatură existente [ 3,5-8,11,16], alchilizocianații simpli nu dimerizează în timp. Ei trimerizează la izocianurați în condiții de reacție comparabile [ 98 ]. Dimerizarea este catalizată de piridină și fosfine. S-a mai arătat că trialchilfosfinele catalizează conversia dimerului la trimer în condițiile păstrării prelungite [ 11,98 ]. Piridinele și alți catalizatori bazici sunt mai puțin selectivi pentru că temperatura mai ridicată necesară face ca trimerizarea să concureze cu dimerizarea. Conversia treptată a dimerului la trimer în cazul reacției de dimerizare catalizată se poate explica prin admiterea unor echilibre între dimer și intermediarii catalizator-dimer. Intermediarii polari reacționează cu izocianatul în exces și formează trimerii. Factori importanți pentru aceasta sunt stabilizarea sarcinii în intermediarul polar, durata sa de viață și împiedicările sterice. Din aceste motive nu se poate anticipa eficiența formării dimerului în cazul unui catalizator dat.

Dimerii asimetrici ai arilizocianaților, în care grupa C=O dintr-o moleculă reacționează cu grupa C=N din cealaltă sunt considerați intermediari instabili în formarea carbodiimidelor la încălzirea izocianaților :



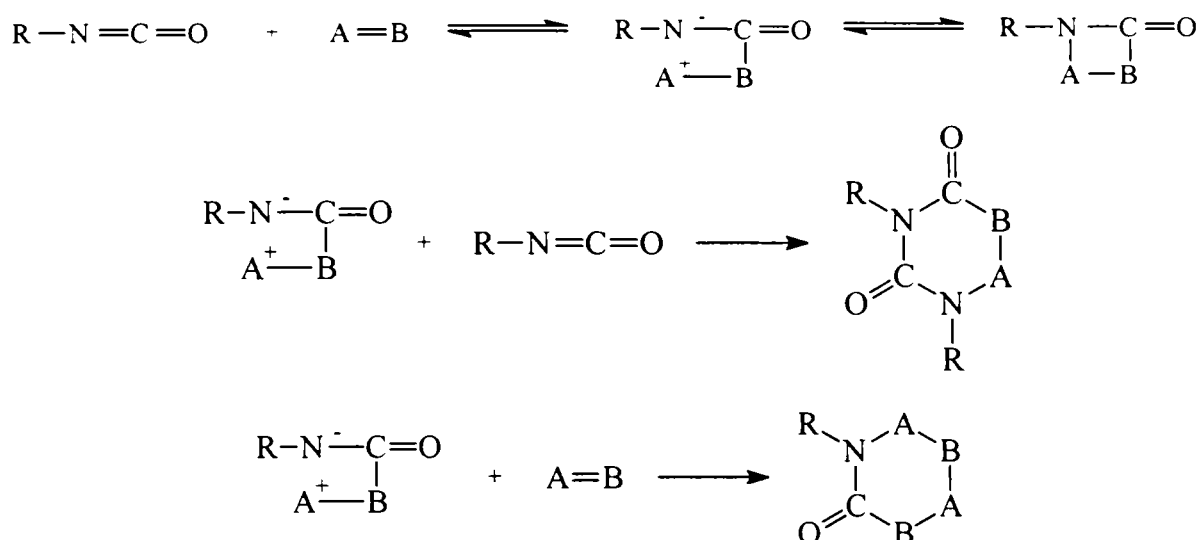
Formarea carbodiimidelor este mult accelerată dacă se utilizează fosfin-oxizi ( $\text{R}_3\text{PO}$ ) sau fosfați drept catalizatori. Ca intermediari pentru aceste reacții au fost propuși compuși cu legături P-NR [ 99,100 ].

Privită ca reacție de cicloadiție, care poate avea loc printr-un mecanism în etape sau concertat, în funcție de substraturile utilizate și de prezența sau absența unor catalizatori, dimerizarea catalizată a fenilizocianatului presupune etapele de mai jos (Schema 2.3).

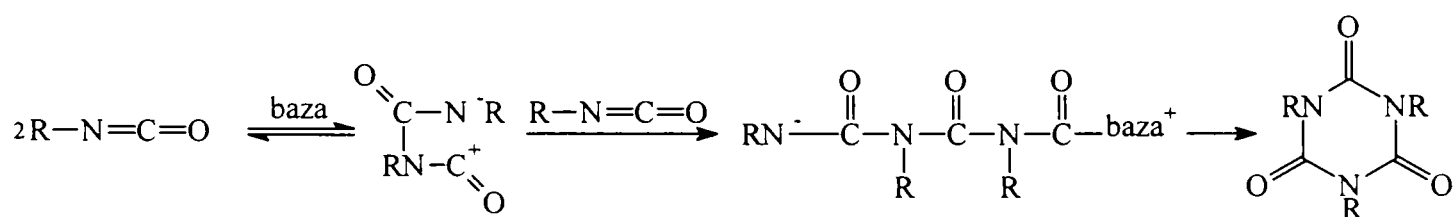


Schema 2.3. Dimerizarea catalizată a fenilizocianatului.

Un mecanism similar poate fi luat în considerare pentru dimerizarea necatalizată și alte cicloadiții în care un alt sistem cu duble legături să funcționeze ca B în ecuațiile din Schema 2.2. Aductul 1:1 poate reacționa cu încă un mol de izocianat sau substrat, când se formează aducți 2:1. Astfel s-au putut izola atât aductul 1:1, cât și aductul 2:1 ai izocianatilor de sulfonil cu carbodiimide.

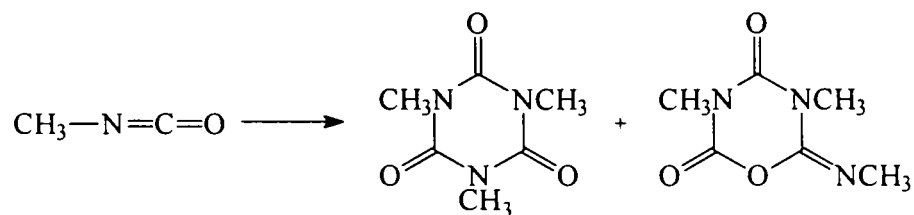


b) Trimerizarea. Atât alchilizocianatii cât și arilizocianatii trimerizează la încălzire sau în prezența unor catalizatori cu formare de izocianurați (hexahidro-s-triazinetrione-1,3,5-trisubstituite) [ 98 ]. Numai izocianatii foarte substituiți ca *tert*-butilizocianatul și *tert*-octilizocianatul nu reacționează în aceste condiții.

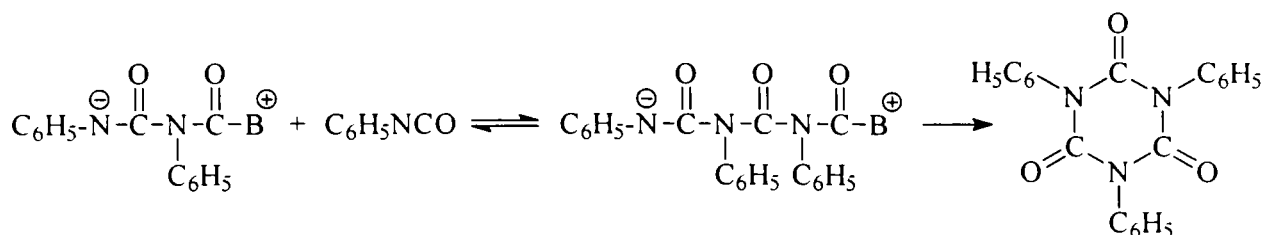


Industrial, MDI polimer este trimerizat în timpul fabricării spumelor poliuretanică rigide pentru a imprima o stabilitate termică îmbunătățită și comportare de asemenea ameliorată în ceea ce privește inflamabilitatea, respectiv arderea. Numeroși catalizatori sunt cunoscuți drept promotori ai acestei reacții, printre cei mai eficienți situându-se aminele terțiare și sărurile cu metale alcaline ale acizilor carboxilici. Etapa comună în toate trimerizările catalizate este activarea dublei legături C=N din grupa NCO. Etape similare ale reacției de oligomerizare au fost descrise și pentru alți catalizatori [ 101 ].

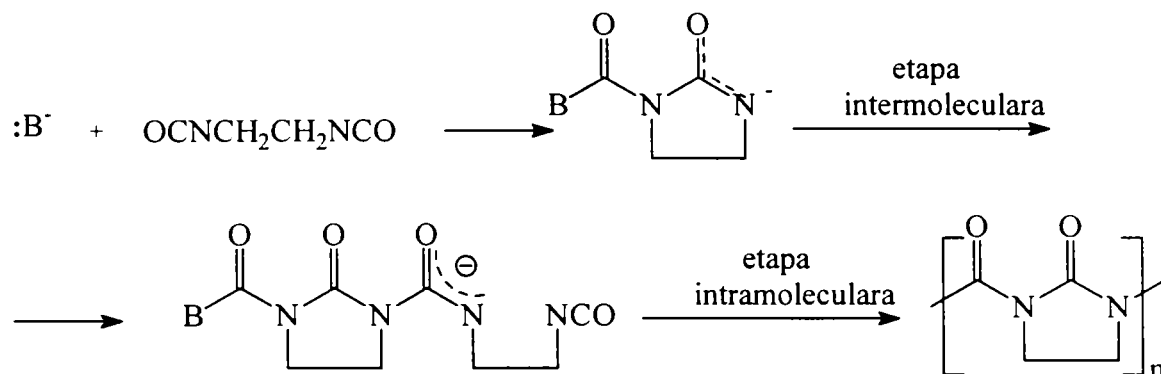
Este interesant de menționat că în cazul metilizocianatului se formează produși trimeri neuzuali în prezența catalizatorilor trialkilfosfinici, respectiv atât triazina cât și 3,5-dimetil-2-metilimino-4,6-dioxohexahidro-1,3,5-oxadiazina [ 18 ]:



Trimerizarea izocianatilor la izocianurați, care se desfășoară ușor în prezența unor baze tari, urmează un mecanism asemănător celui prezentat mai sus la dimerizare. Intermediarul poate adăuga încă un mol de izocianat înainte de ciclizare, formînd un trimer. Formarea trimerului este de asemenea promovată de acizi.



c) Homopolimerizarea liniară. Diizocianații pot suferi o homopolimerizare anionică la temperaturi sub cea a mediului ambiant în solvenți polari cu formare de izocianați reticulați cu masă moleculară mare. Acest tip de polimerizare a fost în general observat pentru alchilizocianați cu catenă scurtă care au o structură favorabilă pentru un mecanism alternant de propagare intramoleculară și intermoleculară, după cum se vede din schema de mai jos [ 102 ]. Ciclopimerii din reacția de mai jos sunt obținuți din etilendiizocianat :

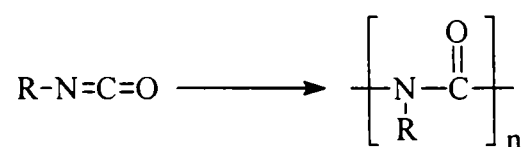


Cel mai eficient catalizator pentru această ciclopimerizare este cianura de sodiu în *N,N*-dimetilformamidă, un sistem care a fost utilizat de către Shashoua [ 103 ] pentru homopolimerizarea monoizocianaților.

Ciclopimerizarea etilendiizocianatului a fost de asemenea inițiată prin iradiere cu raze X. În general se admite că reacția este limitată la 1,2- și 1,3-diizocianații alifatici. Ea se poate realiza și pentru unii izocianați cu mai mare împiedicare sterică (ciclohexan-1,2- și 1,3-diizocianat).

S-a semnalat de asemenea homopolimerizarea inițiată termic sau prin iradiere a 2,4-toluilendiizocianatului. Structura oligomerilor de masă moleculară relativ mică formați nu a fost încă stabilită cu certitudine. Formarea unor legături de tip carbodiimidic în această reacție sugerează un mecanism de reacție diferit.

Prin homopolimerizarea anionică a monoizocianaților la temperaturi sub cea a mediului rezultă polimeri de tipul nylon-1 (poliamide) [ 103,104 ] :



Deși polimerii cristalini de tipul poli(alilizocianat) sunt considerați stabili, mulți dintre aceștia se depolimerizează la încălzire formând monomeri și trimeri ciclici. Nivelul de dependență de temperatură este puternic influențat de lungimea catenei laterale. Depolimerizarea la temperatura camerei se desfășoară în solvenți polari și în prezența unui inițiator. În soluție poli(alchilizocianații) prezintă un grad neobișnuit de înalt de rigiditate, atribuit unei configurații elicoidale [ 18 ].

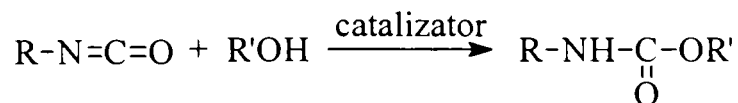
#### 2.4.5.2. Reacția de adiție-polimerizare.

Cele mai citate reacții ale izocianaților sunt adțiile lor la compuși polihidrolici, poliaminici sau policarboxilici cu formarea de polimeri de adiție. Datorită mării diversități de caracteristici ale materiilor prime și domeniului larg de funcționalități se pot obține polimeri uretanici ale căror caracteristici de prelucrare și performanțe pot fi variate practic infinit.



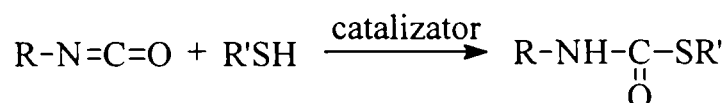
Polimerizarea prin adiție a diizocianaților cu compuși hidroxilici bifuncționali prin care se obțin poliuretani este descrisă în numeroase cărți [ 3,5,6,8,11,14,15 ] și într-un volum impresionant de literatură primară (lucrări și brevete).

Reacția izocianaților cu alcoolii pentru formarea carbamaților este catalizată de amine terțiare și o mare varietate de compuși organometalici :

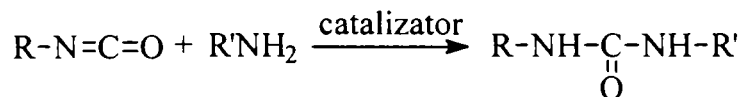


Această reacție simplă constituie piatra de temelie pentru industria în continuă dezvoltare a poliuretanilor. Fiind cunoscut că anumiți carbamați pot regenera la încălzire izocianatul și polioliul, acest fapt a fost utilizat în industrie pentru a realiza un mare număr de izocianați blocați pentru aplicații în domeniul elastomerilor și peliculogenelor.

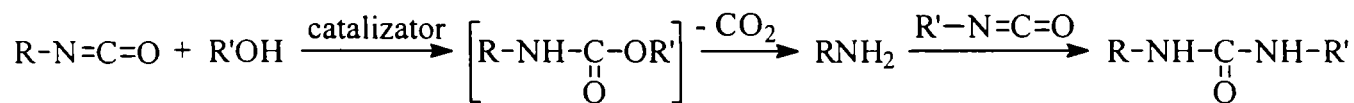
În mod similar tioalcooli și tiofenolii reacționează cu izocianații cu formare de tiocarbamați. Deși aceste reacții sunt mult mai lente decât cele ale alcoolilor corespunzători, s-au utilizat cu succes catalizatori de tip aloxid pentru a realiza nivele moderate de creștere a vitezelor de reacție :



Pe de altă parte, reacția izocianaților cu aminele cu formare de compuși ureici este atât foarte rapidă, cât și cantitativă. În legătură cu această reacție, respectiv probleme de cinetică, efecte de solvent, cataliză etc. s-a publicat de asemenea un volum impresionant de studii [ 3,6,11,14,15 ]. Viteza de reacție este puternic influențată de bazicitatea aminei. În industrie această relație a fost utilizată pentru dezvoltarea unei game largi de prelungitori de lanț pe bază de amine aromatice împiedicate steric sau dezactivate electronic care se utilizează în domeniul injecției cu reacție (RIM) și al elastomerilor.



Producătorii de spume poliuretanic flexibile combină diverse variante ale reacției de formare a carbamaților și ale reacției dintre izocianați și amine pentru a realiza concomitent scăderea densității și creșterea valorilor proprietăților fizico-mecanice. Schema generală a procesului începe cu reacția unui mol de apă cu un mol de izocianat când se formează un intermediar carbamic nestabil care elimină imediat bioxid de carbon generând astfel o amină primară care reacționează cu un al doilea mol de izocianat producând o uree substituită :



Acizii carboxilici reacționează cu arilizocianații la temperaturi ridicate formând anhidride. În continuare anhidridele elimină bioxid de carbon la temperaturi ridicate cu formare de amine. Aminele aromatice sunt convertite în continuare la amide prin reacția cu anhidrida în exces. *orto*-Diacizii, cum ar fi acidul ftalic, reacționează cu izocianații de aril [ 105 ] când se formează *N*-aril-ftalimidele corespunzătoare. Reacțiile cu acizii carboxilici sunt ireversibile și sunt utilizate în industrie pentru fabricarea de poliamide și poliimide, două clase de polimeri de înaltă performanță pentru aplicații la temperaturi ridicate unde rezistența chimică este importantă. Este recomandată cataliza bazică pentru reducerea formării de produse secundare de tipul ureelor substituite [ 106 ].



Această reacție nu este utilă pentru compușii aromatici bifuncționali deoarece reacțiile secundare nedorite au loc în mult mai mare măsură. De exemplu, MDI reacționează cu acidul benzoic în dimetilsulfoxid când are loc formarea de poli[metilen-bis(4-feniluree)]. Deși produsele inițiale sunt cele ale poliadiției, reacția globală este o policondensare.

## 2.5. Bibliografie.

1. Siefken, W., *Liebigs Ann. Chem.* **1949**, 562, p. 6 - 136.
2. Arnold, R. G.; Nelson, J. A., Verbanc, J. J., *Chem. Rev.* **1957**, 57, p. 47 - 78.
3. Saunders, J. H., Frisch, K. C., *Polyurethanes ; Chemistry and Technology, Part I : Chemistry*, Interscience Publishers, New York, **1962**.
4. Ulrich, H., *Chem. Rev.* **1965**, 65, 869.
5. David, D. J., Staley, H. B., *Analytical Chemistry of the Polyurethanes*, Wiley - Interscience, New York, **1969**.
6. Wright, P., Cumming, P. C., *Solid Polyurethane Elastomers*, Gordon and Breach Scientific Publishers, New York, **1969**.
7. Frisch, K. C., Reegen, S. L., *Advances in Polyurethane Science and Technology*, Volume I, Technomic Publishing Co., Inc., Stamford, **1971**.
8. Sayigh, A. A. R.; Ulrich, H., Farrissey, W. J., Jr., în Stiles, J. K., Campbell, T. W., (Eds.), *Condensation Monomers*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **1972**, p. 369 - 476.
9. Vieweg, R., Höchtle, A., *Kunststoff - Handbuch ; Band VII : Polyurethane*, Carl Hanser Verlag, München, **1976**.
10. Rassmussen, J. K., Hassner, A., *Chem. Rev.* **1976**, 76, 389.
11. Richter, R., Ulrich, H., în Patai, S., (Ed.), *The Chemistry of Cyanates and their Thio Derivatives*, Part 2, John Wiley & Sons, Ltd., New York, **1977**, p. 619 - 818.
12. Ashida, K., Frisch, K. C., *International Progress in Urethanes*, Volume 2, Technomic Publishing Co., Inc., Westport, **1980**.
13. Ashida, K., Frisch, K. C., *International Progress in Urethanes*, Volume 3, Technomic Publishing Co., Inc., Westport, **1981**.
14. Oertel, G., *Polyurethane Handbook*, Hanser Verlag, New York, **1985**.
15. Woods, G., *The ICI Polyurethanes Book*, John Wiley & Sons, Chichester, **1987**.
16. Ulrich, H., în *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Fifth Edition, Volume A14, Wiley - VCH, Weinheim, **1989**, p. 611 - 625
17. Gum, W. F.; Riese, W., Ulrich, H., (Eds.), *Reaction Polymers*, Hanser Verlag, New York, **1992**.
18. Richter, R. H., Priester, R. D., Jr., în Kroschwitz, J. I., Howe - Grant, M., (Eds.), *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical, Technology*, Fourth Edition, Volume 14, John Wiley & Sons, New York, **1995**, p. 902 - 934.
19. Ulrich, H., *Chemistry and Technology of Isocyanates*, Wiley - VCH, New York, **1996**.
20. Hentschel, W., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1884**, 17, 1284.
21. Bayer, O., *Angew. Chem.* **1947**, 59, 257-272.
22. Ulrich, H., în Kroschwitz, J. I., Howe - Grant, M., (Eds.), *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Fourth Edition, Volume 24, John Wiley & Sons, New York, **1997**, p. 695 - 726.
23. Dhar, D. N., Murthy, K. S. K., *Synthesis* **1986**, 437.
24. Ulrich, H.; Richter, R., Tucker, B., *Synthesis* **1979**, 277.
25. Waltmann, E., Wolf, E., Brevet SUA 2346202, **1944** ; *Chem. Abstr.* **1944**, 38,

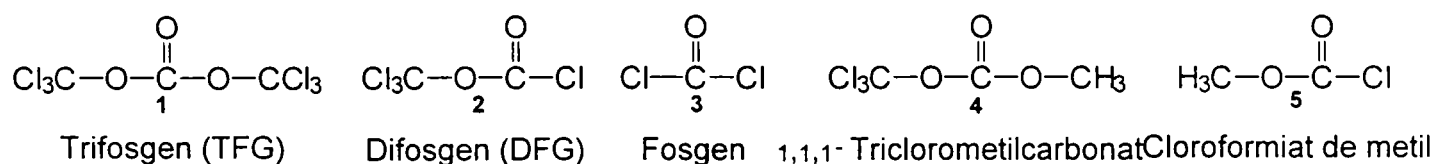
- 3990, 4957.
26. Ulrich, H.; Tucker, B., Sayigh, A. A. R., *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 2685.
  27. Ulrich, H.; Tucker, B., Sayigh, A. A. R., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 636.
  28. Mukaiyama, T.; Fumisawa, T., Mitsunobo, O., *Bull. Chem. Soc. Japan* **1962**, *35*, 1104 ; *Chem. Abstr.* **1962**, *57*, 9733.
  29. Solomons, T. W. G., *Fundamentals of Organic Chemistry*, Third Edition, John Wiley, New York, **1990**, p. 789.
  30. Kalsi, P. S., *Stereochemistry ; Conformation and Mechanism*, Wiley Eastern Ltd., New Delhi, **1990**, p. 333 - 337.
  31. March, J., *Advanced Organic Chemistry*, Third Edition, Wiley - Interscience, New York, **1985**, p. 983.
  32. Hentschel, P.; Zengel, H., Bergfeld, M., (Akzo), Brevet SUA 4223145, **1979**.
  33. Hentschel, P.; Zengel, H., Bergfeld, M., (Akzo), Brevet Austria 523314, **1982** ; *Chem. Abstr.* **1983**, *98*, 72893.
  34. *Urethanes Technology* **1986**, *3* (2), 35.
  35. *Urethanes Technology* **1987**, *4* (1), 17.
  36. Zengel, H. G., in *Cellular and non Cellular Polyurethanes, International Conference Strasbourg*, June 9 - 13, 1980 ; Carl Hanser Verlag, München, **1980**, p. 913.
  37. Cupery, M. E., Brevet SUA 2346665, **1944** ; *Chem. Abstr.* **1944**, *38*, 5845.
  38. Dickey, J. B.; Straley, J. M., Stanin, T. E., Brevet SUA 2394597, **1946** ; *Chem. Abstr.* **1946**, *40*, 2848.
  39. Barclay, R., Jr., Kurkij, R. P., Brevet SUA 3076007, **1963**.
  40. Sowa, F. J., Brevet SUA 3013045, **1961** ; *Chem. Abstr.* **1962**, *56*, 8632.
  41. Morschel, H., Skopalic, C., Brevet Germania 1154090, **1963**, *Chem. Abstr.* **1964**, *60*, 2758.
  42. Nachbaur, E., *Monatsch. Chem.* **1966**, *97*, 361 ; *Chem. Abstr.* **1966**, *65*, 10482
  43. Wurtz, A., *C. R. Séances Acad. Sci.* **1848**, *27*, 242.
  44. Schaefer, W. D., Brevet SUA 3017420, **1962** ; *Chem. Abstr.* **1962**, *57*, 664.
  45. Hoover, F. W., Rothrock, H. S., *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 2082.
  46. Harper, J. L., Brevet SUA 3168545, **1965**.
  47. Hoover, F. W.; Stevenson, H. B., Rothrock, H. S., *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 1825.
  48. Manes, M., Mackay, J. S., Brevet SUA 3201433, **1965**.
  49. Saunders, J. H., Bennet, W. B., Brevet SUA 3201433, **1965** ; *Chem. Abstr.* **1956**, *50*, 12103.
  50. Case, L. C., *Nature*, **1959**, *183*, 675.
  51. Ulrich, H.; Tucker, B., Sayigh, A. A. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 528.
  52. Zajacek, J. A.; McCoy, J. J., Fuger, K. E., (Arco), Brevet Germania 2343826, **1974**.
  53. Zajacek, J. A.; McCoy, J. J., Fuger, K. E., (Arco), Brevet SUA 3895054, **1974**.
  54. Zajacek, J. A.; McCoy, J. J., Fuger, K. E., (Arco), Brevet SUA 4369141, **1974**.
  55. Tsumura, R.; Takaki, U., Takeshi, A., (Mitsui-Toatsu), Brevet Germania 52635490, **1977**.
  56. Schwetlick, K., et al., (VEB Synthesewerk Schwarzheide), Brevet RDG 123807, **1975**.
  57. Schwetlick, K.; Unverferth, K., Tietz, H., *SYSpur Rep.* **1981**, *19*, 3 ; *Chem. Abstr.* **1982**, *97*, 39416.
  58. Chono, M.; Fukuoka, S., Kono, M., *J. Cell. Plast.* **1983**, *19*, 385.
  59. Shaw, E. T., Zajaneck, J. G., (Arco), Brevet SUA 4146727, **1979**.
  60. Fukuoka, S.; Chono, M., Kohno, M., *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1458.

61. Gurgiolo, A. E., (Dow Chemical), Brevet SUA 4268683, **1981**.
62. Kober, E. H., Smith, E., (Olin Chemical), Brevet SUA 3366662, **1968**.
63. McGhee, W. D., Waldman, T. E., (Monsanto), Brevet SUA 5189205, **1993**.
64. Henderson, K. A., Alexandian, V. A., *Org. Prep. Proc. Int.* **1986**, 18, 149.
65. Katz, D. S., (American Cyanamid), Brevet SUA 4364913, **1983**.
66. Lyons, J. E., (Sun Ventures, Inc.), Brevet SUA 3960914, **1992**.
67. Hileman, B., *Chem. Eng. News* **1992**, 70 (45), 9.
68. Shawl, E. T.; Zajazek, J. G., Kessling, H. S., Jr., Eur. Pat. Appl. EP 408277, **1991**.
69. Knölker, H. J.; Braxmeier, T., Schlechtingen, G., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2497.69.
70. Eisenmann, K - H., Zenner, K - F, în *Ullmann's Encykopädie der technischen Chemie*, 4., neubearbeitete und erweiterte Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, Band 13, **1977**, p. 347 - 358.
71. Giles, D. E., în Patai, S., (Ed.), *The Chemistry of Cyanates and their Thio Derivatives*, John Wiley & Sons, Chichester, Part 1, **1977**, p. 381 - 444.
72. Tennant, G., în Sutherland, I. O., (Ed.), *Comprehensive Organic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, Volume 2, **1979**, p. 513 - 527.
73. Onodera, N., *Kogyo Kagaku Zasshi* **1962**, 65, 1249 ; *Chem. Abstr.* **1964**, 61, 6886.
74. Karmas, G., Brevet SUA 2547484, **1951** ; *Chem. Abstr.* **1952**, 46, 7123.
75. Ulrich, H, în *Kirk - Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Third Edition, John Wiley & Sons, New York, Volume 23, **1983**, p. 576 - 578.
76. van Pee, W., Jungers, J. C., *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1967**, 158 ; de Cooman, E., de Aguirre, I., *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1967**, 165 ; Olleslager, W. D., de Aguirre, I., *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1967**, 179.
77. Carleton, P. S.; Farrissey, W. J., Jr., Rose, J., *Appl. Polym. Sci.* **1972**, 16, 2983.
78. Ulrich, H., Brevet Anglia 1153261, **1969**.
79. Ulrich, H.; Richter, R., Tucker, B., *Synthesis* **1979**, 277.
80. Zecher, W., Holtschmidt, H., Brevet Germania 1170398, **1964** ; *Chem. Abstr.* **1964**, 61, 4267.
81. Ferris, A. F., Schutz, B. A., *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 3140.
82. Kaplan, M., *J. Chem. Eng. Data* **1961**, 6, 272.
83. Baily, M. E.; Kirss, V., Spaunburgh, R. G., *Ind. Eng. Chem.* **1956**, 48, 794.
84. Flynn, K. G., Nenortas, D. R., *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 3527.
85. Burkus, J., *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 474.
86. Capuano, L.; Boschat, P.; Heyer, H. W., Wachter, G., *Chem. Ber.* **1973**, 106, 312.
87. Bredereck, H.; Simchen, G., Goknel, E., *Chem. Ber.* **1970**, 103, 236.
88. Richter, R., *Chem. Ber.* **1972**, 105, 82.
89. Effenberger, F.; Gleiter, R.; Heider, R., Niess, R., *Chem. Ber.* **1968**, 101, 502.
90. Pfirschke, J., (Bayer), Brevet Germania 947471, **1953** ; Herweh, J. E., Kaufmann, W. J., *J. Heterocycl. Chem.* **1971**, 8, 983.
91. Dyen, M. E., Swern, D., *Chem. Rev.* **1967**, 67, 197.
92. Markiewitz, K. H., (Atlas Chemical Industries, Inc.), Brevet Germania 1909573, **1970**.
93. Biener, H., *Liebigs. Ann. Chem.* **1965**, 686, 102.
94. Kaufmann, K. D.; Bormann, H.; Rühlmann, K.; Engelhardt, G., Kriegsmann, H., *Chem. Ber.* **1968**, 101, 984.
95. Goerdeler, J., Schenic, H., *Chem. Ber.* **1965**, 98, 2934, 3831.
96. Richter, R., Ulrich, H., *Synthesis* **1975**, 463.

97. Trenbeath, S. L.; Feldman, A. M., Nummy, L. J., (American Cyanamide), Brevet SUA 4377530, **1983**.
98. Ostrogovich, G., et al., *Tetrahedron*, **1969**, 25, 1875.
99. Monagle, J. J., Nace, H. R., (Du Pont), Brevet SUA 3056835, **1962**.
100. Ulrich, H., în Gum, W. F.; Riese, W., Ulrich, H., (Eds.), *Reaction Polymers*, Hanser Verlag, New York, **1992**, p. 358.
101. King, C., *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 437.
102. Shahoua, V. E., *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 3156.
103. Shashoua, V. E., *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 3165 ; Shashoua, V. E. ; Sweeny, W., Tietz, R. F., *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 866.
104. Carleton, P. S., Farrissey, W. H., *Tetrahedron Lett.* **1969**, 3485.
105. Onder, K., în Gum, W. F.; Riese, W., Ulrich, H., (Eds.), *Reaction Polymers*, Hanser Verlag, New York, **1992**, p. 405.
106. Sorenson, W. R., *J. Org. Chem.* **1959**, 24, 978.

## 3.1. Elemente introductive.

Utilizarea bis(triclorometil)carbonatului [ numit și "trifosgen", (TFG)], ca auxiliar sintetic în prepararea de compuși din multe clase importante de substanțe organice a fost investigată intens în ultimii douăzeci de ani, cu deosebire în ultima decadă [ 1 ]. Numărul mare de brevete în raport cu numărul cumulat de lucrări (85 % în 1996, dintr-un total de 117 citații) arată potențiala importanță industrială a acestui reactiv. Principala motivație pentru o astfel de aplicare intensă a TFG poate fi găsită sub două aspecte mai importante și anume : (a) utilizarea trifosgenului ca reactiv solid mai sigur și mai ușor de manipulat decât fosgenul [ 2-4 ] și (b) reactivitatea specifică a acestui compus, care permite obținerea de uree asimetriche [ 5-7 ], cloruri de carbamoil și izocianați [ 8,9 ], carbonați asimetrici [ 10-12 ] și carbamați [ 13,14 ]. Interesul relativ târziu pentru un compus cu asemenea valențe sintetice este într-o anumită măsură surprinzător, dacă se are în vedere că el a fost preparat pentru prima oară de Councler în 1880 [ 15 ]. În schimb se poate afirma că în mod cert în prezent el nu mai constituie o curiozitate sau un compus deosebit, ci a devenit un reactiv de uz curent în sinteza organică. Mai jos sunt prezentați compușii din familia TFG.



Primele informații privind proprietățile sale fizico-chimice au fost prezentate în anul 1887 [ 16,17 ] ; detalii semnificative în legătură cu structura în stare solidă au apărut abia relativ recent, în 1971 [ 18 ]. În același context se poate remarca și semnalarea a diferite aplicații industriale ale trifosgenului la începutul secolului XX, cu referire în special la reacția cu amine, alcooli, fenoli și aldehide [ 19-22 ]. Carbonații de metil policlorurați au fost investigați pe o bază empirică drept produse secundare la fabricarea triclorometil-cloroformiatului (difosgen), potențială armă chimică în primul război mondial. Este posibil ca un astfel de factor, împreună cu evidenta lui similaritate în reactivitate cu fosgenul, să fi pus în umbră acest compus util și relativ sigur datorită stării sale cristaline, ducând la neglijarea utilizării lui în sinteza chimică organică.

În Figura 3.1 este prezentat numărul de publicații privitoare la TFG. În întreaga perioadă de dinainte de 1980 au apărut aproximativ o duzină de lucrări sau brevete, în timp ce după 1990 creșterea numărului de lucrări este impresionantă. Pentru ultimii ani este de remarcat creșterea numărului de brevete, ca dovadă a aplicabilității.

Eckert și colaboratorii [ 2 ] au publicat în 1987 o comunicare, mult citată ulterior, în care erau prezentate pe scurt și posibilitățile sintetice legate de TFG. Trei ani mai târziu a apărut o scurtă prezentare generală a lui Imagawa despre TFG și congenerii săi [ 23 ], în timp ce Sennyey a prezentat fosgenul și compușii înrudiți cu el drept "o mină de aur pentru laborator și industrie", într-o lucrare [ 24 ] în care se citează numai câteva referințe privind TFG și utilizările sale. În context se mai poate aminti scurta prezentare generală a oportunităților sintetice legate de TFG realizată de Müller [ 25 ]. La ora actuală cel mai complet review în materie este cel publicat de Cotarcă și colaboratorii [ 26 ].



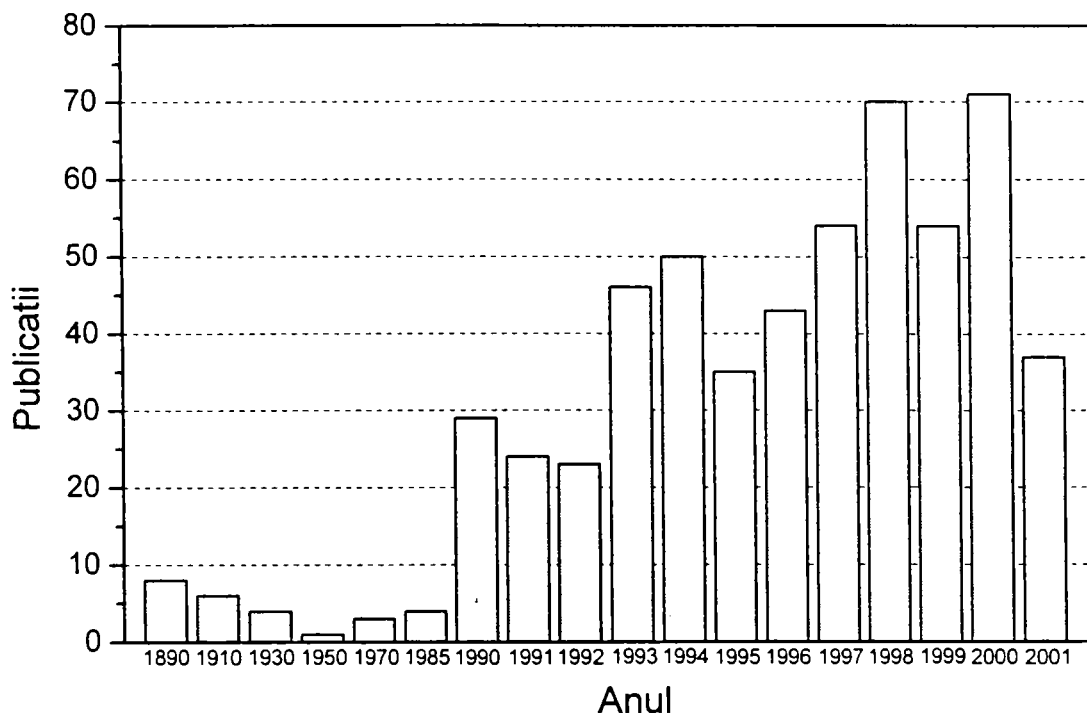


Figura 3.1. Evoluția numărului de publicații (lucrări și brevete) în legătură cu TFG.

### 3.2. Structură și proprietăți fizico-chimice.

Primele date privind proprietățile fizico-chimice ale TFG se găsesc în lucrările de pionierat ale lui Hentschel [ 17,18 ]. Apoi Marotta [ 27 ] a publicat o descriere mai completă a caracteristicilor sale și a datelor cristalografice. Cele mai importante proprietăți fizico-chimice ale TFG sunt rezumate în Tabelul 3.1.

Structura în stare solidă a TFG este prezentată în Figura 3.2 [ 18 ]. Cristalele sale sunt monoclinice ; ele aparțin grupului spațial  $P2_1/c$  ; dimensiunile celulei elementare sunt :  $a = 9,824 \pm 0,008 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,879 \pm 0,004 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,245 \pm 0,004 \text{ \AA}$  și  $\beta = 91,7 \pm 0,1^\circ$ . S-a demonstrat că molecula constă dintr-un lanț plan conținând atomii Cl-C-O-CO-O-C-Cl, cu ceilalți patru atomi de clor plasați aproximativ simetric deasupra și dedesubtul planului lanțului principal. Conformația moleculei în cristal este favorabilă modului de disociere ciclic propus de Hales [ 28 ], conform formulei **1a**. Structura **1b** amintește de structura trioxometilenului, și a fost propusă de Marotta [ 27 ] dar nu s-a pus în evidență nici un izomer ciclic de tipul **1b** în starea solidă a substanței.



Este de remarcat că Hales a fost primul care a atras atenția asupra faptului că termenii difosgen și trifosgen, utilizați curent pentru trichlorometil-cloroformiat și respectiv bis(trichlorometil)carbonat sunt improprii, deoarece acești compuși nu sunt decât formal oligomeri ai fosgenului ; ei se obțin prin clorurarea exhaustivă a formiatului (sau cloroformiatului) de metil, respectiv carbonatului de metil [ 28 ]. Deși în multe reacții trifosgenul se comportă ca trei molecule de fosgen și formula sa moleculară este



(COCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, se pare că această denumire a contribuit mult timp la rezervele chimiștilor de a îl folosi mai frecvent în sinteza organică.

Tabelul 3.1. Proprietăți fizico-chimice ale TFG

Aspect	Solid alb, cristalin
Formula moleculară	C <sub>3</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>3</sub>
Masa moleculară	296,75
Punctul de fierbere	203-206°C/760 mm Hg
Punctul de topire	81-83°C
Solubilitate	Solubil în eter, tetrahidrofuran, benzen, hexan, cloroform, tetraclorură de carbon
Densitatea	1,78 g/cm <sup>3</sup>
Densitatea în stare topită	1,629 g/cm <sup>3</sup>

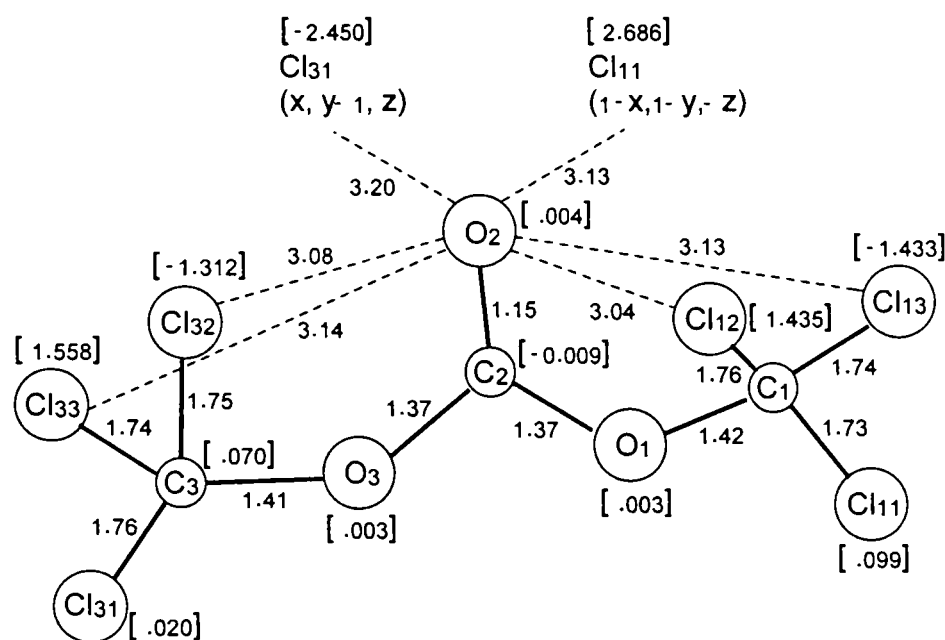
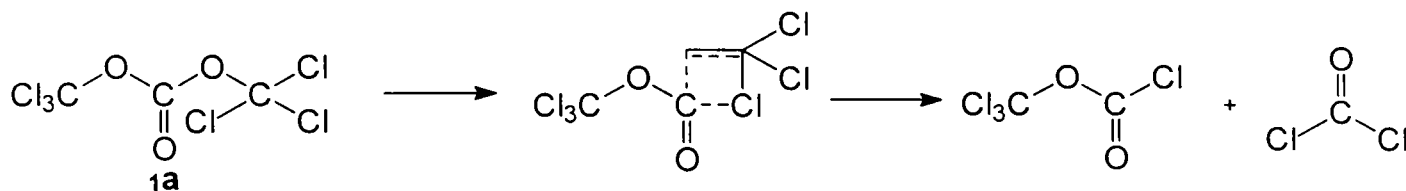


Figura 3.2. Structura determinată cu raze X a TFG [ 18,26 ].

Structura a fost anticipată de Hales pe baza spectrelor IR [ 28 ], îndeosebi cu referire la vibrațiile de valență C=O și C-O. Importanța acestei lucrări constă în faptul că a fost prima propunere a structurii aciclice a TFG înainte de apariția rezultatelor analizelor cu raze X. Benzile principale din spectrul IR al TFG (soluție în CCl<sub>4</sub>) apar la 1832 cm<sup>-1</sup> pentru vibrația de valență C=O , respectiv la 1178, 967 și 945 cm<sup>-1</sup> pentru vibrația de valență C-O. Poziția benzii C=O la o frecvență extrem de înaltă este determinată de efectul cumulativ al celor 6 atomi puternic electronegativi de clor asupra densității electronice a dublei legături. În spectrul <sup>13</sup>C-RMN al TFG se observă semnale la δ = 109,1 și 140,8 [ 10 ], respectiv la δ = 108,2 și 140,9 [ 29 ], ambele determinări realizate în CDCl<sub>3</sub>.

### 3.2.1. Descompunerea termică a TFG.

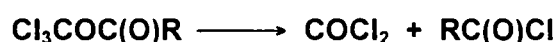
În ciuda interesului crescând pentru aplicațiile sale sintetice, nu a fost realizată încă nici o investigație sistematică și cu date definitive și unanim acceptate asupra stabilității TFG. De la prima sa preparare, el a fost considerat ca un produs solid stabil. Hood [ 30 ] a remarcat o descompunere în difosgen și fosgen la distilare, pentru care a propus mecanismul din Schema 3.1.



Schema 3.1. Mecanismul de descompunere a TFG propus de Hood [ 30 ].

Aproximativ în aceeași perioadă Grignard [ 31 ], Kling [ 32 ] și Marotta [ 27 ] au studiat descompunerea termică a TFG. Deși rezultatele lor au fost într-o anumită măsură diferite, s-a demonstrat o înaltă stabilitate termică a TFG pînă la 300°C. Informații recente [ 4 ] arată că produsul este stabil peste punctul de fierbere (206°C), pînă la aproximativ 310°C, descompunîndu-se abia de la 360°C.

Problema rămîne însă destul de controversată, după cum se vede din cele prezentate în continuare [ 33,34 ]. Astfel se afirmă că trifosgenul se descompune cantitativ la 250-300°C în 3 echivalenți molari de fosgen. La temperaturi mai scăzute, ca în timpul distilării, trifosgenul se descompune în fosgen și difosgen, dar cînd este amestecat cu pulbere de cărbune activ sau cu acizi Lewis și încălzit la temperatura de topire apare o descompunere rapidă la fosgen. Se poate induce descompunerea termică sau catalitică a difosgenului și trifosgenului pentru a genera 2, respectiv 3 moli de fosgen pentru un mol de compus inițial. Astfel de descompuneri sunt ilustrative pentru scindarea ușoară a grupei triclorometoxicarbonil :



pentru care printre exemplele relevante se includ cele pentru care R = alchil, Cl sau  $\text{OCCl}_3$ . Descompunerea difosgenului este catalizată de numeroși derivați azotați ca piridina, chinolina sau aminele terțiare, ducînd la conversie totală la fosgen. Reacția este de asemenea catalizată la trecerea vaporilor de difosgen peste oxid de fier (III), dar este în mod special descompus rapid, ca și trifosgenul, în prezență de cărbune activ. O degajare continuă de fosgen are loc la simpla încălzire a cloroformiatului la reflux. Se conchide totuși că acești compuși pot constitui o modalitate convenabilă pentru transportul fosgenului, datorită stării lichide, respectiv solide. Descompunerea catalizată a trifosgenului va fi examinată mai pe larg în subcapitolul 3.5.

Avînd în vedere cele arătate mai sus au fost efectuate o serie de experimentări riguroase pentru o mai bună evaluare a stabilității termice a TFG [ 26 ]. Termograma obținută cu un calorimetru diferențial (DSC) este prezentată în Figura 3.3. Proba a prezentat un peak endoterm corespunzător la 82,4°C și un peak de descompunere exotermă începînd la cca. 160°C ( $\Delta H$  descompunere 200 J•g<sup>-1</sup>). Un alt test de acest specific s-a efectuat cu un calorimetru rapid, datele obținute și condițiile fiind prezentate în Tabelul 3.2.

Temperatura la care a început descompunerea a fost de 130°C, cu o valoare  $\Delta H$  descompunere de 278 J•g<sup>-1</sup> iar temperatura finală a fost 179°C. Datele astfel obținute nu confirmă stabilitatea anterior afirmată pentru TFG la temperaturi superioare punctului său de topire [ 27,31,32 ], chiar dacă nu s-a pus în evidență descompunerea substanței la temperaturi sub 130°C. Pentru identificarea gazelor care se formează la descompunerea TFG s-a realizat o investigație cu un sistem de analiză termogravimetrică interfațat cu un spectrofotometru IR cu transformată Fourier (TGA-FTIR) (Figura 3.4).

Benzile de la 1833, 1174 și 954 cm<sup>-1</sup>, precum și cele de la 1827 și 1057 cm<sup>-1</sup> au fost atribuite TFG, respectiv triclorometil-cloroformiatului, conform mecanismului din Schema 3.1. Singura probă pentru prezența fosgenului ar putea fi constituită de benzile slabe de la 1682 și 1400 cm<sup>-1</sup>. Banda de la 2359 cm<sup>-1</sup> atestă prezența CO<sub>2</sub>, ceea ce susține

mecanismul descompunerii TFG în fosgen, CO<sub>2</sub> și CCl<sub>4</sub>. O asemenea descompunere poate decurge printr-o stare de tranziție de 6 centre (Schema 3.2) [ 26 ].

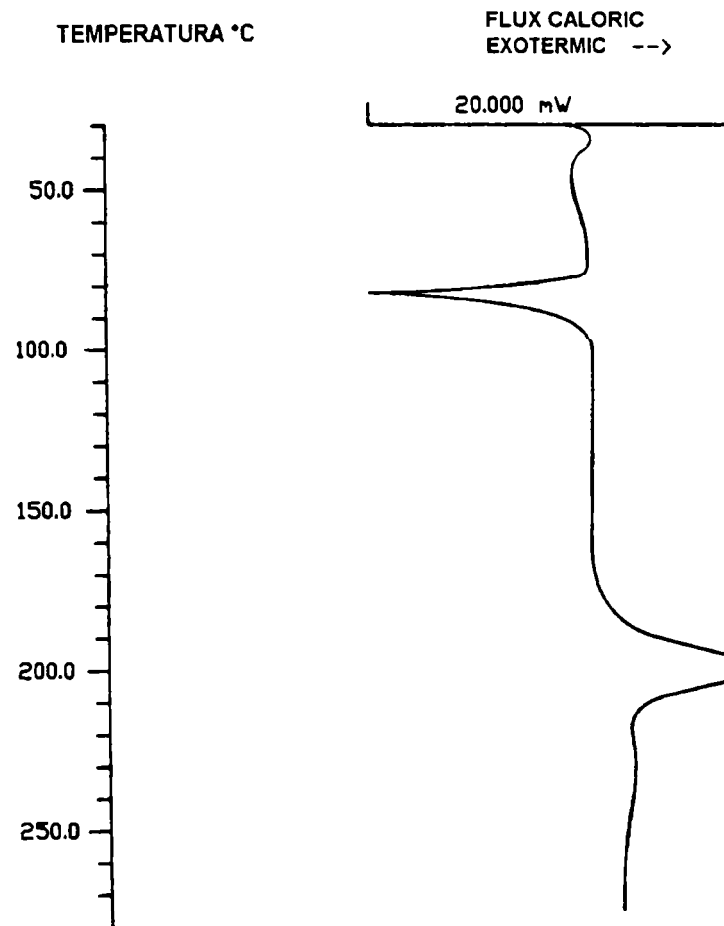


Figura 3.3. Termograma DSC a TFG.

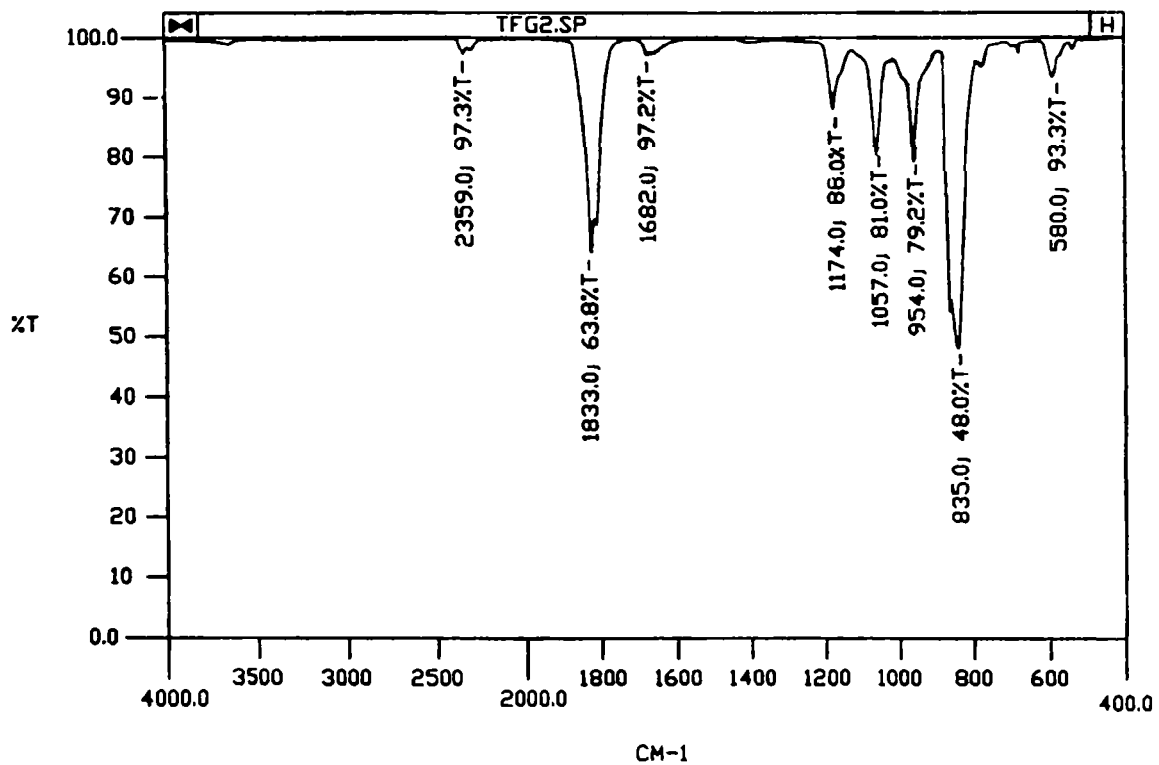
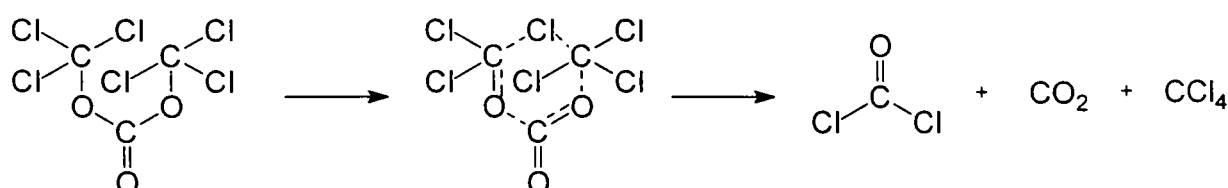


Figura 3.4. Spectrul FT-IR al TFG obținut prin analiză termogravimetrică (TGA-FTIR).

Tabelul 3.2. Rezultate pentru TFG obținute prin calorimetrie cu viteză accelerată.

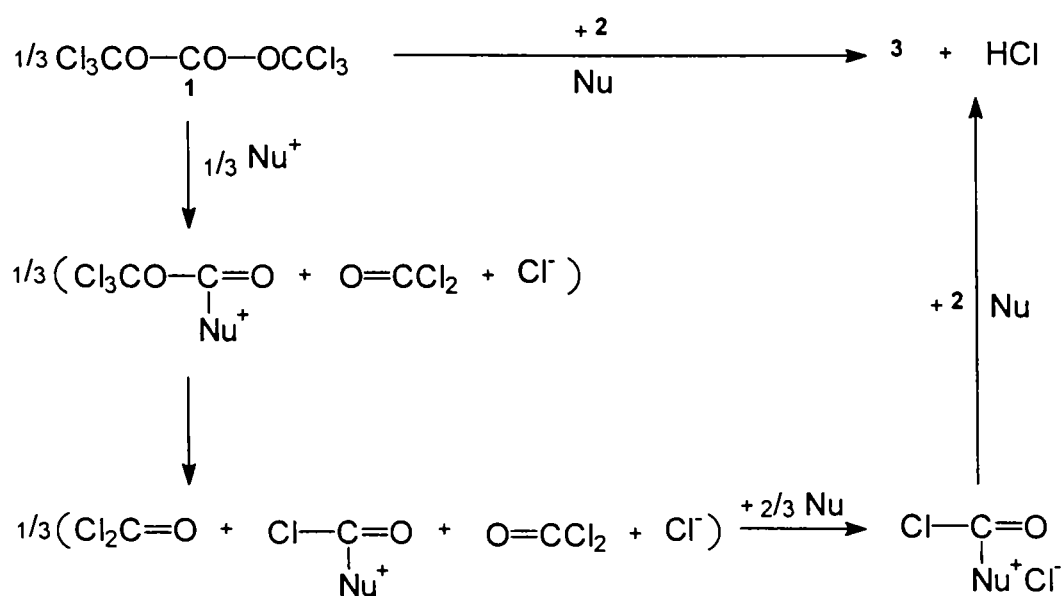
Temperatura inițială de descompunere, $T_0$ (°C)	131
Presiunea inițială la $T_0$ (psia)	41,5
Viteza inițială de autoîncălzire (°C/min)	0,03
Viteza maximă de autoîncălzire (°C/min)	3,06
Temperatura la viteza maximă de autoîncălzire, $T_{max}$ (°C)	169
Timpul pentru atingerea $T_{max}$ corectat pentru factorul $\Phi$ (min)	45
Presiunea maximă la $T_{max}$ (psia)	451
Viteza maximă a creșterii presiunii la $T_{max}$ (psi/min)	26
Temperatura finală instrumentală, $T_{fin}$ (°C)	179
Presiunea la $T_{fin}$ (psia)	613
Creșterea adiabatică a temperaturii instrumentului, $\Delta T_s$ (°C)	48
Creșterea adiabatică a temperaturii corectată pentru $\Phi$ , $\Delta T_{ad}$ (°C)	190
Temperatura finală corectată (°C)	321
$\Delta H$ reacție ( $J \cdot g^{-1}$ )	278
Presiunea reziduală la temperatura camerei (gaze necondensabile) (bar)	11,7
Pierdere de greutate datorită gazelor necondensabile (% m/m)	14,6



Schema 3.2. Mecanism pentru descompunerea trifosgenului.

### 3.2.2. Reactivitate.

Eckert [ 2 ] a propus o variantă ciclică pentru reacțiile nucleofile ale TFG, care este prezentată în Schema 3.3. Corespunzător acesteia, 1/3 moli de TFG (1) reacționează cu 1/3 moli din nucleofilul (2), în prezență de piridiniu, pentru a forma 1/3 moli de fosgen. În etapa următoare se formează un al doilea și un al treilea mol de fosgen care sunt "captați" de 2/3 moli de nucleofil formînd produsul (3). Un exemplu reprezentativ pentru Schema 3.3 este următorul : 2 =  $Cl_3C(CH_3)_2COH$  ; 3 =  $Cl_3C(CH_3)_2COCOCI$  ; Nu =  $C_5H_5N$ .



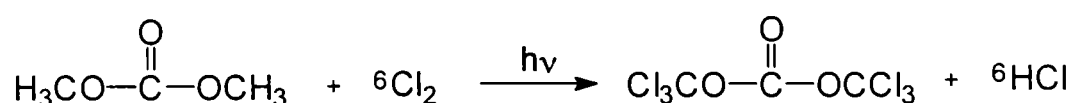
Schema 3.3. Varianta ciclică pentru reacțiile nucleofile ale TFG.

S-au determinat constantele de viteză pentru hidroliza și pentru alcooliza trifosgenului în dioxan [ 35 ], ca și cele pentru aminoliza cu amine aromatice [ 6,36 ]. Parametrii Taft s-au corelat bine cu viteza atacului nucleofil în etapa lentă a alcoolizei. Se presupune că înlocuirea grupei triclorometoxi cu una arilamino reprezintă o adiție-eliminare printr-o stare de tranziție de 4 sau 6 centre, însoțită de un transfer de protoni.

S-a studiat de asemenea reactivitatea cu nucleofili a TFG prin  $^{13}\text{C}$ -RMN și s-au obținut astfel informații suplimentare spectroscopice în legătură cu structura intermediarilor [ 26 ]. Rezultatele obținute arată că primul atac nucleofil în cazul alcoolizei poate avea loc fie la atomul de carbon din grupa triclorometil, fie la cel carbonilic.

### 3.3. Prepararea TFG.

Prepararea TFG se realizează tipic printr-o clorurare fotochimică exhaustivă a dimetilcarbonatului (Schema 3.4) [ 15,16,22,30-32 ]. Corespunzător metodei utilizate de Eckert [ 2,37 ] și Forster [ 38 ] se introduce clor gazos într-o soluție răcită de dimetilcarbonat în tetraclorură de carbon și se realizează fotoclorurarea cu ajutorul a două lămpi exterioare.



Schema 3.4. Sinteza TFG prin clorurare fotochimică.

Sinteza bis(triclorometil)carbonatului ; Metoda A [ 2 ] :

Se iriază o soluție agitată și răcită (temperatura băii de răcire 10-20°C) de dimetilcarbonat (45 g, 0,5 moli) în  $\text{CCl}_4$  (250 ml) cu 2 lămpi UV (Philips MLU 300 W). Apoi se introduce clor gazos cu un debit reglat pentru consumarea lui integrală. Acidul clorhidric format în reacție este trimis printr-un condensator de reflux într-un vas cu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  20% (1,6 l). După 28 de ore de reacție se elimină în vid (200 mm Hg) solventul, iar produsul cristalin rămas se usucă în vid (0,1 mm Hg) : randament : 143 g (97%) ; punct de topire 70°C ; IR (KBr) :  $\nu = 1820, 1175, 1115, 820 \text{ cm}^{-1}$ .

Cele mai importante modificări sau îmbunătățiri ale acestei metode preparative constau fie în utilizarea unor surse luminoase specifice și respectiv unor reactoare de laborator special concepute [ 29 ], fie în clorurarea dimetilcarbonatului în masă (fără solvent) [ 39 ]. O variantă îmbunătățită [ 29 ] a metodei lui Eckert [ 2 ] utilizează iradierea externă asociată cu un sistem de răcire interior care menține temperatura de reacție la 5-10°C, ceea ce crește solubilitatea clorului și permite reducerea timpului de reacție cu cca. 30%.

