

MINISTERUL EDUCATIEI SI INVATAMINTULUI

INSITUTUL POLITEHNIC "TRAIAN VUIA" TIMISOARA
FACULTATEA DE TEHNOLOGIE CHIMICA

ING. TARNAVEANU ALEXANDRU TRAIAN

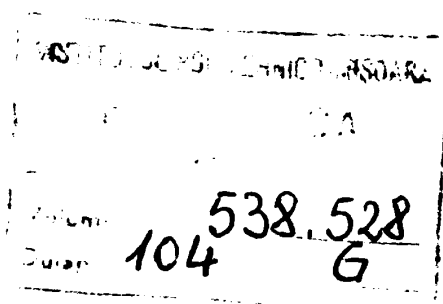
TEZĂ DE DOCTORAT

CONTRIBUTII
LA CHIMIA SI TEHNOLOGIA IZOCIANATILOR

CONDUCATOR STIINTIFIC,
CONF. DR. ING. RADU VILCEANU
DIRECTOR AL CENTRULUI DE
CHIMIE DIN TIMISOARA

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

TIMISOARA
1989



C U P R I N S

DATE DE LITERATURA

1. INTRODUCERE	1
2. STRUCTURA SI REACTIVITATEA IZOCIANATILOR	9
2.1. Structura electronică	9
2.2. Geometrie moleculară	10
2.3. Proprietăți fizice	23
2.4. Proprietăți spectroscopice	26
2.4.1. Spectroscopie în infraroșu și Raman	26
2.4.2. Spectroscopie electronică	30
2.4.3. Spectroscopie de rezonanță magnetică nucleară	32
2.5. Reactivitate ; reacțiile izocianatilor cu nucleofili	33
3. SINTEZA IZOCIANATILOR PRIN FOSGENAREA AMINELOR	
3.1. Fosgenarea aminelor primare-baza liberă	36
3.1.1. Fosgenarea aminelor primare-baza liberă-în soluție	36
3.1.2. Fosgenarea aminelor primare-baza liberă-în fază gazoasă	47
3.2. Fosgenarea clorhidraților aminelor primare	48

CERCETARI ORIGINALE

4. STUDIUL SINTEZEI DIESTERILOR ACILILOR URETANFOSFORICI	55
4.1. Introducere	55
4.2. Sinteza și caracterizarea diclorurii acidei izocianatofosforice	56
4.3. Sinteza și caracterizarea diclorurilor acizilor uretanofosforici	59
4.4. Sinteza și caracterizarea diesterilor acizilor uretanofosforici	62
4.5. Studiul cineticii și reacției de solvolyză a diclorurilor acizilor uretanofosforici	69
4.5.1. Calculul constantelor de viteză pentru procesul pseudomonomolecular	69
4.5.2. Calculul constantelor de viteză pseudomonomoleculară pentru procesul de solvolyză într-o singură etapă	71

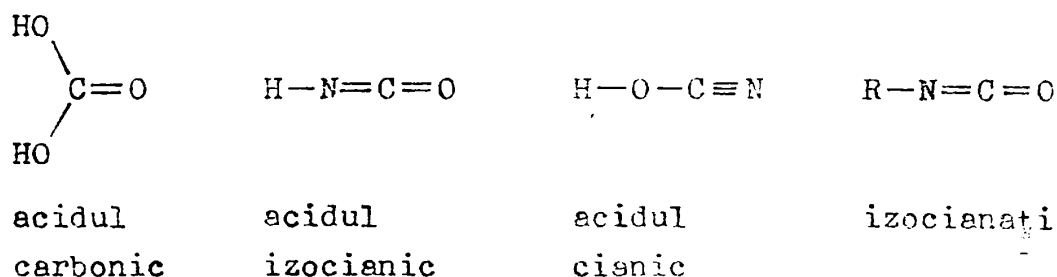
4.5.3. Influența concentrației diclorurii acidului uretanfosforic	73
4.5.4. Influența concentrației agentului nucleofil	73
4.5.5. Influența polarității mediului	79
4.5.6. Influența temperaturii	80
4.5.7. Influența naturii substituentului din gruparea uretan	85
4.5.8. Mecanismul solvolizei diclorurilor acizilor uretanfosforici	84
5. STUDIUL SOLVOLIZEI DICLOROANHIDRIDEI ACIDULUI N(N',N'-METILFENILUREIDO)FOSFORIC	87
Introducere	87
5.1. Sinteza și caracterizarea dicloroanhidridei acidului N(N',N'-metilfenilureido)fosforic	88
5.2. Studiul cinetic al reacției de solvoliză a dicloroanhidridei acidului N(N',N'-metilfenilureido)fosforic	90
5.2.1. Modelul matematic pentru calculul constantelor de viteză ale procesului pseudomonomolecular de solvoliză prin metoda iterativă	91
5.2.2. Modelul matematic pentru calculul constantelor de viteză ale reacției de hidroliză	98
5.2.3. Studiul cinetic al reacției de hidroliză	100
5.2.4. Studiul cinetic al reacției cu metanolul	104
5.2.5. Studiul cinetic al reacției cu etilenglicolul și dietilenglicolul	106
5.2.6. Mecanismul solvolizei dicloroanhidridei acidului N(N',N'-metilfenilureido)fosforic	109
6. SINTEZA IZOCIANATILOR AROMATICI ȘI ALIFATICI PRIN AMINOLIZA BIS(TRICLORMETIL)CARBONATULUI	114
6.1. Introducere	114
6.2. Cercetări preparative pentru obținerea izocianatilor aromatici și alifatici	117
6.2.1. Condiții și produși de reacție	118
6.2.2. Studiul influenței diferiților factori asupra randamentului aminolizei bis(triclorometil)carbonatului	120
6.2.2.1. Influența solventului și a temperaturii de reacție	120
6.2.2.2. Influența raportului molar al reactanților	120
6.2.3. Sinteza toluilendiizocianatului la presiune	121
6.2.3.1. Caracterizarea produsului de reacție, TDI 80/20, obținut în instalațiile micro-pilot de laborator	

6.2.4. Sinteza și caracterizarea dibenzilidizocianatului	127
6.2.4.1. Influența raportului celor amine/bis(tri- clorometil)carbonat	128
6.2.4.2. Influența temperaturii	128
6.2.4.3. Influența solventului	130
6.2.4.4. Produsul secundar	131
6.2.4.5. Caracterizarea prin urmasii de reacție	131
6.2.4.6. Concluzii	137
6.2.5. Cromatografia gaz-lichid a izocianatilor aromatici și alifatici	134
6.2.5.1. Corelări structură-retenție cromatografică în clase izocianatilor aromatici și alifati- ci	134
6.2.5.2. Determinarea conversiei MDI în TDI prin cromatografie gaz-lichid	143
6.2.6. Procedeu tehnologic la scară de pilot industrial pentru sinteza izocianatilor prin aminolize bis(triclorometil)carbonatului	145
6.2.6.1. Sinteza bis(triclorometil)carbonatului	146
6.2.6.2. Prepararea soluției de toluilendianină	147
6.2.6.3. Prepararea soluției de bis(triclorometil) carbonat	147
6.2.6.4. Sinteza toluilendiizocianatului	147
6.3. Analiza critică a procedurii de aminoliză a bis(triclor- metil)carbonatului comparativ cu fengsenol	149
6.3.1. Avantaje	149
6.3.2. Dezavantaje	149
6.3.3. Discuții și perspective	151
7. ÎMBINA EXPERIMENTALĂ	153
7.1. Sinteza diclorurii acidului isocianat benzoic, Cl ₂ FOHCO	153
7.2. Sinteza diclorurilor acizilor uretan benzoic și toluilendianic, Cl ₂ FOHCOOR	153
7.3. Sinteza diesterilor acizilor uretan benzoic și toluilendianic	153
7.4. Sinteza dicloranhidridei acidului isocianat benzoic și toluilendianic prin intermediul acidului isocianat benzoic și toluilendianic	154
7.5. Caracterizarea solventilor și alcoolilor	154
7.6. Tehnica experimentală a studiului cinetic	155
7.7. Tehnica spectrometriei de IR, ¹ H-NMR, UV, analizele ele- mentare și determinarea punctului de fierbere	156
7.8. Sinteza și caracterizarea bis(triclorometil)carbonatului	157
7.8.1. Instalarea experimentală	157
7.8.2. Sinteza bis(triclorometil)carbonatului	157

7.9. Aminoliza bis(trichlormetil)carbonatului	158
7.9.1. Materii prime	158
7.9.2. Procedeu discontinuu de obținere a izocianatilor la presiune atmosferică	159
7.9.3. Procedeu discontinuu de obținere a izocianatilor la presiune	160
7.9.3.1. Varianta A - autoclavă de sticlă	160
7.9.3.2. Varianta B - autoclavă metalică	160
7.9.4. Sinteza dibenzildizocianatului	164
7.9.4.1. Sinteza dibenzildiaminei	164
7.9.4.2. Descrierea sintezei dibenzildizocianatului	165
7.10. Metode analitice pentru dozarea aminelor și izocianatilor	166
7.10.1. Determinarea purității toluidiniceinei (TBA) prin titrare potențiometrică	166
7.10.2. Dozarea toluidiniazocianatului (TBA) prin titrare potențiometrică automată	167
7.10.3. Determinarea reactivității izocianatilor aromatici sintetizați prin aminoliza bis(trichlormetil)car- bonatului	168
7.10.4. Determinarea conversiei toluidiniceinei la tolui- diazocianat prin cromatografia gaz-lichidă	169
7.10.4.1. Materii prime, reactivi	169
7.10.4.2. Modul de lucru	170
7.10.4.3. Etalonarea răspunsului detectorului cu ionizare în flacără prin standardizare internă	171
7.10.5. Determinarea raportului izomerilor din FBI prin spectrofotometrie în infraroșu	172
7.10.6. Analiza prin cromatografie de lichid de înaltă performanță a toluidiniceinei	175
CONCLUZII	177
BIBLIOGRAFIE	180

1. INTRODUCERE

Izocianații sînt esteri ai acidului izocianic, care la rîndul său este imida acidului carbonic :



Gruparea funcțională izocianat conține un sistem de două duble legături cumulate carbon-azot și carbon-oxigen, ceea ce îi conferă o reactivitate mărită în adițiile nucleofile și cicloadiții și în consecință largi utilizări în numeroase sinteze organice [1].

Izocianații se fabrică pe scară largă la nivel mondial pentru utilizare ca "monomeri" în industria de polimeri și ca precursori în sinteze de medicamente și produse agrochimice. Importanța teoretică și industrială a izocianatilor este ilustrată de faptul că între 1937 (cînd Otto Bayer a descoperit reacția de poliaditie) și 1974 producția lor a crescut pînă la 1,1 milioane tone [2], pentru ca în 1984 să depășească 1,4 milioane tone [3].

Cercetarea posibilităților preparative pe care le oferă reactivitatea acestor compuși a evoluat de la scopul inițial de substituare a nylonului pînă la recente studii asupra relațiilor lor cu substraturi complexe ca enzimele, proteinele, acizii nucleici și țesuturile tumorale [4].

La rîndul lor, poliuretanii - materiale plastice obținute pe baza izocianatilor - au cunoscut o extindere enormă a domeniului de utilizări, printre cele mai spectaculoase realizări recente situîndu-se inimile artificiale americane Jarvik [5] și cele sovietice [6]. Consumul mondial de poliuretani a atins 3,5 milioane tone în anul 1984, adică același ordin de mărime cu al unor materiale plastice tradiționale, cu producția de masă, ca P.V.C. și polistirenul (Figura 1) [3].

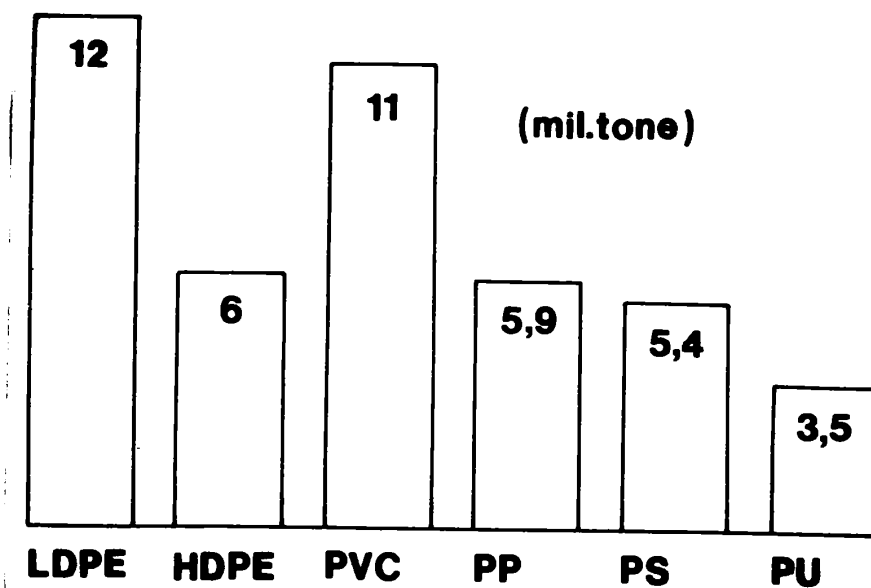
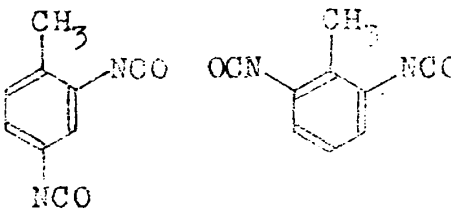
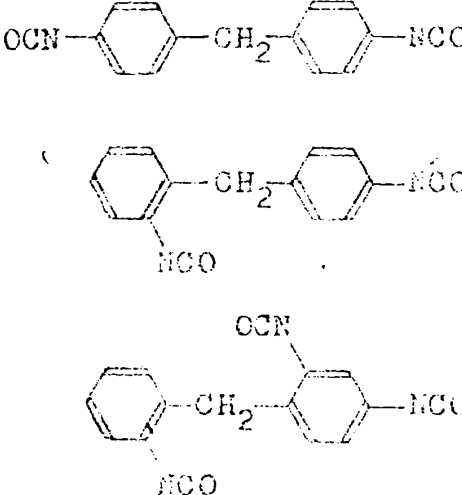
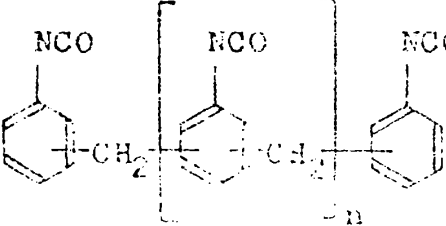
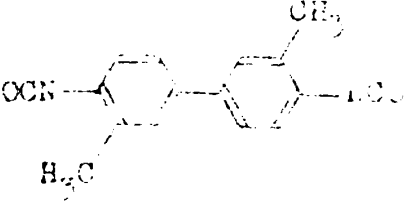


Figura 1. Consumul mondial comparativ pentru principalele materiale plastice în anul 1984

Marea producție industrială de izocianati menționată mai sus este constituită dintr-un număr relativ redus de compusi, cei mai importanți dintre aceștia fiind redați în Tabelul 1.

Toluilendiizocianatul (TDI) și difenilmetandiizocianatul (MDI) dețin ponderea covârșitoare în cadrul producției de izocianati : după o îndelungată supremație a TDI, recent MDI a trecut pe primul loc în cadrul producției mondiale de izocianati. Această modificare a balanței celor doi izocianati principali se datorează efectului cumulat al creșterii permanente a volumului aplicațiilor tipice ale MDI (spume poliuretanică rigide, integrale și elastomeri) pe de o parte, și extinderii utilizării lui și în domeniul spumelor poliuretanică flexibile, pe de altă parte [3], [7]. Vânzările mondiale de TDI și MDI sînt prezentate comparativ în Figura 2 [3]. Tendința prezentată de creștere accentuată a producției de MDI în comparație cu aceea de TDI a fost confirmată recent, comunicîndu-se pentru anul 1985 o producție de MDI de 780 mii tone [7-8], precum și estimări ale ritmurilor anuale de creștere de 9% pe perioada pînă în 1990 și de 6% pentru perioada 1990-1995. Pentru anul 1995 se prevede un necesar de MDI de 1,28 milioane tone, cu 75% mai mare decît consumul din 1985 [7].

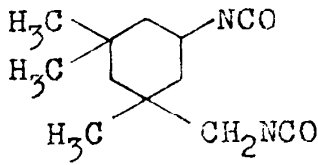
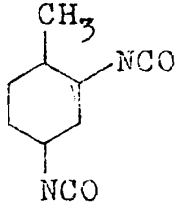
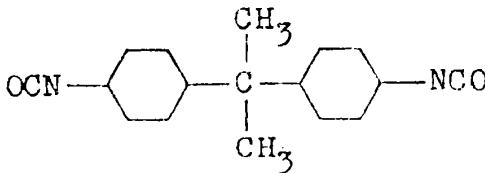
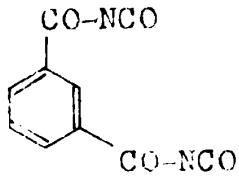
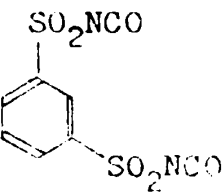
Tabelul 1. Izocianati mai importanti

Denumirea	Structura	Compozitia produsului comercial
<p><u>Izocianati aromatici</u></p> <p>Toluilendiizocianat (abreviere TDI)</p>		<p>Amestec izomeri 2,4 și 2,6 în diverse rapoarte (80/20 ; 65/35)</p>
<p>Difenilmetandiizocianat (MDI)</p>		<p>MDI pur = izomer 4,4' cu urme de izomeri 2,4' și 2,2'</p>
<p>Polimeri e - clorani - (PPI)</p>		<p>MDI brut = MDI pur + PPI, diverse rapoarte</p>
		<p>Amestecuri în diverse rapoarte de TDI și MDI brut</p>
<p>Bitolilendiizocianat (TDI) 2,3'-dimetildifenil-4,4'-diizocianat</p>		

Tabelul 1. Izocianați mai importanți (continuare)

Denumirea	Structura	Compoziția produsului comercial
Dianhidindiiizocianat (DADI) 3,3'-dimetoxidifenil-4,4'-diizocianat		
p-fenilendiizocianat (pPDI)		
1,5-naftelen-diizocianat (NDI)		
<u>Izocianați alifatici</u>		
Hexametilen-diizocianat (HDI)	$\text{OCN}-(\text{CH}_2)_6-\text{NCO}$	
Diciclohexilmetan-diizocianat (PICM, H ₁₂ MDI sau SMDI)		
Xililendiizocianat (XDI)		Amestec izomeri 1,3 și 1,4 în raport 70/30
Trans-1,4-diizocianato-ciclohexan		

Tabelul 1. Izocianati mai importanti (continuare)

Denumirea	Structura	Compoziția produsului comercial
Izoforondiizocianat (IPDI) 3-izocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexil izocianat		
Metilciclohexilen-diizocianat (STDI) 1-metil-2,4-diizocianato-ciclohexan		
Izopropiliden-bis(4-ciclohexil-izocianat) (IPCI)		
<u>Izocianati de carbonil și de sulfonil</u>		
Carbonil diizocianat	OCN-CO-NCO	
1,3-fenilen-di(carbonilizocianat)		
Sulfonil diizocianat	OCN-SO ₂ -NCO	
1,3-fenilen-di(sulfonilizocianat)		

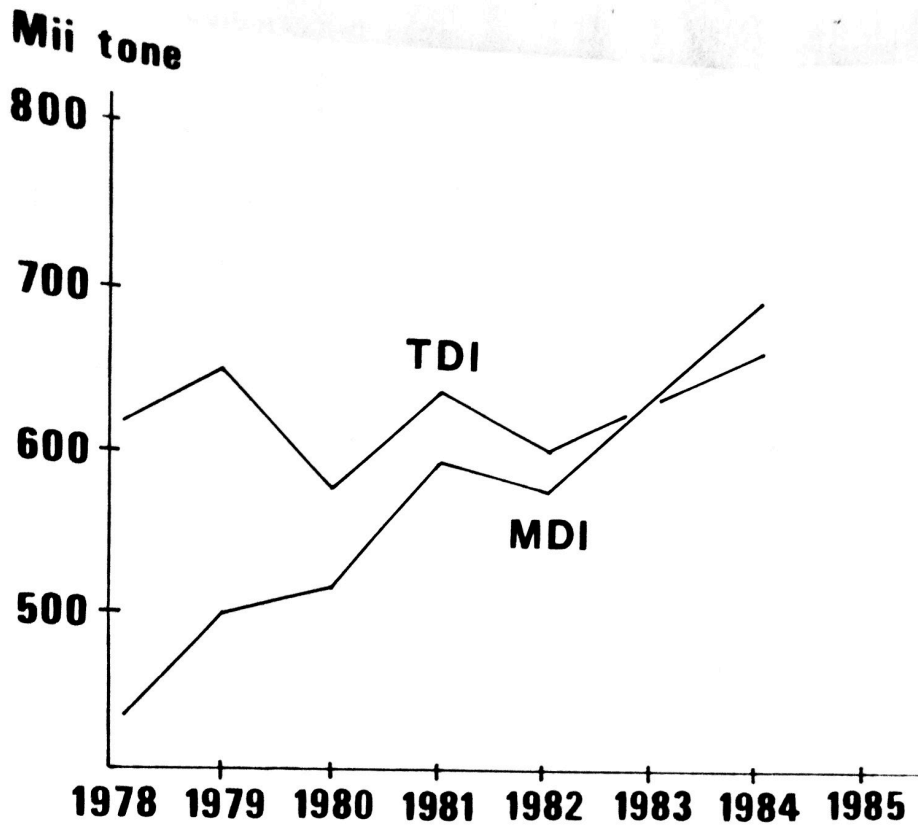
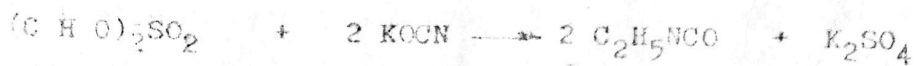


Figura 2. Vânzările mondiale de TDI și MDI

În rezumat, se poate arăta că succesul comercial al izocianatilor și poliuretanilor, inclusiv în condițiile de criză din ultimul deceniu, nu cunoaște egal în scurta istorie a materialelor plastice [9].

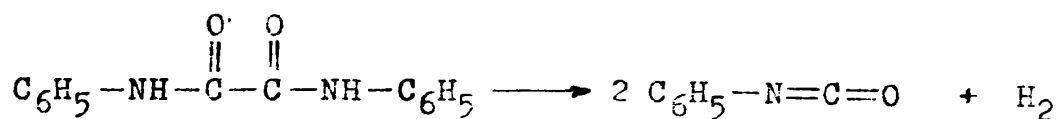
Prințul izocianat a fost sintetizat de Wurtz în 1884 prin încălzirea dietilsulfatului cu cianat de potasiu [9]:



Existența izocianatilor obținuți de Wurtz a fost confirmată de Gaudier prin oxidarea izocianatilor alifatici la izocianati cu oxid mercuric [10]:



Hofmann (în 1850) a preparat primul izocianat aromatic, fenilizocianatul, prin piroliza difeniloxamidei simetrice [10]:

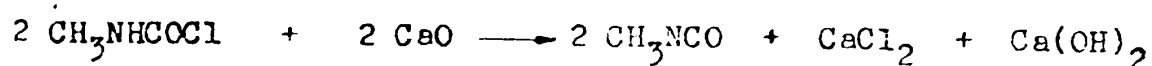
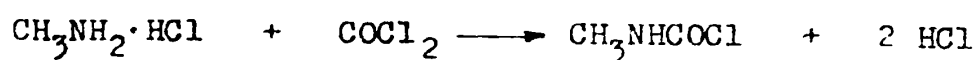


Tot Hofmann a fost probabil primul care a observat acțiunea fosgenului asupra anilinei, notînd că s-a obținut N,N'-difeniluree și clorhidrat de anilină [11].

Prima mențiune despre utilizarea fosgenului pentru sinteza izocianatilor este o notă a lui Hentschel în legătură cu faptul că la încălzirea N,N'-difenilureei (produsul intermediar) cu fosgen s-a format fenilizocianat. Metoda a fost brevetată de Hofmann și Schoensack [11].

După Siefken [12], Hentschel a descoperit obținerea izocianatilor prin fosgenarea aminelor în seria aromatică prin trecerea unui curent puternic de fosgen peste clorhidrat de anilină topit.

Gattermann și Schmidt au modificat această reacție și au raportat un randament aproape cantitativ de metilizocianat prin tratarea clorhidratului de metilamină topit cu fosgen la 250°C urmată de descompunerea clorurii de metilcarbamoil prin încălzire cu oxid de calciu [13-14].



În anii care au urmat cercetărilor lui Wurtz și Hentschel au fost preparați mulți izocianati și s-au studiat sistematic reacțiile lor. O contribuție decisivă la investigarea sistematică a domeniului și punerea în valoare a izocianatilor prin aplicații practice de mare interes a avut-o grupul de la I.G. Farbenindustrie condus de Otto Bayer, care pe lângă obținerea și caracterizarea unui număr mare de compusi au pus și bazele proceselor tehnologice de fabricație industrială. Pentru amploarea efortului de pionierat al grupului lui Bayer se citează faptul că ei au sintetizat 275 din cei 883 de izocianati caracterizați în lite-

ratură pînă în anul 1962 [13]. După cel de-al doilea război mondial cercetările germane continuă în cadrul firmei Bayer, iar studiile inițiate și în celelalte țări dezvoltate, stimulate și de publicarea rapoartelor aliaților asupra tehnologiilor industriei germane, au dus la dezvoltarea impresionantă a izocianatilor și poliuretanilor menționați anterior.

Cele mai recente cercetări privind obținerea izocianatilor descrie reacția directă a nitroderivatilor cu oxidul de carbon în condiții catalitice, metodă prin care se evită transformarea oxidului de carbon într-un derivat cu reactivitate mărită cum este fosgenul [9], [15-20].

Universalitatea aplicațiilor poliuretanilor este totuși grevată, pe de o parte de costul încă relativ ridicat al tehnologiei de obținere a izocianatilor, care în momentul de față constă în fosgenarea aminelor corespunzătoare, iar pe de altă parte de numărul redus al firmelor care produc cantitățile principale din izocianatii de bază și, care dețin know-how-ul acestei tehnologii destul de dificile.

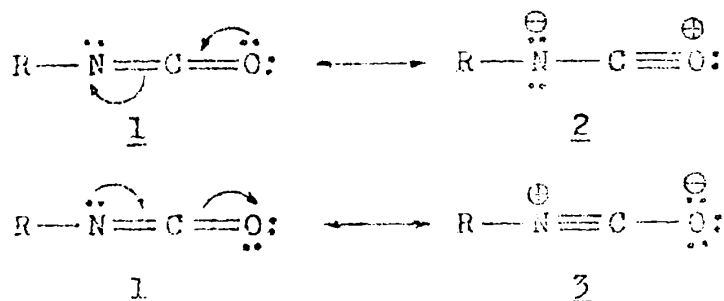
Cercetările experimentale efectuate în cadrul prezentei lucrări au urmărit dezvoltarea unei noi metode pentru obținerea izocianatilor aromatici și alifatici, cu caracter de "pseudofosgenare", care constă în reacția dintre bis(triclorometil)carbonat și amine. Studiile cu caracter preparativ au fost dirijate spre obținerea, purificarea și caracterizarea unui număr de izocianati prin această metodă, utilizînd ca mediu de reacție solvenții procedurilor clasice la presiune atmosferică și respectiv supra presiun.

O altă direcție abordată a fost modificarea structurii uretanice în vederea conferirii unui caracter retardant de ardere prin introducerea grupurilor fosforice prin substituții nucleofile. Pentru aceasta s-a utilizat diclorura acidului izocianatofosforic $Cl_2PO-NCO$ care prezintă în mod principal două grupe reactive (Cl_2PO- și $-NCO$). Scopul este introducerea în lanțul poliolic resturi fosforice care vor modifica cinetica și mecanismul reacției diclorurilor acizilor uretanofosforici cu apă și diversei alcoolii.

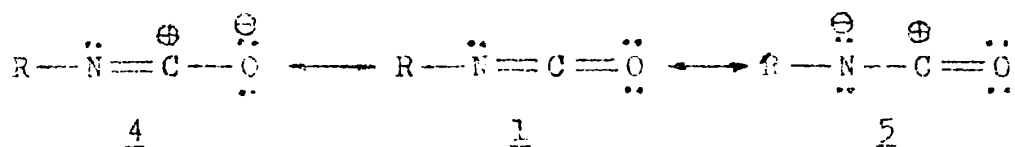
2. STRUCTURA SI REACTIVITATEA IZOCIANATILOR

2.1. STRUCTURA ELECTRONICA

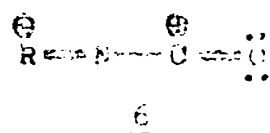
Reactivitatea grupei izocianat poate fi explicată prin structura sa electronică. Din primele studii comparative asupra spectrelor de vibrație ale azidei de metil și izocianatului de metil s-a constatat o similaritate a acestora, pe baza căreia s-a presupus liniaritatea grupei NCO ; datorită creșterii frecvenței de vibrație la trecerea 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 [13] :



În lucrările ulterioare [10], [21], sistemul de duble legături conjugate din grupa izocianat s-a reprezentat prin următoarele structuri de rezonanță :



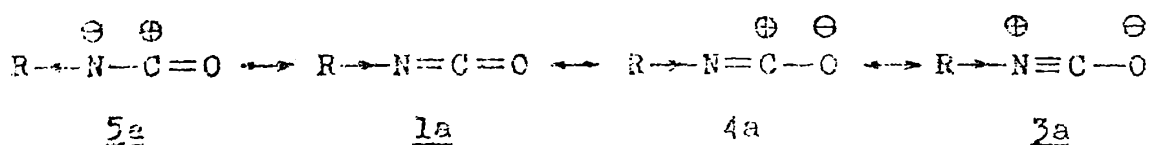
S-a considerat că structurile de tip 4 au o contribuție majoră, iar structurile de tip 5 o contribuție minoră [21]. Dacă R este substituentul se poate lua în considerare [2] o structură 6 :



Din aceste structuri limită se poate trage concluzia că densitatea electronică este maximă la oxigen și minimă la carbon, astfel

fiind oxigenul are cea mai mare sarcină negativă, carbonul cea mai mare sarcină pozitivă, iar azotul una intermediară, însă net negativă [21].

După cel mai recent studiu de sinteză [22], conjugarea interă din grupa -NCO conduce la o separare de sarcini care, în baza cercetărilor de dipolmoment, microunde, difracție electronică precum și a teoriei orbitalilor moleculari și proprietăților chimice poate fi rezumată prin structurile de mai jos :



De data aceasta se consideră că structura 3a are o contribuție minimă sau chiar nulă, iar structura 5a o contribuție mai mare decât 4a.

Se consideră, de asemenea, în baza studiilor publicate, că între grupa -NCO și alte grupe conjugarea este foarte mică. Astfel energia de conjugare pentru fenilizocianat este aproape zero, iar datele spectroscopice nu pledează pentru conjugări între grupa -NCO și grupe vecine acil sau sulfonil. Unele studii de refracție nu sugerează o oarecare deplasare de la grupa izocianat la nucleu cu substituenți atrăgători de electroni, ceea ce ar putea constitui și o justificare pentru structura 6 de mai sus.

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

2.3. METRIE MOLECULARA

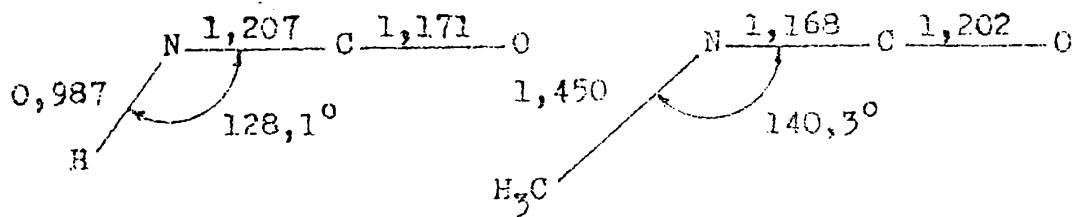
Un grup -NCOE (E = O sau S) se numește cianat (tiocianat) sau izocianat (izotiocianat) în funcție de faptul că este legat de restul moleculei prin atomul E sau prin atomul N [23].

Foarte puține astfel de molecule au fost studiate atât în fază gazoasă, cât și în fază cristalină, astfel că practic nu este

posibilă o comparație detaliată a dimensiunilor obținute pentru aceeași moleculă în cele două faze. În plus, cele mai multe studii s-au efectuat pe molecule relativ mici, la care, grupa NCO constituie o porțiune majoră a structurii.

În Figura 3 sînt prezentate două exemple tipice de structuri [24] pentru a introduce principalele elemente care vor fi discutate în continuare, și anume :

- a) liniaritatea sau neliniaritatea grupei N=C=O
- b) lungimile legăturilor N-C și C-O
- c) unghiul de legătură HNC în compuşii de tipul R-N=C=O



acidul izocianic

izocianatul de metil

Figura 3. Structuri ale unor compuşii cu grupă izocianat [24]

Izocianații a căror structură în fază gazoasă a fost determinată fie prin difracție electronică, fie prin spectroscopie de microunde sînt prezentați în Tabelul 2.

Tabelul 2. Izocianați pentru care geometriile moleculare în fază gazoasă au fost elucidate [23]

Compusul	Tehnica
HNCO	spectroscopie de microunde
CH ₃ NO	spectroscopie de microunde; difracție electronică
NOA	spectroscopie de microunde
C ₂ H ₅ NO	spectroscopie de microunde
Si(CH ₃) ₃ NO	spectroscopie de microunde; difracție electronică
(CH ₃) ₃ SiNCO	difracție electronică
Si(CH ₃) ₃ NO	difracție electronică
Cl ₃ Si(NCO) ₂	difracție electronică
Cl ₂ Si(NCO) ₂	difracție electronică
Cl ₃ SiNCO	difracție electronică
F ₃ SiNCO	difracție electronică
Cl ₂ (O)PNCO	difracție electronică
CINCO	spectroscopie de microunde; difracție electronică

Distanțele de legătură $r_{(N=C)}$ și $r_{(C=O)}$ determinate pentru izocianați în fază gazoasă sînt prezentate în Tabelul 3.

Tabelul 3. Distanțele pentru legăturile N=C și C=O în izocianați în fază gazoasă [23]

Compusul	$r_{(N=C)}$ Å	$r_{(C=O)}$ Å
HNCO	1,207 +/- 0,01	1,171 +/- 0,01
CH ₃ NCO	1,168 +/- 0,005	1,202 +/- 0,005
SiH ₃ NCO	1,150	1,179
	1,216 +/- 0,009	1,164 +/- 0,008
	1,200 +/- 0,005	1,18
(CH ₃) ₃ SiNCO	1,200 +/- 0,01	1,180 +/- 0,01
Si(NCO) ₄	1,209 +/- 0,002	1,165 +/- 0,002
Cl ₃ SiNCO	1,219 +/- 0,007	1,139 +/- 0,008
Cl ₂ Si(NCO) ₂	1,217 +/- 0,005	1,146 +/- 0,005
ClSi(NCO) ₃	1,213 +/- 0,005	1,144 +/- 0,005
GeH ₂ NCO	1,190 +/- 0,007	1,182 +/- 0,007
P ₂ PNCO	1,256 +/- 0,006	1,165 +/- 0,006
Cl ₂ (O)PNCO	1,161 +/- 0,015	1,221 +/- 0,015
ClNCO	1,226 +/- 0,005	1,162 +/- 0,005
	1,228	1,174

O comparație a lungimilor legăturilor N=C și C=O în izocianați arată că în cel mai mare număr de cazuri $r_{(N=C)}$ apare a fi mai mare decît $r_{(C=O)}$. Această constatare ar putea fi interpretată în sensul confirmării ponderii mai mari a structurii 5a de la pag.10.

Problema liniarității sau neliniarității grupei N=C=O este de un interes considerabil. În cele mai multe dintre studii sau sinteze teoretice se arată explicit că s-a admis liniaritatea grupei N=C=O [10], în timp ce în alte cazuri, deși presupusă, ea nu a fost totuși utilizată. Numai în foarte puține cazuri s-a determinat unghiul NCO sau măcar a fost examinată mai îndeaproape. Astfel, în cazul ClNCO s-a stabilit neliniaritatea unghiului NCO atât din date de difracție electronică, cât și din date de spectroscopie de microunde (Figura 4). Rezultă că posibilitatea neli-

niarității ar trebui să fie întotdeauna luată în considerare la determinările experimentale ale geometriei grupeii $N=C=O$.

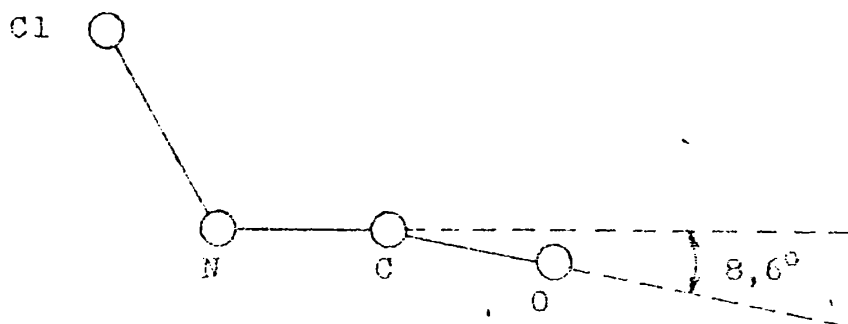


Figura 4. Molecula ClNCO arătând neliniaritatea grupeii NCO [23]

Structurile de rezonanță care se pot scrie pentru grupa $-NCO$ sînt într-o serie de cazuri luate ca bază pentru liniaritate. Pe de altă parte, calcule recente prin metodele semiempirice OM și ab initio au găsit grupele NCO neliniare pentru mii mulți izocianați simpli. Astfel spre exemplu calculele efectuate prin metoda CNDO/2 au dat pentru clorizocianat un unghi de legătură NCO de $176,1^\circ$, în foarte bună concordanță cu valoarea de 171° găsită prin interpretarea datelor de difracție electronică [24].

Unul dintre cei mai interesați parametri geometrici referitori la izocianați este unghiul de legătură $X-N=C$ unde X este atomul legat de atomul de azot al grupeii. Valorile determinate experimental sînt prezentate în Tabelul 4. Se observă că aceste unghiuri variază de la linier sau aproape linier pînă la 120° . Nu se poate evidenția o tendință sistematică pentru unghiul de legătură $X-N=C$.

În cazul derivaților de siliciu, liniaritatea lanțurilor $Si-N=C=O$ sau cel puțin unghiul foarte mare de legătură $Si-N=C$ se asociază de obicei cu caracterul $p_{\pi} - d_{\pi}$ al legăturii, implicînd orbitalii 3d disponibili ai siliciului.

Sînt surprinzătoare unghiurile de legătură $X-N=C$ din Cl_2SiNCO și $ClNCO$, mai mici chiar decît unghiul din CH_3NCO .

O corelație mai bine definită apare din variația unghiurilor $X-N=C$ și lungimilor legăturilor $X-N$ (Tabelul 4).

Tabelul 4. Unghiuri de legătură X-N=C și distanțe de legătură X-N în izocianati în fază gazoasă [25]

Compusul	\angle X-N=C, grade	$r(X-N)$ Å
HNCO	128,1 +/- 0,5	0,987 +/- 0,01
CH ₃ NCO	140,0	
	140,3 +/- 0,3	1,450 +/- 0,004
NCNCO	140,0	1,283
C ₆ H ₅ NCO	140,6	1,370
SiH ₃ NCO	liniar	1,699
	152,2 +/- 1,2	1,703 +/- 0,004
(CH ₃) ₃ SiNCO	150 +/- 3	1,76 +/- 0,02
Si(NCO) ₄	146,4	1,688 +/- 0,003
ClSi(NCO) ₃	145 +/- 2	1,684 +/- 0,003
Cl ₂ Si(NCO) ₂	136 +/- 1	1,687 +/- 0,004
Cl ₃ SiNCO	138,0 +/- 0,4	1,646 +/- 0,008
F ₃ SiNCO	160,7 +/- 1,2	1,648 +/- 0,010
GeH ₃ NCO	141,3 +/- 0,3	1,831 +/- 0,004
F ₂ PNCO	130,6 +/- 0,8	1,683 +/- 0,006
Cl ₂ (O)PNCO	120 +/- 1,5	1,684 +/- 0,010
ClNCO	118,8 +/- 0,5	1,705 +/- 0,005

Caracterul de dublă legătură al legăturii X-N pare a scădea odată cu scăderea unghiului de legătură X-N=C. Această pierdere a caracterului de dublă legătură este demonstrată de relativa lungire a acestor legături față de ceea ce ar rezulta din ecuația Shomaker-Stevenson, conform Tabelului 5.

Tabelul 5. Comparatia lungimilor de legătură X-N observate și calculate^a [23]

X	$r(X-N)$ Å		
	Observat	Calculat	Diferență
Si	1,65-1,71	1,82	0,17-0,11
F	1,635	1,76	0,07
Cl	1,69-1,70	1,69	0,01

^a Utilizând ecuația Shomaker-Stevenson:

$$r_{(X-N)} = r_X + r_N - c |X_X - X_N|$$

cu $c=0,04$ și valorile razelor covalente r_X și r_N și electronegativităților X_X și X_N luate din Pauling [25]

Aspecte stereochemice și conformationale.

Grupa izocianat este în mod necesar grupă finală, legată printr-o legătură simplă de restul moleculei și, evident, ea nu introduce în moleculă posibilitatea unor configurații stereochemice diferite, așa cum este cazul izomerilor geometrici ai alchenelor sau în prezența dublei legături carbo-azot. Totuși, întrucât rotația în jurul legăturii simple nu este, în majoritatea cazurilor, liberă, anumite conformații ale acestor grupe în raport cu restul moleculei vor fi mai stabile decât altele și deci se pot recunoaște, chiar detecta, diferiți stereoisomeri, fără a-i putea însă izola [26].

Moleculele $X-N=C=O$ s-a arătat că sînt plane (Figura 5)

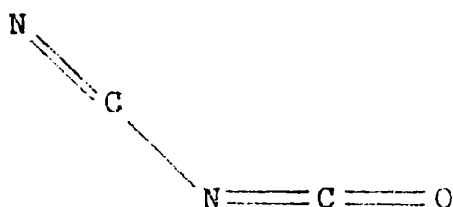


Figura 5. Aranjament coplanar pentru izocianati [23]

În multe din aceste molecule, coplanaritatea este o consecință a caracterului linear al grupei NCO. Inelul benzenic și lanțul $N=C=O$ din fenilizocianat au fost descrise drept coplanare în baza analizei cu microunde (Figura 6)

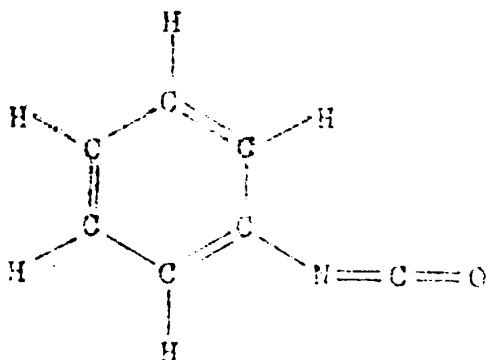


Figura 6. Aranjament coplanar pentru fenilizocianat [23]

Pentru molecula de metilizocianat sînt posibile două conformații extreme. Grupa izocianat poate fi în poziție intercalată, sau eclipsată în raport cu grupa metil ($\underline{7} \rightleftharpoons \underline{8}$) (Figura 7)

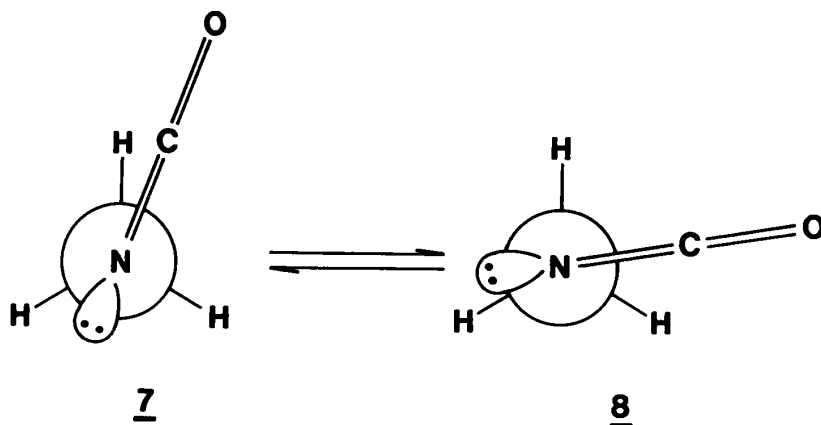


Figura 7. Conformații limită pentru metilizocianat [24]

Unele observații au indicat o tendință a grupei pseudohalogen de a eclipsa unul din atomii de hidrogen. Aceasta s-a considerat a fi rezultatul respingerii din partea perechii de electroni neparticipanți ai azotului. Dacă dubla legătură este considerată a fi de "tip banană", ea ar trebui să fie mai degrabă intercalată decât eclipsată în raport cu legătura carbon-hidrogen pe atomul adiacent. Intrucît se afirmă că necesarul volumic al unei perechi de electroni neparticipanți la atomul de azot depășește pe acela al unui atom de hidrogen legat covalent, 7 ar putea fi mai populat decât 8.

Bariera la rotația internă a grupei metil s-a găsit, din date de spectroscopie de microunde, de $0,35 \pm 0,06$ kJ/mol, corespunzînd unui unghi de legătură de 140° [23], [26]. Axa de ordinul 3 a grupei metil și legătura C-N coincid în limita erorilor experimentale.

În cazul lanțurilor liniare Si-N=C=O, respectiv simetrie C_{3v} , toate conformațiile sînt echivalente prin simetrie pentru molecula SiH_3NCO (Figura 8).

Studiile de spectroscopie în infraroșu îndepărtat au arătat că molecula de t-butilizocianat prezintă simetrie C_3 cu bariera la rotația internă în jurul legăturii C-N de 1,25 kJ/mol. O structură similară s-a determinat din date de difracție electronică

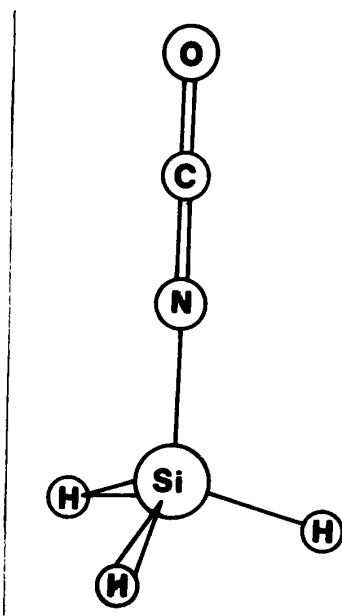


Figura 8. Molecula de SiH_3NCO arătând simetrie moleculară C_{3v} [23]

pentru molecula $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCO}$ (Figura 9)

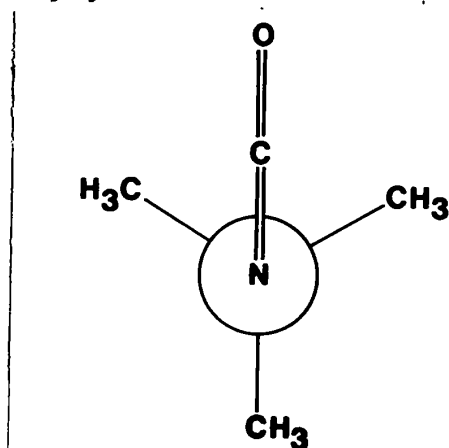


Figura 9. Conformație de simetrie C_3 pentru trimetilsilil-izocianat [23]

Pentru difluorfosfinizocianat, F_2PNCO , interpretarea datelor de difracție electronică a plasat grupa NCO în poziție anti în raport cu bisectoarea unghiului FPF, iar ulterior s-a admis rotație cu jurul legăturii P-N. S-au încercat diferite modele, unele cu unghiuri diedre fixe și altele cu rotație liberă sau ușor limitată. Modelul molecular este prezentat în Figura 10. Cea mai bună concordanță cu datele experimentale s-a obținut cu un unghi diedru de 14° .

538.528
104 G

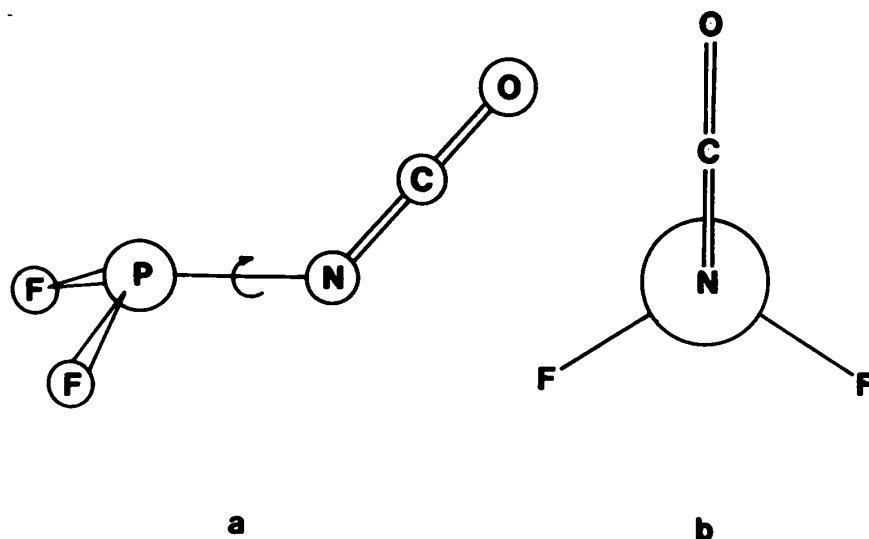


Figura 10. Modelul molecular pentru $F_2PNC=O$ [23] :
 a) privind normal la planul grupei $PNC=O$
 b) privind de-a lungul legăturii $N-P$

Determinarea conformației moleculei $Cl_2(O)PNC=O$ a fost în particular dificilă datorită unei corelări foarte strânse între unghiul diedru (\emptyset) și unghiul de legătură $P-N=C$. S-a propus ca cea mai probabilă structură aceea în care legătura $P=O$ este în poziție anti în raport cu lanțul $N=C=O$ ($\emptyset = 0$). Prin aplicarea metodei gradientului pentru distribuțiile radiale mai rezultă încă două minime. Unghiurile diedre și de legătură corespunzătoare sînt prezentate mai jos :

$$\begin{aligned} \emptyset = 0^\circ & \text{ și } & P-N=C & = 120^\circ \\ \emptyset = 90^\circ & \text{ și } & P-N=C & = 126^\circ \\ \emptyset = 160^\circ & \text{ și } & P-N=C & = 125^\circ \end{aligned}$$

Conformațiile moleculare sînt ilustrate prin proiecții de-a lungul legăturii $P-N$ (Figura 11). Conformația cu $\emptyset = 0^\circ$ se consideră a fi preponderentă, cel puțin în fază gazoasă, deoarece concordă cel mai bine cu datele experimentale, deși nu este posibil să se excludă prezența altor conformeri.

Un mare volum de cercetări teoretice a fost consacrat studiului izocianatilor derivați de la ciclohexan [26]. Astfel ciclohexanii monosubstituiți 9 pot exista în două conformații scaun, una cu substituentul axial 9a și cealaltă cu substituentul ecuatorial 9b. Cele două conformații sînt ușor intercon-

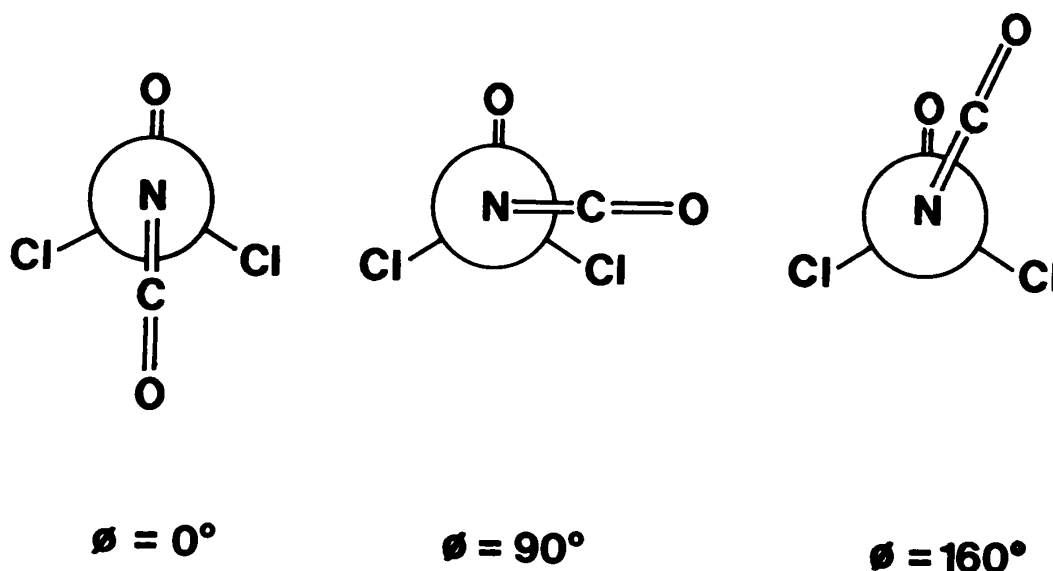


Figura 11. Cîteva conformații posibile pentru molecula $\text{Cl}_2(\text{O})\text{PNC(O)Cl}$ privind de-a lungul legăturii N-P cu diferite unghiuri de torsiune [23]

vertibile și la temperatura camerei ciclohexanii monosubstituiți trec rapid dintr-o formă scaun în cealaltă (Figura 12). Conformația ecuatorială este de obicei mai stabilă deoarece interacțiunile de nelegătură sînt mai mari pentru un substituent axial decît pentru unul ecuatorial.