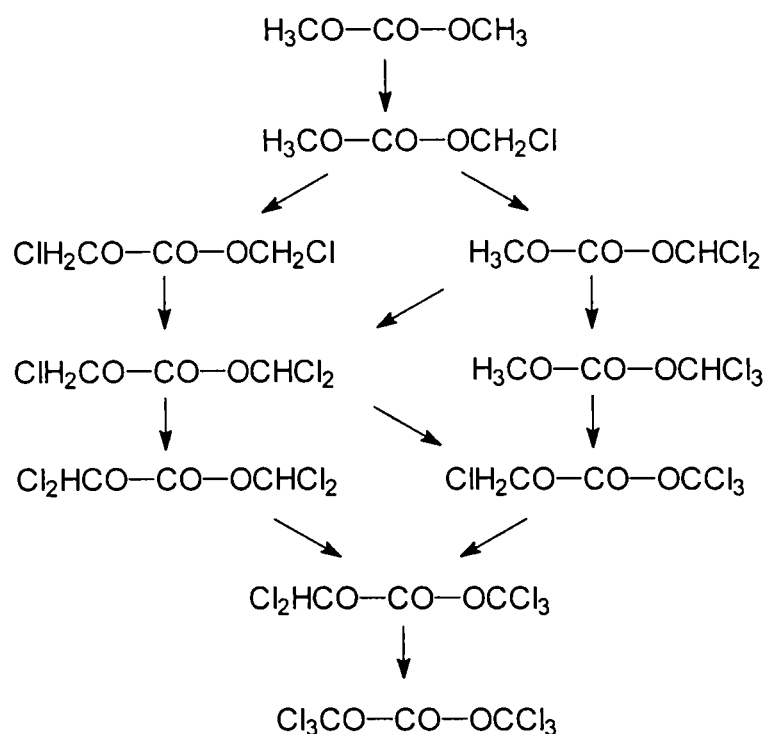
Un studiu prin spectroscopie  $^1\text{H}$ -RMN al clorurării dimetilcarbonatului a permis să se demonstreze formarea a 8 compuși parțial clorurați în conformitate cu secvențele de reacție prezentate în Schema 3.5. [ 36,40 ]. Introducerea atomilor de clor diminuează substanțial reactivitatea atomilor de hidrogen pentru substituțiile ulterioare ; de exemplu grupa  $-\text{OCH}_2\text{Cl}$  este de 10 ori mai reactivă decât grupa  $-\text{OCHCl}_2$ . Din punct de vedere practic, aceasta înseamnă că debitul de clor trebuie redus spre sfârșitul procesului, deoarece viteza lui de absorbție scade mult datorită scăderii vitezei de reacție [ 39 ].

O metodă adecvată pentru fabricarea la scară medie și mare a TFG este bazată pe clorurarea directă (ca atare) a dimetilcarbonatului [ 39 ]. Metoda permite izolarea directă a TFG ca unic produs solid al reacției.

Sinteza bis(triclorometil)carbonatului : Metoda B - Procedeu la scară medie [ 39 ] :

Reacția se realizează într-un aparat de fotoclorurare de 3 l termostatat (Hanovia) prevăzut cu o sursă UV interioară protejată într-un tub de cuarț, la 20-60°C. Se utilizează promotori de halogenare ca azoizobutironitrilul (AIBN). Debitul de clor anhidrizat este astfel reglat

(pînă la 250 l/h) încît din reactor să nu rezulte clor. În timpul clorurării volumul masei de reacție crește semnificativ. Pentru definitivarea clorurării temperatura se crește încet la 80°C, ceea ce previne și cristalizarea produsului de reacție în aparat. După 16 ore produsul de reacție se răcește și se filtrează într-un vas închis. TFG cristalin se spală cu CCl<sub>4</sub> rece și se usucă la presiune redusă ; randament : 95%.



Schema 3.5. Clorurarea dimetilcarbonatului - succesiunea reacțiilor determinată prin spectroscopie <sup>1</sup>H-RMN.

Obținerea TFG poate fi considerată și drept o etapă în cadrul unui proces circular regenerativ [ 39 ]. Astfel se sintetizează TFG prin clorurarea dimetilcarbonatului (obținut prin metanoliza TFG) în masă (Schema 3.6).



Schema 3.6. Procedeu ciclic regenerativ de sinteză pentru TFG.

Dacă se admite un randament cantitativ pentru reacțiile de mai sus, se poate considera formal că procesul global de preparare a TFG constă în clorurarea metanolului.

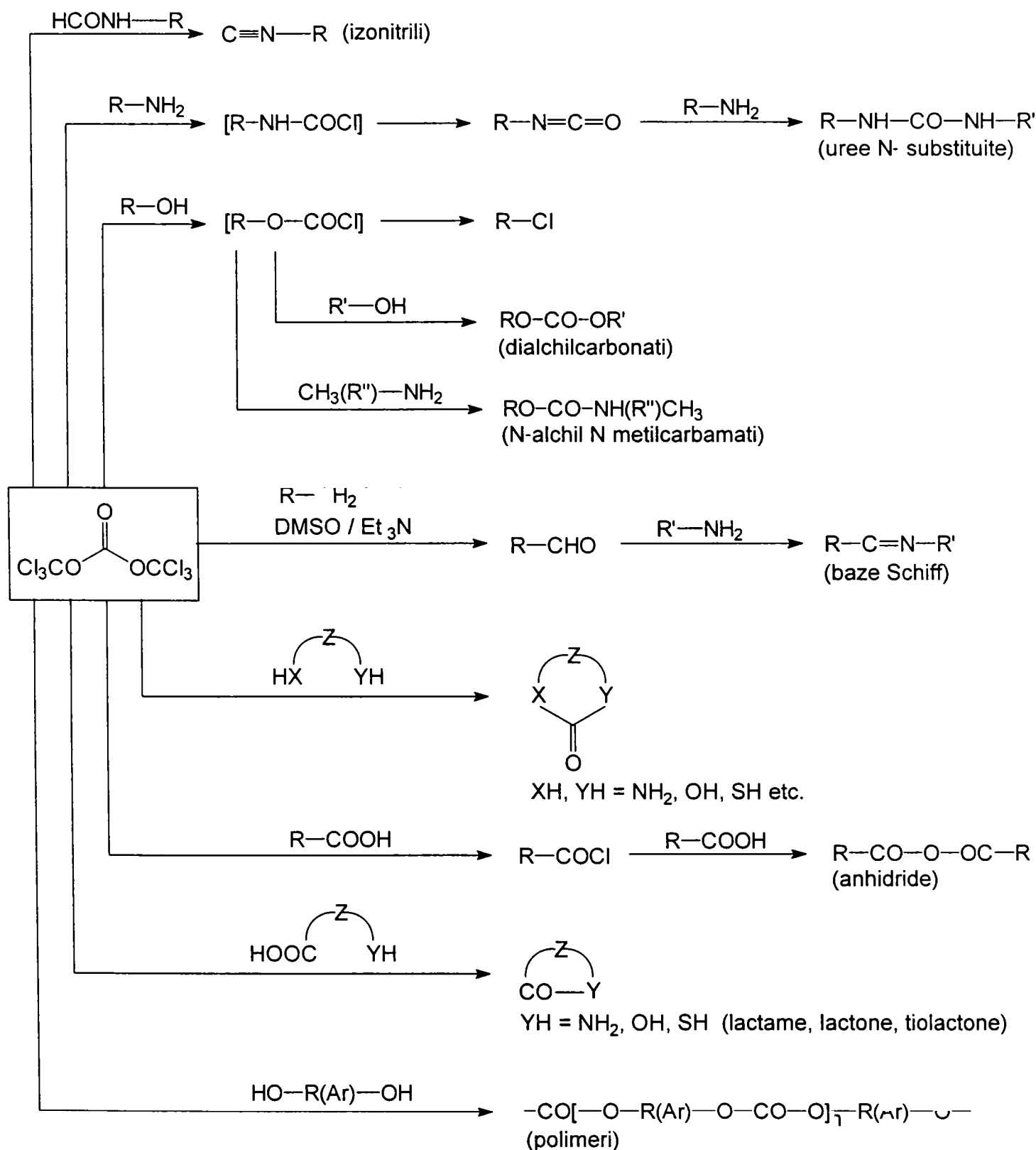
### 3.4. Reacții de substituție nucleofilă.

Investigații sistematice privind utilizarea TFG în sinteza organică au fost inițiate independent în aceeași perioadă de timp, așa cum rezultă din publicațiile din literatură, la mijlocul anilor 80, de către două grupuri de cercetare, respectiv de la Politehnica din Timișoara [ 6,35,36,39-42 ] și Universitatea Tehnică din München [ 2,37,38 ].

Diversitatea de noi structuri, heterocicli, polimeri etc. obținuți prin aceste reacții înseamnă că TFG are o importanță particulară ca *bloc de sinteză* pentru prepararea a numeroși compuși organici (Schema 3.7). În continuare vor fi prezentate reacțiile TFG sistematizate în funcție de heteroatomul care funcționează ca nucleofil, adică azot, oxigen sau sulf. În



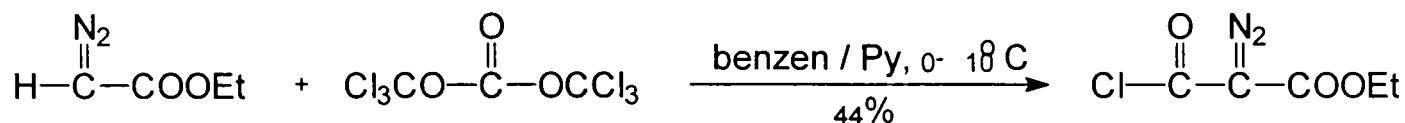
mod obișnuit TFG funcționează în astfel de reacții ca sursă de grupe carbonil, fie legat de un heteroatom ca în grupa cloroformil, fie după eliminare de HCl ca grupă carbonil, sau legat de doi heteroatomi ca grupă carbonil punte. A treia reacție generală a TFG este clorurarea substraturilor hidroxilice, alcoolii sau acizi carboxilici. Mai există și alte reacții specifice pentru TFG, cum ar fi formarea de grupe funcționale sau subunități structurale. Acestea sunt prezentate separat, în funcție de primul atom care reacționează în procesul de mai multe etape.



Schema 3.7. Principalele variante de reacție ale TFG.

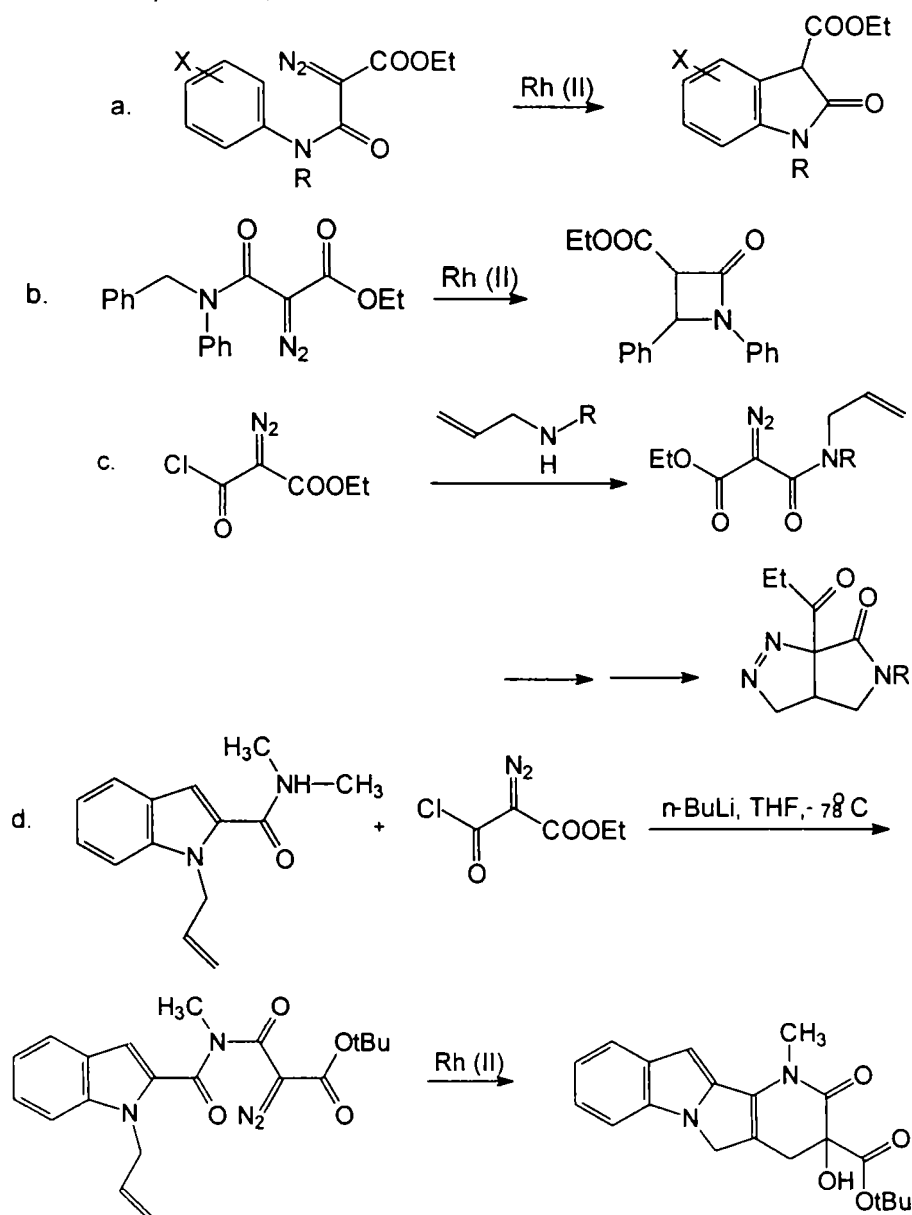
### 3.4.1. Reacții cu nucleofili cu carbon.

Formarea legăturii carbon-carbon reprezintă cea mai valoroasă reacție sintetică în chimia organică ; aceasta poate fi realizată cu TFG pentru un număr limitat de nucleofili cu carbon. Bazele tari, necesare pentru generarea carbanionilor, distrug în general TFG, și de aceea numai structuri carbanionice, de exemplu cu centri de carbon cu densitate electronică parțială mare, reacționează cu TFG cu formare de legături C-C. O astfel de reacție ar fi reprezentată de formarea etil- $\alpha$ -cloroformil- $\alpha$ -diazooacetatului din diazoacetat de etil și TFG (Schema 3.8).



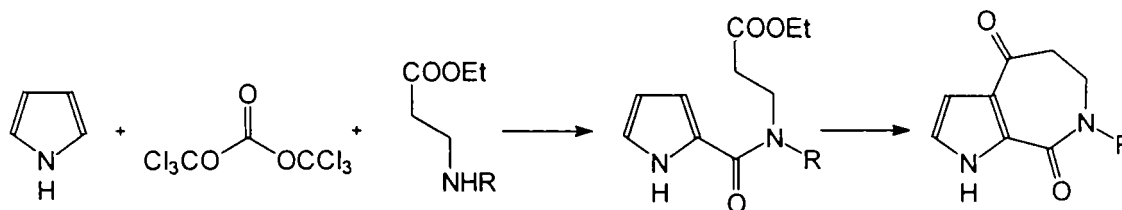
Schema 3.8. Sinteza etil- $\alpha$ -cloroformil- $\alpha$ -diazooacetatului [ 43 ].

Etil- $\alpha$ -cloroformil- $\alpha$ -diazooacetatul (clorura de etil-2-diazomaloni) este un sinton  $\text{C}_3$  cu toți trei carbonii funcționali. Acest compus a fost studiat de Padwa și colaboratorii pentru o serie de reacții de descompunere și cicloadiție catalizate de Rh(II) [ 43,44 ]. El reacționează ușor cu amine aromatice și alifatică, alcooli, tioli și amide pentru a forma o varietate de compuși  $\alpha$ -diazoo-carbonilici [ 45 ], și derivați ureidici cu activitate biologică. Exemple de astfel de reacții sunt prezentate în Schema 3.9.



Schema 3.9. Reacții ale etil- $\alpha$ -cloroformil- $\alpha$ -diazooacetatului și unor analogi.

Carbonul  $\alpha$ - din ciclul pirolului poate de asemenea funcționa ca nucleofil în reacția cu TFG și esteri sau nitrili  $\beta$ -amino-propionici pentru a forma intermediar compuși pirol-2-carboxiamidici, care ciclizează la pirolazepinone, intermediari în sinteza unor agenți anti-serotoninici (Schema 3.10) [ 46 ].



Schema 3.10. Reacția TFG cu pirolul și esteri  $\beta$ -aminopropionici.

### 3.4.2. Reacții cu nucleofili cu azot.

Reacțiile cu amoniacul și anilina sunt printre primele realizate în chimia TFG [ 47 ]. Reactivitatea TFG față de compușii cu azot este similară cu aceea a fosgenului, iar produșii de reacție sunt derivați cu azot ai acidului carbonic cum ar fi izocianații, ureele și compușii carbamoilici (a se vedea și Schema 3.8).

#### 3.4.2.1. Reacția cu aminele primare.

TFG reacționează cu alchil- și arilaminele primare sau cu sărurile acestora când se obțin triclorometil-carbamați din care se pot forma ușor izocianați (Schema 3.11). Existența intermediarului de tip triclorometil-carbamat ca precursor pentru izocianat, analog clorurii de carbamoil în cazul fosgenării clasice, este susținută prin studii de cinetică și mecanism [ 6 ].



Schema 3.11. Reacția TFG cu aminele primare.

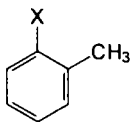
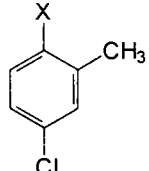
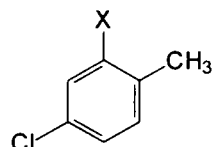
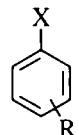
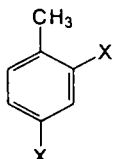
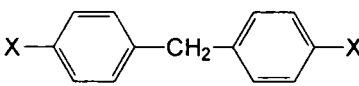
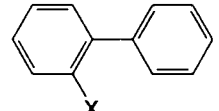
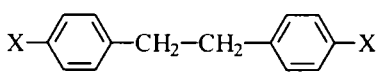
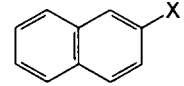
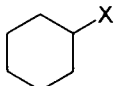
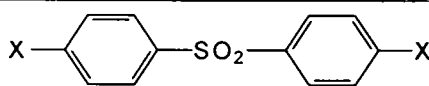
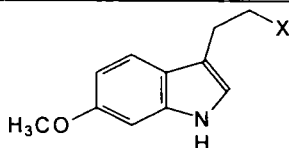
La tratarea TFG cu un exces de amină primară rezultă cu randament mare ureele simetrice corespunzătoare. Reacția se realizează de obicei în prezența unui acceptor de acid cum ar fi o amină terțiară. Un mare număr de mono- și poliizocianați de aril, printre care și produșii de mare importanță industrială 2,4- și 2,6-toluendiizocianat (TDI) și 4,4'-difenilmetandiizocianat (MDI) au fost preparați utilizând un raport stoechiometric de amină primară și echivalent de TFG în solvenți ca diclorometan, clorobenzen sau o-diclorobenzen. Exemple semnificative sunt prezentate în Tabelul 3.3.

Unul dintre avantajele subliniate pentru TFG ca înlocuitor de fosgen în prepararea izocianaților este raportul molar mai mic sau chiar stoechiometric dintre fosgen și amină. Conform schemei generale a lui Eckert privind reactivitatea nucleofilă a TFG [ 2 ] (cap.3.2.3) procesul principal de adiție-eliminare este însoțit de fosgenare *in situ*. Totuși nu există date experimentale certe care să demonstreze o fosgenare paralelă "clasică" în timpul aminolizei TFG.

S-au preparat diizocianați aliciclici pornind de la TFG și diamina rezultată din cicloadiția fumaronitrilului la dicitlopentadienă și reducere ulterioară [ 54 ]. TFG a fost declarat agentul de "fosgenare" adecvat pentru fabricarea izocianaților organici, în special MDI brut cu stabilitate mărită la degradare termooxidativă [ 55 ]. S-au preparat diferiți 6- și 7-alcoxi-1-naftil-izocianați din 1-naftilamine [ 56 ], și 4-fluorotioaril-izocianați [ 57 ], care sunt intermediari pentru compuși dihidropirazolici utili ca insecticide, pornind de la aminele corespunzătoare și TFG. Derivații de tip amidă pentru fabricarea izocianaților și aducților de izocianați s-au obținut prin reacția haloaminotriazinilor cu TFG [ 58,59 ].

TFG a mai fost utilizat recent în domeniul chimiei produselor farmaceutice cu activitate peptidomimetică. Se are în vedere faptul că ureele asimetrice constituie structuri care

Tabelul 3.3. Exemple de preparări de izocianati cu TFG.

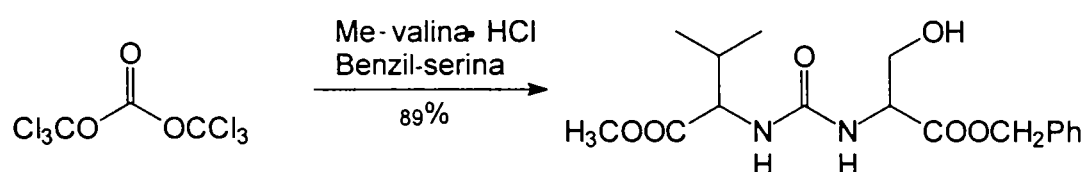
Nr.	Reactant/Produs (X = NH <sub>2</sub> /X = NCO)	Condiții	Raport molar	Rand. (%)	Ref.
1		Toluen, 20-70°C	TFG/amină/Et <sub>3</sub> N 0,37:1:2	72-82	2,36, 38
2		o-dicloro- benzen, 70°C	TFG/amină 1:3	68	2,37, 38
3		o-dicloro- benzen, 150°C	TFG/amină 1:3	68	38
4	 R=H, 4-MeO, 3,4-CH <sub>3</sub> , 3,4-Cl, 3,4-NO <sub>2</sub>	o-dicloro- benzen, cloro- benzen, 100 -120°C	TFG/amină 1:3	97-92	36
5		BuAc, reflux <sup>a</sup>		87	36
6		o-dicloro- benzen, 130°C 180°C, 1 h	TFG/amină 2:3	84-92	2,36, 37
7		CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , refl. ; 30°, 2h	TFG/amină 1:3	51	48
8		Toluen, 110°C, 3 ore	TFG/amină 0,9:1,1	79	36
9		toluen, nitro- benzen, 0°C; 90-95°C, 4 h	TFG/amină 1:1		49
10		clorobenzen		79	10
11	X-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -X, n=3,6	BuAc		47-69	10
12		AcNMe <sub>2</sub>			50
13		toluen, Et <sub>3</sub> N, reflux, 3 ore	TFG/amină 0,361		51

Tabelul 3.3. (continuare).

14	$\begin{array}{c} \text{X-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH-COOEt} \\   \\ \text{X} \end{array}$ <p>X = NHSMe<sub>3</sub></p>	Et <sub>3</sub> N, -20°C, 4 ore		52
15	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C-CH-X} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{NO}_2 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C-CH-X} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	toluen, 20 ore		53

a) Amestec de izomeri 2,4-/2,6- : 80 %/20 %.

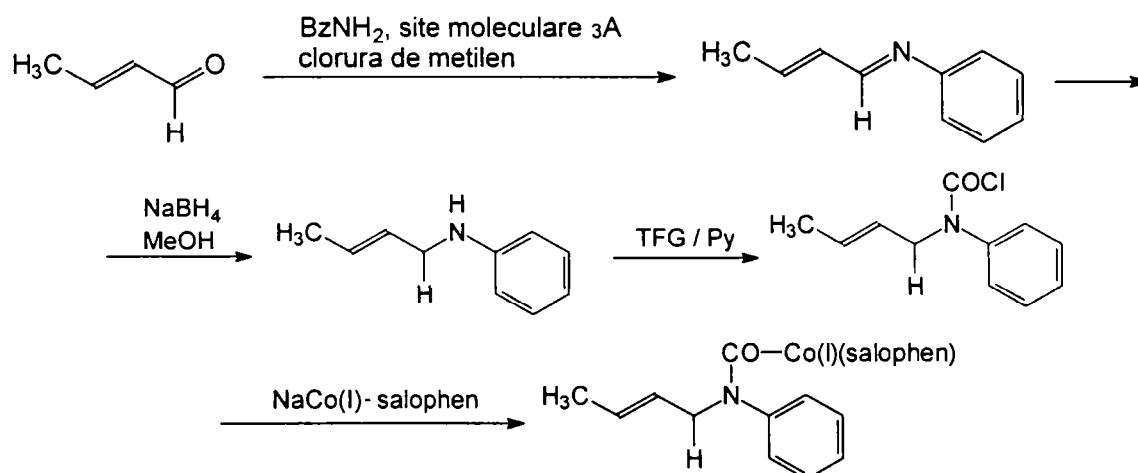
apar frecvent în mulți compuși biologic activi. Acestea se pot obține printr-un procedeu într-o singură fază : adăugarea secvențială a doi componenți aminici diferiți la o soluție de TFG în clorură de metilen [ 60 ]. Reacția prezintă o selectivitate înaltă pentru nucleofili cu azot : aminele primare sau secundare conținând o grupare hidroxil primară sau secundară neprotejată pot fi utilizate direct. Cel mai puțin sensibil compus aminic a fost ales întotdeauna pentru realizarea primei etape a sintezei. Izolarea intermediarului de reacție, izocianatul, nu este necesară (Schema 3.12).



Schema 3.12. Reacții ale TFG în chimia peptidelor.

### 3.4.2.2. Reacția cu aminele secundare.

Eckert [ 2 ] a preparat cu randament de 85% *N*-cloroformil derivatul bis(2-cloroetil)aminei utilizând 1/3 echivalenți de TFG la 50°C. O serie de *N*-benzilcarbamoilcobalt(III)-salofene-*N*-propenil substituite au fost preparate pornind de la imina derivată din butenal și benzilamină, reducere și cloroformilare cu TFG (Schema 3.13). S-a demonstrat că acestea sunt precursori utili într-o nouă metodă de sinteză a β-lactamelor, prin ciclizarea radicalilor de carbamoil care se formează intermediar [ 61 ].

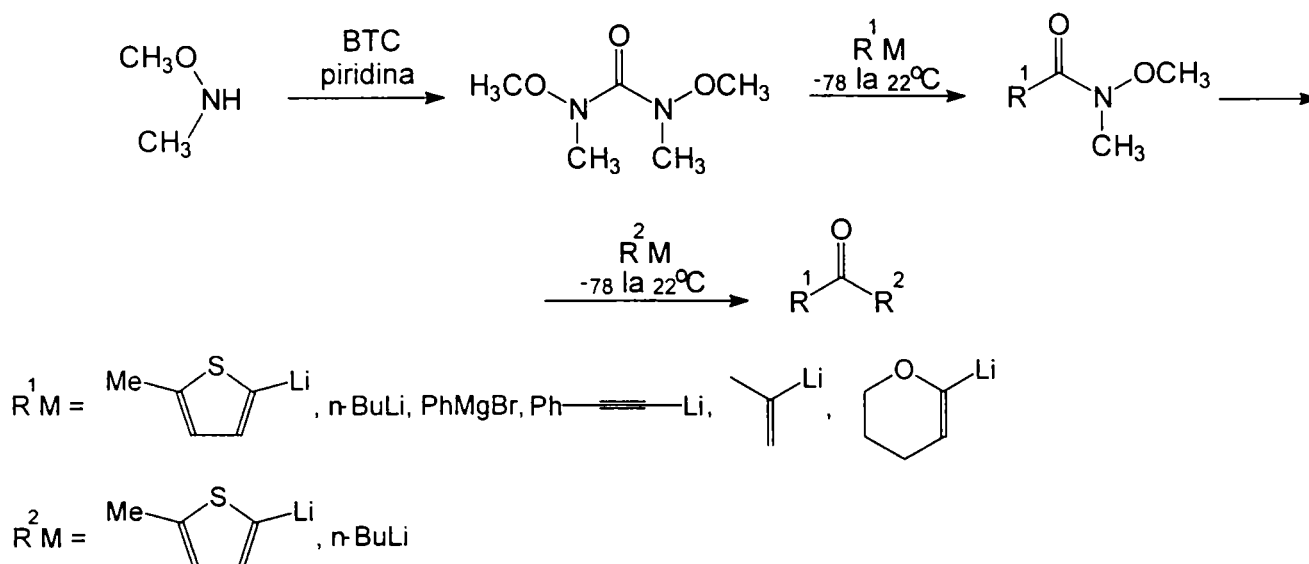


Schema 3.13. Sinteze de salofene.

Alchilureele asimetric substituite sunt utile ca intermediari pentru sinteza unor complecși ai platinei cu activitate antitumorală. Ele au fost preparate prin reacția dintre clorhidratul bis(2-cloroetil)aminei și TFG în cloroform [ 62 ]. S-a izolat cu randament de 81% derivatul cloroformilat al aminei secundare.

S-a constatat că TFG este deosebit de util în sinteza unor tipuri speciale de uree cu grupe *N*-metoxi și *N*-metil care reacționează foarte curat cu compuși de tip Grignard sau de tip organolitiu pentru a forma selectiv cetone asimetrice (Schema 3.14) [ 63 ].

Această reacție poate fi de asemenea privită ca o reacție indirectă a TFG cu un nucleofil cu carbon, așa cum s-a discutat în cap. 3.4.1.



Schema 3.14. Sinteze selective de cetone asimetrice cu TFG.

În continuare se menționează pe scurt alte câteva aplicații ale reacțiilor TFG cu nucleofili cu azot. Într-un domeniu interesant de preocupări s-au sintetizat rețele poli(ester-uretanice) bioabsorbabile din 2,6-diizocianatohexanoat de etil (diizocianat de L-lizină) (LDI) și o serie de poliester-trioli cu utilizarea TFG ca agent de cuplare. Din clorhidratul esterului etilic al L-lizinei s-a preparat etil-2,6-diizocianatohexanoatul, prin reacție cu 1,1,1,3,3,3-hexametildisilazan urmată de reacția finală cu TFG [ 64 ]. TFG a mai fost utilizat ca reactiv pentru prepararea unor analogi ai colecistochininei [ 65 ] și unor tetrahidro-1*H*-benzazepinone și hexahidroazepinone - antagoniști selectivi pentru receptorii β-colecistochininici [ 66 ]. TFG a fost propus ca reactiv pentru prepararea pirolidinelor cu afinitate pentru receptorii colecistochininici și gastrinici [ 67-69 ]. S-au mai obținut rețele polieterice bazate pe diizocianați de polietilenoxizi cu TFG [ 70 ] și polimeri fosforester-uretanici cu proprietăți de biocompatibilitate și biodegradabilitate [ 71 ].

### 3.4.3. Reacții cu nucleofili cu oxigen.

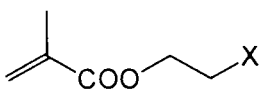
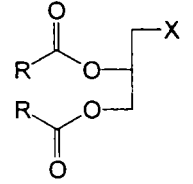
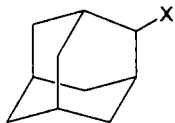
Oxigenul este cel mai utilizat atom cu caracter nucleofil în reacțiile cu TFG. Acesta din urmă poate reacționa cu compuși organici conținând grupe funcționale cu oxigen, de obicei grupe hidroxil din alcooli, fenoli sau acizi carboxilici. Amidele (în forma enolică) și oximele reacționează de asemenea cu TFG ; totuși, reacțiile acestea sunt mai puțin comune decât acelea ale alcoolilor sau acizilor. Intermediarii R-O-C(O)X (R = alchil sau acil) sunt instabili și fie că suferă transpoziție la cloruri de alchil sau acil, fie reacționează cu un al doilea nucleofil formând produși mai stabili ( carbonați, carbamați, anhidride, etc.). Prezentul subcapitol este de aceea organizat în funcție de produsul principal format prin atacul nucleofil al oxigenului asupra TFG.

#### 3.4.3.1. Prepararea cloroformiaților.

Cloroformiații sunt aproape întotdeauna intermediari în clorurarea alcoolilor. Ei reprezintă în sine compuși reactivi de mare interes, iar prepararea lor este foarte convenabilă utilizând TFG. Întrucât de obicei ei reacționează în continuare *in situ* cu al doilea nucleofil, izolarea și identificarea lor este mult mai puțin frecventă în literatură (Tabelul 3.4.).



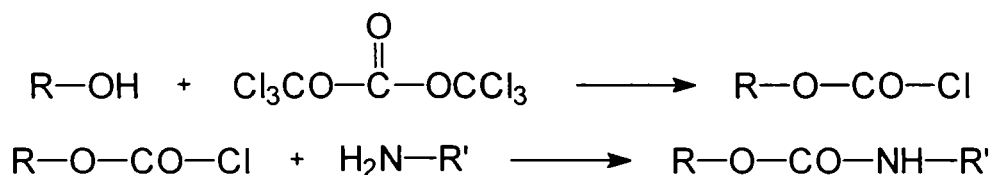
Tabelul 3.4. Prepararea unor cloroformiați utilizând TFG.

Nr.	Substrat/produs (X = OH/X = OCOCl)	Agent auxiliar	Randament, %	Ref.
1	PhSO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> X	TFG/piridină		72
2		TFG/hidrochinonă		73
3	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> -X	TFG/i-Pr <sub>2</sub> NEt/dioxan	81	2
4		TFG/Et <sub>3</sub> N/toluen		74
5	4-XC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COPh	TFG/R <sub>4</sub> N <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> /solvent inert		75
6		TFG/piridină	100	76

### 3.4.3.2. Formarea carbamaților.

Carbamații se formează într-o reacție în două etape care de obicei se realizează într-o singură fază în conformitate cu Schema 3.15.

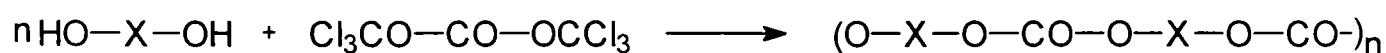
Astfel, cloroformiații discutați mai sus sunt intermediari. Amoniacul, aminele primare și secundare formează carbamați cu reactivitate foarte apropiată ; produșii finali sunt stabili, iar randamentele realizate sunt de regulă indicate în literatură (Tabelul 3.5).



Schema 3.15. Obținerea carbamaților cu TFG.

### 3.4.3.3. Prepararea carbonaților și policarbonaților.

Această reacție a TFG a fost cel mai mult exploatată sintetic. Ea permite prepararea eficientă a policarbonaților, polimeri cu proprietăți fizico-chimice importante, cum ar fi formarea ușoară de polimeri bloc, polimeri cu rezistență termică ridicată, polimeri cu proprietăți de cristale lichide, etc. Reacția principală este prezentată în Schema 3.16, în care X reprezintă de obicei difenolul, iar în cazuri mai deosebite un diol alifatic. În Tabelul 3.6 se prezintă câțiva monomeri tipici și condițiile pentru obținerea policarbonaților.



Schema 3.16. Sinteza policarbonaților folosind TFG.

Reacția de preparare a policarbonaților din difenoli a fost studiată de Kircheldorf și colaboratorii [ 79,80 ] stabilind modurile de lucru de referință.

### 3.4.3.4. Reacțiile trifosgenului, difosgenului și fosgenului cu metanol [ 1 ].

După cum s-a arătat în subcapitolul 3.1 principala motivație pentru aplicarea intensă a TFG în sinteza organică poate fi găsită sub două aspecte și anume : (a) utilizarea trifosgenului ca reactiv solid mai sigur și mai ușor de manipulat decât fosgenul și (b) reactivitatea specifică a acestui compus, care permite obținerea de uree asimetriche,

Tabelul 3.5. Prepararea unor carbamați utilizând TFG.

Nr.	ROH	R'NH <sub>2</sub>	Agent auxiliar	Rand.%	Ref.
1		Duanomicină	TFG/piridină	92	72
2			TFG/hidro-chinonă/THF	25	73
3	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> -OH	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	TFG/i-Pr <sub>2</sub> NEt/dioxan	35	77
4		(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	TFG/Et <sub>3</sub> N/toluen	79	75
5	(O <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	NH <sub>4</sub> OH	TFG/piridină	26	78
6			TFG/piridină	90	76

Tabelul 3.6. Obținerea unor policarbonați pornind de la TFG, difenoli și dioli.

Nr.	Monomer	Condiții	Produs	Ref.
1		TFG/apă/KOH, reflux	Polimer termolabil	81
2	HOCH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	TFG/piridină/toluen	polimer tip ceară	82
3	difenol-polistiren bromurat	TFG/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /piridină	copolimer bloc	83
4		TFG/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /piridină	polistiren funcționalizat	84
5		TFG/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , apoi NaOH 1 N	policarbonați termotropici	85
6		TFG/NaOH 1 N/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	copolimer policarbonat-stirenacrilonitril	2, 86

cloruri de carbamoil și izocianați, carbonați asimetrice și carbamați. În ceea ce privește al doilea aspect trebuie examinate două chestiuni esențiale care sunt mecanismul de acțiune al trifosgenului față de nucleofili atât în prezența cât și în absența catalizatorilor și dacă în timpul acestor reacții se formează fosgen în cantități care să prezinte un pericol ipotetic. În contextul acestei problematice s-a studiat recent reacția TFG cu metanol (ca model pentru un nucleofil slab) în prezența ca și în absența ionilor de clorură. Pentru

comparație s-a studiat aceeași reacție cu difosgen (2) și fosgen (3) (numerele compușilor sunt cele din subcapitolul 3.1). Datele preliminare, obținute prin urmărirea reacțiilor prin spectroscopie  $^1\text{H-RMN}$  au arătat clar că fosgenul este specia cea mai reactivă. De asemenea, pe baza datelor experimentale, se poate propune un mecanism pentru metanoliza TFG care este de asemenea un mod de raționalizare pentru formarea compușilor asimetrici de tipul carbonaților sau ureelor. În sfârșit, este prezentată o sinteză eficientă și caracterizarea completă pentru metil-1,1,1-triclorometilcarbonat (4), care este un produs primar al metanolizei trifosgenului și difosgenului.

S-au realizat două seturi de experimente, ambele în absența catalizatorilor și în prezența ionilor de clorură (adăugați sub formă de clorură de tetrabutilamoniu). Toate reacțiile s-au realizat în cloroform deuterat în prezența unui exces de metanol (0,3 M, 30 echivalenți) la 25°C în tuburi RMN cu capac filetat, și au fost urmărite prin rezonanță magnetică protonică (400 MHz, detector selectiv  $^1\text{H}$ ) la intervale regulate adecvate.

Prin reacția TFG cu metanolul se formează un amestec 1 : 1 de metil-1,1,1-triclorometilcarbonat (4) și cloroformiat de metil (5) așa cum s-a semnalat în studii de mecanism anterioare [ 2,35 ]. Compusul (4) este cunoscut ; totuși datele sale spectroscopice nu au putut fi găsite în literatură deoarece prepararea lui este descrisă numai în referința 16. Din acest motiv caracterizarea lui completă este prezentată ulterior. Numai după un timp de reacție foarte lung (cîteva zile) s-a obținut dimetilcarbonat ca produs final. Cloroformiatul de metil și metil-1,1,1-triclorometil-carbonatul reacționează foarte încet în condițiile utilizate pentru metanoliza trifosgenului. În 14 ore s-au consumat numai 10 % din compusul (5) (0,01 M) cu 20 echivalenți de metanol și 18 echivalenți de 2,6-di-*tert*-butilpiridină adăugați pentru accelerarea reacției, formînd doi echivalenți de dimetilcarbonat. În aceleași condiții cloroformiatul de metil (5) reacționează mai repede : aproximativ 20 % se consumă în același interval de timp, formînd un echivalent de dimetilcarbonat. Formarea produșilor (4) și (5) a fost urmărită prin integrarea singleților corespunzători de la 3,941 și 3,948 respectiv, iar diferențele mici constatate față de raportul de 1 : 1 pot fi atribuite erorilor de integrare datorită rezoluției imperfecte a celor două picuri. Un profil tipic pentru dependența concentrației de timp este prezentat în Figura 3.5, iar constanta de viteză de ordin pseudouunu în Tabelul 3.7.

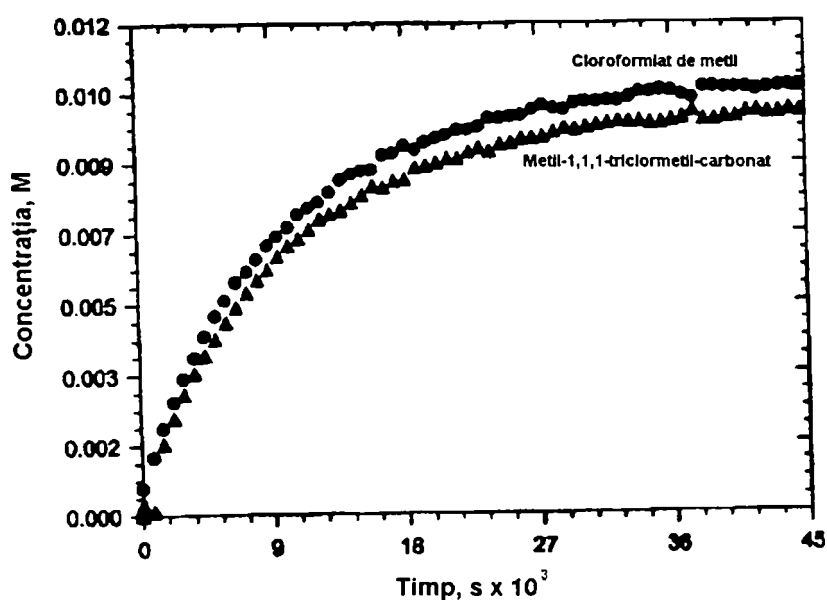


Figura 3.5. Reacția trifosgenului (0,01 M) cu metanol (0,3 M) în  $\text{CDCl}_3$  la 25°C.

Reacția difosgenului (2) (0,01 M) cu 30 echivalenți de metanol în cloroform a dat un amestec de metil-1,1,1-triclorometil-carbonat (4) și cloroformiat de metil (5), în raport de 8,8 : 3,2. Un profil tipic pentru această reacție este prezentat în Figura 3.6, iar constanta de viteză de ordin pseudouunu în Tabelul 3.7.

Fosgenul (0,01 M) reacționează cu 30 echivalenți de metanol, formînd ca unic produs cloroformiatul de metil. Reacția este foarte rapidă la 25°C, iar constanta de viteză de ordin pseudouunu estimată este prezentată în Tabelul 3.7.

Tabelul 3.7 Constantele de viteză de ordin pseudouunu pentru reacția fosgenului, difosgenului și trifosgenului (0,01 M) cu metanol (0,3 M) în  $\text{CDCl}_3$  la 25°C, calculate din vitezele inițiale.

Substrat	$k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$		
	MeOH, 0,3 M	MeOH, 0,3 M $\text{Cl}^-$ 5 % <sup>a</sup>	MeOH, 0,3 M $\text{Cl}^-$ 10 % <sup>a</sup>
fosgen	$1,7 \times 10^{-2}$	<i>b</i>	<i>b</i>
difosgen	$9,1 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-3}$
trifosgen	$1,0 \times 10^{-4}$	$2,3 \times 10^{-4}$	$2,3 \times 10^{-4}$

<sup>a)</sup> Adăugat ca  $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ ; <sup>b)</sup> Prea rapid pentru măsurare prin RMN.

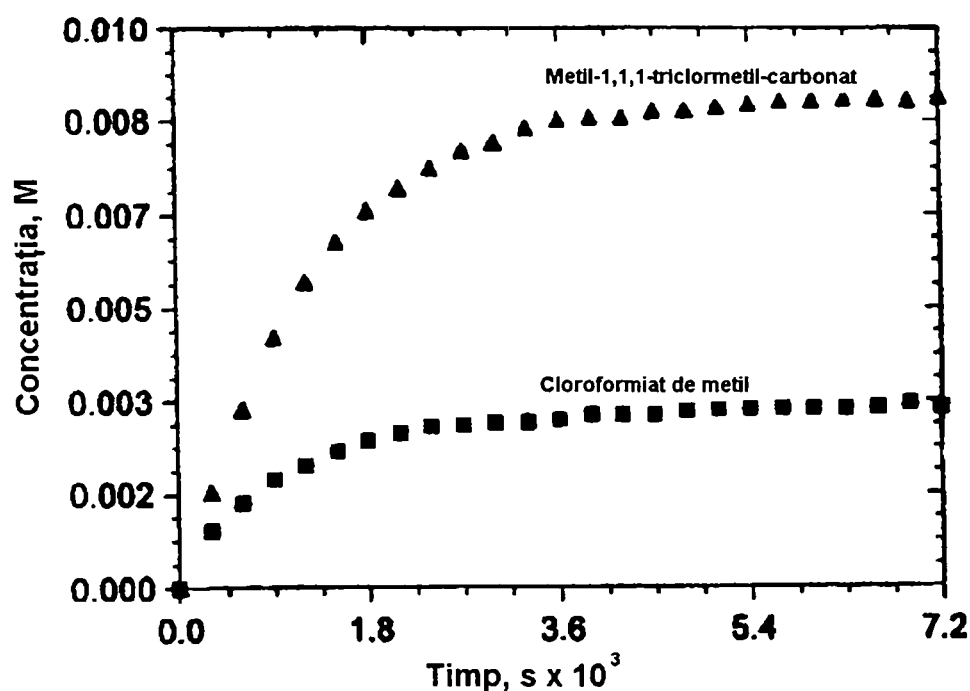


Figura 3.6. Reacția difosgenului (0,01 M) cu metanol (0,3 M) în  $\text{CDCl}_3$  la 25°C.

În aceleași condiții, dar în prezența unor cantități mici ( $0,5 \times 10^{-3}$  M și  $1 \times 10^{-3}$  M) de clorură de tetrabutilamoniu s-au urmărit reacțiile trifosgenului, difosgenului și fosgenului cu metanol (0,3 M, 30 echivalenți). În primele două cazuri formarea produselor prezintă aceeași comportare din punct de vedere calitativ ca și în cazul proceselor desfășurate în absența ionilor de clorură. De asemenea, nu s-a putut detecta o deosebire semnificativă la utilizarea 5 % sau 10 % ioni de clorură. Constantele de viteză de ordin pseudouunu pentru aceste reacții sunt prezentate în Tabelul 3.7. Întrucît reacția fosgenului în aceste condiții este prea rapidă (ea este completă încă în timpul amestecării), nu s-a putut determina constanta de viteză pentru acest proces.

Pe baza datelor experimentale prezentate pentru metanoliza TFG, se atribuie pentru acest proces secvența de reacții din Schema 3.17. Etapa determinantă de viteză este probabil formarea unui intermediar sau stare de tranziție tetraedrice din care apoi se formează metil-1,1,1-triclorometil-carbonatul și fosgenul. În continuare fosgenul reacționează cu metanolul cu formarea de cloroformiat de metil. Deoarece această din



Reacția de metanoliză desfășurată în prezența unor cantități mici de ioni de clorură adăugați sub forma clorurii de tetrabutilamoniu demonstrează efectul slab al ionilor de clorură ca bază și absența oricărui rol de nucleofil jucat de ionii de clorură. Într-adevăr, așa cum rezultă din datele din Tabelul 3.7, reacțiile realizate în prezența a 5 sau 10 % ioni de clorură sunt foarte similare celor în care nu s-a adăugat nici o sare. Această comportare este atribuită formării acidului clorhidric în timpul metanolizei. Astfel, prezența unor cantități catalitice de ioni de clorură poate influența porțiunea de început a reacției, dar devine un factor neglijabil pe măsură ce procesul progresează.

Revenind la sinteza și caracterizarea metil-1,1,1-triclorometil-carbonatului, compusul (4) este cunoscut din 1887 când a fost preparat de Hentschel [ 16 ] prin reacția difosgenului cu metanol la reflux. Mai târziu, alte două grupuri [ 31-32,81-82 ] au semnalat formarea în cantitate mică a compusului (4), împreună cu alți carbonați policlorurați, la clorurarea dimetilcarbonatului.

Așa cum s-a descris mai sus, metil-1,1,1-triclorometil-carbonatul se formează la metanoliza TFG în cloroform, ceea ce a sugerat o modificare a acestei reacții în scopul obținerii compusului (4). S-a adăugat încet o soluție de metanol (2 ml) și diizopropiletilamină (9,7 ml) în 160 ml de clorură de metilen uscată la o soluție de trifosgen (5 g) dizolvat în 90 ml clorură de metilen uscată, la  $-10^{\circ}\text{C}$ . După prelucrarea masei de reacție, produsul a fost separat din amestecul brut prin distilare în evaporator rotativ ( $75-80^{\circ}\text{C}$  la 15 mm Hg) cu un randament de 80 %. Acest produs uleios incolor, cu efect lacrimator puternic, prezintă un singlet la 3,941 ppm în spectrul  $^1\text{H}$ -RMN. În spectrul  $^{13}\text{C}$ -RMN sunt prezente 3 semnale : 56,241 ppm pentru carbonul grupei metoxi, 107,702 ppm pentru carbonul din grupa triclorometoxi, și 148,431 ppm pentru carbonul grupei carbonil. Absorbția acestuia din urmă în spectrul IR apare la  $1794,7\text{ cm}^{-1}$ . Numai lucrând la presiune atmosferică în aer și utilizând o sursă APCI cuplată cu un analizor de masă cvadrupolar s-a putut observa ionul  $\text{MH}^+$  ( $m/z$  193, 195, 197, în raport 1 : 1 : 0,3) ca specie predominantă (Figura 3.7). Spectrul arată de asemenea o pierdere ușoară de  $\text{Cl}_3\text{C}^+$  ( $m/z$  117, 119, 121).

Astfel diferența de reactivitate dintre TFG și produsele primare formate prin reacția cu un nucleofil permite sinteza unor carbonați asimetrici și uree asimetrice.

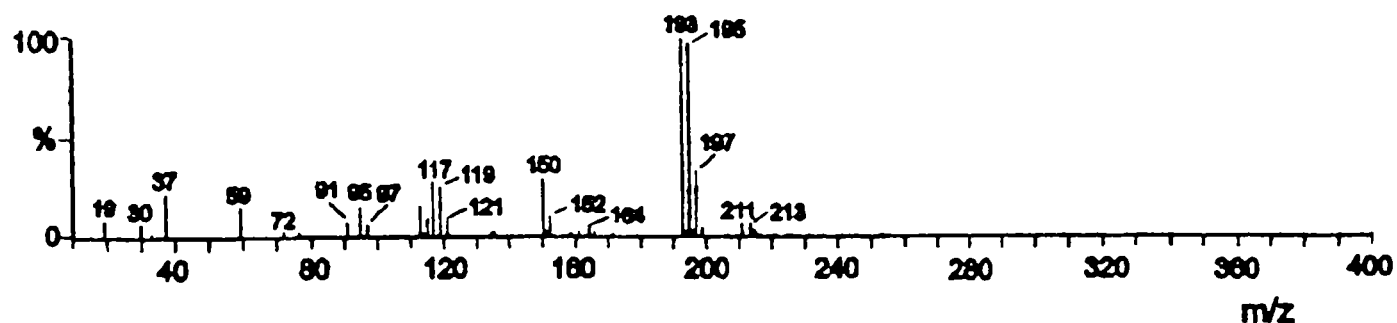


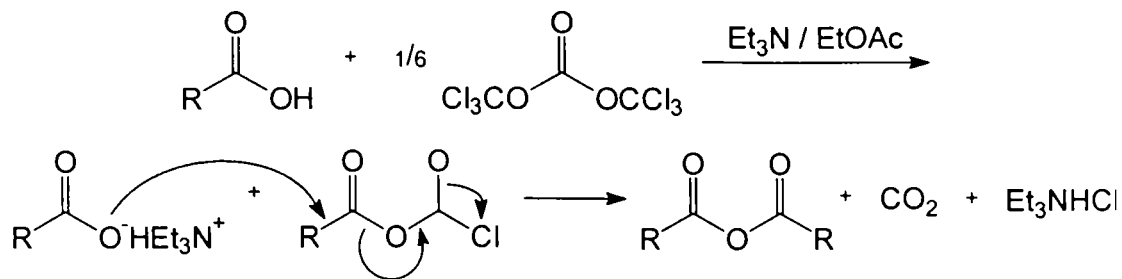
Figura 3.7. Spectrul APCI-MS al metil-1,1,1-triclorometil-carbonatului.

#### 3.4.3.5. Obținerea clorurilor acide și anhidridelor.

Clorurile acizilor carboxilici se prepară în modul cel mai convenabil prin reacția TFG cu acizi carboxilici într-un solvent inert, la temperaturi de la ușor deasupra temperaturii camerei până la reflux, și în prezența DMF sau unei amine terțiare drept catalizator. Anhidridele carboxilice se pot obține la adăugarea cu atenție a unei baze organice, ceea ce generează anionul de carboxilat dintr-un mol de acid carboxilic nereacționat, iar acesta funcționează ca nucleofil. Conform mecanismului propus sarea cu trietilamina a acidului reacționează cu 1/6 echivalenți de TFG formând un amestec echimolecular de carboxilat și cloroformiat intermediar [ 82 ]. În continuare înlocuirea nucleofilă a funcției cloroformiat de



către carboxilat produce anhidrida dorită, concomitent cu formarea clorurii de trietilamoniu ca precipitat și a dioxidului de carbon gazos (Schema 3.19).



Schema 3.19. Obținerea anhidridelor carboxilice cu ajutorul TFG.

Ambele tipuri de derivați activați ai acizilor carboxilici se pot deci prepara în mod convenabil utilizând TFG ; astfel în Tabelul 3.8 sunt prezentate exemple de preparări de cloruri de acil.

Sinteza unor anhidride ciclice mixte cu TFG s-a realizat atât pentru aminoacizi neprotejați [ 83 ] cât și *N*-Boc protejați [ 84 ]. Un caz în particular interesant constă în formarea anhidridelor simetrice din acizi aril- și alchilcarboxilici în prezență de trietilamină - de exemplu anhidrida 2-metoxibenzoică (*o*-aniscă) din acid 2-metoxibenzoic și TFG în mediu de acetat de etil [ 82 ].

Tabelul 3.8. Preparări de cloruri de acil cu TFG.

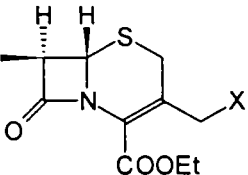
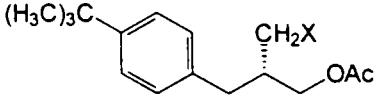
Nr.	Reactant/Produs (X = OH/X = Cl)	Randament, %	Referințe
1		71	2
2			92
3		92	93
4		88	94
5		86	95

#### 3.4.3.6. Formarea clorurilor de alchil.

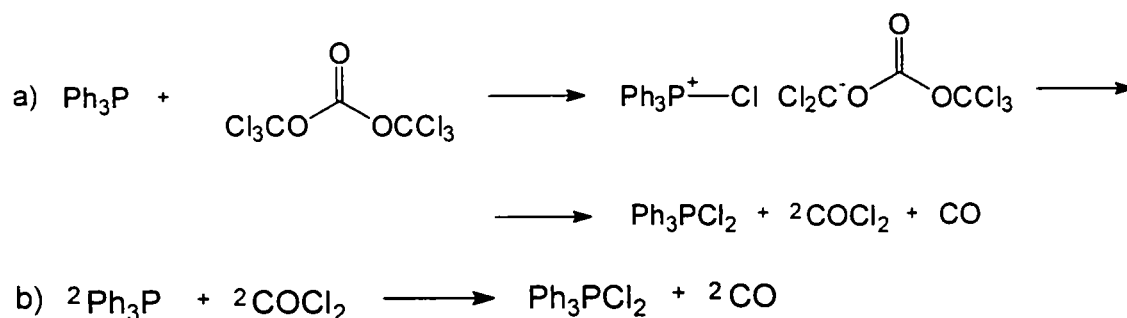
Clorurile de alchil sunt produșii finali ai reacției TFG cu alcoolii. Cloroformiații nu trebuie evidențiați întotdeauna ca intermediari deoarece TFG poate forma direct specii clorurante cu anumiți agenți auxiliari. Clorurarea alcoolilor cu TFG s-a realizat pentru prima oară utilizând piridină ca bază [ 96 ]. S-a stabilit că aceasta este mai convenabilă pentru

transformarea derivaților de 3-hidroxiimetal- $\Delta^3$ -cefem decât baza mai tare  $\text{Et}_3\text{N}$ , deoarece se evită izomerizarea nedorită  $\Delta^3 \rightarrow \Delta^2$  a acestor compuși cefalosporinici. Apoi s-a descoperit un agent de clorurare încă mai bun [ 97 ],  $\text{Ph}_3\text{P}/\text{TFG}$ , care permite clorurarea completă a multor alcooli în câteva minute la temperatura camerei (Tabelul 3.9).

Tabelul 3.9. Clorurarea unor alcooli cu TFG.

Nr.	Substrat/Produs (X = OH/X = Cl)	Agent auxiliar ; condiții	Randament, %	Referințe
1	$\text{CCl}_3\text{Me}_2\text{X}$	Piridină	85	2
2	$\text{PhCH}_2\text{X}$	Piridină	90	96
3	$\text{CH}_2=\text{CMeCH}_2\text{X}$	Piridină	65,97	96,97
4		Piridină	81	96
5	$4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{X}$	$\text{Ph}_3\text{P}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; $0^\circ\text{C}$ ; reflux	96	97
6	$(\text{E})\text{-PhCH}=\text{CHCH}_2\text{X}$	$\text{Ph}_3\text{P}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; $0^\circ\text{C}$ ; reflux	98	97
7	$\text{HC CCH}_2\text{X}$	$\text{Ph}_3\text{P}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; $0^\circ\text{C}$ ; reflux	96	97
8	$\text{EtCMe}_2\text{X}$	$\text{Ph}_3\text{P}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; $0^\circ\text{C}$ ; reflux	90	97
9		$\text{Ph}_3\text{P}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$	86	98

S-a observat [ 1 ] că în aceste condiții 1,3-dioli monoacilați, chirali, nu dau reacția de racemizare datorită datorită transferului 1,3-acetil, o foarte obișnuită reacție secundară pentru mulți 1,2- și 1,3-dioli în chimia zaharidelor. Pentru activarea TFG cu  $\text{Ph}_3\text{P}$  s-a propus mecanismul prezentat mai jos (Schema 3.20) [ 97 ].



Schema 3.20. Activarea TFG cu  $\text{Ph}_3\text{P}$ .

#### 3.4.3.7. Reacții cu alți nucleofili cu oxigen.

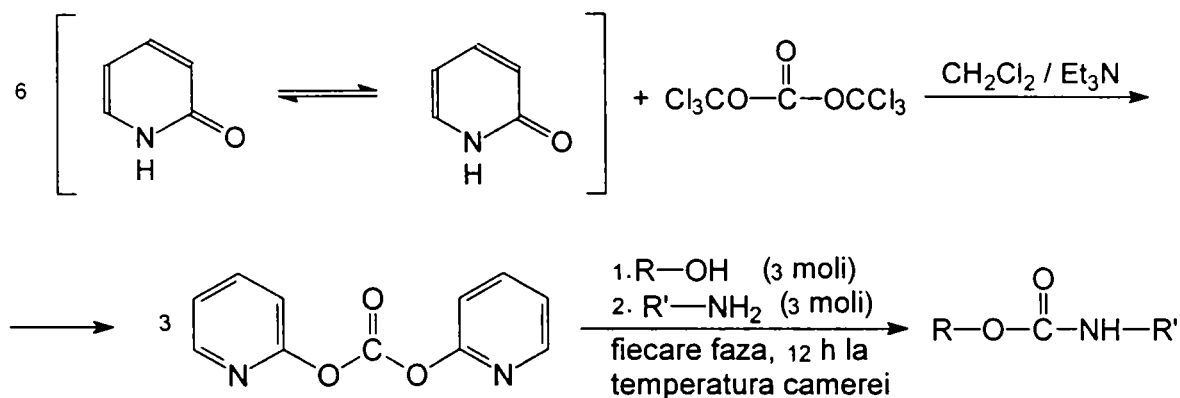
TFG reacționează și cu hidroxilaminele, respectiv cu grupa  $\text{RNHOH}$ , și cu forma enolică a unei grupe amido-carbonil,  $\text{R-C}(=\text{NR}')\text{OH}$ . Uneori se izolează cloroformiații intermediari ; compușii finali sunt după caz carbonați dimeri sau nitrili, ca produse de deshidratare (Tabelul 3.10).

2-Hidroxipiridina reacționează cu TFG formînd di-2-piridilcarbonat (DPC), care este utilizat ca reactant în alcoxicarbonilarea aminelor, constituind un auxiliar convenabil în sinteza carbamaților funcționalizați (Schema 3.21) [ 99 ].

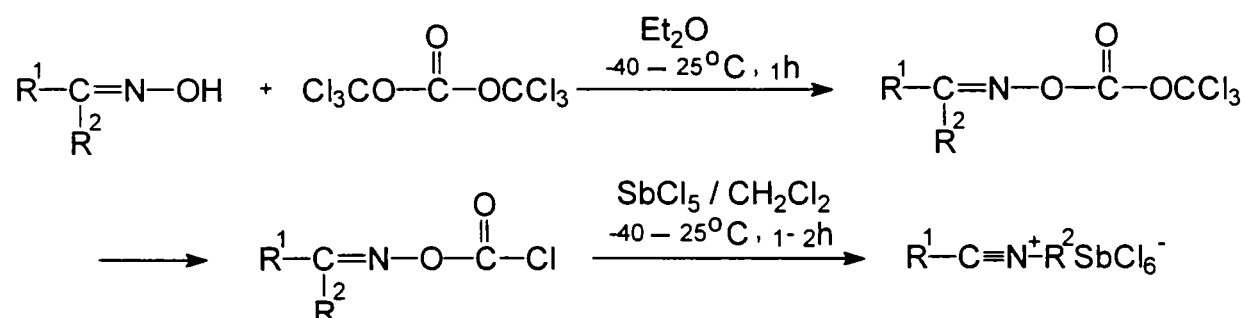
Oximele și *N*-hidroxiimidele reacționează cu TFG cînd se formează în primul rînd *O*-trichlorometoxi-formil oxime, care se pot descompune la *O*-cloroformil oxime, iar acestea în final suferă transpoziții la săruri de nitriliu (Schema 3.22) [ 10 ].

Tabelul 3.10. Reacții ale amidelor și oximelor cu TFG.

Nr.	Reactant	Produs	Condiții	Randament, %
1			TFG/Et <sub>3</sub> N/CHCl <sub>3</sub> , 50°C	83
2			TFG/Et <sub>3</sub> N/CHCl <sub>3</sub> , 50°C	67
3			TFG/Et <sub>3</sub> N/CHCl <sub>3</sub> , 50°C	78
4			TFG/Et <sub>3</sub> N/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 0-5°C	93



Schema 3.21. Sinteza carbamaților cu TFG.



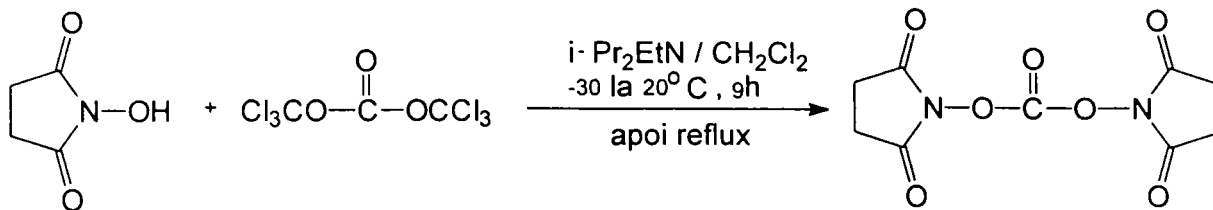
Schema 3.22. Sinteza sărurilor de nitriliu cu TFG.

Clorura de oxalil rămâne, totuși, reactivul preferat pentru aceste transpoziții de tip Beckmann ale oximelor la săruri de nitriliu, deoarece TFG produce un amestec de O-triclorometoxiformil- și O-cloroformil-oxime, ceea ce face dificilă estimarea cantității exacte de SbCl<sub>5</sub> necesară pentru transformarea lor în sarea de nitriliu dorită.

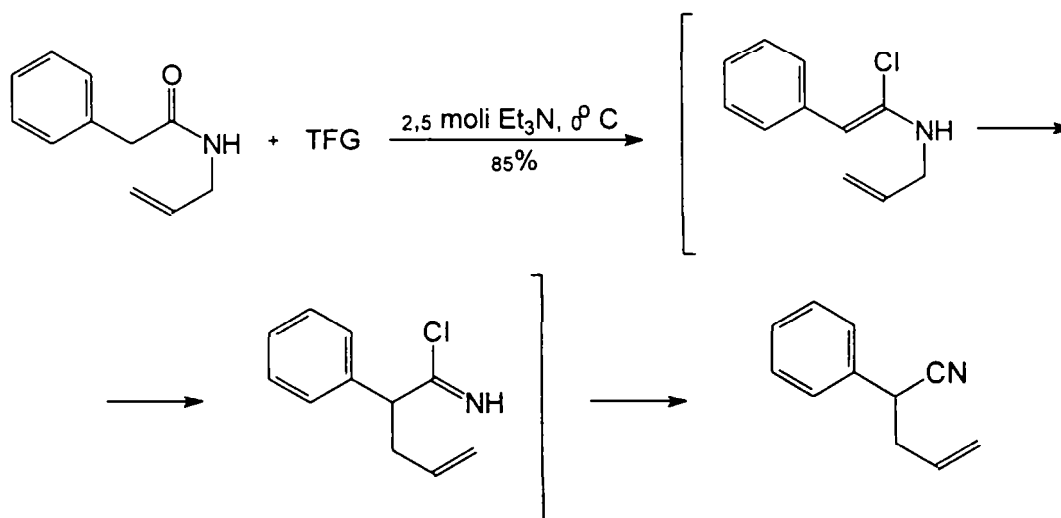
Din *N*-hidroxisuccinimidă se obține *N,N'*-disuccinimidilcarbonatul ca produs unic, iar randamentul de 80% menționat într-un brevet mai vechi [ 100 ] a fost recent [ 101 ] mărit la 94% (Schema 3.23).

TFG reacționează cu *N*-alilamidele cu formare de  $\alpha$ -cloroenamine secundare sau săruri de iminiu. Primele pot da transpoziție tip aza-Claisen prin care se formează nitrili [ 102 ] (Schema 3.24).

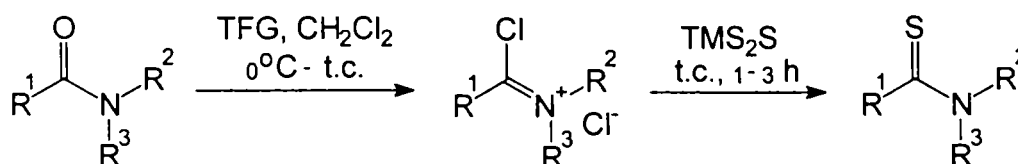
Amidele *N,N*-disubstituite și lactamele reacționează cu ionii de cloroiminu generați de TFG, intermediari numiți de tipul Vilsmyer. Tionarea cu hexametildisilatan *in situ* a dus la tioamide și tiolactame [ 103 ] (Schema 3.25).



Schema 3.23. Sinteza *N,N'*-succinimidilcarbonatului cu TFG.



Schema 3.24. Sinteza nitrililor cu TFG prin transpoziția aza-Claisen.



Schema 3.25. Sinteza tioamidelor cu TFG.

În continuare se menționează pe scurt alte câteva aplicații recente și interesante ale reacțiilor TFG cu nucleofili cu oxigen.

Astfel, prin reacția 1,4-bis(6-hidroxi-2-benzoxazolil)benzenului cu bisfenol A și TFG în prezența NaOH și trietilaminei s-au preparat policarbonați cu rezistență mare la solvenți și temperatură [ 104 ].

$\beta$ -Cloroalchil cloroformiații s-au preparat prin reacția TFG cu oxirani. Cu oxirani nesimetrice s-a obținut un amestec regiomer de  $\beta$ -cloroalchil cloroformiați [ 105 ].

S-a realizat sinteza unor copolimeri greșați poli(carbonat de bisfenol A)polistiren cu masă moleculară definită, strict reproductibilă, prin tehnica macromonomer, respectiv copolicondensarea unui macromonomer polistirenic cu funcțiuni hidroxil aromatice cu bisfenol A și TFG în soluție de piridină-diclorometan [ 106 ].

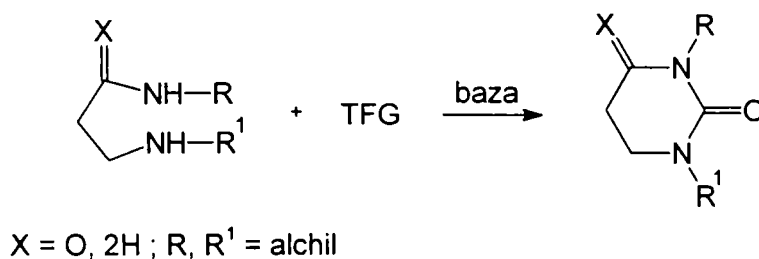
#### 3.4.4. Reacții cu nucleofili bidentați.

Multe molecule organice cu două grupe funcționale pot reacționa cu TFG ca nucleofili bidentați, rezultând produși ciclici. Cei mai mulți dintre aceștia își au echivalentul printre structurile aciclice descrise la subcapitolele 3.4.1-3.4.3. Totuși, anumiți heterocicli reprezintă produși unici, particulari, ai reacțiilor TFG cu unii nucleofili bidentați aciclici. Se prezintă în continuare reacțiile TFG în funcție de tipul de nucleofil bidentat, cu aceeași ordine a atomilor reactivi (N,O) ca și în subcapitolele precedente.

### 3.4.4.1. Reacții cu nucleofili bidentați din clasa *N,N*.

Acești nucleofili fac parte din categoria diaminelor sau aminocarboxiamidelor și reacția lor cu TFG are loc conform modului general prezentat în Schema 3.26.

Prođuși finali sunt fie derivați stabili de uree cu cicluri de 5 (imidazol-2-one), fie alți heterocicli similari cu cicluri de 5 sau 6. Sinteza unui număr de compuși de acest tip este rezumată în Tabelul 3.11.



Schema 3.26. Sinteza unor heterocicli cu 2 atomi de azot cu utilizarea TFG.

Tabelul 3.11. Prođuși de reacție ai TFG cu nucleofili bidentați *N,N*.

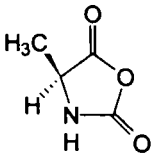
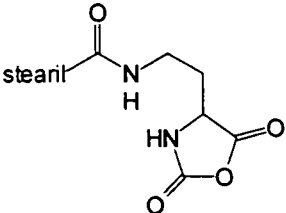
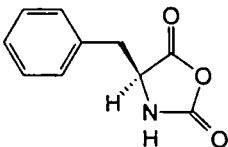
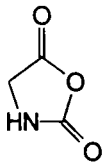
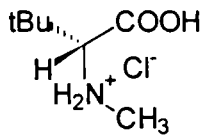
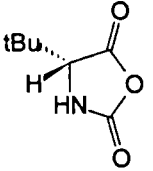
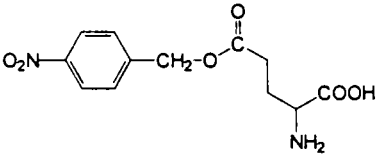
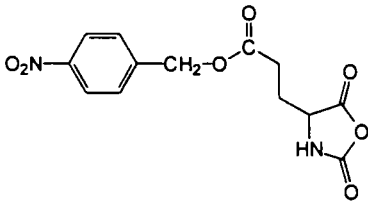
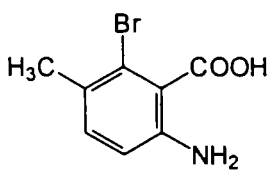
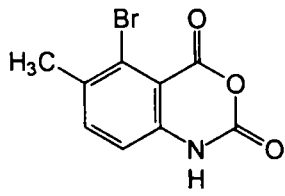
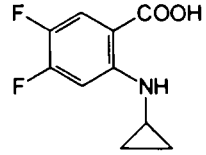
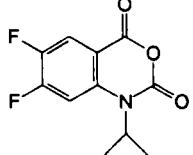
Nr.	Substrat	Produs	Agent auxiliar	Rand., %	Ref.
1.			TFG/THF	34	107
2.			TFG/Et <sub>3</sub> N/THF	60	108
3.			TFG/Et <sub>3</sub> N/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-	109
4.			TFG/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	88	110
5.			TFG/piridină	50	111

### 3.4.4.2. Reacții cu nucleofili bidentați din clasa *N,O*.

$\alpha$ -Aminoacizii și  $\alpha$ -aminoalcoolii sunt printre cei mai obișnuiți nucleofili bidentați din clasa *N,O* care reacționează cu TFG pentru a da anhidride sau carbamați ciclici. Aceste specii reprezintă derivați protejați sau activați ai  $\alpha$ -aminoacizilor și alcoolilor respectivi. Au fost prezentate în literatură numeroase procedee pentru sinteza *N*-carboxiamido-anhidridelor (NCA) [ 111 ] care sunt utilizate în primul rând în preparări de polipeptide cu masă moleculară mare.

S-a demonstrat de asemenea că TFG este foarte eficient în prepararea *N*-carboxiamido-anhidridelor  $\alpha$ -aminoacizilor cu catene secundare alifatiche lungi. Ciclizarea se poate realiza fie pornind de la suspensia aminoacidului liber [ 90 ], fie de la aminoacidul *N*-protejat [ 91 ]. Ambele metode sunt ilustrate prin câteva exemple prezentate în Tabelul 3.12. Anhidridele ciclice ale  $\alpha$ -aminoacizilor neprotejați, obținute cu TFG, au fost utilizate *in situ* pentru prepararea  $\alpha$ -aminoacizilor  $\alpha$ -alchilați și  $\alpha$ -halogenați.

Tabelul 3.12. Carboxiamide ale anhidridelor și compuși ciclici înrudiți preparați cu TFG.

Nr.	Substrat	Produs	Condiții Randament	Referințe
1.	L-Ala		TFG / THF 40 – 50°C 59%	90
2.	Acid $\gamma$ -stearil-L-glutamic		TFG / THF 40 – 50°C 90%	90,91
3.	<i>N</i> -Boc-L-Phe		TFG / Et <sub>3</sub> N / EtOAc 75%	91
4.	<i>N</i> -Boc-Gly		TFG / Et <sub>3</sub> N / EtOAc	91
5.			Et <sub>3</sub> N / CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> sau DCC / CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 64%	112
6.			TFG / dioxan 84%	26
7.			TFG / dioxan 100%	113
8.			TFG / DMF 50°C -	114



Tabelul 3.12 (continuare).

Nr.	Substrat	Produs	Condiții Randament	Referințe
9			TFG / dioxan 91%	115

$\alpha$ -Aminoalcooli și  $\alpha$ -amintiolii ciclizează cu TFG dând oxazolin-2-one și tiazolin-2-one în condiții standard (Tabelul 3.13).

Tabelul 3.13. Oxazolin-2-one și tiazolin-2-one preparate cu TFG.

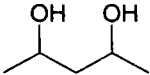
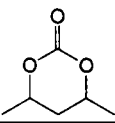
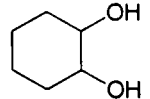
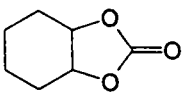
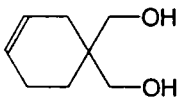
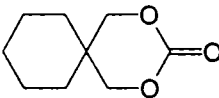
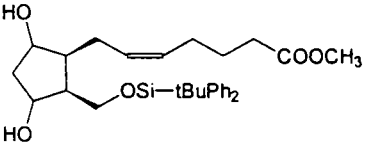
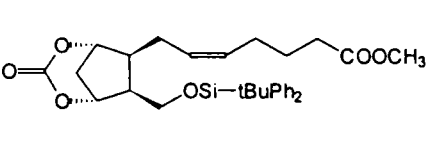
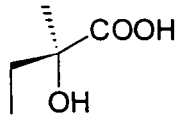
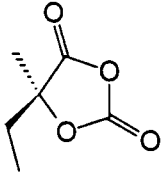
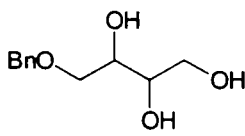
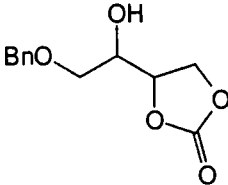
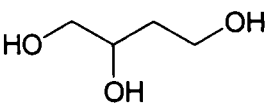
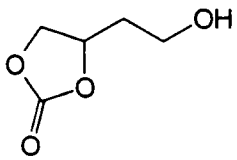
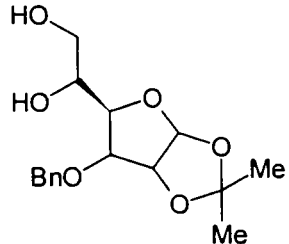
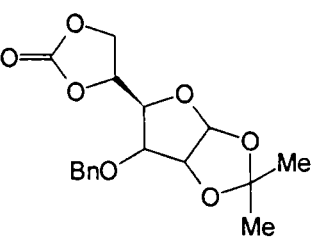
Nr.	Substrat	Produs	Condiții	Rand. %	Ref.
1.			TFG/NaOH 1N/ Dioxan TFG/ NaOH 1N/ Dioxan (Y = H)	50 : 65 47	29
2.			TFG/NaOH 1N/ Dioxan	69 : 47	116
3.			TFG/Et <sub>3</sub> N/THF	75	117- 119
4.			1. HCl 0,2 N /TFG/ 25°C 2. TFG/i-Pr <sub>2</sub> NEt/ CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 0°C	91	120
5.			TFG/NaOH 6N / CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	78	121
6.			TFG/72°C	72	122
7.			TFG/Et <sub>3</sub> N/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> / THF	78	123, 124
8.			TFG/Et <sub>3</sub> N/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	88	122

### 3.4.4.3. Reacții cu nucleofili bidentați din clasa O,O.

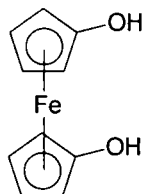
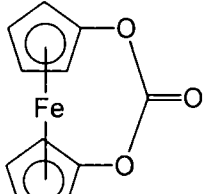
Conversia diolilor la carbonați ciclici este o metodă de protecție mult utilizată în sinteza organică. Deși sunt documentate în literatură mai multe procedee pentru transformarea 1,2-diolilor și 1,3-diolilor aciclici în carbonați ciclici, încercările de utilizare a fosgenului, 4-nitrofenilcloroformiatului, clorurii de tricloroacetil, 1,1-carbonildiimidazolului sau oxidului de carbon au fost fie fără succes, fie au dat randamente foarte mici [ 126 ]. În acest context s-a descris utilizarea TFG ca o metodă eficientă pentru realizarea protejării ambelor tipuri de dioli [ 126,127]. Se menționează astfel protejarea diolilor în chimia zaharidelor [ 128 ], a difenolilor [ 129 ] și acizilor  $\alpha$ -hidroxicarboxilici [ 130 ] (Tabelul 3.14).

Sinteze recente de compuși heterociclici ca imidazolidin-2-onele (consacrați pentru protecția grupelor amino sau carboxil) sau pirazolonici din fenilhidrazonă au fost realizate cu succes folosind TFG [ 131,132 ].

Tabelul 3.14. Prepararea carbonaților ciclici utilizând TFG.

Nr.	Substrat	Produs	Condiții	Rand. %	Ref.
1.			TFG/Py/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> -70°C → t.c.	87	126
2.			TFG/Py/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> -70°C → t.c.	99	126
3.			TFG/Py/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	83	126
4.			TFG/Py/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	85	126
5.			TFG/Et <sub>3</sub> N/THF reflux	69	127
6.			TFG/Py/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> -70°C	77	26
7.			TFG/Py/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> -70°C	66	26
8.			TFG/Py +5°C	89	128

Tabelul 3.14 (continuare).

Nr.	Substrat	Produs	Condiții	Rand. %	Ref.
9.			TFG/Et <sub>3</sub> N/Et <sub>2</sub> O -78°C	62	129

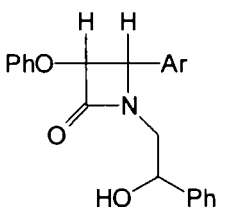
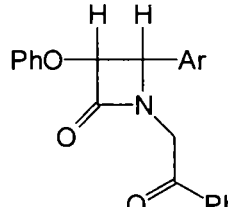
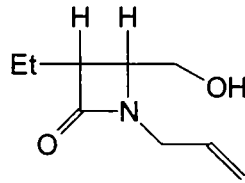
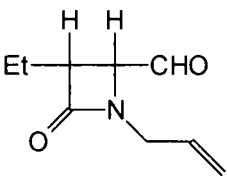
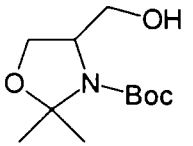
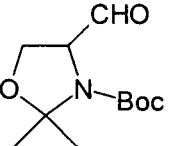
### 3.4.5. Alte reacții ale TFG.

Există un număr relativ mic de reacții ale TFG care nu pot fi tratate sistematic în maniera din subcapitolele precedente ; de aceea ele sunt prezentate separat, în special datorită importanței unora dintre produse.

#### 3.4.5.1. Oxidarea Swern.

Oxidarea blîndă a alcoolilor la compuși carbonilici este o operație foarte importantă în sinteza organică. Una dintre metodele utile în acest sens este oxidarea Swern, care implică o combinație a dimetilsulfoxidului (DMSO) cu o varietate de reactanți electrofili [ 133,134 ]. Randamente mari pentru conversia unor alcoolii la compuși carbonilici s-au obținut utilizînd sisteme de tipul DMSO/clorură de oxalil [ 135 ], DMSO/fosgen [ 136 ] sau DMSO/difosgen [ 137 ]. Totuși, riscurile potențiale legate de utilizarea acestor reactivi îi fac nepotriviți pentru aplicare pe o scară mai mare în producerea de compuși carbonilici. Palomo și colaboratorii [ 138 ] au arătat că TFG este un activator excelent pentru DMSO care permite realizarea la scară mare a oxidărilor de tip Swern. Rivero și colaboratorii nu au observat nici o degajare de dioxid de carbon la adăugarea TFG în DMSO la -78°C și au sugerat formarea intermediarilor reactivi cu moleculele de solvent [ 139 ]. Cîteva exemple reprezentative de oxidări Swern realizate cu TFG sunt rezumate în Tabelul 3.15.

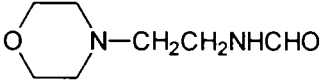
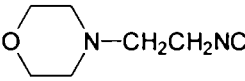
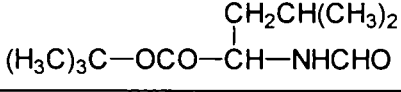
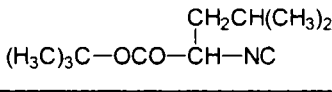
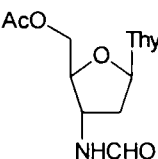
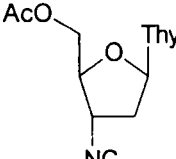
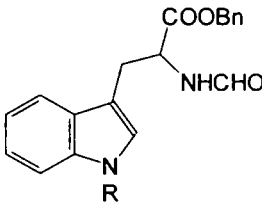
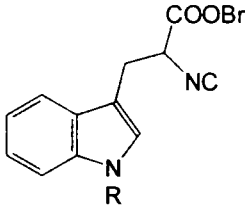
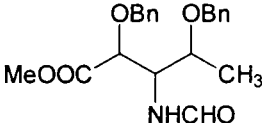
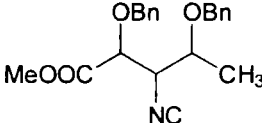
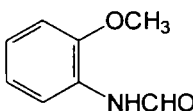
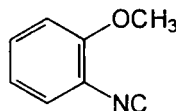
Tabelul 3.15. Oxidarea alcoolilor utilizînd sistemul TFG/DMSO.

Nr.	Substrat	Produs	Randament, %	Referințe
1.			95	138
2.			83	138
3.			81	138
4.	alcool cinamic	aldehidă cinamică	95	139
5.	benzoină	benzil	95	139
6.	citronelol	citronelal	90	139
7.	geraniol	geranial	95	139

### 3.4.5.2. Formarea izonitrililor.

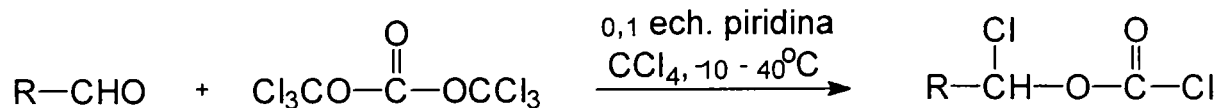
Anumite substraturi multifuncționale conținând o grupă *N*-formil pot fi transformate regioselectiv în izonitrili cu ajutorul reactivului TFG/trietilamină ; câteva exemple de astfel reacții sunt prezentate în Tabelul 3.16.

Tabelul 3.16. Oxidarea derivaților de *N*-formil cu sistemul TFG/Et<sub>3</sub>N.

Nr.	Substrat	Produs	Randament, %	Referințe
1			74	2
2			94	2
3			54	26
4			87	143
5				144
6			75	145

### 3.4.5.3. Reacții specifice de clorurare.

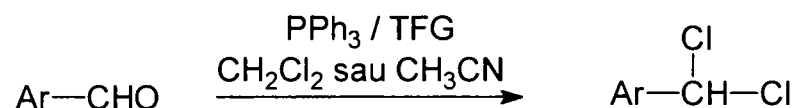
Prepararea cloroalcanilor prin clorurarea alcoolilor cu TFG a fost discutată în subcapitolul 3.4.3. Există însă unele exemple de clorurări ale aldehydelor, sau de formare a unor derivați *P*-clorurați din trifenilfosfan care merită o tratare separată. Chimia  $\alpha$ -cloroalchil-cloroformiaților promite multe aplicații interesante [ 140,141 ], dar sinteza unor compuși mai complicați a fost întârziată de lipsa unor metode convenabile de preparare. De aceea lucrarea lui Coghlan și colaboratorii [ 142 ] cu privire la prepararea  $\alpha$ -cloroalchil-cloroformiaților din aldehyde cu un sistem TFG/piridină la temperaturi joase reprezintă o valoroasă extindere a modalităților de realizare a acestor sinteze. Metoda este prezentată rezumativ în Schema 3.27, randamentele variind între 50 și 95%.



Schema 3.27. Clorurarea aldehydelor cu sistemul TFG/Py.

În studiul lui Wells [ 145 ] s-a demonstrat că trifenilfosfanul reacționează cu TFG formînd exclusiv diclorură de  $\lambda^5$ -fosfan. Reacția a fost urmărită prin spectroscopie <sup>31</sup>P-RMN și s-a pus în evidență formarea de Ph<sub>3</sub>PCl<sub>2</sub>, adică Ph<sub>3</sub>PCl<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> ca produs principal, alături de urme de Ph<sub>3</sub>PO. Astfel, soluțiile preparate *in situ* ale acestui reactiv pot fi utilizate pentru

reacții ulterioare de clorurare, așa cum se prezintă mai jos clorurarea aldehydelor aromatice la dicloro-derivați ca produși unitari (Schema 3.28) [ 145 ].



Schema 3.28. Clorurarea aldehydelor aromatice cu TFG.

### 3.5. Metode moderne de utilizare a trifosgenului în laborator.

Numărul de aplicații ale fosgenului și derivaților săi în cercetarea și producția chimică este foarte mare. Astfel producția mondială de fosgen este de 6 - 8 milioane de tone [ 146 ] (relativitatea acestei cifre se datorește faptului că cea mai mare parte a fosgenului se utilizează intern pentru realizarea produselor finale), iar producția de trifosgen este estimată la câteva sute de tone [ 147 ]. Într-o singură carte despre fosgen [ 34 ] sunt trecute în revistă 419 sinteze (de laborator sau industriale) cu fosgen sau derivați ai acestuia. De asemenea în ultimii 10 ani se constată o creștere impresionantă, chiar surprinzătoare [ 147,148 ], a cercetărilor de laborator care utilizează metode fără fosgen, inclusiv chimia trifosgenului, care oferă condiții mai blânde și mai ușor de controlat în procesele de fosgenare.

Avînd în vedere toate acestea, firma Dr. Eckert a brevetat și introdus în producție "cartușe" cu trifosgen care permit fosgenări de laborator în condiții de absolută securitate [ 146,148 ]. Aceste cartușe conțin trifosgen și un catalizator special de "depolimerizare" constînd dintr-un compus care conține unul sau mai mulți atomi de azot cu o pereche de electroni dezactivați. Cartușul se conectează la vasul de reacție printr-un adaptor special etanș cu un furtun rezistent la fosgen, apoi se imersează într-o baie de încălzire-termostatare (numai cu ulei), la o temperatură strict controlată, între 85 și 110 (maximum)°C. După o perioadă de topire care depinde de temperatura aleasă cartușul începe să degaje fosgen cu un debit constant. Un aranjament de laborator tipic pentru această metodă este prezentat în Figura 3.8.

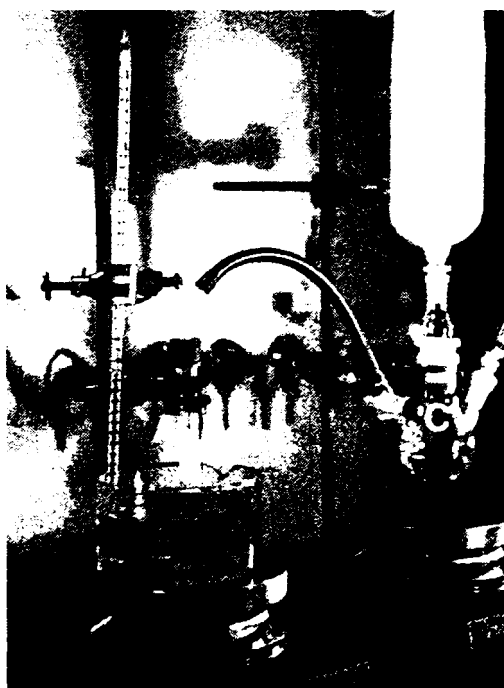


Figura 3.8. Aranjament tipic pentru fosgenări de laborator utilizînd cartușe cu trifosgen : A - cartuș ; B - adaptor și tub ; C - Balon de reacție cu adaptor cu robinet și condensator de reflux cu gheață.

Cartușele pot conține cantități de trifosgen capabile să genereze între 10 mmoli (aproximativ 0,2 l ; 1 g) și 50 mmoli (aproximativ 1 l ; 5 g). După cum s-a arătat mai sus, temperatura băii de încălzire trebuie controlată strict întrucât de aceasta depinde durata, respectiv debitul de degajare a fosgenului (Figura 3.9 ; Tabelul 3.17).

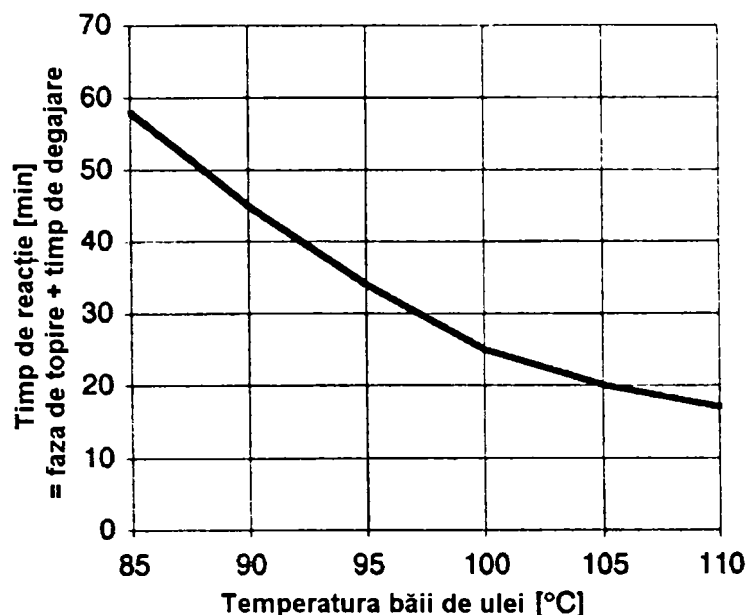


Figura 3.9. Durata de degajare a fosgenului în funcție de temperatură.

Tabelul 3.17. Parametrii degajării fosgenului.

Temperatura băii de ulei (°C)	Durata fazei de topire (min)	Durata de degajare a fosgenului (min)	Debitul de fosgen (mmol/min)
85	13	42	0,2
90	8	33	0,3
95	6	25	0,4
100	5	17	0,6
105	4	12	0,8
110	3	11	0,9

Descompunerea strict controlată și totală a trifosgenului în fosgen care se realizează prin metoda de mai sus implică o scurtă revenire la problematica descompunerii trifosgenului. Studii recente menționate în [ 147 ] pentru identificarea și determinarea modalităților de descompunere pentru trifosgen și difosgen au sugerat că există două cazuri limită :

- prezența unui exces de nucleofil protic cu oxigen, azot, sulf, etc., și
- la un raport molar mai mic decât cel stoichiometric sau în absența reactanților nucleofili sau în prezența unui catalizator specific.

În primul caz, utilizând toate tehnicile moderne (MS, GC, ReactFTIR, NMR, etc.) nu s-a putut identifica fosgenul ca specie în sistem, dar s-a putut determina prezența unor derivați mult mai puțin reactivi ai acidului carbonic cu oxigen sau azot, respectiv cloroformiați și triclorometil carbonați asimetrici în cazul solvolizelor, triclorometil carbamați și uree în cazul aminolizelor.

Pe baza acestor rezultate se apreciază că afirmația lui Damle [ 150 ] - preluată de altfel și de Ryan și colaboratorii [ 33 ] - cum că toxicitatea difosgenului și trifosgenului este exact aceeași ca cea a fosgenului deoarece ambii compuși se descompun în fosgen la încălzire sau la reacția cu orice nucleofil trebuie reinterpretată în lumina ultimelor date. În cazul



reacțiilor nucleofile s-au putut defini condiții în care concentrația fosgenului gazos sau dizolvat este mult sub nivelele de securitate impuse în procesele industriale.

În cazul al doilea, "depolimerizarea" trifosgenului la fosgen este un proces catalizat și strict dependent de temperatură, care poate fi utilizat ca o sursă foarte sigură de laborator pentru cantități limitate de fosgen gazos.

### 3.6. Privire generală și concluzii.

Deși este cunoscut de peste un secol, versatilitatea TFG a fost demonstrată numai în ultimele decenii prin numeroase exemple de aplicații în sinteza unor clase importante de compuși organici : derivați de cloroformil, izocianați, (poli)uree *N,N'*-disubstituite, (poli)carbonați, cloruri de alchil și acil, anhidride acide, compuși heterociclici. TFG devenit un auxiliar util pentru prepararea de intermediari pentru sinteza multor compuși organici specifici, deoarece el reacționează cu majoritatea heteroatomilor prezenți în mod obișnuit în moleculele organice, și de asemenea cu nucleofili de natură carbanionică. Reacțiile cu TFG se desfășoară de obicei în condiții blânde și cel mai adesea cu randamente de la bune la excelente. Există actualmente proceduri bine descrise și documentate care permit sinteza eficientă pe scară mare a unei varietăți de compuși din clasele prezentate de substanțe organice, ceea ce ilustrează potențialul sintetic și tehnologic al TFG. S-a demonstrat că manipularea TFG solid se poate realiza în deplină securitate, ceea ce îi conferă un avantaj remarcabil în raport cu congenerul său gazos fosgenul. Fabricarea sa pe scară mare, printr-un proces continuu catalizat UV, din materii prime relativ ieftine cum sunt dimetilcarbonatul și clorul, constituie un exemplu despre felul în care tehnologia modernă poate transforma un produs, considerat nu cu mult timp în urmă drept exotic, într-unul de o remarcabilă utilitate în laborator și industrie.

Se poate aprecia că dezvoltările viitoare vor stabili linii directe mai bune pentru mai vechile și noile aplicații ale TFG atât în cercetarea științifică (aici avem în vedere în special domeniul compușilor cu activitate biologică amintit numai tangențial în acest referat de literatură) cât și la scară industrială.

### 3.7. Bibliografie.

1. Pasquato, L.; Modena, G.; Cotarcă, L.; Delogu, P., Mantovani, S., *J. Org. Chem.* **2000**, *65*(34), 8224.
2. Eckert, H., Forster, B., *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 922 ; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 894.
3. *Aldrichimica Acta* **1988**, *21*, 47 ; Aldrich Technical Information Bulletin AL - 176, **1988**.
4. *Merck Spectrum* **1997**, *14*(1), 22.
5. Majer, P., Randad, R. S., *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1937.
6. Cotarcă, L.; Bacaloglu, R.; Csunderlik, C.; Marcu, N., Tărnăveanu, A., *J. Prakt. Chem.* **1987**, 329, 1052.
7. Andre, F.; Marroud, M., Boussard, G., *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 183.
8. Pattenden, G., Reynolds, S. J., *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 259.
9. Weiberth, F. J., *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2895.
10. Jochims, J.; Hehl, S., Herzberger, S., *Synthesis* **1990**, 1128.
11. Larock, R. C., Lee, N. H., *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 6315.
12. Kang, S. K.; Jeon, J. H.; Nam, K. S.; Park, C. H., Lee, W. H., *Synth. Commun.* **1994**, *24*, 305.
13. Ghosh, A. K.; Duong, T. T., McKee, S. P., *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 4251.

14. Scialdone, M. A.; Shuey, S. W.; Sopper, P.; Hamura, Y., Burns, D. M., *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4802.
15. Councler, C., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1880**, *13*, 1697.
16. Hentschel, W., *J. Prakt. Chem.* **1887**, *36*, 99 ; 305 ; 468.
17. Hentschel, W., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1887**, *36*, 316.
18. Sorensen, A. M., *Acta Chem. Scand.* **1971**, *25*, 169.
19. Bayer & Co., Brevet Germania 114025, **1900** ; *Chem. Zentralbl.* **1900**, *II*, 930.
20. Von Hayden, Brevet Germania 109923, **1900** ; *Chem. Zentralbl.* **1900**, *II*, 460.
21. Bayer & Co., Brevet Germania 121223, **1901** ; *Chem. Zentralbl.* **1901**, *II*, 69.
22. Bayer & Co., Brevet Germania 297933, **1915**.
23. Imagawa, T., *Yuki Gosei Kagaku Kyokaiishi* **1990**, *48*, 1059 ; *Chem. Abstr.* **1991**, *114*, 120928c.
24. Sennyey, G., *Spec. Chem.* **1990**, *10(5)*, 364.
25. Muller, M. M., *Spec. Chem.* **1995**, *15*, 357.
26. Cotarcă, L.; Delogu, P.; Nardelli, A.; Sunjic, V., *Synthesis* **1996** (5), 553.
27. Marotta, D., *Gazz. Chim. Ital.* **1929**, *59*, 955.
28. Hales, J. L.; Jones, J. I., Kynastin, W., *J. Chem. Soc.* **1957**, 618.
29. Falb, E.; Nudelmann, A., Hassner, A., *Synth. Commun.* **1993**, *23*, 2389.
30. Hood, H. P., Murdock, H. R., *J. Phys. Chem.* **1919**, *23*, 498.
31. Grignard, V.; Rivat, G., Urbain, E., *Ann. Chim.* **1920**, (9) , t. XIII, 229.
32. Kling, A.; Florentin, D., Jacob, E., *Ann. Chim.* **1920**, (9), t. XIV, 189.
33. Ryan, T. A.; Ryan, C.; Seddon, E. A., Seddon, K. R., *Phosgene and Related Carbonyl Halides*, Elsevier, Amsterdam, **1996**, p. 261, 540, 541.
34. Sennet, J. P., *The Recent Advances in Phosgene Chemistry*, vol. 1 and vol. 2, Groupe SNPE, **1998**.
35. Bacaloglu, R.; Cotarcă, L.; Marcu, N., Tărnăveanu, A., *J. Prakt. Chem.* **1985**, *327*, 881.
36. Cotarcă, L., Teză de doctorat, Inst. Politehnic "Traian Vuia" Timișoara, **1984**.
37. Eckert, H., Brevet Germania 3440141, **1986** ; *Chem. Abstr.* **1987**, *106*, 4294.
38. Forster, B., Ph. D. Thesis, Technical University München, **1986**.
39. Bacaloglu, R.; Cotarcă, L.; Marcu, N.; Tărnăveanu, A.; Ionescu, M., Georgescu, E. I., Brevet România 88608, **1985**.
40. Cotarcă, L.; Csunderlik, C., Novac, A., *Bull. St. Tehn. IPT (Chem. Bull. Polytechn. Inst. Timișoara)* **1987**, *32*, 53 ; *Chem. Abstr.* **1987**, *109*, 92259.
41. Bacaloglu, R.; Cotarcă, L.; Marcu, N.; Tărnăveanu, A.; Ionescu, M., Georgescu, E. I., Brevet România 88333, **1985**.
42. Cotarcă, L.; Novac, A., *Bull. St. Tehn. IPT (Chem. Bull. Polytechn. Inst. Timișoara)* **1988**, *33*, 71.
43. Brown, D. S.; Elliott, M. C.; Moody, C. J.; Mowlem, T. J.; Marion, J. P., Padwa, A., *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2447.
44. Padwa, A.; Hertzog, D. L.; Nadler, W. R.; Osterhaut, M. H., Price, A. T., *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1418.
45. Marino, J. P.; Osterhout, M. H.; Price, A. T.; Sheehan, S. M., Padwa, A., *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 849.
46. Cho, H.; Mizuno, A.; Hamaguchi, M.; Tatsuoka, T. JP 05025128 A2, **1992** ; *Chem. Abstr.* **1993**, *119*, 95364.
47. Nekrassov, W., Melnikov, N., *J. Prakt. Chem.* **1930**, *126*, 81.
48. Pizzoti, M.; Cenini, S.; Quici, S., Tollari, S., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1994**, 913.

49. Blommaert, A. G. S.; Weng, J. H.; Dorwille, A.; McCort, I.; Ducos, B.; Durieux, C., Roques, B. P., *J. Med. Chem.* **1993**, *36*, 2868.
50. Lehmann, H. D., Brevet Germania DE 3804554, **1989** ; *Chem. Abstr.* **1990**, *112*, 78616.
51. Bracher, F., Hildebrand, D., *Pharmazie* **1993**, *48*, 695.
52. Wiggins, J. F., Storey, R. F., *Polym. Prepr.* **1992**, *33*, 516.
53. Buckley, D. G., Whelpton, R., *Memodol. Surv. Biochem. Anal.* **1992**, *22*, 317.
54. Sone, T.; Tsuno, T., Tsuji, H., JP 05246973 A2, **1993** ; *Chem. Abstr.* **1994**, *120*, 218813.
55. Noak, R., Seifert, H., Brevet Germania 4138018 A 1, **1994** ; *Chem. Abstr.* **1995**, *122*, 266267.
56. Janin, Y. L.; Croisy, A.; Riou, J. F.; Bisagni, E., *J. Med. Chem.* **1993**, *36*, 3686.
57. Salmon, R., Brit. UK Pat. Appl., GB 2276382 A1 **1994** ; *Chem. Abstr.* **1995**, *122*, 31516.
58. Gupta, R., Brevet SUA 5288865, **1994** ; *Chem. Abstr.* **1994**, *121*, 9425.
59. American Cyanamid Co., JP 05239038 A2, **1993** ; *Chem. Abstr.* **1994**, *120*, 165193.
60. Majer, P.; Randad, M.S., *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1937.
61. Pattenden, G., Reynolds, S. J., *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 259.
62. Kitani, Y.; Nomichi, M.; Okamoto, K., JP 04330090 ; *Chem. Abstr.* **1993**, *119*, 61722.
63. Whipple, W., Reich, H., *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2911.
64. Storey, R. F., Wiggins, J. S., *Annu. Techn. Conf. Soc. Plast. Eng.* **1992**, *1*, 734 ; *Chem. Abstr.* **1994**, *120*, 62209.
65. Horwell, D. C.; Howson, W.; Hugues, J., Richardson, R. S., Appl. WO 9409031 A1 **1994** ; *Chem. Abstr.* **1995**, *122*, 49009.
66. Lowe, J. A. PCT Int. Appl., WO 9503281 A1 1995 ; *Chem. Abstr.* **1995**, *123*, 198647.
67. Capet, M., Dubroucq, M.; Demande, Fr. FR 2700165 A1 **1994** ; *Chem. Abstr.* **1995**, *123*, 198611.
68. Capet, M., Dubroucq, M.; Demande, Fr. FR 2700167 A1 **1994** ; *Chem. Abstr.* **1994**, *121*, 179576.
69. Capet, M.; Cotrel, C.; Dubroucq, M. C.; Guyon, C., Martin, J. P., EP 538099 A1 **1993** ; *Chem. Abstr.* **1993**, *119*, 160327.
70. Le Nest, J. F.; Callens, S.; Gandini, A., Armand, M. *Electrochim. Acta* **1992**, *37*, 1585.
71. Leong, K. W., Brevet SUA 5176907, **1993** ; *Chem. Abstr.* **1993**, *118*, 261012.
72. Maligres, P. E.; Nicolau, K. C., Wrasidio, W., *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1993**, *3*, 1051.
73. Van den Mooter, G.; Samyn, C., Kinget, R., *Int. J. Pharm.* **1993**, *97*, 133.
74. Mingotaud, A. F.; Florentin, D., Marquet, A. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1992**, *129*, 557.
75. Boettcher, A., Henkelmann, G., Brevet Germania 3844443, **1990** ; *Chem. Abstr.* **1991**, *114*, 6031.
76. Horwell, D. C.; Hughes, J.; Hunter, J.; Pritchard, M. C.; Richardson, R. S.; Roberts, E., Woodruff, J. N., *J. Med. Chem.* **1991**, *34*, 404.
77. Mehta, P.; Konakahara, T., Gold, B., *J. Labelled Compd. Radiopharm.* **1992**, *31*, 925.
78. Sitzmann, M. E., Gilardi, R. D., *J. Fluorine Chem.* **1993**, *63*, 203.
79. Kircheldorf, H. R.; Lubbers, D., *Macromolecules* **1990**, *23*, 2656.
80. Kircheldorf, H. L.; Lubbers, D., *Macrom. Chem. Rapid Publ.* **1989**, *10*, 383.
81. Matsuo, S.; Horikawa, Y., JP 06025400, **1993** ; *Chem. Abstr.* **1994**, *121*, 84306.

82. Willersin, F., Brevet Germania 1100952, **1961** ; *Chem. Abstr.* **1961**, 55, 27970.
83. Quirk, R. P.; Wang, Y.; Lynch, T., *Polym. Prepr.* **1992**, 33, 604.
84. Quirk, R. P.; Wang, Y., *Polym. Int.* **1993**, 31, 51.
85. Bucholtz, B., Brevet Germania 4005415, **1990** ; *Chem. Abstr.* **1991**, 115, 208907.
86. Callaghan, T. A.; Takakuwa, K.; Paul, D. R., Padwa, A. R., *Polymer* **1993**, 34, 3792.
87. Kling, A.; Florentin, D., Jacob, E., *C. R. Seances Acad. Sci.* **1919**, 170, 234.
88. Kling, A.; Florentin, D., Jacob, E., *C. R. Seances Acad. Sci.* **1920**, 171, 111.
89. Kotz, R.; Roestemadji, J., Mobashery, S., *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 2913.
90. Daly, W. H.; Poche, D., *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 5859.
91. Wilder, R.; Mobashari, S., *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 2759.
92. LeFevre, J. W., *J. Chem. Educ.* **1990**, 67, A 278.
93. Gottos, M. W., WO 9317019, **1993** ; *Chem. Abstr.* **1994**, 120, 54460.
94. Kuwazuka, T.; Kono, T.; Watanabe, S., Tanaka, Y., JP 05125065, **1992** ; *Chem. Abstr.* **1993**, 119, 180769.
95. Sunjic, V., Gelo, M., Eur. Pat. Appl. EP 645458 A1, **1995** ; *Chem. Abstr.* **1995**, 122, 289049.
96. Goren, Z.; Heeg, M. J.; Mobashery, S., *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 7186.
97. Rivero, I. A.; Somanathan, R.; Hellberg, L. H., *Synth. Commun.* **1993**, 23, 711.
98. Sunjic, V.; Avdagiaë, A.; Hamersak, Z.; Majeric, M., Ital. Pat. Appl. Mi 95A 002442, **1995**.
99. Ghosh, A.; Duong, T., McKee, S. P. *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 4251.
100. Ogura, H., Takeda, K. DOS 3016831, 1981 ; *Chem. Abstr.* **1982**, 96, 35074.
101. Konakahara, T.; Ozaki, T.; Sato, K., Gold, B., *Synthesis* **1993**, 103.
102. Walters, M. A.; Hoem, A. B.; Arcand, H. R.; Hegeman, A. D., McDonough, M. C., *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 1453.
103. Smith, D.; Lee, S. W., Fuchs, P. L., *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 348.
104. Horikawa, Y., Matsuo, S., JP 06145329 A2 **1994** ; *Chem. Abstr.* **1995**, 122, 10999.
105. Horwell, D. C.; Nichols, P. D., Roberts, E., *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 939.
106. Rohrbach, P.; Heitz, T.; Keul, H.; Hoecker, H.; Werumeus, B. G. H., *Makromol. Chem.* **1993**, 194, 1627.
107. Cram, D. J.; Choi, H. J.; Bryant, J. A., Knobler, C., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7748.
108. Herranz, R.; Vinuesa, S.; Castro-Pichel, J.; Perez, C., Garcia-Lopez, M. T., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1992**, 1825.
109. Crouse, G. D.; Lynch, M. P.; Webster, J. D., Wright, J. P., Brevet SUA 5153316 A, **1992** ; *Chem. Abstr.* **1993**, 118, 124535.
110. Cortiz, R.; Rivero, I. A.; Somanathan, R.; Aguire, G., Ramirez, F., *Synth. Commun.* **1991**, 21, 285.
111. Reische, J.; Usihof, C. J.; Oluwadiya, J. O., *Monatsch. Chem.* **1992**, 123, 247.
112. Quast, H., *Chem. Ber.* **1991**, 124, 849.
113. Webber, S. E.; Bleckman, T. D.; Deal, J. G.; Khaterdekar, V.; Welsh, K. M.; Webber, S.; Janson, C. A., Matthews, D. A., *J. Med. Chem.* **1993**, 36, 733.
114. O'Neil, B. T., Eur. Pat. Appl. EP 370686, **1990** ; *Chem. Abstr.* **1990**, 113, 191182.
115. Milea, M.; Csunderlik, C.; Topârceanu, M.; Peter, F., Novac, A., *Chem. Bull. Techn. Univ. (Timișoara)* **1993**, 52, 93.
116. Hassner, A.; Falb, E.; Nudelman, A.; Albeck, A., Gottlieb, H. E., *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 2397.
117. Sicker, D., *Synthesis* **1989**, 875.
118. Sicker, D.; Ehrhardt, S.; Wijciechowski, K., Mann, G., Brevet RDG 280531, **1990** ; *Chem. Abstr.* **1991**, 114, 62086.

119. Sicker, D.; Hoffmann, K.; Mann, G., Wilde, H., Brevet RDG 292452, **1990** ; *Chem. Abstr.* **1991**, 115, 280023.
120. Colson, P. J., Hegedus, L. S., *J. Org. Chem.* **1990**, 58, 5918.
121. Ahn, K. H., Lee, A., *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 5065.
122. Somanathan, R.; Rivero, I. A.; Nunez, G. I., Hellberg, E. H., *Synth. Commun.* **1994**, 24, 1483.
123. Flouzat, C.; Blanchet, M., Guillaumet, G., *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 4571.
124. Guillaumet, G.; Flouzat, C.; Devissaguet, M.; Renard, P.; Cignard, D. H., Adam, G., *Eur. Pat. Appl. EP 487408*, **1991** ; *Chem. Abstr.* **1992**, 117, 111592.
125. Dhavale, D. D.; Gentilucci, L.; Piazza, M. G., Trombini, C., *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, 12, 1289.
126. Burk, R. M., Roof, M. B., *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 395.
127. Kang, S. K.; Jeon, J. H.; Nam, K. S.; Park, C. H., Lee, H. W., *Synth. Commun.* **1994**, 24, 305.
128. Almond, M. R.; Lowen, G. T.; Martin, G. E., Rideout, J. L., *Nucleosides Nucleotides* **1993**, 12, 905.
129. Herberhold, M., Brendel, H.-D., *J. Organomet. Chem.* **1993**, 458, 205.
130. Grieco, P. A.; Collins, J. L.; Moher, E. D.; Fleck, T. J., Gross, R. S., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6078.
131. Suarez - Gea, M. L.; Garcia - Lopez, M. T., Herranz, R., *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 3600.
132. Tolmatchev, A., A.; Bibichenko, L. N.; Dovgopoly, S. I., Golod, A. V., *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1994**, 7, 915 ; *Chem. Abstr.* **1995**, 122, 187479.
133. Swern, D., *Synthesis* **1981**, 165.
134. Tidwell, T. T., *Synthesis* **1980**, 857.
135. Mancuso, A. J.; Huang, S. L.; Swern, D., *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 2480.
136. Barton, D. H. R.; Garner, B. J., Wightman, R. H., *J. Chem. Soc.* **1964**, 1855.
137. Takano, S.; Inamoto, K.; Tomita, S.; Yanase, M.; Samizu, K., Ogasawara, K., *Tetrahedron Lett.* **1989**, 29, 6619.
138. Palomo, C.; Cassio, F. P.; Ontoria, J. M., Odriozola, J. M., *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 5948.
139. Rivero, I. A.; Somanaythan, R., Hellberg, L. H., *Org. Prep. Proc. Int.* **1992**, 24, 363.
140. Sennyney, G.; Barcelo, G., Senet, J. P., *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 3951.
141. Olofson, R. A., *Pure Appl. Chem.* **1988**, 60, 1715.
142. Coghlan, M., Caley, B. A., *Tetrahedron Lett.* **1989**, 2033.
143. Bourne, G. T.; Horwell, D. C., Pritchard, M. C., *Tetrahedron* **1991**, 47, 4763.
144. Palomo, C.; Aizpurua, J. M., Urechegui, R.; Garcia, J. M. *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 1646.
145. Wells, A., *Synth. Commun.* **1994**, 24, 1715.
146. *Around Phosgene*, prospect al firmei Dr. Eckert GmbH, München, **1999**.
147. Cotarcă, L., *Org. Proc. Res. Develop.* **1999**, 3, 377.
148. Damle, S. B., *Chem. Eng. News*, **1992**, July 13, 4.
149. Eckert, H.; Gruber, B., Dirsch, N., Brevet Germania DE 19740577 A1, **1999** ; *Chem. Abstr.* **1999**, 130, 211406.
150. Damle, S.B., *Chem. Eng. News*, **1993**, February 8, 4.

## **CONTRIBUȚII ORIGINALE**

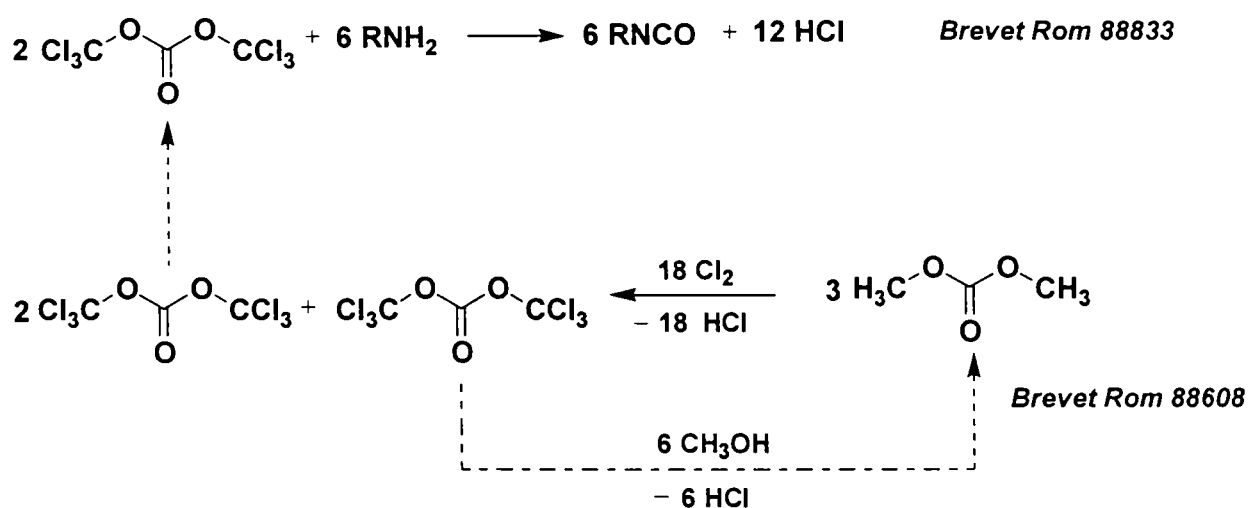


## CAPITOLUL 4.

### SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA UNOR ARIL- ȘI ALCHILIZOCIANAȚI.

#### 4.1. Introducere.

Obiectul prezentului capitol este investigarea preparării și izolării unei serii de izocianați alifatici și aromatici prin aminoliza bis(triclorometil)carbonatului (trifosgen, TFG). Ideea unui proces convergent de preparare a izocianaților, cuprinzând prepararea TFG din dimetilcarbonat (DMC) și regenerarea DMC din TFG prin cuplarea a două reacții de substituție nucleofilă și anume aminoliza și metanoliza ( Schema 4.1 ), a fost elaborată și cercetată pentru prima oară de grupul profesorului Radu Bacaloglu [ 1,2 ], ambele brevete citate cu prioritate din 11.01.1984.



Schema 4.1.

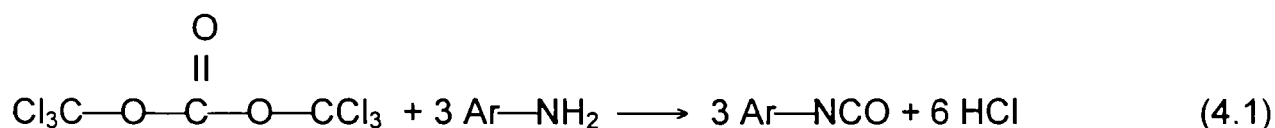
Aplicarea ciclului de mai sus la sinteza izocianaților oferă avantajul eliminării fosgenului gazos, exploatînd reactivitatea similară a grupelor triclorometoxi din TFG cu cea a atomilor de clor din diclorura acidului carbonic. Din punct de vedere al economiei atomice, în acest procedeu prepararea fosgenului din CO și clor este înlocuită formal prin “clorurarea metanolului”, o reacție indiscutabil mai accesibilă, avînd în vedere condițiile de puritate impuse materiilor prime și complexitatea tehnologiilor implicate.

Semnarea procesului de mai sus a fost urmată de un număr însemnat de publicații în literatura științifică și de brevete [ 3-8 ]. Diversificarea și creșterea impresionantă a metodelor de fosgenare care utilizează înlocuitori ai fosgenului în ultima perioadă [ 9 ] a permis aplicarea unor condiții de reacție mult mai blânde și odată cu acestea controlarea mai ușoară a proceselor de fosgenare. Recent, au fost publicate contribuții importante la înțelegerea reactivității și controlului stabilității TFG [ 10-13 ]. În general, chimia fosgenului și în special cataliza reacțiilor de substituție nucleofilă ale fosgenului au înregistrat o dezvoltare semnificativă în ultimii 10 ani, datorită contribuțiilor cercetătorilor francezi de la SNPE [ 14 ]. Se poate nota, de asemenea, apariția unor lucrări fundamentale dedicate fosgenului și derivaților săi azotați [ 15-16 ].

Deși pentru prepararea izocianaților sunt cunoscute mai mult de 30 metode, fosgenarea aminelor primare sau a clorhidraților corespunzători rămâne reacția preferată. Metoda este folosită la scară industrială pentru obținerea mono- și poliizocianaților. Se utilizează curent 4 procedee de fosgenare ( Schema 4.2).

#### 4.2. Considerații generale asupra mecanismului de reacție.

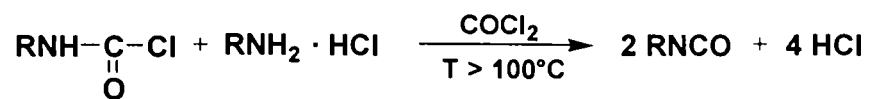
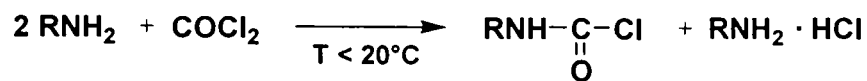
Pornind de la faptul că principala metodă de obținere industrială a izocianaților constă în fosgenarea aminelor și luând în considerare analogia compozițională dintre bis(triclorometil)carbonat (TFG) și fosgen, s-a reușit [ 8 ] să se conducă reacția de aminoliză a bis(triclorometil)carbonatului de asemenea manieră încât să se evite formarea ureelor și să se obțină ca produși principali ai reacției aril (alchil) izocianații, conform ecuației următoare :



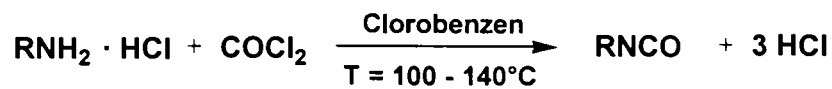
În cazul reacției dintre o amină aromatică primară și bis(triclorometil)carbonat, schema probabilă a procesului este cea descrisă prin ecuațiile prezentate după Schema 4.2.

## A - Fara acceptor de acid

### *A<sub>1</sub> Proces in doua etape*



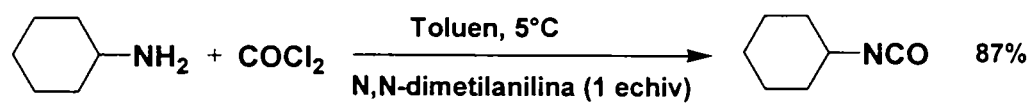
### *A<sub>2</sub> Proces intr-o singura etapa*



## B - Cu acceptor de acid

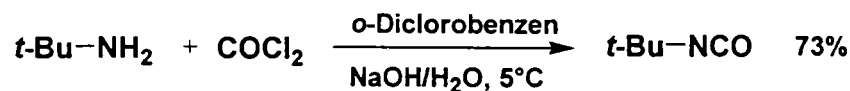
### *B<sub>1</sub> In mediu anhidru*

Exemplu:

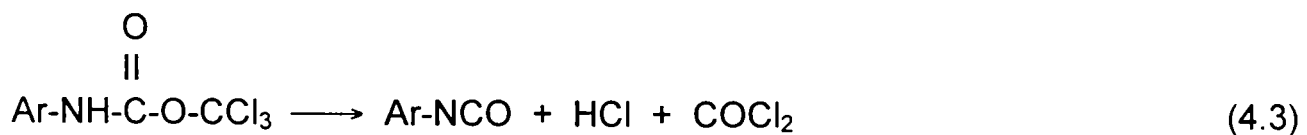
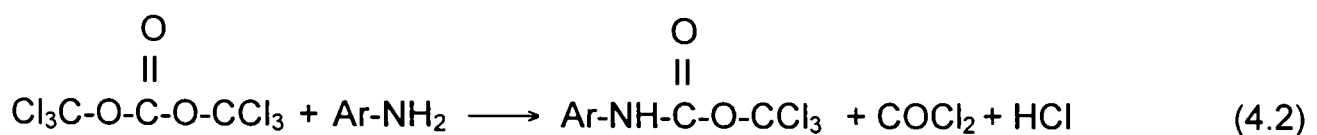


### *B<sub>2</sub> In sistem bifazic*

Exemplu:



Schema 4.2.





Aminoliza bis(triclorometil)carbonatului cu o diamină aromatică decurge după o schemă de reacție asemănătoare.