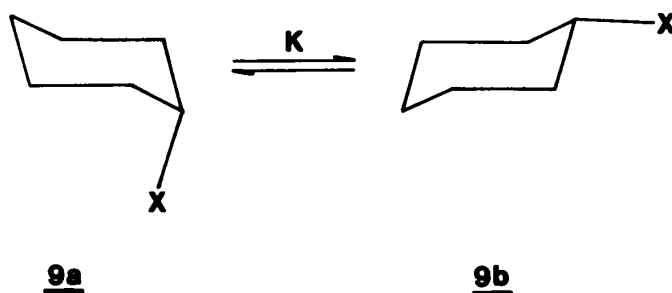


Figura 12. Conformații scaun ale ciclohexanilor monosubstituiți

Diferența de energie liberă, ΔG_X^\ominus între cele două conformații este dată de relația

$$\Delta G_X^\ominus = -RT \ln K$$

$-\Delta G_X^\ominus$ este energia liberă conformațională, adică a unei configurații mai sus decît aceea de energie minimă.

K se poate calcula cu relația

$$K = \frac{P - P_a}{P_e - P}$$

unde P_a și P_e sînt mărimile unei proprietăți a moleculei cu substituenții axial și respectiv ecuatorial, iar P este valoarea măsurată a acestei proprietăți în amestec.

Pentru determinarea diferenței de energie liberă între conformațiile axială și ecuatorială la derivații ciclohexanului s-a impus spectroscopia de rezonanță magnetică protonică drept una dintre cele mai simple și precise metode.

Spectrul $^1\text{H-RMN}$ al ciclohexilizocianatului se poate aștepta să prezinte două semnale pentru protonii α : un semnal îngust la cîmp jos pentru protonul α ecuatorial și un semnal mai larg la cîmp mai ridicat pentru protonul α axial, raportul acestor două semnale fiind o măsură directă a abundenței relative a celor doi conformeri în echilibru. Totuși, spectrul efectiv obținut prezintă un singur semnal pentru protonul α . Tranziția unui spin nuclear excitat de la starea paralelă la cea antiparalelă și din nou înapoi, prin care se produce semnalul RMN, este relativ lentă în comparație cu viteza de interconversiune a ciclohexanului la temperatura camerei. Astfel în timpul unei tranziții de spin a unui proton α molecula de care este legat se interconvertește foarte des, astfel că protonul este de foarte multe ori axial și de foarte multe ori ecuatorial. În felul acesta mediul magnetic al protonului α în timpul tranziției sale este o valoare medie a mediului unui proton axial și ecuatorial și toate proprietățile semnalului măsurat sînt valori medii.

Dacă se răcește un sistem mobil ca ciclohexilizocianatul, viteza de interconversiune a conformerilor se reduce, dar timpul de tranziție al unui spin nuclear rămîne nemodificat. La răcire se observă o lărgire a semnalului protonului α urmată de separarea în două benzi. Aceasta este o dovadă clară că viteza interconversiunii inelului la temperatură scăzută a fost redusă suficient încît durata medie a vieții în fiecare conformație este mai mare decît timpul de tranziție al unui spin nuclear. Măsurările populațiilor de protoni α axiali și ecuatoriali

prin această metodă a dat pentru $-\Delta G_{\text{NCO}}^{\ominus}$ valorile :

2,52 kJ/mol la -75°C în CDCl_3

2,12 kJ/mol la -80°C în CS_2

2,18 kJ/mol la -70°C în CDCl_3

Pentru calculul constantei K se admite că un substituent 4-t-butil are un efect neglijabil asupra constantelor de cuplare la protonul α și că de aceea cis- și trans-4-t-butil-1-ciclohexilizocianatul 10a și 10b aproximează cele două conformații scaun ale ciclohexilizocianatului (Figura 13) :

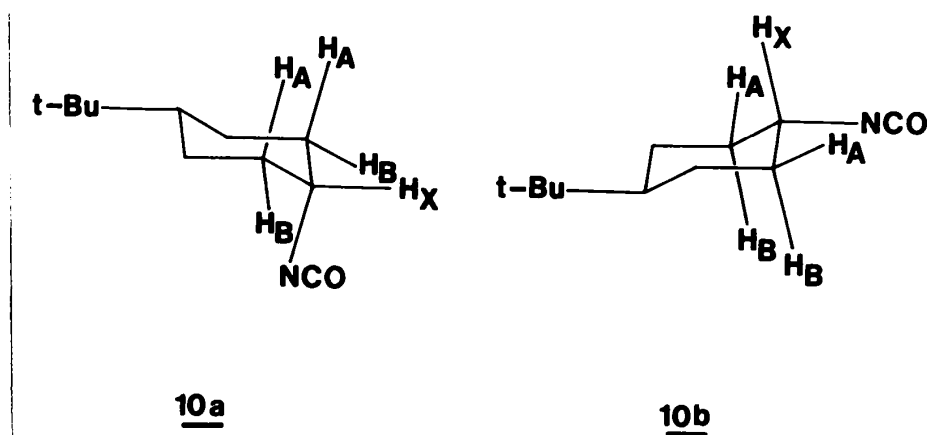


Figura 13. Conformațiile 4-t-butil-1-ciclohexilizocianatului

Astfel :

Lățimea benzii H_X (10a) = $2 J_{ea} + 2 J_{ee}$

și

Lățimea benzii H_X (10b) = $2 J_{aa} + 2 J_{ae}$

Constanta de echilibru poate fi atunci exprimată ca :

$$K = \frac{w - w_{\text{cis}}}{w_{\text{trans}} - w}$$

unde w este lățimea benzii semnalului protonului α în ciclohexilizocianat și w_{cis} și w_{trans} sînt lățimile benzilor la derivații cu t-butil.

Valoarea lui $-\Delta G_{\text{NCO}}^{\ominus}$ obținută astfel este 2,02 kJ/mol.

S-au realizat măsurători precise ale deplasărilor chimice și s-a determinat K cu relația :

$$K = \frac{\tau - \tau_{\text{cis}}}{\tau_{\text{trans}} - \tau}$$

unde τ este deplasarea chimică a protonului α în ciclohexil-izocianat și τ_{cis} și τ_{trans} deplasarea chimică în derivații cu t-butil. Rezultatele obținute arată că conformerul cu o grupă izocianat ecuatorială este favorizat cu 1,55-1,64 kJ/mol [26].

Din domeniul valorilor obținute pentru $-\Delta G_{\text{NCO}}^{\ominus}$ se pare că există incertitudini destul de mari ale metodelor, însă totuși valorile obținute pe baza deplasărilor chimice și lățimii benzilor protonilor α în sisteme substituie cu t-butil sînt în concordanță bună, avînd în vedere presupunerile făcute, cu valorile obținute prin metoda la temperaturi joase.

Față de rezervele formulate cu privire la valabilitatea presupunerilor făcute la utilizarea derivaților de t-butil, ar apare că singura abordare teoretică este aceea de scădere a vitezei de interconversiune a izomerilor conformaționali și de măsurare a populațiilor conformerilor individuali.

Preferințele conformaționale ale grupelor tiocianat și izocianat la ciclohexanii monosubstituiți au fost determinate prin spectroscopie $^1\text{H-RMN}$ la temperatură scăzută. Valorile obținute [26] au fost:

$$-\Delta G_{\text{SCN}}^{\ominus} = 5,17 \text{ kJ/mol}$$

$$-\Delta G_{\text{NCS}}^{\ominus} = 1,19 \text{ kJ/mol}$$

În atomul imediat vecin inelului ciclohexanului s-a măsurat energia liberă conformațională. Valoarea determinată este relativ mică pentru energia liberă conformațională datorită existenței unei dimensiuni sterice relativ mică în raport cu ciclohexanul. Deși ar fi de așteptat, pe baza analogiei, ca izotiocianatul să aibă o energie liberă conformațională mai mare, valoarea determinată este mai mică. Acest lucru poate fi interpretat în sensul contribuției mai mari a grupului tiocianat la energia liberă conformațională față de cea a grupului izocianat. Acest lucru este analog în cazul grupei izocianat:



Variații structurale în restul moleculei, observate în fază gazoasă.

Variațiile structurale în restul moleculei pot evidenția influența unei grupe funcționale ca aceea izocianat. Deoarece variațiile în comportarea chimică pot fi cel mai direct corelate cu modificările în structura electronică, este posibil să se tragă anumite concluzii și pe baza modificărilor geometrice.

Pe această temă există în literatură puține date, dintre care cele mai multe privesc molecule cu legături siliciu-clor. Astfel în Tabelul 6 se prezintă lungimile unor legături Si-Cl și unghiurile de legătură Cl-Si-Cl.

Tabelul 6. Lungimea legăturilor Si-Cl și unghiurile de legătură Cl-Si-Cl într-o serie de molecule [23]

Compusul	$r(\text{Si-Cl}) \text{ \AA}$	$\angle \text{Cl-Si-Cl}$ grade
SiCl_4	2,019 +/- 0,003	tetraedric
HSiCl_3	2,021 +/- 0,002	
$(\text{CH}_3)_2\text{NSiCl}$	2,023 +/- 0,005	107,6 +/- 0,4
H_3SiCl	2,0479 +/- 0,0007	
$(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{SiCl}$	2,082 +/- 0,006	
Cl_3SiNCO	2,015 +/- 0,005	109,5 +/- 0,2
$\text{Cl}_2\text{Si}(\text{NCO})_2$	2,024 +/- 0,005	107,7 +/- 0,6
$\text{ClSi}(\text{NCO})_3$	2,020 +/- 0,009	

Din datele de mai sus, precum și din informații privind compuşii cu fosfor și fluor, arătând absența unor modificări structurale mari, se poate propune concluzia că grupa izocianat exercită o influență puternică asupra restului moleculei [23].

PROPRIETĂȚI FIZICE

Proprietățile fizice ale unora dintre cei mai importanți izocianati sînt prezentate în Tabelul 7.

Tabelul 7. Proprietățile fizice ale unor izocianati [2]

Denumirea	Formula moleculară	Masa moleculară g/mol	Punct de topire °C	Punct de fierbere °C/mbar	Presiune de vapori mbar/°C
Izocianatometan	C_2H_3ON	57,05		38/1013	513/20
Izocianato-i-propan	C_4H_7ON	85,11	< -75	75/1013	90/20
1-Izocianato-n-butan	C_5H_9ON	99,13	< -70	115/1013	21/20
1-Izocianato-2-metilpropan	C_5H_9ON	99,13	-70	101/1013	32/20
Izocianatociclohexan	$C_7H_{11}ON$	125,17	-80	171/1013	6,7/40
Izocianatobenzen	C_7H_5ON	119,12	-31	165/1013	4,5/30
1-Izocianato-3-clorbenzen	C_7H_4ONCl	153,57	-4	201/1013	1,4/40
1-Izocianato-4-clorbenzen	C_7H_4ONCl	153,57	27	204/1013	1,6/40
1-Izocianato-3,4-diclorbenzen	$C_7H_3ONCl_2$	188,01	41	238/1013	4,5/80
3-Izocianatotoluen	C_8H_7ON	133,15	-75	189/1013	0,7/20
4-Izocianato-2-clortoluen	C_8H_6ONCl	167,60	23,5	226/1013	2/60
4-Izocianato-sulfoniltoluen	$C_8H_7O_3NS$	197,21	5	142/13	
1-Izocianatonaftalină	$C_{11}H_7ON$	169,18	4	201/133	1,4/90
1,6-Diizocianatohexan	$C_8H_{12}O_2N_2$	168,20	-67	187/133	1,2/80
1-Izocianato-3-izocianatometil-3,5-dimetilciclohexan	$C_{12}H_{18}O_2N_2$	229,29	< -70	216/133	1,6/120
2,4-Diizocianatotoluen	$C_9H_6O_2N_2$	174,16	21,8	247/1013	1,3/80
Diaizocianatotoluen (conținut 20% 2,6)	$C_9H_6O_2N_2$	174,16	13,5	247/1013	1,3/80
1,5-Diizocianatodimetilbenzen	$C_{12}H_6O_2N_2$	210,19	127	244/133	3,3/150
1,3-Diizocianatodifenilmetan	$C_{15}H_{10}O_2N_2$	250,26	39,5	208/10	1,3/160
2,4'-Diizocianatodifenilmetan	$C_{15}H_{10}O_2N_2$	250,26	34,5	154/1,3	
2,2'-Diizocianatodifenilmetan	$C_{15}H_{10}O_2N_2$	250,26	46,5	145/1,3	

Tabelul 7. Proprietățile fizice ale unor izocianati [2]

Denumirea	Densi- tate la 20°C	Căldu- ră spe- cifică	Căldu- ră de vapo- rizare	Căldu- ră de topire	Punct de infl. DIN 51758	Punct de aprin- dere DIN 51794
	kg/m ³	kJ/kgK	kJ/kg	kJ/kg	°C	°C
Izocianatometan	0,959	2,01	500		-20	561
Izocianato-i-propan	0,879	1,87	359		-9,5	465
1-Izocianato-n-butan	0,890	1,98	349		19	425
1-Izocianato- 2-metilpropan	0,888				6	430
Izocianatociclohexan	0,987	1,74	310		53	390
Izocianatobenzen	1,095	1,51	323	105	51	645
1-Izocianato- 3-clorbenzen	1,269	1,28	301	113	82	695
1-Izocianato- 4-clorbenzen	1,260 ¹⁾	1,05	306	126	90	650
1-Izocianato- 3,4-diclorbenzen	1,393 ³⁾	1,07	258	119	123	650
3-Izocianatotoluen	1,061	1,42	305		78	615
4-Izocianato- toluen	1,211 ²⁾	1,42	268		110	635
4-Izocianato- sulfatoluen	1,292				150	500
1-Izocianatonaftalină	1,176	1,40	338	92	134	635
1,6-Diizocianatohexan	1,047	1,72	341		130	454
1-Izocianato- 3-metil-2,5,5-trimetil- ciclohexan	1,061	1,67	331		161	430
2,4-Diizocianatotoluen	1,217	1,54	341		127	600
Diizocianatotoluen (20% 2,6)	1,221	1,55		111	127	600
1,3-Diizocianato- toluen	1,450	1,17	354	138	155	650
3,4-Diizocianato- benzen	1,183 ³⁾	1,51	306	102	212	500
1,2-Diizocianato- benzen	1,192 ²⁾	1,26	310	96	206	
2,2'-Diizocianato- difenilmetan	1,188 ³⁾	1,21		117	195	

1) 30°C

2) 40°C

3) 50°C

2.4. PROPRIETATI SPECTROSCOPICE

2.4.1. Spectroscopie în infraroșu și Raman.

Grupa izocianat este caracterizată în infraroșu printr-o vibrație de valență antisimetrică foarte puternică în regiunea 2290-2240 cm^{-1} , cu $\epsilon \sim 1300-2000$ [27] care poate fi ușor diferențiată de acelea ale grupelor $\text{N}=\text{C}=\text{S}$, $\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{N}=\text{N}=\text{N}$ și $\text{N}=\text{C}=\text{N}$. Banda este de obicei un singlet, dar uneori prezintă semne de lărgire. După unii autori [28] asimetria și dubletul prezente în banda fenilizocianatului s-ar explica printr-un efect de rezonanță Fermi. În Tabelul 8 se prezintă absorbția principală a grupei NCO determinată pentru diferiți izocianați.

Tabelul 8. Absorbția principală a grupei NCO [$\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$] pentru o serie de izocianați în CCl_4 [13]

Compusul	Banda principală cm^{-1}
<u>Izocianați alifatici și cicloalifatici</u>	
n-Butilizocianat	2261-2262
sec-Butilizocianat	2273
Izobutilizocianat	2263
n-Amilizocianat	2274
metil-3-izocianatobutan	2269
1,2-diciano-n-penten	2263-2264
2-dimetil-3-izocianatobutan	2269
metil-izocianat	2268
1,6-diciano-izocianato-n-hexan	2265-2267
1,2-diciano-izocianatopropan	2273
1,2-diciano-izocianato-n-pentan	2273-2274
1,2-diciano-izocianat	2255
1,2,4-triciano-izocianatociclohexan ^{b)}	2253-2255
3-izocianato-tetrametilensulfon	2265
<u>Izocianați aromatici</u>	
Fenilizocianat	2260
3-clorfenilizocianat	2264

Tabelul 8. Absorbția principală a grupei NCO $\left[\nu_{\text{as}}(\text{NCO}) \right]$
 pentru o serie de izocianati în CCl_4 (continuare)

Compusul	Banda principală cm^{-1}
4-Clorfenilizocianat	2265
2,5-Diclorfenilizocianat	2261
4-Nitrofenilizocianat	2261
3-Nitro-4-clorfenilizocianat	2263
o-Tolilizocianat	2273
m-Tolilizocianat	2265
p-Tolilizocianat	2263
Bis(4-izocianatofenil)metan	2270
2,2-Bis(4-izocianatofenil)propan	2268
1,1-Bis(4-izocianatofenil)ciclohexan	2263
1,4-Diizocianatobenzen	2258
1-Metil-2,4-diizocianatobenzen	2264
1-Metil-2,5-diizocianatobenzen	2255
1-Metil-2,6-diizocianatobenzen	2261
1-Metil-3,5-diizocianatobenzen	2254
1-Metil-3,5-dietil-2,4-diizocianatobenzen	2272
1-Nitro-3-metil-4,6-diizocianatobenzen	2261
1-Nitro-2-metil-4,6-dietil-3,5-diizocianatobenzen	2272
4,4',4''-triizocianatotrifenilmetan	2260
3-Metoxifenilizocianat	2266
4-Etoxifenilizocianat	2274
3,3'-Dimetoxi-4,4'-diizocianatodifenil	2242
3,3'-Dietoxi-4,4'-diizocianatodifenil	2240
2,5-Dimetoxifenilizocianat	2249
1-Naftilizocianat	2267
2-Izocianatocrisen	2274
1-Izocianato-2-etoxi-5,5,7,8-tetrahidronaftalină	2249
Benzilizocianat	2264-2265
1,3-Bis(izocianatometil)benzen	2262

a) Amestec cis-trans

Banda de mai sus apare foarte aproape de cea corespunzătoare a nitrililor, dar intensitatea ei este de circa 100 de ori mai mare, datorită modificării mai însemnate a momentului dipol indus prin vibrație. În compuși conținând atât grupa izocianat, cât și nitril, ca $\text{NC}(\text{CH}_2)_3\text{NCO}$ nu s-a putut detecta o bandă distinctă pentru NC. Asimetriile care ar putea fi în principiu atribuite prezenței grupei nitril au fost puse în evidență după cum s-a arătat mai sus și pentru izocianați care nu conțin această grupă [28].

Banda nu este sensibilă la natura substituenților, întrucât și izocianații alifatici și cei aromatici o prezintă în aceeași regiune. În spectrul Raman această bandă este relativ slabă.

Vibrația simetrică apare la $1450\text{--}1420\text{ cm}^{-1}$, fiind foarte slabă în infraroșu și puternică în spectrul Raman [27], întrucât momentul dipolar indus este fără îndoială mai redus prin compensare parțială decât în cazul vibrației antisimetrice NCO.

Perfluoroalchilizocianații prezintă frecvența vibrației antisimetrice la circa 2295 cm^{-1} și a celei simetrice la circa 1465 cm^{-1} .

Domeniile de frecvență pentru grupa NCO din izocianații alifatici sînt rezumate în Tabelul 9.

Tabelul 9. Domeniile de frecvență în infraroșu pentru vibrațiile caracteristice ale grupei NCO în izocianații alifatici [13]

Vibrația	Frecvența	Intensitate
$\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$	2300-2250	foarte intens
$\nu_{\text{s}}(\text{NCO})$	1450-1400	foarte slab
$\delta_{\text{I}}(\text{NCO})$	650-600	slab definit
$\delta_{\text{II}}(\text{NCO})$	600-590	intens

În Tabelul 10 se prezintă atribuirile pentru vibrațiile fundamentale active în infraroșu ale metilizocianatului, iar în Tabelul 11 atribuirile benzilor de combinație pentru trei izocianați [13].

Tabelul 10. Atribuirile pentru principalele vibrații fundamentale active în IR ale metilizocianatului

Vibrația	Frecvența, cm^{-1}	Stare
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	3000	lichid
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	2960	lichid
$\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$	2288	lichid
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1453	lichid
$\nu_{\text{s}}(\text{NCO})$	1437	solid
$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1416	lichid
$\gamma_{\parallel}(\text{CH}_3)$	1132	lichid
$\gamma_{\perp}(\text{CH}_3)$	1023	lichid
$\nu(\text{C}\alpha-\text{N})$	852	lichid
$\delta_{\perp}(\text{NCO})$	613	solid
$\delta_{\parallel}(\text{NCO})$	596	lichid
$\delta(\text{CNC})$	353	lichid

Tabelul 11. Atribuirile pentru benzile de combinare ale izocianatilor

Frecvența, cm^{-1} a)			Atribuire
Metil-izocianat	Etil-izocianat	Izopropil-izocianat	
3726	-	-	$\nu_{\text{as}}(\text{NCO}) + \delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
-	3698	3674	$\nu_{\text{as}}(\text{NCO}) + \nu_{\text{s}}(\text{NCO})$
3000	-	-	$\nu_{\text{as}}(\text{NCO}) + \delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
-	2833	-	2218 + $\nu_{\text{s}}(\text{NCO})$
-	2083	-	$\nu_{\text{as}}(\text{NCO}) + \nu(\text{CC})$
3168	-	-	2318 + $\nu(\text{C}\alpha-\text{N})$
3135	3075	-	$\nu_{\text{as}}(\text{NCO}) + \nu(\text{C}\alpha-\text{N})$
3089	-	-	2254 + $\nu(\text{C}\alpha-\text{N})$

Tabelul 11. Atribuirile pentru benzile de combinare ale izocianatilor (continuare)

Frecvența, cm ⁻¹ a)			Atribuire
Metil-izocianat	Etil-izocianat	Izopropil-izocianat	
2912	2901	-	2 X $\delta_{as}(CH_3)$
2871 ^{b)}	-	-	2 X $\nu_s(NCO)$
2813	-	-	2 X $\delta_s(CH_3)$
2570	-	-	$\delta_{as}(CH_3) + \gamma_{ }(CH_3)$
2460	-	-	$\delta_{as}(CH_3) + \gamma_{\perp}(CH_3)$
-	2419	-	$\nu_s(NCO) + \nu(CC)$
-	-	2393	$\delta(CH) + \nu(CC)$
2318	2218	2172	$\nu_s(NCO) + \nu(C_{\alpha}-N)$
2254	-	-	$\delta_s(CH_3) + \nu(C_{\alpha}-N)$
-	2140	-	$CH_2Wag_{\perp} + \nu(C_{\alpha}-N)$
2131	-	-	$\nu_{as}(CH_3) - \nu(C_{\alpha}-N)$
-	2090	-	$CH_2Bend + \delta_{ }(NCO)$
-	1399	-	$\nu(CC) + \delta_{\perp}(CCN)$
-	1375 ^{b)}	-	$\nu(CC) + \delta_{ }(CCN)$
-	1262	1242	2 X $\delta(NCO)$
-	-	1221	$\delta(NCO) + \delta(NCO)$

a) Frecvența din spectre în stare lichidă

b) Frecvența în stare solidă

- Bandă neobservată

2.4.2. Spectroscopie electronică.

Spectrul de absorbție al etilizocianatului în stare gazoasă prezintă o tranziție largă de tip $n \rightarrow \pi^*$ la circa 210 nm cu $\epsilon \sim 60$; această bandă nu prezintă structură fină de vibrație. Metilizocianatul are un spectru asemănător. S-a raportat de asemenea că grupa NCO nu absoarbe în ultraviolet chiar dacă este legată

tă de o grupă vinil. Totuși, spectrul în ultraviolet al trans-vinilendiizocianatului în soluție în izooctan prezintă un maximum la 225 nm ($\epsilon = 19770$) [27].

Există în literatură un număr mai mare de referințe cu privire la izocianații aromatici, care sînt rezumate [27] în cele ce urmează :

Fenilizocianații substituiți prezintă cele două benzi tipice pentru derivații benzenici : o bandă benzenoidă fin structurată între 253 și 300 nm și o bandă K intensă în jur de 215-230 nm. În Tabelul 12 se compară maximele de absorbție ale fenilizocianatului și fenilcianatului.

Tabelul 12. maximele de absorbție în UV ale fenilizocianatului și fenilcianatului în ciclohexan [27], [29-30].

Compusul	Banda K		Banda benzenoidă	
	λ (nm)	log ϵ	λ (nm)	log ϵ
PhNCO	227	4,02	264 271 273	2,69 2,75 2,68
PhCCN	216	3,21	256 262 268	2,58 2,75 2,67

Banda K a fenilizocianaților substituiți este deplasată batocrom și este de lărgime mai mare la jumătate de înălțime și mai intensă comparativ cu aceea din fenilcianatii substituiți. Banda benzenoidă este de asemenea deplasată batocrom. 4-bifenilizocianatul are, în cloroform, un maxim la 263 nm ($\epsilon = 22800$), în timp ce cianatul corespunzător îl are la 251 nm ($\epsilon = 19200$). Aceste deplasări pot fi interpretate în sensul unei conjugări mai intense a grupei izocianat cu nucleul aromatic [29-30].

În Tabelul 13 sînt redată spectrele în UV ale unor izocianați aromatici.

Tabelul 13. Spectrele UV ale unor arilizocianați, ArNCO [27], [31]

Ar	Solvent	λ_{max} (nm)	ϵ
Ph	Hexan	226 263 277	10965 457 468
2-ClC ₆ H ₄	Metanol	235 268 276 284	12200 672 715 554
3-ClC ₆ H ₄	Metanol	238 278 286	16200 1060 846
4-ClC ₆ H ₄	Hexan	235 273 287	16596 661 437

Tabelul 13. Spectrele UV ale unor arilizocianați,
ArNCO (continuare)

Ar	Solvent	λ_{\max} (nm)	ϵ
2-NO ₂ C ₆ H ₄	Hexan	222 259 316	16982 4366 2291
3-NO ₂ C ₆ H ₄	Hexan	222 253 300 335	23442 6918 479 166
4-NO ₂ C ₆ H ₄	Hexan	215 276 324	10233 13804 550
2-MeC ₆ H ₄	Hexan	228 273 280	10233 631 562
3-MeC ₆ H ₄	Hexan	229 273 281	9550 550 490
4-MeC ₆ H ₄	Hexan	230 274 283	13183 776 759
1-Naftil	Ciclohexan	318 290 226	

Toți acești compuși prezintă o bandă K intensă în jur de 230 nm ($\epsilon = 10000-20000$) și o bandă benzenoidă fin structurată cu două sau trei picuri în regiunea 270-300 nm ($\epsilon = 500-1000$). Banda UV a p-clorfenilizocianatului la $\lambda_{\max} = 234$ nm ($\epsilon = 16300$) a fost utilizată în urmărirea dispariției compusului în timpul reacției sale cu metanolul [32].

2.4.3. Spectroscopie de rezonanță magnetică nucleară.

Protonii α și β din izocianații alifatici dau semnale de rezonanță la 1,17 ppm și 0,25 ppm, respectiv, mai sus decât protonii corespunzători din cianați [27]. Aceasta determină ca deplasarea chimică a protonilor α -metilen din alchilizocianați să apară la circa 3,2 ppm, și aceea a protonilor α -metin la circa 3,6 ppm; protonii β -metil și β -metilen dau semnale de rezonanță la circa 1,20 ppm, respectiv 1,55 ppm.

Protonii α din ciclohexilizocianat și cis- și trans-(4-t-butil)ciclohexilizocianat dau semnale de rezonanță în jur de 3,4 ppm. Într-o serie de α -alcoxiutilizocianați protonii α -metin și β -metil au fost determinați în regiunile 4,60-5,00 ppm și 1,20-1,45 ppm, respectiv. Rezonanța protonilor metilici dintr-o serie de α , α -dimetilbenzilizocianați apare în regiunea 1,5-1,7 ppm. Fenilizocianatul are deplasarea chimică a protonilor centrată la 7,1 ppm [31].

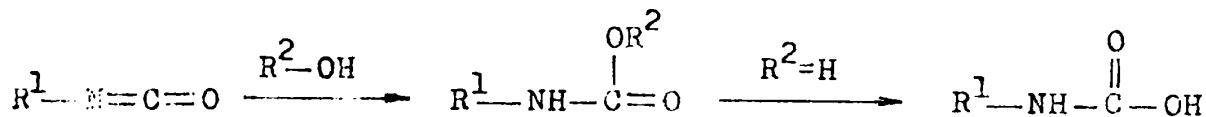
Deplasarea chimică ¹³C-RMN (în CDCl₃) a grupei NCO apare, în cazul metil, etil și ciclohexilizocianatului la 121,4, 122,5 și 123,6 ppm, respectiv, mai jos decât pentru tetrametilsilan, în

timp ce aceea a fenilizocianatului apare la 125,2 ppm. Deplasarea chimică a carbonului metilului din metilizocianat apare la 99,2 ppm mai sus decât în cazul benzenului, ca lichid pur. În sfârșit, pentru deplasarea chimică ^{13}C -RMN a grupei NCO din tricloracetilizocianat s-a găsit valoarea de 130,2 ppm.

Deplasările chimice ^{14}N -RMN ale izocianatilor de metil, etil, n-propil și fenil (lichide pure) apar la 361,343,346 și 330 ppm, respectiv, mai sus decât ionul azotat. Pentru comparație, semnalele de rezonanță ale etil și fenilcianatului apar la 222, respectiv 208 ppm, astfel că spectroscopia ^{14}N -RMN permite o distincție clară între cianați și izocianați și probabil și între alchil și arilizocianați.

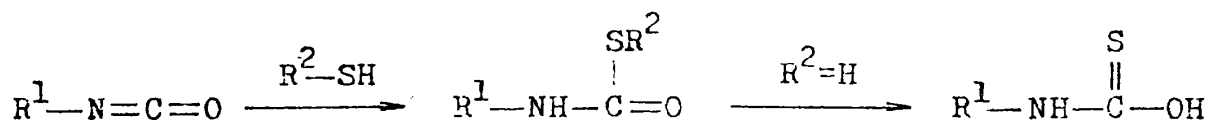
2.5. REACTIVITATE ; REACTIILE IZOCIANATIILOR CU NUCLEOFILI.

Cea mai importantă reacție de adiție nucleofilă a izocianatilor este aceea cu compușii hidroxilici [1]. Izocianații aditionează ușor apa în medii apoase neutre [14], [33], sau mai rapid în condiții acide sau bazice [1] pentru a da acizi carbamici instabili :



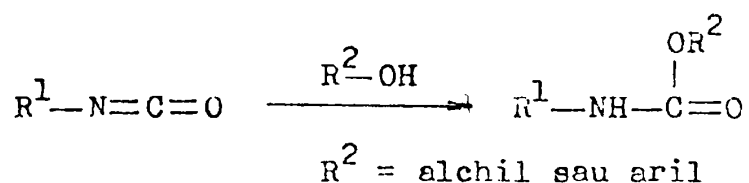
Aceștia elimină bioxid de carbon, dând amina corespunzătoare, care la rândul ei poate reacționa cu izocianatul inițial pentru a da un derivat ureic. Ureele sînt adesea produsul final stabil, pentru cazul reacțiilor izocianatilor simpli în medii apoase, în timp ce reacțiile izocianatilor de acil și de sulfonil cu apa se opresc la stadiul amidă, dînd carboxamide primare și respectiv sulfonamide. Spre exemplu, clorosulfonilizocianatul este transformat în medii apoase la clorura de sulfamoil ($\text{NH}_2\text{SO}_2\text{Cl}$), un reactiv recomandat pentru introducerea în molecule, a grupării sulfonamido.

Reacțiile izocianatilor cu hidrogenul sulfurat și ionul de hidrosulfură decurg asemănător celor cu apa și ionul de hidroxid rezultînd acizi tiocarbamici instabili [33].



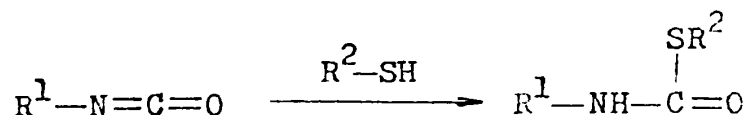
care, ca și în cazul analogilor lor oxigenați, se descompun la amine și deci la uree.

Adiția alcoolilor primari și secundari și a fenolilor la izocianați pentru a da carbamați (uretani) este de o importanță deosebită în industrie (uretanii fiind intermediari sintetici cu producție de masă) și aplicată la diizocianați asigură producția unor polimeri sintetici remarcabili, poliuretanii.



Adiția de acest tip la izocianați este activată de acizi, baze și - așa cum s-a demonstrat recent [1] - de lumină și decurge exoterm în cazul izocianaților de acil și de sulfonil, foarte reactivi. Carbamații derivați din clorosulfonilizocianat și alcooli terțiari sînt în particular interesați prin aceea că se descompun puțin peste temperatura camerei cu degajare de bioxid de carbon pentru a da cloruri de alchilsulfamoil ($RNHSO_2Cl$) cu randamente medii pînă la foarte bune. Acest proces (împreună cu eliminarea ușoară a grupei clorosulfonil) oferă o metodă de transformare a alcoolilor terțiari în carbinamine terțiare care evită condițiile puternic acide ale reacției Ritter [1]. În reacția clorosulfonilizocianatului cu fenoli la temperatură ridicată, adiția la grupa izocianat este ocolită în favoarea dezlocuirii atomului de halogen pentru a da ariloxisulfonilizocianați [34].

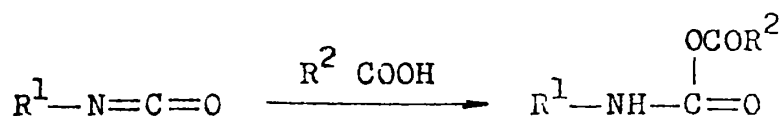
Reacțiile izocianaților cu tiolii și tiofenolii sînt foarte asemănătoare cu cele discutate pentru alcooli și fenoli. Tiolii, tiofenolii și sărurile lor reacționează în general cu izocianații simpli, izocianații de acil și de sulfonil pentru a da tiocarbamații respectivi :



R^1 = alchil, aril, acil sau sulfonil

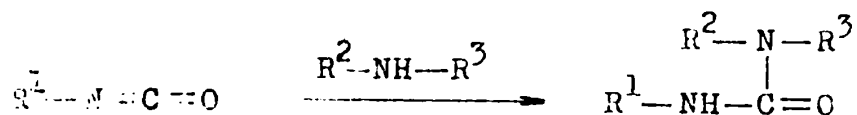
R^2 = alchil sau aril

Izocianații reacționează în general cu legăturile OH ale hidroxiacizilor (de exemplu acizii carboxilici, acizii fosforici) pentru a da anhidride mixte foarte reactive :

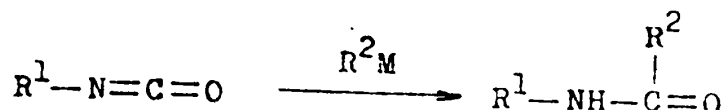


Compușii de acest tip sînt deosebit de utili în formarea de legături C-N și P-O în peptide și esteri fosfatici. Intrebuințarea în această direcție a anhidridelor mixte ale acizilor carboxilici cu izocianații [14], [33] este limitată de tendința lor de a disproporționa la amestecuri de anhidride carboxilice și carbamice.

Izocianații reacționează cu aminocompușii (amoniac, amine primare și secundare, hidroxilamine, hidrazine) prin aditie nucleofila 1,2. Aceste reacții decurg în mod normal cu randamente bune. Astfel, amoniacul și aminele primare și secundare reacționează cu izocianații simpli pentru a da uree ; izocianații de acil și sulfonil se comportă la fel :



Izocianații reacționează de asemenea prin aditie 1,2 cu nucleofili cu carbon (ionul de cianură, compuși organometalici și compuși cu grupări activ). Acest tip de reacții servește la conversia izocianaților în amide funcționalizate [1]:



3.SINTEZA IZOCIANATILOR PRIN FOSGENAREA AMINELOR

3.1.FOSGENAREA AMINELOR PRIMARE - BAZA LIBERA

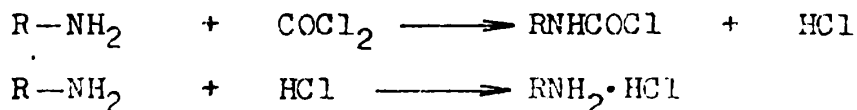
3.1.1.Fosgenarea aminelor primare - baza liberă - în soluție

Fosgenarea aminelor primare în soluție constituie metoda cea mai larg aplicată pentru sinteza izocianatilor, în special la scara producției industriale.

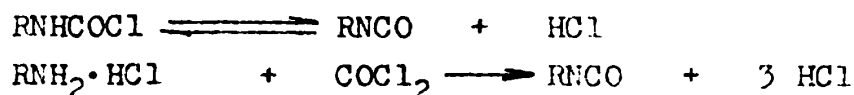
Reacția principală care stă la baza fosgenării aminelor este următoarea :



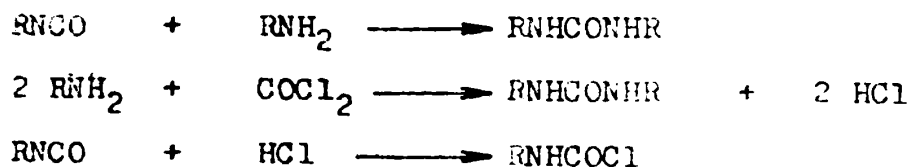
Siefken [12] a descris acest proces ca decurgînd în două etape :
- în prima etapă, prin adăugarea soluției de amină în soluția de fosgen în exces menținută la rece (circa 0°C) se formează clorura de carbamoil și clorhidratul aminei (în general insolubil) :



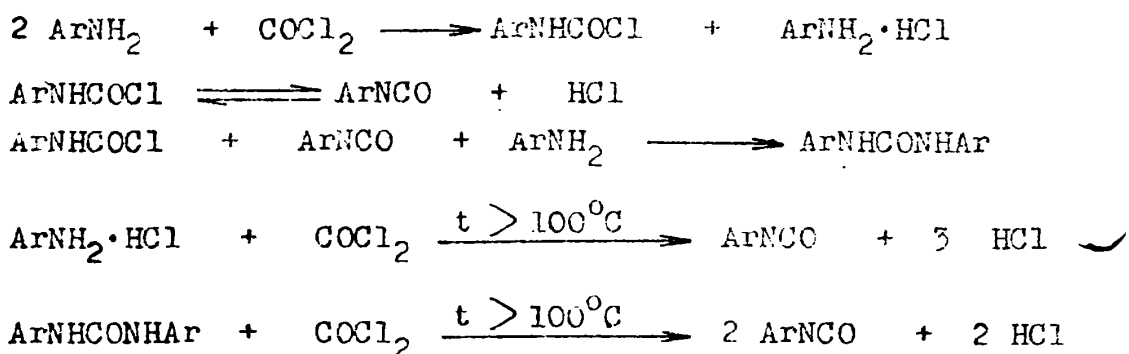
- în etapa a doua, prin ridicarea temperaturii și barbotarea de fosgen în exces se realizează pe de o parte descompunerea clorurii de carbamoil și pe de altă parte fosgenarea clorhidratului :



Procesul este complicat de reacții secundare ca formarea de derivați ureici și clorură de carbamoil [10] :

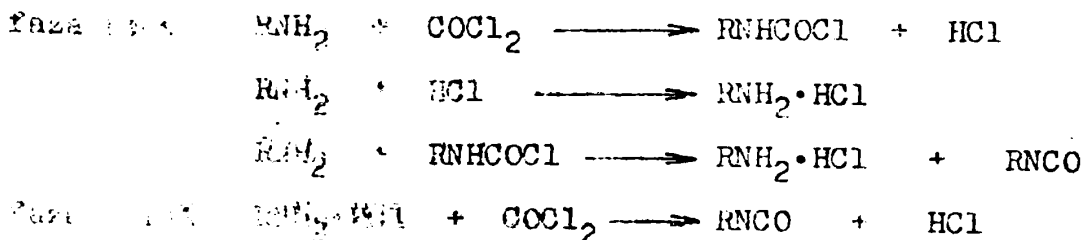


Intr-un studiu de mecanism și cataliză [35] se propune următoarea schemă pentru fosgenarea aminelor aromatice :



Aceste procese fiind brevetate, în literatură se găsesc puține date despre reacțiile individuale. Totuși s-a stabilit că prima reacție este foarte rapidă chiar și la 0°C , iar echilibrul clorurii de carbamoil-izocianat poate fi deplasat spre dreapta chiar sub 100°C , respectiv la $50-70^\circ\text{C}$ [9], rămânând ca fosgenarea clorhidratului și a derivatului ureic să necesite temperaturi de peste 100°C [9], [35].

Alte cercetări mai recente din domeniul fosgenării [36] avansează concluzia că imaginea general acceptată de literatură potrivit căreia în prima etapă (numită în practică și etapa rece) se formează clorura de carbamoil care în a doua etapă (caldă) se descompune la izocianat nu este suficient de corectă și că în realitate succesiunea reacțiilor principale este următoarea :



Avantajele al procedului de fosgenare în faza rece sunt :

1. - faza rece în care reacția decurge inițial rapid, ea se poate realiza apoi datorită precipitării aminei sub formă de clorhidrat

- reacțiile secundare ducând la produși ureici, în special dacă acilarea se efectuează la temperaturi mai ridicate.

Dezavantajul al doilea, mai puțin relevant în cazul monoizocianatilor când în condiții mai energice produsul ureic poate fi în general convertit la izocianat, se accentuează la fosgenarea diaminelor (de importanță practică majoră) când se formează produși poliureici din care nu se mai poate recupera izocianatul.

Pentru diminuarea acestor inconveniente se recomandă efectuarea etapei de acilare la $0-5^{\circ}\text{C}$ [12], [37-41], folosirea unui exces de fosgen și descompunerea clorurii de carbamoil într-o etapă ulterioară [42-47]. În această a doua etapă este necesară asigurarea unei bune eliminări a acidului clorhidric din mediul de reacție pentru deplasarea echilibrului către formarea izocianatului, ceea ce se realizează prin barbotarea unui exces mare de fosgen care este ulterior îndepărtat cu gaze inerte [40], [44], [48-51].

Pentru anumiți izocianati particulari de interes se descriu și proceduri în mai multe etape. Astfel, 1,6,11-undecantriizocianatul [52-53], cu aplicații în realizarea de produse poliuretanică care nu se îngălbenesc [54] se obține prin următoarea secvență de preparare [55]:

- adăugarea 1,6,11-undecantriaminei la $0-20^{\circ}\text{C}$ într-un solvent inert care conține fosgen în concentrație de 20-50% greutate;
- încălzirea amestecului rezultat la $65-75^{\circ}\text{C}$ în prezența fosgenului;

- ridicarea temperaturii amestecului la peste 120°C în timp de o oră în prezența fosgenului;

- reacția amestecului cu fosgenul la peste 120°C timp de minimum 6 ore.

O deosebită importanță practică pentru reacțiile de fosgenare o are natura solventului în care se efectuează; este de dorit ca acesta să îndeplinească următoarele condiții:

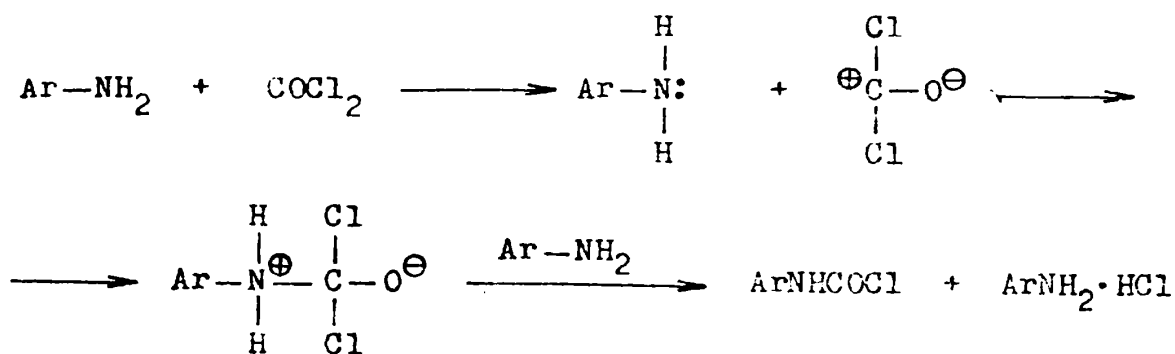
- să posede o putere mare de solvatare pentru reactanți
- să aibă retenție slabă pentru acidul clorhidric
- punctul său de fierbere să fie ridicat (peste temperatura de lucru, în caz contrar fiind necesar să se lucreze la presiune) și adecvat separării eficiente a izocianatului prin distilare.

Printre solvenții indicați în literatură se pot menționa: benzenul [56-58], toluenul [12], [56], xilenul [12], [56-57], monoclorbenzenul [12], [42], [56], [59-63], o-diclorbenzenul [12], [37-39], [44], [48], [56], [64-66], clor-naftalina [12], alte hidrocarburi aromatice clorurate în nucleu [56], [67-68], alchilftalați [69-70], terfenilul [71], eteri ai alco-

olilor polihidroxicili [41], [72-73], alchil-aril-cetone [49], dialchilcetone [74]. Ocazional se pot folosi solvenți mai polari ca acetatul de etil [51], [56], nitrobenzenul [50], [56], dioxanul [56], dimetilsulfona [56], tetrametiltiourea [75], oxiclo-
rura de fosfor [76] și derivați ai acizilor sulfonici aromatici [77]. Solvenții foarte polari ca N,N-dimetilformamida, dimetil-
sulfoxidul și hexametilfosforamida nu se pot folosi deoarece re-
acționează repede cu fosgenul [56]; dimetilformamida reacționează și cu izocianatii aromatici la temperaturi ridicate [78].
Uneori se întrebuintează ca solvent chiar izocianatul care se fa-
brică [64], [79]. În sfârșit, s-a descris și un sistem de solvent
organic apos în prezență de hidroxid de sodiu pentru legarea aci-
dului clorhidric care se formează [80].

Din puținele studii existente în literatură privind cinetica și mecanismul reacției rezultă următoarele :

În cazul aminelor aromatice, mecanismul reacției, ca al altor N-acilări, este de tipul S_N2 (substituție nucleofilă bimoleculară):



Reacția începe cu atacul nucleofil al aminei, urmat de stabiliza-
rea intermediarului în forma clorurii de arilcarbamoil, cu elimi-
narea acidului clorhidric. Amina participă la reacție ca donator de
electroni. Corespunzător, existența unor substituenți atrăgători de
electroni care scad bazicitatea aminei reduce viteza de reacție,
iar prezența unor substituenți donatori de electroni mărește viteza
reacției. Existența unor substituenți în orto reduce mult viteza
de reacție.

Conversia clorurii de carbamoil la izocianat este o reacție
de eliminare în echilibru. S-a arătat că spectrele IR ale soluții-
lor clorurii de fenilcarbamoil în diverși solvenți prezintă o

bandă caracteristică pentru izocianat la 2260 cm^{-1} , indicînd că descompunerea începe la temperatura camerei, probabil datorită unei interacțiuni cu solventul [82]. Astfel, în benzen și toluen s-a determinat, după 30 de minute la 40°C o concentrație de izocianat de circa 10%, iar în o-diclorbenzen de circa 35%.

Pentru aprofundarea acestei probleme s-a studiat echilibrul clorură de carbamoil-izocianat în cazul clorurilor acizilor p-clorfenil și p-bromfenilcarbamici, prin spectrofotometrie în IR [81]. S-a constatat creșterea intensității benzii izocianatului în ordinea : toluen, benzen, clorbenzen (Tabelul 14)

Tabelul 14. Conținutul de izocianat liber în clorurile de arilcarbamoil la temperatura camerei [81]

Solvent	% izocianat liber în clorurile de				
	fenil-carbamoil	p-clor-fenil-carbamoil	p-brom-fenil-carbamoil	2,4-tolilen-carbamoil	2,6-tolilendi-carbamoil
mol/l	0,05	0,05	0,05	0,01	0,01
toluen	10	14,5	45,5	-	-
benzen	35	40	84	75	70
	39	62	81	-	-
o-diclorbenzen	-	-	-	82	75
tetra-clorură de carbon	-	-	-	86	81

Aceste rezultate pun în evidență atât rolul substituenților, cât și al solventului în descompunerea clorurilor de carbamoil.

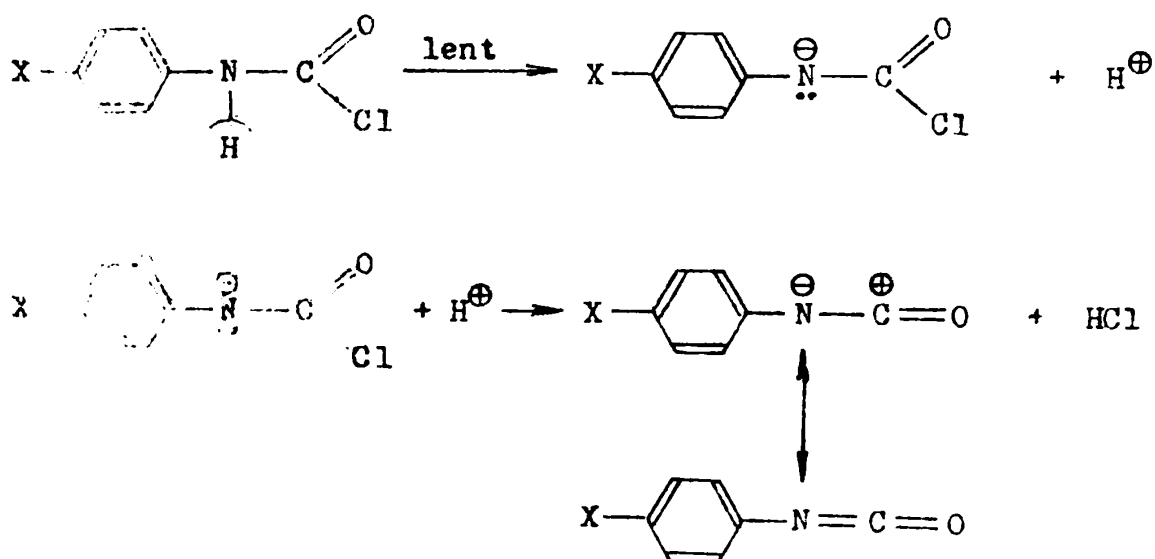
Viteza reacției de dehidrohalogenare a clorurilor de carbamoil s-a studiat cu aceleași substanțe model și aceiași solvenți, rezultînd o cinetică de ordinul I cu constantele de viteză din Tabelul 15. Constantele de viteză determinate arată că diferenții solvenți au o influență semnificativă asupra vitezei de reacție : la aceeași temperatură, viteza de reacție crește în general în ordinea : toluen, benzen, clorbenzen. Dacă nucleul aromatic conține un atom de halogen atrăgător de electroni în para, viteza de des-

Tabelul 15. Constantele de viteză pentru descompunerea clorurilor de carbamoil [81]

Clorura de carbamoil	Solvent	k_{mediu} (Min ⁻¹)				Entalpia de activare, kcal/mol
		0°C	10°C	25°C	40°C	
Clorură de fenil-carbamoil	benzen		0,0155	0,0694	0,2630	16,50
	toluen		0,0440	0,0645	0,0925	4,37
	clorbenzen	0,0072	0,0250	0,1320		20,40
Clorură de p-clorfenil-carbamoil	benzen		0,0170	0,0745	0,2880	16,85
	toluen		0,0259	0,0760	0,1780	10,26
	clorbenzen	0,0102	0,0340	0,1780		16,30
Clorură de p-bromfenil-carbamoil	benzen		0,0150	0,0720	0,2900	13,87
	toluen		0,0236	0,0695	0,1750	10,96
	clorbenzen	0,0093	0,0295	0,1500		17,80

compunere crește suplimentar. Valoarea entalpiei de activare este cea mai mică pentru descompunerea în toluen. În cazul clorurii de fenilcarbamoil ea este neașteptat de mică, autorii neputând propune o explicație pentru acest fapt.

Interpretarea datelor cinetice duce la propunerea următorului mecanism de reacție :



Intrucât viteza de reacție crește în prezența unui substituent

atrăgător de electroni în para, se presupune că reacția începe cu desprinderea unui proton, care este etapa determinantă de viteză. Datorită influenței substituentului X, legătura N-H este slăbită și finalmente protonul este eliminat, starea de tranziție astfel formată stabilizându-se prin eliminarea unui ion de clor și formarea unei duble legături carbon-azot pe seama perechii de electroni neparticipanți a azotului.

O cercetare extinsă pe o gamă mai largă de solvenți [83] oferă rezultate puțin diferite de cele prezentate anterior, corectând totodată și valoarea pentru entalpia de activare a descompunerii clorurii de fenilcarbamoil în toluen. Autorii au studiat cinetica descompunerii clorurii de fenilcarbamoil în diverși solvenți, determinând vitezele de reacție prin măsurarea cantității de acid clorhidric eliberat, care a fost absorbit în apă și determinat conductometric. S-au utilizat solvenți de diferite polarități din categoria benzenilor substituiți (benzen, toluen, clorbenzen, o-diclorbenzen, nitrobenzen), esterilor (acetat de etil), eterilor (1,3-dioxan).

În solvenții din prima categorie s-a studiat reacția în domeniul cinetic. La utilizarea nitrobenzenului (solvent de polaritate mare) s-a observat o creștere de 3 ori a vitezei de reacție. Rezultatele obținute la folosirea acestor solvenți au fost în concordanță cu o cinetică de ordinul întâi.

La utilizarea acetatului de etil și a 1,3-dioxanului, reacția a apărut în domeniul cineticii de difuziune. În aceste cazuri viteza procesului de descompunere a fost limitată de viteza de difuziune a acidului clorhidric în mediul de reacție. Acidul clorhidric gazos are o solubilitate relativ mare în acești solvenți.

Rezultatele obținute sînt prezentate în Tabelul 16.

La cercetarea reactivității diferitelor substraturi în nitrobenzen s-au determinat constante de viteză mai mici în cazul prezenței pe nucleul aromatic a unor substituenți atrăgători de electroni (Tabelul 17).

Konecny [84] a găsit pentru descompunerea clorurii de fenilcarbamoil în clorbenzen constanta de echilibru $K = 0,14$ moli/kg la 70°C , entalpia $\Delta H^{\circ} = 12$ kcal și entropia $\Delta S^{\circ} = 31$ cal/grad.

Pentru clorurile acizilor dicarbamici s-a studiat descompunerea termică în fază solidă, găsindu-se de asemenea o cinetică

Tabelul 16. Influența solventilor asupra cineticii descompunerii clorurii de fenilcarbamoil [83]

Solvent	Const. diel. 20°C D	Sol. HCl 20°C %gr.	Temp. de reacție °C	Conc. inițială mol/l	Timp de înjumătățire min.	Constanta de viteză (k ± 0,2) · 10 ² min ⁻¹	Entalpia de activare E _a ± 0,8 kcal/mol
Benzen	2,3	1,83	40	0,064	102,0	0,6	16,4
			50	0,064	55,0	1,2	
			60	0,064	25,3	2,7	
			70	0,064	10,0	6,3	
Toluen	2,4	2,06	40	0,064	86,3	0,8	16,0
			50	0,064	36,0	1,9	
			60	0,064	20,1	3,4	
			70	0,064	8,2	8,4	
Clorbenzen	5,6	1,04	40	0,064	90,2	0,6	16,5
			50	0,064	50,5	1,3	
			60	0,064	20,3	3,4	
			70	0,064	8,1	8,5	
			70	0,032	8,0	8,6	
			70	0,032	8,2	8,5	
O-diclorbenzen	9,9	0,60	40	0,064	88,6	0,8	16,4
			50	0,064	33,1	1,8	
			60	0,064	20,1	3,4	
			70	0,064	8,1	8,6	
Nitrobenzen	34,8	1,84	30	0,064	71,0	1,0	18,2
			40	0,064	27,0	2,5	
			50	0,064	11,4	6,0	
			60	0,064	9,0	7,7	
			70	0,064	5,6	12,4	
Acetona	5,0	17,4	40	0,064	74,0	0,9	10,3
			50	0,064	39,3	1,7	
			60	0,064	23,7	2,4	
1,3-dioxan	2,2	25,3	40	0,064	84,4	0,8	10,5
			50	0,064	45,4	1,5	
			60	0,064	29,3	2,3	
			70	0,064	20,0	3,5	

Tabelul 17. Constantele de viteză la descompunerea clorurilor de 4-clor și 3,4-diclorfenilcarbamoil în nitrobenzen [83]

Substanța	Temperatura de reacție °C	Constanta de viteză $(k \pm 0,2) \cdot 10^2, \text{min}^{-1}$
Clorură de 3,4-diclorfenilcarbamoil	30	0,7
	40	1,4
	50	2,7
Clorură de 4-clorfenilcarbamoil	30	0,7
	40	1,7
	50	2,4

de ordinul întâi. Constantele de viteză și entalpiile de activare obținute din dependența acestora de temperatură sînt prezentate în Tabelul 18.

Tabelul 18. Constantele de viteză și entalpiile de activare ale descompunerii termice a clorurilor acizilor toluilen 2,4- și 2,6-dicarbamici [81]

Compusul	Constanta de viteză (min^{-1})			Entalpii de activare kcal/mol
	70°C	90°C	110°C	
Izomer 2,4	0,032	0,055	0,080	6,1
Izomer 2,6	0,018	0,095	0,219	10,8

Prin metoda utilizată, autorii nu au putut pune în evidență diferențe certe între comportarea celor doi izomeri, presupunînd însă că în cazul izomerului 2,4 eliminarea primei molecule de acid clorhidric decurge cu viteză mai mare, iar în cazul izomerului 2,6 a celei de-a doua.

Din punctul de vedere al realizării practice a reacției de oxidare pentru obținerea de izocianati este importantă și studiarea reacției dintre clorura de carbamoil și amină care duce, în cazul anilinei, la N,N'-difeniluree. Viteza acestei reacții a

fost studiată în o-diclorbenzen la temperaturi între -10 și 25°C prin determinarea conținutului de amină liberă [82]. Măsurătorile efectuate la raport molar 1 : 1 au dat următoarele constante de viteză :

$$k_{-10} = 11,5 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{min}^{-1}$$

$$k_0 = 24,7 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{min}^{-1}$$

$$k_{25} = 128,0 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{min}^{-1}$$

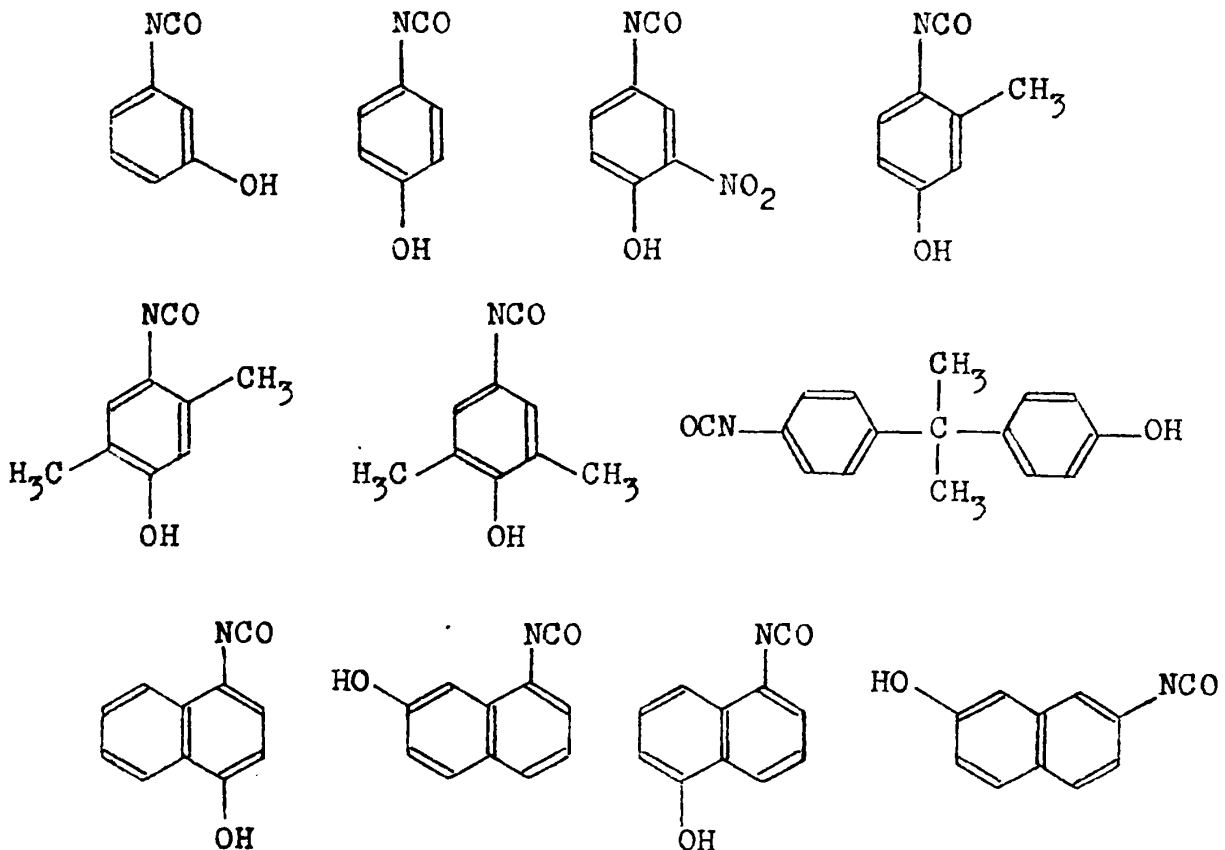
După calculele autorilor, constanta de viteză atinge $6\cdot 10^4 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{min}^{-1}$ la 150°C și $2,5\cdot 10^5 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{min}^{-1}$ la 200°C , adică reacția se desfășoară repede în condițiile normale ale fosgenării. Această reacție este nedorită, întrucât recuperarea izocianatului din N,N'-difeniluree necesită prelungirea fosgenării la temperatură ridicată și exces de fosgen.

Rezultă deci necesitatea acilării la temperatură scădută și cu exces de fosgen pentru transformarea cantitativă a anilinei în clorură de carbamoil.

Studiile efectuate la 0°C au dat pentru reacția anilină-fosgen timpul de înjumătățire de 0,3 secunde, iar pentru reacția clorură de carbamoil-amină 1 minut [82].

De asemenea, numeroase amine substituie au putut fi transformate în izocianati cu randamente bune. Spre exemplu, cele mai vechi brevete americane în domeniu se referă la obținerea izocianatilor prin fosgenarea aminoazoderivatilor [85], respectiv 4,4'-diaminodifenilsulfonei [86]. În cadrul sistematizărilor clasice ale materiei s-au citat următorii substituenți care "supraviețuiesc" fosgenării : grupele olefinice, halogen, sulfonă, ester, nitril, azo, ester aromatic [10].

Mai recent însă, prin fosgenare în fază lichidă s-au obținut compusi a căror existență era anterior imprevizibilă, ca izocianato-fenolii și izocianato-naftolii de mai jos [87]. Metoda de sinteză pentru acești compusi interesanți constă în adăugarea lentă a aminofenolului sau aminonaftolului proaspăt recristalizat la o soluție conținând exces de fosgen în acetat de etil la $0-5^{\circ}\text{C}$, urmată de refluxarea suspensiei formate până la obținerea unei soluții limpezi.



Fabricarea industrială a izocianaților de mare tonaj prin fosgenarea aminelor în fază lichidă a progresat substanțial prin adoptarea de procedee continue [59], [65], [67], [88-92], sub presiune [93-94], cu o fosgenarea inițială la temperatură foarte scăzută [95], precum și prin atenția deosebită acordată creșterii gradului de recuperare a izocianaților și solvenților la distilare și prin valorificarea diferitelor reziduuri [69], [96-102].

Literatură de brevete cuprinde o multitudine de alte aspecte tehnice ale realizării reacțiilor [63], [94], [110-114], dar know-how-ul producerii industriale a izocianaților nu se poate reconstitui integral din aceste publicații.

3.1.2. Fosgenarea aminelor primare - baza liberă - în fază gazoasă.

Cercetările privind fosgenarea aminelor în fază gazoasă par a avea la origine observația că la fosgenarea clorurii de metilamină topite randamentul în izocianat a fost afectat nefavorabil de creșterea suprafeței de contact prin dispersarea fosgenului deasupra sării topite, ducând la concluzia că reacția nu implică numai contactul lichid-gaz, ci și condițiile din faza gazoasă, în care s-a presupus existența unei cantități de sare evaporată și disociată [115]. În acest caz devenea pretabilă o reacție directă între metilamină și fosgen în fază gazoasă, ceea ce s-a și realizat cu succes, obținându-se clorura de metilcarbamoil care a fost apoi convertită la izocianat cu un randament global de 88%.

Primele sinteze de izocianați pe această cale sînt descrise de Siefken [12]. Astfel, la IG Farben Ludwigshafen s-a pus la punct procedeul prin care vaporii de amină primară diluați cu un gaz inert erau trecuți împreună cu fosgenul în exces mare printr-o cameră de reacție la 150-250°C, peste catalizatori acceptori de acid clorhidric, ca de exemplu clorurile de Zn, Cd și Ni. Gazele care părăseseră camera de reacție erau condensate și prelucrate la izocianați.

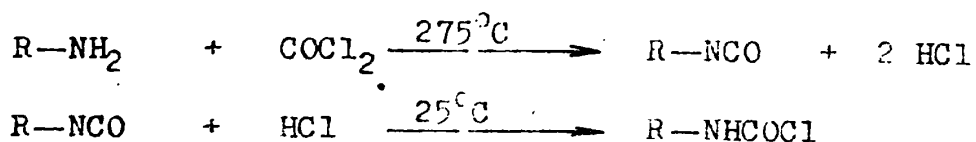
S-a dovedit că procedeul poate decurge și fără catalizatorii menționați. Un avantaj suplimentar s-a obținut prin adăugarea la gazul inert și a vaporilor unui solvent inert (benzen sau clornaftalină), izocianatul dizolvîndu-se în acesta la condensarea gazelor de reacție și urmînd a fi recuperat prin fracționare. Astfel din anilină cu α -clornaftalină ca diluant, la temperatura de 230°C s-a obținut fenilizocianat cu un randament de 86%.

Pe această cale, dar la temperaturi mai mari (450-500°C), cu gaz inert și fosgen în exces, s-au prelucrat cu succes și diamine aromatice (în special din seria benzenului). Gazele de reacție s-au trecut prin clorbenzen la fierbere și din soluțiile obținute s-au izolat izocianații puri prin distilare.

Procedeul general aplicat ulterior constă într-o amestecare eficientă a vaporilor de fosgen și amină la 275°C, urmată de răciră produsilor de reacție. În aceste condiții, rezultă clorura de carbamoil, din care izocianații cu punct de fierbere ridicat se obțin prin refluxare în benzen sau toluen, iar cei cu punct de fier-

bere mai scăzut prin tratare cu o amină terțiară. Pentru izocianatii cu pînă la 9 atomi de carbon în moleculă randamentele sînt mari, de 75-80%.

S-a demonstrat că la 275°C produsul de reacție este izocianatul [14], dar la răcire în condensator acesta se combină cu un mol de acid clorhidric, dînd clorura de carbamoil :



Totuși se pot obține izocianati și direct prin acest procedeu ca de exemplu fenilizocianatul prin condensare la 115°C în toluen la reflux sau metilizocianatul prin reacția preferențială a acidului clorhidric cu piridina [115].

Aplicabilitatea metodei este limitată la aminele care pot fi încălzite la temperaturile menționate, fără descompunere, adică cele care conțin între 1 și 12 atomi de carbon.

Sub aspect tehnologic, obținerea unor randamente corespunzătoare este condiționată de realizarea unui amestec omogen între vaporii de amină și fosgen și asigurarea unei temperaturi suficient de ridicate în întreaga zonă de reacție pentru a preveni condensarea,

Utilizarea unor soluții apoase ca acceptori de acid clorhidric, de exemplu o soluție diluată de hidroxid de sodiu, este posibilă numai în cazul izocianatilor care reacționează neobișnuit de lent cu apa, cum ar fi de exemplu tert-butilizocianatul [2], [80]. Această metodă are însă dezavantajul că rezultă cantități mari de reziduuri cu clorură de sodiu, a căror epurare este dificilă.

3.2.2. METODEA CLORHIDRATILOR AMINELOR PRIMARE.

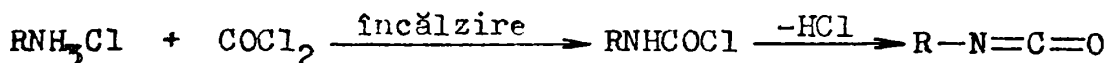
Clorhidrații aminelor primare constituie una din metodele cele mai larg aplicate pentru obținerea izocianatilor. Într-un anumit sens, fiind vorba de faptul că și fosgenarea bazelor libere se transformă în mare măsură într-un proces de fosgenare de clorhidrați, se poate afirma că aceste este procedeul cel mai important pentru obținerea izocianatilor pornind de la amine.

De altfel și o mare parte din literatură, sub denumirea de fosgenare a aminelor, tratează de fapt fosgenarea clorhidraților, ceea ce îngreunează realizarea unei viziuni sistematice de ansamblu asupra problemei.

Fosgenarea clorhidraților se poate realiza în topitură - așa cum s-a menționat sub aspect istoric descoperirea de către Hentschel a sintezei izocianaților în seria aromatică - sau, mai convenabil, într-un solvent cu punct de fierbere ridicat.

Intermediari sînt clorurile de carbamoil, care deși în mod normal nu se izolează, se poate arăta că dau izocianat la încălzire [33] sau la tratare cu o amină terțiară.

Procesul se poate reprezenta schematic în modul următor [1]:



Randamentele sînt de ordinul 85-95% [1].

La utilizarea clorhidraților se evită în mare măsură reacțiile secundare cu intermediarul obținut (dintre care cea mai importantă este formarea de uree). Din acest motiv s-au elaborat și variante în care soluția de amină se tratează întîi cu acid clorhidric uscat pentru formarea clorhidratului, care apoi se supune fosgenării [9]. O asemenea procedură mai are și avantajul că se realizează o suspensie foarte fină de clorhidrat. Importanța acestui fapt rezultă din insolubilitatea mării majorității a clorhidraților în solvenții utilizați (cu excepția celor ai aminelor alifatiche superioare, ca octadecilamina, mai solubili la cald), fosgenarea decurgînd astfel heterogen în suspensie, cu o viteză care depinde de gradul de dispersare [12], [116].

Solvenții utilizați sînt în general aceiași ca la fosgenarea bazelor libere. Astfel, în literatură se recomandă: benzenul [56], [117], toluenul [12], [56], [116-117], xilenul [12], [56], monoclorbenzenul [12], [56], o-diclorbenzenul [12], [48], [56], [116], [118-125], triclorbenzenul [12], [116], clornaftalina [12], [116], alte hidrocarburi aromatice clorurate în nucleu [56], diclorețanul [122], tetraclorura de carbon [126], acetatul de etil [56], nitrobenzenul [56], dioxanul [56], tetrametilsulfona [127], amilbenzenul [56], tetralina [56] etc.

Suspensia menționată se încălzește - în general la refluxul solventului - după care se barbotează fosgenul, iar reacția se urmărește prin intermediul degajării de acid clorhidric, ceea ce se observă ușor, întrucât în atmosferă umedă gazele care părăsesc sistemul fumegă numai datorită prezenței acestuia [116].

Amestecul de reacție se degazează cu azot sau bioxid de carbon (pentru izocianații mai puțin sensibili chiar cu aer uscat), iar izocianatul se izolează prin distilare sau uneori prin cristalizare. Un exemplu ilustrativ din a doua categorie este 3,3'-dimetoxi-4,4'-diizocianatul, care la răcirea sub agitare a amestecului de reacție cristalizează sub forma unei combinații moleculare formate din 2 moli de diizocianat și un mol de clorbenzen, din care se recuperează prin distilare în vid [116].

Fosgenarea clorhidraților este o metodă cu largă aplicabilitate, pretabilă pentru un mare număr de mono și poliamine alifatice, cicloalifatice, aromatice și heterociclice. Numai termenii inferiori ai seriei alifatice nu pot fi transformați astfel în izocianații corespunzători [116]. Pentru izocianații de metil, etil, propil și respectiv alil, temperaturile de fierbere sînt atît de apropiate de cele de descompunere a clorurilor de carbamoil încît nu este posibilă separarea izocianatului de acidul clorhidric. Separarea acidului clorhidric se realizează în aceste cazuri cu unii agenți chimici ca oxidul de calciu, derivați ai etilenoxidului, fenoxipropilenoxid etc [12].

O discuție separată merită obținerea diizocianaților alifatici, datorită importanței lor crescînde pentru sinteza de produse poliuretanicе de culoare stabilă. În timp ce clorhidrații aminelor mai puțin bazice (aromatice), care la temperaturi peste 100°C sînt în mare măsură disociați în amină și acid clorhidric, reacționează repede cu fosgenul, pentru diclorhidrații diaminelor alifatice, practic insolubili, reacția decurge foarte încet și sînt necesari timpi excesiv de lungi [9], [12]. Obținerea pe această cale a diizocianaților este posibilă numai dacă cele două grupe aminice sînt separate prin cel puțin 4 atomi de carbon, astfel că etilendiizocianatul și trimetilendiizocianatul nu sînt accesibili prin fosgenarea clorhidraților.

Ca produs secundar se formează, în special dacă reacția este condusă la peste 150°C [116] (ceea ce este de altfel necesar, spre deosebire de clorhidrații monoaminelor) ω -cloroalchilenizocia-

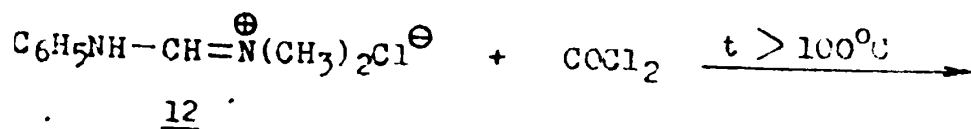
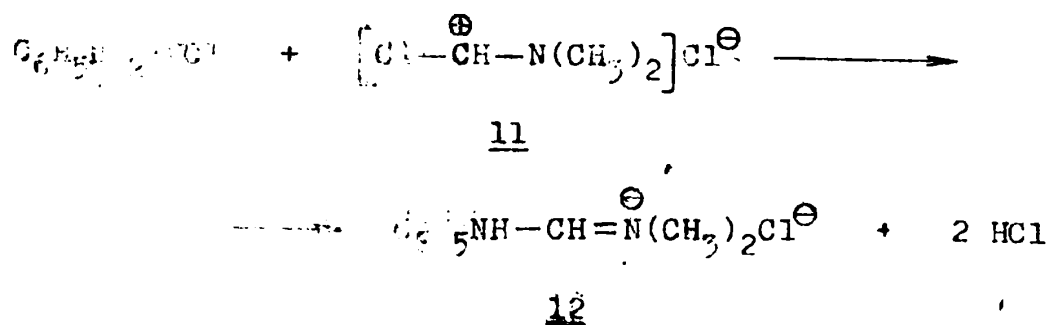
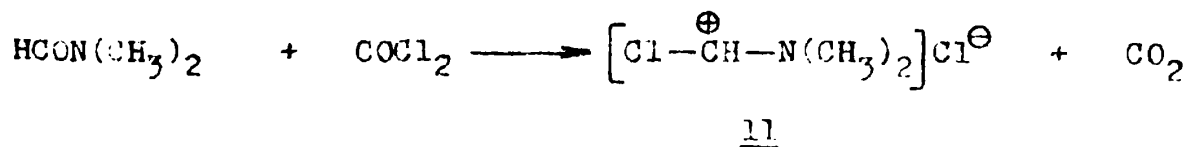
nați, a caror separare de diizocianat prin distilare fracționată este dificilă. Prezența acidului clorhidric este răspunzătoare de formarea cloroalchilizocianatului [12], deși mecanismul acesteia nu este încă elucidat în literatură. Cantitatea de cloroalchilizocianat se cifrează la 5-10% din aceea de diizocianat.

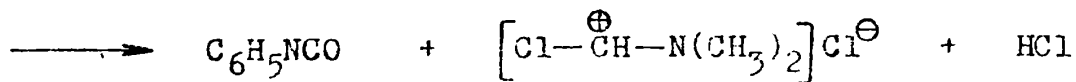
În mod particular prezența acestui produs secundar este supărătoare în cazul hexametildiizocianatului, unul dintre cei mai importanți izocianați alifatici. Acest caz important, inclusiv determinarea poziției atomului de clor, este discutat pe larg încă în prima revizuire sistematică a domeniului [12].

Se raportează în literatură că reacția clorhidraților aminelor cu fosgenul este catalizată de amine terțiare [128-130], halogenuri metalice [131-132] și trifluorură de bor [133]. Utilitatea acestor catalizatori este însă limitată, întrucât ei favorizează și ciclotrimerizarea izocianaților.

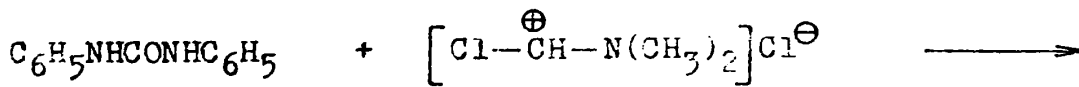
Catalizatori mai buni par a fi, pentru clorhidrații aminelor aromatice, tetrametilureea [134], tetrametilfenilguanidina și N,N-dimetilformamida [135]. În aceste cazuri, catalizatorii efectivi sînt clorurile de iminiu, generate prin reacția rapidă cu fosgenul [9].

Mecanismul catalizei cu dimetilformamidă (respectiv clorură de dimetilformamidiniu), studiat pentru cazul celui mai simplu izocianat aromatic - fenilizocianatul - decurge în conformitate cu următoarea secvență de reacții [35]:

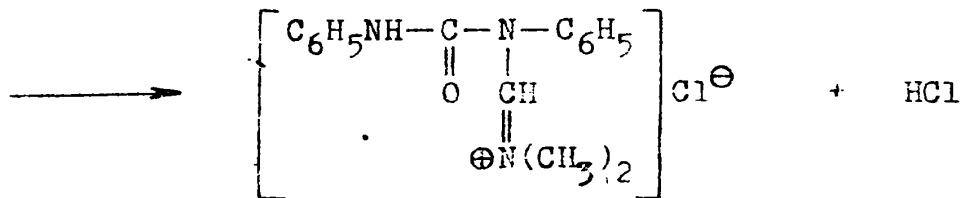




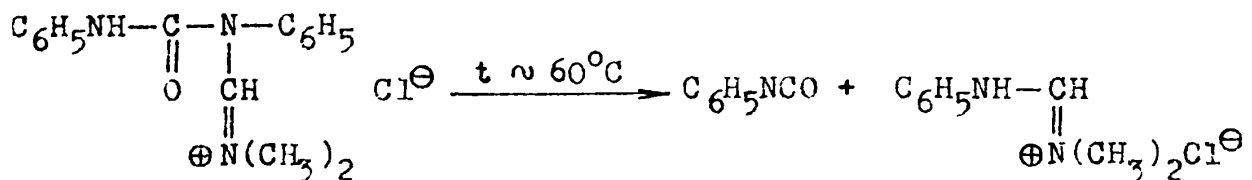
11



11



13



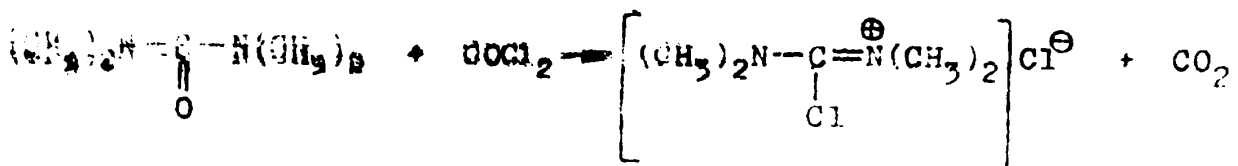
13

12

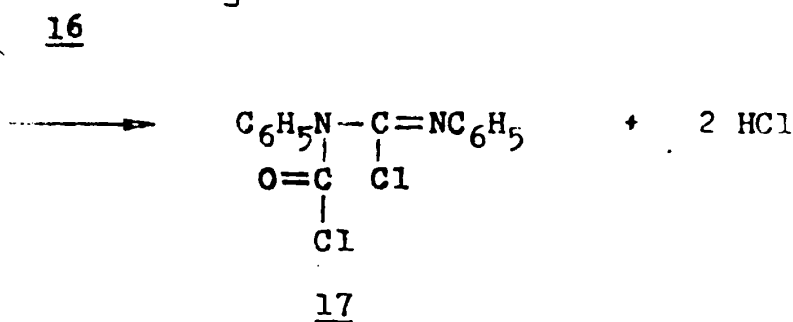
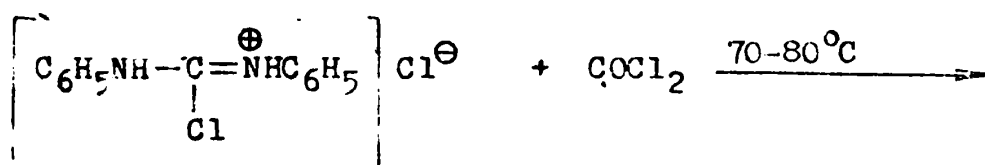
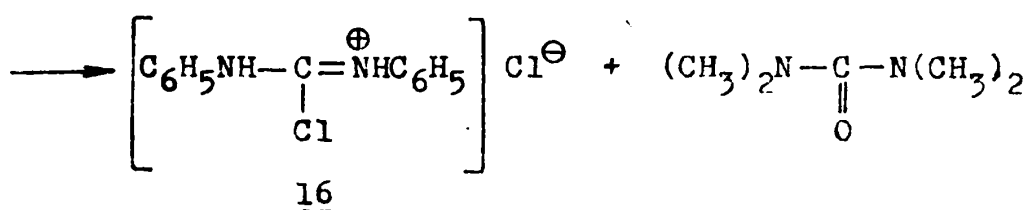
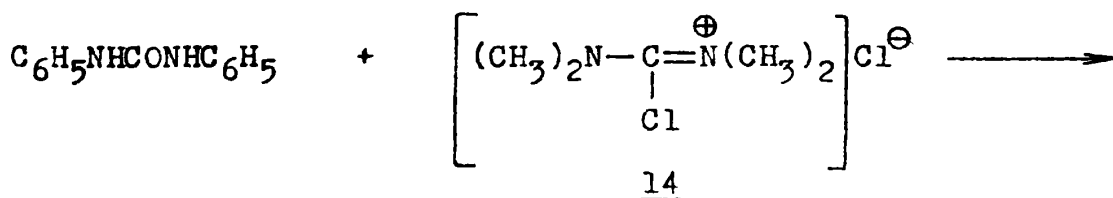
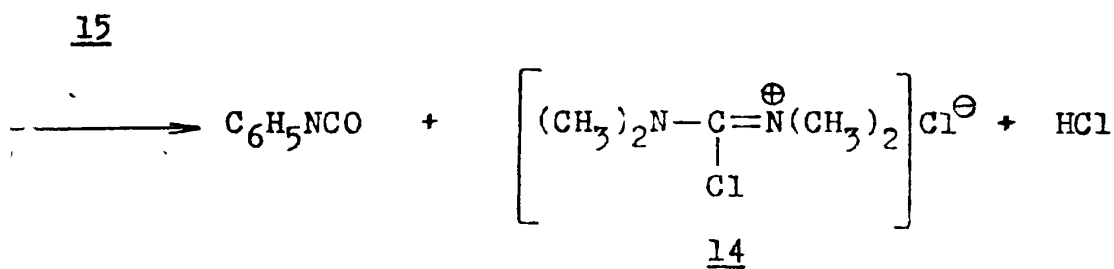
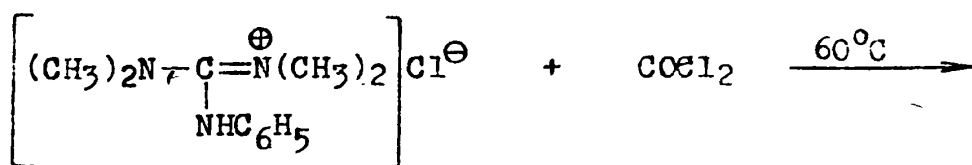
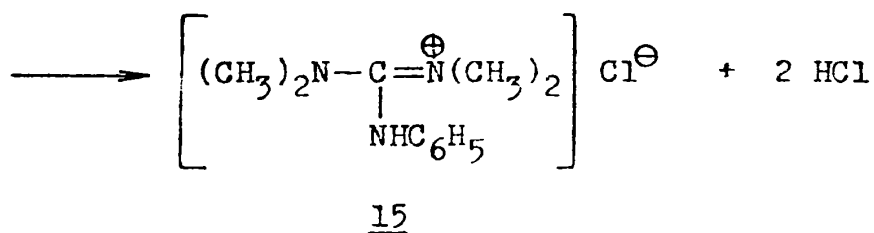
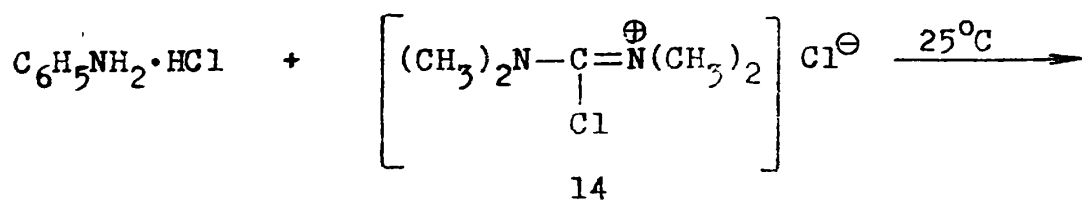
Concluzia acestor cercetări este că dimetilformamida nu are un efect favorabil asupra fosgenării clorhidratului aminei, întrucât și fosgenarea clorurii de N-fenil-N',N'-dimetilformamidiniu 12 necesită temperaturi de minimum 100°C.

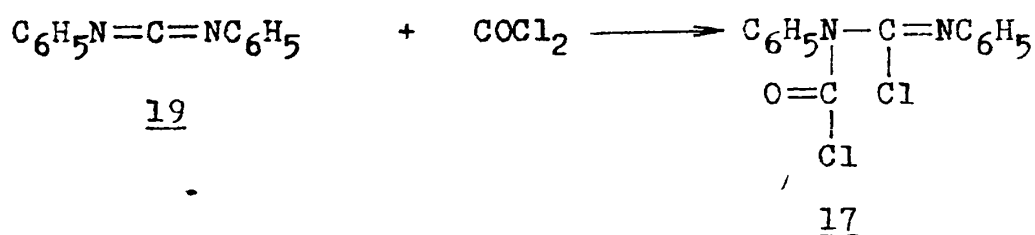
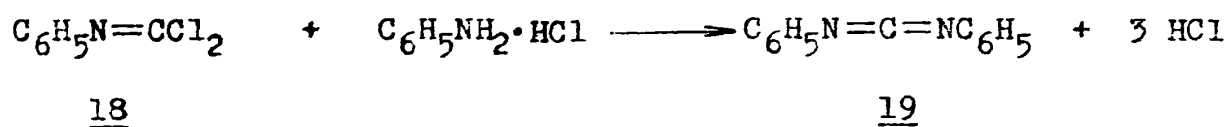
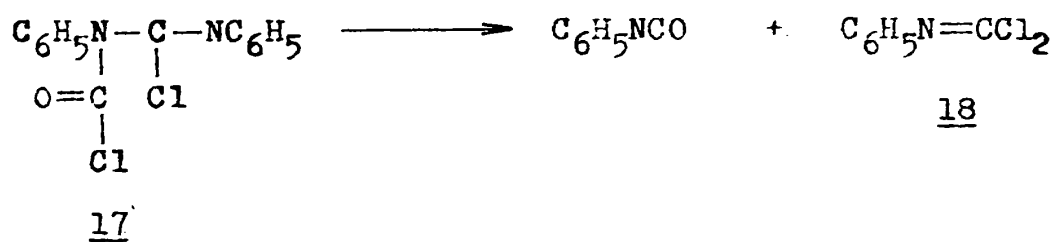
Creșterea generală a vitezei de fosgenare în condiții industriale este în consecință explicată prin accelerarea fosgenării difenilureei. După cum se constată din ultimele două reacții, jumătate din cantitatea de derivat ureic se transformă în izocianat la temperaturi de numai 60-70°C prin intermediul clorurii de N-fenil-N-fenilcarbamoiil-N',N'-dimetilformamidiniu 13.

Alte autori au studiat și cataliza prin tetrametiluree (sau clorurii de tetrametilclorformamidiniu), pentru care au propus următoarea succesiune de reacții :



14





Deși au demonstrat fiecare etapă, autorii nu au propus concluzii după elucidarea acestui mecanism.

Se poate totuși observa faptul că fosgenarea derivatului de guanidiniu pentasubstituit 14 decurge la temperaturi mai joase decât în cazul derivatului de formamidiniu, prin urmare cataliza prin tetrametiluree pare a fi mai avantajoasă decât aceea cu dimetilformamidă.

De asemenea, ca și în cazul precedent, fosgenarea derivatului ureic transformat în 16 produce jumătate din cantitatea de izocianat recuperabil în condiții mai blinde de temperatură.

Într-o insuficient documentată închiderea ciclului prin fosgenarea carbodimidei 19.

C E R C E T A R I O R I G I N A L E

4. STUDIUL SINTEZEI DIESTERILOR ACIZILOR URETANFOSFORICI

4.1. INTRODUCERE.

Fosforul este unul dintre cele mai eficiente elemente utilizate în modificarea structurii polimerilor uretanici pentru a le conferi rezistență la foc. Direcțiile principale de cercetare în domeniu au vizat atomul de fosfor ca parte integrantă a structurii componentei hidroxilice astfel încât combinațiile cu cel mai puternic efect retardant de flacără au fost cele în care fosforul este legat simultan de carbon și oxigen.

Cercetările experimentale întreprinse în prezenta lucrare au urmărit sinteza și caracterizarea unor izocianați cu fosfor și a derivaților acestora în vederea utilizării acestor combinații drept componente reactive în recepturi de spume poliuretanic ignifugate. Principial, sînt posibile două tipuri de structuri ale izocianaților cu fosfor : (i) o structură în care grupa izocianică este legată direct de fosfor $R_nP(O)(NCO)_{3-n}$ și (ii) o structură în care grupa izocianică este legată de un atom de carbon, ca de exemplu $OCN-P(OCH_2CH_2NCO)_2$. Aceste combinații au demonstrat remarcabile proprietăți retardante de flacără.

Capitolul de față abordează sinteza și reactivitatea unor derivați ai acidului izocianatofosforic și respectiv uretanfosforic, compuși destinați să confere prin structura lor proprietăți ignifugante spumelor poliuretanic.

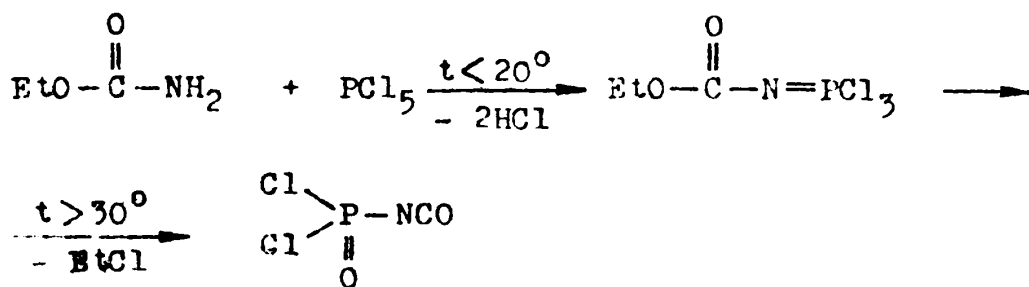
Diclorura acidului izocianatofosforic, intermediarul cheie al studiilor preparative, prezintă principial două grupe reactive, Cl_2PO- și $-NCO$, capabile să introducă în lanțul polioli resturi fosforice prin substituții nucleofile. Scopul cercetărilor a fost analiza posibilităților de introducere a grupării fosforice prin intermediul reacției de substituție nucleofilă a clorului din clorura de fosfor. Gruparea izocianat a fost transformată în uretan prin reacția cu alcooli. Solvoliza diclorurilor acizilor uretanfosforici cu dioli decurge cu randamente bune și în consecință se pretează pentru introducerea resturilor fosforice în molecula compușilor poli hidroxilici.

4.2. SINTEZA SI CARACTERIZAREA DICLORURII

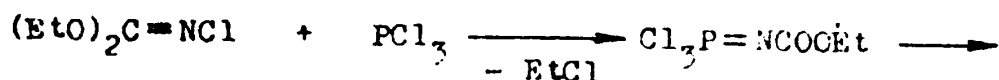
ACIDULUI IZOCIANATOFOSFORIC.

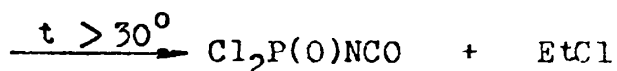
Diclorura acidului izocianatofosforic $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{NCO}$ prezintă principial două grupe reactive, $\text{Cl}_2\text{PO}-$ și $-\text{NCO}$, capabile să introducă în lanțul poliolic resturi fosforice prin substituții nucleofile. Compusul a fost sintetizat pentru prima oară de către Kirsanov în 1954 [136-137]. Proprietățile remarcabile ale diclorurii acidului izocianatofosforic sînt atestate de faptul că în decurs de numai trei ani au apărut în literatură lucrări care semnalează sinteza a numeroși derivați: diclorurile acizilor uretanfosforici [138], diesterii acizilor uretanfosforici [138] diclorurile acizilor ureidofosforici și diesterii acizilor ureidofosforici [139], esterii acizilor izocianatofosforici [140]. Au fost investigate practic exhaustiv metodele de sinteză pentru acești compuși [141-150], proprietățile spectroscopice [151-155] structura electronică [152] și mecanismul formării $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{NCO}$ din PCl_5 și carbamat de etil (uretan) EtOOCNH_2 [156]. Au fost descrise proprietățile chimice și fizice ale acestor produși [136-142, 157] și s-au găsit numeroase aplicații în industria pesticidelor [158-159].

Diclorura acidului izocianatofosforic se poate sintetiza prin mai multe metode. Cea mai importantă metodă constă în reacția carbamatului de etil cu pentaclorura de fosfor cînd se formează ca intermediar $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NCOOEt}$, instabilă la temperaturi peste $30-40^\circ\text{C}$ [136,137]:

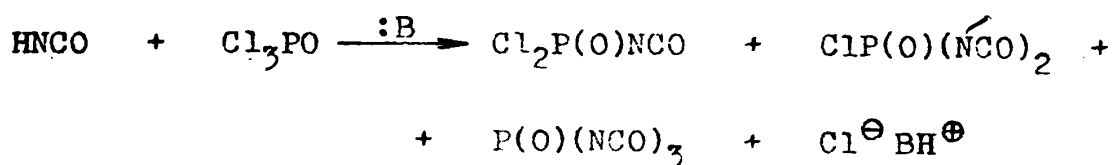


O sinteză îmbunătățită a $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NCOOEt}$ s-a realizat plecînd de la N-cloroimidocarbonați și PCl_3 [144]:

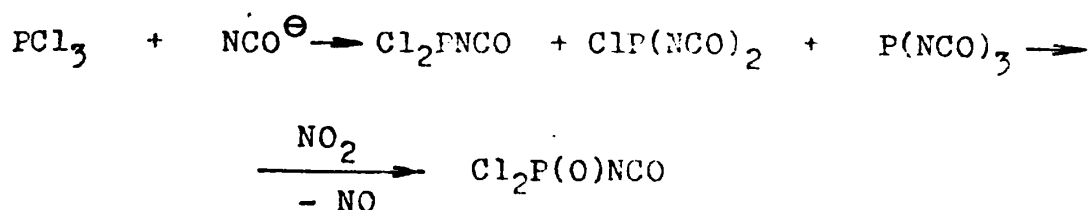




Alte metode folosesc izocianați alcalini sau acid izocianic în prezența aminelor terțiare. Dezavantajul acestor metode constă în reacțiile secundare de polimerizare a izocianaților în mediu bazic, care conduc la impurificarea produsului de reacție. Se descrie astfel reacția dintre POCl_3 și HNCO în prezența bazelor organice [145] :



precum și reacția ionului NCO^{\ominus} cu PCl_3 urmată de oxidarea cu NO_2 gazos care se realizează prin barbotarea NO_2 în Cl_2PNCO . Și în acest din urmă caz pot apărea produși polisubstituiți [148] :



Cu toate că aceste metode pornesc de la materii prime ieftine și accesibile, impurificarea produsului de reacție cu compuși polisubstituiți și polimerici face dificilă izolarea clorurii acidului izocianatofosforic.

Prepararea diclorurii acidului izocianatofosforic s-a efectuat prin metoda lui Kirsanov [136-137] cu cantități echimoleculare de PCl_5 și EtOOCNH_2 . Randamentele sînt satisfăcătoare, de 60-70%.

Produsul de reacție purificat (p.f. $35^{\circ}\text{C}/8$ mm Hg) prezintă în spectrul de infraroșu (Figura 14) cinci benzi mai importante, corespunzătoare frecvențelor redată în Tabelul 19.

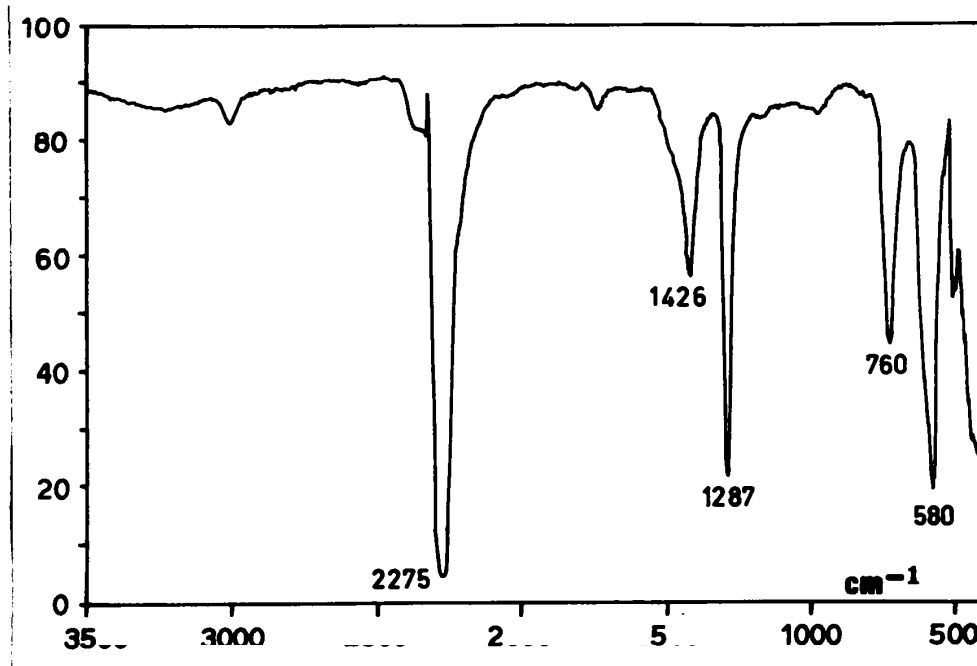


Figura 14. Spectrul de infraroșu al diclorurii acidului izocianatofosforic (film lichid).

Tabelul 19. Principalele benzi din spectrul de infraroșu al diclorurii acidului izocianatofosforic (film lichid)

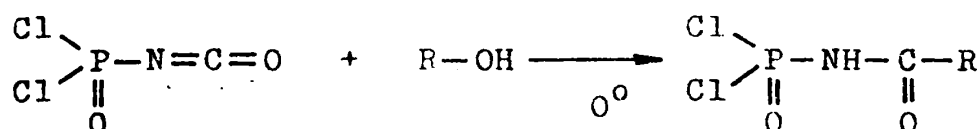
Frecvența determinată, cm^{-1}	Intensitate ^{a)}	Atribuire	Frecvența din literatură [155]
2275	fi	$\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$	2260-2300
1426	m	$\nu_{\text{s}}(\text{NCO})$	1410-1440
1287	i	$\nu(\text{P=O})$	1240-1300
760	m	$\nu(\text{P-N})$	710-780
580	i	$\nu(\text{P-Cl})$	540-610

a) fi = foarte intens
 i = intens
 m = mediu

4.3. SİNTEZA SI CARACTERIZAREA DICLORURILOR ACIZILOR

URETANFOSFORICI.

Diclorurile acizilor uretanfosforici au fost sintetizate prin reacția diclorurii acidului izocianatofosforic cu alcooli în soluție de eter de petrol la 0°C, în raport strict echimolecular [138] :



Diclorurile acizilor uretanfosforici precipită din soluție fiind insolubile în eter de petrol. Raportul strict stoechiometric și temperatura scăzută sînt necesare pentru a evita reacția diclorurii acidului uretanfosforic cu alcoolul cînd se formează diesterii acizilor uretanfosforici.

Reacția decurge cu randamente bune și cu fenoli sau poli-alcooli.

Au fost obținute experimental diclorurile acizilor uretanfosforici prin reacția Cl₂PONCO cu 2,2,2-tricloroetanol, metanol și respectiv 2,2,2-trifluoroetanol. Rezultatele experimentale sînt redată în Tabelul 20.

Tabelul 20. Sinteza și caracterizarea diclorurilor acizilor uretanfosforici Cl₂P(O)-NH-CO-O-R.

R	Punct de topire, °C		% Cl		Rendament, %
	Lit. [151-155]	Exp.	Calculat	Exp.	
CH ₃ -	45-47	45-46	36,97	36,10	78,0
Cl ₃ C-CH ₂ -	-	119-120	57,35	53,75	98,5
F ₃ C-CH ₂ -	-	63-65	27,31	26,60	85,0

În spectrul de infraroșu au fost identificate benzile de absorbție caracteristice vibrațiilor de valență ale principalelor elemente structurale ale diclorurilor acizilor uretan-

fosforici (Figurile 15-17). Tabelul 21 redă sintetic valorile frecvențelor din domeniul infraroșu și atribuirile acestor benzi. Există o bună corespondență cu datele de literatură [151-155].

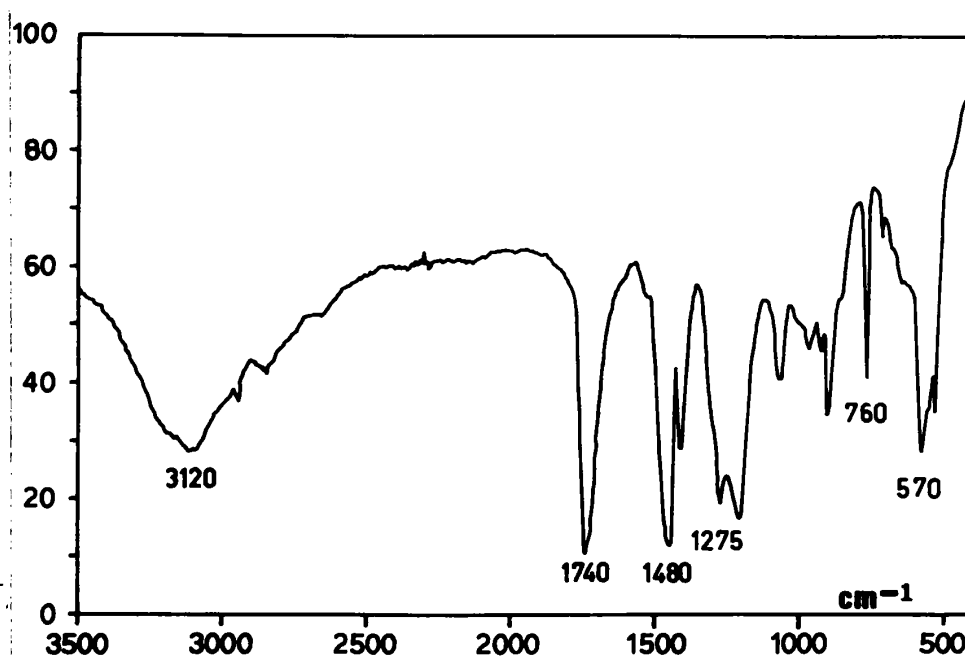


Figura 15. Spectrul de infraroșu pentru $\text{CH}_3\text{OCONHP(O)Cl}_2$ (pastilă KBr)

Tabelul 21. Principalele benzi de absorbție în infraroșu ale diclorurilor acizilor uretanfosforici sintetizate, $\text{Cl}_2\text{P(O)-NH-CO-O-R}$

Frecvența benzii, cm^{-1}			Atribuire
R			
CH_3	$\text{Cl}_3\text{C-CH}_2-$	$\text{F}_3\text{C-CH}_2-$	
3120	3065	3100	$\nu(\text{NH})$
2950	2950	2975	$\nu_{\text{as}}(\text{CH})$
2850	2850	2855	$\nu_{\text{s}}(\text{CH})$
1740	1750	1745	$\nu(\text{C=O})$
1480	1442	1450	$\delta(\text{CH})$
1275	1280	1260	$\nu(\text{P=O})$
760	760	760	$\nu(\text{P-N})$
570	580	580	$\nu(\text{P-Cl})$

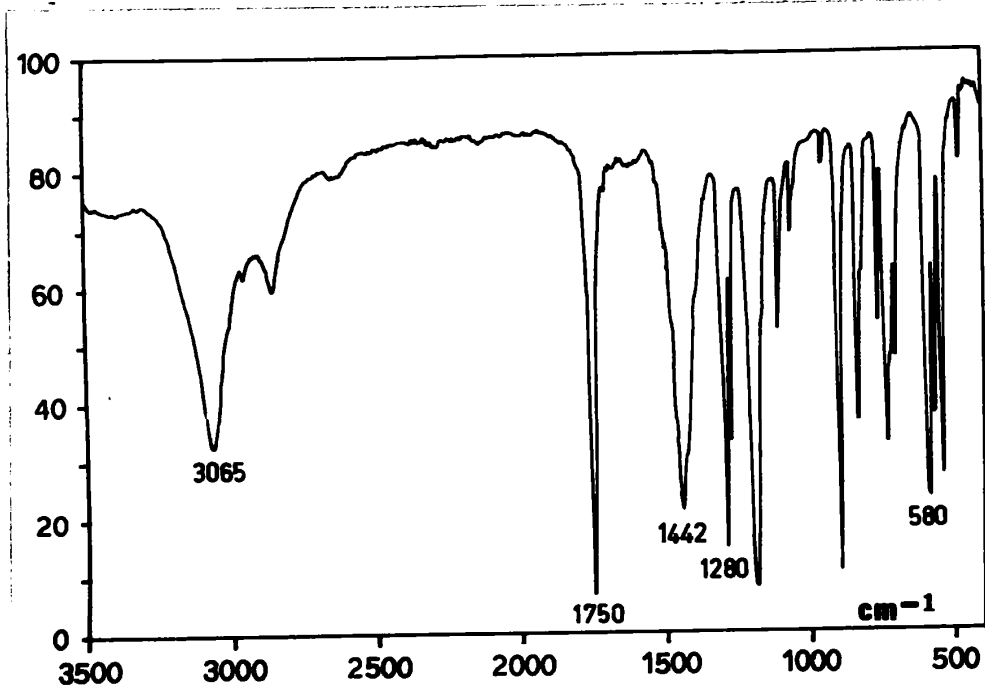


Figura 16. Spectrul de infraroșu (pastilă KBr)
pentru $\text{Cl}_3\text{CCH}_2\text{CONHP}(\text{O})\text{Cl}_2$

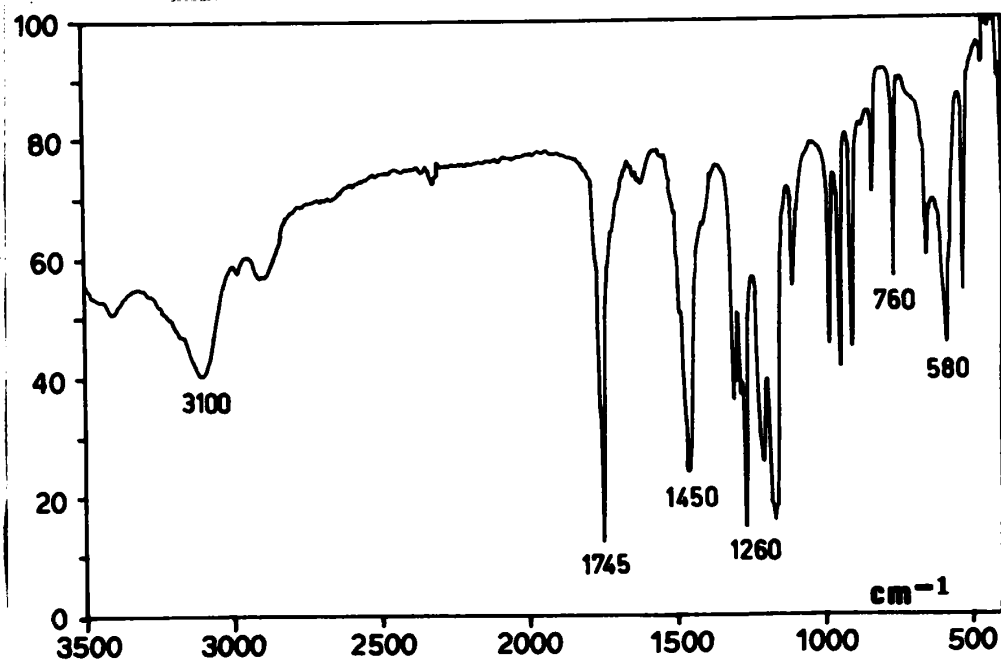


Figura 17. Spectrul de infraroșu (pastilă KBr)
pentru $\text{Cl}_3\text{COCH}_2\text{CONHP}(\text{O})\text{Cl}_2$

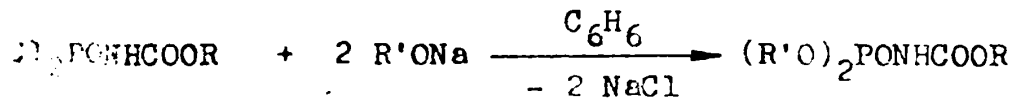
Stampa de laborator

4.4. SINTeza SI CARACTERIZAREA DIESTERILOR

ACIZILOR URETANFOSFORICI.