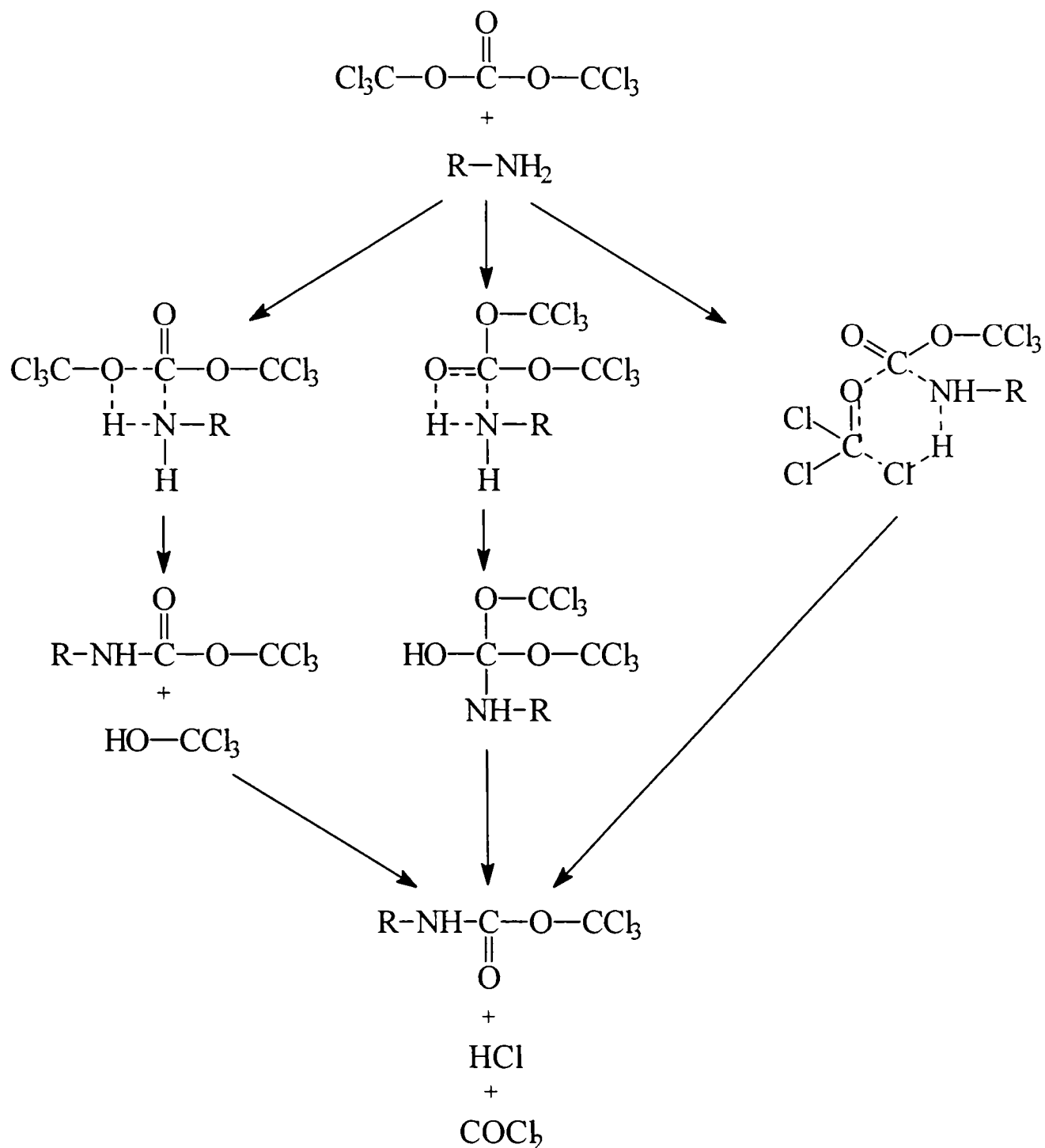
Se observă din ecuațiile chimice de mai sus că produșii finali ai reacției dintre TFG și aminele aromatice sunt izocianatul și acidul clorhidric, datorită faptului că triclorometanolul format intermediar se descompune în acid clorhidric și fosgen, acesta din urmă reacționând cu o nouă moleculă de amină pentru a da tot izocianat.

Pentru orientarea reacției spre formarea preponderentă a izocianaților, ea trebuie condusă astfel încât să se asigure permanent în mediul de reacție un exces de TFG ; pentru aceasta, amina se adaugă în porțiuni peste TFG dizolvat în prealabil într-un solvent inert (acetat de *n*-butil, tetraclorură de carbon, clorobenzen, dioxan, *o*-diclorobenzen, etc.). Amina se poate adăuga ca atare sau dizolvată în același solvent în care s-a dizolvat și TFG. Reacția are loc pînă la completa degajare a acidului clorhidric ; separarea, în continuare, a izocianatului din mediul de reacție și purificarea lui se face în general prin distilare.

Mecanismul aminolizei bis(triclorometil)carbonatului propus în baza studiilor cinetice presupune două etape distincte, corespunzînd unor procese bimoleculare [ 8 ].

Etapa lentă a primei trepte de aminoliză constă în atacul nucleofil al aminei printr-o stare de tranziție în care apare și un transfer de proton. Se pot imagina mai multe astfel de stări de tranziție (Schema 4.3). Triclorometanolul, un produs foarte nestabil, elimină rapid acid clorhidric și generează fosgen, care reacționează rapid cu aminele cu formare de cloruri de carbamoil, iar în exces de amină, uree. Procesele ulterioare se traduc în esență prin formarea intermediarului  $\text{RNHCOOCCl}_3$  care este probabil mai puțin reactiv decît trifosgenul inițial.

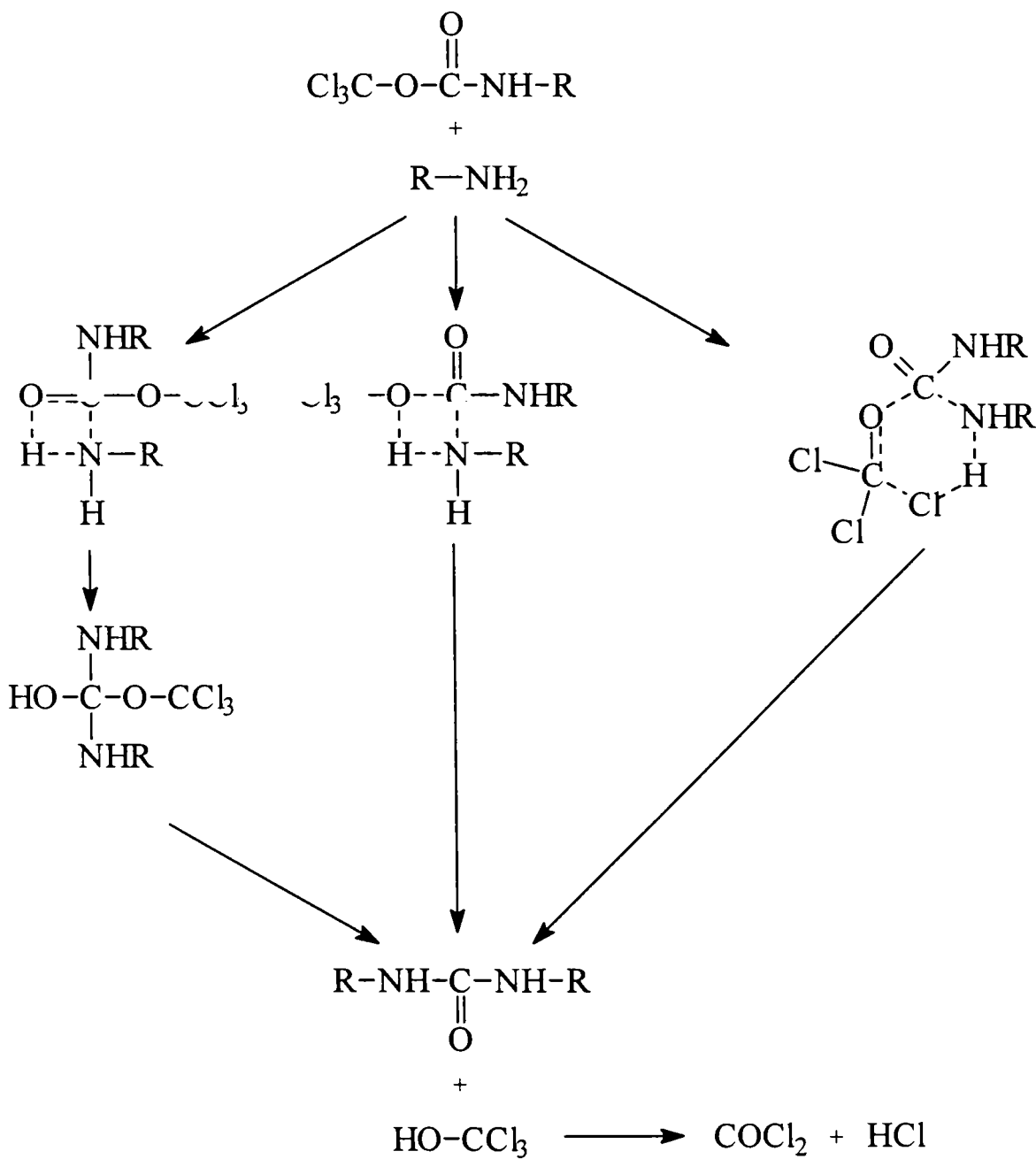
Cea de-a doua etapă are loc tot bimolecular prin intervenția moleculei de *N*-arilcarbamate de triclorometil și a unei molecule de amină. În starea de tranziție are loc însă cu necesitate transferul unui proton simultan cu atacul nucleofil al



Schema 4.3. Mecanismul aminolizei - etapa I.

atomului de azot. Stările de tranziție care se pot imagina în acest caz sunt identice cu cele propuse pentru prima etapă a procesului (Schema 4.4). Soarta triclorometanolului trebuie să fie asemănătoare cu cea din prima etapă. Printr-o reacție foarte rapidă el trebuie să ducă la un mol de uree și 3 moli de clorhidrat de amină. Trebuie subliniat că studiile cinetice au fost efectuate în exces masiv de amină și ca atare produsul final de reacție a fost ureea corespunzătoare. Mecanismul substituției nucleofile a grupei  $-\text{OCCl}_3$  prin arilamină la derivații acidului carbonic corespunde unei substituții directe printr-o stare de tranziție de

patru centre în care atacul nucleofil are loc paralel cu transferul unui proton. Este vorba despre un tip de mecanism care după cunoștințele de la data respectivă nu a mai fost pus în evidență cu certitudine. El este în acest caz particular favorizat de tendința extraordinar de mare de scindare a moleculei de tricolorometanol. Tricolorometanolul este un compus instabil și formează rapid fosgen și acid clorhidric, astfel că reacția globală trebuie considerată și o reacție de fosgenare "in situ" datorită fosgenului care se formează în cursul procesului de aminoliză.



Schema 4.4. Mecanismul aminolizei - etapa II.



### 4.3. Cercetări preparative pentru obținerea izocianaților aromatici și alifatici.

Reactivitatea bis(triclorometil)carbonatului în substituțiile nucleofile cu oxigen și asemănarea structurală a compusului cu cloroformiatul de triclorometil ("difosgen") ne-au determinat să efectuăm cercetări în direcția izolării intermediarului celui mai probabil al acestei reacții de aminoliză și anume izocianatul. Apare astfel deosebit de interesant un proces continuu de obținere a izocianaților din bis(triclorometil)carbonat și amine aromatice sau alifatică care să se desfășoare în fază lichidă, la presiune atmosferică sau presiuni pînă la 100 bari și la temperatura de reflux a mediului de reacție.

#### 4.3.1. Condiții și produși de reacție.

Reacția de aminoliză a bis(triclorometil)carbonatului în vederea obținerii izocianaților a fost studiată aplicînd un procedeu discontinuu de laborator în două variante: a) la presiune atmosferică și b) la presiune de pînă la 100 bari generată de acidul clorhidric care se formează în cursul reacției.

Procedeul se poate realiza folosind un exces de TFG de 10-50 % (exprimat în moli  $\text{COCl}_2$  raportați la moli de  $\text{RNH}_2$ ) solvit în dioxan, cloroform, tetraclorură de carbon, monoclorobenzen (MCB) sau acetat de *n*-butil, care constituie și mediul de reacție.

La temperatura de reflux a mediului de reacție (variante a) și rapoarte molare carbonat/amină adecvate, amestecul de reacție elimină acid clorhidric care, în parte, părăsește sistemul, și se formează izocianatul corespunzător care se izolează și se purifică prin distilare fracționată la presiune ambiantă, la presiune redusă sau prin recristalizare. Astfel, mersul reacției poate fi urmărit prin controlul eliminării acidului clorhidric și prin urmărirea conversiei amină-izocianat prin cromatografie gaz-lichid.

La rapoarte molare amină/TFG peste 6:1 produsul de reacție cantitativ este ureea *N,N'*-disubstituită, așa cum a fost identificată în primele raportări din literatură. Uree *N,N'*-disubstituite sau produși similari se obțin și atunci cînd prima etapă a reacției se desfășoară la temperaturi ridicate, de exemplu la temperatura de reflux a mediului de reacție.

Procedeul la presiune s-a realizat într-un reactor tip autoclavă, celelalte condiții de reacție fiind similare cu cele ale procedurii la presiune ambiantă. S-a

elaborat acest proces pentru obținerea izocianatului cu cele mai multe aplicații industriale - tolulendiizocianatul. Raportul molar amină/TFG este foarte aproape de cel stoichiometric necesar, corespunzând unui raport ideal de fosgenare.

Proprietățile fizice și spectroscopice ale izocianatilor obținuți sunt, în general, descrise în literatură, astfel încât nu a fost dificilă compararea cu aceste date sau cu date provenind de la probe autentice. Mai puțin descriși sunt produșii secundari care au structură poliureică sau uretdionică (dimeri ai izocianatilor).

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

Principalele caracteristici fizice ale izocianatilor obținuți prin procedeul de aminoliză a TFG, condițiile de reacție și randamentele sintezelor sunt prezentate în Tabelul 4.1.

#### 4.3.2. Studiul influenței diferiților factori asupra randamentului aminolizei TFG.

##### 4.3.2.1. Influența solventului și a temperaturii de reacție.

Solvenții folosiți la aminoliza TFG sunt solvenții folosiți în mod obișnuit în procedeele de fosgenare a aminelor. Un solvent adecvat pentru reacția de aminoliză trebuie să solubilizeze cât mai multă amină și să favorizeze formarea izocianatului la temperaturi moderate. Dintre solvenții examinați, acetatul de *n*-butil are cea mai mare putere de solubilizare a diaminelor aromatice. Temperatura de reacție (126°C) asigură descompunerea clorhidraților aminelor și o viteză de reacție satisfăcătoare. O temperatură de reacție ridicată în prima etapă sau o temperatură de reflux a mediului destul de înaltă favorizează formarea poliureei, compus insolubil, deosebit de stabil termic, care nu mai poate fi transformat în izocianat. Din acest punct de vedere, un obiectiv al cercetării a fost diminuarea cantitativă a produsului secundar poliureic odată cu creșterea randamentului în izocianat.

A fost observată o creștere semnificativă de randament în izocianat dacă reactanții au fost introduși în reactor la temperatura ambiantă sau mai scăzută (0-15°C) și apoi încălziți treptat pînă la reflux, comportarea sistemului fiind foarte asemănătoare cu fosgenarea clasică.

Tabelul 4.1. Caracteristici fizice determinate și condiții de reacție pentru izocianatații sintetizați<sup>a</sup>.

Izocianatul	P.f.(°C/mm Hg) ; P.t.(°C)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	IR, cm <sup>-1</sup>	COCl <sub>2</sub> /NH <sub>2</sub>	Durata, h	Randament <sup>b</sup> , %
PhNCO	160-162/760	1,5570	2260	1,25	4	91
p-Cl-PhNCO	76-78/5	1,5618	2258	1,30	6	60
o-Cl-PhNCO	80-82/5; 29-31		2240	1,16	6	41
p-Br-PhNCO	95-96/5; 42-44		2290	1,13	7	53
m-Br-PhNCO	98-100/5	1,5835	2240	1,09	8	56
o-Me-PhNCO	58-62/5	1,5393	2262	1,07	6	69
o-MeO-PhNCO	93-96/5	1,5480	2244	1,14	5	56
p-MeO-PhNCO	97-100/5	1,5479	2276	1,08	6	60
2,4-di-MeO-PhNCO	140-142/5 ; 30-32		2246-2286 <sup>c</sup>	1,08	6	56
m-MeO-PhNCO	93-96/5	1,5479	2286	1,13	6	71
2,5-di-MeO-PhNCO	130-132/5 ; 40-42		2252	1,08	8	77
p-Ac-PhNCO	129-132 ; 24-26		2246	1,09	6	55
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NCO	167-169/760	1,5570	2261	1,15	5	79
2,4-TDI <sup>d</sup>	120-125/10 ; 16-18		2260	1,20	5	87
3,5-TDI	120-124/6-8	1,5637	2266	1,20	7	47
1-naftil-NCO	132-134/5 ; 4-6	1,6358	2260	1,09	10	43
2-naftil-NCO	134-136/5 ; 53-54		2310	1,08	10	73
MDI <sup>d</sup>	208-212/5 ; 42-43		2278	1,21	8	50
DBDI <sup>d</sup>	- ; 85-87		2272	1,20	24	79
HDI <sup>d</sup>	132-135/6-8 ; 43-45		2242	1,25	8	42
IPDI <sup>d</sup>	158-159/20	1,4835	2285	1,20	10	74

<sup>a</sup> în monoclorobenzen, la reflux, cu excepția sintezei PhNCO (în cloroform) ; <sup>b</sup> randamentul în produs izolat ; <sup>c</sup> bandă largă ; <sup>d</sup> abrevierile reprezintă : 2,4-TDI și 3,5-TDI ; 2,4- și respectiv 3,5-tolilendiizocianat ; MDI : metan 4,4'-difenildiizocianat ; DBDI : dibenzildiizocianat ; HDI : hexametildiizocianat ; IPDI izoforondiizocianat.

#### 4.3.2.2. Influența raportului molar al reactanților.

În procedeul de aminoliză a TFG randamentul este strict dependent de excesul de bis(triclorometil)carbonat. În Tabelul 4.1 a fost calculat raportul molar al reactanților exprimat formal în moli fosgen/moli amină monofuncțională, considerînd că acesta redă cel mai cuprinzător influența excesului de fosgen asupra randamentului în izocianat.

Se poate aprecia că în varianta la presiune atmosferică un exces de 50%  $\text{COCl}_2$  este insuficient pentru randamente satisfăcătoare.

Rapoartele molare optime indicate în Tabelul 4.1 se situează sub cele utilizate în mod obișnuit în procesele industriale de fosgenare (de exemplu la fosgenarea toluidiaminei se folosește un raport fosgen:toluidiamină de 8:1, adică fosgen :  $\text{NH}_2 = 4:1$ ). La încălzirea prelungită a TFG în prezența unor săruri de amoniu există posibilitatea reacției de descompunere în fosgen și cloroformiat de triclorometil. Descompunerea termică a TFG este greu de evidențiat în condițiile aminolizei, care în sine este un proces generator de fosgen. În cursul sintezei s-a efectuat un control permanent al prezenței fosgenului în gazele care părăsesc reactorul prin reacția specifică cu hîrtie indicatoare impregnată cu o soluție de 4-*p*-nitrobenzilpiridină și *N*-benzilanilină.

S-a constatat încă de la începutul reacției o degajare slabă de fosgen care devine permanentă pînă la terminarea procesului. Randamentul în izocianat este strict dependent de puritatea aminei. Diaminele aromatice au o sensibilitate sporită la oxidare în prezența umidității, oxidare care consumă o parte din amină. În fapt, umiditatea reactanților reduce considerabil randamentul și prin reacția cu izocianatul care duce la acidul *N*-arilcarbamic care trece în amină prin decarboxilare.

#### 4.3.3. Sinteza toluidiizocianatului la presiune.

Toluidiizocianatul (TDI) este, după cum s-a mai arătat, cel mai important diizocianat aromatic de uz industrial. Un obiectiv principal al cercetării experimentale la presiune ridicată a fost diminuarea excesului de bis(triclorometil)carbonat față de varianta de proces tehnologic la presiune normală. Efectuarea reacției în sistem închis a permis atingerea acestui obiectiv în două variante constructive ale instalației de aminoliză : în autoclavă de sticlă, la presiuni pînă la 13 bari (sinteze notate cu A) și în autoclavă metalică unde

presiunea dezvoltată a fost presiunea maximă a sistemului datorită produșilor gazoși de reacție (sinteze notate cu B).

Pentru compararea directă a rezultatelor obținute prin procedeele la presiune au fost efectuate și două sinteze martor în balon de reacție, în sistem deschis, cu un exces previzionat la 50% fosgen.

În Tabelul 4.2 sunt rezumate condițiile de reacție și rezultatele sintezelor mai reprezentative pentru obținerea tolulendiizocianatului (TDI 80/20) prin aminoliza bis(triclorometil)carbonatului la presiune, comparativ cu procedeul la presiune ambiantă.

În autoclavă procedeul funcționează bine chiar și folosind suspensia aminei, datorită comportamentului aminei ca acceptor de HCl (comportament care penalizează cinetica de reacție) și care este mai puțin evident în suspensie decât în soluție. Pe de altă parte, solubilitatea redusă a aminei aromatice în majoritatea solvenților la temperatura de alimentare a reactorului de tip autoclavă sugerează din start o variantă în suspensie pentru a mări productivitatea.

Examinarea datelor cuprinse în Tabelul 4.2. permite evidențierea unor concluzii privind sinteza TDI 80/20 sub presiune. Experimentele cu un exces din ce în ce mai mic de trifosgen au demonstrat că se obțin randamente superioare procedeului la presiune normală, chiar cu un exces minim (7%) de fosgen. Odată cu mărirea randamentului s-a reușit și creșterea concentrației celor două materii prime în mediul de reacție pînă la 18% pentru soluția de tolulendiamină și respectiv 35% pentru soluția de bis(triclorometil)carbonat, valori care reprezintă argumente favorabile pentru abordarea unei faze de cercetare la scară superioară (eventual pilot).

În cazul sintezelor de tip A purjarea produșilor gazoși a fost dictată de considerente legate de rezistența la presiune a autoclavei de sticlă ; este evident că aceasta reprezintă un factor defavorizant asupra randamentului reacției.

Avînd în vedere generarea fosgenului "in situ", depresurizarea în exteriorul sistemului a reactorului trebuie evitată pentru îmbunătățirea consumurilor de bis(triclorometil)carbonat. Se poate aprecia astfel că un exces de 20-30% bis(triclorometil)carbonat este suficient pentru a obține randamente de peste 80% în TDI. Durata sintezei a variat între 6 și 11 ore. După cum se va arăta în continuare, acest timp de reacție este suficient întrucît experimentele cromatografice au demonstrat atingerea unor conversii de cca 90% în 3 ore.

Tabelul 4.2. Rezultate experimentale la sinteza toluilendiizocianatului (TDI 80/20).

Nr. sint.	Toluilendiamină (TDA)		TFG <sup>b)</sup> Conc. în sol- vent, % grav.	Raport molar TFG/TDA	Exces COCl <sub>2</sub> , %	Durata, h	Temp. max., °C	Pres. max., bar	Randament, %	
	Puritate <sup>a)</sup> , %	Conc. în solvent % grav.							TDI	Produs secundar <sup>c)</sup>
1	93	14,3	60,0	1,00	50	8	132	-	59	50 <sup>d)</sup>
2	93	25,0	60,0	1,00	50	11	132	-	57	75 <sup>d)</sup>
3-A	96	12,7	36,0	1,00	50	8	135	13	87	15 <sup>e)</sup>
4-A	98	12,7	26,4	0,73	10	6	118	13	64	23 <sup>e)</sup>
5-A	96	12,7	26,4	0,73	10	7	123	13	73	17 <sup>e)</sup>
6-B	96	susp.	52,0	0,696	5	7	150	33	60	32 <sup>d+e)</sup>
7-B	98	12,7	26,4	0,73	10	8	140	10	79	14 <sup>e)</sup>
8-B	96	22,0	48,0	0,89	34	7	150	26	83	8 <sup>e)</sup>

a) determinată prin titrare potențimetrică automată ;

b) bis(triclorometil)carbonat, puritate 98-99% ;

c) conținut procentual în produsul de reacție: produs secundar/TDI + produs secundar ;

d) produs secundar de natură poliureică, cu grupe NCO libere ;

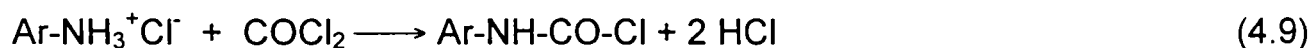
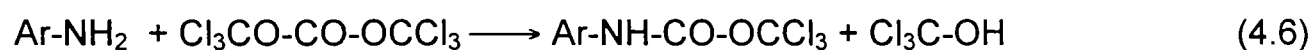
e) reziduu polimeric la distilarea fracționată sub presiune redusă.



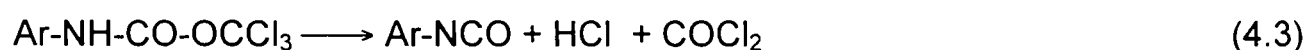
Presiunea maximă dezvoltată în cursul reacției depinde de mai mulți factori, cum ar fi volumul total al reactorului (un litru în cazul A, 4 litri în cazul B), volumele de reactanți, iar în cazul A și rezistența maximă a aparatului. Se observă însă că în experimentele efectuate s-au obținut randamente bune de TDI la presiuni inferioare presiunilor de lucru din procedeele clasice de fosgenare. Randamente bune s-au obținut chiar și în instalația de tip A, în care presiunea a fost limitată constructiv la 13 bari.

Regimul termic al sintezelor a ținut seama de observațiile anterioare asupra comportării sistemului în procedeul la presiune normală precum și de datele cinetice ale reacției arilaminelor cu bis(triclorometil)carbonat. Adăugarea aminei peste bis(triclorometil)carbonat la temperaturi cât mai apropiate de temperatura ambiantă a avut o influență favorabilă asupra randamentului. Inversarea ordinii de adăugare a reactanților și mărirea concentrației de amină în sistem (suspensie) au reconfirmat unele observații din studiul la presiune normală și anume că nu se pot obține randamente satisfăcătoare în aceste condiții.

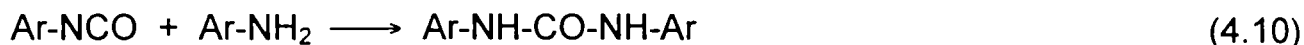
Pentru optimizarea desfășurării primei etape a procesului trebuie rezolvată operația de adăugare a soluției de amină peste cea de bis(triclorometil)carbonat, operație care implică meținerea aminei în stare solvită și protejarea ei de produșii gazoși degajați din reactor care conțin în principal acid clorhidric și fosgen și prin urmare induc cristalizarea în orificiul de alimentare a a reactorului a clorhidratului corespunzător și a clorurii de carbamoil :



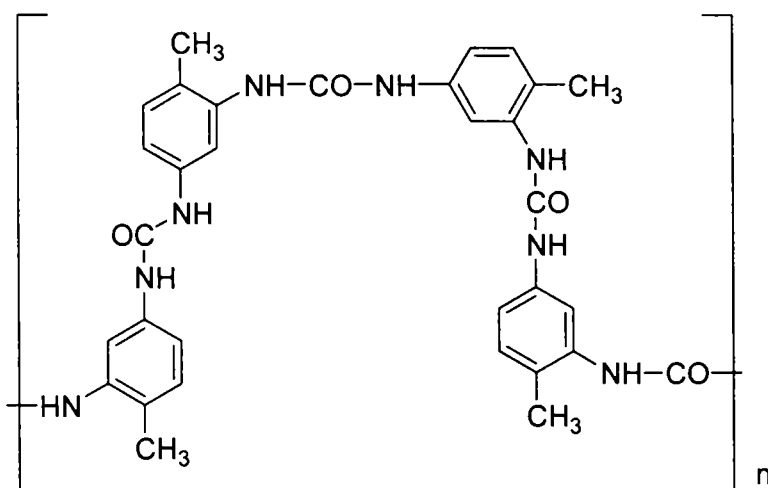
Intermediarul alb - cristalin format spontan la contactul celor doi reactanți este un amestec format din carbamatul  $\text{Ar-NH-CO-OCCl}_3$  și clorhidratul corespunzător aminei. Carbamatul  $\text{Ar-NH-CO-OCCl}_3$  se descompune lent în izocianat, fosgen și acid clorhidric :



Accelerarea acestor etape prin intermediul temperaturii are însă o influență nefavorabilă asupra randamentului final întrucât nu poate fi evitată reacția de formare a poliureei, atunci când izocianatul coexistă cu o amină sau orice alt derivat cu atomi de hidrogen activ (de exemplu chiar intermediarul carbamic) :



Structura cea mai probabilă a produsului de tip poliureic în cazul 2,4-toluilen diizocianatului este redată mai jos :



Un fapt remarcabil este acela că în sintezele sub presiune produșii secundari sunt practic absenți. Produsul secundar în aceste cazuri a fost de natură polimerică și este constituit din reziduul de la distilarea fracționată sub presiune redusă a produsului brut de reacție.

Având în vedere condițiile experimentale ale distilării (presiuni curente de ordinul a 10 mm Hg, rareori spre 5 mm Hg), se poate aprecia că reziduul de la distilare, în proporție destul de însemnată, se datorește degradării termice a TDI în cursul purificării. De fapt această concluzie a fost confirmată integral de analiza cromatografică a produsului brut de reacție, când conversiile observate au fost mai mari decât cele calculate final după izolarea fracțiunii obiectiv principale conținând TDI 80/20.

O comparație între variantele A și B ale procesului indică absența unei diferențieri de natură esențială. În varianta B capacitatea este mai mare, dar randamentele sunt similare la presiuni de reacție destul de diferite (Figura 4.1).

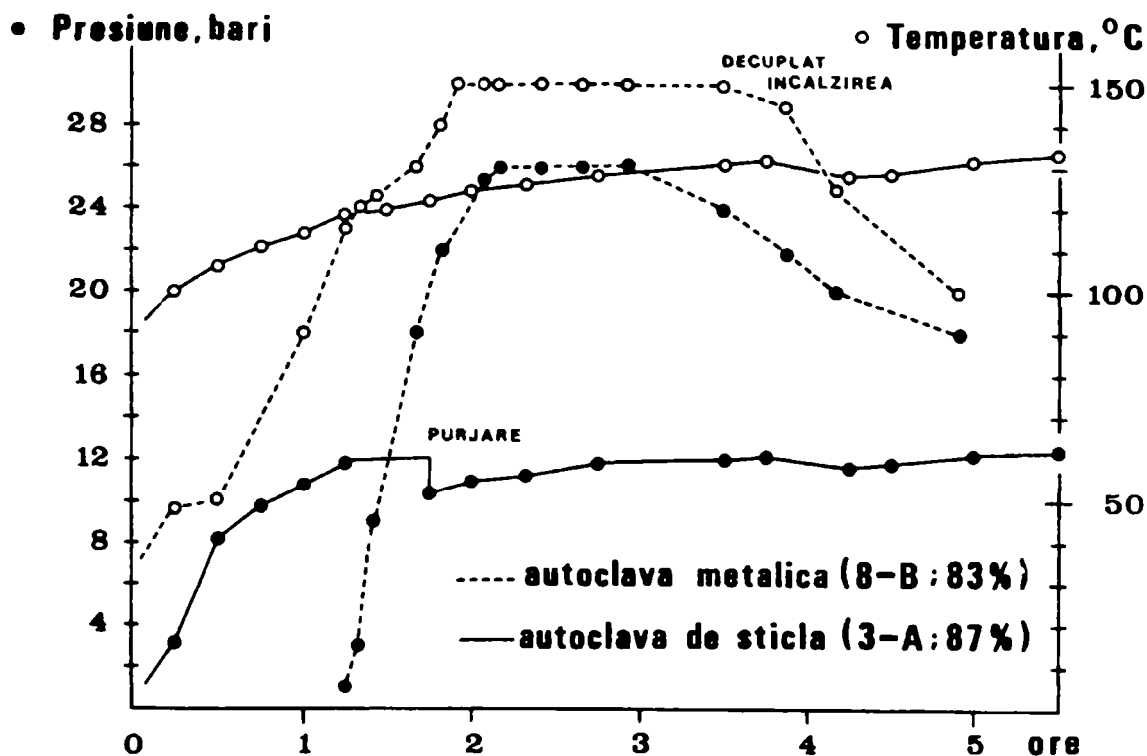
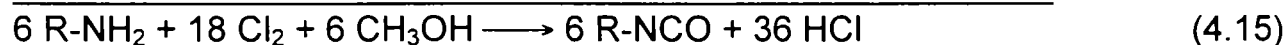
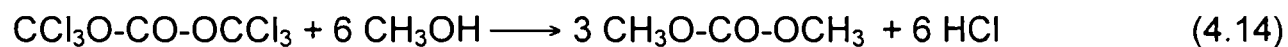
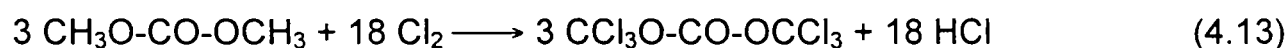
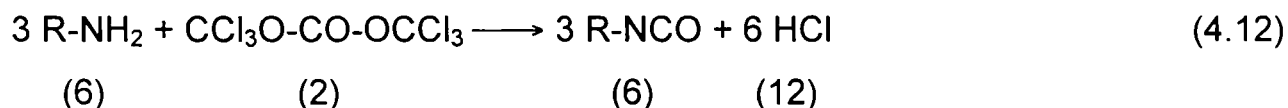
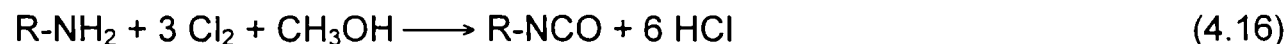


Figura 4.1. Evoluția parametrilor la sinteza sub presiune a TDI 80/20.

Ecuțiile reacțiilor chimice la procedeul experimentat sunt următoarele :



sau :



comparativ cu ecuația globală a reacțiilor chimice în cazul procedeului clasic de fosgenare :



#### 4.3.3.1. Caracterizarea produsului de reacție, TDI 80/20, obținut în instalațiile micropilot de laborator prin sinteză sub presiune.

TDI 80/20 obținut după distilarea fracționată este un lichid limpede, incolor sau slab gălbui, cu punctul de fierbere 124-130°C la 20 mm Hg. Are un miros pătrunzător, caracteristic, este lacrimogen. Nu se deosebește de mostrele de produs comercial utilizate curent în fabricația de spume poliuretanic flexibile.

Produsul a fost caracterizat prin cromatografie gaz-lichid (subcapitolul 4.4). Spectrul de infraroșu al TDI 80/20 obținut prezintă următoarele benzi caracteristice : 3676, 3406, 3100, 2960, 2872, 2252, 1788, 1614, 1560, 1508, 1434, 1222, 1054, 954, 872, 810, 740 și 560  $\text{cm}^{-1}$ . Produsul secundar poliureic are următoarele benzi în IR: 3394, 2900, 2854, 2564, 2260, 1660, 1524, 1270, 1076, 860, 806, 744, 550, 440  $\text{cm}^{-1}$ .

Produsul obținut a fost testat și prin microspumări de laborator utilizând recepturi pentru obținerea de spume poliuretanică tip polieter și poliester cu componente polihidroxilice din producția curentă (Tabelul 4.3 și Tabelul 4.4).

Valorile impuse ale caracteristicilor fizico-mecanice ale spumelor poliuretanică flexibile din Tabelul 4.3 și Tabelul 4.4 sunt în conformitate cu standardele tehnice ale S.C. SPUMOTIM S.A. Timișoara.

Datele cuprinse în Tabelul 4.3 și Tabelul 4.4 confirmă buna compatibilitate a produsului sintetizat cu rețetele uzuale de fabricație a spumelor poliuretanică flexibile și încadrarea parametrilor fizico-mecanici ai spumei în prevederile documentațiilor tehnice de producție.

Tabelul 4.3. Microspumare tip polieter – formulare și proprietățile produsului.

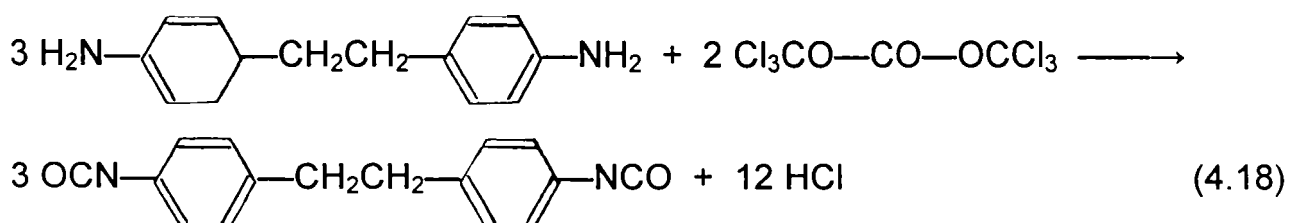
Componente	Cantitate , g		
	Polioxipropentriol, $I_{OH} = 46 \text{ mg KOH/g}$ (Petol 46-23 B, OLTCHIM S.A.Râmnicu-Vâlcea)	100	
TDI 80/20 (indice 105 %)	40		
Apă	3,2		
Bis(dimetilaminoetil)eter (Union Carbide)	0,1		
Polyurax Silicone SC-240 (BP Chemicals)	1		
Octoat stanos (Metatin S-26, ACIMA)	0,25		
Caracteristici fizico-mecanice ale spumei	Impus	Realizat	
Densitate, $\text{kg/m}^3$	$30 \pm 3$	31,2	29,8
Rezistență la comprimare, $\text{kN/m}^2$	2 - 4	2,8	2,6
Rezistență la rupere, $\text{kN/m}^2$	min.100	113	128
Alungire la rupere, %	min.150	180	200
Deformare remanentă (70 % comprimare, 70°C, 22 h), %	max.5	3,5	4,0

Tabelul 4.4. Microspumare tip poliester – formulare și proprietățile produsului.

Componente	Cantitate, g		
Poliadipat de dietilenglicol, $I_{OH} = 50$ mg KOH/g (Solventul S.A. Timișoara)	100		
TDI 80/20 (indice 95 %)	40,4		
Apă	3,6		
Niax Catalyst KST (Union Carbide )	0,4		
N-metilmorfolină (BASF)	0,6		
Polyurax Silicone SE-232 (BP Chemicals)	1,0		
Caracteristici fizico-mecanice ale spumei	Impus	Realizat	
Densitate, $kg/m^3$	$30 \pm 3$	31,7	32,8
Rezistență la comprimare, $kN/m^2$	2 - 4	2,8	3,4
Rezistență la rupere, $kN/m^2$	min.150	182	177
Alungire la rupere, %	min.300	310	350
Deformare remanentă (70% comprimare, 70°C, 22 h), %	max.15	8,5	7,6

#### 4.3.4. Sinteza și caracterizarea dibenzildiizocianatului [ 19,20 ].

Dibenzildiizocianatul reprezintă un alt izocianat de un deosebit interes industrial și a cărui obținere prin procedeul clasic de fosgenare este destul de dificilă (un caz asemănător cu cel al difenilmetandiizocianatului). Din această cauză ne-am propus studierea condițiilor experimentale pentru obținerea lui prin aminoliza bis(triclorometil)carbonatului, urmărindu-se influența diferiților factori (raport molar amină/TFG, temperatură, solvent) asupra randamentului. Ecuația reacției de obținere a dibenzildiizocianatului (etan-1,2-difenil-4,4'-diizocianat) prin aminoliza trifosgenului este următoarea :



##### 4.3.4.1. Influența raportului molar amină/TFG.

În Tabelul 4.5 se prezintă influența raportului molar dibenzildiamină/trifosgen (DBDA/TFG) asupra randamentului în dibenzildiizocianat, utilizând ca solvent

clorobenzenul, la temperaturi în general corespunzătoare refluxului solventului, la presiune ambiantă (130-132°C).

Tabelul 4.5. Influența raportului molar DBDA/TFG asupra randamentului sintezei dibenzildiizocianatului (DBDI).

Raport molar DBDA/TFG	Exces TFG, % (COCl <sub>2</sub> echivalent)	Volum de solvent, ml	Durata, h	Randament DBDI, %
1,00	49 (1,49)	265	15	50
1,25	20 (1,20)	235	15	53
1,25	20 (1,20)	235	24	79
1,36	9 (1,09)	225	16	43
1,50	0 (1,00)	210	18	35

Se constată că un exces de 20% TFG este suficient pentru obținerea unor randamente acceptabile în izocianat. Randamentul mai ridicat la cea de-a treia sinteză din Tabelul 4.5 este asociat cu o durată mai lungă a reacției și cu un regim termic care nu a atins temperatura de reflux a mediului.

#### 4.3.4.2. Influența temperaturii.

Din încercările preliminare s-a observat că desfășurarea reacției la temperaturi de reflux ale mediului de peste 140°C și respectiv la temperaturi inferioare limitei de 80-90°C conduce la randamente reduse în dibenzildiizocianat și totodată la produși secundari care au o stabilitate termică foarte ridicată, sunt insolubili și nu mai pot fi transformați ulterior în izocianați.

Întreaga serie de reacții s-a efectuat cu raportul molar DBDA /TFG de 1,25 (exces 20%), în mediu de clorobenzen. Considerațiile prezentate mai sus ne-au determinat să studiem profilul unor variații de temperatură corespunzător celor trei etape ale sintezei și anume :

- I. Adăugarea bis(triclormetil)carbonatului peste amina aflată în suspensie, la temperatura ambiantă.
- II. Menținerea la temperatura corespunzătoare unei eliminări cu debit constant a acidului clorhidric.
- III. Desfășurarea reacției la temperatura de reflux a mediului sau la temperaturi apropiate de aceasta.

Aceste tipuri de profile termice sunt prezentate în Figura 4.2.



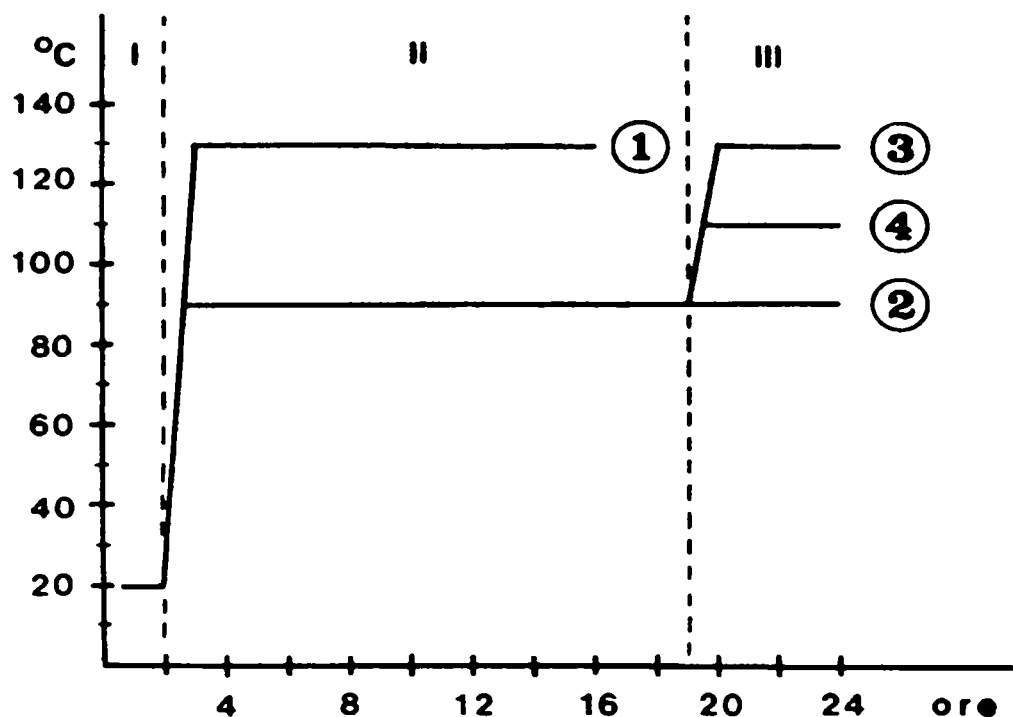


Figura 4.2. Tipuri de profile termice utilizate în sinteza DBDI.

Rezultatele experimentale obținute în funcție de profilul termic sunt prezentate în Tabelul 4.6. După cum se observă din Tabelul 4.6 randamentele cele mai favorabile pentru dibenzidiazocianat se obțin în condițiile profilului termic 4 când la o durată a reacției de 24 de ore nu se depășește temperatura de 110°C care este cu mare probabilitate temperatura de descompunere a clorhidratului și carbonatului corespunzător aminei. O temperatură mai ridicată favorizează formarea de produs secundar.

Tabelul 4.6. Influența temperaturii asupra randamentului sintezei.

Nr.	Temperatura, °C			Durata, ore	Profilul regimului termic	Randament DBDI, %
	Etapa I	Etapa II	Etapa III			
1	20	132	-	15	1	53
2	20	80-90	80-90	26	2	55
3	20	80-90	132	25	3	68
4	20	80-90	110	24	4	79

Randamentul foarte bun obținut în cazul profilului termic 4 ne-a determinat să reluăm sinteza în condiții similare obținându-se rezultate apropiate și relativ constante după cum se vede din Tabelul 4.7.

Tabelul 4.7. Sinteze efectuate în condițiile profilului termic 4.

Nr.	Temperatura, °C			Durata, ore	Rand. DBDI, %	Durata etapei III, ore
	Etapa I	Etapa II	Etapa III			
1	20	80-90	110	24	79	2
2	20	80-90	120	24	75	2
3	20	80-90	132	23	68	2
4	20	80-90	132	20	60	4

Din acest tabel se poate concluziona faptul că ridicarea temperaturii în etapa a III-a peste o anumită limită precum și menținerea mai mult timp la aceste temperaturi duce la formarea unor cantități mai mari de produs secundar.

#### 4.3.4.3. Influența solventului.

S-a studiat influența unor solvenți polari care sunt uzuali pentru fosgenările aminelor aromatice și după cum se constată din datele Tabelului 4.8 randamentele diferă considerabil în funcție de polaritatea și temperatura de reflux a acestor medii de reacție. În toate sintezele prezentate mai jos s-a lucrat cu un raport molar DBDA/TFG de 1,25.

Randamentele scăzute în acetat de etil și dioxan se explică prin oprirea reacției la stadiul de clorhidrat, temperaturile de reflux ale solventilor menționați nefiind suficient de ridicate pentru transformarea clorhidratului în izocianat.

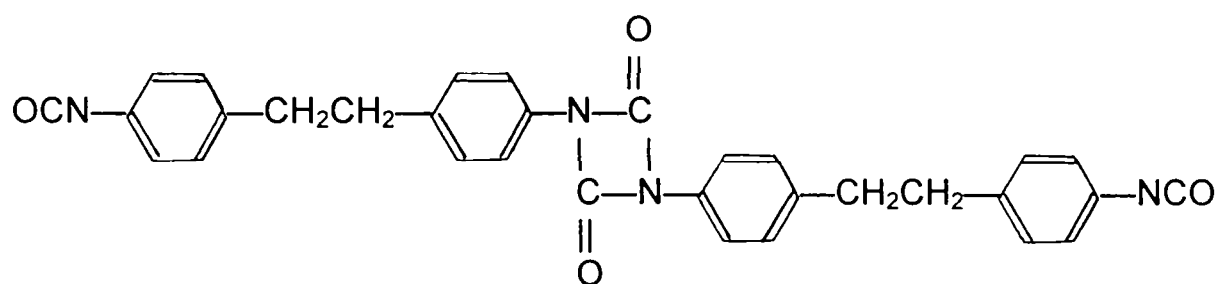
În cazul *o*-diclorobenzenului temperatura de reflux foarte ridicată a solventului favorizează reacția rapidă a aminei cu izocianatul cu formarea poliureei. Ambii produși au fost identificați prin spectroscopie în infraroșu.

Tabelul 4.8. Influența solventului în sinteza DBDI.

Nr.	Solvent	Temperatura etapei III, °C	Durata, h	Randament, %
1	Clorobenzen	132	15	53
2	Clorobenzen	110	24	79
3	Acetat de etil	80	20	5
4	Acetat de <i>n</i> -butil	124	20	50
5	Dioxan	101	20	10
6	<i>o</i> -Diclorobenzen	179	17	30

#### 4.3.4.4. Produsul secundar

Produsul secundar izolat în aminoliza trifosgenului cu dibenzildiamina este cu mare probabilitate un dimer al dibenzildiizocianatului cu structură de uretdionă :



Argumentele în sprijinul acestei ipoteze sunt următoarele :

- dimerizarea izocianaților aromatici de acest tip la menținere îndelungată la temperaturi ridicate ;
- absența benzii  $\nu_{\text{NH}}$  de la  $3400 \text{ cm}^{-1}$  din produsul secundar izolat ;
- insolubilitatea acestui produs secundar în toți solvenți încercați, ceea ce a făcut imposibilă caracterizarea lui prin spectroscopie de rezonanță magnetică nucleară ;
- punctul de topire al produsului secundar este mai ridicat de  $250^\circ\text{C}$  (limita aparatului Boetius), tipic pentru asemenea dimeri de izocianați aromatici descriși în literatură ;
- prezența benzilor  $\nu_{\text{C=O}} = 1785 \text{ cm}^{-1}$  și  $\nu_{\text{N=C=O}} = 2270 \text{ cm}^{-1}$  care sunt menționate în literatură pentru produși cu structură similară.

Astfel, dintr-o listă de 32 de produși cu această structură [ 21 ], doar pentru 17 se indică solvenții pentru recristalizare (n-butileter, benzen, alcool diluat, acid acetic, tetraclorură de carbon, nitrobenzen), dar aceștia au puncte de topire cuprinse între  $170$  și  $280^\circ\text{C}$ , cu mențiunea că la punctele de topire ridicate există diferențe de ordinul zecilor de grade, mergînd chiar pînă la 100. Din aceeași listă numai pentru 6 compuși este indicată banda caracteristică în IR și anume :  $5,65\text{-}5,70 \mu$  ( $1770\text{-}1754 \text{ cm}^{-1}$ ),  $5,65 \mu$  ( $1770 \text{ cm}^{-1}$ ) și  $5,60 \mu$  ( $1786 \text{ cm}^{-1}$ ).

Compușii cei mai apropiați din punct de vedere structural de dimerul prezumat al dibenzildiizocianatului, și anume dimerul 4-fenilfenilizocianatului și cel al 4,4'-bifenilendiizocianatului au punctele de topire comunicate de  $270^\circ\text{C}$ , respectiv  $325^\circ\text{C}$ , fără nici o altă indicație privind proprietățile sau spectrele.

#### 4.3.4.5. Caracterizarea produsului de reacție.

Dibenzildiizocianatul obținut în cadrul cercetării experimentale este un compus cristalin pulverulent, de culoare galben-portocalie, cu masa moleculară de 264,3. Punctul de topire al produsului obținut este de 85-87°C față de 87-88°C menționat în literatură.

Dibenzildiizocianatul este greu solubil în clorobenzen, acetat de n-butil, acetat de etil, hexan, eter de petrol, eter etilic, dioxan, o-diclorobenzen.

Studiul spectroscopiei de infraroșu a dibenzildiizocianatului a indicat că banda caracteristică grupării izocianat, corespunzătoare vibrației de valență a grupării izocianat este situată la  $2272\text{ cm}^{-1}$  (Figura 4.3). În afară de această bandă definitorie, dibenzildiizocianatul mai prezintă benzile cuprinse în Tabelul 4.9.

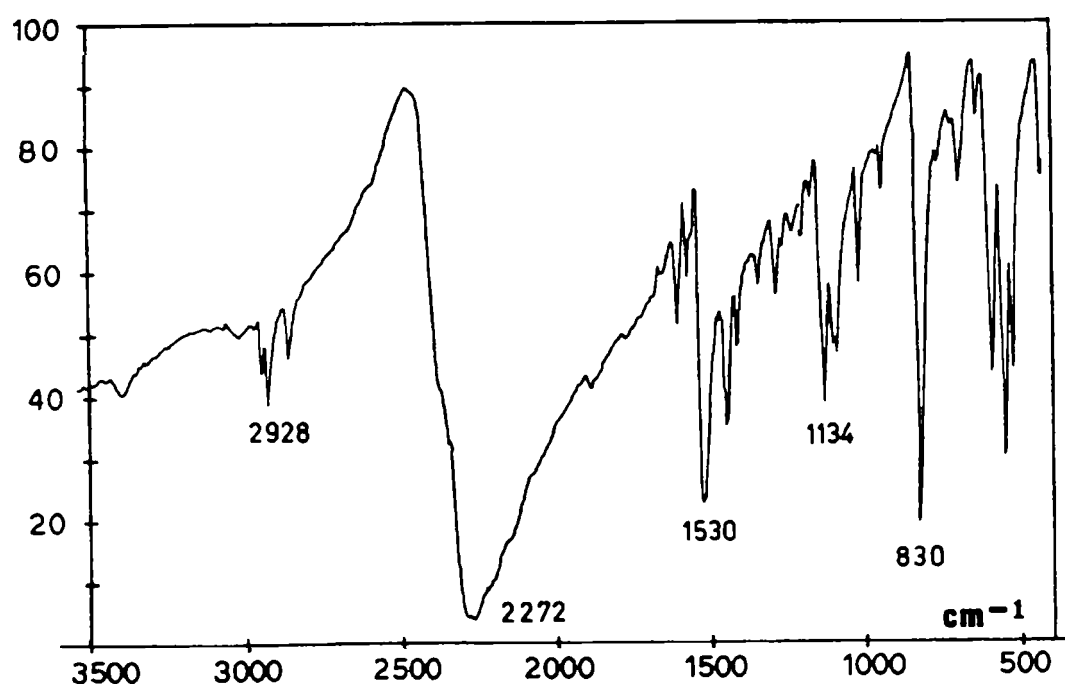


Figura 4.3. Spectrul de infraroșu al dibenzildiizocianatului.

Tabelul 4.9. Principalele benzi ale DBDI în infraroșu.

Banda, $\text{cm}^{-1}$	Atribuire	Banda, $\text{cm}^{-1}$	Atribuire
2928	$\nu_{\text{as}}(\text{CH alifatic})$	1458	$\delta(\text{CH alifatic})$
2858	$\nu_{\text{s}}(\text{CH alifatic})$	1414	$\text{Sk}_{\text{arom}} = \nu(\text{CC}) + \delta(\text{CH})$
2272	$\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$	1234	$\nu(\text{CN})$
1706	$\gamma(\text{CH aromatic})^*$	1134	$\nu(\text{CN})$
1606	$\text{Sk}_{\text{arom}} = \nu(\text{CC}) + \delta(\text{CH})$	1020	$\nu(\text{CN})$
1530	$\text{Sk}_{\text{arom}} = \nu(\text{CC}) + \delta(\text{CH})$	830	$\text{Sk}_{\text{arom}} = \gamma(\text{CH})^*$

\*caracteristice modului de substituție 1,4.

Spectrul de rezonanță magnetică nucleară al dibenzildiizocianatului (Figura 4.4) a evidențiat două semnale caracteristice : protoni alifatici (de tip a) și protoni aromatici (de tip b). Atribuirile semnalelor sunt prezentate în Tabelul 4.10.

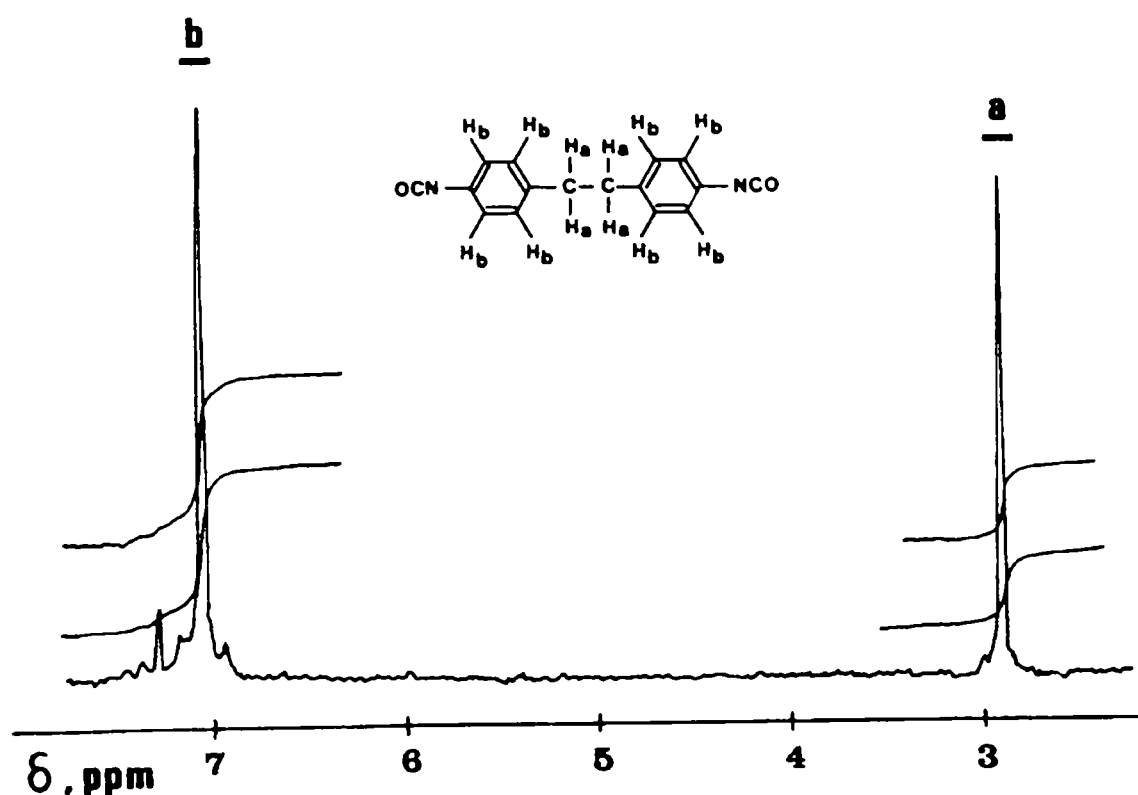


Figura 4.4. Spectrul  $^1\text{H}$ -RMN al diibenzildiizocianatului sintetizat.

Tabelul 4.10. Atribuirile semnalelor din spectrul  $^1\text{H}$ -RMN al dibenzildiizocianatului sintetizat.

Tip de proton	$\delta$ , ppm		Atribuire	Integrala	
	DBDI sintetizat	Literatură		mm	Raport
a	2,86	2,6 - 3,0	$s^{(1)}$ (4 H)	16	1
b	6,97	6,8 - 7,1	$s^{(m)}$ (8 H)	32	2

#### 4.3.4.6. Concluzii.

Procedeul uzual de aminoliză aplicat pentru obținerea altor izocianați aromatici și alifatici a necesitat o serie de modificări în tehnica experimentală pentru sinteza dibenzildiizocianatului. În esență aceste modificări sunt următoarele :

a) adăugarea soluției de trifosgen rapid peste suspensia de dibenzildiamină și menținerea la temperatură ambiantă sub agitare energetică circa 2 ore ;

b) aplicarea unui regim termic cu încălzire lentă pînă la temperatura de reflux a mediului de reacție ;

c) izolarea produsului de reacție prin evaporare rotativă la presiune redusă a solventului.

Se poate aprecia că cercetarea experimentală a condus la mărirea considerabilă a randamentului, ceea ce face procedeul net avantajos față de cel care a fost aplicat industrial.

În ceea ce privește produsul secundar, care în cazul acesta este de natură uretdionică (dimerul izocianatului), ponderea acestuia poate fi diminuată prin aplicarea unui regim termic adecvat.

#### **4.4. Analiza prin cromatografie gaz-lichid a izocianaților aromatici și alifatici.**

##### **4.4.1. Corelări structură - retenție cromatografică în clasa izocianaților aromatici și alifatici.**

Scopul acestor cercetări a fost elaborarea unei metode directe de determinare a izocianaților aromatici și alifatici fără o derivatizare care mărește considerabil durata analizei și stabilirea unor relații între structura izocianaților și parametrii eluției cromatografice gaz-lichid. Pentru o serie de izocianați s-au determinat și factorii de răspuns ai detectorului FID.

Metodele analitice curent aplicate pentru determinarea cantitativă a izocianaților în industria polimerilor uretanici sunt metode volumetrice bazate pe reacția izocianatului cu *n*-butilamină în exces și pe titrarea excesului de amină cu acid clorhidric [ 22-23 ]. În literatură sunt descrise, mai recent, un mare număr de metode cromatografice gaz-lichid (GL) sau de cromatografie de lichid de înaltă performanță (HPLC) care însă determină indirect izocianatul, după hidroliza la amida corespunzătoare, extracție în toluen, derivatizare cu anhidridă heptaflorobutirică (AHFB) și separarea amidelor pe o coloană cu 3% OV-225/Chromosorb W-HP [ 24-38 ] (Tabelul 4.11).

Izocianații studiați au fost sintetizați prin aminoliza bis(triclorometil)carbonatului cu aminele corespunzătoare. Producții de reacție au fost izolați și purificați prin distilare fracționată sau recristalizare și au fost caracterizați prin puncte de fierbere sau topire și spectre IR (Tabelul 4.12).



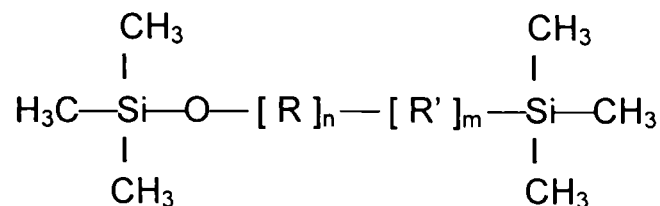
Tabelul 4.11. Determinarea cantitativă a izocianaților aromatici.

Metode volumetrice	Metode cromatografice indirecte (GLC/HPLC)	Metode cromatografice directe (GLC)
Reacția izocianatului cu <i>n</i> -BuNH <sub>2</sub> în exces și retrăirea excesului cu HCl	1. hidroliza la amine 2. extracție în toluen 3. derivatizare cu AHFB 4. separarea amidelor pe 3% OV-222/Chromosorb W-HP	5% OV-17/Chromosorb W-AW-DMCS 5% OV-225/Chromosorb W-AW-DMCS

Tabelul 4.12. Principalele benzi de absorbție în infraroșu ale alchil- și arilizocianaților sintetizați prin aminoliza bis(triclorometil carbonatului și utilizați pentru studiile cromatografice.