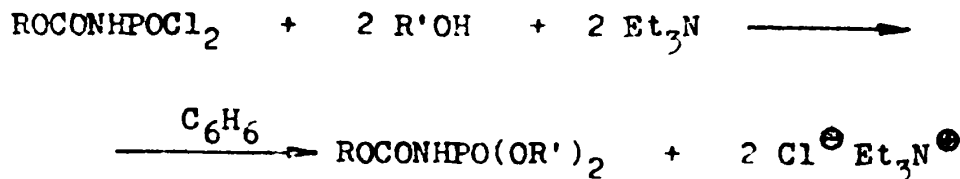
Atomul de fosfor din diclorurile acizilor uretanfosforici constituie un centru electrophil foarte reactiv datorită celor patru substituenți atrăgători de electroni. Agenții nucleofili cum sînt apa, alcoolii, mercaptanii reacționează în două etape cu substituția atomilor de clor sau chiar scindarea legăturii P-N din substrat.

Cea mai convenabilă metodă de preparare a diesterilor acizilor uretanfosforici constă în reacția diclorurilor acizilor uretanfosforici cu alcoolii și/sau alcoolăți. Prin acțiunea alcoolăților asupra diclorurilor acizilor uretanfosforici se pot obține diesteri arilici sau metilici :

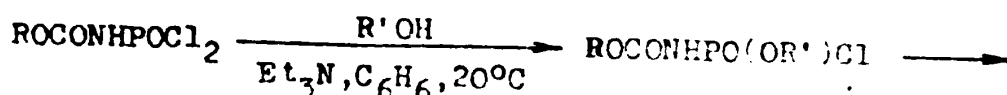


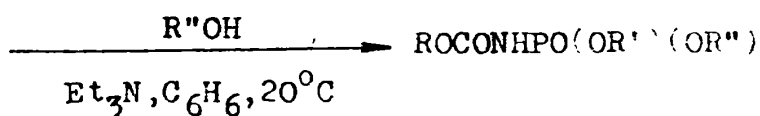
Alcoolii (n-PrOH, i-PrOH, C₆H₁₃OH) și nitrofenolații se pot obține în aceleași condiții triesteri și acidului fosforic. Reacția cu alcoolul etilic a condus la un amestec de diester și triester care nu s-au putut separa [138].

Sinteza diesterilor acizilor uretanfosforici decurge cu rezultate foarte bune dacă se utilizează alcool sau alcoolat în prezența trietilaminei pentru captarea HCl format. Ca mediu de reacție s-a folosit benzen [141].

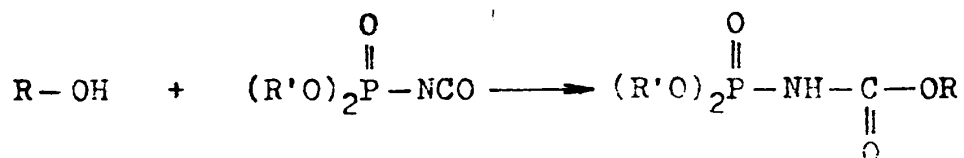


Prin această metodă, realizînd reacția în două etape, în condiții stoichiometrice, s-au putut sintetiza diesteri mici ai acizilor uretanfosforici [141] :



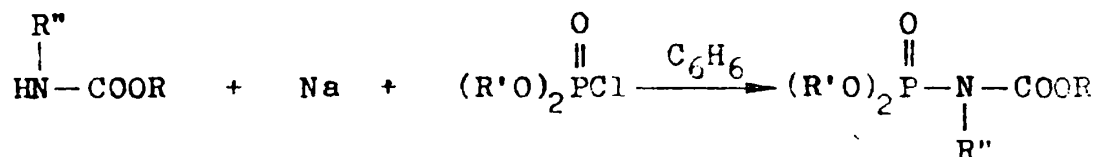


O altă metodă pornește de la diesterii ai acidului izocianatofosforic care se tratează cu alcool [140] :



Metoda este convenabilă în cazul alcoolilor superiori deoarece diclorurile acizilor uretanfosforici corespunzătoare sînt mai greu accesibile.

Diesterii acizilor N-alchiluretanfosforici se pot sintetiza tratînd N-alchiluretanii cu sodiu și apoi cu monoclorura diester a acidului fosforic în benzen [158] :



S-au sintetizat esterii acizilor uretanfosforici pornind de la $\text{Cl}_2\text{PONHCOOCH}_3$ și trei compuși hidroxilici : HOH , CH_3OH și $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ în rapoarte strict stoechiometrice. După purificare s-au efectuat spectrele de infraroșu și rezonanță magnetică nucleară care împreună cu caracteristicile produselor sînt cuprinse în Tabelul 22.

După cum se vede, reacția cu apa duce la acidul metiluret fosforic bine caracterizat prin vibrațiile specifice în infraroșu (Figura 18) precum și prin benzile de RMN (Figura 19). În cazul reacției cu metanol dimetilesterul acestui acid izolat sub formă de lichid parțial cristalizat - deși în literatură este descris ca o substanță solidă (p.t. $63-65^\circ\text{C}$ [138]) - are de asemenea structura esteptată. Spectrul său de infraroșu (Figura 20) este identic cu cel existent în literatură [155]. Spectrul RMN este prezentat în Figura 21. Produsul de reacție cu etilenglicolul are cu cea mai mare probabilitate un caracter ciclic. Spectrul său IR (Figura 22) este foarte asemănător cu cel al dimetilesterului, necesitînd identifi-

careea vibrațiilor caracteristice -OH. In spectrul RMN cele două grupări -CH₂- nu se diferențiază prin deplasările lor chimice și în consecință nu sînt cuplate așa cum ar fi de așteptat dacă compusul ar fi aciclic și ar conține două resturi de etilenglicol (Figura 23).

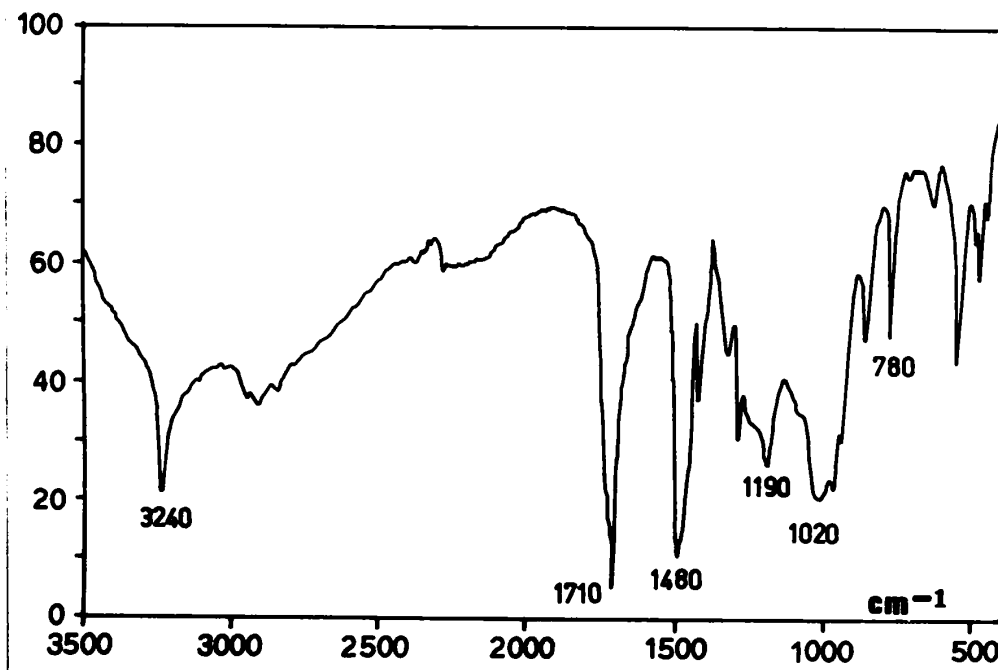


Fig. 18. Spectrul de infraroșu pentru CH₂OCONHPO(OH)₂

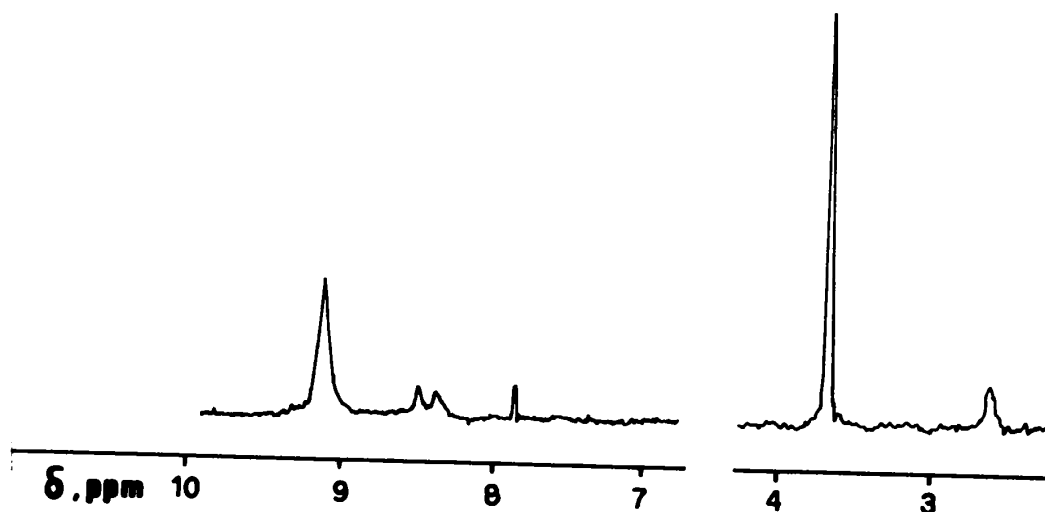


Figura 19. Spectrul RMN pentru CH₂OCONHPO(OH)₂

Tabelul 22. Caracterizarea produsilor de reactie ai
diclorurii acidului metiluretanfosforic
cu compusi hidroxilici $(RO)_2PONHCOOCH_3$

	$(RO)_2$		
	$(HO)_2$	$(CH_3O)_2$	$-O-CH_2CH_2-O$
Punct de topire, °C	133-135	lichid	82-84
Spectrul IR, cm^{-1}	Pastilă KBr	Film lichid	Pastilă KBr
V (OH)	2900	-	-
V (NH)	3240	3250	3250
V (CH)	2850	2850	2850
	2950	2950	2950
V (CO)	1710	1720	1720
δ (CH_3) (δ (CH_2))	1480	1480	1480
	1420	1420	1420
V (P=O)	1190	1210	1210
V (P-O)	1020	1030	1040
V (P-N)	1090	1090	1090
	780	780	780
Spectrul 1H -RMN			
Solvent	$(CH_3)_2SO$	Acetonă	Acetonă
δ , ppm			
CH_3-O-CO	3H, 3,67	3H, 3,68	3H, 3,68
$\dot{C}H_3OPO$	-	6H, 3,76 ^{a)}	-
HO	2H, 9,12	-	-
CH_2	-	-	4H, 4,12 ^{b)}
NH	1H, 8,46 ^{c)}	-	1H, 8,25 ^{d)}

^{a)} Dublet cuplat cu P, $J_{PH} = 11$ Hz

^{b)} Dublet cuplat cu P, $J_{PH} = 12$ Hz

^{c)} Dublet cuplat cu P datorită fixării protonului în
asociere cu $(CH_3)_2SO$, $J_{PH} = 7$ Hz

^{d)} Dublet neclar, cuplaj slab $J_{PH} = 8$ Hz

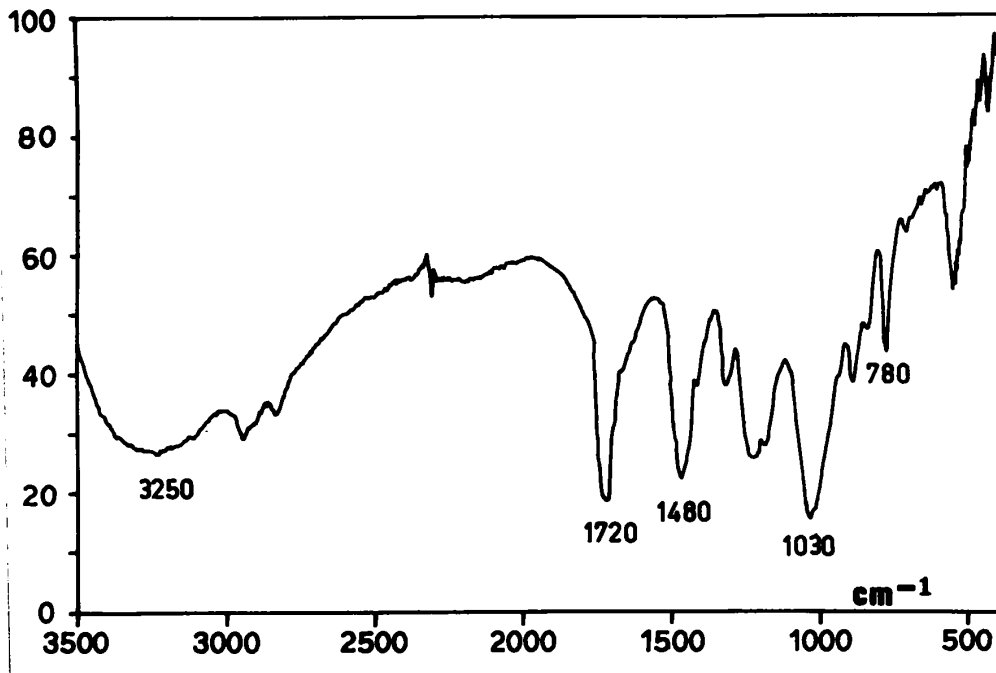


Figura 20. Spectrul de infraroșu pentru $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{PONHCOOCH}_3$

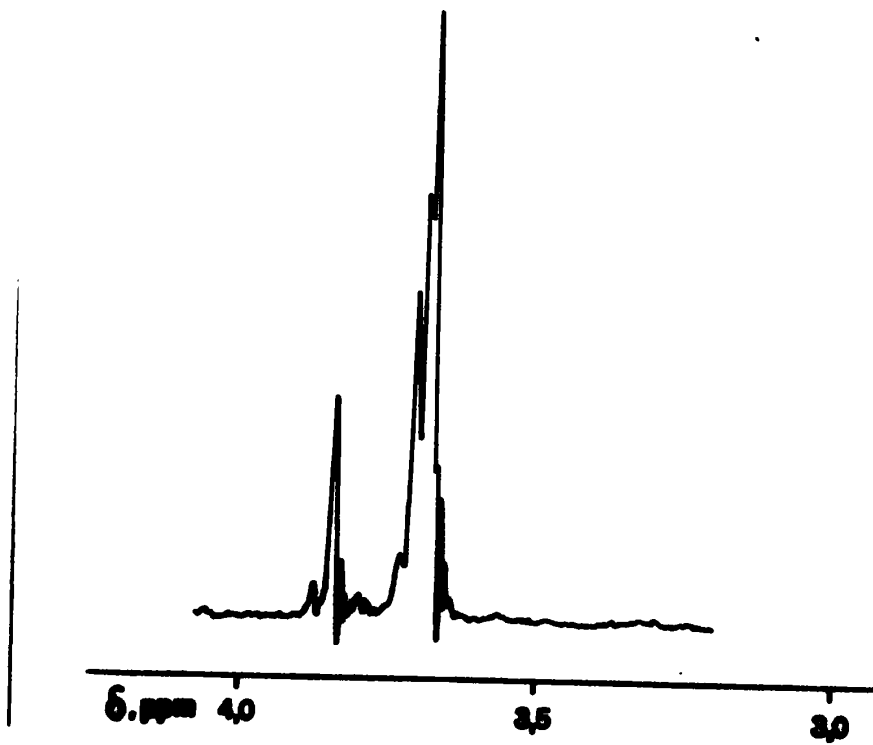


Figura 21. Spectrul RMN pentru $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{PONHCOOCH}_3$

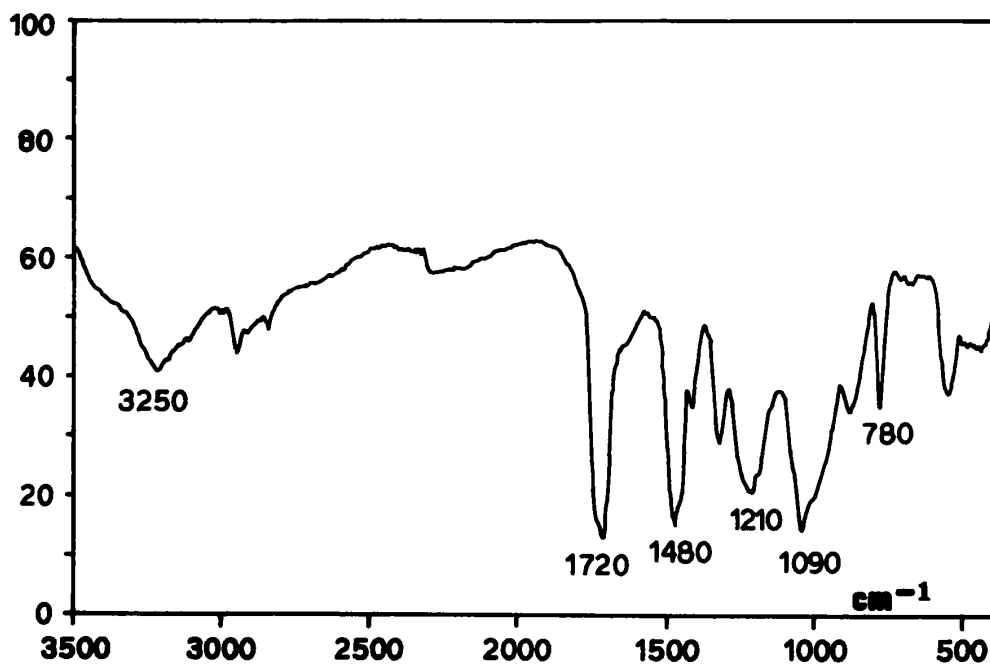


Figura 22. Spectrul de infraroșu pentru $(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{PONHCOOCH}_3$

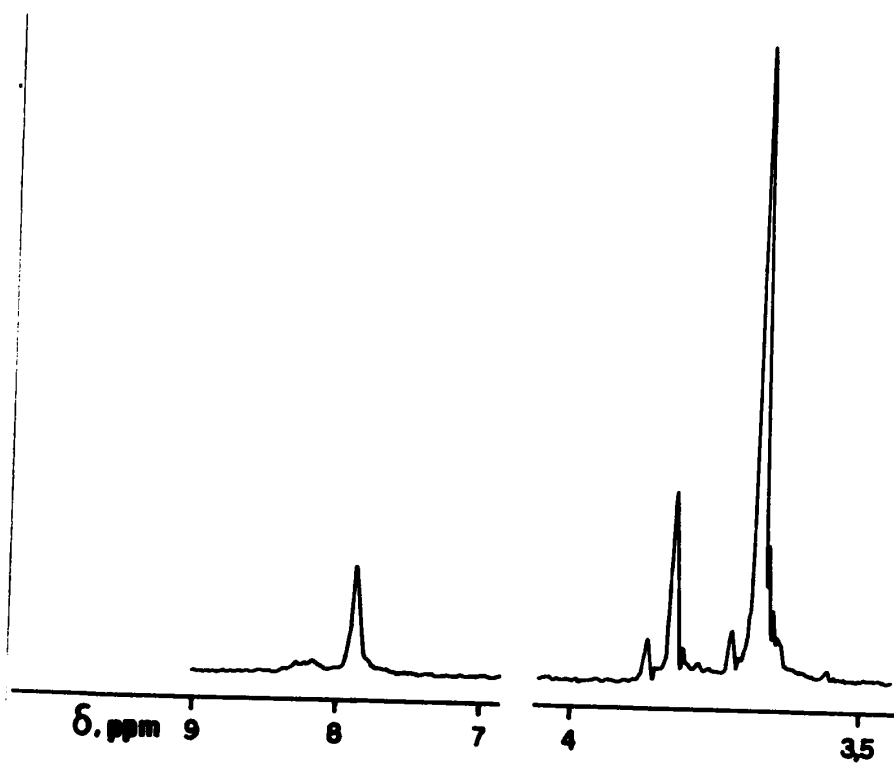
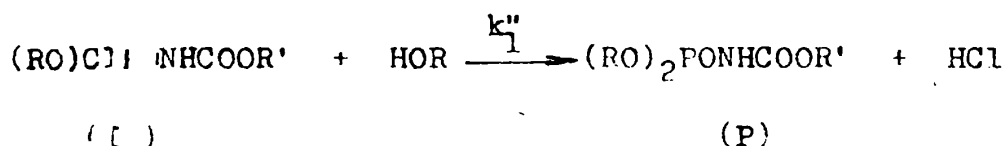
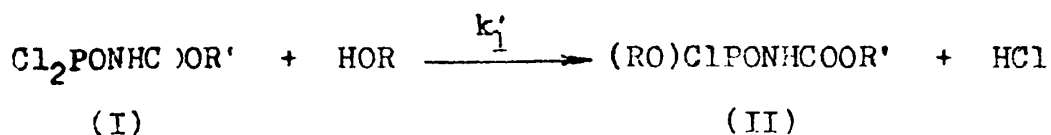


Figura 23. Spectrul RMN pentru $(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{PONHCOOCH}_3$

4.5. STUDIUL CINETIC AL REACTIEI DE SOLVOLIZA A DICLORURILOR ACIZILOR URETANFOSFORICI [160-161]

4.5.1. Calculul constantelor de viteză pentru procesul pseudomonomolecular.

Cinetica reacției diclorurilor acizilor uretanfosforici cu apa și alcoolii a fost studiată prin urmărirea variației conductibilității soluțiilor în acetonă-compus hidroxilic în timp. Incercări preliminare au arătat că cele două etape ale procesului, corespunzătoare înlocuirii succesive a celor doi atomi de clor au viteze de reacție comparabile, dar nu egale. A devenit astfel necesară stabilirea ambelor constante de viteză considerând un sistem de reacții succesive de forma :



Admițând o cinetică pseudomonomoleculară față de clorurile de fosforil (I) și (II), sistemul de ecuații cinetice devine :

$$\frac{d[\text{I}]}{dt} = k_1' [\text{I}]$$

$$\frac{d[\text{II}]}{dt} = k_1' [\text{II}] - k_1'' [\text{II}]$$

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = k_1'' [\text{II}]$$

Integrând cele trei ecuații se poate calcula cantitatea de clorură de fosforil nereacționată la momentul t astfel :

$$[\text{I}] = [\text{I}]_0 e^{-k_1' t}$$

$$[II] = [I]_0 \frac{k_1'}{k_1'' - k_1'} \begin{bmatrix} e^{-k_1' t} & - e^{-k_1'' t} \\ & \end{bmatrix}$$

$$[P] = [I]_0 \left[1 - \frac{k_1'' e^{-k_1' t} - k_1' e^{-k_1'' t}}{k_1'' - k_1'} \right]$$

Concentrația acidului clorhidric la momentul t va fi dată de relația :

$$[HCl]_t = 2 [P] + [II]$$

deoarece fiecare moleculă P s-a format din I paralel cu două molecule de HCl , iar fiecare moleculă II s-a format paralel cu o moleculă de HCl .

$$[HCl]_t = [I]_0 \left[2 - \frac{2 k_1'' e^{-k_1' t} - 2 k_1' e^{-k_1'' t}}{k_1'' - k_1'} + \right.$$

$$\left. \frac{k_1'}{k_1'' - k_1'} (e^{-k_1' t} - e^{-k_1'' t}) \right] =$$

$$= [I]_0 \left[2 - \frac{(2k_1'' - k_1') e^{-k_1' t} - k_1' e^{-k_1'' t}}{k_1'' - k_1'} \right]$$

Concentrația de clorură de fosforil nereacționată va fi expresia :

$$[POCl_3]_t = 2 [I] + [II] =$$

$$= [I]_0 \left[\frac{(2k_1'' - k_1') e^{-k_1' t} - k_1' e^{-k_1'' t}}{k_1'' - k_1'} \right]$$

și este proporțională cu diferența între conductanța limită

(G_{∞}) și conductanța la momentul t (G_t) :

$$2 [I] + [II] = K'(G_{\infty} - G_t)$$

iar $[I]_0 = K' \frac{G_{\infty} - G_0}{2}$ astfel încît :

$$G_{\infty} - G_t = \frac{G_{\infty} - G_0}{2} \left[\frac{2k_1'' - k_1'}{k_1'' - k_1'} e^{-k_1' t} - \frac{k_1''}{k_1'' - k_1'} e^{-k_1'' t} \right]$$

Prin determinările conductometrice a fost calculată cantitatea totală de acid clorhidric format și implicit cantitatea de clor nereacționat :

$$\begin{aligned} [ClP]_{calc.} &= 2 [I]_0 - [I] - 2 [II] = \\ &= [I]_0 \frac{(2k_1'' - k_1') e^{-k_1' t} - k_1'' e^{-k_1'' t}}{k_1'' - k_1'} \end{aligned}$$

Adăugînd aprioric valori pentru k_1' și k_1'' a rezultat din relațiile de mai sus cantitatea de clor nereacționat. Prin procedura obișnuită, folosind dezvoltarea în serie Taylor a expresiei de mai sus s-au calculat corecțiile $\Delta k_1'$ și $\Delta k_1''$ pentru cele două constante:

$$[ClP]_{calc.} = [ClP]_{calc.} + \frac{[ClP]_{calc.}}{k_1'} \Delta k_1' + \frac{[ClP]_{calc.}}{k_1''} \Delta k_1''$$

Pe baza datelor unei determinări experimentale s-a calculat cantitatea de clor nereacționat de mai jos, prin rezolvarea căruia au rezultat corecțiile $\Delta k_1'$ și $\Delta k_1''$. Valorile corectate ale constantelor k_1' și k_1'' au fost utilizate într-un calcul iterativ pînă cînd valorile $\Delta k_1'$ și $\Delta k_1''$ au fost mai mici de 0,1%

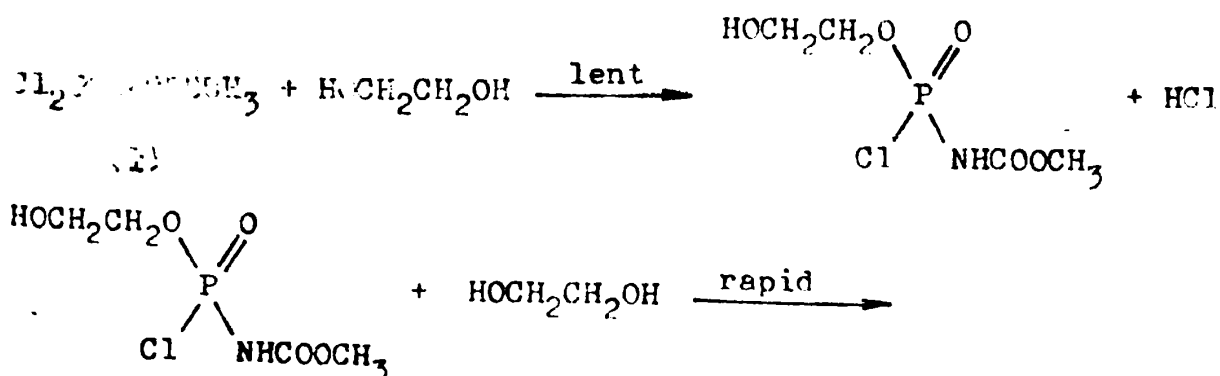
$$\begin{pmatrix} \sum \left(\frac{[ClP]}{k_1'} \right)^2 & \sum \left(\frac{[ClP]}{k_1'} \frac{[ClP]}{k_1''} \right) \\ \sum \left(\frac{[ClP]}{k_1'} \frac{[ClP]}{k_1''} \right) & \sum \left(\frac{[ClP]}{k_1''} \right)^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_1' \\ k_1'' \end{pmatrix} = \\ = \begin{pmatrix} \sum ([ClP]_{exp} - [ClP]_{calc}) & \frac{[ClP]}{k_1'} \\ \sum ([ClP]_{exp} - [ClP]_{calc}) & \frac{[ClP]}{k_1''} \end{pmatrix}$$

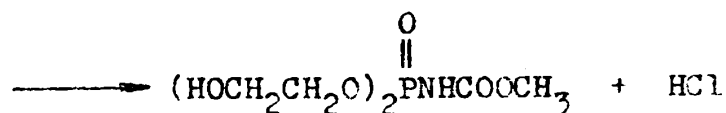
față de k_1' și respectiv k_1'' .

Programul de calcul construit pentru un calculator Tektronix tek 31 este prezentat în organigrama de la pag.95.

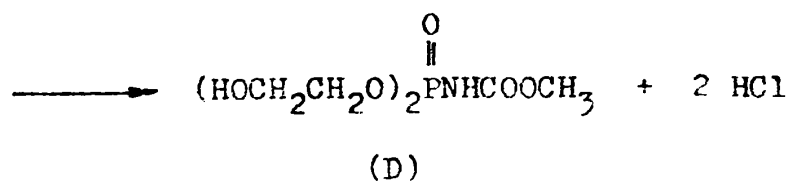
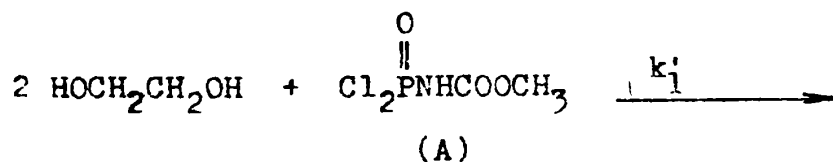
4.5.2. Calculul constantelor de viteză pseudomonomoleculare pentru procesul de solvoliză într-o singură etapă.

În cazul reacției cu etilenglicolul, s-a observat că procesul este rapid într-o singură etapă :





ceea ce se poate considera că decurge conform schemei :



Viteza procesului de solvoliză poate fi descrisă de următoarele ecuații :

$$\frac{d[D]}{dt} = - \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{HCl}]}{dt} = k_1' [A]$$

Prin integrarea acestor ecuații se obține expresia :

$$\ln(2[A_0] - [\text{HCl}]) = \ln 2[A_0] - k_1't$$

$$\ln 2[A_0] - [\text{HCl}] = K'(G_\infty - G_t)$$

$$[A_0] = K'(G_\infty - G_t)$$

$$\ln 2[A_0] - G_t = \ln K'(G_\infty - G_t) - k_1't$$

$$G_t = \ln(G_\infty - G_t) - k_1't$$

Prin reprezentarea $\ln(G_\infty - G_t)$ în funcție de timp se pot obține constantele de viteză pseudomonomoleculare pentru procesul de solvoliză într-o singură etapă, k_1' .

4.5.3. Influența concentrației diclorurii acidului uretanfosforic.

Constantele de ordin pseudouunu calculate pentru apă, metanol și etilenglicol sînt cuprinse în Tabelul 23. După cum se vede din acest tabel, constantele sînt reproductibile indiferent de concentrația substratului în limita unor erori rezonabile față de metoda de calcul complexă impusă de sistem.

Tabelul 23. Constantele de viteză de ordin pseudouunu pentru reacțiile diclorurii acidului uretanfosforic (ClP) cu diverși compuși hidroxilici la 40°C în soluție acetonică.

Compus hidroxilic	Conc. M	[ClP] M·10 ³	k ₁ '·10 ² s ⁻¹	k ₁ ' med·10 ² s ⁻¹	k ₁ ''·10 ² s ⁻¹	k ₁ '' med·10 ² s ⁻¹
H ₂ O	9,26	3,47	2,81	3,15 ± 0,3	1,09	1,14 ± 0,05
		3,90	3,08		1,22	
		5,57	2,92		1,16	
		9,01	3,29		1,14	
		10,50	3,66		1,08	
CH ₃ OH	17,37	7,30	0,843	0,886 ± 0,045	0,045	0,048 ± 0,008
		10,30	0,954		0,062	
		10,40	0,903		0,042	
		10,50	0,847		0,045	
HOCH ₂ CH ₂ OH	10,00	1,59	6,11	0,591 ± 0,043		
		2,55	6,19			
		3,15	6,39			
		5,21	5,75			
		6,66	5,19			

4.5.4. Influența concentrației agentului nucleofil.

Constantele de ordin pseudouunu sînt proporționale cu concentrația compusului hidroxilic astfel încît a fost posibil calculul unor constante de ordinul doi (Tabelul 24). Această proporționalitate demonstrează pe de o parte caracterul bimolecular al procesului, iar pe de altă parte influența extrem de redusă a polarității mediului (a se vedea și 4.5.5).

Tabelul 24. Constantele de viteză de ordin pseudouunu și doi pentru reacțiile diclorurii acidului uretanfosforic ($3 \cdot 10^{-3} M$) cu diverși compuși hidroxilici, la $40^{\circ}C$ în soluție acetonică.

Compusul hidroxilic, σ^* și E_s^a	Conc. M mol/l	Număr deter- minări indep.	$k_1' \cdot 10^4$ s ⁻¹	$k_1'' \cdot 10^4$ s ⁻¹	$k_2' \cdot 10^4$ $k_2'' \cdot 10^4$ l · s ⁻¹ mol ⁻¹	
H ₂ O $\sigma^* = 0,490$ $E_s = 1,24$	2,31	2	95,9 ± 1,0	14,40 ± 0,2	31,1	11,8
	4,63	3	212 ± 26	50,8 ± 1,3		
	9,29	5	315 ± 30	114 ± 5,0		
	10,00	1	380	97,9		
	18,52	2	484 ± 2	216 ± 13		
	27,78	2	850 ± 42	287 ± 5,0		
	37,03	2	1250 ± 10	450		
CH ₃ OH $\sigma^* = 0,00$ $E_s = 0,00$	3,72	1	9,60	0,59	5,18	0,283
	7,45	1	35	2,3		
	12,45	1	56	2,7		
	17,37	4	88,6 ± 4,5	4,8 ± 0,1		
	21,90	3	103 ± 2,0	5,93 ± 0,14		
CH ₃ CH ₂ OH $\sigma^* = -0,10$ $E_s = -0,07$	6,88	1	16,6	1,15	1,33	0,169
	8,10	1	19,0	1,39		
	10,33	1	21,9	1,86		
	16,85	1	30,2	2,86		
(CH ₃) ₂ CHOH $\sigma^* = -0,19$ $E_s = -0,47$	6,54	1	3,9	0,033	0,308	0,083
	9,42	1	4,3	0,284		
	10,47	1	4,9	0,357		
	11,62	1	5,5	0,550		
	12,82	1	5,7	0,580		
(HOCH ₂ CH ₂) ₂ O $\sigma^* = -0,195^b$ $E_s = -0,77^c$	5,27	1	13,0	1,68	2,15	0,29
	6,64	1	18,5	1,75		
	8,43	1	23,5	2,44		
	10,33	1	23,8	3,07		

Tabelul 24. (Continuare)

Compusul hidroxilic, σ^* și E_s ^{a)}	Conc. M mol/l	Număr determinări indep.	$k_1' \cdot 10^4$ s ⁻¹	$k_1'' \cdot 10^4$ s ⁻¹	$k_2' \cdot 10^4$ $k_2'' \cdot 10^4$	
					l · s ⁻¹ mol ⁻¹	
HOCH ₂ CH ₂ OH	5,02	1	20,7		4,68	
$\sigma^* = 0,225$ ^{b)}	8,43	2	43,2 ± 0,2			
	10,00	5	59,0 ± 4,0			
$E_s = -0,77$ ^{c)}	14,36	1	76,5			
	16,32	2	71,0 ± 3,9			

a) σ^* și E_s conform [162] .

b) Calculate cu ajutorul valorilor σ^* pentru HOCH₂- (0,555) și CH₃O-CH₂- (0,52) considerînd un coeficient de atenuare datorat grupării CH₂ de 0,33 [162] .

c) Asimilate cu valorile E_s pentru CH₃OCH₂CH₂- [162] .

Reprezentările grafice ale acestor relații sînt redată în Figurile 24-29.

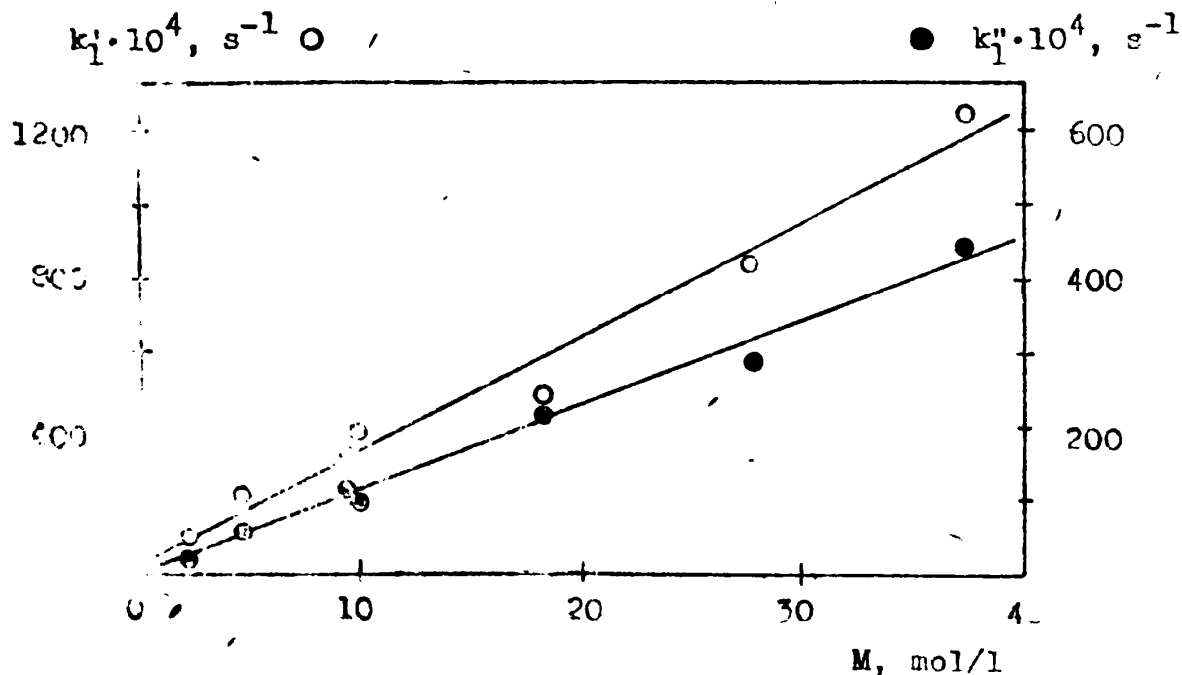


Figura 24. Dependența constantelor de viteză de ordin pseudou de concentrația agentului nucleofil pentru reacția dimerizării acidului uretanfosforic cu H₂O la 40°C în soluție acetonică.

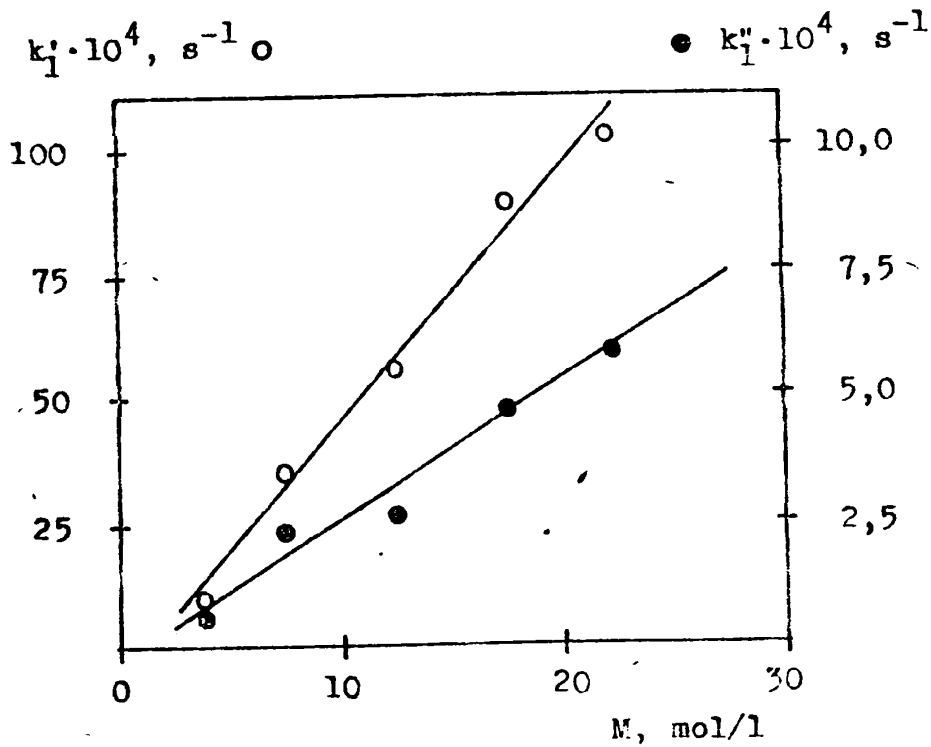


Figura 25. Dependența constantelor de viteză de ordin pseudou de concentrația agentului nucleofil pentru reacția diclorurii acidului uretanfosforic cu CH_3OH la $40^\circ C$ în soluție acetonică.

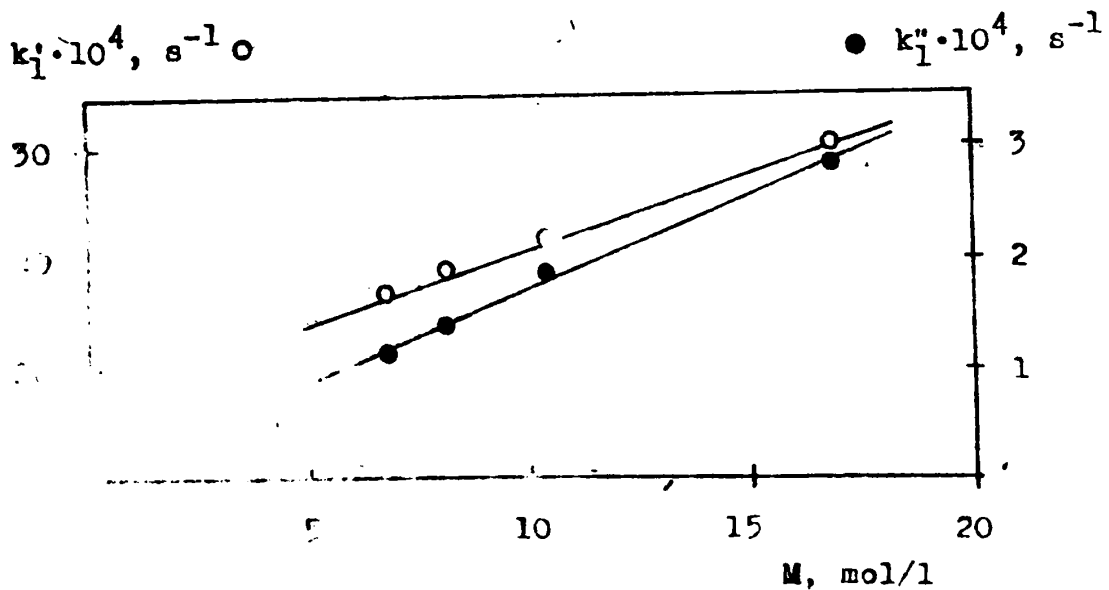


Figura 26. Dependența constantelor de viteză de ordin pseudou de concentrația agentului nucleofil pentru reacția diclorurii acidului uretanfosforic cu C_2H_5OH la $40^\circ C$ în soluție acetonică.

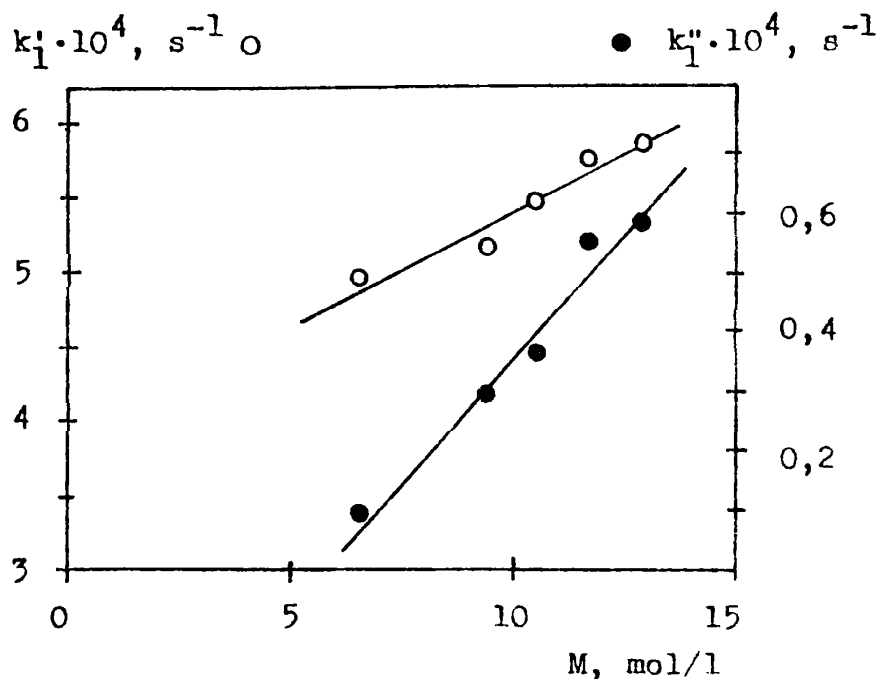


Figura 27. Dependența constantelor de viteză de ordin pseudouunu de concentrația agentului nucleofil pentru reacția diclorurii acidului uretanfosforic cu $(CH_3)_2CHOH$ la $40^\circ C$ în soluție acetonică.

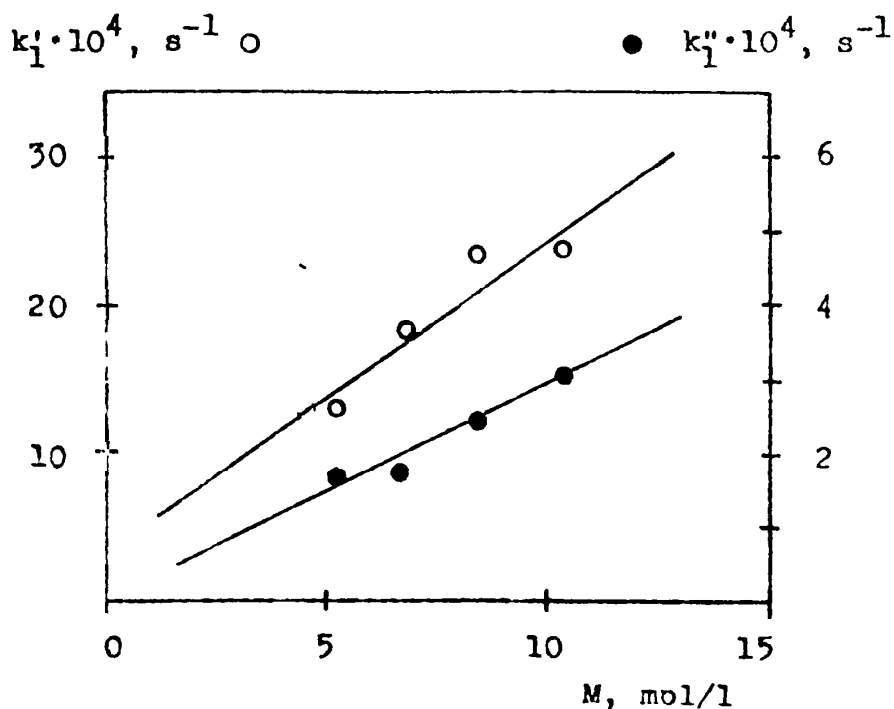


Figura 28. Dependența constantelor de viteză de ordin pseudouunu de concentrația agentului nucleofil pentru reacția diclorurii acidului uretanfosforic cu $(HOCH_2CH_2)_2O$ la $40^\circ C$ în soluție acetonică.

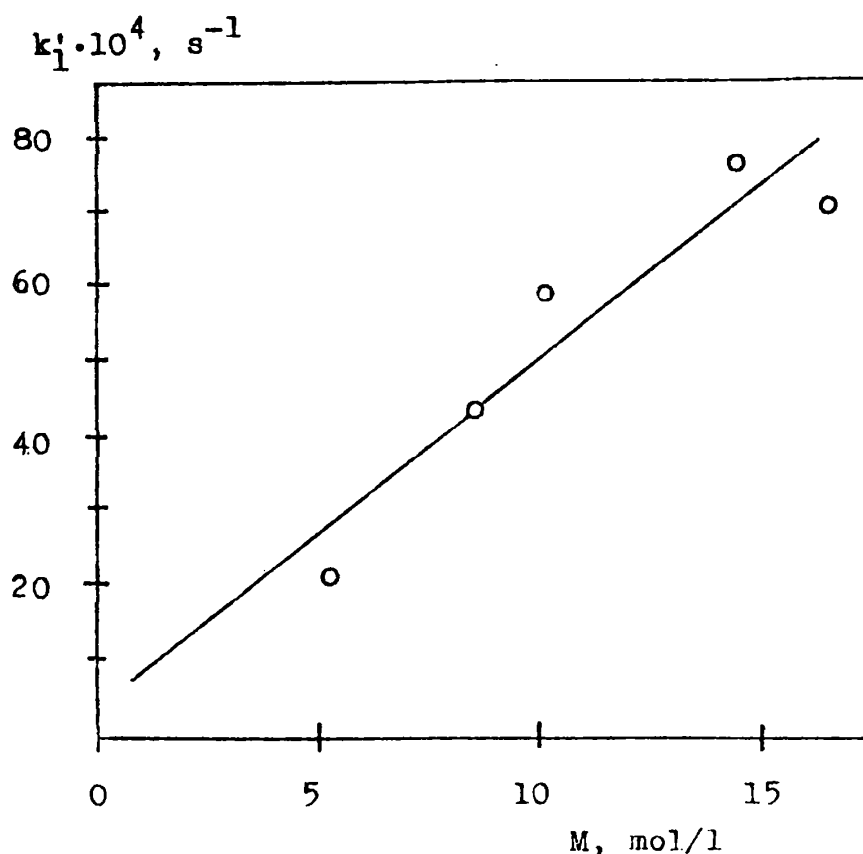


Figura 29. Dependența constantei de viteză de ordin pseudou de concentrația agentului nucleofil pentru reacția diclorurii acidului uretanfosforic cu $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ la 40°C în soluție acetonică.

Corelarea liniară a logaritmului constantelor de ordinul doi cu parametrii Taft σ^* și E_s ai radicalilor alchilici a dus la relațiile :

$$\log k_2' = - 3,590 + 1,958 \sigma^* + 0,111 E_s$$

$$\log k_2'' = - 4,396 + 6,078 \sigma^* - 1,236 E_s$$

Este de remarcă rolul electrofil al alcoolului în starea de tranziție și o împiedicare sterică relativ puțin importantă în cazul primei etape și chiar mai puțin importantă în cazul celei de-a doua etape.

4.5.5. Influența polarității mediului.

În cazul hidrolizei diclorurii acidului uretanfosforic s-a studiat influența polarității mediului determinându-se constantele de viteză bimoleculare k_2' și k_2'' pentru diferite amestecuri apă-acetonă (Tabelul 25).

Tabelul 25. Dependența constantelor de ordinul doi de polaritatea mediului în cazul hidrolizei diclorurii acidului uretanfosforic.

H ₂ O/Acetonă (v/v)	E _T ^{a)}	$k_2' \cdot 10^3$ l·mol ⁻¹ s ⁻¹	$k_2'' \cdot 10^4$ l·mol ⁻¹ s ⁻¹
5/115	47,5	4,16	6,13
		4,10	6,31
10/110	49,8	4,08	11,06
		4,32	10,60
		5,31	11,23
20/100	51,7	3,14	12,40
		3,31	13,13
		3,02	11,73
		3,54	12,27
40/80	54	2,60	10,51
		2,62	12,36
60/60	55,4	2,91	10,51
		3,21	10,15
80/40	57,6	3,32	12,60
		3,37	11,52

a) E_T : parametrul de solvent din ecuația lui Reinhardt [162] : $\log k = aE_T + \log k_0$

După cum rezultă din Tabelul 25 constantele de viteză de ordinul doi nu variază cu polaritatea mediului, în limitele erorilor experimentale. Acest fapt sugerează că intermediarul reacției este foarte puțin polar, probabil ciclic.

4.5.6. Influența temperaturii.

S-au calculat parametrii aparenti de activare ai reacției diclorurii acidului uretanfosforic cu apa, metanolul, etilenglicolul și dietilenglicolul. Constantele de viteză bimoleculare și parametrii aparenti de activare sînt prezentate în Tabelul 26. În Figurile 30-33 se prezintă dependența constantelor k_2' și k_2'' de temperatură.

Tabelul 26. Influența temperaturii asupra constantelor de viteză de ordinul doi ale solvolizei diclorurilor acidului uretanfosforic.

Agentul nucleofil	t	$k_2' \cdot 10^3$	$k_2'' \cdot 10^3$	$\Delta H^\#$ kJ/mol	$\Delta S^\#$ J/mol·grd
	°C	l·mol ⁻¹ s ⁻¹			
H ₂ O	19,5	0,862	0,335	k_2' 50,16	-123,6
	31,5	2,010	0,547	k_2'' 37,5	-174,5
	40,0	3,010	1,180		
	50,0	7,100	1,440		
CH ₃ OH	29,8	0,229	0,120	k_2' 69,7	-81,6
	35,5	0,282	0,180	k_2'' 49,4	-143,1
	40,0	0,518	0,283		
	44,5	0,560	0,480		
	50,0	0,794	0,670		
HOCH ₂ CH ₂ OH	27,0	0,160	-	k_2' 53,7	-129,6
	35,5	0,270	-		
	40,0	0,463	-		
	41,0	0,591	-		
	50,0	0,715	-		
(HOCH ₂ CH ₂) ₂ O	30,0	0,180	0,013	k_2' 31,1	-205,7
	35,0	0,200	0,019	k_2'' 52,9	-154,9
	40,0	0,210	0,029		
	41,0	0,290	0,027		
	45,0	0,346	0,037		

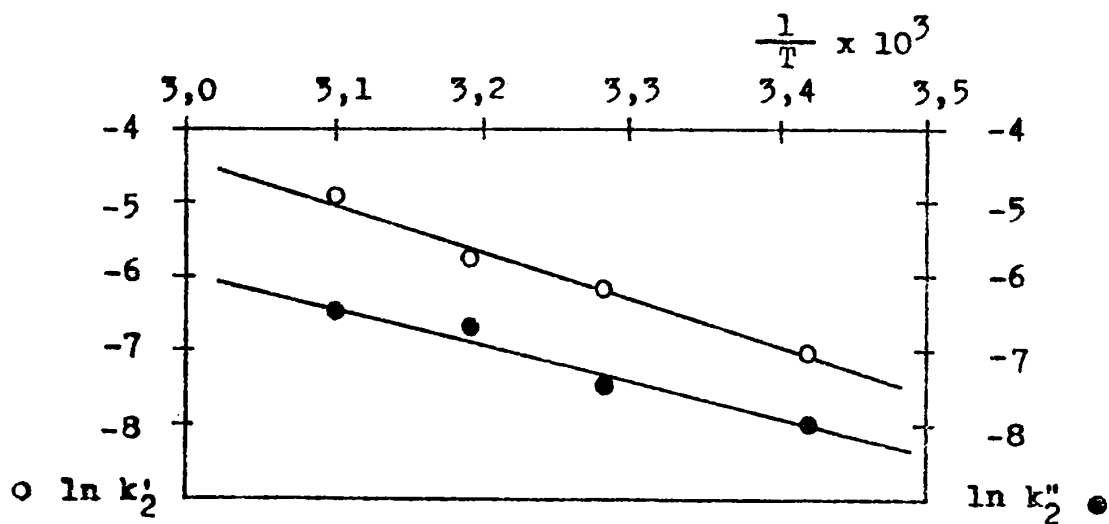


Figura 30. Dependența constantelor de viteză bimoleculare ale reacției diclorurii acidului uretanfosforic cu apa de temperatură

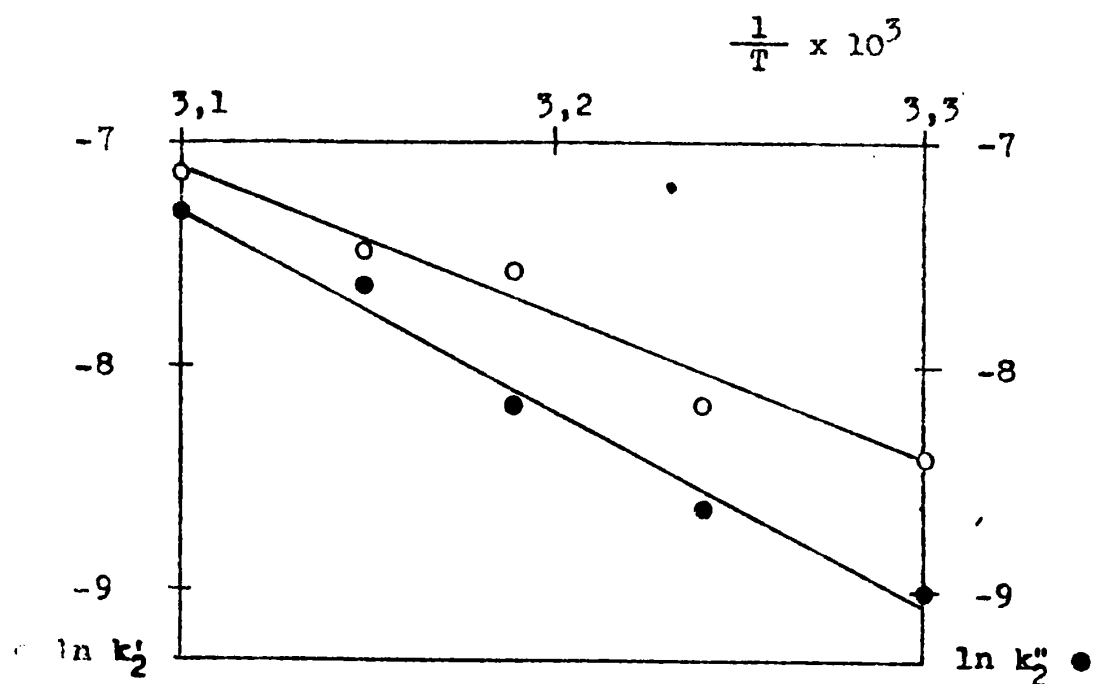


Figura 31. Dependența constantelor de viteză bimoleculare ale reacției diclorurii acidului uretanfosforic cu metanolul de temperatură

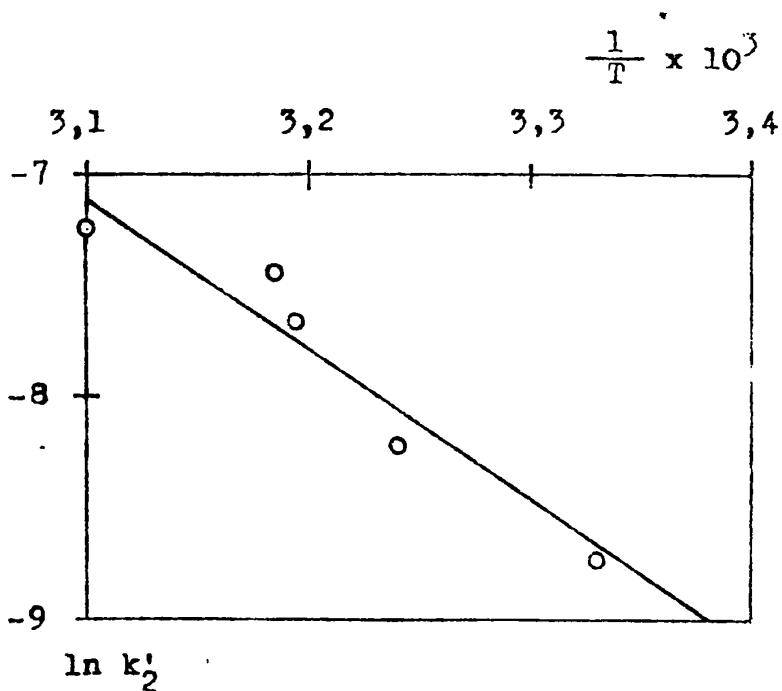


Figura 32. Dependența constantei de viteză de ordinul doi a reacției diclorurii acidului uretanfosforic cu etilenglicolul de temperatură

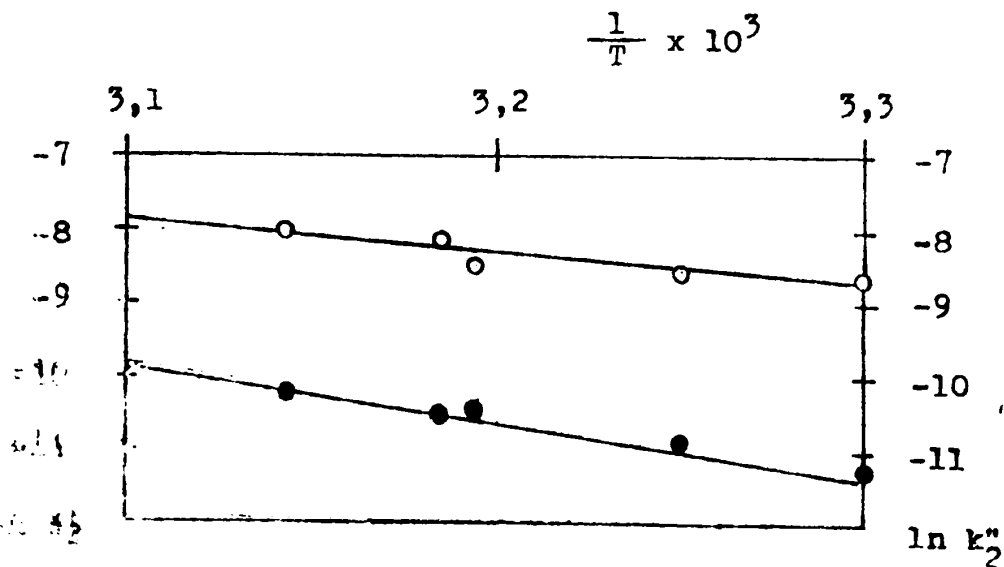


Figura 33. Dependența constantelor de viteză bimoleculare ale reacției diclorurii acidului uretanfosforic cu dietilenglicolul de temperatură

Ecuatiile corelaționale obținute pentru reacțiile diclorurii acidului uretanfosforic cu compuşii hidroxilici din Tabelul 26 în funcție de temperatură sînt redată în continuare :

Pentru reacția cu apa :

$$\ln k_2' = 14,627 - 6,35 \cdot 1/T \cdot 10^3 \quad r = 0,993$$

$$\ln k_2'' = 8,48 - 4,827 \cdot 1/T \cdot 10^3 \quad r = 0,975$$

Pentru reacția cu metanolul :

$$\ln k_2' = 12,27 - 6,26 \cdot 1/T \cdot 10^3 \quad r = 0,974$$

$$\ln k_2'' = 19,697 - 8,712 \cdot 1/T \cdot 10^3 \quad r = 0,994$$

Pentru reacția cu etilenglicolul :

$$\ln k_2' = 13,899 - 6,778 \cdot 1/T \cdot 10^3 \quad r = 0,959$$

Pentru reacția cu dietilenglicolul :

$$\ln k_2' = 4,716 - 4,063 \cdot 1/T \cdot 10^3 \quad r = 0,890$$

$$\ln k_2'' = 14,125 - 7,737 \cdot 1/T \cdot 10^3 \quad r = 0,920$$

Entropiile de activare relativ scăzute presupun o stare de tranziție ordonată care asigură o compensare avansată a energiilor de legătură și astfel o entalpie de activare redusă.

4.5.7. Influența naturii substituentului din gruparea uretan.

S-a studiat influența naturii substituentului din gruparea uretan determinîndu-se constantele bimoleculare ale reacției de hidroliză a diclorurilor acizilor metil-, triclorometil- și trifluorometiluretanfosforici (Tabelul 27).

Tabelul 27. Hidroliza diclorurilor acizilor uretanfosforici divers substituie $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{-NH-COOR}$, în acetonă-apă (0,29 M) la 40°C .

R	n	$k_2' \cdot 10^3$	$k_2'' \cdot 10^3$
		$1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	
$\text{F}_3\text{CCH}_2\text{-}$	5	$4,17 \pm 0,56$	$2,40 \pm 0,15$
$\text{Cl}_3\text{CCH}_2\text{-}$	3	$4,07 \pm 0,39$	$1,97 \pm 0,46$
$\text{CH}_3\text{-}$	17	3,21	1,15

Deși foarte mic, efectul grupărilor atrăgătoare de electroni se pare că mărește viteza de reacție, atestând rolul electrofil al diclorurilor acizilor uretanfosforici.

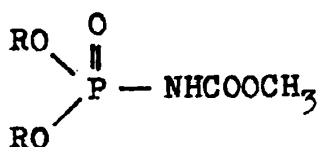
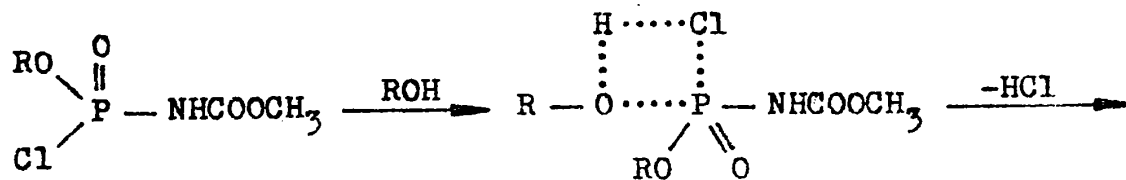
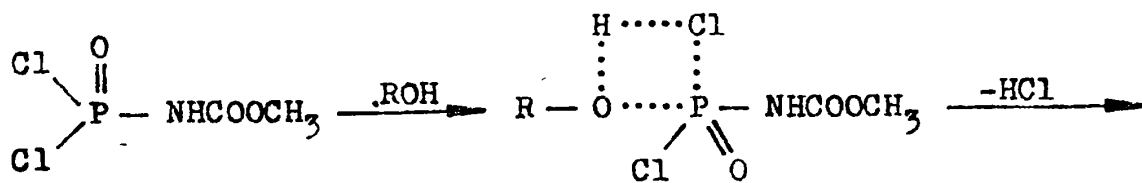
4.5.8. Mecanismul solvolizei diclorurilor acizilor uretanfosforici.

Caracterul electrofil al alcoolului implică în mod necesar asistența protonului la atacul nucleofil din fosforilclorură, dar firește, dat fiind produsul de reacție, trebuie să acceptăm că într-o anumită etapă alcoolul funcționează și ca nucleofil.

Deși moleculele de alcool și apă sînt asociate prin legături de hidrogen, este de așteptat ca în soluții relativ diluate de apă (2 M) și metanol (3,7 M) în acetonă, dat fiind excesul masiv al moleculelor de acetonă, principalul asociat să apară între apă sau alcool și acetonă. La concentrațiile de 37 M, respectiv 21,9 M ale apei, respectiv alcoolului apar masive asociații între moleculele de apă și alcool. Polaritatea solventului se modifică, de asemenea, substanțial odată cu creșterea concentrației compusului hidroxilic. În aceste condiții este surprinzătoare dependența liniară a constantelor de viteză de concentrația componentului hidroxilic. Desigur, se poate accepta că într-un caz particular - spre exemplu cel al apei, să apară o compensație între efectele datorate asocierii moleculelor de apă cu acetona (odată cu creșterea concentrației apei crește și disponibilitatea asocierii atomului de hidrogen al apei și ca urmare trebuie să se mărească și viteza de reacție) și modificarea polarității mediului care eventual poate micșora viteza de reacție. Este însă puțin probabil ca această compensație să fie valabilă în egală măsură în cazul apei și izopropanolului sau dietilenglicolului care contribuie în măsură mult mai mică decît apa la creșterea polarității mediului.

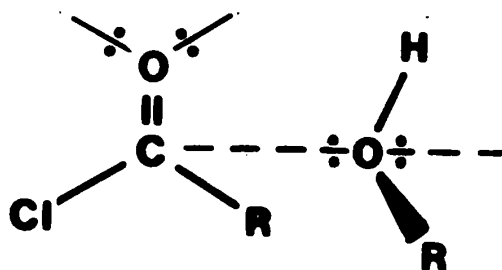
În aceste condiții sîntem determinați să admitem că proporționalitatea dintre viteza de reacție și concentrația compusului hidroxilic implică participarea unei singure molecule de compus hidroxilic în starea de tranziție și că efectele de solvent asupra reacției sînt foarte reduse.

Dacă considerăm de asemenea efectele sterice puțin importante precum și entalpiile de activare scăzute este normal să admitem ca probabilă o stare de tranziție ciclică de patru centre în care alcoolul poate juca atât un rol electrofil cît și nucleofil.

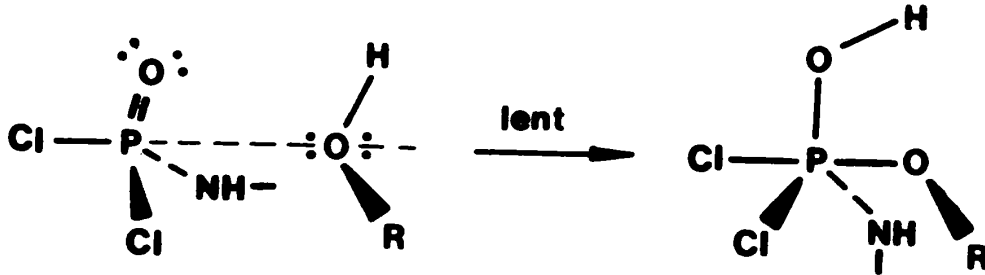


Dacă în această stare de tranziție gradul transferului protonului este hotărâtor pentru atacul nucleofil global, atunci este evident că rolul electrophil al alcoolului este mai important decât cel nucleofil. Efectele electronice în clorura de fosfor nu au putut fi studiate în aceeași măsură. Efectul grupării $-\text{CX}_3$ din restul uretanic este transmis prin gruparea $-\text{OCONH}-$ și în consecință este puternic atenuat. Se pare însă că grupările $-\text{CX}_3$ atrăgătoare de electroni măresc viteza de reacție, ceea ce se poate explica prin creșterea caracterului electrophil al fosforului și deci o scădere importantă a transferului de proton.

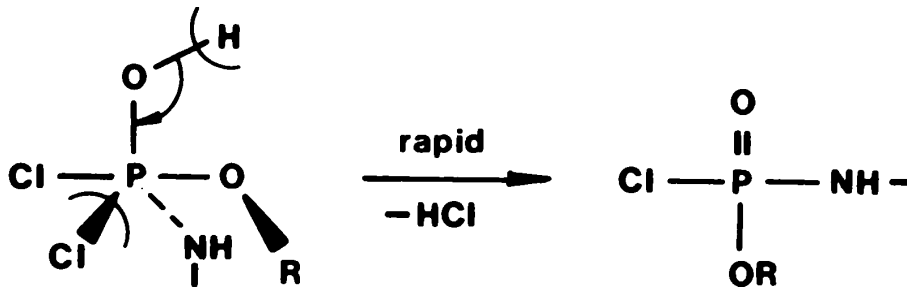
Stările de tranziție cu patru centre în substituțiile prin adiție-eliminare sînt defavorizate în cazul reacțiilor compuşilor carbonului cu configurație plană datorită unei "tensiuni" care apare dacă considerăm că legăturile de hidrogen ca și atacul nucleofil se realizează de-a lungul axei perechilor de electroni neparticipanți. Spfe exemplu, în cazul clorurilor de acil plane :



În cazul compușilor fosforului tetracoordinat însă, configurația tetraedrică a atomului central modifică esențialmente stereo- chimia reacției, făcând posibilă interacția dintre electronii ne- participanți de la oxigen cu atomul de hidrogen hidroxilic :



Această interacție facilitează atacul nucleofil și formarea intermediarului bipiramidal. Acest intermediar elimină un ion de clor și un proton trecînd în produsul de reacție într-o etapă ul- terioară rapidă :



Cinetica și mecanismul de reacție stabilit permite să preve- dem că reacția diclorurilor acizilor uretanfosforici cu diolii decurge cu randamente bune și în consecință se pretează pentru introducerea resturilor fosforice în molecula polioliilor - materii prime importante pentru obținerea spumelor poliuretanică. Reacți- ile trebuie realizate cu dioli cu moleculă relativ mare pentru a evita ciclizarea care este procesul preponderent în cazul 1,2-di- oliilor. Este evident că resturile de tricloroetil, respectiv tri- bromoetiluretanfosforil sînt de prevăzut a avea un efect ignifu- sant sporit prin acțiunea sinergetică a fosforului cu clorul, res- pețiv bromul conținut.

5. STUDIUL SOLVOLIZEI DICLOROANHIDRIDEI ACIDULUI
N(N',N'-METILFENILUREIDO)FOSFORIC

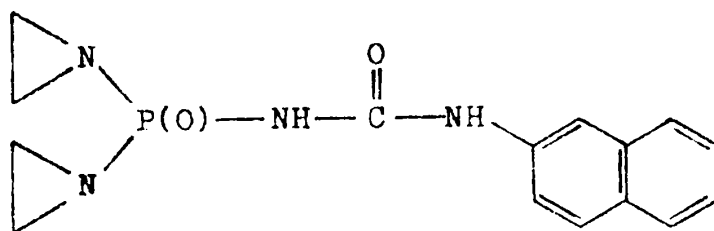
Introducere.

Principalul domeniu de utilizare a dicloroanhidridelor ureido-fosforice este obținerea unor poliuretani cu proprietăți retardante de flacără și a unor substanțe de impregnare a fibrelor textile în scopul ignifugării [163]. S-a încercat utilizarea unora dintre reprezentanții clasei ca îngrășăminte complexe [164].

Formula generală a dicloroanhidridelor ureidofosforice este $Cl_2P(O)NHCONR'R''$.

Este de așteptat ca ureidele fosforilate să prezinte o bună acțiune insecticidă, la fel ca și produșii similari din seria fosforilcarbamaților, pentru care s-a raportat o puternică activitate insecticidă, de contact și sistemică [165].

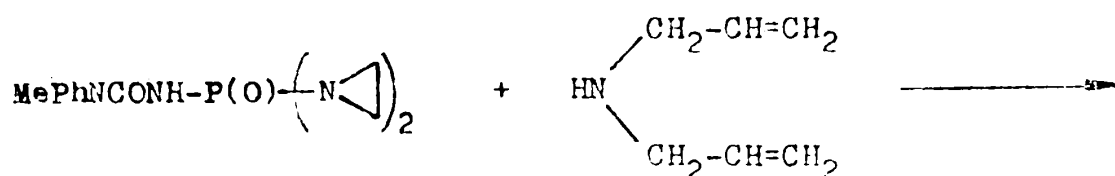
La derivații diaziridinici ai seriei s-a constatat o pronunțată acțiune citostatică. Preparatul Dinaftimin :

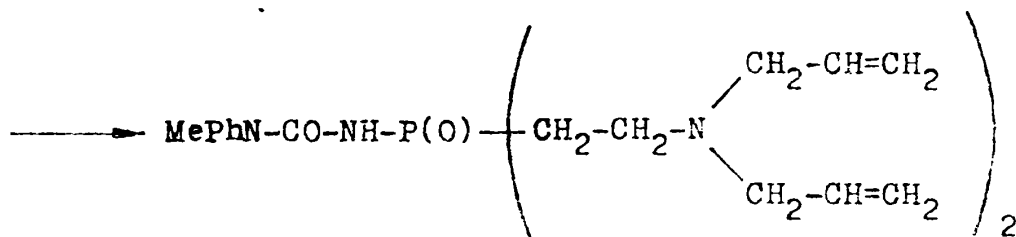


N [bis(aziridin-1-il)fosforil] N' - β -naftil uree

are un indice terapeutic bun ($\approx 5,2$). Hemotoxicitatea produsului este redusă. La cercetările efectuate asupra gobolanilor s-au obținut unele rezultate încurajatoare în direcția utilizării produsului ca citostatic cu o evidentă activitate antileucemică [166].

Alte cercetări [167] au fost îndreptate în direcția copolimerizării derivaților aziridinici ureidofosforici în reacții ca :

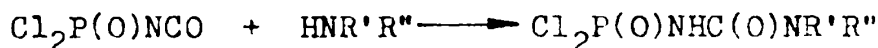




După 4-6 ore la 80-90°C, în prezența catalitică a NH₄Cl, reacția duce la monomeri polifuncționali de forma celui prezentat, deosebit de valoroși în obținerea unor polimeri speciali, îndeosebi ignifugi. Prezintă un interes sporit și o serie de produse asemănătoare din altă clasă și anume a derivaților fosfonici, Cl₂P(O)CH₂NHC(O)NR'R'' [168], datorită caracterului ignifugant cât și descoperirii unor proprietăți antibiotice.

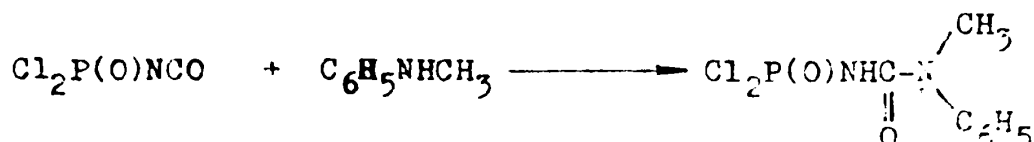
5.1.SINTEZA SI CARACTERIZAREA DICLOROANHIDRIDEI ACIDULUI N(N',N'-METILFENILUREIDO)FOSFORIC.

Adiția aminelor secundare la dicloroanhidrida acidului izocianatofosforic este o reacție larg studiată, pusă la punct în diverși solvenți cum ar fi CH₂Cl₂ - randament circa 99% - [165], eter anhidru la -15, -20°C, cu randament apropiat de maxim [169] sau benzen când se obține un randament de numai 91% [170].



Studiile consacrate reacției R₂P(O)NCS cu H₂N-Ph indică o scădere a reactivității în seria R = PhO-, Ph-, EtO-, Et. De asemenea, reacția are o viteză mai redusă în dioxan și acetonă decât în MeCN [171].

Sinteza dicloroanhidridei acidului N(N',N'-metilfenilureido) fosforic s-a realizat prin adiția N-metilanelinei la dicloroanhidrida acidului izocianatofosforic, preparată la rândul ei prin reacția pentaclorurii de fosfor cu etiluretanul (vezi Capitolul 4.2 pagina 56) și descompunerea intermediarului :



Reacția are loc la temperatură scăzută (-15°), în eter anhidru, iar produsul de reacție se filtrează rapid și se usucă la presiune redusă. Randamentele obținute sînt de 95-98%.

Produsul de reacție astfel izolat s-a supus analizei de clor prin metoda argentometrică. Valorile conținutului procentual de Cl s-au comparat cu conținutul teoretic (% Cl = 26,59), calculîndu-se puritatea dicloroanhidridei (Tabelul 28)

Tabelul 28.

Sinteza nr.	$\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{NCO}$ moli	% Cl exp.	$\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}(\text{O})\text{NMePh}$ moli	Puritate produs reacție %	Randament, %
1	0,0625	26,27	0,060	98,78	97,3
2	0,070	25,84	0,065	97,18	95,5
3	0,065	25,65	0,0603	96,47	96,2
4	0,060	24,88	0,0550	93,56	98,0

Spectrul de infraroșu al produsului de reacție (Figura 34) confirmă structura de dicloroanhidridă a acidului $\text{N}(\text{N}',\text{N}'\text{-metilfenilureido})\text{fosforic}$.

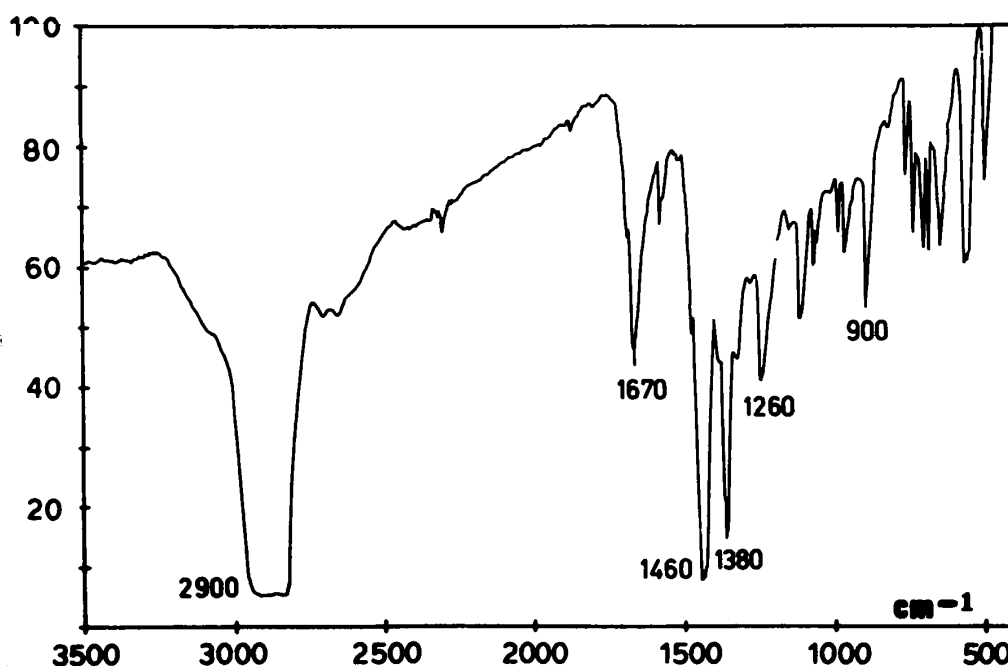


Figura 34. Spectrul de infraroșu al produsului de reacție - dicloroanhidrida acidului $\text{N}(\text{N}',\text{N}'\text{-metilfenilureido})\text{fosforic}$

Tabelul 29. Spectrul de infraroșu al dicloroanhidridei acidului N(N',N'-metilfenilureido)fosforic

Frecvența, cm ⁻¹	Intensitate ^{b)}	Atribuire	Observații
2900	f.i.	$\nu_{\text{P-NH}}$	
2700 ^{a)}	m-l	ν_{OH}	
1670	m	$\nu_{\text{C=O}}$	
1590	s	Bandă ureidică II	Vibrație de grup
1460	i	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	$\text{CH}_3\text{-N-C(O)-}$
1380	i	Bandă ureidică III	Vibrație de grup
1260	m	$\nu_{\text{P=O}}$	
1130	m	Bandă "1000-1300"	C_6H_5
1060	s	Bandă "1000-1300"	
1000	s	Bandă "1000-1300"	
970 ^{a)}	s	$\nu_{\text{P-O}}$	
900	m	$\nu_{\text{P-OH}}$	
770	s	Bandă "700"	C_6H_5
750	s	Bandă ureidică IV	Vibrație de grup
730	s	Bandă ureidică IV	Vibrație de grup
700	s	Bandă "700"	C_6H_5
570	m	$\nu_{\text{P-Cl}}$	

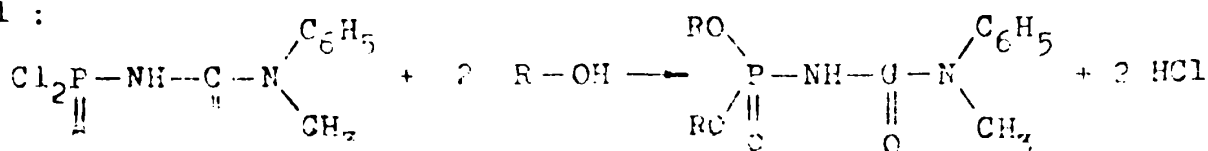
a) Prezența benzilor $\nu_{\text{P-O}}$ și $\nu_{\text{P-OH}}$ indică o parțială hidroliză a produsului

b) f.i. = foarte intens ; i = intens ; m = mediu ; s = slab ; m-l = mediu-larg

Produsul ca atare este puțin stabil. Derivații ester sau amide ai acestuia au însă o stabilitate sensibil mai bună. Producții de solvoliză se profilează astfel ca intermediari stabili în obținerea unei game de substanțe cu spectru larg de aplicabilitate.

5.2. STUDIUL CINETIC AL REACTIEI DE SOLVOLIZA A DICLOROANHIDRIDEI ACIDULUI N(N',N'-METILFENILUREIDO)FOSFORIC.

S-au efectuat determinări cinetice asupra unor reacții de tipul :



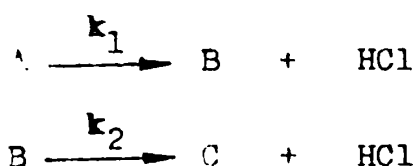
Cinetica reacției dicloroanhidridei acidului N(N',N'-metil-fenilureido)fosforic cu alcooli alifatici a fost urmărită conductometric prin măsurarea variației conductibilității amestecului de reacție datorată eliminării acidului clorhidric. În domeniul de concentrații studiat ale substratului și alcoolului conductibilitatea variază liniar cu concentrația acidului clorhidric. După cum se cunoaște din literatură [172] și după determinările noastre, pentru domeniul de concentrații studiat, conductibilitatea Λ în soluții acetonice respectă o relație liniară de forma :

$$\Lambda = 1,632 [\text{HCl}] + 0,156 \quad (r = 0,992)$$

unde conductibilitatea Λ este exprimată în Siemens iar concentrația HCl în moli/l.

5.2.1. Modelul matematic pentru calculul constantelor de viteză ale procesului pseudomonomolecular de solvoliză prin metoda iterativă.

S-a presupus un model cinetic de ordinul întâi cu două etape succesive, etape în care are loc eliminare de acid clorhidric (vezi și Cap.4.5.1) :



Cinetica procesului este descrisă în acest caz de următoarele ecuații diferențiale :

$$\begin{array}{l} - \frac{d[A]}{dt} = k_1 [A] \\ - \frac{d[B]}{dt} = k_1 [A] - k_2 [B] \end{array}$$

Prin integrarea celor două ecuații diferențiale, ținând cont de condițiile la limită : $[A] = A_0$; $[B] = 0$; $[C] = 0$ (la $t = 0$), se obțin expresiile :

$$[A] = A_0 \cdot e^{-k_1 t}$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 \cdot A_0 \cdot e^{-k_1 t} - k_2 [B] \quad k_1 \neq k_2$$

$$[B] = \frac{k_1 \cdot A_0 (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})}{k_2 - k_1}$$

Din bilanțul molar al diclorurii acidului ureidofosforic și al produselor sale de solvoliză rezultă :

$$A_0 = [A] + [B] + [C] \quad \text{adică}$$

$$[C] = A_0 - [A] - [B]$$

Introducînd în această relație expresiile integrale ale lui [A] și [B] se obține relația :

$$[C] = A_0 \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right)$$

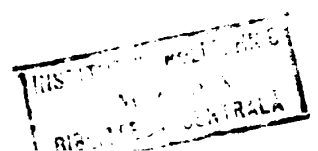
Concentrația acidului clorhidric la momentul t va fi :

$$[HCl]_t = 2[C] + [B]$$

întrucît fiecare moleculă C s-a format paralel cu două molecule de acid clorhidric iar fiecare moleculă B s-a format în paralel cu o moleculă de acid clorhidric.

Inlocuind în această relație expresiile integrale determinate pentru [C] și [B] se obține relația :

$$\begin{aligned} [HCl]_t &= 2 A_0 \left(1 + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} \right) + \\ &+ A_0 \left(\frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right) = \\ &= A_0 \left(2 - \frac{(2k_2 - k_1) e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1} \right) \end{aligned}$$



Ținând cont de relația de proporționalitate între conductibilitatea soluției și concentrația acidului clorhidric conținut de ea :

$$[\text{HCl}]_t = (G_t - G_0)C$$

unde G_t este conductibilitatea soluției măsurată la momentul t , G_0 este conductibilitatea soluției măsurată la momentul $t=0$, iar C este o constantă de proporționalitate,

$$G_t - G_0 = \frac{G_\infty - G_0}{2} \left(2 - \frac{2k_2 - k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right)$$

Pentru simplificarea expresiei se fac următoarele notații :

$$S = (G_t - G_0) \quad - \text{valoarea determinată experimental}$$

$$S_0 = (G_t - G_0) \quad - \text{valoarea estimată numeric}$$

$$G_1 = \frac{2k_2 - k_1}{k_2 - k_1} \quad ; \quad G_2 = \frac{k_1}{k_2 - k_1}$$

În acest fel ecuația de mai sus se poate scrie astfel :

$$S_0 = \frac{G_\infty - G_0}{2} (2 - G_1 e^{-k_1 t} + G_2 e^{-k_2 t})$$

Se atribuie valori estimative inițiale constantelor de viteză, $k_1 = k_{10}$ și respectiv $k_2 = k_{20}$. Cu aceste valori se poate calcula S_0 la orice moment t înlocuind în expresia lui S pe k_1 cu k_{10} iar pe k_2 cu k_{20} .

$$\text{Deci } S = S(k_1, k_2)$$

$$S_0 = S(k_{10}, k_{20})$$

Se pot calcula corecțiile pentru k_1 și k_2 prin compararea lui S cu S_0 folosind ecuația :

$$S = S_0 + \left(\frac{\partial S_0}{\partial k_1} \right)_0 (k_1 - k_{10}) + \left(\frac{\partial S_0}{\partial k_2} \right)_0 (k_2 - k_{20}),$$

ecuație rezultată în urma dezvoltării în serie Taylor a expresiei

lui S.

$\frac{\partial S_0}{\partial k_1}$, $\frac{\partial S_0}{\partial k_2}$ sînt derivatele parțiale ale lui S_0 în raport

cu k_1 , respectiv k_2 , avînd expresiile :

$$\frac{\partial S_0}{\partial k_1} = \frac{G_\infty - G_0}{2} \left(\left(\frac{2k_2 - k_1}{k_2 - k_1} t - \frac{k_2}{(k_2 - k_1)^2} \right) e^{-k_1 t} + \frac{k_2}{(k_2 - k_1)^2} e^{-k_2 t} \right)$$

$$\frac{\partial S_0}{\partial k_2} = \frac{G_\infty - G_0}{2} \left(\left(\frac{k_1}{(k_2 - k_1)^2} e^{-k_1 t} - \left(\frac{k_1}{(k_2 - k_1)^2} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} t \right) e^{-k_2 t} \right) \right)$$

Pentru simplificarea scrierii acestor relații se mai introduc următoarele notații :

$$\frac{G_1}{k_1} = \frac{G_2}{k_1} = \frac{k_2}{(k_2 - k_1)^2} = G_4$$

$$\frac{G_1}{k_2} = \frac{G_2}{k_2} = \frac{-k_1}{(k_2 - k_1)^2} = G_3$$

$$e^{-k_1 t} = A_1 \quad ; \quad e^{-k_2 t} = A_2$$

În acest caz expresiile derivatelor parțiale ale lui S_0 devin :

$$\frac{\partial S_0}{\partial k_1} = \frac{G_\infty - G_0}{2} (G_1 A_1 t + G_4 (A_2 - A_1))$$

$$\frac{\partial S_0}{\partial k_2} = \frac{G_\infty - G_0}{2} (-G_2 A_2 t + G_3 (A_2 - A_1))$$

Utilizînd aceste relații se calculează pentru fiecare din perechile de valori S și t mărimile S_0 , $\frac{\partial S_0}{\partial k_1}$, $\frac{\partial S_0}{\partial k_2}$; folosind un

un sistem de ecuații liniare rezultat din metoda celor mai mici pătrate se pot calcula valorile corecțiilor Δk_1 și Δk_2 . Acest sistem de ecuații, scris sub formă matriceală, este următorul :

$$\begin{pmatrix} \left(\frac{\partial s_0}{\partial k_1}\right)^2 & \frac{\partial s_0}{\partial k_1} \frac{\partial s_0}{\partial k_2} \\ \frac{\partial s_0}{\partial k_1} \frac{\partial s_0}{\partial k_2} & \left(\frac{\partial s_0}{\partial k_2}\right)^2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} k_1 \\ k_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum (s-s_0) \frac{\partial s_0}{\partial k_1} \\ \sum (s-s_0) \frac{\partial s_0}{\partial k_2} \end{pmatrix}$$

Rezolvarea acestui sistem de ecuații servește calculului corecțiilor Δk_1 și Δk_2 pentru constantele estimative inițiale k_{10} și k_{20} . Cu valorile astfel determinate se aplică corecțiile :

$$k_1 = k_{10} + \Delta k_1$$

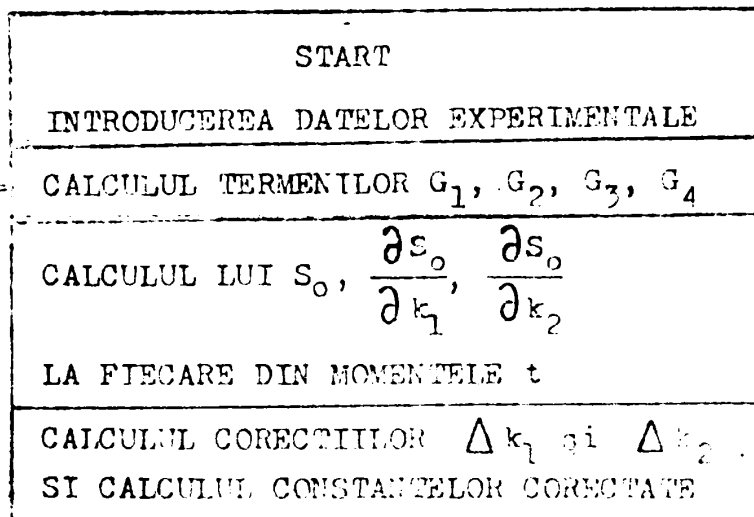
$$k_2 = k_{20} + \Delta k_2$$

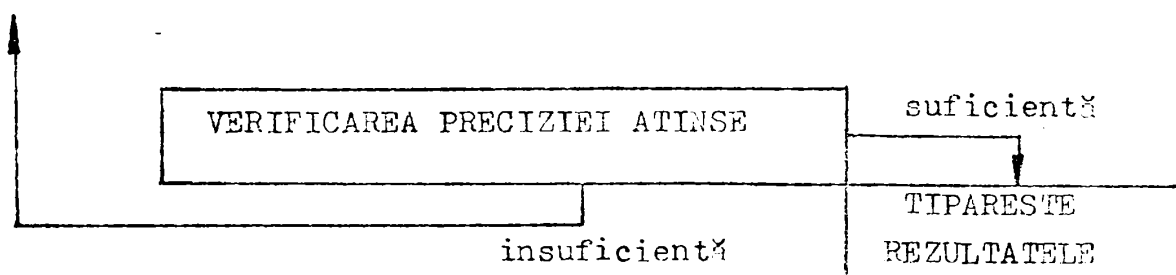
Cu noile valori astfel determinate se reia ciclul de calcule pînă cînd :

$$\left| \frac{\Delta k_1}{k_1} \right| < \epsilon \quad \text{și} \quad \left| \frac{\Delta k_2}{k_2} \right| < \epsilon$$

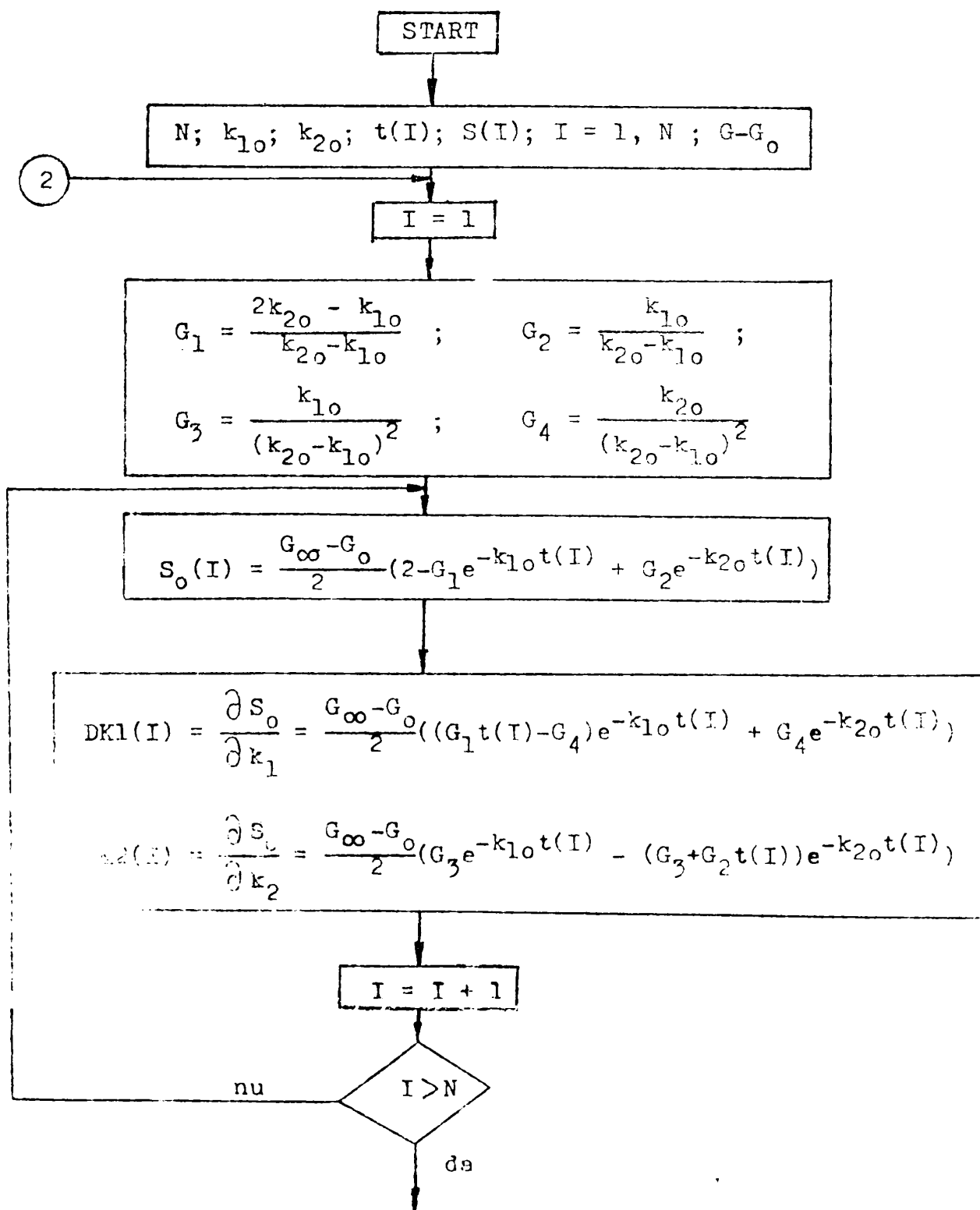
Calcululele au fost efectuate pe un calculator TEKTRONIX.

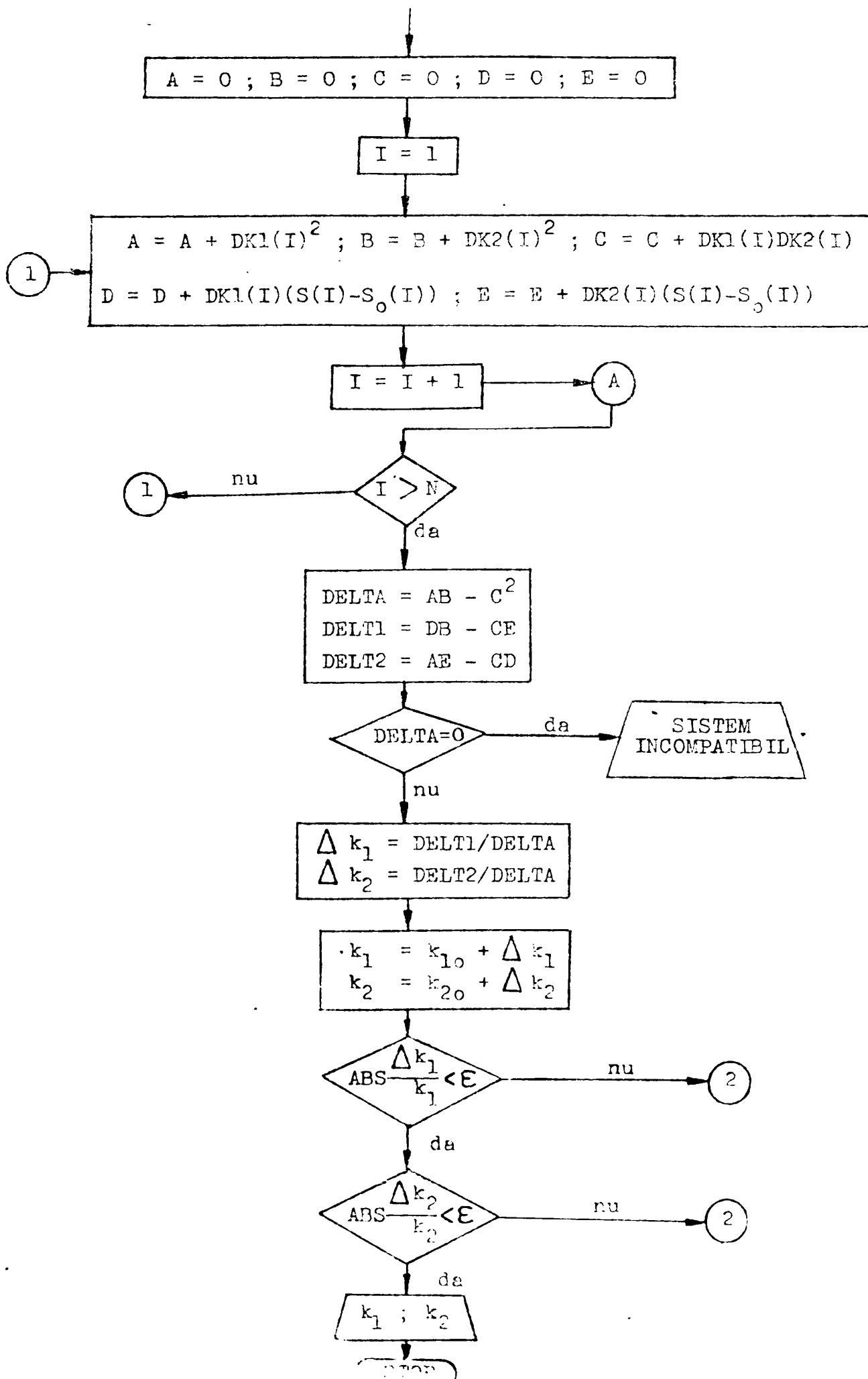
ORGANIGRAMA PROGRAMULUI





SCHEMA LOGICA A PROGRAMULUI PENTRU CALCULUL CONSTANTELOR CINETICE DE ORDIN PSEUDOUNU





5.2.2. Modelul matematic pentru calculul constantelor de viteză ale reacției de hidroliză.

În cazul folosirii apei ca agent nucleofil se obțin curbe de forma celei din Figura 35.

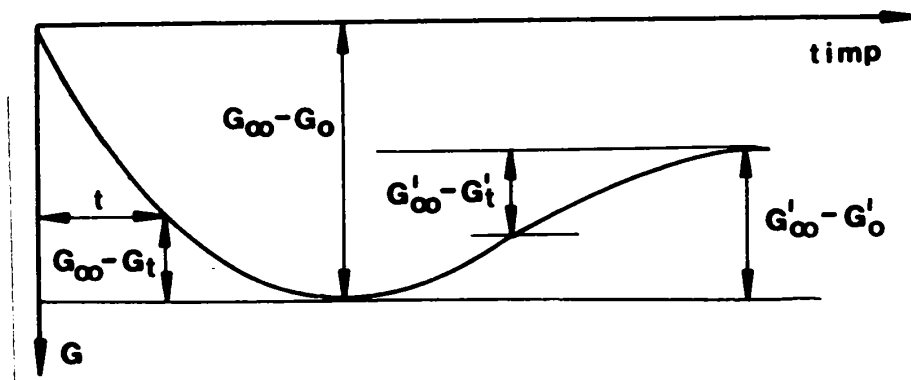
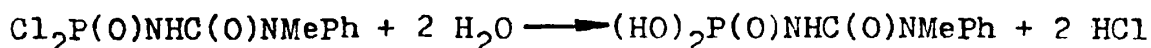


Figura 35

Forma curbei conductometric sugerează următoarele considerații :

a) în prima parte a procesului are loc o creștere a conductibilității soluției, corespunzătoare probabil unei reacții de forma :



b) în a doua parte a curbei are loc o scădere a conductibilității datorită unui proces de consum ionic (protoni sau ioni de clorură).

Pentru prima parte a curbei s-a presupus un model cinetic monomolecular caracterizat de ecuația diferențială :

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a - x)$$

a căreia formă integrată conduce la următoarea expresie a constantei de viteză :

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{G_{\infty} - G_0}{G_{\infty} - G_t}$$

unde G_{∞} , G_t și G_0 sînt conductibilitățile la momentul infinit, la timpul t și respectiv la momentul inițial.

Pentru reacția corespunzătoare celei de-a doua părți a curbei

de variație a conductibilității în timp s-a stabilit o cinetică de ordinul 0,5. Atribuirea acestui ordin a fost făcută prin metoda "timpilor de fracționare" [173]. Ordinul de reacție fracționar a fost confirmat de corelările bune ale valorilor constantelor de viteză de acest ordin determinate analitic.

Compararea rapoartelor timpilor de fracționare experimentali cu valorile rapoartelor timpilor de fracționare teoretici, calculate corespunzător diferitelor ordine de reacție, a condus la datele prezentate în Tabelul 30.

Tabelul 30. Compararea rapoartelor timpilor de fracționare experimentali cu cele calculate teoretic.