Compusul	$\nu_{as}(\text{NCO})$	$\nu(\text{CH arom})$	$S_k = \nu(\text{CC}) + \delta(\text{CH})$
1-Naftil-NCO	2280	3084	1604, 1512
2-Naftil-NCO	2310	3064	1626, 1604, 1564
2,4-TDI	2230	2914	1610, 1510
3,5-TDI	2266	3154	1614, 1440
2,4-di-MeO-Ph-NCO	2266	3280	1616, 1462
2,5-di-MeO-Ph-NCO	2240	3070	1590, 1500
MDI	2278		1572, 1516, 1436
DBDI	2260	2948	1608, 1528
HMDI	2242		
<i>o</i> -Cl-Ph-NCO	2240	3380	1580, 1500
<i>o</i> -Me-Ph-NCO	2262	3362	1604, 1586, 1516
<i>p</i> -MeO-Ph-NCO	2276	3400	1610, 1582, 1526
<i>o</i> -MeO-Ph-NCO	2284	3158	1589, 1512
<i>p</i> -Cl-Ph-NCO	2258	3284	1632, 1496
<i>m</i> -Br-Ph-NCO	2240	3070	1590, 1500
<i>m</i> -MeO-Ph-NCO	2287	3034	1600, 1454
<i>p</i> -Ac-Ph-NCO	2246	3284	1588, 1472
<i>p</i> -Br-Ph-NCO	2290	2920	1594, 1508

În vederea alegerii condițiilor experimentale de cromatografiere au fost preparate două coloane conținând următoarele faze lichide selectate pe baza indicațiilor generale din literatură [ 39 ] (Tabelul 4.13) :



Coloanele au fost preparate prin tehnica filtrării, specifică fazelor lichide siliconice, și condiționate în curent de azot (10 ml/minut), 18 ore la 270°C.

Tabelul 4.13. Faze lichide pentru determinările GCL.

Coloana	Tip	R	R'	Constante Mc.Reynolds				
				X	Y	Z	U	S
1 OV-17	Metil-fenil dimetil (50% fenil)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{Si}-\text{O}- \\   \\ \text{Ph} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{Si}-\text{O}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	119	158	162	243	202
2 OV-225	Cianopropil metil-Fenilmetil (25% ciano-propil, 25% Fenil)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{Si}-\text{O}- \\   \\ \text{Ph} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{Si}-\text{O}- \\   \\ (\text{CH}_2)_3-\text{CN} \end{array}$	228	369	338	492	386

X =  $\Delta I_{\text{benzen}}$    Y =  $\Delta I_{\text{butanol}}$    Z =  $\Delta I_{2\text{-Pentanonă}}$    U =  $\Delta I_{\text{nitrobenzen}}$    S =  $\Delta I_{\text{Piridină}}$

Din încercările preliminare a rezultat că cea de-a doua coloană, umplută cu 5% OV-225/Chromosorb W-AW DMCS, are o rezoluție superioară pentru izocianații aromatici (Tabelul 4.14), astfel încât această coloană a fost utilizată în continuare pentru analiza calitativă și cantitativă.

Probele cromatografice au fost preparate prin solvirea izocianaților în clorobenzen (Loba Chimie-Chromatographic), obținându-se soluții de concentrații 1-3%. Aceste soluții preparate prin adăugirea succesivă a câte unui izocianat din seria studiată au fost injectate cu ajutorul unei seringi Hamilton de 10 microlitri.

Principalii parametri de lucru și echipamentul utilizat sunt redați în continuare :

Cromatograf : Chromatron GCHF 18.3

Coloană : 5% OV-225/Chromosorb W-AW-DMCS 80-100 mesh  
o.i. 2m x 3 mm

Detector : FID ; sensibilitatea  $3 \times 10^8$

Gaze : Azot : 35 ml/min.  
 Aer : 300 ml/min.  
 Hidrogen: 30 ml/min.  
 Temperatura : Coloană : 80-270°C (8°C/min.)  
 Injector : 240°C  
 Detector : 288°C

Tabelul 4.14. Timpuri de retenție necorectate și factori de capacitate pentru arilizocianați ArNCO.

Ar	Coloana 1 <sup>a)</sup>		Coloana 2 <sup>b)</sup>	
	t <sub>r</sub> (sec)	k' (PhCl)	t <sub>r</sub> (sec)	k' (PhCl)
Ph	-	-	365	0,38
<i>o</i> -Me-Ph	159	1,94	481	0,82
<i>o</i> -Cl-Ph	227	3,20	628	1,38
<i>m</i> -Br-Ph	354	5,55	792	2,00
<i>o</i> -MeO-Ph	360	5,66	813	2,08
<i>m</i> -MeO-Ph	354	5,55	792	2,00
<i>p</i> -MeO-Ph	348	5,44	855	2,23
<i>p</i> -Cl-Ph	236	3,37	624	1,36
1-Naftil	585	9,83	1339	4,07
3,5-di-Me-Ph	-	-	1008	2,82
2,4-TDI	-	-	1004	2,80

<sup>a)</sup> 5% OV - 17/Chromosorb W-AW-DMCS 80-100 mesh

<sup>b)</sup> 5% OV - 225/Chromosorb W-AW-DMCS 80-100 mesh

$$k' = (t_r - t_0) / t_0$$

Pentru o serie de monoizocianați aromatici s-a studiat influența substituentului din nucleul benzenic asupra retenției cromatografice.

În Figura 4.5 a-d se redau cromatogramele care atestă eluția gaussiană, fără tailing, a compușilor analizați. Forma picurilor cromatografice se corelează excelent cu reproducerea timpilor de retenție în determinări, demonstrând prin aceasta realizarea unui sistem de repartiție quasi-ideal. În Tabelul 4.15 și Figura 4.6 se prezintă corelarea logaritmului raportului retențiilor relative la PhCl cu

constantele de substituent  $\sigma$  Hammett. Din reprezentarea grafică a acestor dependențe se pot distinge două serii de compuși. Pentru metil- și metoxifenilizocianați :

$$\text{Log } r^X/r^H = 0,890 \sigma + 0,181 \quad (r = 0,999) ; \quad (4.19)$$

iar pentru halogenofenilizocianați :

$$\text{Log } r^X/r^H = 0,539 \sigma + 0,0036 \quad (r = 0,947) \quad (4.20)$$

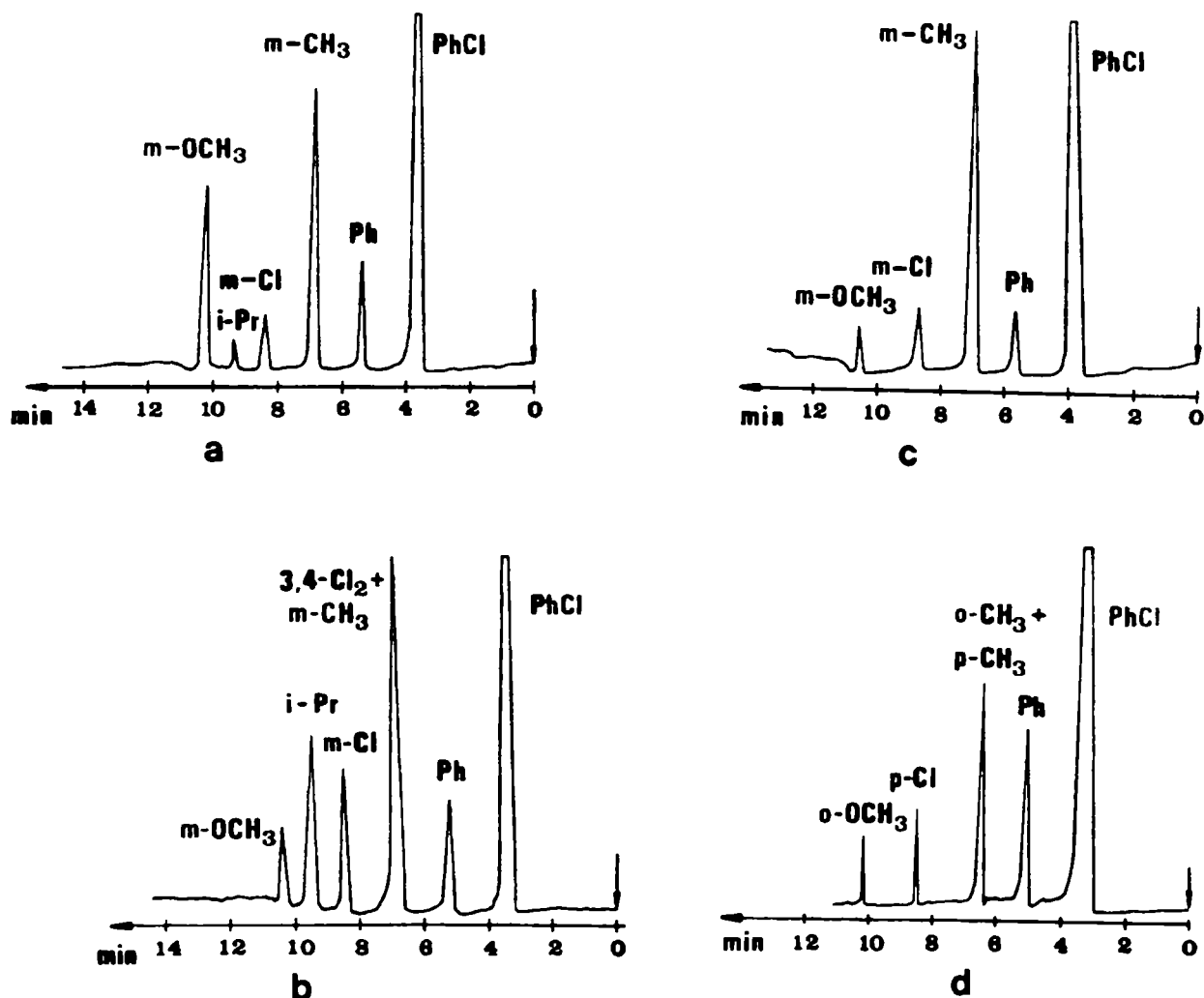


Figura 4.5. Separări cromatografice ale arilizocianaților.

Se poate pune astfel în evidență caracterul polar al procesului de retenție cromatografică care în clasa arilmonoizocianaților are loc prin intermediul grupării  $-N=C=O$ . Influențele electronice ale substituenților de pe nucleul benzenic ilustrate prin această "pseudocorelare Hammett" arată că substituenții atrăgători de electroni vor mări considerabil retenția compusului, modificând în unele cazuri ( $m$ -Me,  $m$ -MeO,  $m$ -Cl) ordinea de eluție dată de masa moleculară sau de temperatura de fierbere.

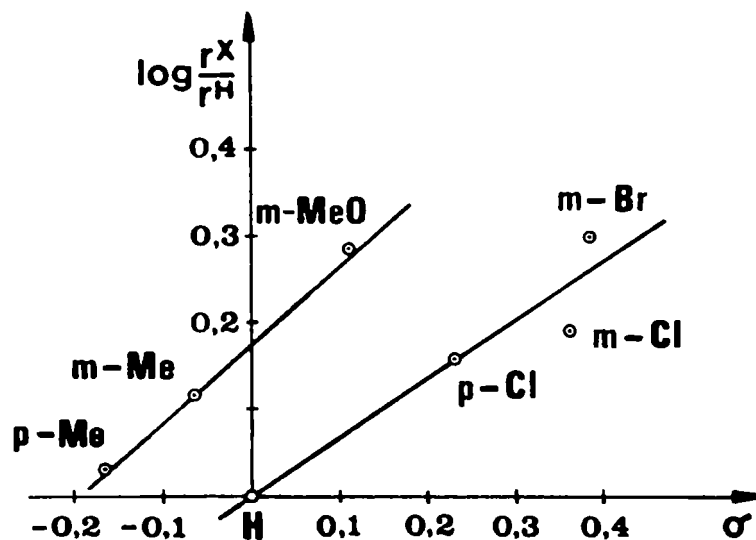


Figura 4.6. Corelarea retențiilor cu constantele Hammett.

Tabelul 4.15. Parametrii cromatografici <sup>a)</sup> la separarea unor arilizocianați.

Ar	M	$r_{\text{Ph-Cl}}^{\text{b)}$	$r^{\text{X}}/r^{\text{H}}$	$\sigma^{\text{c)}$
Ph	119	1,69	1,00	0,00
<i>o</i> -Me-Ph	133	1,81		
<i>m</i> -Me-Ph	133	2,20	1,30	-0,069
<i>p</i> -Me-Ph	133	1,83	1,08	-0,170
<i>m</i> -MeO-Ph	149	3,26	1,93	0,115
<i>o</i> -MeO-Ph	149	2,89		
<i>m</i> -Cl-Ph	153,5	2,63	1,55	0,373
<i>p</i> -Cl-Ph	153,5	2,46	1,45	0,227
<i>m</i> -Br-Ph	200	3,33	1,97	0,391
<i>o</i> -Cl-Ph	153,5	2,52		
2,4-TDI	174	3,59		
3,5-TDI	174	3,64		
3,4-di-Cl-Ph	188	1,96		

<sup>a)</sup> Coloana 5% OV-225/Chromosorb W-AW DMCS 80-100 mesh

<sup>b)</sup> Retenție relativă la PhCl necorectată

<sup>c)</sup> Constante de substituent Hammett

În cazul unor alchil- și cicloalchilizocianați (Tabelul 4.16, Figura 4.7) s-a încercat corelarea retenției relative la clorobenzen cu parametrii Taft. Deși în absența unor probe autentice de CH<sub>3</sub>NCO semnificația coeficienților corelării Taft este

alterată, se poate afirma că influențele electronice sunt similare celor care se manifestă în cazul arilizocianților. Substituenții voluminoși, în schimb, măresc retenția relativă, probabil și datorită creșterii masei moleculare și a temperaturii de fierbere. Relația găsită pentru alchil- și cicloalchilizocianți este :

$$\text{Log } r = 0,2038 + 3,086 \sigma^* - 2,066 E_s \quad (r = 0,994) \quad (4.21)$$

Tabelul 4.16. Parametrii cromatografici <sup>a)</sup> la separarea unor alchil- și cicloalchilmonoizocianți R-NCO

R	M	$r_{\text{Ph-Cl}}^{\text{b)}}$	$\sigma^*^{\text{c)}}$	$E_s^{\text{c)}}$
<i>i</i> -Pr	85	0,475	-0,19	-0,47
n-Bu	99	0,677	-0,13	-0,39
ciclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	125	1,442	-0,15	-0,79
PhCH(CH <sub>3</sub> )-	147	2,98	-0,11	-1,19

<sup>a)</sup>Coloana 5% OV-225/Chromosorb W-AW DMCS 80-100 mesh ;

<sup>b)</sup>Retenția relativă la Ph-Cl necorectată ;

<sup>c)</sup>Parametri Taft.

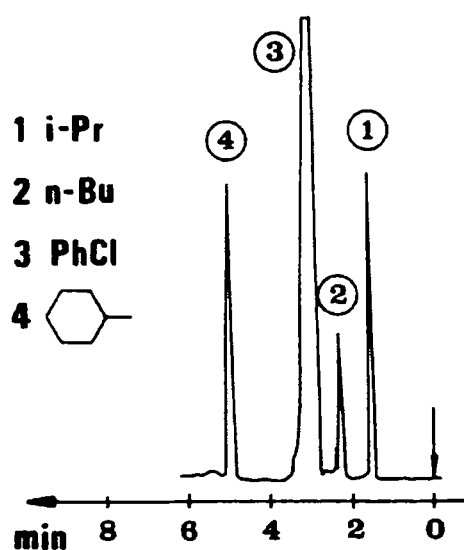


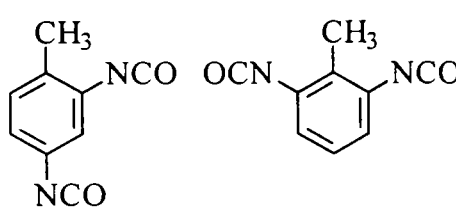
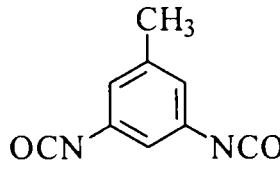
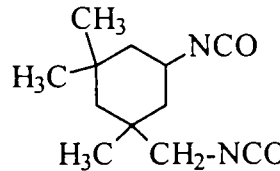
Figura 4.7. Separarea gaz-cromatografică a alchil- și cicloalchilizocianților.

Sistemele de constante Rohrschneider și Mc.Reynolds sunt destinate selectării fazelor lichide cromatografice la separarea unor compuși din clase chimice diferite. Pentru separarea unor compuși aparținând aceleși clase, cum sunt aril- și alchilizocianții, ordinea de eluție ar trebui să fie ordinea punctelor de fierbere, dacă faza staționară ar avea o structură similară cu aceea a compușilor studiați.

Cum însă nu am dispus de o fază lichidă cu o structură de izocianat, umplutura cu OV-225 se pare că răspunde foarte bine compromisului polaritate-stabilitate termică, necesar în analiza izocianatilor. O fază mai polară (de tipul SP 2320 sau SE-216) are cu siguranță temperatura limită maximă nesatisfăcătoare pentru eluția izocianatilor (cca.200°C).

S-a realizat separarea cromatografică pe aceeași coloană a unor diizocianati utilizați în industria polimerilor uretanici. În Tabelul 4.17 sunt redată retențiile relative la Ph-Cl pentru 4 diizocianati, dintre care cei aromatici se prezintă sub forma izomerilor toluilendiizocianatului.

Tabelul 4.17. Parametrii cromatografici <sup>a)</sup> la separarea unor diizocianati cu aplicații industriale.

Nr.	Izocianat	M	$r_{Ph-Cl}^{b)}$
1.		174	3,59 <sup>c)</sup>
2.		174	3,64
3.		222,27	4,48
4.	Trimetilhexametilendiizocianat	210	4,18

<sup>a)</sup> Coloana 5% OV-225/Chromosorb W-AW DMCS 80-100 mesh ;

<sup>b)</sup> Retenție relativă la Ph-Cl necorectată ;

<sup>c)</sup> Faza staționară nu separă izomerii 2,4 și 2, 6.

Separarea izomerilor 2,4- și 2,6- ai TDI nu a fost posibilă la această lungime de coloană, dar dificultățile elaborării unei metode cromatografice pentru această separare sunt compensate parțial de rapiditatea și acuratețea metodei de analiză prin IR a raportului izomerilor, practică curent.

Pentru o serie de aril izocianati s-au calculat factorii de capacitate  $k$  ai coloanei și factorii de corecție FID în vederea analizei cantitative (Tabelul 4.18). S-a



realizat o corelare liniară a logaritmului factorului de capacitate al coloanei cu masa moleculară de forma :

$$\text{Log } k' = 6,93 \cdot \text{Log } M - 14,80 \quad (r = 0,993) \quad (4.22)$$

Tabelul 4.18. Analiza cantitativă prin cromatografie gaz-lichid a arilizocianaților (Coloana 5% OV-225/Chromosorb W-AW 80-100 mesh).

Ar	M	t <sub>r</sub>	k'	F (FID)
Ph	119	365	0,38	1,00
<i>o</i> -Me-Ph	133	481	0,82	1,20
<i>o</i> -Cl-Ph	153,5	628	1,38	0,90
<i>m</i> -Br-Ph	198	792	2,00	0,85
<i>o</i> -MeO-Ph	149	813	2,08	1,07
<i>o</i> -MeO-Ph	149	792	2,00	0,83
<i>p</i> -MeO-Ph	149	855	2,23	0,81
<i>p</i> -Cl-Ph	153,5	624	1,36	0,85
1-Naftil	169	1340	4,07	0,58
2,4-TDI	174	1008	2,82	0,33
3,5-TDI	174	1008	2,83	0,15

Valorile factorilor de răspuns FID arată o diminuare considerabilă a răspunsului detectorului odată cu mărirea numărului de heteroatomi din moleculă, precum și cu masa atomică a acestora.

În concluzie, relațiile stabilite pentru un număr mai mare de izocianați ar permite, în absența unui spectrometru de masă, deducerea structurii din date de retenție cromatografică. Metoda propusă are aplicații teoretice în clasa izocianaților, dar și în industria pesticidelor și polimerilor uretanici, unde izocianații sunt intermediari importanți.

#### 4.4.2. Determinarea conversiei toluidiaminei (TDA) la TDI prin cromatografie gaz-lichid.

Procesele de laborator pentru sinteza TDI efectuate cu cantități relativ reduse de substanțe și cuprinzând o succesiune de faze care se încheie cu izolarea

produsului purificat prin distilare fracționată la presiune redusă sunt inerent afectate de o serie de pierderi.

Din această cauză pentru o corectă evaluare a procedurii de aminoliză a bis(triclorometil)carbonatului a fost necesară determinarea concentrației efective a TDI în produsul brut de reacție. În acest scop s-a elaborat o metodă gaz-cromatografică utilizând ca standard intern nitrobenzenul (st în ecuația 4.23 și în continuare). Această metodă este suficient de rapidă pentru a permite urmărirea continuă a evoluției conversiei în timpul sintezei. O cromatogramă tipică a unei probe prelevate la aminoliză este redată în Figura 4.8.

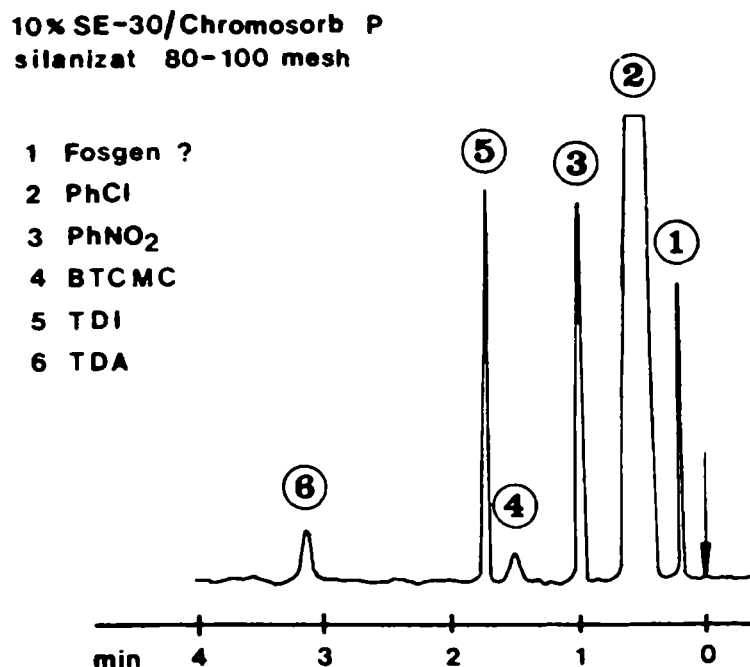


Figura 4.8. Separarea gaz-cromatografică a amestecului de reacție la aminoliza bis(triclorometil)carbonatului pentru obținerea TDI.

Ecuția dreptei de regresie liniară care exprimă dependența între raportul concentrațiilor ( $X$ ) și raportul ariilor semnalelor cromatografice ( $Y$ ) este :

$$Y = 0,61189 X - 0,204 \quad (r = 0,9985) \quad (4.23)$$

unde  $X = C_{TDI}/C_{st}$  iar  $Y = A_{TDI}/A_{st}$

Concentrația de toluidiizocianat la un moment dat este dată de expresia :

$$C_{\text{TDI}} \frac{C_{\text{Ph-NO}_2}}{0,61189} \cdot \left( \frac{A_{\text{TDI}}}{A_{\text{Ph-NO}_2}} + 0,204 \right) \quad (4.24)$$

Pentru sintezele efectuate în vederea punerii la punct a acestei metode,  $C_{\text{st}}$  a fost de 0,0333 g/ml, iar concentrația maximă de TDI care se poate obține este de

0,084578 g/ml. Conversia TDA a fost calculată deci cu relația :

$$\text{Conversia TDA}(\%) = \frac{C_{\text{TDI}}}{C_{\text{max.TDI}}} \times 100 \quad (4.25)$$

În Tabelul 4.19 și Figura 4.9 se prezintă un exemplu de urmărire a reacției dintre TDA și bis(triclorometil)carbonat cu ajutorul cromatografiei gaz-lichid. După cum se observă din examinarea datelor cuprinse în tabel, conversia ajunge la circa 87% în circa 75 minute, confirmând viteza ridicată a reacției de formare a izocianatului la temperatura de reflux a mediului de reacție. După acest timp eliminarea acidului clorhidric decurge lent și conversia realizată nu justifică prelungirea duratei reacției.

Tabelul 4.19. Calculul conversiei din date cromatografice.

Timp de reacție, min.	$A_{\text{st}}$	$A_{\text{TDI}}$	$A_{\text{TDI}}/A_{\text{st}}$	$C_{\text{TDI}}$ g/ml	Conversie, %
8	120,0	11,5	0,096	0,0163	19,32
27	92,8	29,7	0,320	0,0285	33,74
27	98,55	43,7	0,440	0,0350	41,47
42	117,0	81,6	0,697	0,0490	58,03
72	159,6	183,6	1,150	0,0737	87,21
102	205,17	233,7	1,139	0,0732	86,49
162	248,95	288,0	1,157	0,0741	87,65

Metoda cromatografică poate fi afectată de erori destul de importante datorită condițiilor de prelevare a probelor în prima etapă de reacție. La punerea în contact a reactanților are loc formarea intermediarului carbamic și a clorhidratului aminei, ceea ce crează un mediu heterogen. Pentru o analiză cromatografică eficientă se lasă câteva minute la sedimentare, iar apoi se injectează un volum de

1-2 microlitri din lichidul supranatant. Aceste dificultăți dispar odată cu progresia reacției, când mediul se omogenizează, iar estimarea conversiei finale este suficient de riguroasă.

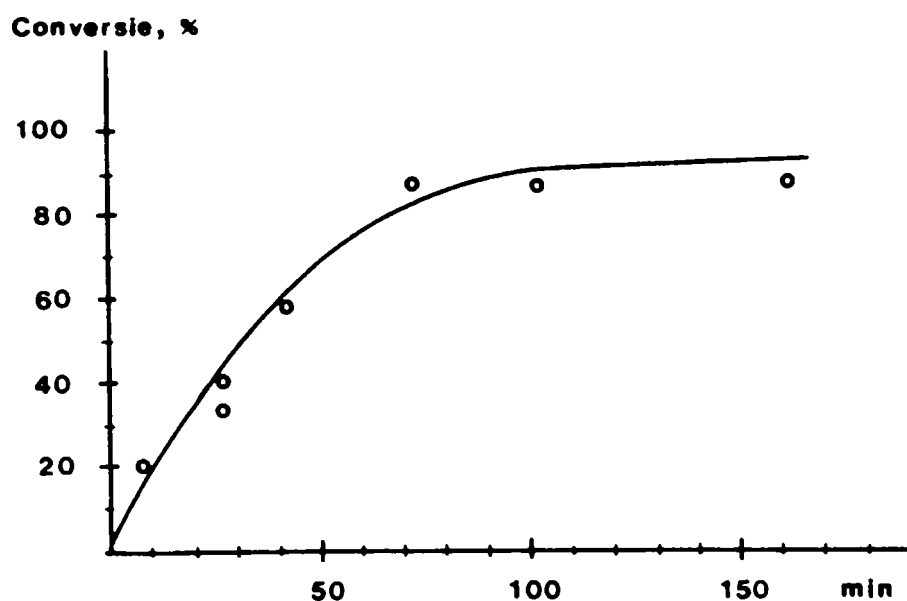


Figura 4.9. Evoluția conversiei din date cromatografice la sinteza TDI.

#### 4.5. Partea experimentală.

4.5.1. Tehnica spectrometriei de IR,  $^1\text{H}$ -RMN, UV, analiză elementară și determinarea punctului de topire.

Spectrele de infraroșu au fost efectuate în film lichid (NaCl) sau, după caz, în pastilă KBr, cu ajutorul unui spectrofotometru SPECORD 75 IR (Carl Zeiss Jena). Frecvențele benzilor folosite pentru identificarea produșilor de reacție și a probelor autentice au fost citite în regim manual de parcurgere a domeniului de la 400 la  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

Spectrele de  $^1\text{H}$ -RMN au fost înregistrate cu un spectrometru TESLA BS 481C de 80 MHz, la temperatură ambiantă, folosind ca standard intern TMS, în soluție de  $\text{CCl}_4$  sau  $\text{CDCl}_3$ .

Spectrele de ultraviolet au fost înregistrate cu ajutorul unui instrument CARRY 17D (Varian) și unui SPECORD M40 (Carl Zeiss Jena).

Analiza elementară automată pentru C, H și N a fost efectuată cu ajutorul unui analizor Perkin-Elmer 240B echipat cu microbalanță și calculator Tektronix-31.

Dozarea clorului a fost efectuată prin metoda Schöniger.

Punctele de topire au fost determinate cu ajutorul unui aparat Boetius PHMK (Veb Analytik Dresden) prevăzut cu filtre polarizate.

#### 4.5.2. Aminoliza trifosgenului.

##### 4.5.2.1. Reactivi.

Trifosgenul (TFG) a fost obținut în laborator prin clorurarea fotochimică a dimetilcarbonatului și purificat prin recristalizare din tetraclorură de carbon sau hexan, p.t. 78-79°C [ 44 ].

Aminele aromatice și alifatică au fost reactivi p.a. și au provenit din diverse surse după cum urmează : anilina p.a. Reactivul București ; *p*-cloroanilina 98 %, *o*-cloroanilina 98 %, 2,4-dimetoxianilina 97 %, 2,5-dimetoxianilina 97 %, 4-aminoacetofenona 99 % și 4,4'-diaminodifenilmetanul 98 % Fluka ; *p*-bromoanilina 97% Chemapol ; *m*-bromoanilina, *o*-toluidina 99 %, *o*-anisidina 98 %, *p*-anisidina 98%, *m*-anisidina 99 %, ciclohexilamina 99 %, 2-naftilamina 98 %, 1,6-hexametilendiamina 99 % și izoforondiamina 98 % Merck ; tolulendiamina (amestec de 80% izomer 2,4- și 20% izomer 2,6-), 2,4-tolulendiamina și dibenzil-4,4'-diamina au fost obținute în laborator după cum se descrie în continuare.

Tolulendiamina TDA 80/20 a fost preparată în laborator din izocianatul comercial TDI 80/20 cu rețeta și modul de lucru prezentate mai jos :

Într-un balon de 2 litri cu 4 gâturi prevăzut cu agitator KPG, pîlnie de picurare și refrigerent eficace se introduc 4 moli (406 g/344 ml) acid clorhidric concentrat (36% ,  $\rho = 1,18 \text{ g/cm}^3$ ) și se picură sub agitare, la temperatura camerei, timp de o oră, 1 mol de tolulendiizocianat (174 g/143 ml - amestec de 80% izomer 2,4- și 20% izomer 2,6-TDI). După adăugarea întregii cantități de tolulendiizocianat se încălzește lent pînă la reflux unde se menține timp de 6 ore, după care se mai adaugă 50 ml acid clorhidric concentrat, cînd clorhidratul diaminei formate precipită sub forma unor cristale albe. Se adaugă 400 ml apă și se mai menține la reflux încă 6 ore, obținîndu-se o soluție limpede din care la răcire precipită masiv diclorhidratul aminei, care la încălzire se redizolvă. Se înlocuiește refrigerentul cu un termometru și se face racordul la o butelie de azot. Sub agitare energetică și pernă de azot se precipită amina liberă prin picurare de soluție NaOH 50%. Temperatura se menține sub 15°C prin răcire exterioară cu apă, gheață și sare, pentru a se evita oxidarea aminei. După stabilizarea pH în domeniul alcalin se adaugă 50 ml soluție de ditionit de sodiu (10 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  în 50

ml apă) și se continuă picurarea soluției de hidroxid de sodiu pînă la pH = 10 -11. Amina se filtrează rapid sub pernă de azot și se usucă foarte bine într-o etuvă de vid la 50°C și 10 mm Hg, în prezență de clorură de calciu anhidră, timp de minimum 24 ore. Se obțin 110 g produs de culoare albă sau slab roz, cu p.t. 94-96°C (randament 90%). Spectrul IR (pastilă KBr, cm<sup>-1</sup>) : 3430 i, 3370 i, 3300 i, 3200 i, 3020 s, 2960 s, 2940 s, 2905 s, 2950 s, 1640 i, 1605 u, 1580 i, 1510 i, 1470 i, 1380 u, 1310 i, 1220 i, 1180 m, 1140 m, 1080 s, 1000 m, 850 i, 795 i, 700 i, 620 m, 475 m. Substanța a fost purificată prin recristalizare în mai multe variante (din apă, din alcool etilic absolut, din benzen și succesiv din apă-alcool-benzen). Ultimele trei variante au dat un produs cristalin alb-strălucitor, de puritate 98-99%.

2,4-Toluilendiamina cu o puritate de minimum 98% a fost obținută pornind de la produsul experimental realizat la "COLOROM" Codlea. Acesta a fost purificat în laborator prin recristalizări succesive din apă, benzen și alcool etilic absolut, după care a fost uscat la presiune scăzută timp de 48 de ore, cînd se prezintă sub forma unor cristale aciculare de culoare alb-roz, p.t. 97-98°C. La utilizare se majorează pînă la o granulație care să permită solvirea cît mai rapidă.

Dibenzildiamina s-a preparat în laborator din clorhidratul corespunzător (clorhidrat de dibenzildiamină de la Săvinești) după următorul procedeu :

250 g clorhidrat de dibenzildiamină s-au dizolvat la cald în 250 ml apă. S-a preparat o soluție de NaOH 30% din 70 g NaOH și 230 ml apă. Peste soluția fierbinte de clorhidrat de dibenzilamină aflată într-un balon de reacție cu trei gîturi, s-a adăugat sub agitare soluția de hidroxid de sodiu 30% cînd are loc precipitarea dibenzildiaminei. Adăugarea soluției de NaOH s-a continuat pînă la pH bazic determinat prin testul cu hîrtie indicator.

S-a filtrat apoi la trompa de vid pe o pîlnie Büchner și precipitatul s-a uscat în etuvă la temperatura de 90°C.

S-au obținut 158 g dibenzil-4,4'-diamină uscată, de culoare galben-portocalie, cu un randament de 85%, p.t. 136-138°C.

Solvenții utilizați în experimentele de aminoliză au fost reactivi p.a. și au provenit din diferite surse după cum urmează :

Acetatul de *n*-butil p.a. Reactivul a fost păstrat 24 de ore pe CaCl<sub>2</sub> anhidru după care a fost supus distilării fracționate culegîndu-se fracțiunea 124-126°C care a

fost în continuare păstrată pe site moleculare ; produsele Merck (> 99 %) și Fluka (> 98,5 %) s-au utilizat ca atare și au fost păstrate pe site moleculare.

Monoclorobenzenul de la C.C. Făgăraș a fost păstrat 24 de ore pe  $\text{CaCl}_2$  anhidru după care a fost supus distilării fracționate culegându-se fracțiunea 131,5-132,5°C [ 45 ] care a fost în continuare păstrată pe site moleculare ; produsul Merck (> 99 %) s-a utilizat ca atare și a fost păstrat pe site moleculare.

o-Diclorobenzenul Fluka (> 98 %) și Merck (> 98 %) s-a utilizat ca atare și a fost păstrat pe site moleculare.

Cloroformul p.a. Reactivul a fost păstrat 24 de ore pe  $\text{CaCl}_2$  anhidru după care a fost supus distilării fracționate culegându-se fracțiunea 60-60,5°C care a fost în continuare păstrată pe site moleculare.

Clorura de metilen Merck (> 99 %) s-a utilizat ca atare și a fost păstrată pe site moleculare.

#### 4.5.2.2. Sinteza discontinuă a izocianaților prin aminoliza trifosgenului la presiune atmosferică.

Sinteza izocianaților aromatici și alifatici prin reacția de aminoliză a trifosgenului în procedeu discontinuu la presiune atmosferică s-a realizat în instalații compuse principial din balon cu trei gâturi, agitator KPG, refrigerent cu tub cu clorură de calciu, termometru și vas de absorbție cu soluție NaOH 30%.

S-au cercetat experimental mai multe variante pentru realizarea reacției TFG cu aminele. Cele mai bune rezultate pentru majoritatea izocianaților s-au obținut atunci când au fost îndeplinite următoarele condiții generale :

- a) solventul de reacție și reactanții să fie purificați și anhidri ;
- b) alegerea unui solvent cu punct de fierbere situat peste temperatura de descompunere a clorhidraților aminelor, dar sub 180°C ;
- c) adăugarea aminei peste trifosgenul în exces inițial de minimum 200% exprimat în moli  $\text{COCl}_2$ /moli  $\text{NH}_2$  ;
- d) desfășurarea reacției la temperatură de pînă la 25°C în prima etapă de adăugare a aminei și încălzirea lentă pînă la reflux în a doua etapă ;
- e) distilarea solventului și purificarea izocianaților imediat după ce se consideră că practic a încetat degajarea semnificativă de acid clorhidric.

În continuare se prezintă cîteva exemple ilustrative pentru variantele de sinteză realizate în cursul studiilor întreprinse.



Obținerea izocianatului de uz industrial TDI 80/20 a constituit un obiectiv principal al cercetării experimentale. Se prezintă mai jos o rețetă stabilită drept optimă pentru sinteza acestui compus important prin procedeul de aminoliză a bis(triclorometil)carbonatului la presiune atmosferică :

Se introduc într-un balon de 500 ml cu trei gîturi, prevăzut cu agitator KPG și refrigerent răcit cu apă o soluție de 22,2 g (0,075 moli) trifosgen în 100 ml acetat de *n*-butil anhidru și apoi în picături, sub agitare, la temperatura ambiantă, o soluție de 7,2 g (0,056 moli) toluidiamină în 100 ml acetat de *n*-butil anhidru. Precipită abundant intermediarul carbamic RNHCOOCCl<sub>3</sub>. După 10-15 minute de la adăugarea întregii cantități de amină se încălzește lent pînă la refluxul mediului de reacție. Se degajă intens acid clorhidric. După circa o oră de reacție amestecul devine limpede sau slab opalescent. După circa 6 ore de reflux degajarea de acid clorhidric devine ne semnificativă și reacția se consideră terminată. Se distilă solventul la presiune redusă (20 mm Hg) recuperîndu-se un volum de 180-190 ml acetat de *n*-butil. Se trece produsul de reacție într-un balon de 50 ml în formă de pară prevăzut cu o coloană Vigreux de 10 cm și se distilă la presiune redusă (10 mm Hg). Se obțin 7,1 g TDI 80/20 care distilă la 116-120°C (10 mm Hg) sau 120 -125°C (10-15 mm Hg),  $n_D^{20} = 1,565$ . Randament 73-74 % față de amină, calculat din date de titrare potențiomtrică și cromatografie gaz-lichid. Reziduul solid (poliuree cu grupe NCO libere) este în cantitate de 0,7-1 g, punct de topire 150°C.

În cadrul cercetării experimentale s-a urmărit determinarea condițiilor de reacție optime pentru reacția trifosgenului cu dibenzildiamina la presiune atmosferică în vederea obținerii dibenzildiizocianatului, intermediar important în industria polimerilor uretanici (în particular pentru piele sintetică și elastomeri).

Sinteza dibenzildiizocianatului prin reacția de aminoliză a trifosgenului cu dibenzildiamină s-a realizat într-o instalație de laborator formată dintr-un balon de 500 ml cu 4 gîturi, prevăzut cu un agitator KPG cu palete, refrigerent de reflux răcit cu apă, termometru și tub de admisie pentru curentul de azot în instalație. Absorbția produșilor gazoși se realizează într-un vas care conține soluție de NaOH 30%. Refrigerentul de reflux are la capăt montat un tub cu clorură de calciu anhidră pentru reținerea umidității.

Se dizolvă la rece 27 g trifosgen (0,091 moli) (20% exces) în 120 ml monoclorobenzen, obținîndu-se o soluție limpede. Se prepară o suspensie de

dibenzildiamină formată din 22,6 g (0,111 moli) dibenzildiamină și 200 ml de monoclorobenzen. Suspensia are o culoare brun închis.

Se introduce suspensia de dibenzildiamină în balonul de reacție, se pornește agitarea și se agită suspensia timp de 15 minute, după care se introduce brusc soluția de trifosgen sub agitare energetică la temperatura ambiantă (de data aceasta reacția s-a putut realiza numai cu o procedură de contactare a reactanților inversă față de cazul general). Se constată o ușoară încălzire a masei de reacție, a cărei culoare devine galben-brună. Se agită în continuare la rece încă o oră și jumătate, după care se pornește încălzirea și admisia azotului în balonul de reacție. Încălzirea se face lent pînă la 80-90°C după care se menține temperatura la această valoare.

Odată cu încălzirea masei de reacție se intensifică degajarea de acid clorhidric ; totodată aceasta se închide la culoare și se omogenizează pe măsura consumării clorhidratului aminei. Probele prelevate din timp în timp, analizate prin spectroscopie IR, confirmă prezența în faza solidă a carbonatului aminei, precum și a clorhidratului aminei ; în faza lichidă se evidențiază prezența dibenzildiizocianatului.

Reacția se conduce la temperatura de 80 - 90°C circa 20 ore, după care se ridică temperatura la 110-120°C pentru circa 2 ore.

Se oprește apoi agitarea și se constată separarea masei de reacție în două straturi : unul superior, limpede, de culoare gălbuie, care conține dibenzildiizocianat dizolvat în clorobenzen, și unul inferior, solid, de culoare brun închis, conținînd produsul secundar. Stratul superior de dibenzildiizocianat dizolvat în clorobenzen este majoritar.

Se filtrează la cald masa de reacție pe o pîlnie Büchner, la trompă de apă. Precipitatul obținut pe filtru se spală de cîteva ori cu clorobenzen fierbinte, după care se usucă și se cîntărește, obținîndu-se 6,5 g produs secundar.

Filtratele reunite se supun evaporării rotative la presiune redusă, cînd se obțin după uscare 22 g dibenzildiizocianat de culoare galben deschis, cu p.t. 85-88°C și spectrul IR comparativ cu cel al dibenzildiizocianatului obținut la Săvinești. Randament : 78,5% față de amina consumată.

Sinteza izoformildiizocianatului s-a realizat cu o metodă diferită, adaptată după Sigurdsson și colaboratorii [ 46 ] după cum urmează : Într-un balon de 200 ml cu 3 gîturi cu agitator și termometru, plasat într-o baie de apă cu gheață se

introduce o soluție formată din 1,982 g (0,01164 moli) izofofondiamină și 9,96 g (0,0465 moli) 1,8-bis(dimetilamino)naftalină în 30 ml clorură de metilen. Sub agitare se adaugă în 15 minute la 0°C o soluție de 4,154 g (0,014 moli) trifosgen în 30 ml clorură de metilen. Se îndepărtează baia de apă cu gheață și se mai agită timp de 20 de minute amestecul de reacție. Se adaugă sub agitare 30 ml HCl 1N, apoi se oprește agitarea și se separă faza organică. Faza organică se spală succesiv cu HCl 1N (3 x 30 ml) și NaOH 1N (30 ml) și se usucă pe sulfat de sodiu anhidru. Se evaporă solventul la presiune redusă, apoi se distilă izocianatul (p.f. 158-159°C/15 mm Hg). Se obțin 1,914 g izofofondiizocianat ca un lichid incolor-slab gălbui (randament 74 % față de amină).

1,8-bis(dimetilamino)naftalina este un compus cu proprietăți remarcabile, o bază neobișnuit de tare, cu un caracter nucleofil slab datorită efectelor sterice, numită și "proton sponge" [ 47 ].

#### 4.5.2.3. Sinteza discontinuă a izocianaților prin aminoliza trifosgenului la presiune.

Sinteza izocianaților la presiune s-a realizat în două variante : în autoclavă de sticlă cu presiunea maximă de 14 bar (dictată de rezistența aparatului) și în autoclavă metalică la presiunea formată de sistemul de reacție.

##### a). Varianta A - autoclavă de sticlă.

Sinteza izocianaților prin aminoliza trifosgenului la presiune - varianta A - s-a realizat într-o autoclavă de sticlă model TLA-30 (RDG), care se compune din următoarele :

- reactor din sticlă de 0,5 ; 1 sau 2 litri prevăzut cu manta de încălzire - răcire ;
- agitator tip ancoră acționat de un motor electric prin intermediul unui cuplaj magnetic; acest agitator a fost modificat în unele experimente prin dispunerea unor ancore suplimentare în vederea optimizării agitării amestecului de reacție ;
- termocuplu pentru reglarea temperaturii ;
- înregistrator pentru urmărirea continuă a temperaturii și presiunii ;
- robinete de admisie a materiilor prime și de evacuare a produșilor gazoși ;
- robinet de golire.

Principalele caracteristici tehnice ale autoclavei sînt următoarele :

- presiunea maximă de lucru : 14 bari ;
- temperaturi de lucru : între -65 și 250°C ;
- turația agitatorului : reglabilă între 90 și 800 rpm.

Pentru experimentele de sinteză a TDI s-a utilizat reactorul de 1 litru în ambele sale variante constructive (cu fund rotund și fund plat). Pentru realizarea regimului termic necesar reacției mantaua reactorului a fost racordată la un termostat de mare capacitate prin intermediul unor conducte din cauciuc izolate termic cu spumă poliuretanică flexibilă. Drept agent termic s-au utilizat ulei siliconic sau etilenglicol.

Se prezintă în continuare o sinteză reprezentativă efectuată în varianta A :

Sinteza 3-A : Se dizolvă 90 g (0,3 moli) trifosgen (exces 50%  $\text{COCl}_2$ ) în 250 ml monoclorobenzen anhidru. Soluția limpede de culoare slab gălbuie sau incoloră se introduce în reactorul de 1 litru aflat la temperatura de 85-90°C. Se prepară o soluție formată din 38 g (0,3 moli) tolulendiamină (TDA 80/20) și 300 ml monoclorobenzen anhidru, la 70°C .

Se adaugă soluția de amină peste soluția de trifosgen prin robinetul de admisie de pe capacul reactorului, în timp cât mai scurt (circa 5 minute). După adăugarea aminei se observă apariția unui precipitat de culoare albă care este intermediarul carbamic în amestec cu amină și cu clorhidratul aminei. În cursul sintezei poate fi necesară o purjare pentru preîntâmpinarea depășirii presiunii maxime admise pentru reactorul de sticlă. După circa 3,5 ore de reacție produsul se limpezește și devine omogen, de culoare brună. Se decuplează încălzirea și se lasă peste noapte pentru răcirea produsului de reacție pînă la temperatura ambiantă.

Evoluția principalilor parametri ai instalației pe parcursul sintezei 3A este redată în Tabelul 4.20 ; reprezentarea grafică este prezentată în Figura 4.1.

Se distilă monoclorobenzenul la presiune normală, obținîndu-se 320 ml PhCl cu p.f. 132 - 134°C. Produsul de reacție se trece într-o instalație de distilare la presiune redusă ( nu se observă reziduu poliureic în balonul folosit pentru distilarea monoclorobenzenului). Se izolează următoarele fracțiuni :

- fracțiunea I : circa 200 ml monoclorobenzen, cu p.f. 28 - 45°C/20 mm Hg, care conține probabil și urme de acid clorhidric legat ;
- fracțiunea II : 45 g TDI 80/20 cu p.f. 124 - 130°C/20 mm Hg ;
- reziduu de culoare brun-deschis, de natură polimerică.

Randament: 87% față de amina reacționată.

b). Varianta B - autoclavă metalică.

Sinteza izocianatilor prin aminoliza trifosgenului la presiune - varianta B - s-a realizat într-o instalație compusă din următoarele :

Tabelul 4.20 Parametrii instalației de aminoliză, sinteza 3-A.

Timp de reacție minute	Temperatura în reactor, °C	Presiunea în reactor, bar	Temperatura la termostat, °C	Observații
0	87	0,04	138	
5	93	0,12	138	
15	98	0,32	138	
20	100	0,44	138	
30	106	0,82	142	
45	111	0,98	145	
60	114	1,08	148	
75	118	1,18	151	
90	120	1,20	154	
100	122	1,03	156	purjare
103	122	1,08	158	
120	124	1,09	159	
140	126	1,12	161	
165	128	1,18	163	
210	131	1,20	167	
225	132	1,21	167	
235	130	1,16	158	
255	128	1,16	162	
270	129	1,18	165	
300	132	1,22	169	
315	133	1,23	170	
330	134	1,23	172	
360	135	1,24	172	
375	135	1,24	172	
390	135	1,24	172	
405	135	1,24	172	
420	135	1,24	172	
435	135	1,23	170	

- autoclavă metalică de 4 litri din oțel inox, rezistentă la presiune pînă la 250 bari, cu presetupă și încălzire electrică ;
- grup de agitare cu agitator tip ancoră acționat de un motor electric prin intermediul unei transmisii cu curea ;
- termorezistență pentru încălzire, reglată de la un tablou central de automatizare a urmării temperaturii și presiunii ;
- termometru de contact plasat în vasul de reacție, conectat la tabloul de comandă ;
- robinete de alimentare, purjare și prelevare de probe plasate pe capacul reactorului.

Se prezintă în continuare o sinteză reprezentativă efectuată în varianta B :

Se introduce în autoclava instalației o soluție de 240 g (0,8 moli) trifosgen (exces 33%  $\text{COCl}_2$ ) în 500 ml monoclorobenzen anhidru.

Se prepară la 70°C o soluție formată din 110 g (0,9 moli) toluidiamină (TDA 80/20) în 500 ml monoclorobenzen anhidru, care se introduce în reactor, peste soluția de trifosgen, sub agitare energetică.

Se conectează încălzirea și se urmăresc parametrii instalației (Tabelul 4.21).

Tabelul 4.21. Parametrii instalației de aminoliză, sinteza 8-B.

Timp de reacție, minute	Temperatura prescrisă, °C	Temperatura realizată în autoclavă, °C	Presiunea în autoclavă, bari
0	40	30	-
15	60	48	-
35	60	50	-
45	80	70	-
55	100	90	-
70	120	110	-
75	120	115	1
80	120	120	3
85	120	120	9
100	130	130	18
110	150	140	22
115	150	150	23

Tabelul 4.21 (continuare).

Timp de reacție, minute	Temperatura prescrisă, °C	Temperatura realizată în autoclavă, °C	Presiunea în autoclavă, bari
125	150	150	25
130	150	150	26
145	150	150	26
160	150	150	26
175	150	150	26
250	100	125	20
275	100	120	18
280 <sup>1)</sup>	100	118	-

<sup>1)</sup>depresurizarea reactorului

La prelucrarea produsului de reacție se constată absența produșilor secundari de natură poliureică. Produsul de reacție este limpede, de culoare brună. Se recuperează monoclorobenzenul prin distilare la presiune normală (cca. 900 ml) și se distilă la presiune redusă restul produsului de reacție, când rezultă trei fracțiuni :

- fracțiunea I : 100 ml monoclorobenzen, p.f. 33-45°C/20 mm Hg ;
- fracțiunea II : 130 g TDI, p.f. 134-140°C/22 mm Hg ;
- reziduu de distilare : 12 g.

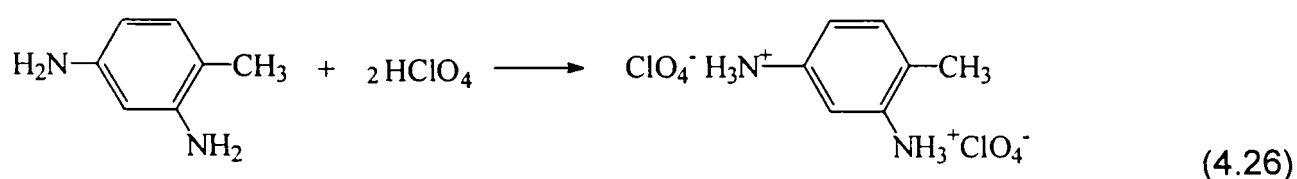
Randament față de amina reacționată : 83,4%

Reprezentarea grafică a evoluției parametrilor autoclavei de aminoliză în sinteza 8-B se găsește în Figura 4.1.

#### 4.5.3. Metode analitice pentru dozarea aminelor și izocianaților.

##### 4.5.3.1. Determinarea purității tolulendiaminei (TDA) prin titrare potențiometrică.

Principiul metodei : Proba se titrează ca un compus dibazic, în mediu neapos, cu acid percloric 0,1N în acid acetic. Reacția care are loc este următoarea :





Aparatură și reactivi : Potențiomtru echipat cu electrod măsurător de sticlă și electrod de referință de calomel ; pahare Berzelius de 150 ml ; acid acetic glacial, acid percloric 0,1N în acid acetic glacial. Factorul soluției de acid percloric se determină potențiomtric folosind ftalat acid de potasiu.

Mod de lucru : Se cîntăresc prin diferență, la o balanță analitică, 0,2-0,25 g probă într-un pahar Berzelius de 150 ml. Se dizolvă proba în 80 ml acid acetic glacial sub agitare magnetică și se titrează potențiomtric cu soluție de acid percloric 0,1N în acid acetic glacial pe scara de pH.

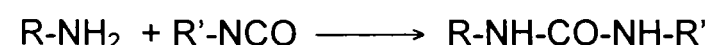
Calculul rezultatelor : Conținutul procentual de toluidiamină (amestec de izomeri) este dat de expresia :

$$\% \text{ TDA} = \frac{0,6109 \cdot n \cdot F}{G}$$

unde n este numărul de mililitri de acid percloric 0,1 N utilizați pînă la echivalență, F este factorul soluției de acid percloric, iar G este greutatea probei analizate.

#### 4.5.3.2. Dozarea toluidiizocianatului (TDI) prin titrare potențiomtrică.

Principiul metodei : Aminele primare și secundare reacționează cu izocianații pentru a da ureea substituită corespunzătoare :



Reacția este cantitativă în prezența unui exces de amina și este reacția de bază în majoritatea metodelor de determinare a conținutului de izocianat. Excesul de amină se retitrează cu o soluție de HCl 1N.

Reactivi și aparatură : Toluen p.a. anhidru, soluție 2N de di-*n*-butilamină în toluen anhidru, soluție 1N de acid clorhidric, alcool izopropilic p.a. Titrare potențiomtrică automată s-a realizat cu ajutorul unui sistem format din pH-metru Radelkis OP-208 cu electrod de sticlă și calomel, biuretă automată Radelkis OP-930 și înregistrator OH-814/1.

Mod de lucru: Se cîntăresc într-un pahar Berzelius de 150 ml 1,0-1,2 g toluidiizocianat la balanța analitică. Se introduc în pahar 10 ml soluție 2N de di-*n*-butilamină din biuretă sau cu o pipetă. Se spală pereții paharului cu 10 ml toluen anhidru și se acoperă cu o sticlă de ceas. Se lasă în repaus pentru desăvîrșirea reacției 15 minute la temperatura camerei. Se adaugă 50 ml alcool izopropilic cu cilindrul gradat. Se titrează potențiomtric cu agitare magnetică pe

scara de pH cu acid clorhidric 1N, folosind un electrod măsurător de sticlă și ca referință un electrod de calomel. Se execută o probă martor în aceleași condiții, dar fără TDI. Utilizînd o instalație de titrare automată, viteza de adăugare a acidului clorhidric este constantă în timpul determinării, înregistrîndu-se simultan și curba de titrare.

Calculul rezultatelor : Conținutul procentual de tolulendiizocianat în probă este dat de relația :

$$\% \text{ TDI} = \frac{8,708(n_1 - n_2) \cdot F}{G}$$

unde  $n_1$  reprezintă numărul de mililitri de HCl 1N folosiți pînă la punctul de echivalență al probei martor,  $n_2$  numărul de mililitri de HCl 1N folosiți pînă la punctul de echivalență al probei de analizat, F este factorul soluției de acid clorhidric 1 N, iar G greutatea probei de analizat în grame.

#### 4.5.3.3. Determinarea conversiei tolulendiaminei la tolulendiizocianat prin cromatografie gaz-lichid.

Această metodă a fost elaborată pentru determinarea concentrației efective a TDI în produsul brut de reacție, cît și pentru urmărirea în timp a conversiei în procesul de aminoliză.

a) Materii prime, reactivi.

Monoclorbenzen : S-a utilizat monoclorbenzen p.a. Riedel de Haën uscat pe  $\text{CaCl}_2$  și  $\text{K}_2\text{CO}_3$  anhidru și distilat de pe  $\text{P}_2\text{O}_5$ , păstrat pe site moleculare de 4 Å.

Nitrobenzen : S-a utilizat nitrobenzen p.a. Reactivul, purificat prin antrenare cu vapori de apă în prezența  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluat, urmată de o uscare pe  $\text{CaCl}_2$  și distilare la presiune scăzută de pe  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Anhidrificarea nitrobenzenului este o operație dificilă deoarece este un compus foarte higroscopic. Produsul purificat trebuie păstrat în sticlă de culoare brună.

Materiale cromatografice : Faza staționară, 10% SE-30 depusă pe Chromosorb P silanizat 80-100 mesh, a fost preparată după metoda uzuală de depunere cu evaporarea solventului la evaporator rotativ la presiune scăzută. Coloana a fost condiționată peste noapte în curent de azot (25 ml/min).

b) Modul de lucru : Se introduce într-un balon cu 4 gîturi, prevăzut cu agitator KPG, refrigerent ascendent cu serpentină interioară și termometru, o soluție

formată din 40 g (0,135 moli) trifosgen în 100 ml monoclorobenzen anhidru și se menține sub agitare la o temperatură de 40-50°C.

Se prepară o soluție de 12 g (0,098 moli) 2,4-toluilendiamină în 80 ml monoclorobenzen anhidru. Excesul de "fosgen" calculat în aceste condiții este de 100%. Solvirea aminei are loc la o temperatură de circa 70°C.

Se adaugă rapid, sub agitare, soluția de amină peste cea de trifosgen. Efectul termic este pronunțat, temperatura în balon urcă pînă la 115°C. În acest moment se prelevează prima probă cu ajutorul unei pipete. Fiola cu probă (1 ml) se supune degazării prin trecerea unui curent de azot uscat. Proba se analizează cromatografic prin injectarea unui volum de 1-2 microlitri din lichidul supranatant după o sedimentare de cîteva minute. Se prelevează probe din timp în timp după procedura de mai sus și se supun analizei cromatografice. Se urmărește evoluția semnalului cromatografic corespunzător 2,4-toluilendiizocianatului comparativ cu cel corespunzător nitrobenzenului (standard intern) a cărui concentrație în amestecul de reacție este cunoscută - în cazul de față s-au introdus de la început 6 g nitrobenzen în 180 ml monoclorobenzen, deci o concentrație de 0,0333 g/ml. Se compară valorile raportului ariilor semnalelor cromatografice  $A_{TDI}/A_{st}$  cu cele din dreapta de calibrare a standardizării interne și cunoscînd concentrația nitrobenzenului se determină concentrația toluilendiizocianatului la momentul respectiv.

Etalonarea răspunsului detectorului cu ionizare în flacără prin standardizare internă : Condițiile de cromatografiere cele mai adecvate separării amestecului de reacție format din monoclorobenzen, nitrobenzen, trifosgen, toluilendiamină și toluilendiizocianat au fost :

Cromatograf :	Chromatron GCHF 18.3 ;
Coloană :	Oțel inox 2 m x 3 mm ;
Fază staționară :	10% SE-30/Chromosorb P silanizat, 80-100 mesh ;
Detector :	FID, sensibilitate $3 \times 10^8$
Înregistrator :	Speedomax XL 581 A -2 mV ;
Gaze :	azot 35 ml/min ; aer 300 ml/min ; hidrogen 30 ml/min ;
Temperatura în coloană :	150 -260°C (16°C/min) ;
Temperatura la injector :	240°C ;

Temperatura la detector : 280°C ;

În aceste condiții s-au injectat volume de 1-2  $\mu$ l amestecuri de componente aparținând mediului de reacție, în concentrații cunoscute, și s-au determinat următorii timpi de retenție relativă (minute) :

Monoclorobenzen : 0,518

Nitrobenzen : 1,000

Bis(triclorometil)carbonat : 1,481

Toluilendiizocianat : 1,666

Toluilendiamină : 3,148

O cromatogramă tipică a unui amestec cu compoziție similară unei probe prelevate la aminoliză este redată în Figura 4.10 (se observă că este practic identică cu cromatograma amestecului de reacție - Figura 4.8).

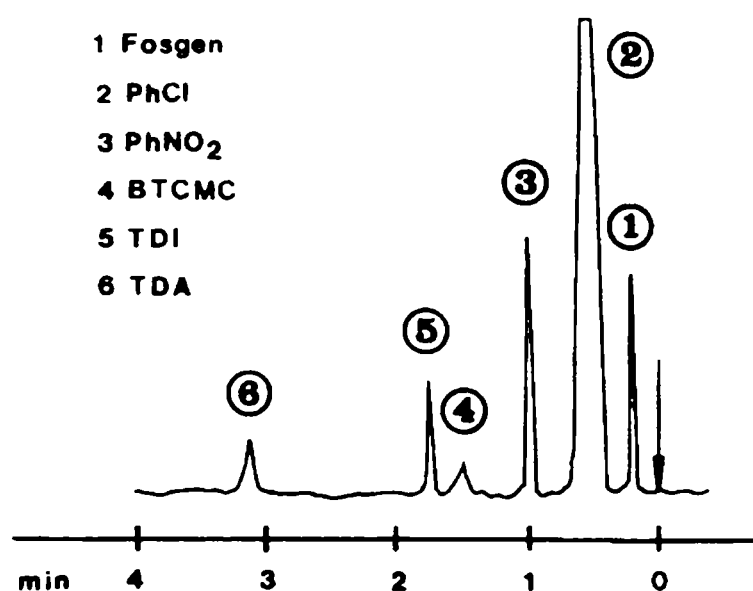


Figura 4.10. Cromatogramă pentru standardizarea internă pentru determinarea conversiei toluilendiaminei la toluilendiizocianat.

Pentru realizarea etalonării răspunsului detectorului pentru TDI în raport cu răspunsul standardului intern - nitrobenzenul - s-au obținut datele cromatografice care sunt prezentate în Tabelul 4.22, și care au fost utilizate în continuare pentru estimarea rezultatelor experimentale ale sintezelor.

Măsurarea lățimii picului la jumătatea înălțimii a fost efectuată cu ajutorul unei lupe cromatografice gradată în zecimi de milimetru.

Ecuția dreptei de regresie liniară determinată conform experimentărilor descrise

mai sus, care exprimă dependența între raportul concentrațiilor (X) și raportul ariilor (Y) este :

$$Y = 0,61189 \cdot X - 0,204 \quad (r = 0,9985) \quad (4.27)$$

Tabelul 4.22. Standardizarea internă a răspunsului TDI.