Ordin de reacție	Rapoartele timpilor de fracționare		
	$t_{1/2} : t_{1/4}$	$t_{1/2} : t_{2/3}$	$t_{1/2} : t_{3/4}$
0,1 calculat	0,651	1,518	2,034
experimental	0,597	1,432	1,812
0,2 calculat	0,635	1,536	2,070
experimental	0,603	1,461	1,809
0,25 calculat	0,627	1,546	2,088
experimental	0,579	1,448	1,988
0,33 calculat	0,614	1,561	2,119
experimental	0,586	1,559	1,993
0,5 calculat	0,585	1,596	2,186
experimental	0,590	1,559	2,156
1,0 calculat	0,500	1,709	2,409
experimental	0,423	1,584	2,224

Se observă că cea mai bună concordanță se obține între rapoartele timpilor de fracționare teoretici și experimentali pentru un ordin de reacție de 0,5. Metoda este afectată de erori destul de mari, cu atât mai mult cu cât conductibilitatea în zona a două este suficient de mică.

Modelul cinetic pentru acest proces este redat de ecuația diferențială :

$$\frac{dx}{dt} = -k(a - x)^{0,5}$$

Prin integrarea acestei ecuații diferențiale se obține pentru constanta de viteză $k_{0,5}$ următoarea expresie :

$$k_{0,5} = - \frac{2}{t} a^{0,5} \left[\left(\frac{G_{\infty} - G_t}{G_{\infty} - G_0} \right)^{0,5} - 1 \right]$$

5.2.3. Studiul cinetic al reacției de hidroliză.

Reacția dicloroanhidridei acidului N(N',N'-metilfenilureido) fosforic (DAMFUF) cu apa a fost studiată cinetic urmărindu-se influența concentrației substratului asupra constantei de viteză monomoleculară (k_1) și respectiv $k_{0,5}$ (vezi Cap.5.2.2.). De asemenea, s-a investigat influența concentrației agentului nucleofil în condiții de temperatură și concentrație constantă a substratului, și influența temperaturii asupra vitezei de reacție.

Dependența constantelor de viteză k_1 și respectiv $k_{0,5}$ de concentrația ureidei la 20°C în apă/acetona 1/99 (v/v) este redată în Tabelul 31 și Figura 36.

Tabelul 31. Constantele de viteză de ordin unu (k_1) și de ordin 0,5 ale reacției de hidroliză a DAMFUF la 20°C în apă/acetona 1/99.

Nr. det.	[DAMFUF] · 10 ⁴ mol/l	k_1 sec ⁻¹	$k_{0,5} \cdot 10^5$ mol ^{0,5} · l ^{-0,5} · sec ⁻¹
1	3,22	-	1,711
2	5,39	0,085	4,616
3	6,29	0,121	5,818
4	7,54	0,092	6,143
5	11,29	0,106	9,605
6	14,98	0,091	9,532
7	18,83	0,099	15,040
8	25,03	0,114	17,879
9	26,21	0,092	27,018
10	30,56	0,118	22,676
11	39,25	0,119	26,242
		$\bar{k}_1 = 0,106 \pm 0,011$	

INSTITUTUL POLITEHNIC
MILITAR
BIBLIOTECA CENTRALĂ

Constanța de viteză k_1 a primei părți a procesului de hidroliză permite calculul unei constante de ordinul doi cu ajutorul relației :

$$k_{II} = \frac{k_1}{[H_2O]}$$

unde k_1 este constanta de viteză de ordin pseudouneu, iar $[H_2O]$ este concentrația apei, care în cazul determinărilor de mai sus are valoarea de 0,555 moli/l. Constanta de viteză de ordinul doi, astfel determinată, a avut valoarea de $0,19 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{sec}^{-1}$.

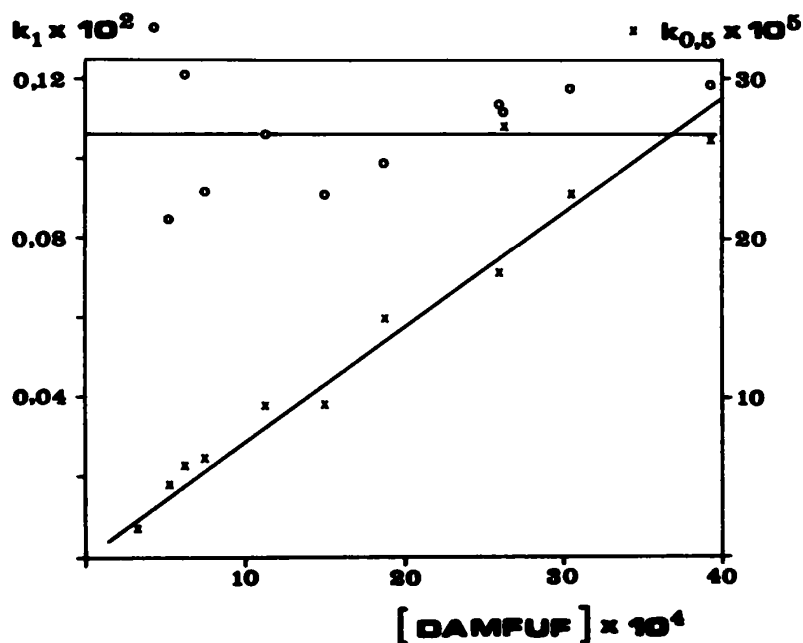


Figura 36. Dependenta constantelor de viteză k_1 și $k_{0,5}$ de concentrația DAMFUF la 20°C în apă-acetonă 1/99

Din Figura 36 se observă că spre deosebire de constantele de ordin pseudouneu, care se grupează cu o dispersie bună în jurul unei valori medii constante, valorile constantelor de ordinul 0,5 sînt direct influențate de concentrația inițială a ureidei. Acest fapt indică o posibilă cataliză acidă în cazul procesului care are loc în partea a doua a hidrolizei.

Ecuția de corelare care reprezintă această dependență este :

$$k_{0,5} = 8,28 \cdot 10^{-6} + 7,236 \cdot 10^{-6} [DAMFUF] \quad r = 0,955$$

studiat influența concentrației apei asupra vitezei de

reacție la o concentrație constantă a ureidei, la 20°C. În Tabelul 32 și Figura 37 este redată această dependență.

Tabelul 32. Influența concentrației apei asupra vitezei reacției de hidroliză a DAMFUF (3×10^{-3} moli/l) la 20°C.

Nr. det.	$[H_2O]$ mol/l	$\ln [H_2O]$	k_1 sec ⁻¹	$\ln k_1$	$k_{0,5} \cdot 10^5$ mol ^{0,5} l ^{-0,5} sec ⁻¹	$\ln k_{0,5}$
1	1,11	0,10	0,37	0,99	3,84	-7,86
2	0,83	-0,18	0,33	-1,10	3,06	-8,09
3	0,44	-0,82	0,17	-1,77	1,36	-8,90
4	0,33	-1,10	0,10	-2,30	1,23	-9,00
5	0,22	-1,51	0,03	-3,54	0,71	-9,55
6	0,16	-1,89	0,02	-3,96	0,70	-9,57

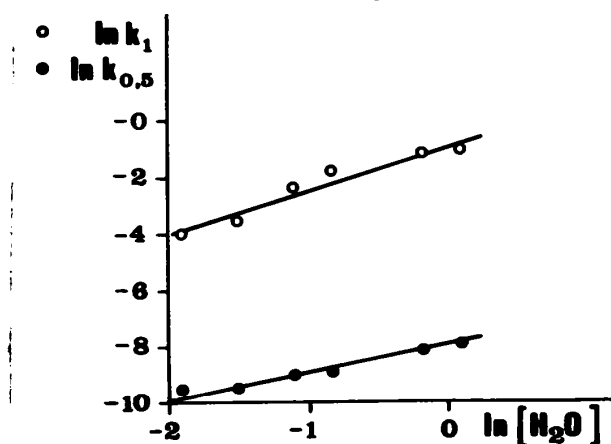


Figura 37. Dependența logaritmică a constantelor k_1 și $k_{0,5}$ de concentrația apei la 20°C ; $[DAMFUF] = 3 \cdot 10^{-3}$ moli/l

Corelarea dublu logaritmică este de forma :

$$\ln k_1 = 1,58 \ln [H_2O] - 0,8549 \quad r = 0,971$$

$$\ln k_{0,5} = 0,9266 \ln [H_2O] - 7,994 \quad r = 0,983$$

Relațiile de mai sus permit calculul diferenței între numărul moleculelor de solvent implicate în solvatarea stării de tranziție și celei inițiale, diferență reprezentată de panta dreptelor de corelare.

Influența temperaturii asupra reacției de hidroliză a DAMFUF a fost studiată la concentrații constante de substrat ($3 \cdot 10^{-3}$ mol/l) și agent nucleofil (0,32 mol/l) la trei temperaturi. Rezultatele experimentale sînt prezentate în Tabelul 33 și Figura 38.

Tabelul 33. Influența temperaturii asupra vitezei reacției de hidroliză a DAMFUF.

T (K)	1/T (grd ⁻¹)	k ₁	ln k ₁	k _{0,5} · 10 ⁵	ln k _{0,5}
293	0,0034	0,0972	-2,3310	0,6023	-9,7172
303	0,0033	0,4632	-0,7696	13,3586	-8,9208
313	0,0032	0,5722	-0,5583	24,0410	-8,3332

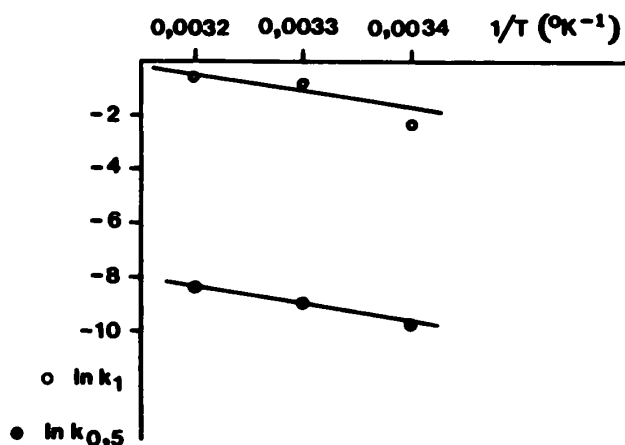


Figura 38. Dependența constantelor de viteză ale hidrolizei DAMFUF de temperatură : $[\text{DAMFUF}] = 3 \cdot 10^{-3}$ mol/l $[\text{H}_2\text{O}] = 0,32$ mol/l ; solvent : acetună

Parametrii de activare ai reacției de hidroliză sînt redați în Tabelul 34.

Tabelul 34. Parametrii de activare ai reacției de hidroliză a DAMFUF.

Dependența	ΔE_a kJ/mol	ΔS^\ddagger J/mol grd	ΔH^\ddagger kJ/mol	r
$\ln k_1 = f(1/T)$	73,65	-11,87	71,14	0,915
$\ln k_{0,5} = f(1/T)$	57,50	-31,02	54,99	0,996

5.2.4. Studiul cinetic al reacției cu metanolul.

În cazul determinărilor cinetice privind reacțiile de solvoliză a diclorurii acidului N(N',N'-metilfenilureido)fosforic, curbele de variație a conductibilității în timp au aceeași alură ca și în cazul hidrolizei, cu excepția metanolizei, când etapa însoțită de o scădere a conductivității nu mai poate fi observată, probabil datorită vitezei prea reduse care nu mai permite sesizarea ei cu instalația utilizată. Prelucrarea datelor cinetice se face după o metodică similară celei de la hidroliză.

Dependența constantelor de viteză de concentrație ureidei în reacția cu alcoolul metilic este prezentată în Tabelul 35. Pentru ambele etape ale procesului de metanoliză s-a admis un curs pseudomonomolecular.

Tabelul 35. Influența concentrației DAMFUF asupra vitezei reacției de metanoliză : $[\text{MeOH}] = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$; temperatura 20°C .

Nr.	$[\text{DAMFUF}] \cdot 10^3$	$k_1 \cdot 10^2 \text{ (sec}^{-1}\text{)}$	$k_2 \cdot 10^4 \text{ (sec}^{-1}\text{)}$
1	0,8202	0,565	4,035
2	1,0861	-	4,910
3	1,5730	0,650	3,270
4	2,0330	-	4,227
5	2,6590	0,631	4,450
		$\bar{k}_1 = 0,615 \cdot 10^{-2} \pm 0,036 \cdot 10^{-2}$	$\bar{k}_2 = 4,178 \cdot 10^{-4} \pm 0,53 \cdot 10^{-4}$

Ambele constante de viteză de ordin pseudouo se grupează în jurul unor valori medii constante. Constantele de ordin doi corespunzătoare sînt :

$$k_{1(\text{II})} = 0,1968 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{sec}^{-1}$$

$$k_{2(\text{II})} = 0,1336 \cdot 10^{-4} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{sec}^{-1}$$

Dependența constantelor de viteză de temperatură este prezentată în Tabelul 36.

Tabelul 36. Influența temperaturii asupra vitezei reacției de metanoliză a DAMFUF, în acetonă, la concentrația de metanol de $1,9 \cdot 10^{-2}$ mol/l.

T (K)	$1/T \cdot 10^3$	$k_1 \cdot 10^2$ sec ⁻¹	ln k_1	$k_2 \cdot 10^4$ sec ⁻¹	ln k_2
313	3,19	0,63	-5,06	4,45	-7,72
323	3,09	1,11	-4,50	9,26	-6,98
333	3,00	1,28	-4,35	12,06	-6,72

Din reprezentarea grafică a dependențelor $\ln k_1 = f(1/T)$ și respectiv $\ln k_2 = f(1/T)$ au fost calculați parametrii de activare ai reacției (Figura 39 și Tabelul 36/1).

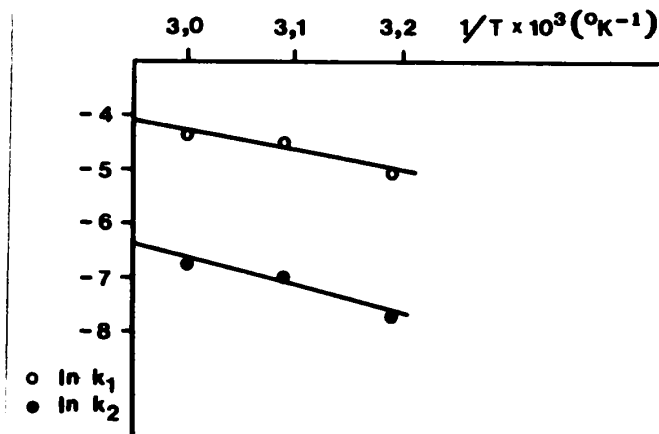


Figura 39. Influența temperaturii asupra metanolizei DAMFUF

Ecuațiile de corelare pentru cele două etape ale procesului de metanoliză au forma :

$$\ln k_1 = 7,028 - 3771 \frac{1}{T}$$

$$\ln k_2 = 9,100 - 5250 \frac{1}{T}$$

Tabelul 36/1. Parametrii de activare pentru cele două etape ale procesului de metanoliză a DAMFUF.

Dependență	E_a kJ/mol	$\Delta S^\#$ J/mol K	$\Delta H^\#$ kJ/mol	r
$\ln k_1 = f(1/T)$	31,33	-186,45	28,81	-0,957
$\ln k_2 = f(1/T)$	43,62	-169,23	41,10	-0,971

5.2.5. Studiul cinetic al reacțiilor cu etilenglicolul și dietilenglicolul.

S-au determinat constantele k_1 și k_2 în cazul reacției cu etilenglicolul (Tabelul 37) și respectiv dietilenglicolul (Tabelul 38) la concentrații diferite de DAMFUF.

Tabelul 37. Influența concentrației ureidei asupra constantelor de viteză ale reacției cu etilenglicolul (6,13 moli/l) la temperatura de 40°C.

Nr. det.	[DAMFUF] · 10 ³ moli/l	$k_1 \cdot 10^2$ sec ⁻¹	$k_2 \cdot 10^3$ sec ⁻¹
1	0,6928	1,06	2,03
2	1,2320	1,09	5,27
3	1,2546	0,93	3,03
4	1,9138	1,18	5,52
5	2,5990	1,18	4,58
6	3,2172	1,16	3,67
7	3,5168	0,73	3,36
8	3,8200	0,97	2,93
9	3,9130	0,82	4,28

Se constată din tabel că se obțin valori relativ constante, pentru care mediile calculate sînt următoarele :

$$\bar{k}_1 = (1,003 \pm 0,14) \cdot 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$$

$$\bar{k}_2 = (3,85 \pm 0,98) \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$$

Tabelul 38. Influența concentrației ureidei asupra constantelor de viteză ale reacției cu dietilenglicolul (8,96 moli/l) la temperatura de 40°C

Nr. det.	[DAMFUF] · 10 ³ moli/l	k ₁ · 10 ³ sec ⁻¹	k ₂ · 10 sec ⁻¹
1	0,9513	3,76	7,67
2	1,3333	3,11	-
3	1,9880	3,63	8,32
4	2,6030	3,22	7,52
5	3,0037	-	7,69

Se observă că și în acest caz constantele de viteză se grupează în jurul unor valori medii constante :

$$\bar{k}_1 = (3,43 \pm 0,313) \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$$

$$\bar{k}_2 = (7,8 \pm 0,354) \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$$

Pentru constantele de ordinul doi corespunzătoare au fost calculate următoarele valori în cazul reacției cu etilenglicolul :

$$k_{1(\text{II})} = 0,6218 \cdot 10^{-3}$$

$$k_{2(\text{II})} = 0,2387 \cdot 10^{-3}$$

La reacția cu etilenglicolul s-a urmărit și influența concentrației etilenglicolului asupra vitezei de reacție (Tabelul 39).

Tabelul 39. Dependența constantelor de viteză de concentrația etilenglicolului (EG) în reacția cu DAMFUF (3,97 · 10⁻³ moli/l) la 40°C.

Nr. det.	[EG] mol/l	ln [EG]	k ₁ · 10 ³ sec ⁻¹	ln k ₁	k ₂ · 10 ³ sec ⁻¹	ln k ₂
1	7,17	1,96	2,56	-5,96	1,10	-6,82
2	8,96	2,19	5,16	-5,26	3,15	-5,76
3	14,35	2,66	6,38	-5,05	5,01	-5,29
4	17,93	2,88	10,90	-4,55	5,27	-5,24

Se observă creșterea valorii constantelor de viteză cu creșterea concentrației agentului nucleofil. Dependența logaritmică a constantelor k_1 și k_2 de concentrația agentului nucleofil este prezentată în Figura 40.

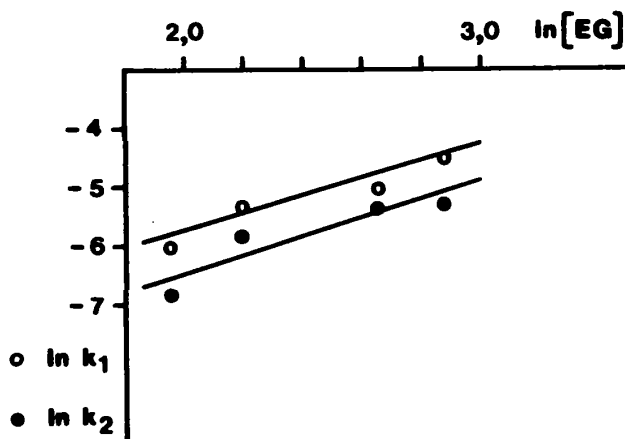


Figura 40. Influența concentrației etilenglicolului asupra vitezei de reacție la 40°C

Această reprezentare grafică permite obținerea unor informații asupra solvatării stării de tranziție. Ecuatiile de corelare sînt :

$$\ln k_1 = 1,373 \ln [EG] - 8,4485 \quad r = 0,944$$

$$\ln k_2 = 1,565 \ln [EG] - 9,5660 \quad r = 0,905$$

Studiul influenței temperaturii asupra vitezei de reacție efectuat la concentrații constante de DAMFUF ($4 \cdot 10^{-3}$ moli/l) și respectiv etilenglicol (17,60 moli/l). În Tabelul 40 și Figura 41 se prezintă valorile constantelor de viteză și respectiv variația logaritmului acestora în funcție de $1/T$, iar în Tabelul 41 se prezintă parametrii de activare ai procesului.

Tabelul 40. Influența temperaturii asupra vitezei reacției DAMFUF ($4 \cdot 10^{-3}$ moli/l) cu etilenglicolul

Nr. det.	T(K)	$1/T \cdot 10^3$	$k_1 \cdot 10^2$ sec ⁻¹	ln k ₁	$k_2 \cdot 10^3$ sec ⁻¹	ln k ₂
1	313	3,19	1,06	-4,55	2,034	-6,18
2	333	3,00	1,23	-4,40	2,720	-5,90
3	343	2,91	1,35	-4,30	3,002	-5,80
4	353	2,83	1,46	-4,22	6,151	-5,09

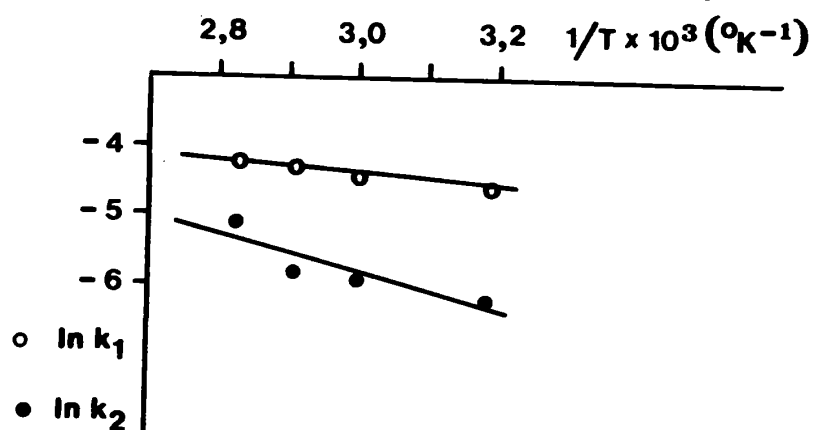


Figura 41. Influența temperaturii asupra vitezei reacției dintre DAMFUF ($4 \cdot 10^{-3}$ moli/l) și etilenglicol (17,6 moli/l).

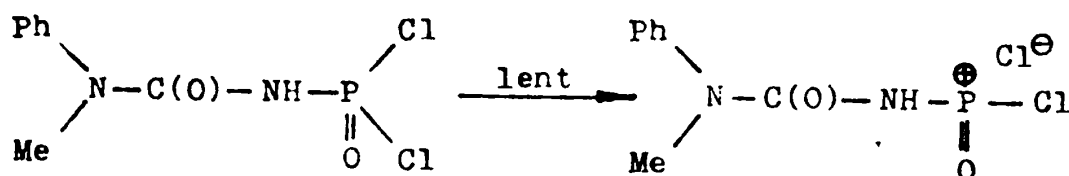
Tabelul 41. Parametrii de activare ai reacției dintre DAMFUF ($4 \cdot 10^{-3}$ moli/l) și etilenglicol (17,6 moli/l).

Dependența	E_a kJ/mol	ΔS^\ddagger J/mol·K	ΔH^\ddagger kJ/mol	r
$\ln k_1 = f(1/T)$	7,61	-258,3	5,1	-0,996
$\ln k_2 = f(1/T)$	22,60	-226,7	19,5	-0,880

5.2.6. Mecanismul solvolizei dicloroanhidridei acidului N(N',N'-metilfenilureido)fosforic.

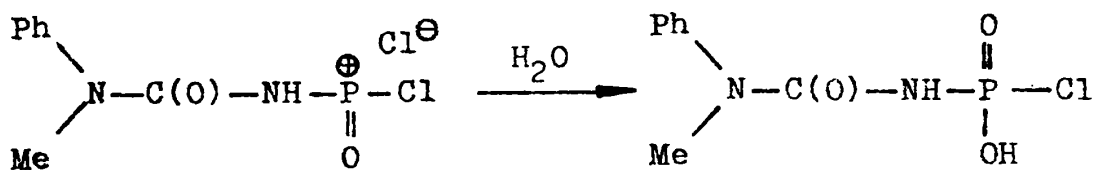
Hidroliza dicloroanhidridei acidului ureidofosforic decurge cu o viteză de cca. 5000 de ori mai mare decât metanoliza respectiv glicoliza. Parametrii aparenti de activare ai acestei reacții corespund unui proces monomolecular prin entropia de activare relativ mică și entalpia de activare mare.

Având în vedere polaritatea foarte mare a solventului, este probabil că procesul decurge monomolecular prin ionizarea în prima etapă lentă a DAMFUF:

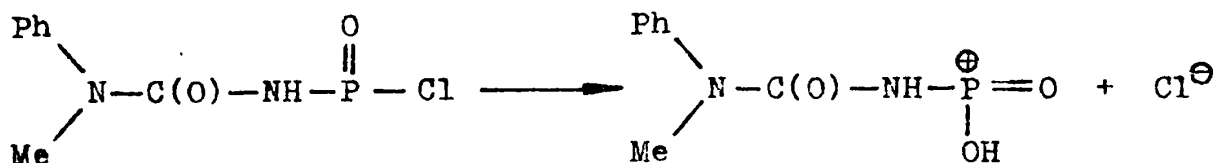


Compusul format este stabilizat prin efectele donoare ale azotului și oxigenului.

Etapa următoare este reprezentată de atacul nucleofil al moleculei de apă :

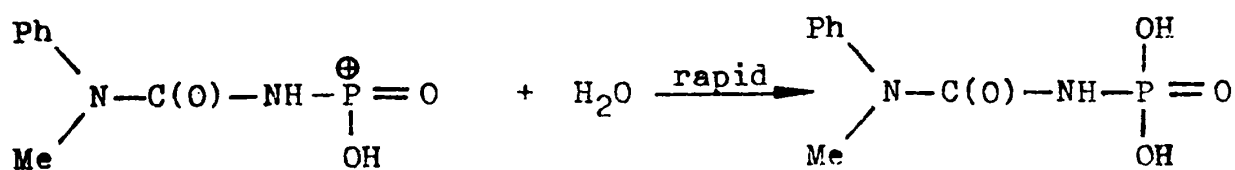


Acidul format va elimina monomolecular cel de-al doilea atom de clor cu o ușurință desigur mai mare decât diclorura acidului ureidofosforic deoarece se formează un cation mai stabil :



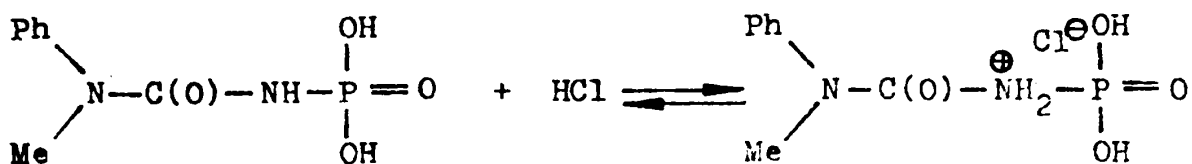
Acest cation este stabilizat prin efectul mezomer al atomului de azot și al celor doi atomi de oxigen.

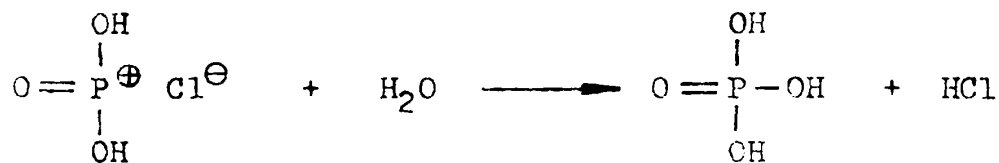
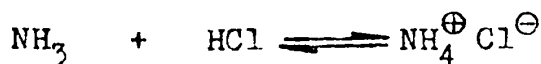
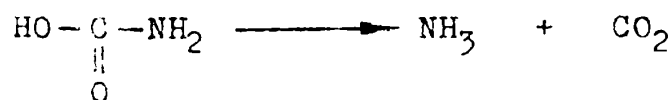
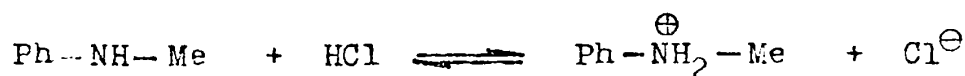
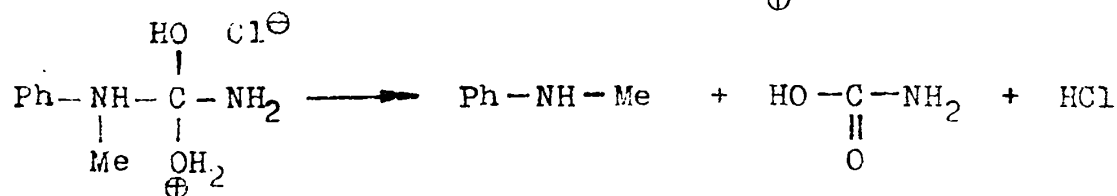
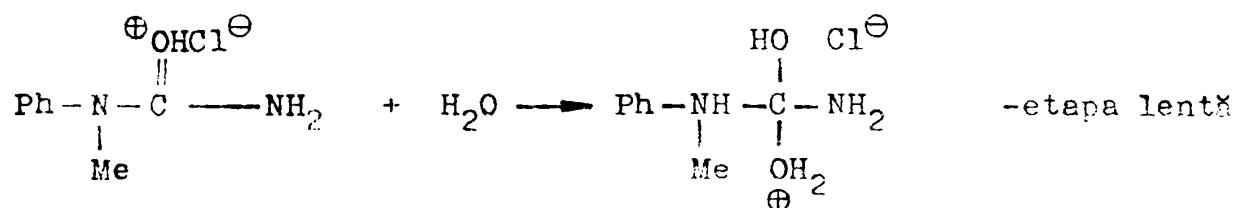
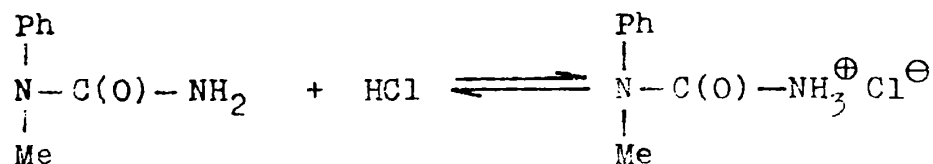
Ultima etapă, rapidă, a procesului va fi :



Hidroliza celui de-al doilea atom de clor fiind mai rapidă, în comparație cu cea a primului, ea nu poate fi sesizată distinct.

Acidul ureidofosforic format se poate protona în prezența acidului clorhidric și apoi poate suferi o reacție de scindare monomoleculară :

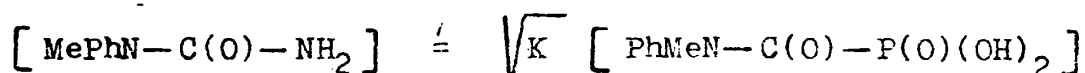




Dacă considerăm bilanțul aciilor acestui sistem de reacții rezultă că se consumă 4 moli de HCl și rezultă 2 moli de HCl și 1 mol de H₃PO₄. Considerând că în prima și a doua etapă acidul fosforic este un acid tare se poate aprecia că global concentrația acidului nu se schimbă. Înlocuirea a 2 moli de HCl cu 1 mol de H₃PO₄ micșorează însă conductivitatea, fapt observat experimental. Dacă admitem ca etapă lentă hidroliza ureei, atunci concentrația acestuia este dată de relația :

$$K = \frac{[\text{PhMeN}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2] [\text{H}_2\text{PO}_3^{\oplus}]}{[\text{PhMeN}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2]}$$

și deoarece $[\text{PhMeN}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2] = [\text{H}_2\text{PO}_3^{\oplus}]$ avem :



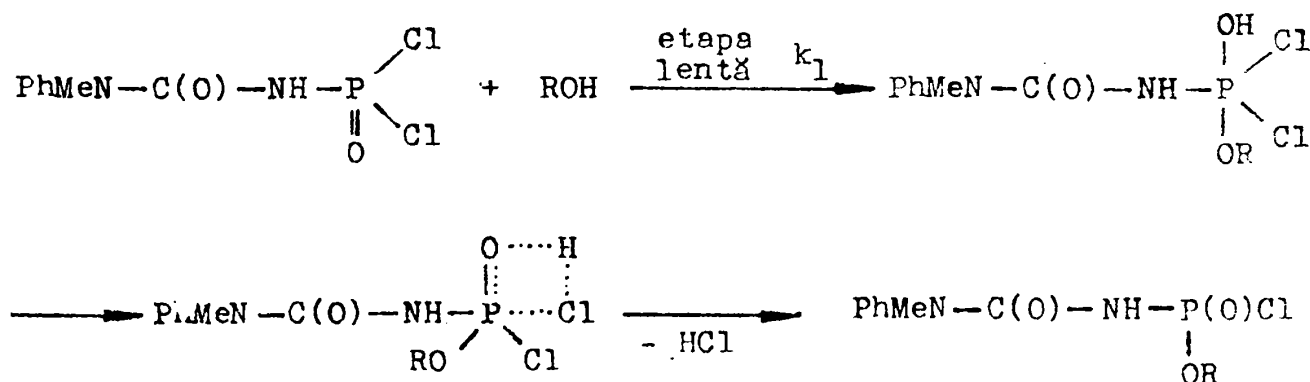
Viteza de reacție fiind proporțională cu această concentrație, se explică ordinul 0,5 al reacției față de reactantul inițial. Dacă avem în vedere și cataliza acidă din primul preechilibru, atunci viteza de reacție poate fi scrisă :

$$v = k \sqrt{k} [\text{PhMeN}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2]^{1/2} [\text{HCl}]$$

concentrația acidului clorhidric fiind egală cu cea a reactantului inițial și nemodificându-se în cursul reacției, după cum s-a văzut mai sus.

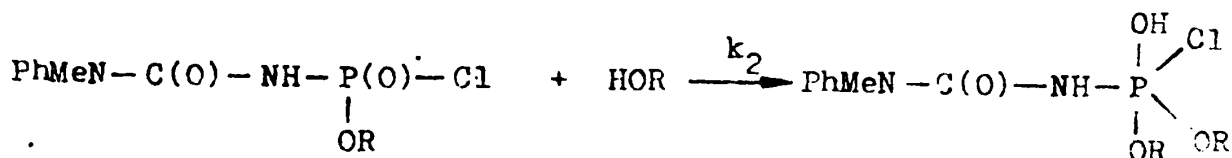
Entropia mică de activare și entalpia foarte mare corespund unui proces monomolecular cum este cel de mai sus, conservat de etapa lentă a procesului.

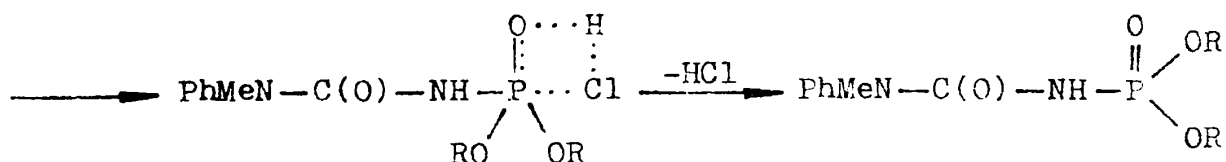
În reacțiile cu alcoolul metilic sau etilenglicolul, datorită polarității mici a acestor solvenți, reacția trebuie să ia un curs bimolecular. Entropia de activare devine mult mai negativă și entalpia scade foarte mult.



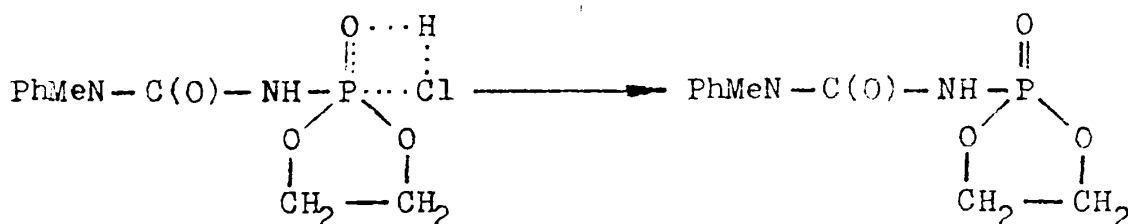
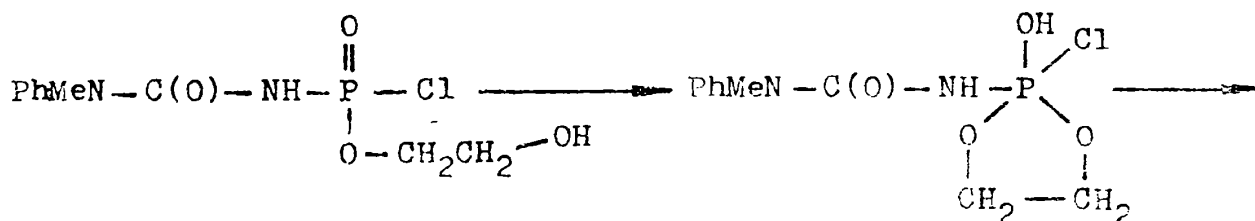
Atacul nucleofil ulterior la fosfor este îngreunat de prezența dezactivantă a grupei -OR care are un efect mezomer donor de electroni.

În continuare reacția decurge după același mecanism, dar cu o viteză marcat mai mică în cazul metanolului :





Această a doua etapă a fost sesizată ca o etapă cu viteză mai mică. La etilenglicol ea este ceva mai rapidă decât la metanol, probabil datorită posibilității de închidere a unui ciclu.



Esterii astfel formați, în mediul de reacție relativ puțin polar, nu mai pot suferi scindări în cataliză acidă, cum ar fi un proces de scindare monomoleculară. Reacția nu mai arată o etapă în care conductivitatea scade în timp.

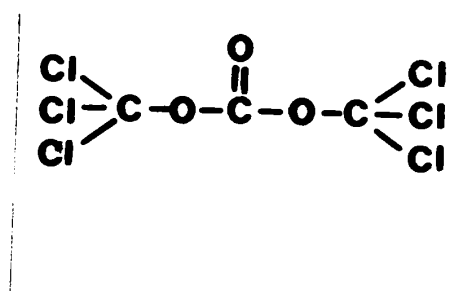
Din cele de mai sus rezultă că introducerea unor grupări ureidofosforice în catena unor polioli poate fi realizată prin reacția diclorurii acidului ureidofosforic cu alcoolii respectivi, în absența apei. Este necesar să se evite închiderea ciclului și în consecință să se utilizeze dioli sau polioli cu grupele hidroxilice mult mai îndepărtate decât în etilenglicol. Este preferabil să se efectueze reacția cu un poliester sau un poliester prepclimer.

6. SINTEZA IZOCIANATILOR AROMATICI SI ALIFATICI

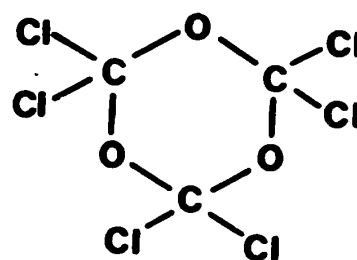
PRIN AMINOLIZA BIS(TRICLORMETIL)CARBONATULUI [186-188]

6.1. Introducere.

Bis(triclorometil)carbonatul este produsul de clorurare exhaustivă a dimetilcarbonatului. Formula brută a BTCMC este cea corespunzătoare fosgenului (COCl_2). Formula moleculară $\text{C}_3\text{Cl}_6\text{O}_3$ poate fi reprezentată prin următoarele structuri :

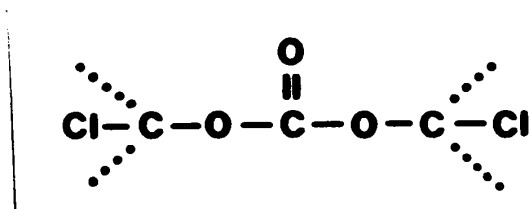


(18)



(19)

Structura reală este aceea care conține un șir planar de atomi, respectiv structura (18) :



cu ceilalți patru atomi de clor plasați aproximativ simetric deasupra și sub planul moleculei.

Nomenclatura compusului liniar, după normele IUPAC, este : bis(triclorometil)carbonat [174] sau hexaclordimetilcarbonat [175]. Prin asociere cu formula brută literatura folosește și denumirea de trifosgen.

Bis(triclorometil)carbonatul este singurul derivat clorurat al dimetilcarbonatului. Este solid la temperatura ambiantă. În stare pură se prezintă sub formă de cristale incolore, cu miros pătrunzător și foarte higroscopice. Temperatura de topire, raportată în literatură și determinată în laborator, este : 78°C [176-77], 79°C [178-79], $78-79^\circ\text{C}$ [180]. Temperatura de fierbere semnalată în literatură și determinată în laborator este în conformitate cu Tabelul 42 :

Tabelul 42. Temperatura de fierbere a bis(triclorometil)carbonatului

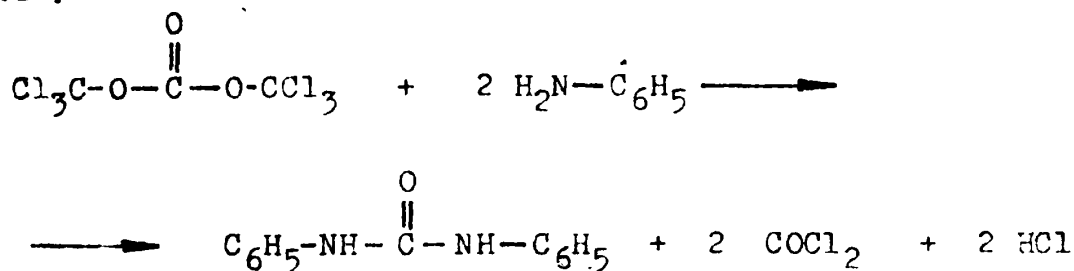
Presiune, mm Hg	Temperatura, °C	Referință bibliografică
760	203	181,182
760	203-207	178
760	205	176
36	117	174,181
22	105	174,181

Este solubil în eter, eter de petrol, benzen [183], acetonă, tetraclorură de carbon [184], clorbenzen, o-diclorbenzen, acetat de n-butil, dioxan.

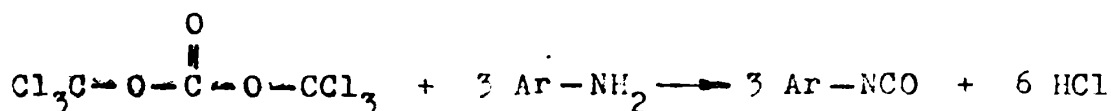
Bis(triclorometil)carbonatul se obține prin clorurarea fotochimică a dimetilcarbonatului în prezența unor inițiatori radicalici [182].

Reactivitatea bis(triclorometil)carbonatului este asemănătoare în multe privințe cu cea a fosgenului datorită compoziției moleculare similare a acestor compuși [189].

Una din reacțiile deosebit de importante ale BTCMC, menționată în literatură [185] este cea de aminoliză, care conduce la produși ureici :



Pornind de la faptul că principala metodă de obținere industrială a izocianatilor constă în fosgenarea arilaminelor și luând în considerare analogia compozițională dintre bis(triclorometil)carbonat și fosgen, s-a reușit [187] conducerea reacției 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-izocianatii, conform ecuației următoare :



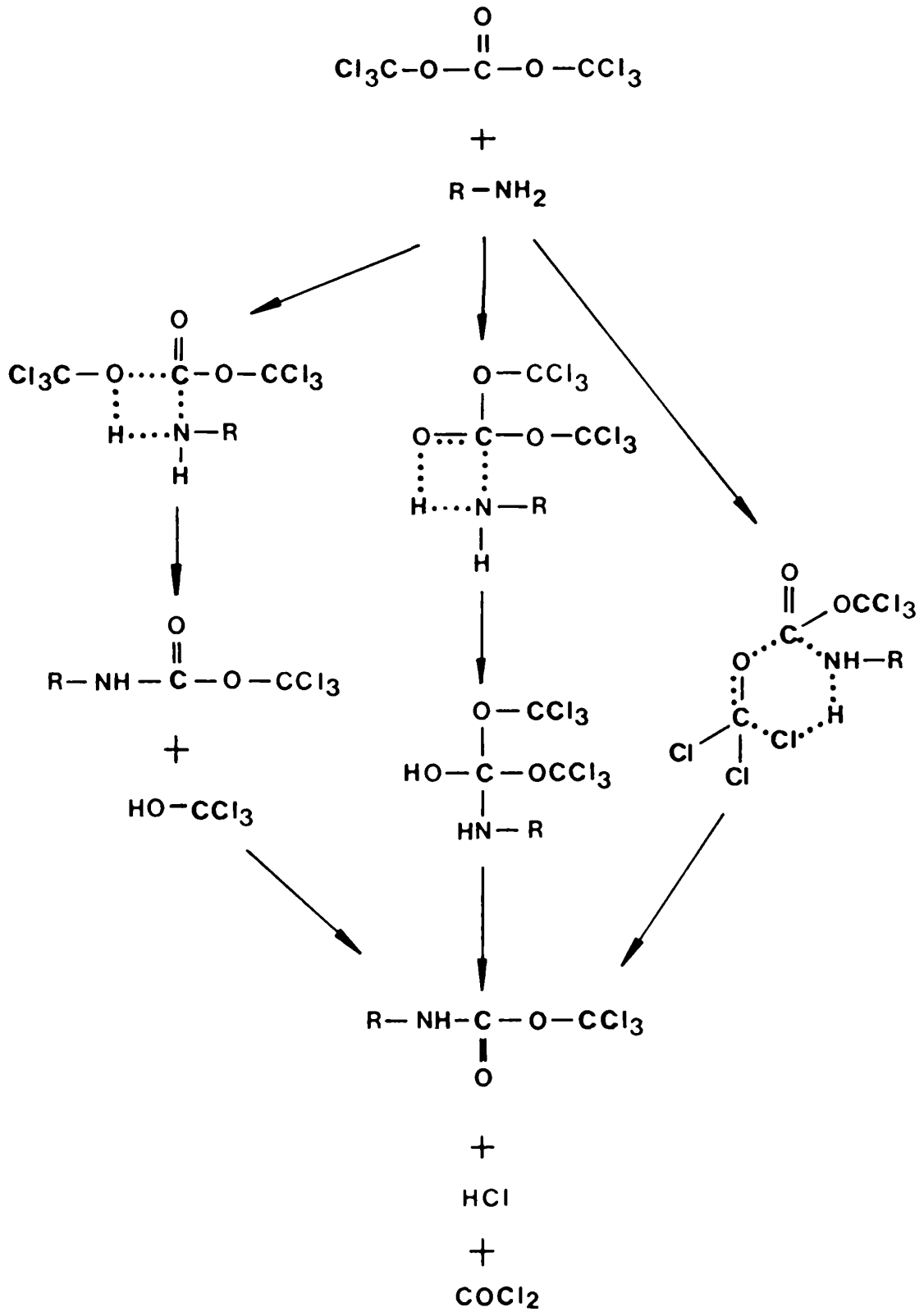
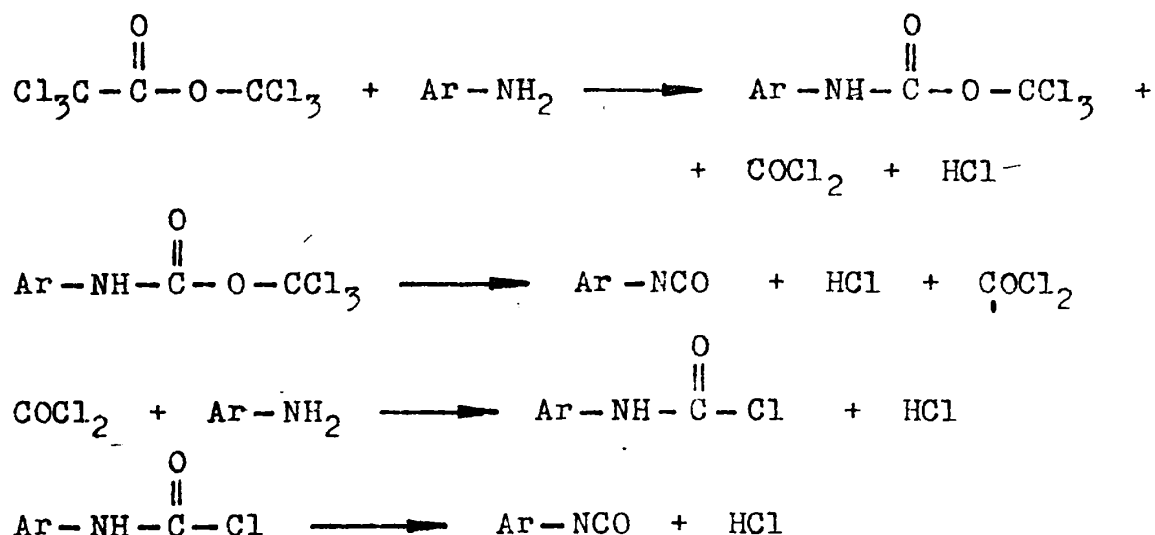


Figura 42. Mecanismul aminolizei – etapa I.

În cazul reacției dintre o amină aromatică primară și bis(triclorometil)carbonat, schema probabilă a procesului este cea descrisă prin ecuațiile următoare :



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 BTCMC și aminele aromatice sînt izocianatul și acidul clorhidric, datorită faptului că triclorometanolul format intermediar se descompune în acid clorhidric și fosgen, acesta din urmă reacționînd cu o nouă moleculă de amină pentru a da tot izocianat.

Pentru orientarea reacției spre formarea preponderentă a izocianatilor, ea trebuie condusă astfel încît să se asigure permanent în mediul de reacție un exces de BTCMC ; pentru aceasta, amina se adaugă în porțiuni peste BTCMC dizolvat în prealabil într-un solvent inert (tetraclorură de carbon, clorbenzen, o-diclorbenzen, dioxan, acetat de n-butil, etc.). Amina se poate adăuga ca atare sau dizolvată în același solvent în care s-a dizolvat și BTCMC. 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 [187].

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 (Figura 42). Triclorometanolul, un produs foarte nestabil, elimină

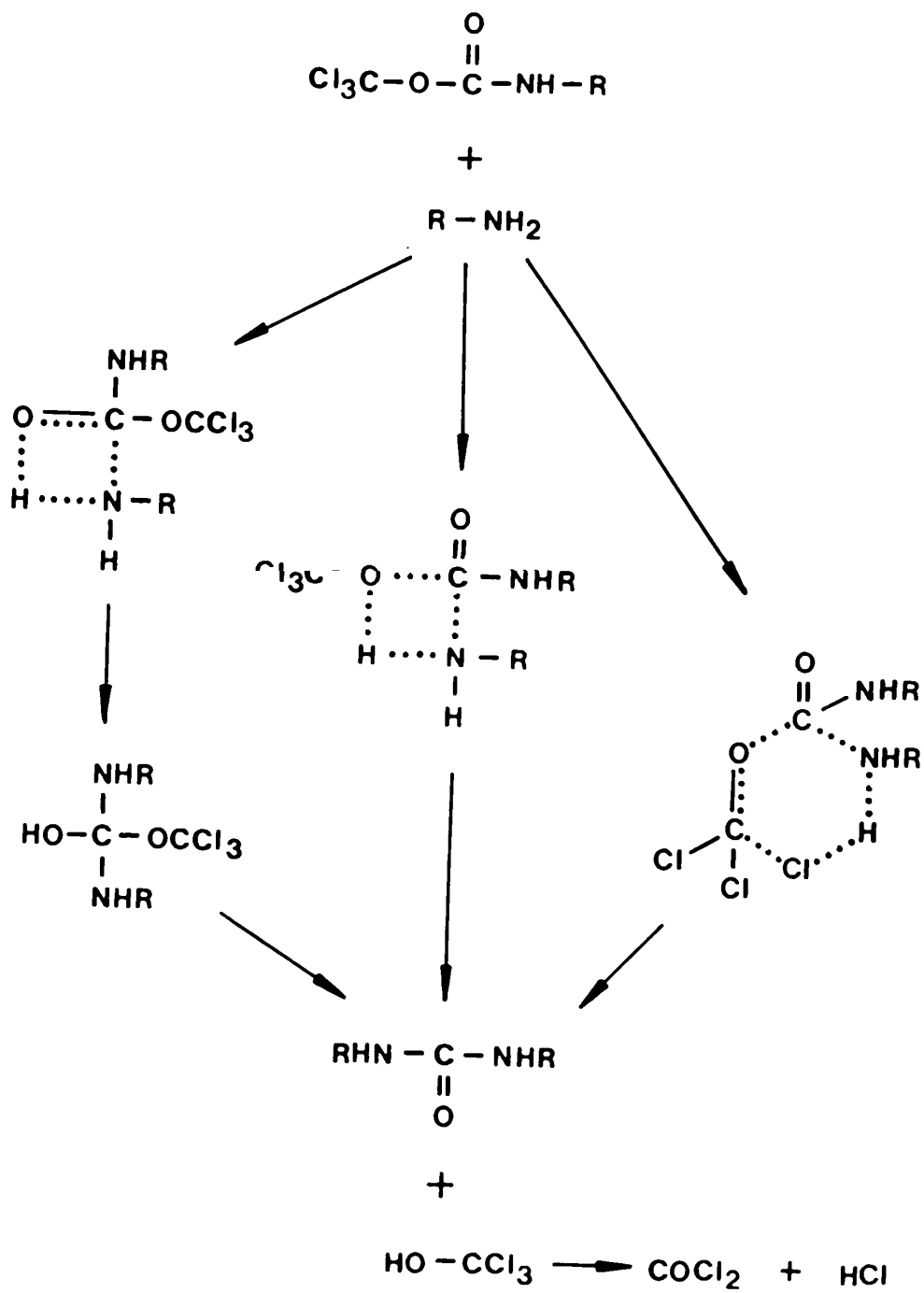


Figura 43. Mecanismul aminolizei – etapa II.

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 RNHCOOCCl_3 care este probabil mai puțin reactiv decât bis(triclorometil)carbonatul inițial.

Cea de-a doua etapă are loc tot bimolecular prin intervenția moleculei de N-amilcarbamate de triclorometil și a unei molecule de amină. În starea de tranziție are loc însă cu necesitate transferul unui proton simultan cu atacul nucleofil al atomului de azot. Stările de tranziție care se pot imagina în acest caz sînt identice cu cele propuse pentru prima etapă a procesului (Figura 43). Soarta triclorometanolului trebuie să fie asemănătoare cu aceea 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 noastre nu a mai fost pus în evidență cu certitudine. El este în acest caz particular favorizat de tendința extraordinară de mare de scindare a moleculei de triclorometanol. Triclorometanolul 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.

6.2. CERCETARI PREPARATIVE PENTRU OBTINEREA IZOCIANATILOR AROMATICI SI ALIFATICI.

Reactivitatea bis(triclorometil)carbonatului în substituțiile nucleofile cu oxigen și asemănarea structurală a compusului cu clorofosgen și de triclorometil ("difosgen") ne-au determinat să efectuăm cercetări în direcția izolării intermediarului celui mai probabil al acestei reacții de aminoliză și anume izocianatul. Ne apare astfel deosebit de interesant un proces continuu de obținere a izocianatilor 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.

6.2.1. Condiții și produși de reacție.

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

Procedeul se poate realiza folosind un exces de BTCMC de 10-500% (exprimat în moli $\text{COCl}_2/\text{RNH}_2$) solvit în dioxan, cloroform, tetraclorură de carbon, monoclorbenzen (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 părăsește sistemul și formează izocianatul corespunzător care se izolează și se purifică prin distilare fracționată la presiune ambiantă, la presiune redusă sau prin recristalizare. Astfel, mersul reacției poate fi urmărit prin controlul eliminării acidului clorhidric și prin urmărirea conversiei amină-izocianat prin cromatografie gaz-lichid.

La rapoarte molare amină/bis(triclorometil)carbonat 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 când 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 condițiile de reacție fiind similare cu cele la presiune ambiantă. S-a elaborat acest procedeu pentru obținerea izocianatului cu multe aplicații industriale - tolulendiizocianatul (vezi 6.2.3). Raportul molar amină/bis(triclorometil)carbonat este foarte aproape de cel stoichiometric necesar, corespunzând raportului stoichiometric ideal de fosgenare.

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

Procedele de identificare s-au baza pe separarea izocianatilor prin distilare fracționată sau acolo unde a fost cazul, prin recristalizare dintr-un solvent adecvat, și caracterizarea lor prin spectroscopie de infraroșu, cromatografie gaz-lichid, indice de refracție,

puncte de topire, fierbere și densitate.

Principalele caracteristici fizice ale izocianatilor obținuți prin procedeul de aminoliză a BTCMC, condițiile de reacție și randamentele sînt prezentate în Tabelul 43.

Tabelul 43. Principalele caracteristici fizice ale izocianatilor sintetizați și condițiile de reacție.

Izocianatul	P.f. P.t. °C °C (mm Hg)	n_{20}^D	IR cm ⁻¹	$\frac{COCl_2}{NH_2}$	Solvent	Temp. °C	Dura- ta h	Ran- da- ment %
PhNCO	160- 162	1,5570	2260	2,00	CF	61	4	91
p-Cl-PhNCO	76- 78/5	1,5618	2258	1,30	MCB	132	6	60
o-Cl-PhNCO	80- 29- 82/5 31		2240	1,16	MCB	132	6	41
p-Br-PhNCO	95- 42- 96/5 44		2290	1,13	MCB	130	7	53
m-Br-PhNCO	98- 100/5	1,5853	2240	1,09	MCB	130	8	56
o-Me-PhNCO	58- 62/5	1,5393	2262	1,07	MCB	132	6	69
o-MeO-PhNCO	93- 96/5	1,5480	2244	1,14	MCB	132	5	56
p-MeO-PhNCO	97- 100/5	1,5479	2276	1,08	MCB	132	6	60
2,4-di-MeO-PhNCO	140- 30- 142/5 32		2246- 2286	1,08	MCB	130	6	56
m-MeO-PhNCO	93- 96/5	1,5479	2286	1,13	MCB	130	6	71
2,5-di-MeOPhNCO	130- 40- 132/5 42		2252	1,08	MCB	130	8	77
p-Ac-PhNCO	129- 24- 132/5 26		2246	1,09	MCB	130	6	55
C ₆ H ₁₁ NCO	167- 169	1,5570	2261	3,90	MCB	130	5	79
2,4-TDI	120- 16- 125/10 18		2260	2,00	MCB	130	5	87
3,5-TDI	120- 124/6-8	1,5637	2266	1,80	MCB	130	7	47
1-naftil-NCO	132- 4-6 134/5	1,6358	2260	1,09	MCB	130	10	43
2-naftil-NCO	134- 53- 136/5 54		2310	1,08	MCB	130	10	73
MDI	208- 43 212/5		2278	1,21	MCB	130	8	50

6.2.2. Studiul influenței diferiților factori asupra randementului aminolizei bis(triclorometil)carbonatului.

6.2.2.1. Influența solventului și a temperaturii de reacție.

Solvenții folosiți la aminoliza BTCMC sînt solvenții folosiți în mod obișnuit în procedeele de fosgenare a aminelor. Un solvent adecvat pentru reacția de aminoliză trebuie să solubilizeze cît mai multă amină și să favorizeze formarea izocianatului la temperaturi moderate. Dintre solvenții examinați, 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 ($0-15^{\circ}\text{C}$) și apoi încălziți treptat pînă la reflux, comportarea sistemului fiind analoagă cu fosgenarea clasică.

6.2.2.2. Influența raportului molar al reactanților.

În procedeul de aminoliză a BTCMC randamentul este strict dependent de excesul de bis(triclorometil)carbonat. În Tabelul 43 s-a 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% COCl_2 este insuficient pentru randamente satisfăcătoare. Raportul molar optim indicat în Tabelul 43 se situează sub cel utilizat în mod obișnuit în procesele industriale de fosgenare (de exemplu la fosgenarea diilendiaminei se folosește un raport fosgen : toluilen-
dianilină de 3 : 1, adică fosgen : monoamină 4 : 1). La încălzirea prelungită a BTCMC literatura menționează posibilitatea reacției de descompunere în fosgen și cloroformiat de triclorometil. Descompunerea termică a BTCMC 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 o soluție de 5% di-

fenilamină și 5% p-dimetilaminobenzaldehidă în etanol.

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.

6.2.3. Sinteza tolulendiizocianatului la presiune.

Tolulendiizocianatul 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 12 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 s-au efectuat și două sinteze martor în balon de reacție, în sistem deschis, cu un exces de 50% fosgen.

În Tabelul 44 sînt 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.

Examinarea datelor cuprinse în Tabelul 44 permite evidențierea unor concluzii privind sinteza TDI 80/20 sub presiune. Experimentele cu un exces din ce în ce mai mic de bis(triclorometil)carbonat au demonstrat că se obțin randamente superioare procedeului la presiune normală, chiar cu un exces minim (5%) de fosgen. Odată cu mărirea randamentului s-a reușit și creșterea concentrației celor două materii prime în mediul de reacție pînă la 22% (pentru soluția de tolulendiamină) și respectiv 50% (pentru soluția de bis(triclorometil)carbonat), valori care reprezintă argumente favorabile pentru abordarea fazei pilot de cercetare.

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 defavorabil.

Tabelul 44. Rezultate experimentale la sinteza toluiendiizocianatului (TDI 80/20)

Nr. sint.	TDA		BTCMC ^{b)} Conc. în solvent %g	Raport molar BTCMC TDA	Exces COCl ₂ %	Du- ra- ta h	Temp. max. °C	Pres. max. bar	Randament	
	Puri- tate ^{a)} %	Conc. în sol- vent % g							TDI %	Produs sec. ^{c)}
1	93	14,3	60,0	1,00	50	8	132	-	59	50 ^{d)}
2	93	25,0	60,0	1,00	50	11	132	-	57	75 ^{d)}
3-A	96	12,7	36,0	1,00	50	8	135	13	87	15 ^{e)}
4-A	98	12,7	26,4	0,73	10	6	118	13	64	23 ^{e)}
5-A	96	12,7	26,4	0,73	10	7	123	13	73	17 ^{e)}
6-B	96	susp	52,0	0,696	5	7	150	33	60	32 ^{d+e)}
7-B	98	12,7	26,4	0,73	10	8	140	10	79	14 ^{e)}
8-B	96	22,0	48,0	0,89	34	7	150	26	83	8 ^{e)}

a) determinată prin titrare potențiomtrică automată

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

c) calculat procentual în produsul de reacție : Prod.sec./TDI + prod.sec.

d) produs secundar de natură poliureică, cu
conținut: 499 Libere

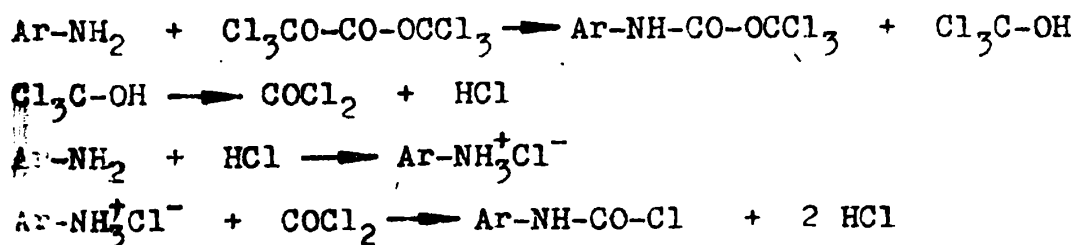
e) produs secundar de natură poliureică la distilarea fracționată sub presiune

... în timpul reacției. Având în vedere generarea fosgenului
... asigurarea în exteriorul sistemului a reactorului
... pentru îmbunătățirea consumurilor de bis(triclor-
metil)carbonat. Se poate aprecia că un exces de 20-30% bis(triclor-
metil)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 întrucât
experimentele cromatografice au demonstrat atingerea unor conversii
de cca.90% în primele 3 ore de reacție.

Presiunea maximă dezvoltată în cursul reacției depinde de mai mulți factori, cum ar fi volumul total al reactorului (1 litru în cazul A, 4 litri în cazul B), volumele de soluții luate în lucru, care dictează volumul ocupat, concentrațiile soluțiilor 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)carbonatul. 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 tehnologic operația de adăugare a soluției de amină peste cea de bis(triclorometil)carbonat, operație care implică menținerea aminei în stare solvită și protejarea ei de produșii gazosi degajați din reactor care conțin în principal acid clorhidric și fosgen și prin urmare induc cristalizarea în orificiul de alimentare clorhidratului corespunzător și a clorurii de carbamoil :



Intermediarul alb-cristalin format spontan la contactul celor doi reactanți, carbamatul Ar-NH-CO-OCCl_3 se descompune lent în izocianat, fosgen și acid clorhidric :



Accelerarea acestei etape prin intermediul temperaturii are, însă, o influență nefavorabilă asupra randamentului.

nu poate fi evitată reacția de formare a poliureei, atunci când izocianatul coexistă cu amina sau orice alt derivat cu atomi de hidrogen activ (de exemplu chiar intermediarul carbamic) :



Un fapt remarcabil este acela că în sintezele sub presiune produsii secundari sînt 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. Avînd 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 datorează degradării termice a TDI în cursul purificării. De fapt, această concluzie a fost confirmată integral de analiza cromatografică a produsului brut de reacție, cînd conversiile observate au fost mai mari decît cele calculate final după izolarea fracțiunii principale conținînd TDI 80/20.

O comparație între variantele A și B ale procesului indică absența unei diferențieri de natură esențială. Exceptînd capacitatea, mai mare în varianta B, se poate spune că randamentele sînt similare la presiuni de reacție destul de diferite (Figura 44). Compararea cu procedeele clasice de fosgenare arată cel puțin trei avantaje majore ale procedeeului experimentat :

- i) exces minim de "fosgen" (20-30% față de min. 300%)
- ii) absența practică a produsilor secundari de natură ureică
- iii) utilizarea unui "înlocuitor de fosgen" incomparabil mai puțin toxic și mai ușor de manipulat

În lipsa dezavantaj (relativ) al acestui procedeu este legat de deșeurile unei cantități mult mai mari de acid clorhidric (6 moli per mol izocianat) față de procedeul clasic (2 moli per mol izocianat). Această deficiență cuplarea cu un proces organic consumator de acid clorhidric de înaltă puritate sau o regenerare a clorului prin oxidarea clorului clorhidric (procedeul Deacon). Diminuarea volumului de acid clorhidric în proces poate fi realizată și prin eliminarea necesității de regenerare a dimetilcarbonatului prin metanoliza bis(tri-clormetil)carbonatului [189] și înlocuirea ei cu un procedeu de mare randament pentru obținerea carbonaților de alchil, cum ar fi de exemplu carbonilarea catalitică a alcoolilor alifatici

Ecuațiile reacțiilor chimice la procedeul experimentat sînt :

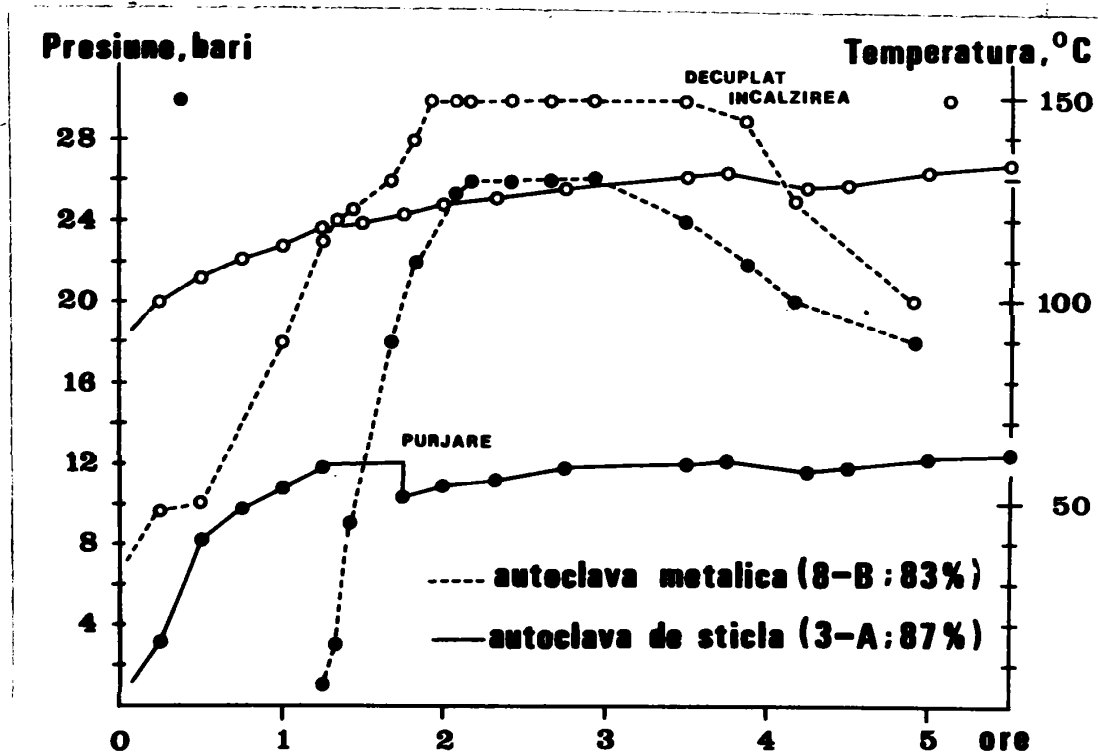
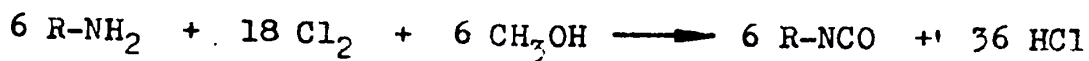
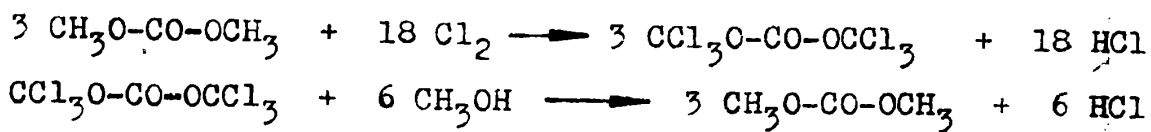
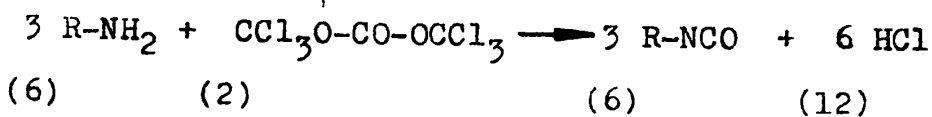
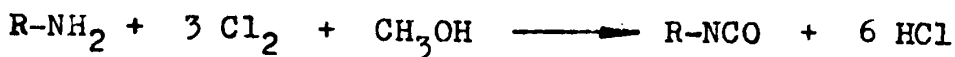


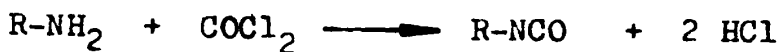
Figura 44. Evoluția parametrilor la sinteza sub presiune a TDI 80/20



sau :



comparativ cu ecuația globală a reacțiilor chimice în cazul procedurii clasice de fosgenare :



6.2.3.1. 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 p.f. 124-130°C/20 mm Hg. Are un miros pătrunzător, caracteristic, este lacrimogen. Nu se deosebește de mostrele de produs comercial utilizate curent în fabricația de spume poliuretane flexibile.

Produsul a fost caracterizat prin cromatografie gaz-lichid. Condițiile determinării cromatografice sînt descrise în subcapitolul 6.2.5 al lucrării.

Spectrul de infraroșu al TDI 80/20 obținut în instalațiile de aminoliză sub presiune prezintă benzi caracteristice în următoarele domenii : 3676, 3406, 3100, 2960, 2872, 2252, 1788, 1614, 1560, 1508, 1434, 1222, 1054, 954, 872, 810, 740 și 560 cm⁻¹. Produsul secundar poliureic are următoarele benzi în IR : 3394, 2900, 2854, 2564, 2260, 1660, 1524, 1270, 1076, 860, 806, 744, 550 și 440 cm⁻¹.

Produsul obținut a fost testat și prin microspumări de laborator utilizînd recepturi pentru obținerea de spume poliuretane de tip polieter și poliester cu componente polihidroxilice din țară, după cum se arată în Tabelul 45 și Tabelul 46 [190-193].

Tabelul 45. Microspumare tip polieter.

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

Tabelul 46. Microspumare tip poliester.

Componente	Cantitate, g		
	Poliadipat de dietilenglicol, $I_{OH} = 50$ (C.P.SOLVENTUL 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 ± 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 la 70% comprimare, 70°C, 22 h	max.15	8,5	7,6

Valorile impuse ale caracteristicilor fizico-mecanice ale spumelor poliuretanic flexibile din Tabelul 45 și Tabelul 46 sînt în conformitate cu NTI 87458-79 a Intreprinderii de spume poliuretanic Timișoara.

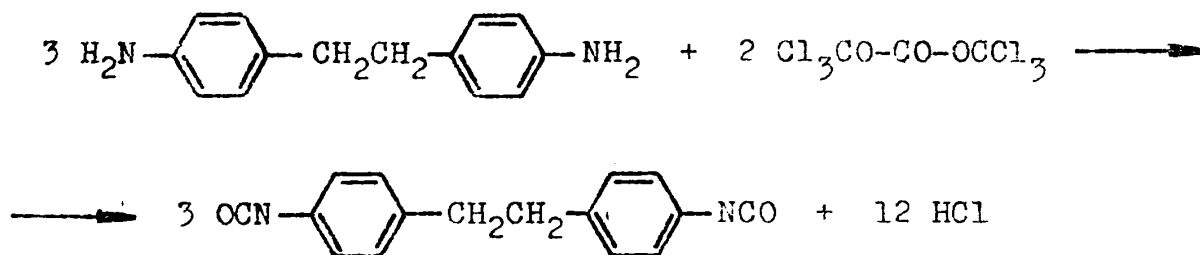
Datele cuprinse în Tabelul 45 și Tabelul 46 confirmă buna compatibilitate a produsului sintetizat cu rețetele uzuale de fabricație a spumelor poliuretanic flexibile și încadrarea parametrilor fizico-mecanici ai spumei în prevederile normei interne.

2.4. Sinteza și caracterizarea dibenzildiizocianatului [194].

Dibenzildiizocianatul reprezintă un alt izocianat de un deosebit interes industrial și a cărui obținere prin procedeul clasic de fosforilare este destul de dificilă. Din această cauză ne-am propus studierea condițiilor experimentale pentru obținerea lui prin aminoliza bi(triclorometil)carbonatului, urmărindu-se influența diferiților factori (raport molar amină/BTCMC, temperatură, solvent) asupra randamentului.

Ecuția reacției de obținere a 1,2-difenil-4,4'-diizocianatului

prin aminoliza bis(triclorometil)carbonatului este următoarea :



6.2.4.1. Influența raportului molar amină/bis(triclorometil)carbonat.

În Tabelul 47 se prezintă influența raportului molar dibenzil-diamină (DBDA)/BTCMC asupra randamentului în dibenzildiizocianat, utilizând ca solvent clorbenzenul, la temperaturi în general corespunzătoare refluxului solventului, la presiune ambiantă (130-132°C).

Tabelul 47. Influența raportului molar DBDA/BTCMC asupra randamentului în dibenzildiizocianat (DBDI).

Raport molar DBDA/BTCMC	Exces BTCMC %	Volum, ml	Durata, ore	Randament DBDI, %
1,00	50	265	15	50
1,25	20	235	15	53
1,25	20	235	24	79
1,36	10	225	16	43
1,50	0	210	18	35

Se constată că un exces de 20% BTCMC este suficient pentru obținerea unor randamente acceptabile în izocianat. Randamentul mai ridicat în urma a treia sinteză din Tabelul 47 este asociat cu o durată mai lungă a reacției și cu un regim termic care nu a atins temperatura de reflux a mediului.

Influența temperaturii.

În 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, sînt insolubili și nu mai pot fi transformați ulterior în izocianați.

Întreaga serie de reacții s-a efectuat cu raportul molar

DBDA/BTCMC de 1,25 (exces 20%), în mediu de clorbenzen. 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(triclorometil)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 sînt vizualizate în Figura 45.

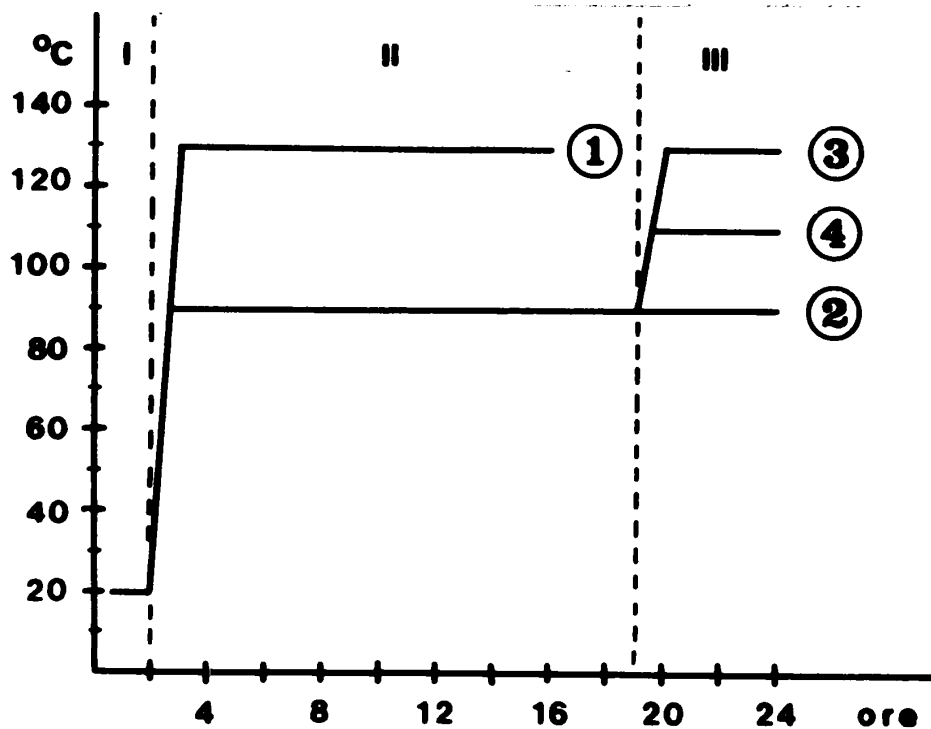


Figura 45. Tipuri de profile termice utilizate în sinteza DBDI

Rezultatele experimentale obținute în funcție de profilul termic sînt prezentate în Tabelul 48.

Tabelul 48: Influența temperaturii asupra randamentului sintezei

	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

După cum se observă din Tabelul 48 randamentele cele mai favorabile în dibenzildiizocianat se obțin în condițiile profilului 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.

Randamentul foarte bun obținut în cazul profilului termic 4 ne-a determinat să reluăm sinteza în condiții similare obținându-se rezultate apropiate după cum se vede din Tabelul 49 :

Tabelul 49. Sinteze efectuate în condițiile profilului termic 4.

Nr.	Temperatura, °C			Durata, ore	Randament 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 și deci la scăderea randamentului.

6.2.4.3. Influența solventului.

S-a studiat influența unor solvenți polari, uzuali pentru fosgenările aminelor aromatice și după cum se constată din Tabelul 50 randamentele diferă considerabil în funcție de polaritatea și temperatura de reflux a acestor medii de reacție.

Tabelul 50. Influența solventului în sinteza DBDI.

Nr.	Solvent	Temp. etapei III, °C	Durata, h	Randament, %
1	Clorbenzen	132	15	53
2	Diclorbenzen	110	24	79
3	Acetat de etil	80	20	5
4	Acetat de butil	124	20	50
5	Dioxan	101	20	10
6	o-Diclorbenzen	179	17	30

În toate sintezele prezentate mai sus s-a lucrat cu un raport

molar DBDA/BTCMC de 1,25.

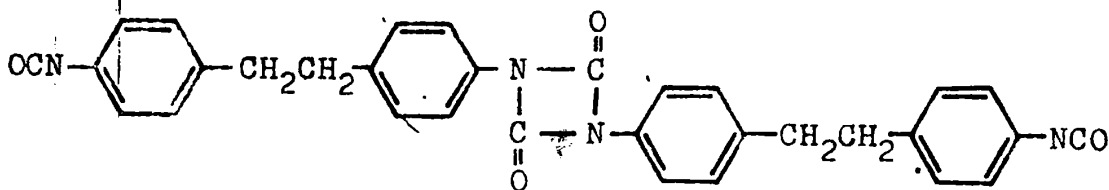
Randamentele scăzute în acetat de etil și dioxan se explică prin oprirea reacției la stadiul de clorhidrat, temperaturile de reflux ale solvenților menționați nefiind suficient de ridicate pentru transformarea clorhidratului în izocianat.

În cazul o-diclorbenzenului 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.

6.2.4.4. Produsul secundar.

Produsul secundar izolat în aminoliza bis(triclorometil)carbonatului cu dibenzildiamina este cu mare probabilitate un dimer al dibenzildiizocianatului cu structură de uretdionă :



Argumentele în sprijinul acestei ipoteze sînt :

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

6.2.4.5. Caracterizarea produsului de reacție.

Dibenzildiizocianatul obținut în cadrul cercetării experimentale este un compus cristalin; pulverulent, de culoare galben-portocalie, cu masa moleculară $M = 264,3$

Punctul de topire al produsului obținut este de $85-87^\circ\text{C}$ față de $87-88^\circ\text{C}$ menționat în literatură.

Dibenzildiizocianatul este greu solubil în : clorbenzen, acetat

de n-butil, acetat de etil, hexan, eter de petrol, eter etilic, dioxan, o-diclorbenzen.

Studiul spectroscopiei de infraroșu a dibenzildiizocianatului a indicat că banda caracteristică grupării izocianat, corespunzătoare vibrației de valență a grupării izocianat în molecula etan-difenil-4,4'-diizocianatului este situată la 2272 cm^{-1} (Figura 46).

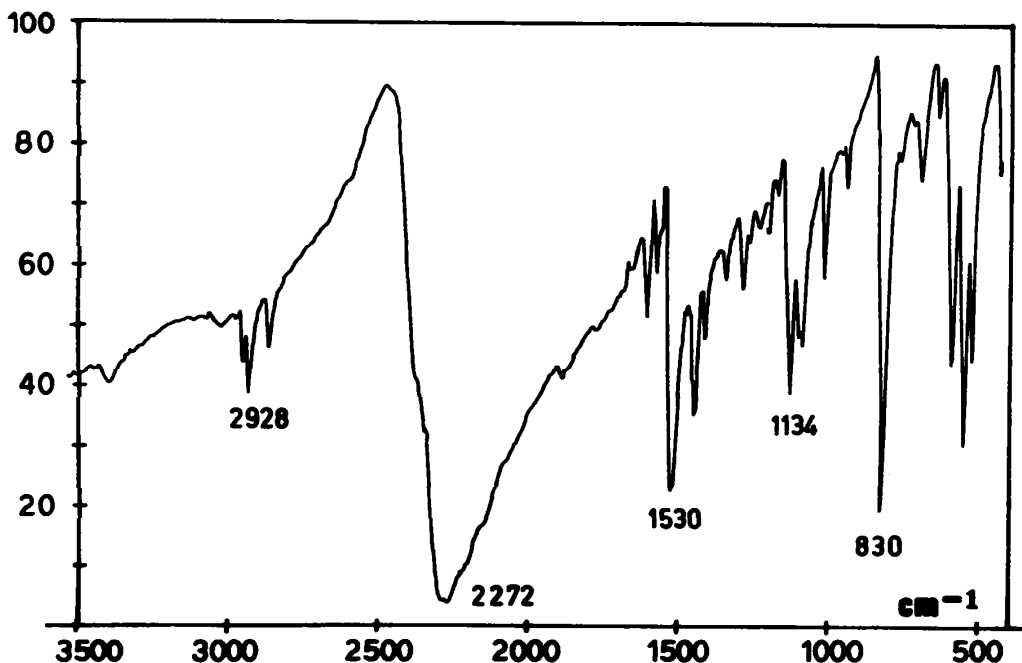


Figura 46. Spectrul de infraroșu al dibenzildiizocianatului

În afară de această bandă, dibenzildiizocianatul mai prezintă benzile cuprinse în Tabelul 51.

Tabelul 51. Principalele benzi ale DBDI în infraroșu

Banda, cm^{-1}	Atribuire	Banda, cm^{-1}	Atribuire
2928	$V_{as}(\text{CH alifatic})$	1458	$\delta(\text{CH alifatic})$
2858	$V_s(\text{CH alifatic})$	1414	$Sk_{arom} = V(\text{CC}) + \delta(\text{CH})$
2272	$V_{as}(\text{NCO})$	1234	$V(\text{CN})$
1706	$\gamma(\text{CH aromatic})^*$	1134	$V(\text{CN})$
1606	$Sk_{arom} = V(\text{CC}) + \delta(\text{CH})$	1020	$V(\text{CN})$
1530	$Sk_{arom} = V(\text{CC}) + \delta(\text{CH})$	930	$Sk_{arom} = \gamma(\text{CH})^*$

caracteristică benzii de substituție 1,4

Spectrul de rezonanță magnetică nucleară al dibenzildiizocianatului (Figura 47) a evidențiat două semnale caracteristice

- protoni alifatici - de tip a
- protoni aromatici - de tip b

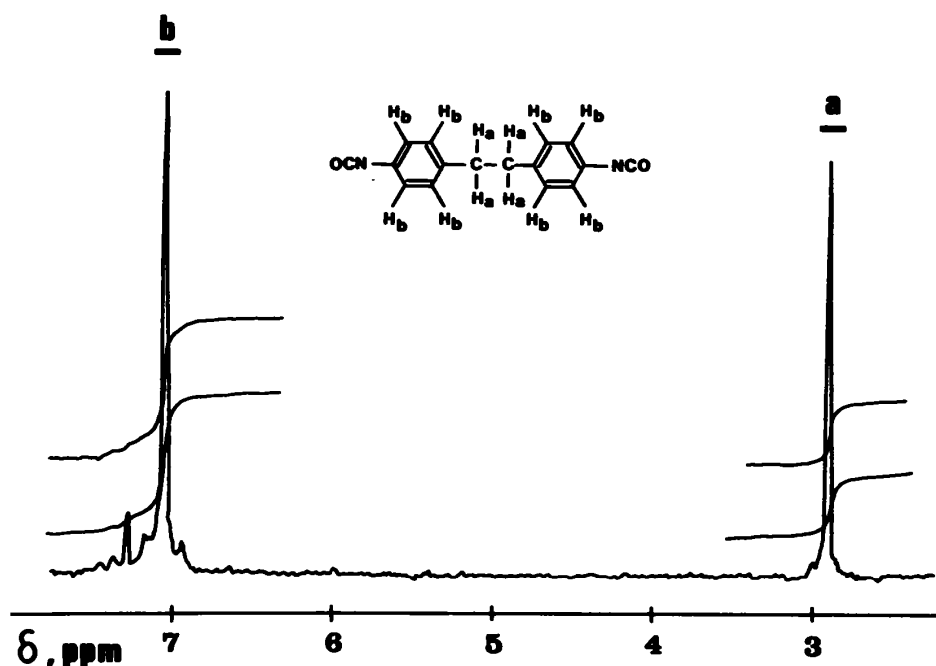


Fig.47 Spectrul ¹H-RMN al dibenzildiizocianatului sintetizat

Atribuirile semnalelor sînt redată în Tabelul 52.

Tabelul 52. Atribuirile semnalelor din spectrul ¹H-RMN al dibenzildiizocianatului sintetizat

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

6.2.4.6. Concluzii.

Procedeeul uzual de aminoliză aplicat pentru obținerea altor izocianati aromatici și alifatici a necesitat o serie de modificări tehnica experimentală pentru sinteza dibenzildiizocianatului. În absența acestor modificări constau în următoarele :

a) adăugarea soluției de trietilamină peste

suspensia de dibenzilamină și menținerea la temperatură ambiantă sub agitare energetică circa 2 ore ;

- b) aplicarea unui regim termic cu încălzire lentă până la temperatura de reflux a mediului ;
- 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 aplicat actualmente 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.

6.2.5. Cromatografia gaz-lichid a izocianatilor aromatici și alifatici.

6.2.5.1. Corelări structură-retenție cromatografică în clasa izocianatilor aromatici și alifatici.

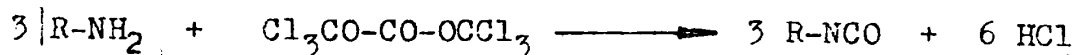
Scopul acestor cercetări a fost elaborarea unei metode directe de determinare a izocianatilor aromatici și alifatici fără o derivatizare care mărește considerabil durata analizei și stabilirea unor relații între structura izocianatilor și parametrii eluției cromatografice gaz-lichid. Pentru o serie de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

Metodele analitice curente aplicate pentru determinarea cantitativă a izocianatilor în industria polimerilor uretanici sînt metode volumetrice bazate pe reacția izocianatului cu n-butilamina în exces și retitrarea excesului cu acid clorhidric. În literatură sînt descrise, 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 heptafluorobutirică (AHFB) și separarea amidelor pe o coloană cu 3% OV-225/Chromosorb W-HP [200-214] (Tabelul 53).

Tabelul 53. Determinarea cantitativă a izocianatilor aromatici

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

Izocianatii studiați au fost sintetizați prin aminoliza bis(triclorometil)carbonatului cu aminele corespunzătoare [187-188]

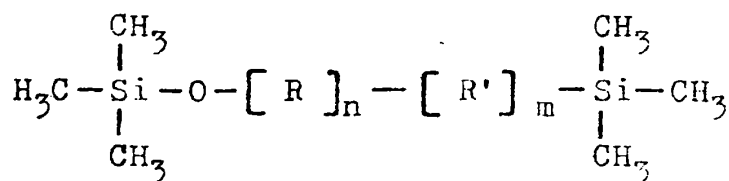


Produsii de reacție au fost izolați și purificați prin distilare fracționată sau recristalizare și au fost caracterizați prin puncte de fierbere sau topire și spectre IR (Tabelul 54 ; a se vedea și Tabelul 43).

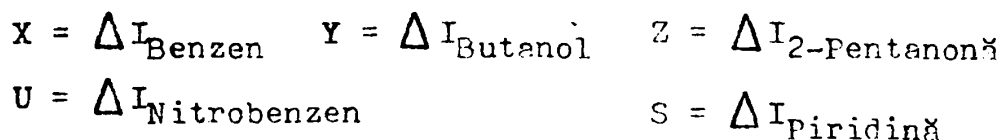
Tabelul 54. Principalele benzi de absorbție în infraroșu ale alchil- și arilizocianatilor sintetizați prin aminoliza bis(triclorometil)carbonatului.

Compusul	$V_{as}(\text{NCO})$	$V(\text{CH arom})$	$SK = V(\text{CC}) + \delta(\text{CH})$
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		
o-Cl-Ph-NCO	2240	3330	1580, 1500
o-Me-Ph-NCO	2262	3362	1604, 1586, 1516
p-MeO-Ph-NCO	2276	3400	1610, 1582, 1526
o-MeO-Ph-NCO	2284	3158	1589, 1512
p-Cl-Ph-NCO	2258	3284	1632, 1496
m-MeO-Ph-NCO	2240	3070	1590, 1500
m-MeO-Ph-NCO	2287	3034	1600, 1454
p-Ac-Ph-NCO	2246	3284	1588, 1472
p-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 [215] :



Col.	Tip	R	R'	n/m	Constante Mc.Reynolds					Temp. maximă °C
					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	375
2 OV-225	Cianopropil metil-Fenilmetil (25% ciano-propil, 25% Fenil)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{Ph} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{Si}-\text{O}- \\ \\ (\text{CH}_2)_3-\text{CN} \end{array}$	1,0	228	369	338	492	386	275



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

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 izocianatii aromatici (Tabelul 55), astfel încât această coloană a fost utilizată în continuare pentru analiza calitativă și cantitativă.

Standardele cromatografice au fost preparate prin solvirea izocianatilor în Globbenzen (Loba Chemie-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 sînt redați în cele ce urmează :

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 3×10^8
 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 : 280°C

Tabelul 55. Timpi de retenție necorecțai și factori de capacitate pentru arilizocianați ArNCO.

Ar	Coloana 1 ^a)		Coloana 2 ^b)	
	t _r (sec)	k' (PhCl)	t _r (sec)	k' (PhCl)
Ph	-	-	365	0,38
o-Me-Ph	159	1,94	481	0,82
o-Cl-Ph	227	3,20	628	1,38
m-Br-Ph	354	5,55	792	2,00
o-MeO-Ph	360	5,66	813	2,08
m-MeO-Ph	354	5,55	792	2,00
p-MeO-Ph	348	5,44	855	2,23
p-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

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

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

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

Timpii de retenție necorecțai au fost măsurați cu o riglă gradată și reprezintă media a 5-10 determinări independente.

Pentru o serie de monoizocianați aromatici s-a studiat influența substituentului din nucleul benzenic asupra retenției cromatografice. În Figura 48 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 56 și Figura 49 se prezintă corelarea logaritmului raportului retențiilor relative la PhCl cu constantele de substituent σ Hammett. Din reprezentarea grafică a acestor dependențe se disting două serii de compuși. Pentru metil- și

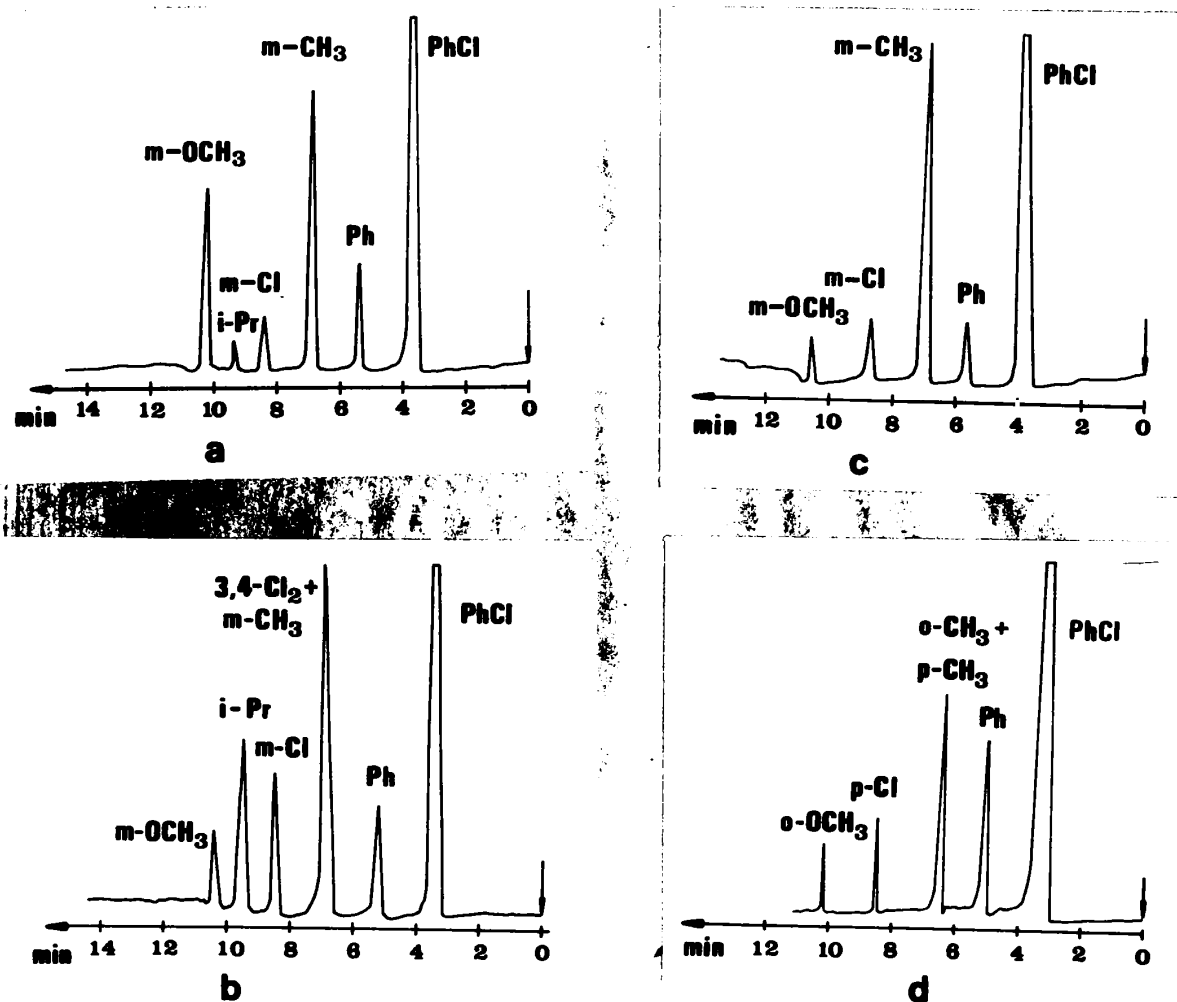


Figura 48. Separații cromatografice ale arilizocianatilor

metoxifenilizocianati :

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

iar pentru halogenofenilizocianati :

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

Se poate pune astfel în evidență caracterul polar al procesului de retenție cromatografică care în clasa arilmonoizocianatilor 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.

Tabelul 56. Parametrii cromatografici ^{a)} 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
o-Me-Ph	133	1,81		
m-Me-Ph	133	2,20	1,30	-0,069
p-Me-Ph	133	1,83	1,08	-0,170
m-MeO-Ph	149	3,26	1,93	0,115
o-MeO-Ph	149	2,89		
m-Cl-Ph	153,5	2,63	1,55	0,373
p-Cl-Ph	153,5	2,46	1,45	0,227
m-Br-Ph	200	3,33	1,97	0,391
o-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		

- a) Coloana 5% OV-225/Chromosorb W-AW DMCS 80-100 mesh
 b) Retenție relativă la PhCl necorectată
 c) Constante de substituent Hammett

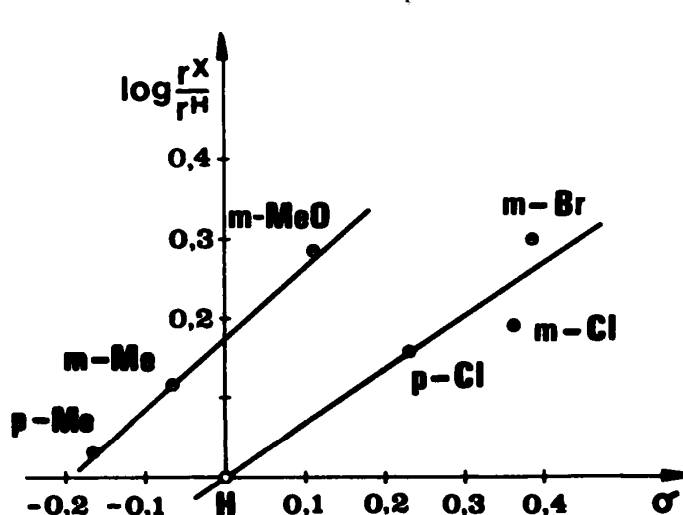


Figura 49. Corelarea retențiilor cu constantele Hammett

În cazul unor alchil- și cicloalchilizocianați (Tabelul 57, Figura 50) s-a încercat corelarea retenției relative la clorbenzen cu parametrii Taft. Deși în absența unor probe autentice de CH_3NCO semnificația coeficienților din corelarea Taft este alterată, se poate afirma că influențele electronice sînt similare cu cele care se manifestă în cazul arilizocianaților. Substituenții voluminoși, în schimb, măresc retenția relativă, probabil și datorită creșterii mase moleculare și a temperaturii de fierbere. Relația găsită pentru alchil- și cicloalchilizocianați este :

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

Tabelul 57. Parametrii cromatografici^{a)} la separarea unor alchil- și cicloalchilmonoizocianați R-NCO.

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

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

b) Retenție relativă la Ph-Cl necorectată

c) Parametrii Taft

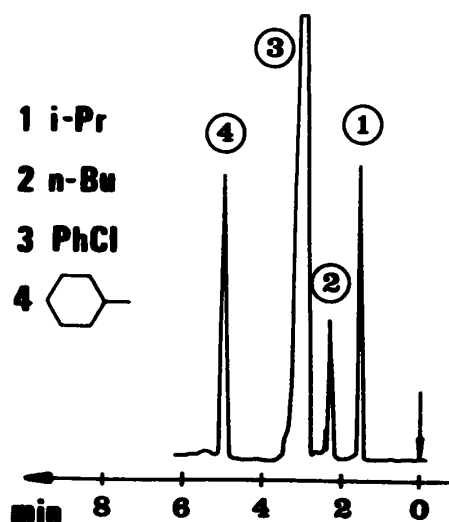


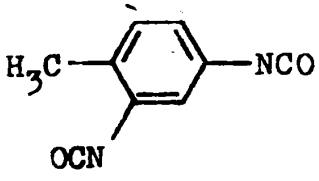
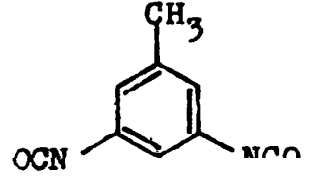
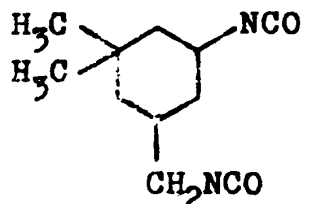
Figura 50. Separarea alchil- și cicloalchilizocianaților

Sistemele de constante Rohrschneider și Mc.Reynolds sînt destinate selectării fazelor lichide cromatografice la separarea unor

compuși din clase chimice diferite. Pentru separarea unor compuși aparținând aceleiași clase, cum sînt aril- și alchilizocianații, 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 dispunem 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 izocianaților. O fază mai polară (de tipul SP 2320 sau SE-216) are cu siguranță temperatura limită maximă nesatisfăcătoare pentru eluția izocianaților (cca. 200°C).

S-a realizat separarea cromatografică pe aceeași coloană a unor diizocianați utilizați în industria polimerilor uretanici. În Tabelul 58 sînt redată retențiile relative la Ph-Cl pentru 4 diizocianați, dintre care cei aromatici se prezintă sub forma izomerilor toluien-

Tabelul 58. Parametrii cromatografici^{a)} la separarea unor diizocianați cu aplicații industriale.

Nr.	Izocianat	M	r _{Ph-Cl} ^{b)}
1		174	3,59 ^{c)}
2		174	3,64
3		208	4,48
4	Trimetilhexametilen-diizocianat	210	4,18

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

b) Retenție relativă la Ph-Cl necorectată

c) Faza staționară nu separă izomerii 2,4 și 2,6

diizocianatului: Separarea izomerilor 2,4- și 2,6- nu a fost posi-

bilă la această lungime de coloană, dar dificultățile elaborării unei metode cromatografice pentru această separare sînt compensate parțial de rapiditatea și acuratețea metodei de analiză prin IR a raportului izomerilor, practicată curent.

Pentru o serie de arilizocianați s-au calculat factorii de capacitate k' ai coloanei și factorii de corecție FID în vederea analizei cantitative (Tabelul 59). S-a realizat o corelare liniară a logaritmului factorului de capacitate al coloanei cu masa moleculară de forma :

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

Tabelul 59. Analiza cantitativă prin cromatografie gaz-lichid a unor arilizocianați ArNCO.

Ar	M	t_r	k'	F(FID)
Ph	119	365	0,38	1,00
o-Me-Ph	133	481	0,82	1,20
o-Cl-Ph	153,5	628	1,38	0,90
m-Br-Ph	198	792	2,00	0,85
o-MeO-Ph	149	813	2,08	1,07
m-MeO-Ph	149	792	2,00	0,83
p-MeO-Ph	149	855	2,23	0,81
p-Cl-Ph	153,5	624	1,36	1,85
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

Coloana 5% OV-225/Chromosorb W-AW DMCS 80-100 mesh

Valoarea 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 izocianatilor, dar și în industria pesticidelor și polimerilor uretanici, unde izocianații sînt intermediari importanți.

6.2.5.2. Determinarea conversiei TDA la TDI prin cromatografie gaz-lichid.

Procedeele 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 sînt 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 utilizînd ca standard intern nitrobenzenul. 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 51.

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

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

unde $X = C_{\text{TDI}}/C_{\text{Ph-NO}_2}$ iar $Y = A_{\text{TDI}}/A_{\text{Ph-NO}_2}$.

10% SE-30/Chromosorb P
silanizat 80-100 mesh

- 1 Fosgen ?
- 2 PhCl
- 3 PhNO₂
- 4 BTCMC
- 5 TDI
- 6 TDA

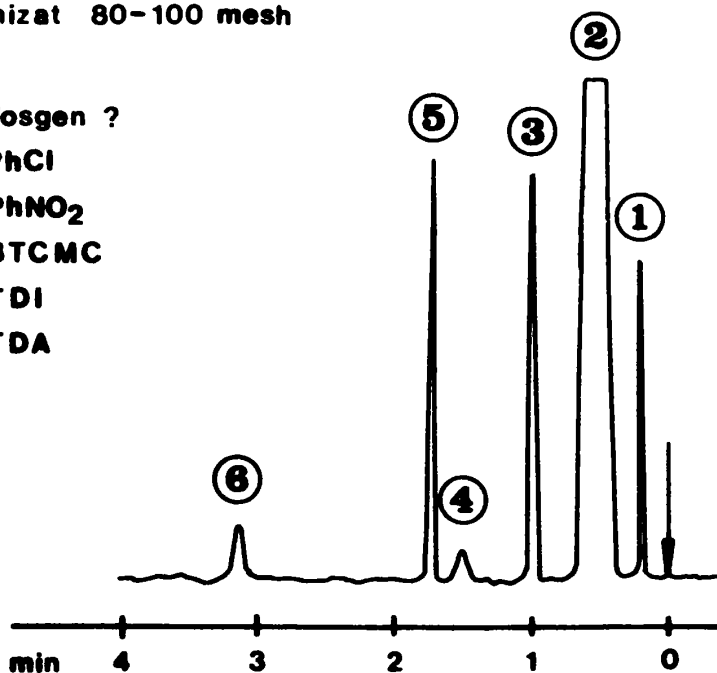


Figura 51. Separarea gaz-cromatografică a amestecului de reacție la aminoliza bis(triclorometil)carbonatului pentru determinarea TDI.

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

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

Pentru sintezele efectuate în vederea punerii la punct a acestei metode, $C_{\text{Ph-NO}_2}$ 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 :

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

În Tabelul 60 și Figura 52 se prezintă un exemplu de urmărire a reacției dintre TDA și bis(triclorometil)carbonat cu ajutorul cromatografiei gaz-lichid.

Tabelul 60. Calculul conversiei din date cromatografice.

Timp de reacție, min.	$A_{\text{Ph-NO}_2}$	A_{TDI}	$\frac{A_{\text{TDI}}}{A_{\text{Ph-NO}_2}}$	C_{TDI} g/ml	Conversie, %
8	120,0	11,5	0,096	0,0163	19,32
17	92,8	29,7	0,320	0,0285	33,74
27	98,55	43,7	0,440	0,0350	41,47
32	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
152	248,95	288,0	1,157	0,0741	87,65

Pe măsură cum se observă din examinarea datelor cuprinse în tabel, conversia ajunge la cca.87% în cca.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.