$C_{TDI}/C_{st}$ g/ml	Ph-NO <sub>2</sub> (st)			TDI			$A_{TDI}/A_{st}$
	$h^a$ , mm	$l_{1/2, b}$ mm <sup>b</sup>	$A^c$ , mm <sup>2</sup>	$h^a$ , mm	$l_{1/2, b}$ mm <sup>b</sup>	$A^c$ , mm <sup>2</sup>	
2,7600	188,0	1,3	244,40	225,0	1,6	360,0	1,4730
1,5461	186,0	1,3	241,80	104,5	1,8	188,1	0,7780
1,2800	201,0	1,3	261,30	84,0	1,8	151,2	0,5786
0,941	160,5	1,3	208,65	43,0	1,7	73,1	0,3503

a) Înălțimea picului

b) Lățimea picului la jumătatea înălțimii

c) Aria semnalului cromatografic

#### 4.5.3.4. Analiza prin cromatografie de lichid de înaltă performanță a tolulendiaminei.

Tolulendiamina utilizată în experimentele de aminoliză a TFG a fost obținută după cum s-a arătat mai sus [ 48 ], prin hidroliza acidă a tolulendiizocianatului TDI 80/20 de uz industrial provenit din import. Pentru urmărirea compoziției acestui amestec, parametru care este de o importanță decisivă pentru producerea tolulendiizocianatului s-a elaborat o metodă cromatografică directă în fază lichidă care permite stabilirea raportului izomerilor din amestecul de 2,4- și 2,6-tolulendiamină .

După cum se poate observa din Figura 4.11, cromatograma HPLC efectuată cu detecție UV la 254 și respectiv 280 nm, conduce la un raport al izomerilor 2,4/2,6 de 3,95/1, respectiv 3,97/1, raport care se încadrează în specificația de calitate necesară ( $4 \pm 0,075$ ). Analiza cantitativă a amestecului de izomeri se poate efectua prin normarea ariilor, întrucât coeficienții molari de extincție ai celor doi izomeri nu diferă sensibil.

Condițiile de cromatografiere au fost :

Cromatograf : Waters 240

Coloană : LiChrosorb RP 5 μm, 25 cm (Merck)

Eluent : 25% MeCN-apă + PIC-B<sub>8</sub> (acid octansulfonic, 1%)  
Debit eluent: 0,8 ml/min  
Presiune: 1800 psi  
Viteză de înregistrare: 12 cm/h

Proba se solvă în eluent, astfel încât analiza se simplifică mult. Volumul de injecție este de 30 μl. Durata analizei este de 20 minute.

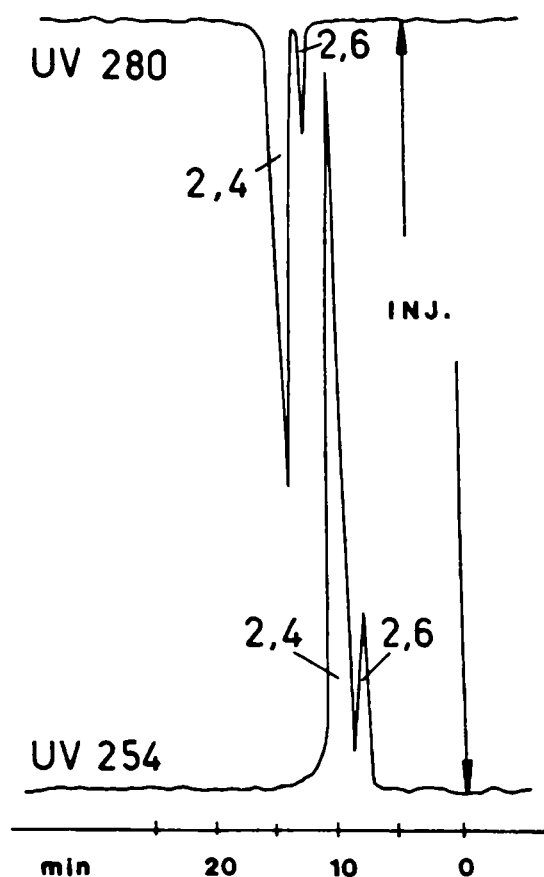


Figura 4.11. Cromatograma HPLC a tolulendiaminei 80/20.

#### 4.6. Analiza critică a procedurii de aminoliză a bis(triclorometil)-carbonatului comparativ cu fosgenarea.

În cadrul acestui subcapitol se prezintă o sinteză a aprecierilor cristalizate atât pe parcursul elaborării cercetărilor, cât și în cadrul unor discuții în legătură cu posibilitatea trecerii procedurii din faza de micropilot de laborator în aceea de instalație industrială de microproducție (pilot industrial). Este necesar a se menționa că unele din aceste considerații reflectă stadiul actual al cunoștințelor și

că răspunsuri mai aprofundate se vor putea da ca urmare a continuării cercetării și evoluției unor factori conjuncturali.

Compararea cu procedeele clasice de fosgenare arată următoarele avantaje și dezavantaje ale procedurii experimentat în raport cu metoda clasică :

#### 4.6.1. Avantaje.

- a) utilizează în locul fosgenului gazos un compus solid, cristalin, ușor de manipulat și dozat, cu presiune de vapori net inferioară fosgenului gazos ;
- b) absența practică a produșilor secundari de natură ureică ;
- c) toxicitatea și riscurile asociate utilizării bis(triclorometil)carbonatului sunt semnificativ mai mici decât în cazul fosgenului (concentrația maximă admisibilă pentru fosgen este de  $0,4 \text{ mg/m}^3$ , adică 0,1 ppm) ;
- d) procesul se poate realiza ciclic, întrucât după amorsarea pe baza unei cantități inițiale de dimetilcarbonat,  $1/3$  din bis(triclorometil)carbonat prin reacție cu metanolul și clorurare regenerează întreaga cantitate inițială de bis(triclorometil)carbonat ; în felul acesta, procesul produce izocianat consumând amină, clor și metanol (Figura 4.12) ;
- e) excesul necesar, calculat în fosgen echivalent, este de numai 10-20%, față de minimum 400% în procedeul clasic de fosgenare ;
- f) procedeul este original și deci aplicabil fără import de know-how ;
- g) tratament simplificat al fazei gazoase (off-gas) care părăsește reactorul de aminoliză (în cazul utilizării fosgenului, secțiunea de instalație pentru separarea fosgenului de HCl are dimensiuni și complexitate deosebite) ;
- h) procedeele de aminoliză sunt aplicabile în reactoare tip "batch" sau cu amestecare continuă, la temperaturi și presiuni inferioare condițiilor clasice.

#### 4.6.2. Dezavantaje.

Majoritatea dezavantajelor care vor fi enumerate în continuare sunt relevante numai în raport cu o producție la scară mare, nu și în laborator :

- a) o relativă dificultate de separare, purificare și manipulare a TFG ; este însă evident că dificultățile sunt incomparabil mai mici decât în cazul fosgenului ;
- b) cu umiditatea bis(triclorometil)carbonatul generează fosgen, deci încăperile în care se prelucrează trebuie prevăzute cu atmosferă controlată, iar măsurile generale de prevedere ar trebui să fie aceleași ca și în cazul fosgenului, evident în condițiile unor riscuri reale mult mai mici ;



c) bilanțul defavorabil de clor și acid clorhidric, respectiv :

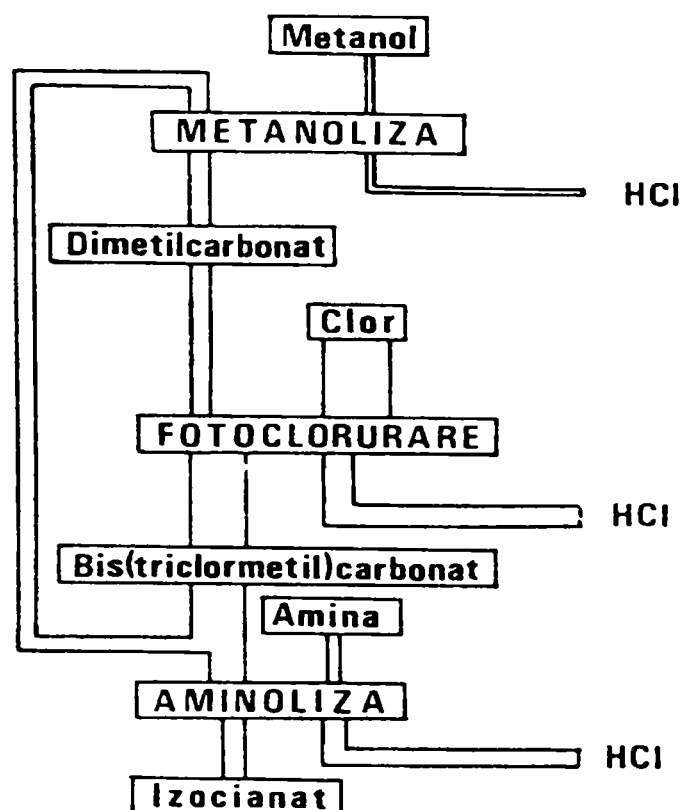
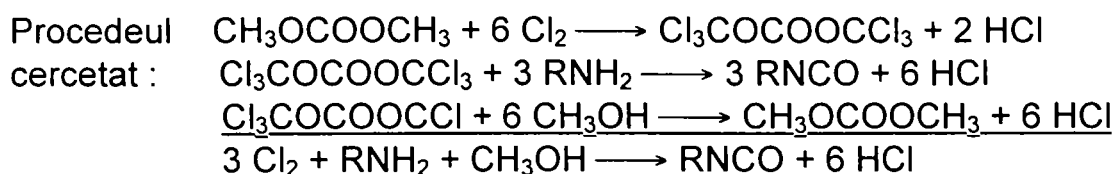
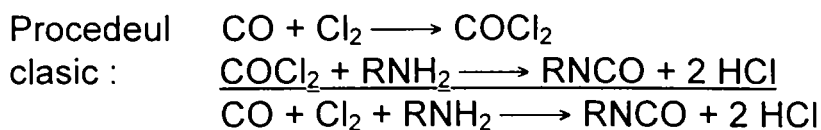


Figura 4.14. Procesul ciclic de sinteză a izocianatilor.

Se constată deci că procedeul cercetat consumă de 3 ori mai mult clor și produce de 3 ori mai mult acid clorhidric decât procedeul clasic (evident în condiții stoichiometrice) ; principalul dezavantaj aparent este legat de degajarea unei cantități mult mai mari de acid clorhidric (6 moli/mol izocianat) față de procedeul clasic (2 moli/mol izocianat) ceea ce ar implica o cuplare cu un proces organic consumator de acid clorhidric de înaltă puritate sau o regenerare a clorului prin oxidarea acidului clorhidric (procedeul Deacon).

Diminuarea volumului de acid clorhidric în proces poate fi realizată și prin eliminarea fazei de regenerare a dimetilcarbonatului prin metanoliza trifosgenului

și înlocuirea ei cu un alt procedeu de mare randament pentru obținerea carbonaților de alchil sau de aril cum ar fi de exemplu carbonilarea catalitică a alcoolilor și fenolilor [ 40 ].

Dezavantajul de mai sus trebuie discutat în strânsă legătură cu volumul de producție al intermediarului de sintetizat. La cantități mici, specifice sintezei de laborator, pilot sau la scară mică acest dezavantaj este indiscutabil minor în comparație cu problemele de securitate și ambientale legate de existența și gestionarea unei surse de fosgen.

Cercetările recente arată că înlocuirea fosgenului cu carbonați de alchil sau heteroaril reactivi în condițiile unei catalize eficiente și a reciclării alcoolului corepunzător este o metodă foarte promițătoare pentru reacția de carbonilare a compușilor organici [ 41 ].

Se descriu de asemenea metode eficiente de preparare a izocianaților, în condiții blânde, și anume reacția aminelor primare cu dioxid de carbon utilizând tehnologia *Mitsunobu* (reacția acidului carbamic cu amfionul rezultat din adăugarea unui azodicarboxilat la  $\text{Ph}_3\text{P}$ ) [ 42,43 ].

d) față de procedeul clasic apar două faze relativ dificile în plus : fotoclorurarea dimetilcarbonatului și metanoliza trifosgenului la dimetilcarbonat, cu anumite probleme de aparatură și de separare dimetilcarbonat - metanol;

e) excesul de 200% clor față de procedeul clasic este utilizat într-un proces dificil de fotoclorurare.

#### 4.6.3. Discuții și perspective.

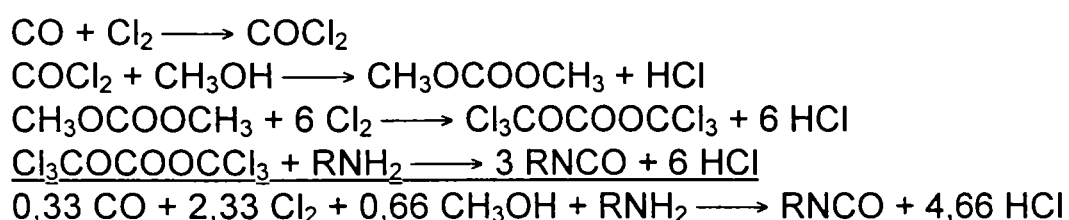
Compararea avantajelor și dezavantajelor enumerate mai sus permite formularea următoarelor aprecieri :

a) la scară de laborator și pilot avantajele procedurii propuse sunt evident precumpănitoare față de fosgenare ;

b) procedeul propus ar fi de asemenea avantajos în cazul unei instalații industriale flexibile, de capacitate mai mică, pe care să se poată produce izocianații speciali, de tonaje sensibil mai mici, a căror utilizare pentru anumite aplicații punctuale se impune în prezent pe plan mondial ;

c) în cazul unei instalații industriale de mare capacitate pentru un produs definit (de exemplu TDI sau MDI) dezavantajele menționate ar putea deveni mai importante. Dar și în acest caz, aprecierea balanței de clor și acid clorhidric

depinde de factori de politică economică variabili în timp. Nu trebuie scăpat din vedere faptul că din acest proces (poate mai mult decât la fosgenare) rezultă un acid clorhidric foarte pur, utilizabil direct în sintezele organice. Dacă însă prevalează concepția potrivit căreia producerea unei cantități mai mari de acid clorhidric este un dezavantaj, se poate renunța la procesul ciclic, respectiv la obținerea dimetilcarbonatului prin metanoliza unei treimi din cantitatea de bis(triclorometil)carbonat. În acest caz, dimetilcarbonatul necesar s-ar putea obține ca alternativă prin procedeul cunoscut de reacție a cloroformiatului de metil (sintetizat la rândul său din fosgen și metanol) cu metanolul. Această variantă este descrisă de următoarele ecuații :



Se reduce deci excesul față de metoda clasică la clor consumat și acid clorhidric rezultat de la 200% la 133%. Privind astfel lucrurile, se reduce necesarul de fosgen la o treime, întrucât acesta nu se mai utilizează la fosgenarea aminei, ci la sinteza dimetilcarbonatului. În felul acesta se reduc mult dezavantajele de la punctul 4.6.2.d., respectiv se elimină total faza de metanoliză a trifosgenului și se reduce cu 33% (pentru randamente unitare) capacitatea de fotoclorurare a dimetilcarbonatului.

d) Un factor foarte important de apreciere este însă și acela că procedeul cercetat, datorită caracterului său original, este cunoscut și realizabil.

e) În sfârșit, un ultim factor de luat în considerare îl constituie continuarea cercetărilor în direcția găsirii de noi modalități de obținere a dimetilcarbonatului și poate chiar a bis(triclorometil)carbonatului.

În concluzie, considerăm procedeul de obținere a izocianaților prin aminoliza bis(triclorometil)carbonatului drept avantajos pentru dezvoltarea în continuare a studiilor preparative de obținere a noi izocianați în fază de laborator (în special pentru cercetările din biochimie) și pilot, precum și pentru producerea industrială de izocianați speciali de tonaj mai mic.

#### 4.7. Bibliografie.

1. Bacaloglu, R.; Cotarcă, L.; Marcu, N.; Tărnăveanu, A.; Ionescu, M., Georgescu, E., *Brevet România nr. 88833*, 11 septembrie, **1985**.
2. Bacaloglu, R.; Cotarcă, L.; Marcu, N.; Tărnăveanu, A.; Ionescu, M., Georgescu, E., *Brevet România nr. 88608*, 26 iulie, **1985**.
3. Eckert, H., Foster, B., *Angew. Chemie. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 894.
4. Foster, B.; *Ph. D. Thesis*, Technical Univ. Munich, **1986**.
5. Eckert, H., *Ger Offen.*, DE 3440141, **1986** ; *Chem. Abstr.* **1987**, 106, 4294.
6. Cotarcă, L.; Novac, A., *Bul. Șt. tehnic I P T (Chem. Bull. P I T)* **1987**, 33(46), 53 - 58.
7. Cotarcă, L.; Bacaloglu, R.; Marcu, N., Tărnăveanu, A., *J. Prakt. Chem.* **1985**, 327(6), 881 - 1044.
8. Cotarcă, L.; Bacaloglu, R.; Marcu, N.; Tărnăveanu, A., Csunderlik, C., *J. Prakt. Chem.* **1987**, 329(6), 1052 - 1062.
9. Cotarcă, L.; Delogu, P.; Nardelli, A., Sunjic, V., *Synthesis* **1996**, 5, 553.
10. Cotarcă, L., *Org. Process Res. Develop.*, **1999**, 3, 377.
11. Eckert, H.; Gruber, B., Dirsch, N., *Ger. Offen.*, DE 19740577 A1, **1999** ; *Chem. Abstr.* **1999**, 130, 211406.
12. Eckert, H.; Gruber, B., Dirsch, N., WO9914159 A1. **1999**.
13. Csunderlik, C.; Novac, A.; Milea, M., Simon, M., *Chem. Bull. "Politehnica" Univ. Timișoara* **1998**, 43(57), sub tipar.
14. Senet, J. P., *The recent advance in phosgene chemistry*, vol 1 și 2, SNPE ed, **1998 - 1999**.
15. Ryan, T. A.; Ryan, C.; Seddon, E. A., Seddon, K. R., *Phosgene and related carbonyl halides*, Elsevier, **1996**.
16. Ulrich, H., *Chemistry and Technology of Isocyanates*, John Wiley & Sons, New York, **1996**.
17. David, D. J., Staley, H. B., *Analytical Chemistry of the Polyurethanes*, Wiley - Interscience, New York, **1969**, p. 7 - 37.
18. Dunlap, K. L., în Kroschwitz, Jaqueline I. (Ed.), *Kirk - Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Fourth Edition, Volume 18, John Wiley & Sons, New York, **1996**, p. 645 - 656.
19. Cotarcă, L.; Csunderlik, C.; Marcu, N.; Tărnăveanu, A.; Curcăneanu, S., Novac, A., *A XIII - a Sesiune de comunicări științifice a C. C. Râmnicu-Vâlcea, Călimănești, 17 - 19 octombrie 1987, Caiet selectiv, Secțiunea II - Chimia și tehnologia chimică organică*, ICECHIM - OIDCh, **1988**, p. 70 -74.
20. Cotarcă, L., Novac, A., *Bull. Șt. Tehn. I P T (Chem. Bull. Polytechn. Inst. Timișoara)* **1988**, 33(47), 71 - 74.
21. David, D. J., Staley, H. B., *Analytical Chemistry of the Polyurethanes*, Wiley - Interscience, New York, **1969**, p. 112 - 131.
22. David, D. J., Staley, H. B., *Analytical Chemistry of the Polyurethanes*, Wiley - Interscience, New York, **1969**, p. 85 - 97.
23. Sayigh, A. A. R.; Ulrich, H., Farrissey, W. J., Jr., *Diisocyanates*, John Wiley & Sons, New-York, **1972**, p. 455 - 457.
24. Marcali, K., *Anal. Chem.* **1957**, 29, 552.
25. Grim, K. E., Linch, A. L., *Amer. Ind. Hyg. Ass. J.* **1964**, 25, 285.
26. Larkin, L. R., Kupel, R. E., *Amer. Ind. Hyg. Ass. J.* **1969**, 30, 640.

27. Keller, J.; Dunlap, K. L., Sandridge, R. L., *Anal. Chem.* **1974**, *46*, 1845.
28. Keller, J., Sandridge, R. L., *Anal. Chem.* **1979**, *51*, 11.
29. Vogt, C. R. H.; Ko, C. Y., Ryan, T. R., *J. Chromatogr.* **1977**, *134*, 451.
30. Bagon, D. A., Purnell, C. J., *J. Chromatogr.* **1980**, *190*, 175.
31. Levine, S. P.; Hoggatt, J. H., Chladek, E., *Anal. Chem.*, **1979**, *51(8)*, 1106.
32. Bagon, D. A., Purnell, C. J.; *J. Chromatogr.* **1980**, *190*, 193.
33. Goldberg, P. A.; Walker, R. F.; Ellwood, P. A., Hardy, H. L., *J. Chromatogr.* **1981**, *212*, 93.
34. Wawick, C. J.; Bagon, D. A., Purnell, C. J., *Analyst (London)* **1981**, *106*, 676.
35. Anderson, K.; Gudehn, A.; Levi, J., Nillson, C., *Chemosphere* **1982**, *11*, 3.
36. Chang, S. N.; Burg, W. R., *J. Chromatogr.* **1982**, *246*, 113.
37. Sharping, G.; Sango, C., Smith, B. E. F., *J. Chromatogr.* **1981**, *208*, 313.
38. Pascale, A. D.; Cobelli, L.; Paladino, R.; Pastorello, I.; Frigario, A., Sala, C., *J. Chromatogr.* **1983**, *256*, 352.
39. Supina, W., *The Packed Column in Gas Chromatography*, Supelco, Bellefonte, **1979**, p. 95.
40. Bayer AG, *Brevet SUA 5821377*, **1988**.
41. Cesti, P., *La Chimica e l'Industria* **1999**, *4*, 323.
42. Saylik, D.; Horvat, M. J.; Elmes, P. S., Jackson, W. R., *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3940.
43. Horvath, M. J.; Saylik, D.; Elmes, P. S.; Jackson, W. R.; Lovel, C. G., Moody, K., *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 363.
44. Cotarcă, L., *Teză de doctorat*, Institutul Politehnic "Traian Vuia" Timișoara, **1984**.
45. Riddick, J. A., Bunger, W. B., *Organic Solvents*, Wiley - Interscience, New York, **1970**, p. 767.
46. Sigurdsson, S. T.; Seeger, B.; Kutzke, U., Eckstein, F., *J. Org. Chem.* **1996**, *61(11)*, 3883.
47. Zinstein, M. A., *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 460.
48. Novac, A., Ilisie, S., A XXV-a Conferință Națională de Chimie, C. C. Oltchim SA Râmnicu-Vâlcea, Călimănești – Căciulata, 6 – 8 octombrie 1999 ; *Rezumate* **1999**, p. PS1 – 132.

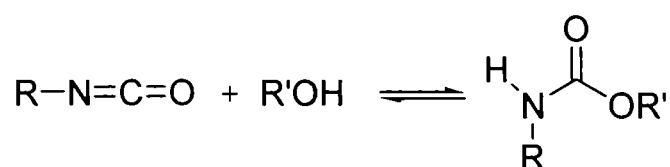
## CAPITOLUL 5.

### STUDIUL UNOR ASPECTE ALE CINETICII REACȚIEI ARILIZOCIANAȚILOR CU ALCOOLI MONOHIDROXILICI CATALIZATĂ DE AMINE TERȚIARE.

#### 5.1. Introducere.

Scopul determinărilor experimentale a fost elucidarea unor aspecte privind mecanismul reacției dintre izocianați și alcooli, catalizată de amine terțiare. Pentru clarificarea problemelor au fost efectuate și anumite studii comparative privind reacția necatalizată.

Reacția alcoolilor cu izocianații pentru a forma carbamați (*uretani*, Schema 5.1) și aplicarea ei la alcooli și izocianați polifuncționali constituie baza industriei polimerilor uretanici [ 1 ]. Investigarea mecanismului și catalizei acestor reacții este importantă atât pentru înțelegerea cineticii și catalizei omogene în fază lichidă cât și pentru controlul proceselor industriale.



Schema 5.1

##### 5.1.1. Alcooliza necatalizată.

Primele studii efectuate de Baker și Gaunt [ 2-4 ], utilizând concentrații aproximativ echimolare de alcooli și izocianați au condus la concluzia că reacția de solvoliză este de ordinul unu în raport cu fiecare reactant. Cu toate acestea, în decursul reacției, în astfel de condiții, se observă o descreștere substanțială a concentrației alcoolului, ceea ce determină constante de viteză aparente de ordinul doi. Primele studii au fost realizate în solvenți aprotici care promovează autoasocierea alcoolilor, catalizatorilor și produșilor de reacție prin intermediul legăturilor de hidrogen. Drept urmare, se reduce disponibilitatea grupelor hidroxil reactive. După cum s-a arătat, reacția de alcooliză este puternic influențată de mediul în care se desfășoară. Ephraim și colaboratorii [ 5 ] au găsit că în cazul solvenților care favorizează formarea legăturilor de hidrogen apare o deviație a ordinului de reacție spre valori superioare. Lillford și Satchell

au afirmat că speciile reactive în reacția de adiție sunt, de fapt, alcoolii polimerici [ 6 ]. Cu toate acestea, factorii care controlează polimerizarea nu sunt pe deplin înțeleși. Același grup de cercetători [ 7 ] au studiat, de asemenea, autoasocierea unor alcooli alifatici în diferiți solvenți monohidroxicum cum ar fi dietileter [ 7 ], izooctan și tetraclorură de carbon [ 8 ]. În eter, la concentrații mici, principalul polimer a fost dimerul. În izooctan a fost identificat atât atacul alcoolilor monomerici cât și al celor trimerici, aceștia din urmă fiind cei mai reactivi. A fost studiat și comportamentul alcoolilor în prezența halogenurilor unor metale covalente [ 9 ]. În aceste condiții, majoritatea alcoolilor au avut o reactivitate asemănătoare, cu mențiunea că alcoolii steric voluminoși s-au demonstrat drept mai puțin reactivi decât ceilalți. Și alți autori [ 10,11 ] înclină să accepte intervenția alcoolilor oligomerici.

Un studiu cinetic complet [ 12 ] al alcoolizei necatalizate a izocianatilor de aril cu concentrații relativ mari de alcool și izocianat, apropiate de cele ale proceselor industriale folosește spectroscopia de infraroșu apropiat (NIR) pentru determinarea constantelor de ordinul doi, a efectului izotopic, a energiei de activare și a efectelor solventului. Se sugerează că mecanismul cel mai probabil este adiția concertată a alcoolului la dubla legătură  $N=C$  prin intermediul unei stări de tranziție de patru centre. Procesul este accelerat de grupele cu efect donor de electroni în timp ce grupele atrăgătoare de electroni din structura alcoolului retardează reacția. Efectul deuterio-izotopic atestă că transferul protonului alcoolic este etapa determinantă de viteză. În starea de tranziție izocianatul are un rol atât nucleofil cât și electrol, viteza de reacție fiind mărită atât de substituenții atrăgători cât și de cei donori de electroni din structura izocianatului. Starea de tranziție ciclică exprimă satisfăcător și influența polarității solventului (de exemplu solvenții polari defavorizează reacția), formarea ciclului limitând în mare măsură solvatarea stării de tranziție. Au fost publicate doar câteva studii teoretice [ 13,14 ] utilizând metode semiempirice, în care a fost luată în considerare adiția fie a uneia sau a două molecule de metanol la dubla legătură  $C=N$ . Cu toate acestea, ca și în cazul hidrolizei izocianatilor [ 15 ], mecanismul alcoolizei nu este încă elucidat complet. În general, rămân de discutat și de lămurit unele aspecte de detaliu ale mecanismului cum ar fi următoarele :



- (i) dacă alcoolii oligomerici participă efectiv în proces, atunci care este numărul moleculelor de alcool cu rol determinant ;
- (ii) dacă adiția alcoolului la dubla legătură N=C are loc concertat sau în două etape, una dintre acestea fiind atacul inițial la legătura C=O a izocianatului ;
- (iii) dacă este important rolul solventului.

Cel mai recent studiu [ 15 ] încearcă să dea câteva răspunsuri la aceste întrebări efectuând investigații de natură cinetică și teoretică. Rezultatele experimentale și teoretice arată că alcooliza izocianatilor trebuie privită ca o intervenție multimoleculară a alcoolilor. Examinînd alcooliza izocianatilor cu 2-propanol și ciclohexanol în concentrații reduse și mai mari, grupul de cercetători citat mai sus sugerează în baza studiului cinetic că la proces participă două sau trei molecule de alcool, participarea trimerilor devenind dominantă la concentrații mari de alcool. În acord cu aceste rezultate studiul teoretic sugerează participarea activă a cel puțin trei molecule de alcool într-un supersistem reactiv care dă naștere unui efect cu totul original. Mecanismul detaliat al reacției de alcooliză cu metanolul și "clusterii" lui ( $\text{HN}=\text{C}=\text{O} + n (\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{NCOOCH}_3 + (n-1)\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $n = 1-3$ ) a fost modelat cu metode *ab initio*, atât în fază gazoasă cît și în soluție. Adiția nucleofilă a alcoolului la izocianat decurge concertat la dubla legătură N=C și nu la legătura C=O, așa cum a fost observat și anterior în cazul hidrolizei izocianatilor [ 15 ]. Volumul solventului, al cărui efect a fost tratat cu ajutorul unui model continuu polarizabil (PCM), nu influențează preferința alcoolului de a ataca legătura N=C, așa cum demonstrează valorile obținute în fază gazoasă.

#### 5.1.2. Alcooliza catalizată.

Reacția izocianatilor cu alcoolii este catalizată de diferiți compuși nucleofilici și în particular de aminele terțiare sau sisteme heterociclice ca piridina [ 16 ]. Mecanismul general acceptat al acestei reacții presupune formarea printr-un preechilibru rapid a unui complex amină-izocianat și alcooliza lentă a acestuia într-o etapă determinantă de viteză [ 17-19 ]. Un alt mecanism sugerat este transferul protonului acid de la alcool la amină cu formarea unui anion reactiv. Este un mecanism mai probabil în cazul fenolilor, tiofenolilor sau al mercaptanilor [ 20-23 ], compuși mai acizi decît alcoolii simpli. Structura complexului format din izocianat și amină terțiară a fost determinată cu ajutorul

spectroscopiei în IR [ 5 ], fără a fi confirmată de alți autori [ 18,24,25 ] care au presupus intervenția hidrolitică a urmelor de apă în experimentele raportate anterior. Asocierea alcool – amină terțiară a fost investigată prin spectroscopie IR [ 26 ] iar importanța acestei asocieri pentru reacția de formare a uretanilor a fost descrisă în literatură [ 27 ]. S-a găsit astfel că activitatea catalitică a aminei se mărește cu creșterea bazicității sale și se micșorează odată cu accentuarea împiedicării sterice [ 17,18 ].

Mai recent, a fost examinată cataliza aminelor terțiare [ 28 ] și a compușilor organo-stanici [ 29 ]. S-a stabilit că etapa determinantă de viteză este, probabil, atacul nucleofil al aminei terțiare la compusul de asociere al izocianatului cu alcoolul care este transformat ulterior într-o sare de uraniu foarte reactivă. Această sare reacționează rapid cu alcoolul dând uretanul. În cazul catalizei prin compuși organo-stanici, etapa determinantă de viteză este transferul unui ion de alcoxid de la staniu la izocianat. Transferul are loc în interiorul unui complex format ca urmare a două preechilibre rapide între compusul stanic și respectiv alcool sau izocianat.

Studiile experimentale prezentate în acest capitol [ 30 ] au urmărit examinarea mai multor factori care influențează reacția izocianatilor de aril cu alcooli monohidroxicili în prezența și în absența unor amine terțiare, în concentrații relativ mărite, apropiate de cele ale producției polimerilor uretanici la scară industrială, pentru obținerea unei imagini cât mai complete asupra cineticii și mecanismului de reacție.

## **5.2. Metoda de studiu și discuția rezultatelor.**

Ca metodă de studiu s-a folosit spectrofotometria în infraroșu apropiat (definită mai pe larg în Capitolul 6 al tezei), deoarece uretanii au o bandă de absorbție intensă în domeniul  $6720-6735\text{ cm}^{-1}$  (prima armonică a vibrației de valență  $\nu_{\text{NH}}$  de la  $3360-3370\text{ cm}^{-1}$ ) care nu se suprapune peste alte benzi (ale reactanților, solvenților, catalizatorilor), ceea ce favorizează urmărirea ușoară și precisă a reacției. Intensitatea mai redusă a benzilor armonice a permis folosirea unor concentrații mai mari de reactanți (în jur de 13%), care sunt astfel mai apropiate de cele care pot fi întâlnite curent în tehnologia poliuretanilor.

### 5.2.1. Calculul constantelor de viteză și parametrilor de activare.

Inițial, calculele s-au efectuat în ipoteza unei reacții bimoleculare. Deoarece la reacția catalizată rezultatele nu au fost satisfăcătoare, coeficienții de corelare fiind mici și constantele de viteză nereproductibile și avînd în vedere alura în formă de S a curbelor cinetice, s-a admis un ordin de reacție intermediar între II și III, datorită efectului autocatalitic al uretanului format. În Figura 5.1 se prezintă cîteva exemple de curbe timp-extincție pe baza cărora s-au calculat datele cuprinse în tabelele 5.1, 5.2 și 5.3.

Calculul constantelor de viteză s-a făcut conform ecuației de viteză :

$$\frac{dx}{dt} = k_{\text{exp}}(\alpha + \beta x)(a - x)(b - x) \quad (5.1)$$

unde :  $x$  = concentrația uretanului la momentul  $t$  ;

$a$  = concentrația inițială a izocianatului ;

$b$  = concentrația inițială a alcoolului ;

$\alpha, \beta$  = coeficienți nenegativi.

Ecuția integrată este de forma:

$$V(x) = k_{\text{exp}} \cdot t = \frac{(a-b)}{\Delta} \cdot \ln(\alpha + \beta x) + \frac{\alpha + \beta b}{\Delta} \cdot \ln(a - x) - \frac{\alpha + \beta a}{\Delta} \cdot \ln(b - x) \quad (5.2)$$

unde :  $\Delta = (a-b) \cdot (\alpha + \beta \cdot b) \cdot (\alpha + \beta \cdot a)$

Deoarece concentrația uretanului este proporțională cu extincția, în ecuație se poate înlocui  $x$  :

$$x = \frac{E_t - E_0}{E_\infty - E_0},$$

unde :  $E_t$  = extincția la momentul  $t$  ;

$E_0$  = extincția extrapolată la momentul zero ;

$E_\infty$  = extincția la sfîrșitul reacției.

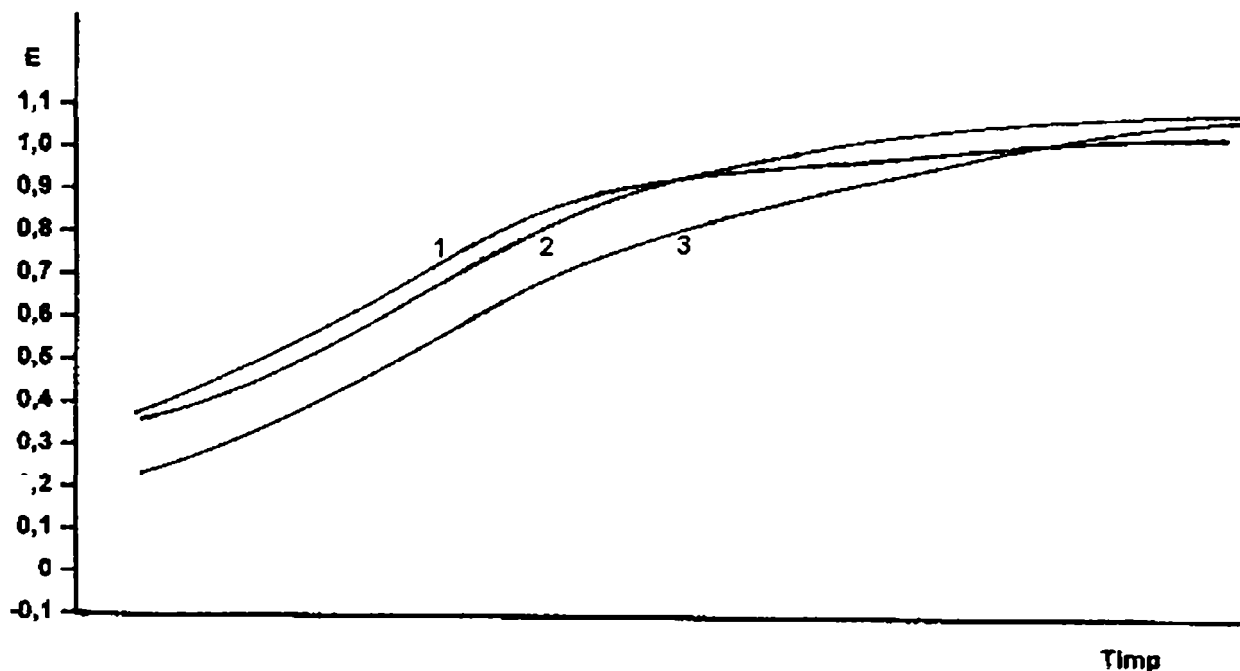


Figura 5.1. Curbe exemplificative ale evoluției în timp a extincției primei armonici a vibrației de valență  $\nu_{NH}$  : 1 - reacția *m*-tolil-NCO cu *n*-BuOH în  $CCl_4$  la 33°C, catalizator *N*-metilmorfolină 0,1866 moli/kg (Tabelul 5.1) ; 2 - reacția *n*-PrOH cu PhNCO în  $CCl_4$  la 33°C, catalizator *N*-metilmorfolină 0,4846 moli/kg (Tabelul 5.2) ; 3 - reacția PhNCO cu *n*-BuOH în  $CCl_4$  la 33°C, catalizator  $(n\text{-Bu})_3N$  0,1866 moli/kg (Tabelul 5.3).

Conform acestor ecuații s-au calculat constantele de viteză experimentale  $k_{exp}$  din ecuația vitezei de reacție scrisă sub forma :

$$\frac{dx}{dt} = k_{exp} \cdot \alpha \cdot (a-x) (b-x) + k_{exp} \cdot \beta \cdot x(a-x) (b-x) \quad (5.3)$$

Notîndu-se  $k_2^0 = k_{exp} \cdot \alpha$  și  $k_3^0 = k_{exp} \cdot \beta$ , dacă  $\alpha = 0$ , reacția este strict trimoleculară deci  $k_3^0$  este constanta de viteză experimentală a reacției trimoleculare, iar dacă  $\beta = 0$ , reacția este strict bimoleculară, deci  $k_2^0$  este constanta de viteză experimentală a reacției bimoleculare. Pentru cazul cînd atît  $\alpha$  cît și  $\beta$  sunt diferiți de zero, valoarea lor va indica în ce măsură ordinul de reacție este mai apropiat de II sau de III.

Pentru toate determinările experimentale, coeficienții de corelare maximi la calculul constantelor de viteză s-au obținut pentru valorile  $\alpha = 1$  și  $\beta = 0,3$  (Figura 5.2).

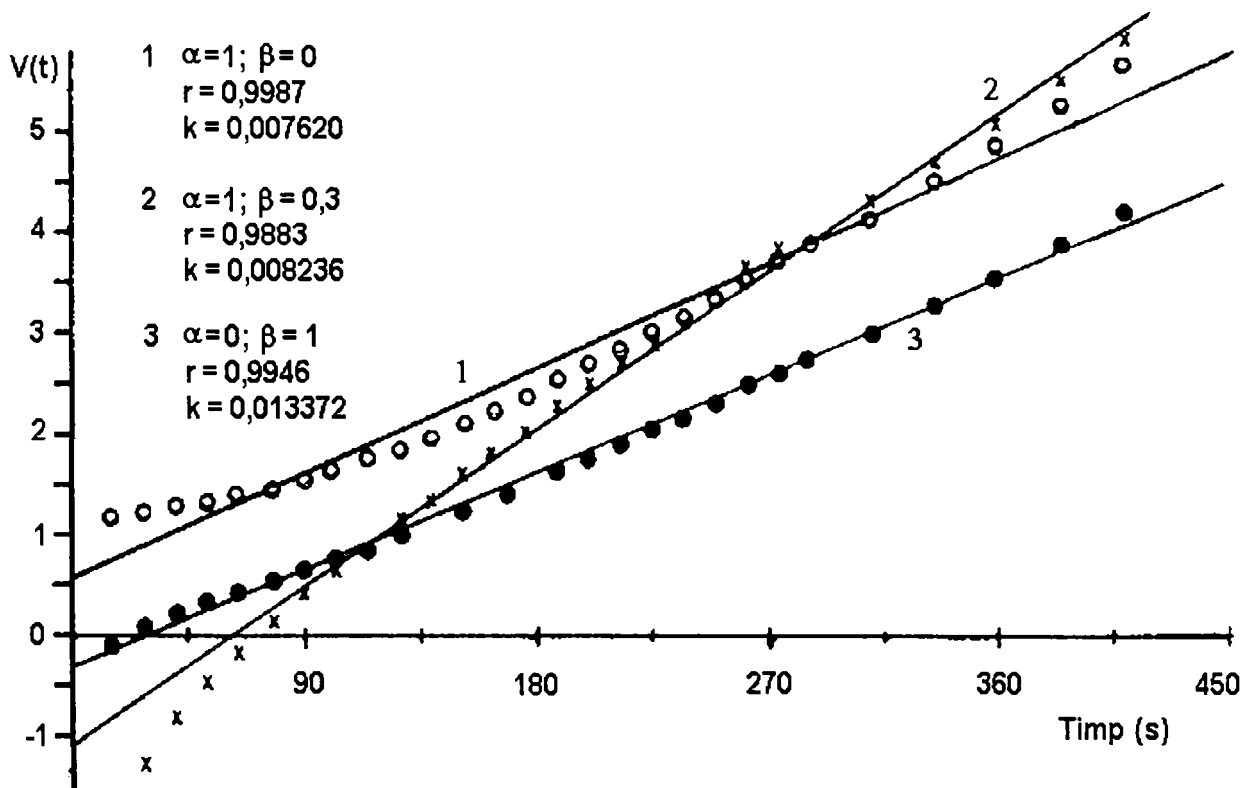


Figura 5.2. Exemplu de atribuire a coeficienților  $\alpha$  și  $\beta$  pentru reacția *m*-tolil-NCO cu *n*-BuOH în  $\text{CCl}_4$ , catalizator *N*-metilmorfolină 0,1866 moli/kg. 1 :  $\alpha = 1$ ,  $\beta = 0$  ; 2 :  $\alpha = 1$ ,  $\beta = 0,3$  ; 3 :  $\alpha = 0$ ,  $\beta = 1$ .

Calculul constantelor de viteză care caracterizează activitatea catalizatorului,  $k_2$  și  $k_3$ , s-a făcut prin corelare liniară între  $k_2^0$ , respectiv  $k_3^0$  și concentrația catalizatorului :

$$k_2^0 = k_0 + k_2 \cdot [\text{cat}]$$

$$k_3^0 = k_0 + k_3 \cdot [\text{cat}]$$

unde :  $k_0$  = constanta de viteză a reacției necatalizate

Parametrii de activare s-au calculat conform ecuației lui Arrhenius :

$$k = A \cdot e^{-E/RT} \tag{5.4}$$

$$\log k = \log A - \frac{E}{2,303RT} \tag{5.5}$$

Din corelarea  $\log k = f(1/T)$  se obține valoarea lui  $E$  și valoarea lui  $A$ , iar parametrii de activare se obțin din ecuațiile :

$$\Delta H^\ddagger = E - 0,6 \quad (\text{kcal/mol}) \quad (5.6)$$

$$\Delta S^\ddagger = 4,576 (\log k - 13,23) \quad (\text{cal/mol}\cdot\text{grad}) \quad (5.7)$$

## 5.2.2. Rezultate experimentale.

### 5.2.2.1. Influența naturii izocianatului.

S-a studiat influența substituentului grupării izocianat asupra vitezei de reacție dintre tolilizocianați și *n*-butanol, în tetraclorură de carbon, la 33°C, cu catalizator *N*-metilmorfolină. Constantele de viteză obținute sunt prezentate în Tabelul 5.1.

Rezultatele obținute arată că reacția tolilizocianaților este mai lentă decât cea a fenilizocianatului. Influența grupei metil poate fi exprimată printr-o relație de tip Hammett :

$$\log k = - 1,246 + 3,248 \cdot \sigma \quad (r = 0,998) \quad (5.8)$$

Conform ecuației Hammett se observă că substituenții cu valori  $\sigma$  negative (donori de electroni) duc la scăderea vitezei de reacție, ceea ce demonstrează că reacția are loc prin atac nucleofil la atomul de carbon din gruparea izocianat. Raportul constantelor de viteză pentru *p*- și *o*-tolilizocianat obținut prin aceste determinări este apropiat de valoarea indicată în literatură de 2,78 și demonstrează un efect de împiedicare sterică marcată.

Rezultatele prezentate confirmă caracterul electrofil al izocianaților de aril în reacția cu *n*-butanolul catalizată de amine terțiare. Este de remarcat că acest caracter se menține, indiferent de natura substituenților din nucleul aromatic, după cum a fost demonstrat și de studiul *n*-butanolizei izocianaților de aril în CCl<sub>4</sub> la 32°C în prezența piridinei [ 28 ]. În cataliza cu piridina a fost observată o dublă corelare Hammett - una pentru substituenții atrăgători de electroni și una pentru cei donori de electroni - similară cu cea găsită în cazul procesului necatalizat.

Substituenții atrăgători de electroni au o influență mărită asupra vitezei de reacție în comparație cu cei donori de electroni.

Tabelul 5.1. Influența naturii izocianatului în reacția cu *n*-butanol, catalizată de *N*-metilmorfolină în mediu nepolar (CCl<sub>4</sub>) la 33°C.

Conc.cat. (mol/kg)	$k_2^0 \cdot 10^2$ (kg/mol·s)	$k_3^0 \cdot 10^2$ (kg/mol·s)	$r^0$	$k_2$ (kg/mol·s)	$k_3$ (kg/mol·s)	$r$
Fenilizocianat ( $\sigma = 0,00$ )						
0,0000	0,1027	0,0308	0,998			
0,1085	0,5870	0,1734	0,999			
0,2148	1,165	0,3595	0,999	0,05517	0,01655	0,991
0,2556	1,5599	0,4679	0,996			
0,3822	2,4513	0,7354	0,986			
0,5528	3,038	0,9114	0,993			
o-Tolilizocianat ( $\sigma =$						
0,0000	0,04165	0,01249	0,946			
0,06029	0,09174	0,02752	0,989			
0,1716	0,1226	0,03678	0,933	0,004342	0,001303	0,986
0,3127	0,1864	0,05592	0,988			
m-Tolilizocianat ( $\sigma = -0,069$ )						
0,0000	0,2557	0,07671	0,998			
0,1886	0,7620	0,2286	0,999			
0,2439	0,8440	0,2532	0,955	0,03553	0,01065	0,968
0,3727	1,632	0,4896	0,979			
p-Tolilizocianat ( $\sigma = -0,17$ )						
0,0000	0,1132	0,03396	0,986			
0,08107	0,2439	0,07307	0,996	0,01561	0,004683	0,999
0,1547	0,3546	0,10638	0,992			

#### 5.2.2.2. Influența naturii alcoolului.

S-a studiat influența structurii alcoolului asupra vitezei reacției alcoolilor cu fenilizocianat în tetraclorură de carbon, catalizată de *N*-metilmorfolină.

Determinările s-au efectuat cu o serie de alcooli alifatici normali și ramificați, cicloalifatici și halogenoalcooli. Constantele de viteză, coeficienții de corelare



corespunzători, valorile constantelor sterice de substituent ( $E_s$ ) și ale constantelor electronice de substituent ( $\sigma^*$ ) sunt prezentate în Tabelul 5.2.

Tabelul 5.2. Influența naturii alcoolului în reacția cu fenilizocianatul, catalizată de *N*-metilmorfolină în mediu nepolar ( $\text{CCl}_4$ ) la 33°C.

Conc.cat. (mol/kg)	$k_2^0 \cdot 10^2$ (kg/mol·s)	$r^0$	$k_2$ (kg/mol·s)	$r$	$E_s$	$\sigma^*$
<b>Metanol</b>						
0,09130	1,39891	0,995				
0,08452	1,524	0,989				
0,1432	2,2127	0,970	0,1128	0,955	0,00	0,00
0,1574	2,2017	0,997				
0,3052	3,924	0,970				
<b>Etanol</b>						
0,05528	0,3951	0,996				
0,09680	0,4869	0,998				
0,2048	0,7549	0,991	0,02135	0,995	-0,07	-0,10
0,2977	0,9017	0,986				
<b><i>i</i>-Propanol</b>						
0,2943	0,08125	0,995				
0,5175	0,1565	0,999				
0,6489	0,2091	0,998	0,00367	0,999	-0,47	-0,19
0,8894	0,2987	0,999				
<b><i>n</i>-Propanol</b>						
0,0814	0,2622	0,992				
0,2043	0,6600	0,999				
0,2879	1,2018	0,999				
0,3800	1,6804	0,997	0,06538	0,980	-0,36	-0,115
0,4846	3,0392	0,993				
0,6306	3,5687	0,989				

Tabelul 5.2 (continuare).

Conc.cat. (mol/kg)	$k_2^0 \cdot 10^2$ (kg/mol·s)	$r^0$	$k_2$ (kg/mol·s)	$r$	$E_s$	$\sigma^*$
<i>n</i> -Butanol						
0,1085	0,5870	0,999				
0,2148	1,1965	0,999				
0,2556	1,5599	0,996	0,05517	0,991	-0,39	-0,13
0,3822	2,4513	0,986				
0,5628	3,0380	0,997				
<i>i</i> -Butanol						
0,1950	0,5222	0,999				
0,3361	1,0471	0,997				
0,4301	1,4293	0,999	0,04767	0,996	-0,96	-0,125
0,5796	2,3678	0,997				
sec-Butanol						
0,1023	0,07491	0,999				
0,1815	0,08969	0,995	0,001676	0,999	-1,13	-0,21
0,3696	0,1201	0,998				
Alcool amilic						
0,1012	0,5490	0,997				
0,2585	1,3445	0,996				
0,4085	1,9326	0,998	0,05467	0,986	-0,40	-0,13
0,5233	2,9625	0,994				
<i>n</i> -Hexanol						
0,06189	0,2292	0,978				
0,2214	0,2833	0,945				
0,4336	0,4468	0,950	0,007618	0,987	-0,33	-0,13
0,7202	0,7125	0,945				
Alcool benzilic						
0,07693	0,5293	0,999				
0,2179	1,9322	0,986	0,1048	0,999	-0,38	+0,215
0,3590	3,4870	0,980				

Tabelul 5.2 (continuare).

Conc.cat. (mol/kg)	$k_2^0 \cdot 10^2$ (kg/mol·s)	$r^0$	$k_2$ (kg/mol·s)	$r$	$E_s$	$\sigma^*$
Ciclopentanol						
0,2274	0,1128	0,996				
0,2753	0,1167	0,996	0,0007326	0,999	-0,51	-0,20
0,3818	0,1242	0,995				
Ciclohexanol						
0,09517	0,1338	0,997				
0,1489	0,1536	0,994	0,001938	0,980	-0,79	-0,16
0,3266	0,1815	0,999				
2,2,2-Trifluoroetanol						
0,0630	0,2814	0,999				
0,1530	0,6028	0,999				
0,2534	1,0784	0,992	0,04419	0,999	-	+0,92
0,3712	1,6220	0,990				
2,2,2-Tricloroetanol						
0,1441	0,7915	0,996				
0,2238	1,1912	0,998				
0,2983	1,5395	0,989	0,05778	0,933	-	-
0,3890	2,2265	0,975				

Reprezentîndu-se grafic valorile logaritmice ale constantei de viteză  $k_2$  în funcție de parametrul  $\sigma^*$  (Figura 5.3) se constată că atât substituenții cu valori  $\sigma^*$  negative (donori de electroni), cât și substituenții cu valori  $\sigma^*$  pozitive (atrăgători de electroni) defavorizează reacția în comparație cu metanolul care are  $\sigma^* = 0,0$ . Acest efect este cu atât mai important cu cât valoarea absolută a parametrului este mai mare. Influența este mai puternică în cazul substituenților donori de electroni.

Valorile calculate pentru constantele vitezei de reacție în cazul alcoolilor cu valori  $\sigma^*$  negative se corelează conform ecuației extinse a lui Taft :

$$\log k = 17,1313 \cdot \sigma^* - 0,2760 \cdot E_s + 0,3987 \quad (r = 0,827) \quad (5.9)$$

Din această ecuație se constată că influențele sterice, exprimate prin parametrul  $E_s$ , sunt mai puțin importante decât influențele electronice ale substituenților exprimate prin parametrul  $\sigma^*$ .

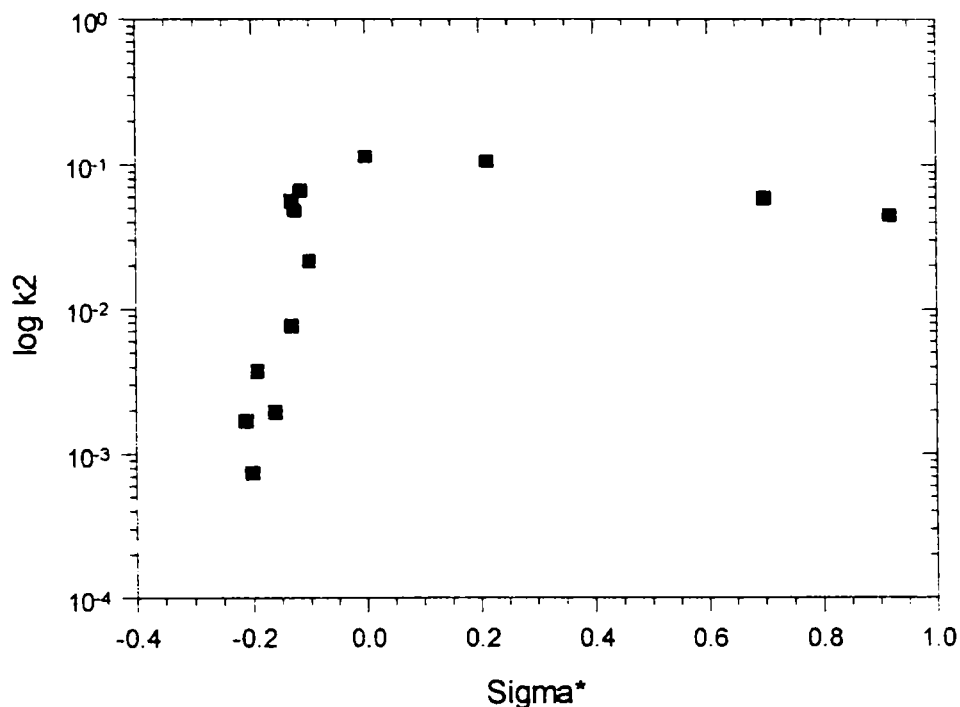
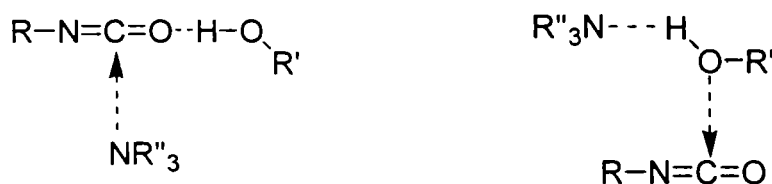


Figura 5.3. Influența efectului inductiv al substituentului din alcool asupra constantei de viteză.

Aceste rezultate pot fi înțelese numai dacă admitem existența a două mecanisme de reacție distincte. Rolul alcoolului este diferit în funcție de efectul electronic al radicalului alchilic. Alcoolul manifestă caracter electrofil în starea de tranziție pentru cazul valorii negative a lui  $\sigma^*$  care implică atacul nucleofil al aminei.

Alcoolii mai acizi, deci substituiți cu grupări atrăgătoare de electroni pot contracta asociate cu amine suficient de reactive pentru ca reacția să aibă un curs diferit și anume să debuteze prin atacul nucleofil al oxigenului :



Rezultatele experimentale sunt interpretate în sensul unui comportament relativ diferit al sistemului reacției de alcooliză a izocianatului de aril în prezența *N*-metilmorfolinei, comparativ cu reacția catalizată de piridină și, desigur, comparativ cu reacția necatalizată. Dacă în cazul catalizei cu piridină [ 28 ] substituenții atrăgători de electroni favorizează reacția, în cazul reacției necatalizate [ 12 ] sau a celei catalizate de *N*-metilmorfolină ei micșorează viteza de reacție. Apare astfel evident caracterul atât nucleofil cât și electrofil al alcoolului.

### 5.2.2.3. Influența catalizatorului amină terțiară.

S-a studiat influența mai multor amine terțiare asupra vitezei reacției dintre fenilizocianat și *n*-butanol, în tetraclorură de carbon. S-au utilizat în acest scop amine alifatic terțiare, etanolamine și heterocicli cu azot.

Constantele de viteză și coeficienții de corelare corespunzători astfel obținute sunt prezentate în Tabelul 5.3.

Tabelul 5.3. Influența naturii catalizatorului asupra reacției dintre butanol și fenilizocianat în mediu nepolar (CCl<sub>4</sub>) la 33°C.

Conc.cat. mol/kg	$k_2^0 \cdot 10^2$ kg/mol·s	$k_3^0 \cdot 10^2$ kg/mol·s	$r^0$	$k_2$ kg/mol·s	$k_3$ kg/mol·s	$k_0 \cdot 10^2$	$r$
Trietilamină							
0,01923	0,8425	0,2527	0,993				
0,05348	1,7207	0,5162	0,985	0,2626	0,07877	0,110	0,995
0,06521	1,8747	0,5624	0,997				
0,09980	2,8058	0,8417	0,998				
Tri- <i>n</i> -butilamină							
0,04865	0,4430	0,1329	0,992				
0,07165	0,6068	0,1823	0,999				
0,1034	0,8962	0,2689	0,999				
0,1467	1,1456	0,3437	0,999	0,06349	0,01905	0,6521	0,993
0,2099	1,3986	0,4196	0,999				
0,2183	1,5420	0,4626	0,999				

Tabelul 5.3 (continuare).

Conc.cat. mol/kg	$k_2^0 \cdot 10^2$ kg/mol·s	$k_3^0 \cdot 10^2$ kg/mol·s	$r^0$	$k_2$ kg/mol·s	$k_3$ kg/mol·s	$k_0 \cdot 10^2$	$r$
Tri- <i>n</i> -propilamină							
0,03757	0,4264	0,1269	0,997				
0,06318	0,9690	0,2907	0,981	0,1168	0,3504	0,08670	0,963
0,08192	1,3361	0,4008	0,988				
1,4-Dimetilpiperazină							
0,03647	0,5279	0,1584	0,995				
0,04001	0,9153	0,2746	0,998				
0,08940	1,5150	0,4545	0,999				
0,1008	2,2046	0,6614	0,998	0,2136	0,6648	-0,0059	0,983
0,1034	2,3348	0,7004	0,992				
0,1343	3,0239	0,9072	0,999				
1,2-Dimorfolinoetan							
0,04288	0,1907	0,05721	0,994				
0,1706	0,4563	0,1369	0,998				
0,2663	0,7713	0,2314	0,998	0,02662	0,007987	+0,0717	0,992
0,3280	0,9882	0,2965	0,999				
<i>N</i> -metilmorfolină							
0,1085	0,5870	0,1734	0,999				
0,2148	1,1965	0,3595	0,999				
0,2556	1,5599	0,4679	0,996	0,05517	0,01655	0,08660	0,991
0,3822	2,4513	0,7354	0,986				
0,5628	3,0380	0,9114	0,993				
<i>N</i> -metilpiperidină							
0,02180	0,5178	0,1553	0,999				
0,03389	0,6788	0,2036	0,999				
0,04262	0,8185	0,2455	0,999				
0,05319	1,0209	0,3063	0,999	0,2001	0,06002	0,01460	0,985
0,07344	1,4038	0,4211	0,999				
0,08744	1,6106	0,4832	0,999				
0,1182	2,5770	0,7731	0,997				

Tabelul 5.3 (continuare).

Conc.cat. mol/kg	$k_2^0 \cdot 10^2$ kg/mol·s	$k_3^0 \cdot 10^2$ kg/mol·s	$r^0$	$k_2$ kg/mol·s	$k_3$ kg/mol·s	$k_0 \cdot 10^2$	r
<b>N-etilmorfolină</b>							
0,09328	0,3839	0,1152	0,997				
0,2678	1,1042	0,3313	0,992	0,03830	0,01149	0,000708	0,991
0,4444	1,7778	0,5333	0,992				
<b>Trietanolamină</b>							
0,04518	0,2502	0,07507	0,981				
0,06820	0,4309	0,1293	0,998				
0,09330	0,6516	0,1955	0,997	0,08380	0,002514	-0,04048	0,979
0,09378	0,8032	0,2410	0,997				
0,1788	1,5350	0,4605	0,987				
<b>N-metildietanolamină</b>							
0,07971	0,4496	0,1349	0,996				
0,1076	0,6010	0,1803	0,999				
0,1809	1,3293	0,3989	0,999	0,06754	0,02026	0,001047	0,979
0,1837	1,2498	0,3749	0,998				
<b>1,2-bis-dimetilaminoetan</b>							
0,02756	1,3967	0,4190	0,997				
0,04817	2,2977	0,6893	0,993				
0,06400	2,5041	0,7512	0,971	0,3531	0,1059	0,00301	0,988
0,08628	3,0841	0,9252	0,996				
0,1063	4,1218	1,2365	0,999				
<b>1,4-Diazabicyclo[2,2,2]-octan</b>							
0,01447	0,8587	0,2576	0,998				
0,02453	1,9450	0,5835	0,993				
0,03723	3,1384	0,9415	0,981	0,9326	0,2789	-0,2037	0,993
0,04845	4,4085	1,3225	0,972				
0,05047	4,6584	1,3975	0,985				



Tabelul 5.3 (continuare).

Conc.cat. mol/kg	$k_2^0 \cdot 10^2$ kg/mol·s	$k_3^0 \cdot 10^2$ kg/mol·s	$r^0$	$k_2$ kg/mol·s	$k_3$ kg/mol·s	$k_0 \cdot 10^2$	$r$
<i>N,N</i> -Dimetiletanolamină							
0,08588	1,2024	0,3607	0,995				
0,04547	0,6812	0,2044	0,989	0,1299	0,03897	0,07858	0,998
0,02795	0,3977	0,1193	0,996				
0,03124	0,4365	0,1312	0,985				
<i>Tris</i> -triclormetil- <i>s</i> -triazină							
0,01458	0,1421	0,04263	0,995				
0,02747	0,1641	0,04923	0,995				
0,0456	0,1883	0,05322	0,992	0,01342	0,004026	0,11665	0,981
0,06149	0,2036	0,06108	0,996				
0,09295	0,2344	0,07032	0,991				
<i>Piridină</i>							
0,0000	0,10273	0,03082	0,998				
0,1147	0,5894	0,1768	0,999	0,07736	0,02321	-0,09636	0,991
0,2368	1,6190	0,4857	0,994				
0,4264	3,3210	0,9963	0,966				
$\alpha$ - <i>Picolină</i>							
0,0000	0,10273	0,03082	0,998				
0,10865	0,4117	0,1235	0,997				
0,2226	0,7824	0,2347	0,999	0,03725	0,01117	0,03909	0,994
0,3254	1,0934	0,3562	0,987				
0,4160	1,643	0,4929	0,991				
$\beta$ - <i>Picolină</i>							
0,0000	0,10273	0,03082	0,998				
0,08031	0,5392	0,1618	0,997				
0,2304	1,0480	0,3144	0,996	0,04966	0,01489	0,07813	0,985
0,2572	1,3010	0,3903	0,994				
0,3466	1,9410	0,5823	0,983				

Tabelul 5.3 (continuare).

Conc.cat. mol/kg	$k_2^0 \cdot 10^2$ kg/mol·s	$k_3^0 \cdot 10^2$ kg/mol·s	$r^0$	$k_2$ kg/mol·s	$k_3$ kg/mol·s	$k_0 \cdot 10^2$	$r$
<b><math>\gamma</math>-Picolină</b>							
0,0000	0,10273	0,03082	0,998				
0,07503	0,4193	0,1258	0,993				
0,1513	1,510	0,4530	0,990	0,07221	0,02166	0,1173	0,972
0,2089	1,741	0,5223	0,969				
0,3201	2,268	0,6804	0,987				
0,4172	2,956	0,8914	0,976				
<b>2,6-Lutidină</b>							
0,0000	0,10273	0,03082	0,998				
0,1275	0,6206	0,1862	0,999	0,03553	0,01066	0,09238	0,982
0,2453	0,7996	0,2399	0,999				
0,3897	1,556	0,4668	0,982				
<b>2,4,6-Colidină</b>							
0,0000	0,10273	0,03082	0,998				
0,1227	0,6810	0,2043	0,998				
0,1961	1,467	0,4401	0,979	0,06581	0,01974	0,04687	0,990
0,3409	2,278	0,6834	0,991				
0,4256	2,753	0,8528	0,992				

Constantele catalitice obținute,  $k_2$ , se pot corela cu constantele de aciditate,  $pK_a$ , ale aminelor respective și cu coeficienții  $v$  care exprimă încărcarea sterică a aminelor, pe baza valorilor prezentate în Tabelul 5.4.

Ecuția corelațională obținută este :

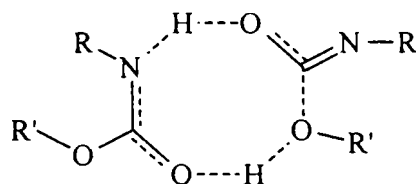
$$\log k = 0,1927 \cdot pK_a - 0,1076 \cdot v - 2,5744 \quad (r = 0,853) \quad (5.10)$$

Se constată că activitatea catalitică este cu atât mai mare cu cât bazicitatea aminelor este mai mare și încărcarea lor sterică este mai mică. Rezultă deci că aminele terțiare au rol de agenți nucleofili în formarea uretanului.

Tabelul 5.4. Corelarea constantelor catalitice  $k_2$  cu caracteristicile aminelor.

Amina	$k_2$ (kg/mol·s)	$\nu$	$pK_a$	$\log k_2$
Trietilamină	0,2626	1,68	10,67	-0,581
Tri- <i>n</i> -propilamină	0,1168	2,04	10,26	-0,933
Tri- <i>n</i> -butilamină	0,0635	2,04	9,91	-1,197
<i>N</i> -metilmorfolină	0,0552	0,84	7,38	-1,258
<i>N</i> -etilmorfolină	0,03830	0,88	7,67	-1,417
<i>N</i> -metilpiperidină	0,200	0,84	10,08	-0,699
<i>N,N</i> -dimetilpiperazină	0,2136	0,84	8,29	-0,670
Trietanolamină	0,0838	2,31	7,76	-1,077
<i>N</i> -metildietanolamină	0,0675	2,06	8,52	-1,171
<i>N,N</i> -dimetiletanolamină	0,1299	1,81	9,31	-0,886
Dimorfolinoetan	0,02662	0,88	6,65	-1,575

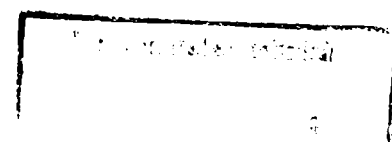
Acțiune catalitică asupra reacției dintre izocianat și alcool are și uretanul format în cursul reacției. Acest efect autocatalitic al uretanului rezultă din alura în formă de S a curbei extincției în funcție de timp, în ecuația vitezei de reacție intrînd și concentrația uretanului. Astfel, între uretan, izocianat și alcool se formează probabil un intermediar cu structura :



#### 5.2.2.4. Influența naturii solventului.

Reacția dintre fenilizocianat și *n*-butanol, fără intervenția catalizatorului aminic, a fost condusă în diferiți solvenți pentru a se urmări influența polarității acestora asupra vitezei de reacție. Pentru fiecare solvent în parte s-au efectuat reacții la diferite temperaturi în scopul calculării parametrilor de activare.

Valorile obținute pentru constantele de viteză și parametrii de activare, cu coeficienții de corelare corespunzători, sunt prezentate în Tabelul 5.5.



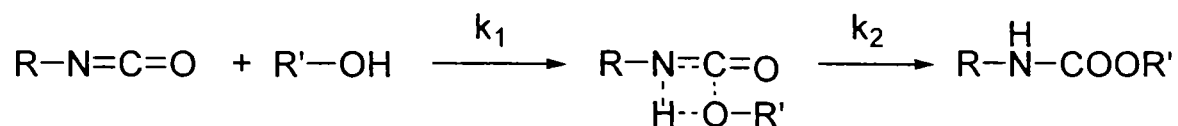
Tabelul 5.5. Influența naturii solventului asupra reacției dintre fenilizocianat și *n*-butanol.

Solvent	$E_T^x$ kcal/mol	$k_2^0 \cdot 10^4$ kg/mol·s	r	Temp. °C	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$	r'
CCl <sub>4</sub>	32,5	5,219	0,996	23,5	11,42	-34,80	0,997
		10,273	0,998	32,0			
		18,830	0,999	41,5			
		32,320	0,999	52,5			
Toluen	33,9	3,888	0,999	26,0	7,53	-48,90	0,999
		5,263	0,999	33,0			
		12,304	0,996	53,0			
Benzen	34,5	3,699	0,999	26,0	6,88	-52,57	0,999
		4,778	0,999	33,0			
		7,441	0,999	43,0			
		9,757	0,999	51,5			
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	41,1	1,435	0,998	12,0	6,63	-51,16	0,985
		2,636	0,998	23,0			
		3,435	0,999	33,0			

<sup>x</sup> $E_T$  [ 31,32 ] - Parametru empiric de polaritate a solventului.

Se constată că viteza de reacție scade cu creșterea polarității solventului (exprimată prin parametrul empiric de polaritate  $E_T$ ), pentru CCl<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub> și CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ceea ce demonstrează existența unei difuzii de sarcini în etapa lentă a reacției, respectiv o scădere a polarității stării de tranziție comparativ cu starea inițială. Benzenul nu respectă această lege de variație, ceea ce indică o activitate specifică de solvatare. Capacitatea benzenului de a da legături de hidrogen cu alcoolii mai puțin acizi pare să fie defavorabilă adăugării alcoolilor la izocianați. În mod contrar, viteza de reacție crește odată cu capacitatea de asociere demonstrată de alcoolii acizi. În cazul alcoolilor acizi asocierea mărește caracterul nucleofil al oxigenului care devine, prin urmare, mai reactiv. Entalpia de activare are valori relativ scăzute, ceea ce indică un proces bimolecular, cu o compensare importantă a energiilor de rupere a legăturilor în starea de tranziție a etapei lente.

Valorile negative mari ale entropiei de activare indică o ordonare avansată în starea de tranziție a etapei lente, ceea ce este în concordanță cu unul din mecanismele propuse în literatură (Schema 5.2) [ 33 ] :



Schema 5.2.

mecanism care presupune formarea unei stări de tranziție ciclice.

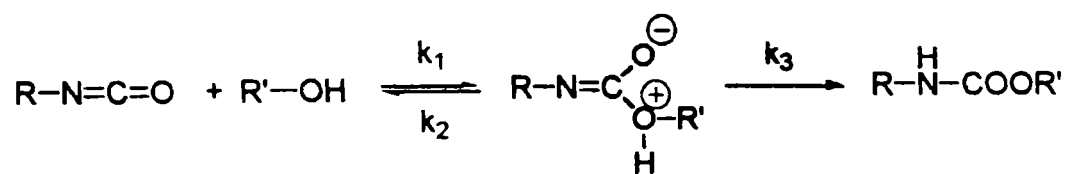
#### 5.2.2.5. Influența raportului reactanților.

S-a studiat influența raportului reactanților asupra reacției necatalizate dintre fenilizocianat și *n*-butanol în tetraclorură de carbon.

Valorile obținute pentru constantele de viteză sunt prezentate în Tabelul 5.6. Așa cum se observă din datele prezentate în Tabelul 5.6, în limita erorilor experimentale, variația concentrației reactanților nu influențează valorile constantei de viteză de ordinul doi, ordinul de reacție menținându-se constant.

#### 5.2.3. Mecanism de reacție și discuții.

Reacția izocianatilor de aril cu alcoolii pentru a forma uretani a fost investigată pe larg în literatură. Primele studii [ 2 ] au presupus atacul nucleofil al alcoolului la izocianat cu formarea unui intermediar instabil care este apoi transformat în uretan (Schema 5.3).



Schema 5.3.

Considerînd metoda intermediarului nestabil, s-a obținut următoarea expresie cinetică :

$$d[\text{RNCO}]/dt = k_1 k_2 \cdot [\text{RNCO}] \cdot [\text{R}'\text{OH}]^2 / (k_2 + k_3) \cdot [\text{R}'\text{OH}] \quad (5.11)$$

Tabelul 5.6. Influența concentrației reactanților și raportului acestora asupra constantei de viteză a reacției dintre fenilizocianat și *n*-butanol în CCl<sub>4</sub> la 32°C și 42°C.

Temperatura °C	[PhNCO] [mol·kg <sup>-1</sup> ]	[ <i>n</i> -BuOH] [mol·kg <sup>-1</sup> ]	k <sub>2</sub> ·10 <sup>3</sup> [kg·mol <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ]	k·10 <sup>3</sup> [kg·mol <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
32	0,40	0,40	0,84	
32	0,40	0,80	1,14	1,03 ± 0,16
32	0,38	1,18	1,11	
42	0,80	1,60	1,55	
42	0,40	0,80	1,69	
42	0,40	0,80	1,83	1,68 ± 0,14
42	0,40	0,80	1,52	
42	0,15	0,31	1,81	

Deși relația simplă de mai sus a fost verificată în multe cazuri, ea nu a fost confirmată în altele. Pentru interpretarea altor rezultate experimentale [ 34 ] s-a emis ipoteza mecanismului cu stare de tranziție ciclică din Schema 5.2. Un astfel de mecanism este în acord cu o expresie cinetică de ordinul doi :

$$d[\text{RNCO}]/dt = - k_1 \cdot [\text{RNCO}] \cdot [\text{R}'\text{OH}] \quad (5.12)$$

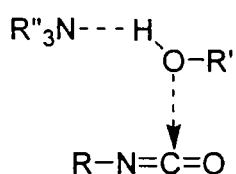
și este confirmat de rezultatele experimentale care au fost obținute în cazul alcoolizei necatalizate și prezentate în lucrarea de față.

Este interesant de notat că în literatură a fost propusă și o cinetică de ordinul trei atribuind alcoolului un rol catalitic [ 35 ]. Au fost efectuate cercetări asupra factorilor care influențează viteza de reacție. Astfel, s-a găsit că împiedicarea sterică în molecula de alcool micșorează drastic viteza de reacție [ 16,36 ], dar cu creșterea caracterului electrofil al izocianatului s-a observat o mărire importantă a vitezei de reacție [ 2,37,38 ].

Rezultatele experimentale prezentate în acest capitol ne determină să presupunem că în cazul alcoolilor puțin acizi, etapa lentă este reprezentată cu cea mai mare probabilitate de atacul nucleofil al aminei terțiare la molecula de izocianat asociată fie cu o moleculă de alcool, fie cu una de uretan :

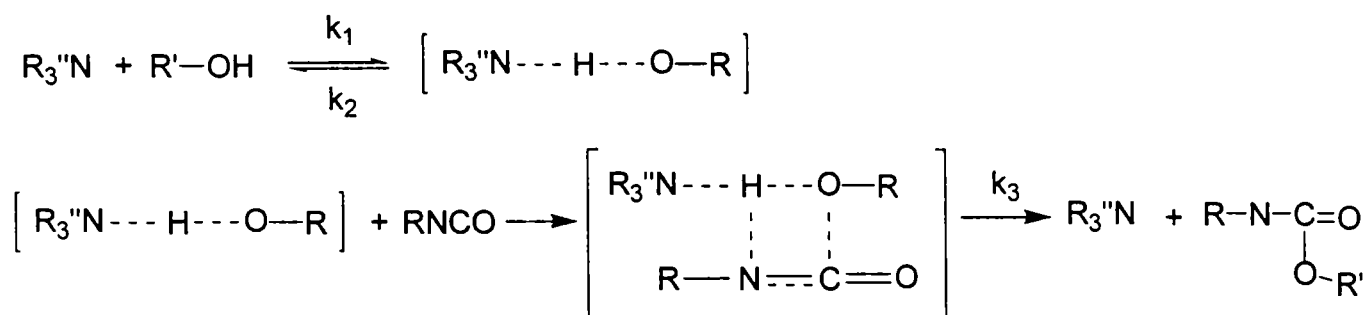


În cazul alcoolilor mai acizi, capabili de a da asociate cu aminele cu un înalt grad de transfer al protonului, atacul nucleofil în etapa lentă se face probabil prin oxigenul alcoolic :



Ca urmare, pentru reacția necatalizată se poate susține un mecanism concertat în care izocianatul și alcoolul formează un intermediar ciclic de patru centre cum a fost prezentat în Schema 5.2.

Având în vedere caracterul atât nucleofil cât și electrophil al alcoolului (subcapitolul 5.2.2.2), și rolul de agent nucleofil al catalizatorului aminic (capitolul 5.2.2.3.), pentru reacția catalizată se poate formula un mecanism în care inițial amina formează un intermediar cu alcoolul într-o reacție de echilibru. Intermediarul astfel format reacționează în continuare cu izocianatul dând uretanul și eliberând amina (Schema 5.4) :



Schema 5.4



Solventul joacă un rol important în reacția izocianatilor cu alcoolii. S-a găsit, totodată, că autoasocierea moleculelor de alcool influențează viteza de reacție [ 10,39 ]. Alături de starea de tranziție de patru centre s-a propus și o stare de tranziție hexacentrică cu contribuția a două molecule de alcool [ 35 ]. Apare foarte probabil că solvenții care favorizează asocierea cu alcoolii prin acceptori de protoni, contrar așteptărilor, micșorează considerabil viteza de reacție a unui mecanism simplu ca cel sugerat de Baker, fenomen ușor explicabil prin mecanismul multicentric concertat [ 17,34,40 ].

Efectul autocatalitic al uretanului format în timpul reacției, deși este controversat în literatură, este observat evident în determinările noastre. Acest efect rezultă din alura în formă de S a curbei de extincție în funcție de timp, în ecuația vitezei de reacție intrînd și concentrația uretanului. Reamintim că el a fost postulat de unii autori [ 41,42 ], dar autocataliza este considerată inexistentă în cazul *N*-aril-uretanilor [ 43 ], sau rezultatul modificării puterii de solvatare a mediului [ 32 ].

### 5.3. Partea experimentală.

#### 5.3.1. Aparatura folosită.

Pentru determinările cinetice s-a utilizat un spectrofotometru SPECORD 61 NIR (Carl Zeiss Jena) prevăzut cu un dispozitiv de uscure (LT-1) care recirculă aerul în spațiul prismelor și cu dispozitiv de termostatare Pye Unicam pe bază de rezistență electrică și reglarea temperaturii cu termocuplu. Caracteristicile de operare ale aparatului au fost următoarele :

- domeniul de măsură : în extincție, de la -0,1 la 1,4 ;
- fanta : 2,5 ;
- lungimea de undă : 1,488 -1,485  $\mu$  (respectiv 6720-6735  $\text{cm}^{-1}$ ), la absorbția maximă a uretanului format pentru fiecare reacție în parte ;
- timp de înregistrare : 4,4 - 22 min., în funcție de viteza de reacție.

#### 5.3.2. Reactivi utilizați și purificarea lor.

Substanțele folosite în cadrul prezentului studiu, proveniența, modul de purificare și păstrare sunt prezentate mai jos.

#### 5.3.2.1. Alcoolii :

metanol (Reactivul, distilat, p.f. 64-65°C) ; etanol (Reactivul, distilat, p.f. 78°C) ; *n*-propanol (Merck) ; *i*-propanol (Merck) ; *n*-butanol (Reactivul, distilat, p.f. 117°C) ; *i*-butanol (Carlo Erba) ; *sec*-butanol (Reanal, uscat pe K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, apoi pe CaO și distilat în vid, p.f. 26-28°C/20 mm Hg) ; *n*-pentanol (Carlo Erba) ; *n*-hexanol (BDH) ; ciclopentanol (Fluka, distilat, p.f. 139-140°C) ; ciclohexanol (Reactivul, distilat, p.f. 160-161°C, încălzit cu sodiu și redistilat, p.f. 160°C) ; 2,2,2-tricloroetanol (Merck, uscat pe Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> și distilat în vid, p.f. 50-52°C/10 mm Hg) ; 2,2,2-trifluoroetanol (Merck), alcool benzilic (Merck).

Alcoolii au fost păstrați pe site moleculare de 3 Å și decantați înainte de folosire, cu excepția *n*-butanolului (păstrat pe carbonat de potrașiu), ciclopentanolului și ciclohexanolului (păstrați în exicator).

#### 5.3.2.2. Izocianați :

fenilizocianat (Merck, înfiolat și folosit ca atare) ; *o*-tolilizocianat (Eastman Kodak, distilat, p.f. 64°C/5 mm Hg și înfiolat) ; *m*-tolilizocianat (Eastman Kodak, distilat, p.f. 75-76°C/12 mm Hg și înfiolat) ; *p*-tolilizocianat (Eastman Kodak, distilat, p.f. 66°C/5 mm Hg și înfiolat).

#### 5.3.2.3. Solvenți :

tetraclorură de carbon (Reactivul) ; toluen (Reactivul) ; benzen (Reactivul) ; clorură de metilen (Reactivul).

Solvenții au fost păstrați pe CaCl<sub>2</sub>.

#### 5.3.2.4. Catalizatori :

trietilamină (Merck) ; tri-*n*-propilamină (Merck) ; tri-*n*-butilamină (Merck) ; trietanolamină (UCB) ; *N*-metil-dietanolamină (Fluka) ; *N,N*-dimetiletanolamină (Merck) ; 1,3-dimorfolinoetan (BASF) ; *N*-metilmorfolină (Merck) ; *N*-etilmorfolină (Merck) ; *N*-metilpiperidină (Riedel de Haën) ; 1,4-dimetilpiperazină (Merck) ; 1,4-diaza-biciclo[2,2,2]octan (Merck) ; piridină (UCB) ;  $\alpha$ -picolină (Fluka) ;  $\beta$ -picolină (Fluka) ;  $\gamma$ -picolină (Fluka, distilat, p.f. 145-147°C) ; 2,6-lutidină (Fluka) ; 2,4,6-colidină (Fluka).

Aminele lichide au fost uscate pe KOH ; cele solide, adică 1,3-dimorfolinoetanul și 1,4-diaza-biciclo[2,2,2]octanul au fost utilizate ca atare.

### 5.3.3. Procedura pentru studiul cinetic.

S-a urmărit creșterea intensității benzii corespunzătoare primei armonici superioare a vibrației de valență N-H de la 6720-6735  $\text{cm}^{-1}$ . Datorită concentrației mari a reactanților pot apare asocieri care să afecteze extincția. De aceea s-a realizat pentru fiecare caz câte o curbă de calibrare a extincțiilor. Deoarece intensitatea benzii este proporțională cu concentrația uretanului, din valorile extincției, înregistrate continuu, în funcție de timp, se poate calcula constanta de viteză.

Reacția s-a efectuat în modul următor:

S-au preparat prin cântărire la balanța analitică două soluții :

- Soluția A - izocianat și solvent

- Soluția B - alcool, solvent și catalizator, concentrațiile izocianatului, respectiv alcoolului după amestecarea celor două soluții fiind de aproximativ un mol/kg.

Soluția alcoolului s-a termostatat timp de 5-10 minute la temperatura determinării într-o cuvă de cuarț de 20 cm, rezistentă la mediul de reacție, fixată în spațiul pentru probă al spectrofotometrului, prevăzut cu dispozitiv de termostatare. În spațiul cuvei de referință s-a fixat o cuvă identică, în care s-a introdus doar solventul. S-a introdus în cuvă soluția de izocianat cu o seringă Hamilton de 1 ml și s-a agitat timp de 5-10 secunde. S-a înregistrat creșterea extincției până la o valoare constantă  $E_{\infty}$ , atinsă la un interval de timp egal cu aproximativ de 10 ori timpul de înjumătățire sau corespunzător unei conversii de 90-95 % în conformitate cu curba de calibrare determinată anterior.

### 5.4. Concluzii.

S-au examinat mai mulți factori care influențează reacția izocianatilor de aril cu alcooli monohidroxicili în prezența și în absența unor amine terțiare, în concentrații relativ mărite, apropiate de cele ale producției polimerilor uretanici la scară industrială utilizând ca metodă de lucru spectrofotometria în infraroșu apropiat. Pentru calculul constantelor de viteză și parametrilor de activare, datorită formei de S a curbelor cinetice, s-a admis un ordin de reacție intermediar între II și III, ca urmare a unui efect autocatalitic al uretanului format. Influența substituentului grupării izocianat s-a studiat cu privire la viteza de reacție dintre tolilizocianați și *n*-butanol, în tetraclorură de carbon, la 33°C, cu

catalizator *N*-metilmorfolină cînd s-a constatat pe baza corelării Hammett că substituenții cu valori  $\sigma$  negative (donori de electroni) duc la scăderea vitezei de reacție, ceea ce demonstrează că reacția are loc prin atac nucleofil la atomul de carbon din gruparea izocianat. Rezultatele obținute confirmă caracterul electrofil al izocianatilor de aril și faptul că substituenții atrăgători de electroni au o influență mărită asupra vitezei de reacție comparativ cu cei donori de electroni. Influența naturii alcoolului asupra vitezei reacției alcoolilor cu fenilizocianat în tetraclorură de carbon, catalizată de *N*-metilmorfolină s-a studiat cu o serie de 13 alcooli alifatici normali și ramificați, cicloalifatici și halogenoalcooli. S-a stabilit că atît substituenții cu valori  $\sigma^*$  negative (donori de electroni), cît și substituenții cu valori  $\sigma^*$  pozitive (atrăgători de electroni) defavorizează reacția în comparație cu metanolul care are  $\sigma^* = 0,0$ . Efectul este cu atît mai important cu cît valoarea absolută a parametrului este mai mare. Influența este mai puternică în cazul substituenților donori de electroni. Din corelarea valorilor calculate pentru constantele vitezei de reacție în cazul alcoolilor cu valori  $\sigma^*$  negative conform unei ecuații de tip Taft extinse se constată că influențele sterice, exprimate prin parametrul  $E_s$ , sunt mai puțin importante decît influențele electronice ale substituenților exprimate prin parametrul  $\sigma^*$ , rezultate care conduc la ideea existenței a două mecanisme de reacție distincte. Rezultatele experimentale sunt interpretate în sensul unui comportament relativ diferit al sistemului reacției de alcooliză a arilizocianatului în prezența anumitor catalizatori, și, desigur, comparativ cu reacția necatalizată. Se pune astfel în evidență caracterul atît nucleofil cît și electrofil al alcoolului. S-a studiat influența mai multor amine terțiare asupra vitezei reacției dintre fenilizocianat și *n*-butanol, în tetraclorură de carbon. S-au utilizat în acest scop 16 compuși (amine alifactice terțiare, etanolamine și heterocicli cu azot). Constantele catalitice obținute,  $k_2$ , se pot corela cu constantele de aciditate  $pK_a$  ale aminelor respective și cu coeficienții  $v$  care exprimă încărcarea sterică a aminelor.

Se constată că activitatea catalitică este cu atât mai mare cu cât bazicitatea aminelor este mai mare și încărcarea lor sterică este mai mică. Rezultă deci că aminele terțiare au rol de agenți nucleofili în formarea uretanului.

Influența naturii solventului s-a studiat cu reacția dintre fenilizocianat și *n*-butanol, fără intervenția catalizatorului aminic, condusă în diferiți solvenți pentru a se urmări influența polarității acestora asupra vitezei de reacție. Pentru fiecare solvent în parte s-au efectuat reacții la diferite temperaturi în scopul calculării parametrilor de activare. Se constată că viteza de reacție scade cu creșterea polarității solventului pentru CCl<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub> și CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> demonstrând existența unei difuzii de sarcini în etapa lentă a reacției, respectiv o scădere a polarității stării de tranziție comparativ cu starea inițială. Benzenul nu respectă această lege de variație, ceea ce indică o activitate specifică de solvatare.

Entalpia de activare are valori relativ scăzute, ceea ce indică un proces bimolecular, cu o compensare importantă a energiilor de rupere a legăturilor în starea de tranziție a etapei lente. Valorile negative mari ale entropiei de activare indică o ordonare avansată în starea de tranziție a etapei lente.

În ceea ce privește mecanismul de reacție rezultatele experimentale duc la concluzia că în cazul alcoolilor puțin acizi, etapa lentă este reprezentată cu cea mai mare probabilitate de atacul nucleofil al aminei terțiare la molecula de izocianat asociată fie cu o moleculă de alcool, fie cu una de uretan, iar în cazul alcoolilor mai acizi, capabili de a da asociate cu aminele cu un înalt grad de transfer al protonului, atacul nucleofil în etapa lentă se face probabil prin oxigenul alcoolic. Astfel pentru reacția necatalizată se poate susține un mecanism concertat în care izocianatul și alcoolul formează un intermediar ciclic de patru centre. Având în vedere caracterul atât nucleofil cât și electrolit al alcoolului și rolul de agent nucleofil al catalizatorului aminic, pentru reacția catalizată se poate formula un mecanism în care inițial amina formează un intermediar cu alcoolul într-o reacție de echilibru. Intermediarul astfel format reacționează în continuare cu izocianatul dând uretanul și eliberând amina.

## 5.5. Bibliografie.

1. Ulrich, H., *The Chemistry and Technology of Isocyanates*, John Wiley & Sons, New York, **1996**.
2. Baker, J. W., Holdsworth, J. B., *J. Chem. Soc.* **1947**, 713.
3. Baker, J. W., Gaunt J., *J. Chem. Soc.* **1949**, 19, 27.

4. Baker, J. W.; Davies, M. M., Gaunt, J., *J. Chem. Soc.* **1949**, 24.
5. Ephraim, S.; Woodward, A. E., Mesrobian, R. B., *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1326.
6. Lillford, P. J., Satchell, D. P. N., *J. Chem. Soc. B* **1968**, 889.
7. Lammiman, S. A., Satchell, R. S., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1972**, 2300.
8. Donohee, G.; Satchell, D. P. N.; Satchell, R. S., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1990**, 1671.
9. Hazzard, G.; Lammiman, S. A.; Poon, N. L.; Satchell, D. P. N., Satchell, R. S., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1985**, 1029.
10. Tiger, R. P.; Behli, L. S.; Brudnarenko, S. P., Entelis, S. E., *Zh. Org. Khim.* **1975**, *9*, 1563.
11. Sivakamasundan, S., Gamesan, R., *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 720.
12. Bacaloglu, R.; Cotarcă, L.; Marcu, N., Tölgyi, S., *J. Prakt. Chem.* **1988**, *330(3)*, 428.
13. Chernova, E. A.; Tiger, R. P., Tarakawv, O. G., *Zh. Struct. Khim.* **1986**, 19.
14. Tang, M. S., Fu, X. Y., *Int. J. Quantum Chem.* **1992**, *42*, 403.
15. Raspoet, G.; Nguyen, M. T.; McGarraghy, M., Hegarty, A. F., *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6867.
16. Saunders, J. H., Frisch, K. C., *Polyurethanes – Chemistry and Technology*, Part 1 and 2, Interscience, New York, **1962**.
17. Flynn, K. G., Nenortas, D. R., *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 3527.
18. Farkas, A., Strahm, P. F., *Ind. Eng. Chem. Fundamentals* **1965**, *4*, 32.
19. Sacher, E., *J. Macromol. Sci.- Phys. B* **1979**, *16*, 525.
20. Pestemer, M., Lauerer, D., *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 612.
21. Iwakura, Y., Okada, N., *Can. J. Chem.* **1960**, *38*, 2418.
22. Burkus, J., *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 779.
23. Burkus, J., *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 474.
24. Frisch, K. C.; Reagan, S. L., Floutz, W. V., *J. Polymer Sci. A-1* **1967**, *5*, 85.
25. Circov, Y. N.; Nesterov, O. V., Entelis, S. E., *Kinet. i Katal.* **1973**, *14*, 916.
26. Bădilescu, I. I., Bădilescu, S., *Legătura de hidrogen*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, **1981**.
27. Reagan, S. L., Frisch, K. C., *J. Polym. Sci. A-1* **1970**, *8*, 2883.
28. Bacaloglu, R.; Cotarcă, L.; Marcu, N., Tölgyi, S., *J. Prakt. Chem.* **1988**, *330(4)*, 530.
29. Bacaloglu, R.; Cotarcă, L.; Marcu, N., Tölgyi, S., *J. Prakt. Chem.* **1988**, *330(4)*, 541.
30. Csunderlik, C.; Novac, A., Cotarcă, L., *Rev. Chim. (București)* **2002**, *53* (sub tipar).
31. Chapman, N. B., Shorter, J., *Correlation Analysis in Chemistry*, Plenum Press, New York, **1978**.
32. Leffler, J. E., Grunwald, E., *Rates and Equilibria of Organic Reactions*, John Wiley & Sons, New York, **1963**.
33. Petrus, A., *St. Cercet. Chim. (București)* **1970**, *18*, 435.
34. Entelis, S. G.; Nesterov, O. V., Tiger, R. P., *Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1968**, *178*, 661.
35. Sato, M., *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 819.
36. Willeboordse, F., *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 601.
37. Bailey, M. E.; Kirrs, V., Spaunburgh, R. G., *Ind. Eng. Chem.* **1956**, *48*, 794.

38. Kaplan, M., *J. Chem. Eng. Data* **1961**, 6, 272.
39. Kolodyashnyi, O. J., *Kinet. i Katal.* **1972**, 13, 1395.
40. Zolotarevskaya, N. N.; Zhuravlev, E. Z., Kostantinov, I. I., *Zh. Fiz. Khim.* **1969**, 43, 1576.
41. Kornev, K. A.; Sarzhevskaya, V. P., Lysobyk, S. E., *Ukr. Khim. Zh.* **1970**, 36, 597.
42. Bakala, L.; Lukas, S.D.; Ishchenko, S. S., Lipatova, T. E., *Vysokomol. Soed.* **1970**, A12, 901.
43. Greenshields, J. N.; Peters, R. H., Stepto, R. F. T., *J. Chem. Soc.* **1964**, 979, 5101.



## CAPITOLUL 6.

### ANALIZA ȘI CARACTERIZAREA UNOR INTERMEDIARI PENTRU POLIMERII URETANICI PRIN SPECTROFOTOMETRIE ÎN INFRAROȘU APROPIAT.

#### 6.1. Introducere.

Infraroșul apropiat unește domeniile ultraviolet, vizibil și infraroșu ca o zonă interesantă pentru activitatea analitică. În mod normal pentru definirea lui trebuie considerat intervalul cuprins între 13000 și 4000  $\text{cm}^{-1}$  (0,77 - 2,5  $\mu$ ). Aceasta se poate înțelege și din recentul atlas FT-NIR al lui Buback și Vögele [ 1 ] în care spectrele sunt prezentate pe domeniile 3800-7200 (2,63 - 1,39  $\mu$ ) și 6300-10500  $\text{cm}^{-1}$  (1,58 - 0,95  $\mu$ ). Literatura științifică mai veche [ 2,3 ] considera pentru infraroșul apropiat și zona cuprinsă între 4000 și 3000  $\text{cm}^{-1}$  (2,5 - 3,33  $\mu$ ), ceea ce permitea discuții consistente în jurul fundamentalelor pentru OH sau NH, ca să ne limităm numai la atît, care sunt oricum tratate în nenumărate lucrări de spectrofotometrie privind ceea ce se numește infraroșul mijlociu sau pur și simplu infraroșu (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ), respectiv 2,5 - 25  $\mu$ .

Valoarea principală a domeniului infraroșu apropiat este în privința analizei cantitative a anumitor funcțiuni organice.

Spectrele în infraroșu apropiat pot fi explicate atribuind benzile determinate unor armonice ale benzilor fundamentale din infraroșul mijlociu sau unor frecvențe de combinare ale vibrațiilor de valență ale legăturilor cu hidrogen cu alte moduri de vibrație ale moleculei [ 4,5 ]. Astfel, regiunea este foarte interesantă pentru detectarea și apoi determinarea unor grupe funcționale cu atomi de hidrogen.

Domeniul infraroșu apropiat prezintă într-o serie de cazuri avantajul numărului mai redus de benzi și, respectiv, al unor benzi armonice sau de combinare mai bine individualizate decît fundamentalele lor din infraroșul mijlociu.

Pentru compușii hidroxilici există, într-un număr limitat de cazuri, absorbții la cca. 1,9 - 2 $\mu$  (5260 - 5000  $\text{cm}^{-1}$ ), care sunt atribuite unor benzi de combinare.

Prima armonică a vibrației de valență O-H este situată la circa 1,4  $\mu$  (7100  $\text{cm}^{-1}$ ) iar a doua armonică sub 1 $\mu$  (10000  $\text{cm}^{-1}$ ).

Prima armonică pentru vibrațiile de valență N-H este situată în jurul valorii de  $1,5 \mu$  (circa  $6700 \text{ cm}^{-1}$ ). A doua armonică situată la circa  $1 \mu$  ( $10000 \text{ cm}^{-1}$ ) este de asemenea utilizabilă în anumite cazuri (desigur, sub rezerva de a dispune de un aparat de mare sensibilitate și rezoluție).

În regiunea  $2 \mu$  (circa  $5000 \text{ cm}^{-1}$ ) se manifestă benzi de combinare între modurile vibrație de valență și bending pentru legături N-H.

Simplitatea execuției tehnice (mai puțin din punct de vedere instrumental), împreună cu rapiditatea și precizia rezultatelor fac din spectroscopia NIR o metodă analitică de dorit. Desigur, ca orice metodă analitică, și aceasta are avantajele și dezavantajele ei. În general se consideră că este puțin mai specifică decât spectroscopia în ultraviolet, dar de asemenea este de o sensibilitate mai redusă. Este mai puțin specifică decât domeniul infraroșu convențional, dar este mai reproductibilă pentru compuși cu structură similară.

Având în vedere faptul că printre intermediarii pentru poliuretani se regăsesc cu prioritate compuși hidroxilici (alcooli, polialcooli) și aminici, s-au executat cercetări pentru studierea acestor compuși prin metoda spectroscopiei NIR care sunt prezentate în continuare.

## **6.2. Metodele de studiu și discuția rezultatelor.**

### **6.2.1. Determinarea indicelui de hidroxil al polieterpoliolilor.**

Elaborarea unei metode rapide și precise pentru determinarea indicelui de hidroxil al polieterpoliolilor prezintă interes pentru controlul în timp real al procesului de fabricație al acestor intermediari importanți pentru poliuretani, pentru calculul rețetelor de fabricație pentru spumele poliuretane, precum și pentru îmbunătățirea condițiilor de lucru în laboratoarele de analiză.

Metodele-standard actuale constituie proceduri în general de durată, cu consumuri mari de reactivi, în special de piridină, utilizată ca mediu de reacție. Ele presupun esterificarea grupelor OH prin acetilare sau ftalare, hidroliza excesului de reactiv și titrarea cu o bază a acidului rezultat [ 6 ].

În literatura de specialitate se descriu o serie de cercetări având drept scop îmbunătățirea metodelor chimice [ 7 ], fără a se reuși totuși eliminarea tuturor dezavantajelor menționate.

Astfel, catalizarea acilării cu imidazol sau N-metilimidazol reduce durata unei analize de la circa 2 ore la circa 15 minute, dar și această reacție se efectuează tot în piridină.

S-au utilizat și alți agenți de derivatizare a grupelor OH, cum ar fi : dianhidrida piromelitică, fenilizocianatul și clorura acidului 3,5-dinitrobenzoic.

Esterificarea cu dianhidridă piromelitică, catalizată de imidazol, durează 5 minute. Reacția se desfășoară în piridină sau dimetilformamidă, dar acest din urmă solvent este considerat teratogen [ 8 ]. În plus, dianhidrida piromelitică este cel mai scump dintre toți reactivii de tip anhidridă menționați.

Utilizarea spectroscopiei în infraroșu pentru determinarea indicelui de hidroxil a fost apreciată drept cea mai utilă aplicație a acestei metode la studiul polieterpoliolilor [ 9 ].

S-a utilizat în acest scop vibrația de valență OH de la  $3521\text{ cm}^{-1}$ , fiind însă necesar să se introducă unele corecții datorită conținutului de apă al polieterpoliolilor. Se apreciază că interferența cu apa determină variații de 4 ori mai mari ale rezultatelor decât în cazul metodelor chimice [ 10 ]. Pentru toate metodele analitice însă este de reală utilitate faptul că performanțele specificațiilor de producție ale polieterpoliolilor se îmbunătățesc continuu, inclusiv în ceea ce privește limita conținutului de apă.

Din cauzele menționate mai sus s-a recurs și la posibilitățile pe care le oferă spectrofotometria în infraroșu apropiat. Astfel, s-a determinat indicele de hidroxil al alcoolilor primari alifatici în tetraclorură de carbon sau în tetracloretilenă, utilizând prima armonică a vibrației de valență a hidroxilului primar [ 9 ]. S-a observat că banda armonică a OH de la  $7143\text{ cm}^{-1}$  și benzile de combinare de la circa  $5000\text{ cm}^{-1}$  au fost prezente în spectrele soluțiilor, dar au fost slabe sau absente în spectrele substanțelor pure. Spre deosebire de benzile din regiunea fundamentală, absorbția OH asociat este mult mai slabă decât absorbția OH liber. Este evident că efectele legăturilor de hidrogen pot contribui substanțial la erori dacă nu se iau precauții adecvate [ 11 ].

Deși utilitatea acestei metode pentru determinarea conținutului de hidroxil al polieterpoliolilor nu a fost efectiv demonstrată pînă la executarea lucrărilor noastre, se poate aprecia că ea ar putea asigura o mai mare acuratețe și reproductibilitate decât actualele metode în infraroșul mijlociu. Pentru

polieterpolioli se poate ține cont de aceleași considerente cu caracter general, întrucât unele influențe minore datorate legăturilor de hidrogen, depinzând de solvent, concentrație, configurație moleculară etc., pot fi parțial responsabile de modificări în absorbția molară, ceea ce duce la necesitatea de etalonare pentru fiecare tip de polieterpoliol în parte.

În cadrul cercetărilor privind elaborarea unei metode de analiză prin reflectanță în infraroșu apropiat, s-au atribuit vibrațiilor OH următoarele benzi : 4587, 4695, 4762 și 4801  $\text{cm}^{-1}$  [ 10 ].

Scopul lucrărilor noastre [ 12 ] îl constituie investigarea posibilității de elaborare a unei metode analitice pentru determinarea indicelui de hidroxil al polieterpoliolilor cu ajutorul spectroscopiei în infraroșu apropiat în soluție, utilizând banda de absorbție de la 4801  $\text{cm}^{-1}$ , caracteristică unui mod de vibrație OH.

În Figura 6.1 se prezintă un spectru orientativ pentru polieterpoliolul Petol 56-3B (substanță pură) realizat în transmisie, în cuvă de 0,5 cm, precum și un spectru de apă în tetracloretilenă, realizat în aceleași condiții. Se observă că dintre benzile menționate mai sus pentru polieterpoliol este pusă în evidență numai banda de la 4801  $\text{cm}^{-1}$ , probabil datorită rezoluției aparatului. Această bandă a fost utilizată în continuare pentru determinările cantitative.

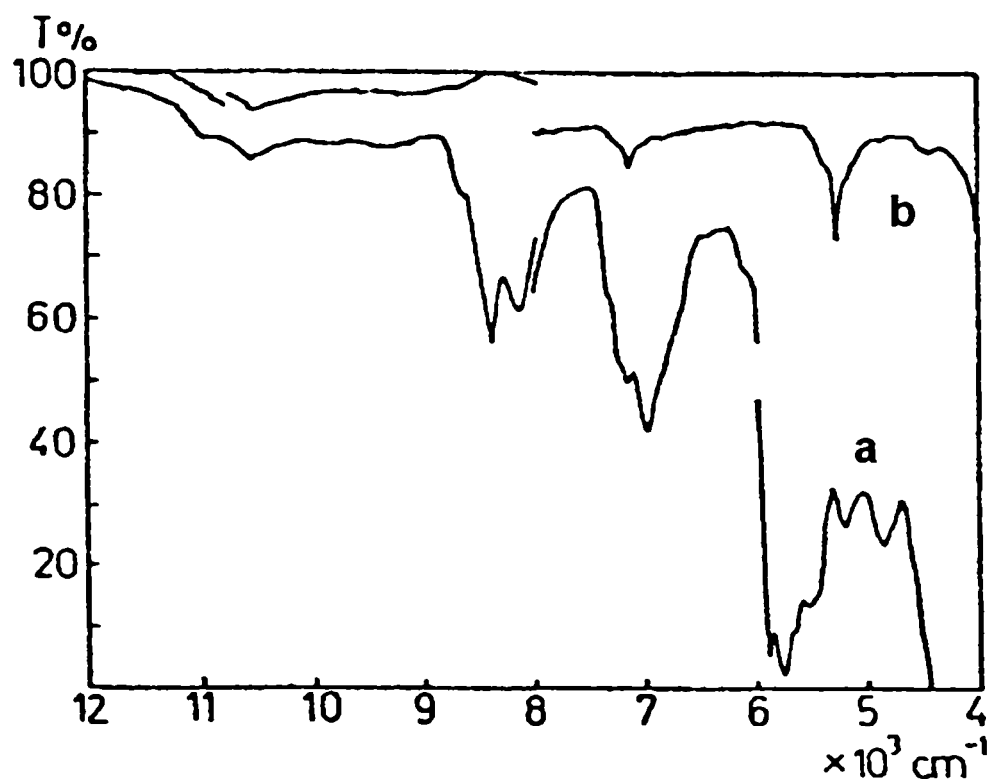


Figura 6.1. Spectrul în infraroșu apropiat al unui polieterpoliol și al apei :  
a - Petol 56-3B; b - apă în tetracloretilenă.

Din Figura 6.1 rezultă, de asemenea, separarea clară a benzilor de combinare pentru apă și respectiv hidroxilul polieterului (în zona  $4800\text{ cm}^{-1}$ ), precum și a primei armonice (în zona  $7000\text{ cm}^{-1}$ ), ceea ce permite concluzia că în infraroșul apropiat nu se pune problema interferenței cu apa. De altfel, specificațiile de calitate pentru polieterpolioli la care s-a făcut referire mai înainte (maximum 0,1% apă, dar care în practică se realizează la valori mult mai mici, în general sub 0,05%) exclud posibilitatea ca apa să influențeze semnificativ determinarea. Studiul dependenței extincției la  $4801\text{ cm}^{-1}$  de concentrația grupelor hidroxil s-a efectuat utilizând un compus chimic definit, 1,6-hexandiolul. Indicele de hidroxil teoretic al acestui diol este de  $949,57\text{ mg KOH/g}$ . Pentru atribuirea de valori numerice în condițiile concrete de lucru, s-a admis un indice de hidroxil teoretic de  $935\text{ mg KOH/g}$  situat prin calcul în centrul intervalului de puritate garantat pentru 1,6-hexandiolul utilizat (reactiv Merck).

Pentru varierea indicelui de hidroxil a fost necesară găsirea unui solvent care să posede în același timp o bună capacitate de dizolvare pentru 1,6-hexandiol și o "fereastră" de transparență în spectrul de infraroșu apropiat în zona benzii de absorbție de la  $4801\text{ cm}^{-1}$ .

Dintre solvenții încercați, aceste două condiții au fost îndeplinite cumulativ de acetonitril și tetrahidrofuran, ultimul fiind preferat întrucât prezintă o fereastră mai largă și valoarea  $E_0$  (extincția de referință din determinarea solvent/solvent) se poate citi mai sigur.

Spectrele soluțiilor de 1,6-hexandiol în tetrahidrofuran au fost înregistrate la o temperatură de  $40^\circ\text{C}$ , pentru a se reduce eventualele influențe datorate unor asocieri prin legături de hidrogen.

În Figura 6.2 se prezintă un exemplu de spectru utilizat în studiul dependenței extincției la  $4801\text{ cm}^{-1}$  de indicele de hidroxil al soluției de 1,6-hexandiol în tetrahidrofuran. Rezultatele acestui studiu sunt prezentate în Figura 6.3. Din datele obținute rezultă o dependență liniară a extincției la  $4801\text{ cm}^{-1}$  de concentrația grupelor OH, exprimată sub formă de indici de hidroxil, ceea ce demonstrează utilitatea acestei benzi ca bandă analitică.

Pe baza acestui rezultat s-a trecut la studierea polieterpoliolilor. S-au utilizat trei tipuri de polieterpolioli românești pentru spume poliuretanic flexibile, și anume Petol 56-3B, Petol 36-3B și Petol 46-23B. Polieterpoliolii sunt complet miscibili cu

tetracloroetilena, un solvent ideal pentru spectroscopia în infraroșu apropiat, întrucât nu absoarbe pe întregul domeniu cuprins între 13000 și 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Acest solvent permite, de asemenea, determinări la temperaturi suficient de ridicate pentru a se reduce efectul eventual al asocierii prin legături de hidrogen.

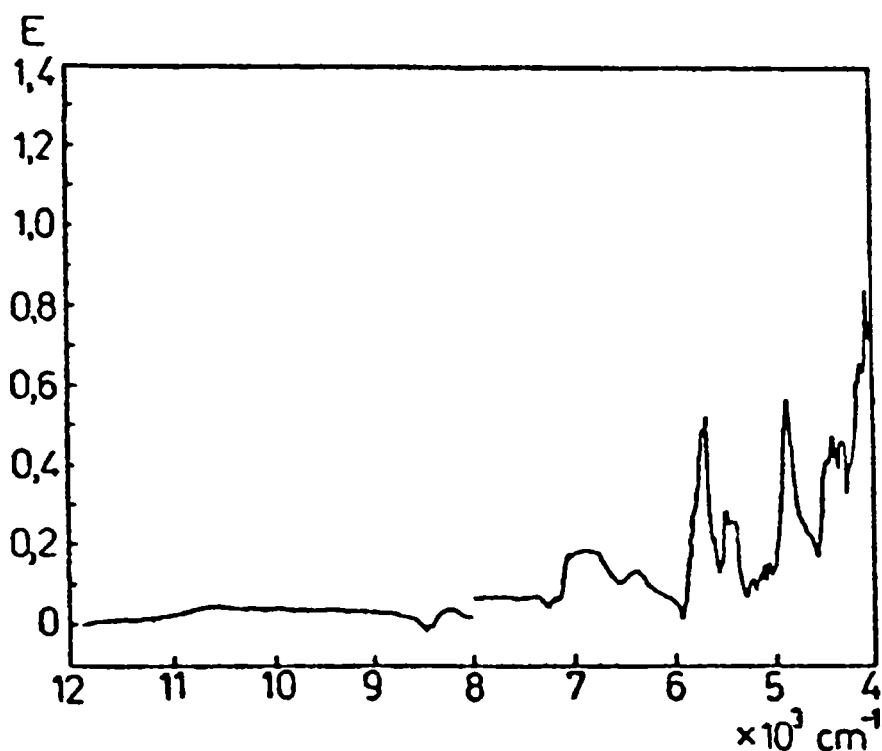


Figura 6.2. Spectrul în infraroșu apropiat al soluției de 3% 1,6-hexandiol în tetrahidrofuran.

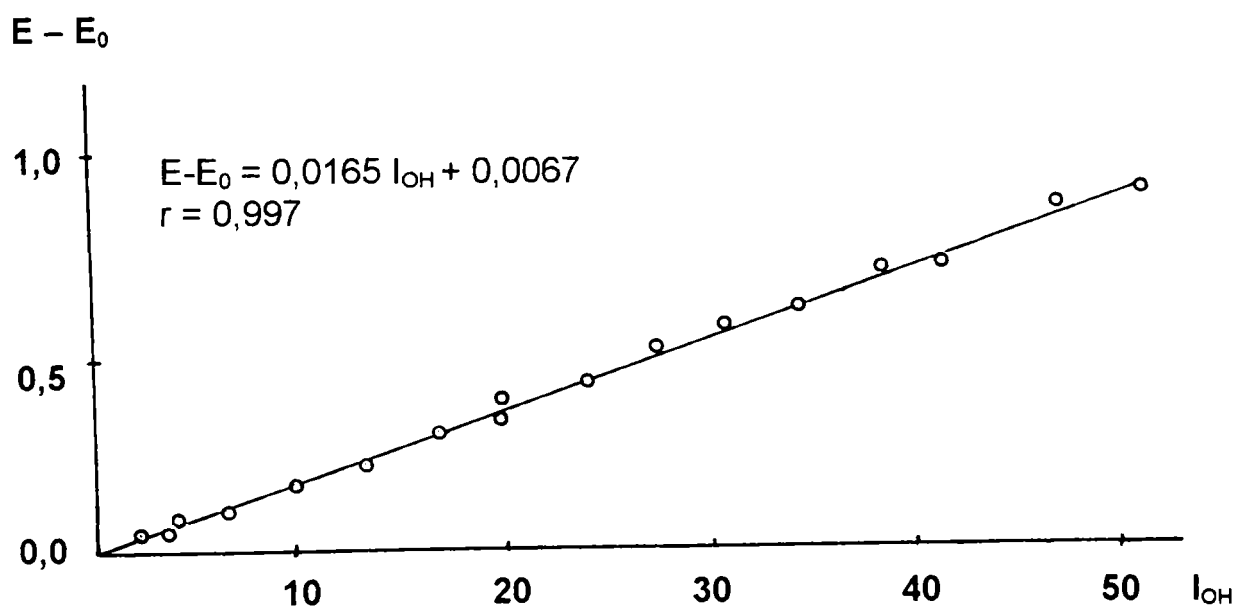


Figura 6.3. Dependența extincției la  $4801 \text{ cm}^{-1}$  de indicele de hidroxil (mg KOH/g) pentru soluții de 1,6-hexandiol în tetrahidrofuran.

În Figura 6.4 sunt prezentate domeniile de interes din spectre realizate cu soluții ale celor trei tipuri de polieterpolioli în tetracloroetilenă. Indicii de hidroxil de referință ai celor trei mostre de polieterpolioli studiate, pe baza cărora s-au făcut calculele pentru indicii de hidroxil ai soluțiilor, au fost determinați prin metoda cu anhidridă ftalică în piridină și au avut următoarele valori (medie a 5 determinări pentru fiecare) :

Petol 56-3B : 54,2 mg KOH/g ;

Petol 36-3B : 36,5 mg KOH/g ;

Petol 46-23B : 47,1 mg KOH/g.

Varierea indicelui de hidroxil s-a realizat, pentru fiecare tip de polioli în parte, prin prepararea de soluții de diferite concentrații în tetracloroetilenă.

Rezultatele obținute prin studierea spectrelor soluțiilor realizate sînt prezentate în tabelele 6.1 - 6.3.

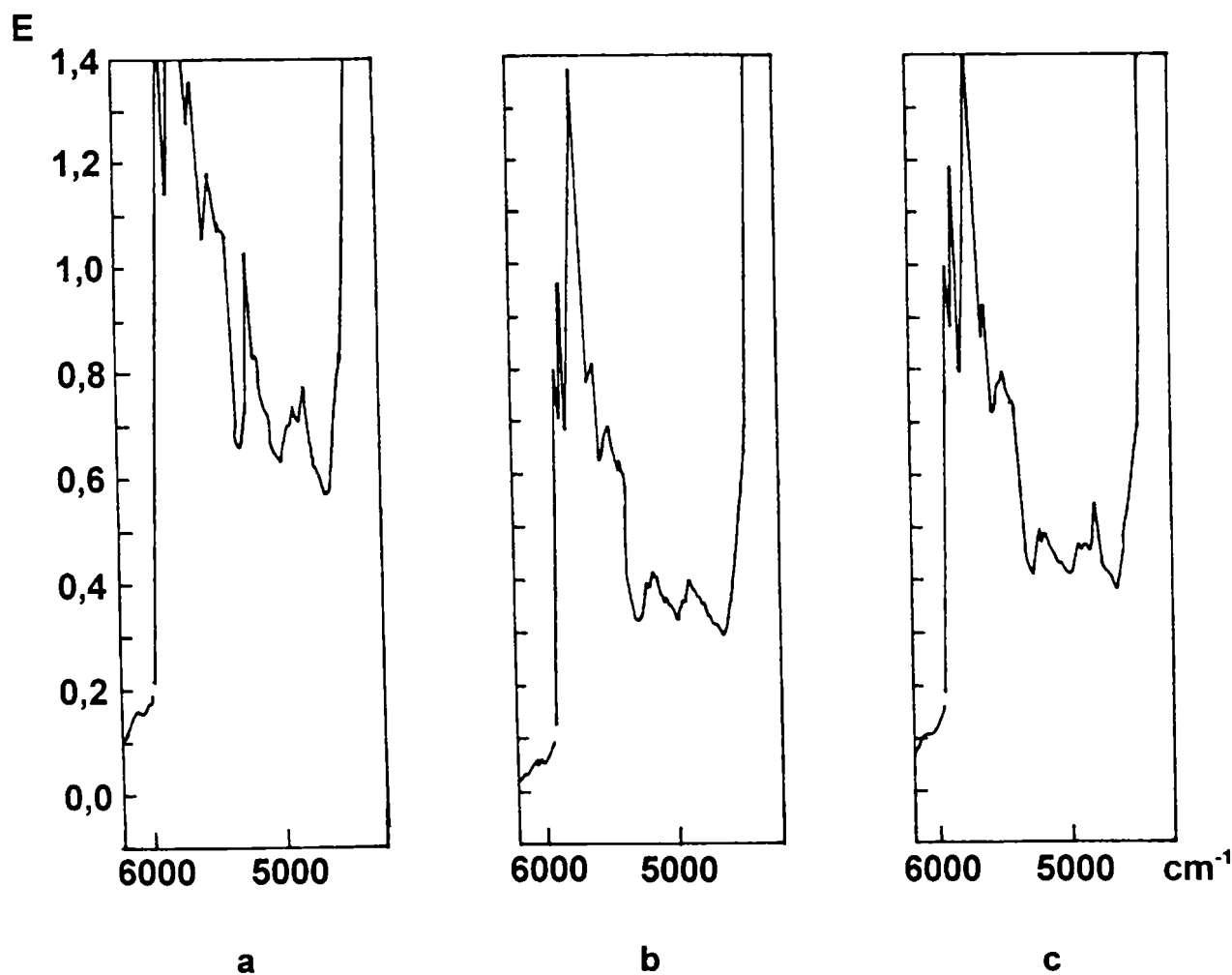


Figura 6.4. Domeniile de interes din spectrele în infraroșu apropiat ale soluțiilor polieterpolioliilor studiați în tetracloroetilenă :  
a - Petol 56-3B; b - Petol 36-3B; c - Petol 46-23B.



Tabelul 6.1. Dependența extincției la  $4801\text{ cm}^{-1}$  de indicele de hidroxil pentru soluții de Petrol 56-3B în tetracloroetilenă, la  $65^{\circ}\text{C}$ , cuve de 2 cm.

Nr.crt.	Concentrația soluției, % gr.	Indicele de hidroxil, mg KOH/g	E - E <sub>0</sub>
1	3,83	2,07	0,11
2	3,83	2,07	0,12
3	8,80	4,76	0,34
4	14,28	7,71	0,48
5	17,61	9,51	0,59
6	22,83	12,33	0,74

$$E - E_0 = 0,060 \cdot I_{\text{OH}} + 0,00668 ; r = 0,995 \quad (6.1)$$

Tabelul 6.2. Dependența extincției la  $4801\text{ cm}^{-1}$  de indicele de hidroxil pentru soluții de Petrol 36-3B, în tetracloroetilenă, la  $65^{\circ}\text{C}$ , cuve de 2 cm.

Nr.crt.	Concentrația soluției, % gr.	Indicele de hidroxil, mg KOH/g	E - E <sub>0</sub>
1	10,12	3,64	0,29
2	14,23	5,12	0,36
3	19,03	6,85	0,53
4	23,09	8,31	0,62
5	26,42	9,51	0,74

$$E - E_0 = 0,0776 I_{\text{OH}} + 0,011 ; r = 0,9945 \quad (6.2)$$

Tabelul 6.3. Dependența extincției la  $4801\text{ cm}^{-1}$  de indicele de hidroxil pentru soluții de Petrol 46-23B în tetracloroetilenă, la  $65^{\circ}\text{C}$ , cuve de 5 cm.

Nr.crt.	Concentrația soluției, % gr.	Indicele de hidroxil, mg KOH/g	E - E <sub>0</sub>
1	3,96	1,82	0,36
2	5,84	2,68	0,52
3	8,84	3,81	0,71
4	10,23	4,71	0,91
5	11,53	5,29	0,93

$$E - E_0 = 0,1721 I_{\text{OH}} + 0,0556 ; r = 0,993 \quad (6.3)$$

Prin urmare, și pentru polieterpolioli s-a pus în evidență o dependență liniară a extincției la  $4801\text{ cm}^{-1}$  de indicele de hidroxil. Această dependență este valabilă, însă, pentru fiecare tip de polioli în parte, fapt anticipat atât în literatură [ 9 ], cât și de aspectul ușor diferit al spectrelor (Figura 6.4).

Variația intensității benzii depinde, deci, nu numai de conținutul de hidroxil, ci și de elemente de compoziție din structura polieterpoliolului, în care probabil un rol important îl joacă raportul OH primar/OH secundar. Astfel de exemplu pantele dreptelor (6.1) și (6.2) sunt de același ordin de mărime și apropiate ca valoare, polioli respectivi conținând mult, respectiv foarte mult hidroxil primar.

Pentru utilizarea rezultatelor obținute, în sensul realizării unei metode de determinare efectivă a indicelui de hidroxil al polieterpoliolilor prin spectroscopie în infraroșu apropiat, se pot considera două căi :

a) Realizarea pentru fiecare tip de polieterpoliol a unei drepte de etalonare pe baza unui set de polieterpolioli de tipul respectiv cu diverse grade de polimerizare, respectiv cu indici de hidroxil diferiți. Această variantă ar avea avantajul utilizării ca atare a polieterpoliolilor, dar dezavantajul inițial ar fi constituit de necesitatea unui set cuprinzător de polieterpolioli și de numărul mare de determinări prin metode chimice necesare pentru etalonare.

b). Realizarea pentru fiecare tip de polieterpoliol a dreptei de etalonare pe baza unei singure mostre cu indicele de hidroxil riguros determinat prin metode chimice, varierea indicelui de hidroxil fiind obținută prin intermediul unui număr de soluții de concentrații potrivite în tetracloretilenă.

Se poate aprecia că metoda b) ar fi cea mai potrivită (în sensul de cea mai expeditivă) întrucât pentru fiecare tip de polieterpoliol se poate realiza o etalonare riguros corectă prin corelare cu datele analizei chimice clasice, într-un domeniu relativ restrâns în care sunt de așteptat valorile, ceea ce ar fi în concordanță cu principiile stabilite în literatură [ 13,14 ] pentru o astfel de metodă, respectiv utilizarea aceluiași solvent și a aceluiași domeniu de concentrații.

Rezultatele obținute cu Petol 46-23B în cuve de 5 cm pun în evidență posibilitatea de a se realiza etalonarea cu concentrații relativ mici de polieterpoliol, ceea ce reduce efectele decompensării absorbției solventului.

Cercetările efectuate arată deci că spectroscopia în infraroșu apropiat se poate utiliza pentru determinarea conținutului de grupe OH al polieterpoliolilor fără interferență cu apa.

Ele pot sta la baza elaborării unei metode rapide și precise pentru determinarea indicelui de hidroxil specifică pentru fiecare tip de polieterpoliol în parte.

### 6.2.2. Determinarea 2-etil-hexanolului.

Determinarea 2-etil-hexanolului se poate constitui într-un model pentru studiul reacțiilor de esterificare, care sunt foarte importante atât în sinteza unor intermediari pentru poliuretani, cât și pentru sinteza poliuretanilor ca atare.

Pentru determinarea acestui compus s-a pus la punct o metodă de specificitate bazată pe spectroscopie în infraroșu apropiat, prin care decelează în mod deosebit prezența unor grupe ca OH [ 15 ].

După cum s-a arătat anterior, pentru funcția OH sunt utile în infraroșul apropiat benzile din zona  $7100\text{ cm}^{-1}$  (prima armonică pentru  $\nu_{\text{OH}}$ ) și  $4800\text{-}5000\text{ cm}^{-1}$  (bandă de combinare). Existența, modul de conturare și utilitatea acestor benzi depind de natura alcoolului ; una dintre acestea (în funcție de gradul de definare), poate fi utilizată drept bandă analitică [ 2,3,16 ]. Considerînd alura spectrului NIR pentru 2-etilhexanol (Figura 6.5) s-a ales ca bandă analitică prima armonică pentru  $\nu_{\text{OH}}$  determinată pe aparatul nostru la  $7080\text{ cm}^{-1}$ . Banda este situată în poziția corectă definită în literatură : Goddu [ 2 ] indică pentru 2-etilhexanol  $7110\text{ cm}^{-1}$ . Scopul unor astfel de determinări este estimarea purității esterului (fie ca produs brut de reacție, fie purificat) prin determinarea cantității (eventuale) de alcool nereacționat.

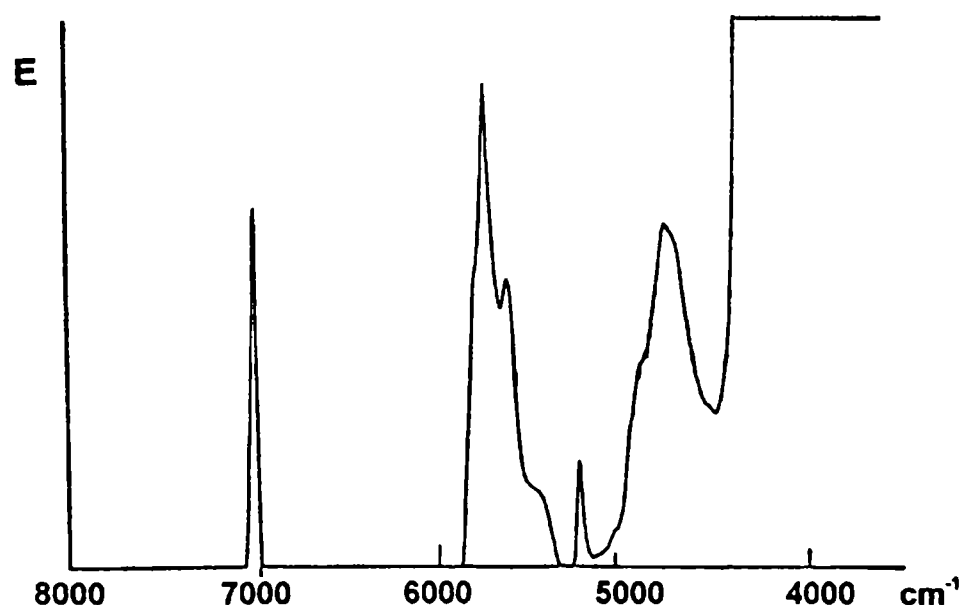


Figura 6.5. Spectrul NIR al 2-etilhexanolului în tetraclorură de carbon.

S-a efectuat în acest scop o etalonare pentru 2-etil-hexanol în tetraclorură de carbon, un alt solvent specific pentru spectroscopia NIR, la 25°C, pe domeniul de concentrații 0-10 %.

Întrucît din diagrama de etalonare (Figura 6.6) se poate estima că sensibilitatea determinării 2-etil-hexanolului prin această metodă este de cel puțin 1%, rezultă că ea poate fi utilizată cu succes (desigur, în condiții bine definite) pentru o comparație rapidă cu datele obținute prin metodele clasice, mult mai laborioase ; de asemenea această analiză poate indica prezența sau absența apei, care în soluție de tetraclorură de carbon are două benzi cu deosebită valoare analitică la 5263 și 7194  $\text{cm}^{-1}$  (care sunt net diferențiate de cele ale alcoolului), ceea ce permite o estimare a corectitudinii uscării produsului de reacție sau, la nevoie, o abordare cantitativă.

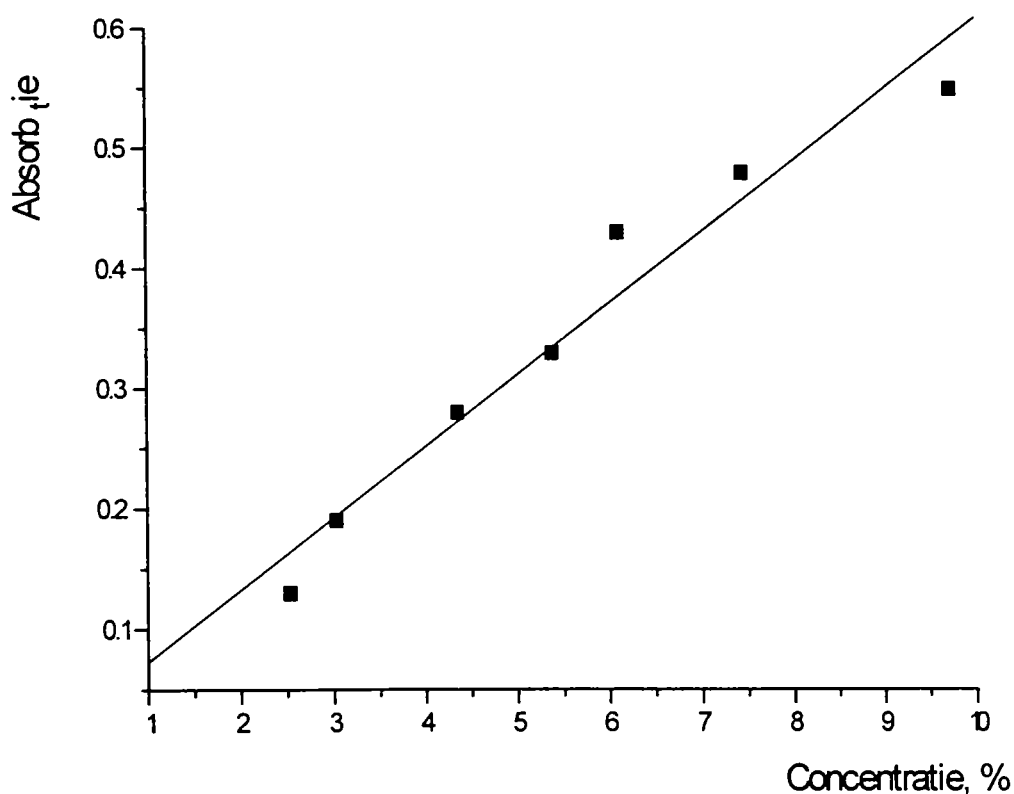


Figura 6.6. Etalonarea 2-etilhexanolului în NIR (banda OH, 7080  $\text{cm}^{-1}$ ).

Ecuția dreptei de etalonare este :

$$y = 0,00596 + 0,01321x ; r = 0,9771 \quad (6.4)$$

### 6.2.3. Determinarea unor amine din soluții apoase.

Determinarea unor amine din soluții apoase [ 17,18 ] poate fi considerată ca model pentru studii privind diferiți intermediari pentru poliuretani speciali, precum și pentru soluțiile de "activatori" (amestecuri catalitice în mediu apos utilizate în special în fabricarea spumelor poliuretanică flexibile).

Analiza cantitativă a aminelor alifatică în soluții apoase se realizează tradițional prin metode volumetrice [19,20 ]. Această metodă devine dificilă pentru amine cu bazicitate sau solubilitate foarte mică. De aceea identificarea unei absorbții caracteristice pentru prima armonică a vibrației de valență  $\nu(\text{NH}_2)$  a putut să conducă la stabilirea unei dependențe liniare între concentrația aminei și extincție. Aminele primare și secundare sunt compuși foarte adecvați pentru studiul în infraroșu apropiat, domeniu în care, după cum s-a mai menționat numărul de benzi cu atribuire certă este sensibil mai mic.

În cadrul cercetărilor preliminare s-a testat valoarea analitică a diferitelor benzi în tetraclorură de carbon. S-au preparat astfel soluții de concentrații cunoscute de *n*-butilamină (compus interesant atât ca model cât și ca reactiv pentru dozarea izocianatilor și studii cinetice) pentru care banda de principal interes, prima armonică pentru  $\nu(\text{NH}_2)$ , a fost determinată la  $6535 \text{ cm}^{-1}$ , comparativ cu valoarea indicată de literatură [ 2 ] de  $6553 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 6.7).

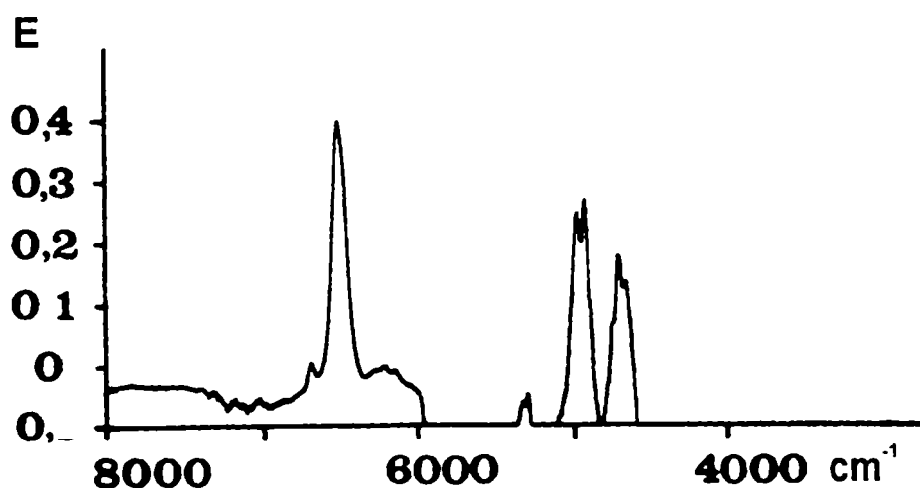


Figura 6.7. Spectrul în infraroșu apropiat al *n*-butilaminei în soluție de tetraclorură de carbon.

Rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul 6.4. Cele mai bune corelări au fost observate pentru benzile :

$$6535 \text{ cm}^{-1} : E - E_0 = 0,007996 c(n\text{-BuNH}_2) - 0,03472 ; r = 0,9984 \quad (6.5)$$

$$5800 \text{ cm}^{-1} : E - E_0 = 0,003785 c(n\text{-BuNH}_2) - 0,02375 ; r = 0,9978 \quad (6.6)$$

Aceste rezultate demonstrează valoarea analitică a benzii principale de la 6535  $\text{cm}^{-1}$ , întrucît banda de la 5800  $\text{cm}^{-1}$  este atribuită [ 2 ] unor armonici sau benzi de combinare pentru legături C-H și deci nu poate fi considerată drept caracteristică pentru amine.

Tabelul 6.4. Variația extincției cu concentrația pentru benzi semnificative în spectrul NIR al *n*-butilaminei în tetraclorură de carbon.

<i>n</i> -BuNH <sub>2</sub>		E - E <sub>0</sub>			
μl	μl/ml	3675 $\text{cm}^{-1}$	4330 $\text{cm}^{-1}$	5800 $\text{cm}^{-1}$	6535 $\text{cm}^{-1}$
50	12,345	0,17	0,14	0,02	0,07
100	24,390	0,37	0,39	0,07	0,16
150	36,144	0,50	0,57	0,10	0,24
200	47,619	0,70	0,85	0,16	0,35
250	58,823	0,81	1,01	0,41	0,44

Deoarece *n*-butilamina nu a putut fi extrasă din soluții apoase cu CCl<sub>4</sub>, ci numai cu eter etilic [ 8 ], etalonarea a fost refăcută pentru soluții eterice în care banda de interes principal a apărut la 6530  $\text{cm}^{-1}$  (Tabelul 6.5).

Tabelul 6.5. Variația extincției cu concentrația pentru banda 6530  $\text{cm}^{-1}$  a *n*-butilaminei în soluții eterice.

<i>n</i> -BuNH <sub>2</sub>		E	E <sub>0</sub>	E - E <sub>0</sub>
μl	μl/ml			
50	9,009	0,070	-0,04	0,110
100	17,857	0,200	-0,04	0,240
150	26,548	0,325	-0,04	0,365
200	35,087	0,435	-0,04	0,473
250	43,478	0,560	-0,04	0,600

S-a găsit o relație liniară între extincție și concentrația soluțiilor de *n*-butilamină în eter exprimată prin ecuația :

$$E - E_0 = 0,014 c(n\text{-BuNH}_2) - 0,0142 \quad (r = 0,9997) \quad (6.7)$$

În baza acestui rezultat mai puțin așteptat, întrucât eterul nu este unul dintre solventii cei mai preferați pentru NIR s-a realizat etalonarea extractelor eterice de *n*-butilamină din soluții apoase. Soluții de concentrații cunoscute au fost extrase cu o cantitate dată de eter, iar extractele eterice au fost analizate spectrofotometric. Spectrul NIR al unui astfel de extract eteric este prezentat în Figura 6.8. Se observă o separare clară a benzilor care reprezintă primele armonice pentru NH<sub>2</sub> și OH, ceea ce se poate interpreta în sensul că urmele de apă din extractul eteric nu interferează.

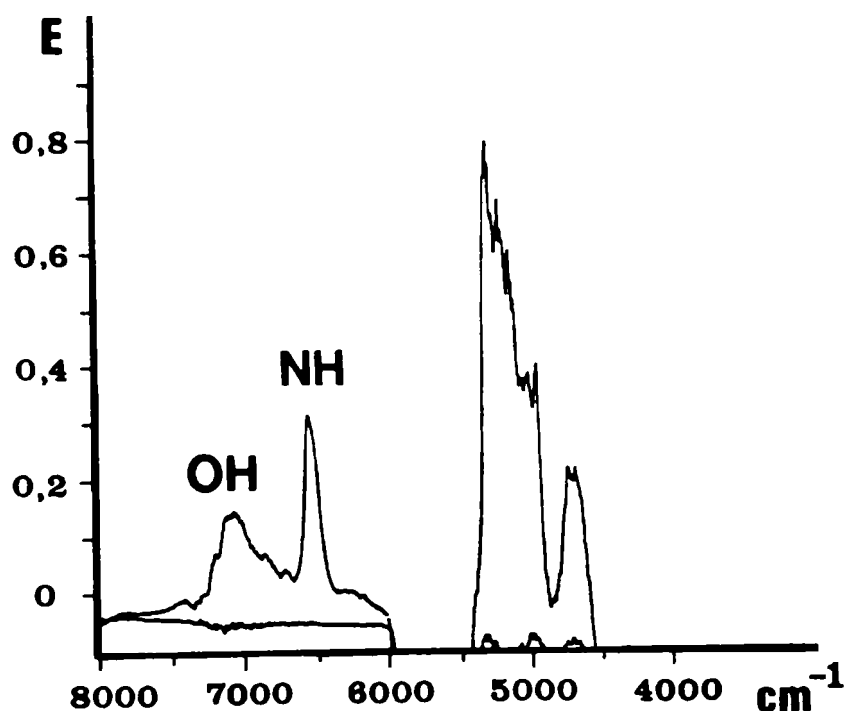


Figura 6.8. Spectrul NIR al unui extract eteric din soluții apoase de *n*-butilamină.

Rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul 6.6.

Se constată că se obține o relație liniară între extincțiile extractelor eterice și concentrațiile inițiale ale *n*-butilaminei în soluțiile apoase care este exprimată prin următoarea ecuație :

$$E - E_0 = 0,0120 c(n\text{-BuNH}_2) + 0,0123 \quad ; \quad r = 0,9912 \quad (6.8)$$



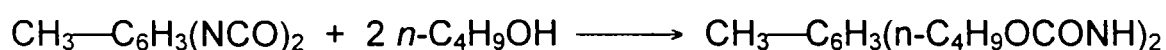
Tabelul 6.6. Variația extincției benzii de la 6530 cm<sup>-1</sup> a extractelor eterice în funcție de concentrația inițială a *n*-butilaminei în soluțiile apoase.

<i>n</i> -BuNH <sub>2</sub> în soluția apoasă inițială			E - E <sub>0</sub>
μl	μl/ml	conc., %	
100	3,984	0,29	0,060
150	5,964	0,44	0,087
200	7,930	0,59	0,108
250	9,901	0,73	0,128
300	11,858	0,88	0,165 ; 0,155
350	13,810	1,03	0,179
400	15,748	1,17	0,202 ; 0,185
450	17,682	1,32	0,210 ; 0,213
500	19,608	1,47	0,256
550	21,526	1,62	0,252 ; 0,280
600	23,437	1,76	0,310

Etalonarea a fost verificată cu un nou set de 5 probe desfășurate pe întregul domeniu de concentrații de mai sus. Rezultatele obținute (erori relative între 4,53 și 6,82%) au demonstrat utilitatea analitică a metodei.

#### 6.2.4. Caracterizarea reactivității izocianaților aromatici sintetizați prin aminoliza trifosgenului.

S-a efectuat un studiu cinetic comparativ al reactivității toluidiizocianatului sintetizat în laborator prin aminoliza trifosgenului (Capitolul 4.3.3) și a unui produs comercial livrat de firma Dow Chemical (Voramate T 80) prin spectrofotometrie în infraroșu apropiat urmărind evoluția în timp a armonicii superioare a vibrației de valență NH pentru grupa uretan de la 6735 cm<sup>-1</sup> ca urmare a reacției dintre TDI și *n*-butanol :



S-a lucrat cu soluții relativ concentrate de izocianat în tetraclorură de carbon (circa 13%), la un raport molar tolulendiizocianat/*n*-butanol de 1 : 2. În Figura 7.9 se prezintă variația în timp a extincției benzii din infraroșu apropiat ( $6735\text{ cm}^{-1}$ ) a grupei NH care se formează. După cum se poate observa din figură, curbele cinetice ale celor doi izocianați la  $25^{\circ}\text{C}$ , imposibil de trasat distinct, dovedesc identitatea lor reactivă.

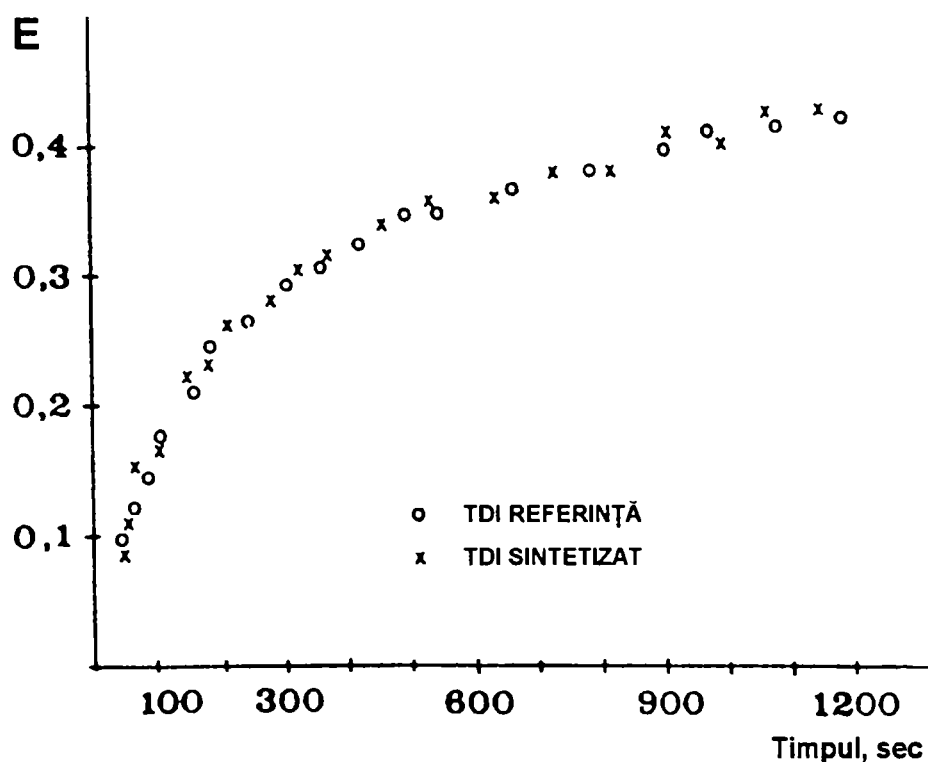


Figura 6.9. Variația în timp a extincției benzii NIR de la  $6735\text{ cm}^{-1}$  la reacția tolulendiizocianatului cu *n*-butanol.

### 6.3. Partea experimentală.

#### 6.3.1. Aparatura folosită.

Pentru determinările experimentale s-a utilizat un spectrofotometru SPECORD 61 NIR (Carl Zeiss Jena) prevăzut cu un dispozitiv de uscare (LT-1) care recirculă aerul în spațiul prismelor și cu dispozitiv de termostatare a cuvelor Pye Unicam pe bază de rezistență electrică și reglarea temperaturii cu termocuplu. Caracteristicile de operare ale aparatului au fost următoarele :

- domeniul de măsură : în extincție, de la -0,1 la 1,4 ;  
   în transmisie, de la 0 la 100 %

- fanta : 1,5 pentru polieteri și 2-etilhexanol ; 2,5 pentru grupele uretan
- constanta de timp : 1
- lungimea de undă : 13000 - 3000  $\text{cm}^{-1}$  (0,77 - 3,33  $\mu$ ) și  
     6000 - 4000  $\text{cm}^{-1}$  (1,167 - 2,5  $\mu$ ) pentru polieteri ;  
     8000 - 3000  $\text{cm}^{-1}$  (1,25 - 3,33  $\mu$ ) și  
     8000 - 4000  $\text{cm}^{-1}$  (1,25 - 2,5  $\mu$ ) pentru 2-etilhexanol ;  
     8000 - 3000  $\text{cm}^{-1}$  (1,25 - 3,33  $\mu$ ) și  
     8000 - 5000  $\text{cm}^{-1}$  (1,25 - 2,0  $\mu$ ) pentru amine ;  
     7000 - 6000  $\text{cm}^{-1}$  (1,43 - 1,67  $\mu$ ) pentru grupele uretan.
- temperatura : 40  $\pm$  1°C pentru soluțiile în tetrahidrofuran ;  
     65  $\pm$  1°C pentru soluțiile în tetracloroetilenă ;  
     25  $\pm$  1°C pentru soluțiile în tetraclorură de carbon ;  
     20  $\pm$  1°C pentru soluțiile în eter etilic ;
- cuve : cuve de cuarț, cu lungimi de 2 și 5 cm ;
- referință : solventul utilizat ;
- timp de înregistrare : 4,4 ; 11 ; 22 min., în funcție de caz.

### 6.3.2. Reactivi utilizați și purificarea lor.

Substanțele folosite în cadrul determinărilor experimentale, proveniența, modul de purificare și păstrare sunt prezentate mai jos.

6.3.2.1. Alcoolii : *n*-butanol (Reactivul, distilat, p.f. 117°C, uscat pe KOH și păstrat pe  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) ; 1,6-hexandiol (Merck, puritate min. 97 %, p.t. = 39 - 42°C, utilizat ca atare) ; 2-etilhexanol (Fluka, puritate min. 99 %, utilizat ca atare).

#### 6.3.2.2. Polieterpolioli :

polieterpoliol tip Petol 56-3B ; polieterpoliol tip Petol 36-3B ; polieterpoliol tip Petol 46-23B (produse industriale ale firmei Oltchim S.A. - Râmnicu-Vâlcea) ale căror caracteristici sunt prezentate în Tabelul 6.7.

#### 6.3.2.3. Solvenți :

tetrahidrofuran (Fluka, puritate min. 99 %, redistilat, p.f. = 65 - 67°C, uscat min. 24 h pe site moleculare) ; tetracloroetilenă (Merck, puritate min. 99 %) ; eter etilic și tetraclorură de carbon (Reactivul - Chimopar S.A.).

Solvenții au fost păstrați pe  $\text{CaCl}_2$ .

Tabelul 6.7. Caracteristicile polieterpoliolilor studiați.

Polieterpoliol :	Petol 56-3B	Petol 36-3B	Petol 46-23B
Structură/prorietăți	polioxipropen-triol	polioxipropen-triol cu blocuri terminale etilenoxidice	amestec de polioxipropen-triol și polioxipropen-diol
Indice de hidroxil, mg KOH/g	53 - 59	33 - 39	43 - 49
Indice de aciditate, mg KOH/g	max. 0,1	max. 0,1	max. 0,1
Apă, %	max. 0,1	max. 0,1	max. 0,1
Viscozitate la 25°C, mPa•s	400 - 600	700 - 900	450 - 650
Densitate la 25°C, kg/m <sup>3</sup>	1000 - 1020	1020 - 1040	1000 - 1020
Culoare Hazen	max. 80	max. 80	max. 80
Na + K, p.p.m.	max. 30	max. 30	max. 30
Nesaturare, mech/g	max. 0,3	-	max. 0,3
Punct de inflamabilitate (Pensky-Martens), °C	min. 160	-	min. 160
Punct de tulburare, °C	-	40-50	-

#### 6.3.2.4. Alți compuși :

*n*-butilamină (Merck, puritate min.99%, punct de fierbere 78°C, utilizat ca atare) ;  
 toluilendiizocianat TDI 80/20 : produs sintetizat în laborator așa cum este descris în subcapitolul 4.3.3 ; produse de referință : Voranate T 80 - Dow Chemical [ 21 ] și Toluylene 2,4-diisocyanate - Merck [ 22 ].

Caracteristicile fizico-chimice și specificațiile de calitate ale toluilendiizocianaților utilizați sunt prezentate în Tabelul 6.8.

#### 6.3.3. Proceduri experimentale.

##### 6.3.3.1. Determinarea indicelui de hidroxil al polieterpoliolilor.

S-au preparat soluții de 1,6-hexandiol în tetrahidrofuran cu concentrații cuprinse între 0,2 și 5,5%, respectiv indici de hidroxil între 1,5 și 51 mg KOH/g (Tabelul 6.9). Pentru verificarea absorbției solventului,  $E_0$ , s-a înregistrat zilnic câte un spectru tetrahidrofuran/tetrahidrofuran. S-au înregistrat apoi spectrele soluțiilor și

Tabelul 6.8. Caracteristicile tolulendiizocianaților utilizați pentru studiul de conformitate.

Caracteristici și specificații	TDI 80/20 sintetizat (efectiv)	Voranate T 80 (Dow Chemical)	Toluylene 2,4-diisocyanate (Merck)
Puritate, %	min.99 <sup>1)</sup>	99,5	
Aciditate (ca HCl), % gr. max.		0,004	
Clor hidrolizabil, % gr. max.	0,012 <sup>2)</sup>	0,010	
Clor total, % gr. max.		0,08	
Culoare (APHA), max.	35	50	
Conținut izomeri : 2,4-TDI, % gr. 2,6-TDI, % gr.	79,1 20,9	80 ± 1 (80,5) 20 ± 1 (19,5)	cca. 80 (81,2) cca. 20 (18,8)
Densitate : $d_4^{20}$ , g/cm <sup>3</sup> $d_{25}^{25}$	1,217	1,22	1,218 - 1,220
Punct de fierbere : 10 mm Hg, °C 20 mm Hg, °C 760 mm, °C	124 - 130	120 250	251
Indice de refracție : $n_D^{20}$ $n_D^{25}$ $n_{589}^{20}$	1,5642	1,5651	1,5689
Punct de topire, °C		14	12 - 14

<sup>1)</sup>estimare prin cromatografie gaz-lichid ;

<sup>2)</sup>titrare potențiomtrică ;

<sup>3)</sup>metoda prin spectroscopie IR ; valorile determinate pentru produsele de referință sunt date în paranteză.

determinându-se absorbția E la 4801 cm<sup>-1</sup> și absorbția caracteristică E - E<sub>0</sub>. S-a reprezentat valoarea E - E<sub>0</sub> în funcție de indicele de hidroxil al soluțiilor. Aceeași procedură a fost urmată și pentru soluțiile de polieterpolioli în tetracloretilenă

### 6.3.3.2. Procedura pentru etalonarea 2-etilhexanolului.

Diagrama de etalonare pentru 2-etilhexanol a fost realizată în mod asemănător, înregistrându-se inițial spectrul solvent/solvent pentru determinarea absorbției solventului CCl<sub>4</sub>, E<sub>0</sub>, la 7080 cm<sup>-1</sup>. Apoi s-au preparat soluții de 2-etilhexanol în CCl<sub>4</sub> de concentrații cuprinse între 2,53 și 9,72 % care au fost spectrofotometrate

la 40°C și s-a măsurat absorbția E la 7080 cm<sup>-1</sup> determinându-se apoi absorbția caracteristică E - E<sub>0</sub>. S-a reprezentat valoarea E - E<sub>0</sub> în funcție de concentrația soluțiilor de 2-etilhexanol (Tabelul 6.9).

Tabelul 6.9. Etalonarea benzii OH-NIR a 2-etilhexanolului în CCl<sub>4</sub> la 25°C.

Număr punct	Concentrația 2-etilhexanolului, % g	E - E <sub>0</sub>
1	2,53	0,13
2	3,03	0,19
3	4,35	0,28
4	5,38	0,33
5	6,10	0,43
6	7,44	0,48
7	9,72	0,55

### 6.3.3.3. Determinările asupra extractelor eterice de *n*-butilamină.

Soluțiile pentru etalonare în tetraclorură de carbon și eter au fost obținute prin injectarea *n*-butilaminei cu o seringă Hamilton de 100 μl în volumul de 4 ml al cuvei pentru probă umplută cu solvent. Pentru asigurarea gradului de precizie al determinării cuvele au fost cântărite la balanța analitică înainte și după umplerea cu solvent, astfel încât concentrațiile au putut fi stabilite riguros în funcție de volumul în μl de *n*-butilamină injectat în cuva cu solvent.

Analiza extractelor eterice a fost realizată după cum urmează : s-au măsurat 25 ml apă distilată cu un balon cotat de 25 ml care au fost introduși într-un balon de amestecare cu gît rodat ; s-a injectat *n*-butilamina sub nivelul apei cu siringa Hamilton de 100 μl, s-au adăgat 10 ml eter cu o pipetă Sovirel de 10 ml, s-a agitat energic cu dopul aplicat, timp de 1 minut, apoi s-a lăsat în repaus timp de 30 minute în baie termostată la ± 20°C pentru separarea straturilor. Din stratul eteric s-a extras cu o seringă cantitatea necesară pentru analiză care a fost transferată rapid în cuva pentru probă a spectrofotometrului.

Toate valorile din tabelele 6.5-6.7 sunt valori medii pentru 3 determinări separate.

### 6.3.3.4. Procedura pentru studiul cinetic de conformitate al TDI 80/20.

S-a urmărit creșterea intensității benzii corespunzătoare primei armonici superioare a vibrației de valență N-H de la 6735 cm<sup>-1</sup> a grupei uretan rezultată în

urma reacției dintre TDI 80/20 și *n*-butanol. Deoarece intensitatea benzii este proporțională cu concentrația uretanului, din valorile extincției, înregistrate continuu, în funcție de timp, se poate aprecia evoluția reacției.

Reacția s-a efectuat în modul următor:

S-au preparat prin cântărire la balanța analitică două soluții :

- Soluția A - izocianat (TDI 80/20, produs sintetizat, respectiv produșii de referință) și solvent ;
- Soluția B - alcool și solvent, concentrațiile izocianatului, respectiv alcoolului după amestecarea celor două soluții fiind de aproximativ un mol/kg (raport molar izocianat/alcool = 1/2).

Cele două soluții s-au amestecat în cuva de probă a spectrofotometrului. S-a înregistrat creșterea extincției în funcție de timp pînă la o valoare relativ constantă  $E_{\infty}$  și s-au comparat curbele cinetice obținute pentru TDI sintetizat și TDI de referință.

#### 6.3.4. Metode analitice.

Indicele de hidroxil al polieter polioliilor a fost determinat prin metoda de acilare cu anhidridă ftalică în piridină [ 23 ].

Caracteristicile toluilendiizocianaților au fost determinate în conformitate cu metodele din ASTM D-1638-74 [ 24 ], cu excepția raportului izomerilor care s-a determinat conform metodei din standardul firmei Ugine Kuhlmann [ 25 ].

#### 6.4. Bibliografie.

1. B. v .Buback, M., Vögele, H. P., *FT - NIR Atlas*, VCH Verlag, Weinheim, **1993**.
2. Goddu, R. F., Near Infrared Spectroscopy, în Reilly, C. N., (ed.), *Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation*, Interscience Publishers, New York, **1960**, vol.1, p. 347-424.
3. White, R. G., Analytical Applications of Ultraviolet, Visible, and Near Infrared Spectrophotometry, în Szymanski, Herman A. (ed.), *Progress in Infrared Spectroscopy*, Volume 1, Plenum Press, New York, **1962**, p. 237 - 354.
4. Kaye, W., *Spectrochim. Acta* **1954**, 6, 257.
5. Lauer, K., Rosenbaum, E. J., *Appl. Spectrosc.* **1952**, 6, No. 529.
6. Siggia, S., Hanna., J. G., "Quantitative Organic Analysis via Functional Groups", Fourth edition., John Wiley & Sons, New York, **1979**, p.9.
7. Carey, M. A.; Wellons, S. L., Elder, O. K., *J. Cellular Plastics* **1984**, 20, 42.



8. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F., Perrin, D. R., "Purification of Laboratory Chemicals", 2nd edition., Pergamon Press, Oxford, **1980**.
9. David, D. J., Staley, H. B., "Analytical Chemistry of the Polyurethanes", Wiley - Interscience, New York, **1969**, p. 307.
10. Turkey, P. A., Pietrantonio, A., în *Proceedings of the SPI - 6th International Technical/Marketing Conference "Polyurethane - New Paths of Progress"*, San Diego, 1983, Technomic Publishing Co., Inc., Lancaster, **1984**, p. 49.
11. Bellamy, L. J., "Infrared Spectra of Complex Molecules", John Wiley, New York, **1954**, p. 83.
12. Novac, A.; Marcu, N.; Cotarcă, L.; Tărnăveanu, A., Glatt, H. H., *Mater. Plast. (București)* **1986**, 23(4), 219.
13. McQueen, D. H., *Int. Laboratory* **1990**, 20(1), 16.
14. Wilson, H.; Byron, T., Sellors, J., *Int. Laboratory* **1998**, 28(1), 7A.
15. Stanoiev, Z.; Novac, T. A., Ștefănuț, M. N., A XXIV-a Sesiune națională de comunicări științifice, Oltchim S. A. Râmnicu Vilcea, Căciulata, 7-9 octombrie 1998, *Rezumate* **1998**, 68.
16. Pasto, D. J., Johnson, C. R., *Organic Structure Determination*, Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, **1969**.
17. Novac, A.; Marcu, N.; Gerasimou, E.; Cotarcă, L., Tărnăveanu, A., Al III-lea Congres Național de Chimie, București, **1988**, *Rezumate*, Vol.III, p. 730.
18. Cotarcă, L.; Csunderlik, C.; Novac, A., Marcu, N., *Bull. St.Tehn. IPT (Chem. Bull. Polytech. Inst. Timișoara)* **1989**, 34(48), 83.
19. Luca, C., *pH-ul și aplicațiile lui*, Ed. tehnică, București, **1973**.
20. Kreskov, A. P.; Bikova, Kazarian, N. A., *Titrea în mediu neapos*, Ed. tehnică, București, **1969**, p. 92.
21. *Voranate Isocyanate T 80*, prospect documentar Dow Chemical, **1982**.
22. *Merck - Chemical Reagents 1999 - 2000*, Merck KGaA, Darmstadt, **1999**, p. 1244.
23. *1981 ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS*, Part 36, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, **1981**, p. 639 - 640.
24. *1981 ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS*, Part 36, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, **1981**, p. 182 - 202.
25. *B - Analyses & Methodes III - Determination du raport d'isomeres 2-4 et 2-6 dans les T. D. I. purs*, Produits Chimiques Ugine Kuhlmann, Paris, **1978**.

## CAPITOLUL 7.

### CONCLUZII GENERALE.

Cercetările abordate în prezenta teză de doctorat cuprind studiul unor reacții ale bis(triclorometil)carbonatului (trifosgen), și anume aminoliza pentru obținerea de izocianați aromatici și alifatici, studiul cineticii reacției catalizate a izocianaților de aril cu alcooli monohidroxicili în prezența aminelor terțiare, precum și determinări spectroscopice în infraroșu apropiat pentru analiza și caracterizarea unor compuși hidroxicili și aminici.

Astfel de cercetări sunt considerate utile pentru sinteza și caracterizarea unor compuși destinați obținerii unor intermediari pentru sinteza compușilor poliuretatici, precum și pentru sinteza compușilor uretanici în sine.

Rezultatele studiilor și cercetărilor întreprinse în aceste direcții fac obiectul unui număr de 20 lucrări științifice publicate [ 1-19 ] sau în curs de publicare [ 20 ] și lucrări științifice comunicate [ 21-27 ].

În prima parte a lucrării a fost realizată o documentare actualizată dar restrânsă la minimum posibil cu privire la unele problematice legate de subiectul tezei de doctorat și anume sinteza și reactivitatea izocianaților și respectiv utilizarea trifosgenului în sinteza organică.

Cercetările prezentate în această teză de doctorat cuprind următoarele contribuții cu caracter original de natură teoretică și aplicativă :

1. S-au efectuat studii preparative privind sinteza izocianaților aromatici și alifatici prin aminoliza trifosgenului cu aminele corespunzătoare la presiune atmosferică sau la presiuni de pînă la 40 bari, la temperatura de reflux a mediului de reacție sau temperaturi superioare, după caz. Cele mai bune rezultate au fost obținute prin procedeul la presiune ridicată, cînd s-a utilizat un exces minim de bis(triclorometil)carbonat (10-20%) pentru a obține randamente comparabile cu cele ale procedeului clasic de fosgenare. Randamentele bune pentru astfel de sinteze (peste 80%) au fost realizate concomitent cu creșterea concentrației materiilor prime în mediul de reacție (de exemplu, pentru cazul sintezei toluidiizocianatului, 25 % toluidiamină și 60 % TFG pentru soluțiile respective în monoclorobenzen). Pe lîngă toluidiizocianat s-a mai investigat în detaliu sinteza unui diizocianat cu mare potențial aplicativ, dibenzildiizocianatul, promovat prin cercetări originale din țara noastră. Studiile preparative au arătat că

se obțin randamente satisfăcătoare (circa 80 %) la rapoarte molare dibenzildiamină/trifosgen de 1,25 și temperaturi de reacție de maximum 110°C. Produsul secundar al reacției s-a stabilit că are în acest caz structură de uretdionă. Toate acestea reprezintă premise favorabile pentru abordarea unei faze de cercetare la scară superioară.

2. Prin evaluarea generală a acestei metode de sinteză a apărut posibil să se formuleze un proces circular sau ciclic care, pornind de la o cantitate inițială de dimetilcarbonat îl transformă pe acesta în trifosgen, iar 1/3 din trifosgenul astfel obținut regenerează întreaga cantitate inițială prin reacție cu metanolul și clorurare, 2/3 fiind utilizate la fiecare ciclu pentru sinteza izocianatului. În felul acesta procesul produce izocianat consumînd amină, clor și metanol (datele cantitative sunt idealizate pentru randamente unitare).

3. S-a elaborat o metodă generală de laborator pentru sinteza izocianaților prin aminoliza bis(triclorometil)carbonatului, etapa a doua din procesul ciclic propus și menționat mai sus. Prima etapă este sinteza bis(triclorometil)carbonatului prin clorurarea fotochimică a dimetilcarbonatului [ 5,28 ], iar a treia, care mai trebuie studiată sub aspectul unor probleme de azeotropi care intervin, este închiderea ciclului prin metanoliza bis(triclorometil)carbonatului pentru regenerarea dimetilcarbonatului.

4. A fost elaborată o metodă de analiză gaz-cromatografică directă pentru izocianați, prin care s-au stabilit anumite relații cantitative între structură și retenția cromatografică. Pentru metoxifenilizocianați și halogenofenilizocianați au fost determinate corelări ale logaritmulor retențiilor relative cu constantele de substituent  $\sigma$  Hammett de forma :

$$\log r^X/r^H = 0,89 \cdot \sigma + 0,181 \quad (r = 0,999)$$

respectiv :

$$\log r^X/r^H = 0,539 \cdot \sigma + 0,003 \quad (r = 0,947)$$

5. S-au examinat mai mulți factori care influențează reacția izocianaților de aril cu alcoolii monohidroxicilici în prezența și în absența unor amine terțiare, prin utilizarea ca metodă de lucru a spectrofotometriei în infraroșu apropiat, deoarece uretanii au o bandă de absorbție intensă în domeniul 6720-6735  $\text{cm}^{-1}$  (prima armonică a vibrației de valență  $\nu_{\text{NH}}$  de la 3360-3370  $\text{cm}^{-1}$ ) care nu se suprapune peste alte benzi posibile în sistem, iar intensitatea mai redusă a benzilor armonice a permis

folosirea unor concentrații mai mari de reactanți (în jur de 13%), care sunt și apropiate de cele care pot fi întâlnite curent în tehnologia poliuretanilor.

6. Pentru calculul constantelor de viteză și parametrilor de activare, datorită formei de S a curbelor cinetice, s-a admis un ordin de reacție intermediar între II și III, ca urmare și a efectului autocatalitic al uretanului format.

S-au calculat constantele de viteză experimentale  $k_{exp}$  din ecuația vitezei de reacție scrisă sub forma :

$$\frac{dx}{dt} = k_{exp} \cdot \alpha \cdot (a-x) (b-x) + k_{exp} \cdot \beta \cdot x(a-x) (b-x)$$

Pentru determinările experimentale efectuate, coeficienții de corelare maximi la calculul constantelor de viteză s-au obținut pentru valorile  $\alpha = 1$  și  $\beta = 0,3$

Parametrii de activare s-au calculat conform sistemului bazat pe ecuația lui Arrhenius, din care s-au obținut ecuațiile de definiție :

$$\Delta H^\# = E - 0,6 \quad (\text{kcal/mol})$$

$$\Delta S^\# = 4,576 (\log k - 13,23) \quad (\text{cal/mol} \cdot \text{grad})$$

7. S-a studiat rolul naturii izocianatului prin intermediul influenței substituentului din izocianat asupra vitezei reacției tolilizocianatilor cu *n*-butanol, în tetraclorură de carbon, la 33°C, cu catalizator *N*-metilmorfolină când s-a constatat pe baza corelării Hammett că substituenții cu valori  $\sigma$  negative (donori de electroni) duc la scăderea vitezei de reacție, ceea ce demonstrează că reacția are loc prin atac nucleofil la atomul de carbon din gruparea izocianat.

Raportul constantelor de viteză pentru *p*- și *o*-tolilizocianat obținut prin aceste determinări este apropiat de valoarea indicată în literatură de 2,78 și demonstrează un efect de împiedicare sterică important.

Rezultatele obținute confirmă caracterul electrofil al izocianatilor de aril în reacția cu *n*-butanolul catalizată de amine terțiare și faptul că substituenții atrăgători de electroni au o influență mărită asupra vitezei de reacție în comparație cu cei donori de electroni.

8. Influența naturii alcoolului asupra vitezei reacției alcoolilor cu fenilizocianat în tetraclorură de carbon, catalizată de *N*-metilmorfolină s-a studiat cu o serie de alcooli alifatici normali și ramificați, cicloalifatici și halogenoalcooli. S-a stabilit că atât substituenții cu valori  $\sigma^*$  negative (donori de electroni), cât și substituenții cu valori  $\sigma^*$  pozitive (atrăgători de electroni) defavorizează reacția în comparație cu

metanolul pentru care  $\sigma^* = 0,0$ . Acest efect este cu atît mai important cu cît valoarea absolută a parametrului este mai mare. Influența este mai puternică în cazul substituenților donori de electroni.

S-a constatat că valorile calculate pentru constantele vitezei de reacție în cazul alcoolilor cu valori  $\sigma^*$  negative se corelează conform ecuației extinse a lui Taft :

$$\log k = 17,1313 \cdot \sigma^* - 0,2760 \cdot E_s + 0,3987 \quad (r = 0,827)$$

Din această ecuație se rezultă că influențele sterice, exprimate prin parametrul  $E_s$ , sunt mai puțin importante decît influențele electronice ale substituenților exprimate prin parametrul  $\sigma^*$ , ceea ce conduce la ideea existenței a două mecanisme de reacție distincte. Rolul alcoolului este diferit în funcție de efectul electronic al radicalului alchilic. Alcoolul manifestă caracter electrofil în starea de tranziție pentru cazul valorii negative a lui  $\sigma^*$  care implică atacul nucleofil al aminei, în timp ce alcoolii mai acizi, deci substituiți cu grupări atrăgătoare de electroni se pot asocia cu amine suficient de reactive pentru ca reacția să aibă un curs diferit și anume să debuteze prin atacul nucleofil al oxigenului.

Rezultatele experimentale sunt interpretate în sensul unui comportament relativ diferit al sistemului reacției de alcooliză a izocianatului de aril în prezența *N*-metilmorfolinei, comparativ cu reacția catalizată de piridină și, desigur, comparativ cu reacția necatalizată. Apare astfel evident caracterul atît nucleofil cît și electrofil al alcoolului.

**9.** S-a studiat influența mai multor amine terțiare asupra vitezei reacției dintre fenilizocianat și *n*-butanol, în tetraclorură de carbon. S-au utilizat în acest scop amine alifatic terțiare, etanolamine și heterocicli cu azot. Constantele catalitice obținute,  $k_2$ , se pot corela cu constantele de aciditate  $pK_a$  ale aminelor respective și cu coeficienții  $v$  care exprimă încărcarea sterică a aminelor. Ecuația corelațională obținută este :

$$\log k = 0,1927 \cdot pK_a - 0,1076 \cdot v - 2,5744 \quad (r = 0,853)$$

Se constată că activitatea catalitică este cu atît mai mare cu cît bazicitatea aminelor este mai mare și încărcarea lor sterică este mai mică. Rezultă deci că aminele terțiare au rol de agenți nucleofili în formarea uretanului.

Acțiune catalitică asupra reacției dintre izocianat și alcool are și uretanul format în cursul reacției. Acest efect autocatalitic al uretanului rezultă din alura în formă de

S a curbei extincției în funcție de timp, în ecuația vitezei de reacție intrând și concentrația uretanului.

**10.** Pentru studierea influența naturii solventului, reacția dintre fenilizocianat și *n*-butanol, fără intervenția catalizatorului aminic, a fost condusă în diferiți solvenți pentru a se urmări influența polarității acestora asupra vitezei de reacție. Pentru fiecare solvent în parte s-au efectuat reacții la diferite temperaturi în scopul calculării parametrilor de activare.

Se constată că viteza de reacție scade cu creșterea polarității solventului (exprimată prin parametrul empiric de polaritate  $E_T$ ), pentru  $CCl_4$ ,  $CHCl_3$  și  $CH_2Cl_2$  ceea ce demonstrează existența unei difuzii de sarcini în etapa lentă a reacției, respectiv o scădere a polarității stării de tranziție comparativ cu starea inițială. În mod contrar, viteza de reacție crește odată cu capacitatea de asociere demonstrată de alcoolii acizi. În cazul alcoolilor acizi asocierea mărește caracterul nucleofil al oxigenului care devine, prin urmare, mai reactiv.

Entalpia de activare are valori relativ scăzute, ceea ce indică un proces bimolecular, cu o compensare importantă a energiilor de rupere a legăturilor în starea de tranziție a etapei lente.

Valorile negative mari ale entropiei de activare indică o ordonare avansată în starea de tranziție a etapei lente.

**11.** Din studiul efectuat asupra influenței raportului reactanților în cazul reacției necatalizate dintre fenilizocianat și *n*-butanol în tetraclorură de carbon s-a stabilit că în limita erorilor experimentale variația concentrației reactanților nu are efect semnificativ asupra valorilor constantei de viteză de ordinul doi, ordinul de reacție menținându-se constant.

**12.** În ceea ce privește mecanismul de reacție rezultatele experimentale duc la concluzia că în cazul alcoolilor puțin acizi, etapa lentă este reprezentată cu cea mai mare probabilitate de atacul nucleofil al aminei terțiare la molecula de izocianat asociată fie cu o moleculă de alcool, fie cu una de uretan, iar în cazul alcoolilor mai acizi, capabili de a da asociate cu aminele cu un înalt grad de transfer al protonului, atacul nucleofil în etapa lentă se face probabil prin oxigenul alcoolic. Astfel pentru reacția necatalizată se poate susține un mecanism concertat în care izocianatul și alcoolul formează un intermediar ciclic de patru centre.



Avînd în vedere caracterul atît nucleofil cît și electrofil al alcoolului și rolul de agent nucleofil al catalizatorului aminic, pentru reacția catalizată se poate formula un mecanism în care inițial amina formează un intermediar cu alcoolul într-o reacție de echilibru. Intermediarul astfel format reacționează în continuare cu izocianatul dînd uretanul și eliberînd amina.

Alura în formă de S a curbei de extincție în funcție de timp, în ecuația vitezei de reacție intrînd și concentrația uretanului, demonstrează clar efectul autocatalitic al uretanului format în timpul reacției.

**13.** Avînd în vedere faptul că printre intermediarii pentru obținerea polimerilor uretanici se regăsesc cu prioritate compuși hidroxilici (alcooli, polialcooli) și compuși aminici, s-au întreprins cercetări privind studierea acestor compuși prin metoda spectroscopiei în infraroșu apropiat (NIR).

**14.** Rezultatele obținute au arătat că spectroscopia în infraroșu apropiat se poate utiliza pentru determinarea conținutului de grupe OH al polieterpoliolilor fără interferență cu apa. Ele au stat la baza elaborării unei metode rapide și precise pentru determinarea indicelui de hidroxil al polieterpoliolilor, după demonstrarea prin etalonare a utilității benzii de la  $4801\text{ cm}^{-1}$  (bandă de combinare) ca bandă analitică pentru dozarea conținutului de grupe OH din polieteri.

**15.** S-a studiat posibilitatea determinării urmelor de alcooli din produsul finit al unor procese de esterificare utilizînd drept compus model 2-etilhexanolul. În acest caz s-a utilizat ca bandă analitică prima armonică pentru  $\nu_{\text{OH}}$  situată la  $7080\text{ cm}^{-1}$ .

Scopul unor astfel de analize este estimarea purității esterului (fie ca produs brut de reacție, fie purificat) prin determinarea cantității (eventuale, după caz) de alcool nereacționat. Metoda pusă la punct ca urmare a acestor cercetări are o sensibilitate de detecție mai bună de 1%, ceea ce pentru cea mai mare parte a proceselor industriale la care s-ar putea aplica este suficient, avînd în vedere și rapiditatea de execuție. Prin aceeași metodă se poate decela prezența urmelor de apă, ceea ce permite estimarea rapidă a corectitudinii uscării produsului de reacție. Sensibilitatea metodei poate fi îmbunătățită pe domenii mai restrînse de concentrație prin utilizarea de cuve de dimensiuni adecvate.

**16.** Prin aceeași metodă s-a realizat determinarea unor amine din soluții apoase care poate fi considerată ca model pentru studii privind diferiți intermediari pentru poliuretani speciali, precum și pentru soluțiile de "activatori" (amestecuri catalitice



conținând amine în mediu apos) utilizate în special la fabricarea spumelor poliuretanic flexibile. Cercetarea efectuată a utilizat ca model *n*-butilamina pentru care banda analitică de principal interes, prima armonică pentru  $\nu_{\text{NH}}$  a fost determinată la  $6535 \text{ cm}^{-1}$ . Extracția *n*-butilaminei din soluțiile apoase s-a realizat cu eter, iar etalonarea soluțiilor eterice a dat rezultate foarte bune, un rezultat mai puțin așteptat întrucât eterul nu este unul dintre solvenții preferați pentru spectroscopia NIR. S-a demonstrat de asemenea o separare clară a benzilor corespunzând primei armonici a vibrației de valență pentru grupele OH și NH<sub>2</sub>, ceea ce a permis realizarea analizelor fără interferențe și a deschis perspectiva dozării concomitente a acestor funcțiuni.

**17.** S-a efectuat un studiu cinetic comparativ al reactivității tolulendiizocianatului sintetizat în laborator prin aminoliza TFG și a unui produs industrial de uz curent. Pentru aceasta s-a urmărit evoluția în timp a primei armonici a vibrației de valență pentru grupa uretan, formată prin reacția tolulendiizocianatului cu *n*-butanol, situată la  $6735 \text{ cm}^{-1}$ . Curbele cinetice realizate pentru cei doi izocianați la 25°C în tetraclorură de carbon au dovedit identitatea lor reactivă.

**18.** Produsele sintetizate sau reacțiile studiate au fost caracterizate sau urmărite, după caz, prin punct de topire, punct de fierbere, indice de refracție, analiză elementară, spectroscopie UV-Vis, IR și NIR, spectroscopie de rezonanță magnetică protonică, cromatografie gaz-lichid și HPLC.

## **Bibliografie.**

1. Novac, A., "Poliuretanul în fabricarea tălpilor", *Industria Ușoară* **1975**, 22(10), p. 411 - 420.
2. Novac, A., "Spume poliuretanic semirigide", *Industria Ușoară* **1976**, 23(6), p. 258 - 266.
3. Novac, A., "Spume poliuretanic flexibile", *Industria Ușoară* **1977**, 24(9), p. 394 - 404.
4. Novac, A.; Marcu, N.; Cotarcă, L.; Tărnăveanu, A., Glatt, H. H., "Determinarea indicelui de hidroxil al polieterpoliolilor prin spectrofotometrie în IR apropiat", *Mater. Plast. (București)* **1986**, 23(4), p. 219 - 222.
5. Cotarcă, L.; Csunderlik, C., Novac, A., "Chlorination of Dimethylcarbonate", *Bull. St. Tehn. IPT (Chem. Bull. Polytechn. Inst. Timișoara)* **1987**, 32(46), p. 53 - 56 ; *Chem. Abstr.* **1987**, 109, 92259.
6. Cotarcă, L.; Marcu, N.; Tărnăveanu, A.; Csunderlik, C.; Curcăneanu, S., Novac, A., "Sinteza și caracterizarea dibenzildiizocianatului", A 13 - a Sesiune de comunicări științifice a C. C. Râmnicu - Vâlcea, Călimănești,

- 15 - 17 octombrie 1987 ; *Caiet selectiv Secțiunea II*, ICECHIM - OLDICH, București, **1988**, p. 70 - 75.
7. Cotarcă, L.; Idițoiu, D.; Nicorescu, V.; Marcu, N.; Tărnăveanu, A., Novac, A., "Determinarea structurii izocianatilor aromatici și alifatici prin cromatografie gaz - lichid", Al III - lea Congres Național de Chimie, București, 21 - 24 septembrie 1988 ; *Rezumate*, Vol. I, p. 241.
  8. Novac, A.; Marcu, N.; Gerasimou, E.; Cotarcă, L., Tărnăveanu, A., "Determinarea unor amine prin spectroscopie NIR", Al III - lea Congres Național de Chimie, București, 21 - 24 septembrie 1988 ; *Rezumate*, Vol. III, p. 730.
  9. Cotarcă, L., Novac, A., "Synthesis and Characterization of Dibenzylidiiisocyanate", *Bull. St. Tehn. IPT (Chem. Bull. Polytechn. Inst. Timișoara)* **1988**, 33(47), p. 71 - 74.
  10. Cotarcă, L.; Csunderlik, C.; Novac, A., Marcu, N., "Determination of *n*-Butylamine from Aqueous Solutions by NIR Spectroscopy", *Bull. St. Tehn. IPT (Chem. Bull. Polytechn. Inst. Timișoara)* **1989**, 34(48), p. 83 - 86.
  11. Csunderlik, C.; Ciubotariu, D.; Simon, M.; Zuican, N., Novac, A., "Structura și reactivitatea unor halogenuri și anhidride ale acidului carbonic", A XXII - a Sesiune de comunicări științifice a C. C. Oltchim SA Râmnicu - Vâlcea, Olănești, 23 - 24 octombrie 1996 ; *Rezumate* **1996**, p. 12.
  12. Stanoiev, Z.; Novac, T. A., Ștefănuț, M. N., "Esterificări ale alcoolilor alifatici cu acid azotic pentru obținerea unor aditivi pentru mărirea cifrei cetanice a motorinelor", A XXIV - a Sesiune națională de comunicări științifice, C. C. Oltchim SA Râmnicu - Vâlcea, Căciulata, 7 - 9 octombrie 1998 ; *Rezumate* **1998**, p. 68 - 69 ; *Caiet selectiv*, **1998**, Vol. I, p. 191 - 196.
  13. Csunderlik, C.; Novac, A.; Milea, M., Simon, M., "Structure and Reactivity of Functional Derivatives of Carbonic Acid", *Chem. Bull. "Politehnica" Univ. Timișoara* **1998**, 43(57) (sub tipar).
  14. Novac, A.; Tărnăveanu, A., Seiman, C., "Studiul sintezei și reactivității diesterilor acizilor uretanfosforici. I. Sinteza și caracterizarea diclorurii acidului izocianatofosforic și diclorurilor acizilor uretanfosforici", A XXV - a Conferință Națională de Chimie, Călimănești - Căciulata, 6 - 8 octombrie 1999 ; *Rezumate* **1999**, p. PS1 - 71.
  15. Novac, A.; Tărnăveanu, A., Seiman, C., "Studiul sintezei și reactivității diesterilor acizilor uretanfosforici. II. Sinteza și caracterizarea diesterilor acizilor uretanfosforici", A XXV - a Conferință Națională de Chimie, Călimănești - Căciulata, 6 - 8 octombrie 1999 ; *Rezumate* **1999**, p. PS1 - 72.
  16. Novac, A.; Tărnăveanu, A., Seiman, C., "Studiul sintezei și reactivității diesterilor acizilor uretanfosforici. III. Studiul cinetic al reacțiilor de solvoliză a diclorurilor acizilor uretanfosforici", A XXV - a Conferință Națională de Chimie, Călimănești - Căciulata, 6 - 8 octombrie 1999 ; *Rezumate* **1999**, p. PS1 - 99.
  17. Novac, A., Ilisie, S., "Sinteza și caracterizarea tolulendiaminei", A XXV - a Conferință Națională de Chimie, C. C. Oltchim SA Râmnicu - Vâlcea, Călimănești - Căciulata, 6 - 8 octombrie 1999 ; *Rezumate* **1999**, p. PS1 - 132.

18. Novac, A.; Tărnăveanu, A., Seiman, C., "Studiul sintezei și reactivității diesterilor acizilor uretanfosforici. III. Studiul cinetic al reacțiilor de solvoliză a diclorurilor acizilor uretanfosforici (II)", Al XXVI - lea Simpozion Național de Chimie, C. C. Olchim SA Râmnicu - Vâlcea, Călimănești - Căciulata, 4 - 6 octombrie 2000 ; *Rezumate 2000*, p. PS1 - 60.
19. Novac, A.; Tărnăveanu, A., Seiman, C., "Studiul solvolizei dicloroanhidridei acidului  $N(N',N')$ -metilfenilureido)fosforic. I. Sinteza și caracterizarea dicloroanhidridei acidului  $N(N',N')$ -metilfenilureido)fosforic ", Al XXVI - lea Simpozion Național de Chimie, C. C. Olchim SA Râmnicu - Vâlcea, Călimănești - Căciulata, 4 - 6 octombrie 2000 ; *Rezumate 2000*, p. PS1 - 62.
20. Csunderlik, C., Novac, A., Cotarcă, L., "Aspecte cinetice ale reacției catalizate a izocianaților de aril cu alcoolii monohidroxilici", *Rev. Chim. (București)* **2002**, 53 (sub tipar).
21. Marcu, N.; Bacaloglu, R.; Novac, A.; Tărnăveanu, A.; Cotarcă, L., Glatt, H. H., "Determinarea indicelui de hidroxil al polieter - poliolilor prin spectrofotometrie în infraroșu apropiat", A 11 - a Sesiune de comunicări științifice a C. C. Râmnicu - Vâlcea, Călimănești, 10 - 12 octombrie 1985.
22. Marcu, N.; Bacaloglu, R.; Cotarcă, L.; Tărnăveanu, A., Novac, A., "Sinteze de diizocianați aromatici și alifatici cu bis(triclorometil)carbonat", A 11 - a Sesiune de comunicări științifice a C. C. Râmnicu - Vâlcea, Călimănești, 10 - 12 octombrie 1985.
23. Cotarcă, L.; Marcu, N.; Tărnăveanu, A.; Novac, A.; Curcăneanu, S., Georgescu, E., "Reacții ale bis(triclorometil)carbonatului cu diamine aromatice și alifactice", A 12 - a Sesiune de comunicări științifice a C. C. Râmnicu - Vâlcea, Călimănești, 29 - 31 mai 1986.
24. Cotarcă, L.; Csunderlik, C.; Marcu, N.; Tărnăveanu, A., Novac, A., "Caracterizarea izocianaților prin metode cromatografice și spectroscopice", A 13 - a Sesiune de comunicări științifice a C. C. Râmnicu - Vâlcea, Călimănești, 15 - 17 octombrie 1987.
25. Cotarcă, L.; Idițoiu, D.; Nicorescu, V., Marcu, N.; Novac, A., Tărnăveanu, A., "Corelări structură-retenție cromatografică în clasa izocianaților aromatici și alifatici", A 14 - a Sesiune de comunicări științifice a C. C. Râmnicu - Vâlcea, Călimănești, 13 - 15 octombrie 1988.
26. Gerasimou, E.; Cotarcă, L.; Marcu, N.; Novac, A., Peter, F., "Determinarea cantitativă a aminelor alifactice din soluții apoase", A 14 - a Sesiune de comunicări științifice a C. C. Râmnicu - Vâlcea, Călimănești, 13 - 15 octombrie 1988.
27. Cotarcă, L.; Csunderlik, C.; Peter, F., Novac, A., "Utilizarea bis(triclorometil)carbonatului în sinteze organice", A 17 - a Sesiune de comunicări științifice a S. C. Incerchim SA Râmnicu - Vâlcea, Olănești, 16 - 17 octombrie 1991.
28. Cotarcă, L., *Teză de doctorat*, Institutul Politehnic "Traian Vuia" Timișoara, **1984**.