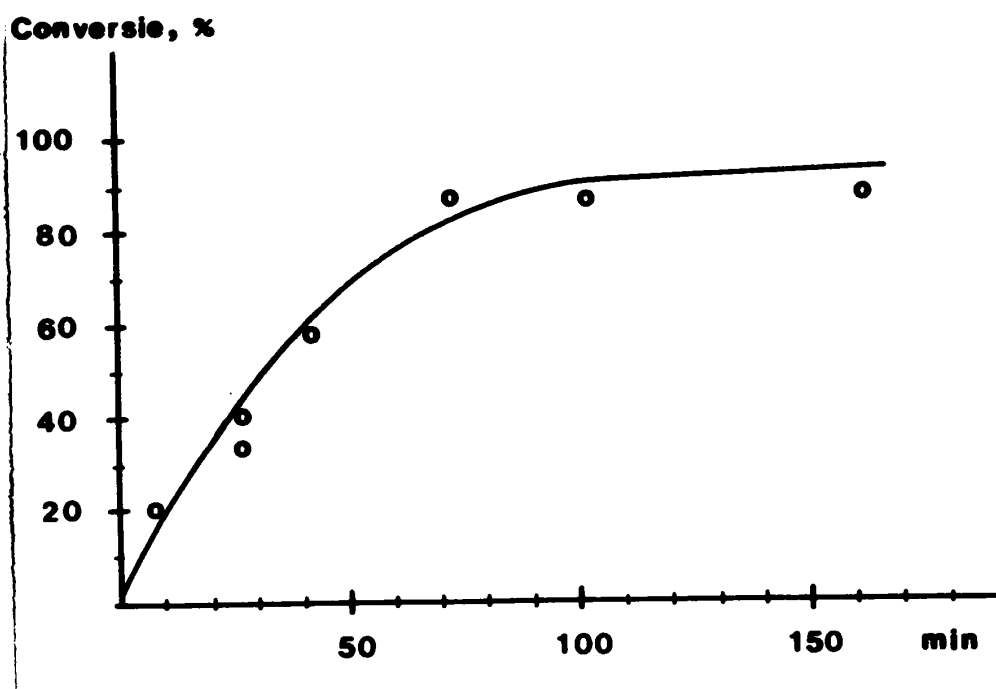


Figura 52. Calculul și evoluția conversiei din date cromatografice.

Metoda cromatografică este afectată de erori 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 creează 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.

6.2.6. Proces tehnologic la scară de pilot industrial pentru obținerea izocianatilor prin aminoliza bis(triclorometil) carbonatului.

În cele ce urmează se prezintă procesul tehnologic elaborat și aflat în curs de realizare la Centrul de cercetări chimice Rîmnicu-Vîlcea pentru evaluarea procedurii propusă la scară de pilot industrial (instalație de microproducție discontinuă).

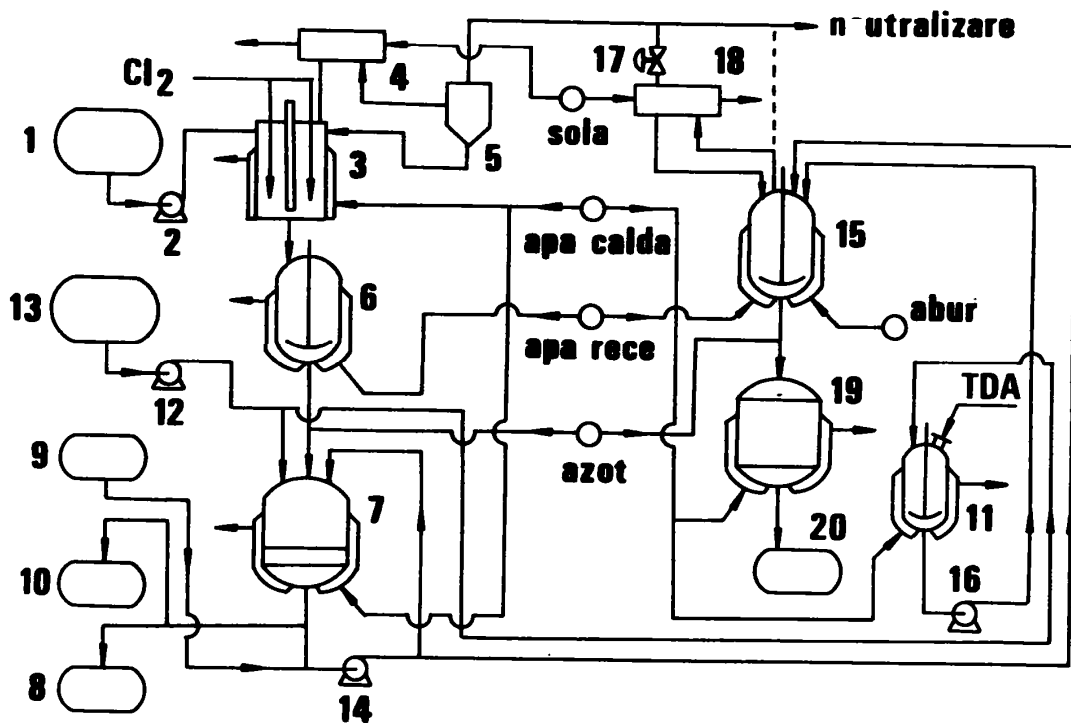


Figura 53. Schema generală a procesului tehnologic.

6.2.6.1. Sinteza bis(triclorometil)carbonatului.

Din vasul de stocare 1 se introduce cu ajutorul pompei 2 320 l (340 kg) dimetilcarbonat în fotocloruratorul 3 (fotoclorurator secundar dezafectat de la sinteza HCH) din grafit. Printr-un ștuț prevăzut cu pîlnie la partea superioară a fotocloruratorului se introduce manual 2,5 kg promotor azoizobutironitril. Volumul ocupat este circa jumătate din volumul util al fotocloruratorului deoarece în timpul reacției are loc o creștere de volum de 1,8 - 1,9 ori.

Cu ajutorul apei calde introduse în mantaua fotocloruratorului se ridică temperatura la 90°C, după care se conectează lămpile de ultraviolet și începe admisia clorului. Clorul se introduce pe la partea inferioară a fotocloruratorului prin două ștuțuri, prelungite până la fund prin țevi de grafit prevăzute la capătul liber cu niște sîmbițe perforate din grafit pentru o mai bună dispersare. Debitul de clor, care este măsurat cu o diafragmă, este reglabil: mai mare la începutul reacției și mai mic spre sfîrșit, cînd viteza de reacție scade mult.

La atingerea unei densități de 1800-1900 kg/m³ se întrerupe accesul clorului și se degazează masa de reacție cu ajutorul unui curent de azot.

Gazele din fotoclorurator sînt trecute prin condensatorul 4 care separă produsele antrenate de acidul clorhidric și clorul nereacționat în vasul 5 de unde se reintroduc în fotoclorurator. Clorul nereacționat și acidul clorhidric se trec la instalația de neutralizare.

Masa de reacție cu un conținut de cca.77% bis(triclorometil)carbonat se golește în cristalizorul 6 prevăzut cu agitator și răcit cu apă recirculată.

După cristalizare suspensia este golită în filtrul 7 și filtrată sub presiune de azot. Filtratul constituit din produși de clorurare inferioară se colectează în vasul 8 în vederea reutilizării, iar azotul cu vaporii antrenați este dirijat spre instalația de neutralizare. Bis(triclorometil)carbonatul se spală pe pînza de filtru cu eter etilic anhidru din vasul 9 în vederea antrenării produșilor de clorurare inferioară. Eterul etilic cu produșii de clorurare inferioară și cu o cantitate de bis(triclorometil)carbonat este colectat în vasul 10. După spălarea cu eter se efectuează uscarea bis(triclorometil)carbonatului pe pînza de filtru cu un curent de azot care după ieșirea din filtru se trimite la neutralizare.

Aerisirile vaselor 8, 10 și cristalizorului 6 sînt racordate la instalația de neutralizare.

6.2.6.2.Prepararea soluției de toluilendiamină.

Din vasul 13 se introduc cu pompa 12 122 l (135 kg) monoclorbenzen anhidru în vasul vertical din inox 11 prevăzut cu agitator și manta de încălzire. După punerea în funcțiune a agitatorului se introduc 48 kg toluilendiamină și se ridică temperatura pentru solubilizare la 70°C cu ajutorul apei calde care circulă prin mantaua vasului 11. Concentrația soluției este de 26%.

6.2.6.3.Prepararea soluției de bis(triclorometil)carbonat.

Prepararea soluției de bis(triclorometil)carbonat se face în filtrul 7 prin introducerea de monoclorbenzen anhidru din vasul 13 cu pompa 12 peste stratul de bis(triclorometil)carbonat. Pentru omogenizare soluția se recirculă în filtru cu pompa 14. Prepararea soluției are loc la o temperatură de 45-50°C care se realizează cu ajutorul apei calde introduse în mantaua filtrului 7.

6.2.6.4.Sinteza toluilendiizocianatului.

Cu ajutorul pompei 14 se introduc 233 l (175 kg) soluție de bis(triclorometil)carbonat din filtrul 7 în reactorul 15. Cantitatea de soluție este măsurată cu ajutorul unui contor. Concentrația so-

luției : 47%.

După pornirea agitatorului se introduce cu debitul maxim al pompei 16 90 l (183 kg) soluție de tolulendiamină din vasul 11, măsurată cu ajutorul unui contor.

După introducerea reactanților temperatura amestecului se ridică la 110-115°C. În continuare se încălzește lent până la 150°C, temperatura de reflux a monoclorbenzenului la presiunea de 30 bari la care rezistă autoclava 15. Această presiune este menținută cu ajutorul unui ventil de reglare 17 montat după condensatorul 18. Gazele care ies din reactor, conținând acid clorhidric și fosgen, trec prin condensatorul 18 răcit cu solă. Fosgenul condensat se re-introduce în reactorul 15, iar gazul necondensat cu acid clorhidric este dirijat spre instalația de neutralizare.

Reacția de aminoliză se consideră terminată când ventilul regulator 17 nu mai deschide. După constatarea terminării reacției se introduce apă în mantaua reactorului 15 și se răcește masa de reacție la 40-50°C. După răcire se trece la depresurizarea lentă a reactorului cu ajutorul ventilului de reglare a presiunii, iar apoi se trece un curent de azot prin masa de reacție pentru îndepărtarea acidului clorhidric absorbit.

Gazele din timpul depresurizării, a insuflării cu azot sau eșapate de supapa de siguranță sînt dirijate spre instalația de neutralizare.

Produsul de reacție se evacuează din reactor în filtrul 19 unde se efectuează filtrarea sub presiune de azot a soluției de tolulendiizocianat în monoclorbenzen pentru separarea reziduiilor poliureice formate. Filtrarea se face la o temperatură de 40-50°C menținută prin introducerea apei calde în mantaua filtrului, pentru evitarea precipitării parțiale a clorurii de carbamoil care se formează în echilibru cu tolulendiizocianatul.

Soluția de tolulendiizocianat în monoclorbenzen se colectează și se depozitează în vasul 20 în vederea distilării, iar reziduul poliureic este descărcat periodic de pe pînza de filtru.

Se vor obține estimativ 286 l soluție de tolulendiizocianat în monoclorbenzen, de o concentrație de circa 21%, echivalînd cu 69,5 kg produs pur.

Urmărirea evoluției procesului de sinteză și determinarea concentrației tolulendiizocianatului în produsul brut de reacție se prevăd a se efectua cu ajutorul metodei cromatografice descrise la punctul 6.2.5.2.

6.3. ANALIZA CRITICA A PROCEDEULUI DE AMINOLIZA A BIS(TRICLORMETIL)CARBONATULUI COMPARATIV CU FOSGENAREA.

In cadrul acestui subcapitol se prezintă o sinteză a aprecierilor cristalizate atât pe parcursul elaborării cercetărilor, cât și în cadrul discuțiilor legate de trecerea procedului 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.

6.3.1. Avantaje.

Procedeul propus de aminoliză a bis(triclorometil)carbonatului pentru obținerea izocianatilor prezintă următoarele avantaje față de metoda clasică de fosgenare :

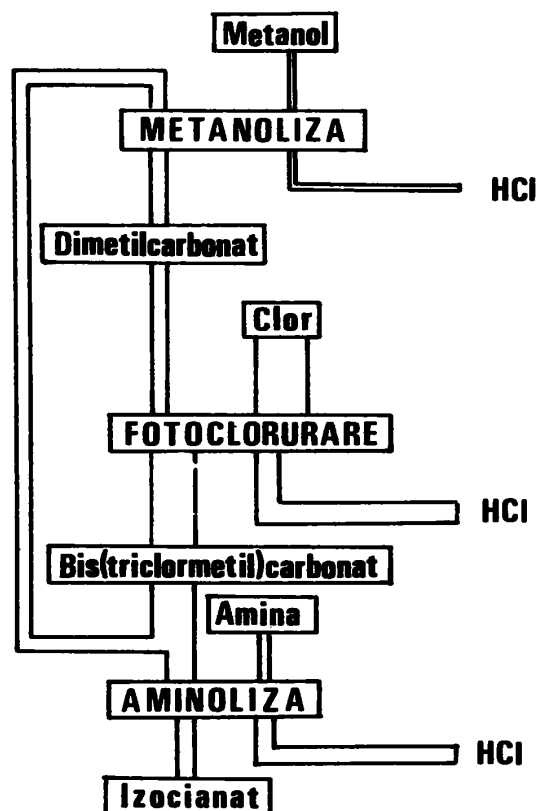
- a) utilizează în locul fosgenului gazos un compus solid, cristalin, ușor de dozat ;
- b) toxicitatea și riscurile asociate utilizării bis(triclorometil)carbonatului sînt semnificativ mai mici decît în cazul fosgenului ;
- c) procesul se poate realiza ciclic, întrucît după amorsarea pe baza unei cantități 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 consumînd amină, clor și metanol (Figura 53) ;
- d) excesul necesar, calculat în fosgen echivalent, este de numai 10-20%, față de min.400% în procedeul clasic de fosgenare ;
- e) procedeul este original și deci aplicabil fără import de know-how.

6.3.2. Dezavantaje.

Majoritatea dezavantajelor care vor fi enumerate în continuare sînt relevante numai în raport cu o producție la scară mare :

- a) dificultatea de separare, purificare și manipulare a bis(triclorometil)carbonatului ;

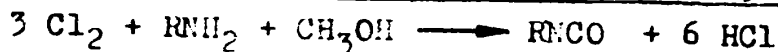
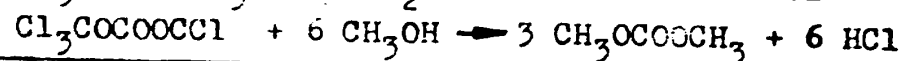
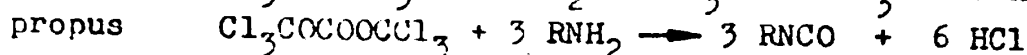
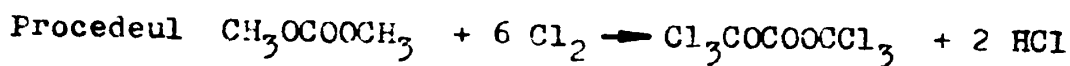
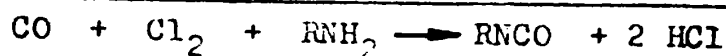
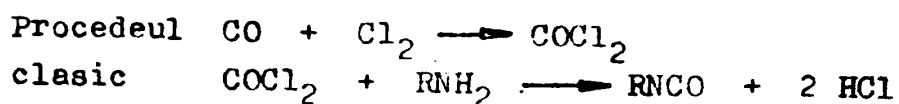
INSTRUMENT
BIBLIOTECA
BUPT



**SCHEMA GENERALA A PROCEDEULUI
DE OBTINERE A IZOCIANATILOR PE
BAZA DE BIS(TRICLORMETIL)CARBONAT**

Figura 54. Procesul ciclic de sinteză a izocianatilor

- b) cu umiditatea, bis(triclormetil)carbonatul generează fosgen, deci încăperile în care se prelucrează trebuie prevăzute cu atmosferă controlată, iar măsurile generale de prevedere sînt aceleași ca și în cazul fosgenului ;
- c) bilanțul defavorabil pe clor și acid clorhidric, respectiv :



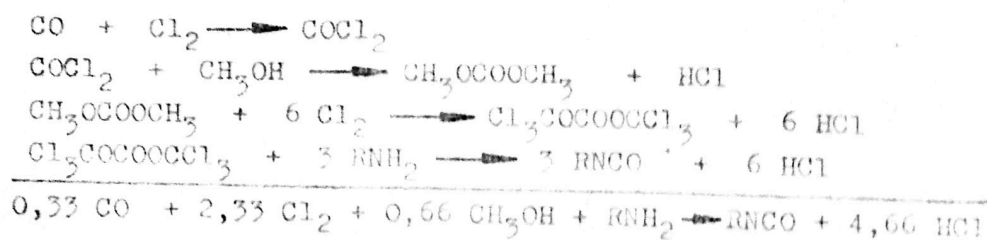
Se constată deci că procedeul propus consumă de 3 ori mai mult clor și produce de 3 ori mai mult acid clorhidric decât procedeul clasic ;

- d) față de procedeul clasic apar două faze (respectiv două instalații) grele în plus : fotoclorurarea dimetilcarbonatului și metanoliza bis(triclorometil)carbonatului în dimetilcarbonat, cu probleme dificile de aparatură la prima și de separare dimetilcarbonat-metanol în a doua ;
- e) excesul de 200% clor față de procedeul clasic este utilizat într-un proces dificil de fotoclorurare.

6.3.3. Discuții și perspective.

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

- a) la scară de laborator și pilot avantajele noului procedeu propus sînt evident precumpănitoare față de fosgenare ;
- b) procedeul propus este de asemenea avantajos în cazul unei instalații industriale flexibile, de capacitate mai mică, pe care să se poată produce izocianatii specinli, de tonaje sensibil mai mici, a căror utilizare se impune în prezent pe plan mondial ;
- c) în cazul unei instalații industriale de mare capacitate pentru un produs definit (de ex. 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 decît la fosgenare) rezultă un acid clorhidric foarte pur, utilizabil direct în sinteze organice. Dacă însă preva-lează 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 s-ar putea obține prin procedeul cunoscut de reacție a cloroformiatului de metil (sintetizat la rîndul 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 altfel lucrurile, se reduce necesarul de fosgen la o treime, întrucît acesta nu se mai utilizează la fosgenarea aminei, ci la sinteza dimetilcarbonatului. În felul acesta se reduc mult dezavantajele de la punctul 6.3.2.d, respectiv se elimină total faza și instalația de metanoliză a bis(triclorometil)carbonatului și se reduce cu 33% (la randamente unitare) capacitatea de fotoclorurare a dimetilcarbonatului.

- d) Un factor foarte important de apreciere este însă și acela că procedeul propus, datorită caracterului său original, este cunoscut și realizabil. În cazul variantei neciclice schițate mai sus ca alternativă, obținerea cloroformiatului de metil și a dimetilcarbonatului sînt tehnologii existente și cunoscute în țară, iar etapele ulterioare ale procedurii nu prezintă dificultăți deosebite. În schimb fosgenarea aminelor, deși o reacție principial simplă și cunoscută din literatură nu a fost încă pusă la punct în țară nici măcar la scară de pilot ;
- e) în sfîrșit, 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 izocianatilor prin aminoliza bis(triclorometil)carbonatului drept avantajos pentru lărgirea în continuare a studiilor preparative de obținere a noi izocianați în fază de laborator și pilot, precum și pentru producerea industrială de izocianați de tonaj mai mic. Urmează ca dezvoltarea cercetărilor și aprofundarea analizelor economice să stabilească viabilitatea lui și pentru producții de tonaj mai mare.

7. PARTEA EXPERIMENTALA

7.1. Sinteza diclorurii acidului izocianatofosforic, Cl_2PONCO .

Intr-un balon de 2 l prevăzut cu termometru și sistem de evacuare a gazelor formate se adaugă 58 g (0,28 moli) PCl_5 și 25 g (0,28 moli) EtOOCNH_2 fără a le amesteca. Temperatura masei de reacție la început se menține cât mai joasă (-5°C) prin răcire exterioară cu gheață și sare, apoi se ridică treptat, cu un gradient de $1-2^\circ\text{C}/\text{min}$ până la 80°C . Gazele formate se evacuează printr-un sistem format din vas tampon, barbotor cu H_2SO_4 conc., vas tampon, barbotor cu NaOH . Prin distilare la presiune redusă se obțin 24-30 g Cl_2PONCO (p.f. $35^\circ\text{C}/8 \text{ mm Hg}$). Randament 60-70%.

7.2. Sinteza diclorurilor acizilor uretanfosforici, $\text{Cl}_2\text{PONHCOOR}$.

Se dizolvă 16 g (0,1 moli) Cl_2PONCO în 30 ml eter de petrol anhidru. La această soluție se adaugă sub agitare și răcire cu gheață și sare o soluție de alcool în eter de petrol (0,1 moli în 30 ml eter de petrol). Adăugarea se face prin picurare timp de o oră, iar apoi se agită încă o oră și se lasă peste noapte. Izolarea și purificarea diclorurii acidului uretanfosforic se face prin filtrare și uscare la presiune redusă. Randamentele experimentale obținute se situează între 78 și 98%.

7.3. Sinteza diesterilor acizilor uretanfosforici.

Se amestecă 0,9-1,5 g (4,7-7,8 mmoli) $\text{Cl}_2\text{PONHCOOCH}_3$ cu compusul hidroxilic respectiv (HOH , CH_3OH , $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) în raport strict stoichiometric 1:2. Se lasă masa de reacție 1-2 zile la temperatura camerei, apoi se reduce presiunea pentru evacuarea HCl format. Se spală cu eter de petrol și se usucă la presiune redusă. Recristalizarea din cloroform, metanol, acetonă, apă sau amestecuri ale acestora este extrem de dificilă. Utilizarea unui solvent complică izolarea produsului de reacție întrucât îndepărtarea acestuia chiar în evaporatorul rotativ la presiune redusă duce la degradarea parțială a diesterului.

7.4. Sinteza dicloroanhidridei acidului N(N',N'-metilfenil-ureido)fosforic.

Intr-un flacon Erlenmeyer, prevăzut cu agitator magnetic, răcit din exterior cu gheață și sare (-15°C), peste o soluție a dicloroanhidridei izocianatofosforice în eter anhidru (10 g, 0,0625 moli Cl_2PONCO la 50 ml eter anhidru) se picură o soluție de N-metil-anilină în eter etilic (6,7 g, 0,0625 moli HNMePh la 50 ml eter). Produsul de reacție $\text{Cl}_2\text{PONHCONMePh}$ se depune sub formă de cristale albe pe pereții vasului și pe agitator. Produsul obținut se filtrează rapid, iar pasta obținută se usucă la presiune scăzută. P.t. 87°C , randament 95-98%.

Analiza de clor prin metoda argentometrică urmărită potențio-
metric : Se cântăresc la balanța analitică în jur de 0,1 g produs finit care se dizolvă în 40 ml soluție KOH ln și se încălzește pînă la temperatura de fierbere. După răcire proba se aduce la un pH slab acid prin tratare cu HNO_3 ln. Titrarea se realizează cu o instalație compusă din : pahar de titrare cu agitator magnetic, doi electrozi (referință și electrod de Ag) cuplați la un potențiomtru electronic Radelkis, înregistrator potențio-
metric Radelkis pentru înregistrarea variației potențialului soluției în funcție de cantitatea de reactiv adăugată. Titrarea se efectuează cu o soluție de AgNO_3 0,1n cu factor cunoscut, cu ajutorul unei biurete electronice automate sincronizată cu înregistratorul. Conținutul procentual de clor este dat de relația :

$$\% \text{ Cl} = \frac{V_e \cdot F \cdot M_{\text{Cl}}}{10^4 \cdot m}$$

unde V_e este volumul de echivalență (ml), F este factorul soluției de AgNO_3 0,1n, m este greutatea probei și M_{Cl} masă atomică a clorului.

7.5. Purificarea solventilor și alcoolilor.

Acetonă : La un litru acetonă p.a. (Reactivul) se adaugă 30 g K_2CO_3 anhidru și se lasă peste noapte, apoi se distilă fracționat pe o coloană cu umplutură (tuburi de sticlă) de 1 m lungime. P.f. $56-56,5^{\circ}\text{C}$, $d = 0,791 \text{ g/cm}^3$, $n_D^{20} = 1,3585$, conținut de apă : urme (gaz cromatografic). Analiza gaz-cromatografică s-a efectuat cu un instrument CHROMATRON GCHF 18.3 echipat cu detector TCD și coloană p.i. de 3 mm umplută cu Poropak Q (60-80 mesh). Condiții de analiză

temperaturi : coloană 200°C, injector 200°C, detector 250°C, gaz purtător H₂(0,46 at) ; volum injectat 0,5 microlitri. Ordinea de eluție : i) apă, ii) acetonă.

Alcool metilic : Metanolul se purifică prin refluxarea timp de 4 ore peste Mg și I₂ urmată de distilare fracționată. La 200 ml metanol se adaugă 7 g Mg și un vîrf de spatulă de I₂. Se refluxează pînă la dizolvarea completă a Mg, apoi se completează cu metanol la un litru și se refluxează încă 4 ore, după care se distilă. P.f. 64,5°C, $d = 0,79 \text{ g/cm}^3$, $n_D^{20} = 1,3290$, apă 0,4% (Karl Fischer sau cromatografic - aceleași condiții ca la purificarea acetonei).

Alcool etilic : Se purifică prin refluxare peste CaO (60 g CaO pentru un litru de alcool etilic) tehnic timp de 4 ore, urmată de distilare fracționată. P.f. 78,1°C, $n_D^{20} = 1,3610$, % apă < 0,5 (gaz-cromatografic).

Alcool i-propilic : Se purifică prin refluxare peste CaO și distilare fracționată. P.f. 82,4°C, $n_D^{20} = 1,3770$, % apă = 0,12 % (Karl-Fischer).

Etilenglicol : Se purifică prin distilare la presiune redusă (15 mm Hg) și aruncarea capului de distilare (5-10%). P.f. 99°C (15 mm Hg), $n_D^{20} = 1,4310$, % apă = 0,11% (Karl-Fischer).

Diethylenglicol : Se purifică prin distilare la presiune redusă (18 mm). P.f. 145-147°C (18 mm), $n_D^{20} = 1,4460$, % apă = 0,211 (Karl-Fischer).

7.6. Tehnica experimentală a studiului cinetic.

Cinetica reacției Cl₂PONHCOOMe cu compuși hidroxilici a fost urmărită conductometric prin măsurarea variației conductibilității amestecului de reacție datorită eliminării acidului clorhidric.

Instalația experimentală a fost alcătuită dintr-o celulă conductometrică de 150 ml din sticlă, prevăzută cu manta de termostatare și izolată, echipată cu agitator KPG, termometru cu precizie de 0,1°C și electrod OK 902 (Radekis). Conductibilitatea soluției a fost măsurată cu un conductometru CD M 20 (Radiometer Copenhagen) și înregistrată cu un înregistrator Speedomax XL 618 A (Carlo Erba).

O determinare cinetică a fost realizată în următoarele condiții : S-au introdus în celulă 98 ml amestec acetonă-compus hidroxilic, măsurat cu biureta, și fiola (3 ml) conținând o cantitate cunoscută de

$\text{Cl}_2\text{PONHCOOMe}$ se termostatează sub agitare înregistrându-se conductibilitatea inițială a soluției. La atingerea temperaturii programate se sparge fiola cu o baghetă de sticlă și se înregistrează creșterea conductibilității în timp. Intrucât diferența între vitezele de reacție ale celor două etape (vezi Cap.5.2.2.) este foarte mare, înregistrarea conductogramei implică schimbarea sensibilității conductometrului și a vitezei de înregistrare în cursul determinării și etalonarea corespunzătoare a variației conductibilității în funcție de sensibilitatea conductometrului.

De pe curba experimentală se citesc 15-20 puncte (conversii 10-90%) care servesc la calculul constantelor de viteză după metoda descrisă anterior (Cap.5.2.2.).

O tehnică similară a fost utilizată și în studiul cinetic al reacțiilor de solvoliză a diclorurii acidului N',N'-metil-fenil-ureidofosforic.

7.7. Tehnica spectrometriei de IR, ^1H -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 spectrograf SPECORD 75 IR. Frecvențele benzilor folosite în identificarea produsilor de reacție și a probelor autentice au fost citite în regim manual de parcurgere a domeniului de la 450 la 4000 cm^{-1} .

Spectrele de ^1H -RMN au fost înregistrate cu un spectrometru TESLA BS 481 C de 80 MHz la temperatura ambiantă, folosind ca standard intern TMS, în soluție de CCl_4 sau CDCl_3 .

Spectrele de ultraviolet au fost înregistrate cu ajutorul unui instrument VARIAN CARRY 17D.

Punctele de topire au fost determinate cu ajutorul unui aparat cu placă încălzitoare Boetius prevăzut cu filtre polarizate.

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.

7.8. Sinteza și caracterizarea bis(triclorometil)carbonatului.

7.8.1. Instalația experimentală.

Clorurarea fotochimică a dimetilcarbonatului (produs purificat, ICECHIM-CC Râmnicu-Vâlcea) s-a realizat într-o instalație din cuarț, termostată, având un volum de 800 ml, cu o sursă de radiații UV de 100 W cu filament de wolfram. Admisia clorului are loc la baza coloanei de lichid prin intermediul unei frite de 10 mm, iar evacuarea sa are loc printr-un orificiu situat la partea superioară a reactorului protejat împotriva umidității. Reactorul de fotoclorurare are orificii la partea superioară și inferioară care permit desfășurarea reacției în procedeu continuu. Traseul de clor cuprinde un reometru cu capilară, etalonat în prealabil pentru clor, 3 vase de uscare cu acid sulfuric concentrat, $Mg(ClO_4)_2$ și P_2O_5 protejate la intrare și ieșire cu vase tampon și un vas de saturare cu dimetilcarbonat termostatat la temperatura de reacție plasat imediat înainte de reactorul principal. Producții gaze care părăsesc reactorul la partea superioară sînt trecuți într-un vas prevăzut cu refrigerent ascendent răcit la $-20^{\circ}C$ și apoi în două vase de absorbție cu NaOH 30% și respectiv $Ca(OH)_2$.

7.8.2. Sinteza bis(triclorometil)carbonatului.

317 ml (3,8 moli) dimetilcarbonat în care s-au solvit 0,986 g (0,006 moli) azoizobutironitril se introduc în reactorul de fotoclorurare și se termostatează la $55^{\circ}C$. Se deschide robinetul de admisie a clorului de la baza reactorului și simultan se conectează sursa de radiații UV. Se stabilește debitul de clor la cca. 18 litri/oră pentru primele 10 ore de reacție. După o perioadă de inducție de aproximativ jumătate de oră, amestecul de reacție degajă masiv acid clorhidric. După 10 ore de clorurare, debitul de clor se reduce progresiv pînă la cca. 9,5 litri/oră, urmărindu-se evoluția eliminării de acid clorhidric precum și densitatea amestecului de reacție. La depășirea densității de $1,68 \text{ g/cm}^3$ a amestecului de reacție, se întrerupe procesul pentru a permite cristalizarea bis(triclorometil)carbonatului. Produsul cristalin se filtrează la presiune redusă și se spală pe filtru cu 50 ml hexan anhidru sau tetraclorură de carbon. Nu este necesară recristalizarea pentru a obține un produs cu puritate de 98-99%, p.t. $78-79^{\circ}C$, utilizabil direct pentru sintezele de izocianati. Randament 71-72%.

Toate operațiile de manipulare a amestecului de reacție și a bis(triclorometil)carbonatului se execută sub nișă, cu masca pe fi-

gură, produsul fiind toxic și sufocant.

7.9. Aminoliza bis(triclorometil)carbonatului.

7.9.1. Materii prime.

Bis(triclorometil)carbonatul a fost obținut prin clorurarea fotochimică a dimetilcarbonatului și purificat prin recristalizare din tetraclorură de carbon sau hexan, p.t. 78-79°C.

Aminele aromatice și alifătice au fost reactivi p.a. și au provenit din diverse surse după cum urmează : anilina p.a. Reactivul, 4,4'-diamino-difenilmetan p.a. Fluka, ciclohexilamina p.a., 1,3-propandiamina p.a. și 1,6-hexandiamina p.a. Merck. Dibenzil-4,4'-diamina a fost obținută în laborator din clorhidratul corespunzător provenit de la Uzina de intermediari Săvinești, iar toluilendiamina (amestec de 80% izomer 2,4- și 20% izomer 2,6-) a fost preparată în laborator din izocianatul comercial TDI 80/20 cu rețeta de mai jos :

Intr-un balon cu 3 gîturi prevăzut cu agitator KPG și refrigerent eficace se introduc 450 ml acid clorhidric concentrat și se picură sub agitare, la temperatura camerei, timp de o oră, 164 ml (1,148 moli) toluilendiizocianat (amestec de 80% izomer 2,4- și 20% izomer 2,6-). După adăugarea întregii cantități de toluilendiizocianat 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 menține la reflux încă 6 ore, apoi se diluează cu 200 ml apă, obținîndu-se o soluție limpede care se împarte în trei porțiuni. 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% pînă la pH = 6,5. Temperatura se menține sub 15°C prin răcire exterioară cu apă și gheață pentru a se evita oxidarea aminei. 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. Se obțin 133 g precipitat de culoare albă sau slab roz, cu p.t. 94-96°C. Spectrul IR (pastilă KBr) : 3430 l, 3370 l, 3300 l, 3200 l, 3020 s, 2960 s, 2940 s, 2905 s, 2850 s, 1640 i, 1605 u, 1580 i, 1510 i, 1470 i, 1380 u, 1310 i, 1220 i, 1180 m, 1140 m, 1080 s, 1000 m, 850 i, 795 i, 700 i, 620 m, 475 m.

7.9.2. Procedeu discontinuu de obținere a izocianatilor la presiune atmosferică.

Sinteza izocianatilor aromatici și alifatici prin aminoliza bis(triclorometil)carbonatului în procedeu discontinuu la presiune atmosferică s-a realizat într-o instalație compusă din balon cu trei gaturi, agitator KPG, refrigerent, tub cu clorură de calciu și vas de absorbție cu soluție NaOH 30%.

S-au cercetat experimental mai multe variante de reacție a bis(triclorometil)carbonatului cu aminele. Cele mai bune rezultate s-au obținut atunci când au fost îndeplinite următoarele criterii generale :

- a) solventul de reacție și reactanții purificați și anhidri ;
- b) alegerea solventului cu p.f. situat peste temperatura de descompunere a clorhidraților aminelor, dar sub 180°C.
- c) adăugarea aminei peste bis(triclorometil)carbonatul în exces de minimum 200% exprimat în moli COCl_2 /moli NH_2 .
- d) desfășurarea reacției la temperatură de 0-25°C în prima etapă de adăugare a aminei și încălzirea lentă până la reflux în a doua etapă;
- e) distilarea solventului și purificarea izocianatilor imediat după încetarea degajării acidului clorhidric.

Obținerea izocianatului de uz industrial TDI 80/20 a constituit obiectivul principal al cercetării experimentale. Se prezintă mai jos o rețetă optimă de preparare a acestui compus prin procedeu de aminoliză a bis(triclorometil)carbonatului :

Se introduce într-un balon de 500 ml cu trei gaturi, prevăzut cu agitator KPG și refrigerent răcit cu apă o soluție de 22,2 g (0,075 moli) bis(triclorometil)carbonat în 100 ml acetat de n-butil. Se adăugă apoi în picături sub agitare, la temperatură ambientă, o soluție de 7,2 g (0,056 moli) toluilendiamină în 100 ml acetat de n-butil. Amina are o puritate de minimum 95% (titrare potențiometrică). Se precipită abundant intermediarul carbamic RNHCOOCCl_3 . După sfârșitul adăugării întregii cantități de amină se continuă cu refluxul mediului de reacție. Se degajă în mod abundent acid clorhidric. După sfârșitul reacției amestecul devine limpede sau slab opalescent. După circa 6 ore de reflux degajarea de acid clorhidric devine nesemnificativă și reacția se consideră terminată. Se distilă solventul la presiune redusă (20 mm Hg) recuperându-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 coloniță Vigreux de 10 cm și se distilă la presiune redusă (10 mm Hg). Se obțin 8,5 g TDI 30/20 care distilă la 116-120°C (10 mm Hg) sau 120-125°C (10-15 mm Hg), $n_D^{20} = 1,565$. Randament 86-87 % față de amină, calculat din date de titrare potențiometrică și cromatografie gaz-lichid. Reziduu solid (poliuree cu grupe NCO libere) 0,7-1 g, p.t. 150°C.

7.9.3. Procedeu discontinuu de obținere a izocianatilor la presiune.

7.9.3.1. Varianta A - autoclavă de sticlă.

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

- vas de 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 urmărirea temperaturii ;
- înregistrator pentru urmărirea continuă a temperaturii și presiunii ;
- robinet de admisie a materiilor prime și de evacuare a produsilor gazoși ;
- robinet de golire.

Principalele caracteristici tehnice ale autoclavei sînt următoarele :

- presiunea maximă de lucru : 14 tari
- temperaturi de lucru : -65...250°C
- vîrtaja agitatorului : 90...800 rpm

Pentru experimentele de sinteză a TDI s-a utilizat reactorul de 1 litru în ambele variante (cu fund rotund și fund plat). Pentru realizarea regimului termic montaua reactorului a fost racordată la un sistem de mare capacitate prin intermediul unor conducte cauciucate izolate cu spumă poliuretanică flexibilă. Drept agent termic s-au utilizat ulei silionic sau etilenglicol.

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

Sinteza 3-A : Se dizolvă 30 g (0,3 moli) bis(triclorometil)carbonat (exces 50% COCl₂) în 250 ml monoclorbenzen anhidru. Soluția

limpede de culoare slab gălbui sau incoloră se introduce în autoclava de 1 litru aflată la temperatura de 85-90°C. Se prepară o soluție formată din 38 g (0,3 moli) toluidiamină TDA 80/20 și 300 ml monoclorbenzen anhidru, la 70°C.

Se adaugă soluția de amină peste soluția de bis(triclorometil) carbonat 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 s-a efectuat o purjare pentru preîntâmpinarea depășirii presiunii maxime admise pentru autoclavă. După circa 3,5 ore de reacție produsul se limpezeste 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 este redată în Tabelul 61.

Tabelul 61. Parametrii instalației de aminoliză, sinteza 3-A.

Timp de reacție minute	Temperatura °C	Presiunea, MPa ¹⁾	Temperatura termostat °C	Observații
0	87	0,04	133	
5	93	0,12	138	
15	98	0,32	133	
20	100	0,44	138	
30	106	0,82	142	
45	111	0,93	145	
60	114	1,03	148	
75	118	1,13	151	
90	120	1,20	154	
100	122	1,03	156	purjare
103	122	1,08	153	
120	124	1,09	159	
140	125	1,12	161	
165	128	1,18	163	
210	131	1,20	167	
225	132	1,21	167	
235	130	1,16	158	cca. 60 min.
255	128	1,16	162	reduc temp.

Tabelul 61. Continuare.

Timp de reacție minute	Temperatura °C	Presiunea MPa ¹⁾	Temperatura termostat °C	Observații
270	129	1,18	165	
300	132	1,22	169	
315	133	1,23	170	
330	134	1,23	170	
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	

1) 1 MPa = 10 Bari = 10 at

Se distilă monoclorbenzenul la presiune normală, obținându-se 320 ml PbCl 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 monoclorbenzenului). Se izolează următoarele fracțiuni :

- fracțiune I : circa 200 ml monoclorbenzen, 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.

Din motive tehnice nu s-a reușit atingerea unei presiuni mai reduse pentru distilare.

Randament : 87% față de amine reacționată.

Reprezentarea grafică a evoluției parametrilor autoclavei în sinteză 3-4 se găsește în Figura 44 (pag. 125).

3.4.2. Varianta B - autoclavă metalică.

Sinteza izocianatilor prin aminolize bis(triclorometil)carbonatului la presiune - varianta B - s-a realizat într-o instalație compusă din următoarele :

- autoclavă metalică de 4 litri din oțel inox, rezistentă la presiune până la 250 bari, cu presetupă și încălzire electrică ;
- grup de agitare cu agitator tip ancheră, 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 cu 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 reactor o soluție formată din 240 g (0,8 moli) bis(triclorometil)carbonat (exces 33% COCl_2) în 500 ml monoclorbenzen anhidru.

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

Se conectează încălzirea și se urmăresc parametrii instalației (Tabelul 62).

Tabelul 62. Parametrii instalației de aminoliză, sinteza 8-B.

Timp de reacție minute	Temperatura prescrisă $^\circ\text{C}$	Temperatura în reactor $^\circ\text{C}$	Presiunea în reactor 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
125	150	150	25
130	150	150	26
145	150	150	26
160	150	150	26

Tabelul 62. Continuare.

Timp de reacție minute	Temperatura prescrisă °C	Temperatura în reactor °C	Presiunea în reactor bari
175	150	150	26
250	100	125	20
275	100	120	18
280 ¹⁾	100	118	-

1) depresurizarea reactorului

La prelucrarea produsului de reacție se constată absența produsilor secundari de natură poliureică. Produsul de reacție este limpede, de culoare brună.

Se recuperează monoclorbenzenul prin distilare la presiune normală (900 ml) și se distilă la presiune redusă restul produsului de reacție, când rezultă 3 fracțiuni :

- fracțiunea I : 100 ml monoclorbenzen, p.f.33-45°C/20 mm Hg
- fracțiunea II : 130 g TDI, p.f.134-140°C/22 mm Hg
- reziduu la 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 44 (pag.125).

7.9.4.Sinteza dibenzildiizocianatului.

În cadrul cercetării experimentale s-a urmărit găsirea condițiilor de reacție optime pentru reacția bis(triclorometil)carbonatului cu dibenzildiamina la presiune atmosferică în vederea obținerii dibenzildiizocianatului, intermediar important în industria polimerilor uretanici în țara noastră (vezi Cap.6.2.4.).

7.9.4.1.Prepararea dibenzildiaminei.

În experimentele de aminoliză s-a utilizat un produs preparat în laborator din clorhidratul corespunzător (Uzina de intermediari 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 cu trei gîturi, s-a adăugat treptat sub agitare soluția de hidroxid de sodiu 30% cînd s-a observat 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 de dibenzil-4,4'-diamină uscată, cu un randament de 85% ; p.t.136-138°C.

7.9.4.2.Descrierea sintezei dibenzildiizocianatului.

Reacția de aminoliză a bis(triclorometil)carbonatului cu dibenzildiamină s-a realizat într-o instalație de laborator tipică 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 pentru asigurarea curentului de azot din instalație. Absorbția produsilor gazoși se realizează într-un vas care conține soluție de NaOH 30%. Refrigerentul de reflux are la capăt montat un tub cu cloură de calciu anhidră pentru reținerea umidității.

Se dizolvă la rece 27 g bis(triclorometil)carbonat (0,091 moli) (20% exces) în 120 ml monoclorbenzen, obținându-se o soluție limpede. Se prepară o suspensie de dibenzildiamină din 22,6 g (0,111 moli) dibenzildiamină și 200 ml monoclorbenzen. Suspensia are o culoare brun închis.

Se introduce suspensia de dibenzildiamină în balonul de reacție, se pornește agitare și se agită suspensia timp de 15 minute, după care se introduce brusc soluția de bis(triclorometil)carbonat sub agitare energetică la temperatura ambiantă. Se constată o ușoară încălzire a masei de reacție, a cărei culoare devine galben-brun.

Se agită în continuare la rece încă o oră și jumătate, după care se începe încalzirea și admisia azotului în balonul de reacție. Încalzirea se face lent pînă la 80-90°C după care se menține temperatura la această valoare.

În timpul încălzirii masei de reacție se intensifică degajarea de gaze ; totodată aceasta se închide la culoare și se constată consumarea clorhidratului aminei. Probele prelevate din timp în timp, analizate prin spectroscopie IR, confirmă prezența în fază solidă a carbonatului aminei, precum și a clorhidratului aminei ; în fază lichidă se relevă 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 gălbui, care conține dibenzildiizocianat dizolvat în clorbenzen, și unul inferior, solid, de culoare brun închis, conținând produsul secundar. Stratul superior de dibenzildiizocianat dizolvat în clorbenzen este majoritar.

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

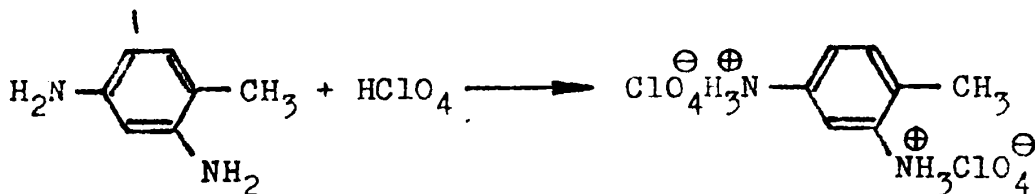
Filtratele reunite se supun evaporării rotative la presiune redusă, când se obțin după uscare 22 g dibenzildiizocianat de culoare galben deschis, cu p.t. 85-88°C și spectrul IR comparativ cu cel al dibenzildiizocianatului obținut la Săvinești.

Randament : 78,5% față de amina consumată.

7.10.METODE ANALITICE PENTRU DOZAREA AMINELOR SI IZOCIANATILOR

7.10.1.Determinarea purității toluidendiaminei (TDA) prin titrare potențimetrică.

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



Aparatura și reactivi : Potențiometrul echipat cu electrod măsurător de sticlă și electrod de calomel ca referință. Pahare Berzelius de 150 ml, acid acetic glacial, acid percloric 0,1 N în acid acetic glacial. Factorul soluției de acid percloric se determină potențimetric folosind ftalat acid de potasiu.

Mod de lucru : Se cântăresc 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 potențimetric cu soluție de acid percloric 0,1 N în acid acetic glacial pe scara de pH.

Calculul rezultatelor. Conținutul procentual de toluidendiamină

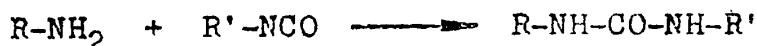
în amestec este dat de expresia :

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

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

7.10.2. Dozarea toluilendiizocianatului (TDI) prin titrare potențiometrică automată.

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



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

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. Titrarea potențiometrică 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 înregistratorul OH-814/1.

Mod de lucru : Se cântăresc într-un pahar Berzelius de 150 ml 0,0-1,2 g toluilendiizocianat la balanța analitică. Se introduce 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 câștigă de ceas. Se lasă în repaos pentru desvîrșirea reacției 15 minute la temperatura camerei. Se adaugă 50 ml alcool izopropilic și se diluează la gradat. Se titrează potențiometric cu agitare magnetică cu acid clorhidric 1N, folosind un electrod măsurător de pH și ca referință un electrod de calomel. Se execută o probă paralelă 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 toluilendiizocianat în probă este dat de relația :

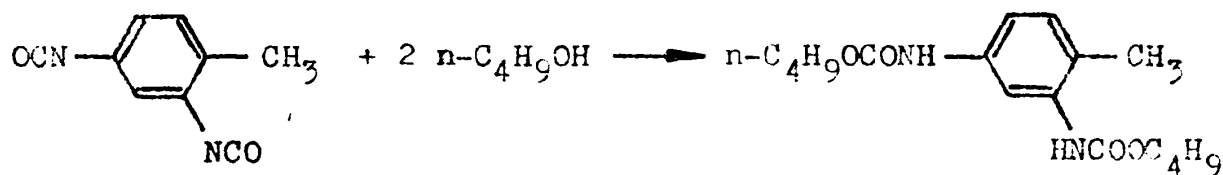
$$\% \text{ TDI} = \frac{8,708(n_1 - n_2) \cdot F}{G}$$

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 1N iar G greutatea probei de analizat în grame.

7.10.3. Determinarea reactivității izocianatilor aromatici sintetizați prin aminoliza bis(triclorometil)carbonatului.

S-a efectuat un studiu cinetic comparativ al reactivității toluilendiizocianatului sintetizat în laborator prin aminoliza bis(triclorometil)carbonatului și a unui produs de uz industrial livrat de firma Dow Chemical (Voramate T 80).

Studiul a fost efectuat cu un spectrofotometru de infraroșu apropiat SPECORD 61 NIR (Carl Zeiss Jena) urmărind apariția în timp a armonicii superioare a vibrației de valență NH uretanice de la 6735 cm^{-1} ca urmare a reacției toluilendiizocianatului cu n-butanol :



Reactivi : S-a lucrat cu soluții relativ concentrate de izocianat în tetraclorură de carbon (circa 13%). S-au folosit toluilendiizocianat TDI 80/20 de proveniență Dow Chemical, toluilendiizocianat TDI 80/20 obținut în laborator prin aminoliza bis(triclorometil)carbonatului, n-butanol Reactivul, distilat și păstrat pe site moleculare, tetraclorură de carbon p.a.Reactivul, distilată și păstrată pe site moleculare.

S-a lucrat cu un raport molar toluilendiizocianat/n-butanol de 1 : 2. În Figura 55 se prezintă variația în timp a extincției benzii din infraroșu apropiat (6735 cm^{-1}) a grupei NH care se formează prin reacție. După cum se poate observa din figură, curbele cinetice la 25°C ale celor doi izocianati dovedesc identitatea lor reactivă.

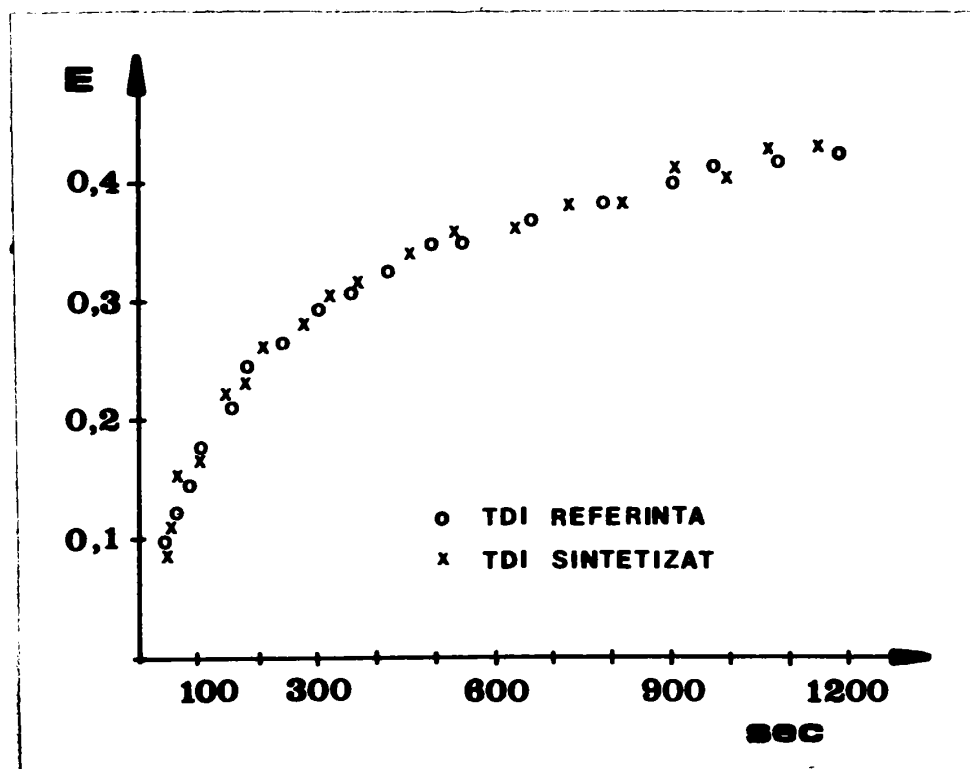


Figura 55. Variația în timp a extincției, benzii NIR 6735 cm^{-1} la reacția toluilendiizocianatului cu n-butanol

7.10.4. Determinarea conversiei toluilendiaminei la toluilendiizocianat 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.

7.10.4.1. Materii prime, reactivi.

Toluilendiamina : S-a utilizat toluilendiamina izomer 2,4- cu un conținut de minimum 98% 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 ore și se prezintă sub forma unor cristale aciculare de culoare albăstruie cu p.t. $97-98^{\circ}\text{C}$. Înainte de utilizare se mojarază pînă la o granulatie care să permită solvirea cît mai rapidă în monoclorbenzen.

Monoclorbenzen : S-a utilizat monoclorbenzen p.a. Riedel de Haën uscat pe CaCl_2 și K_2CO_3 anhidru și distilat de pe P_2O_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 H_2SO_4 diluat, urmată de o uscare pe $CaCl_2$ și distilare la presiune scăzută de pe P_2O_5 . Anhidrificarea nitrobenzenului este o operație dificilă deoarece este un compus foarte higroscopic. Produsul purificat trebuie păstrat în sticlă de culoare brună.

Bis(triclorometil)carbonatul a fost sintetizat în laborator așa cum este descris la punctul 7.8.2.

Materialele 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).

7.10.4.2. Modul de lucru.

Se introduce într-un balon cu 4 gîteri, prevăzut cu agitator KPG, refrigerent ascendent cu serpentină interioară și termometru, o soluție formată din 40 g (0,135 moli) bis(triclorometil)carbonat în 100 ml monoclorbenzen anhidru și se menține sub agitare la o temperatură de 40-50°C.

Se prepară o soluție de 12 g (0,093 moli) toluilendiimină, izomer 2,4- în 80 ml monoclorbenzen anhidru. Excesul de "fosgen" calculat în scopul condițiilor este de 100%. Soluția aminei are loc la o temperatură de circa 70°C.

Se adaugă rapid soluția de amină peste cea de bis(triclorometil)carbonat. 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 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, a cărui concentrație în amestecul de reacție este cunoscută - în cazul de față s-au introdus de la început 6 g nitrobenzen în cei 180 ml CH_2Cl_2 , deci o concentrație de 0,0333 g/ml.

Se compară valorile raportului arilor semnalelor cromatografice A_{TDI}/A_{PhNO_2} cu cele din dreapta de calibrare a standardizării interne și cunoscînd concentrația nitrobenzenului se determină concentrația toluilendiizocianatului la momentul respectiv.

7.10.4.3. Etaloharea răspunsului detectorului cu ionizare în flacără prin standardizare internă.

Condițiile de cromatografiere cele mai adecvate separării amestecului de monoclorbenzen, nitrobenzen, bis(triclorometil)carbonat, tolulendiizocianat și tolulendiamină au fost :

Cromatograf	Chromatron GCMF 18.3
Coloană	Oțel inox 2m X 3 mm
Fază staționară	10% SE-30/Chromosorb P silanizat 80-100 mesh
Detector	FID, sensibilitate 3×10^3
Inregistrator	Speedomax XL 581 A - 2 mV
Gaze	azot 35 ml/min aer 300 ml/min hidrogen 30 ml/min
Temperatura la 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 microlitri amestecuri de componente în concentrații cunoscute și s-au determinat următorii timpi de retenție relativă :

Monoclorbenzen	0,518
Nitrobenzen	1,000
Bis(triclorometil)carbonat	1,481
Tolulendiizocianat	1,666
Tolulendiamină	3,148

O cromatogramă tipică a unui amestec cu compoziție similară unei probe prelevate la aminoliză este redată în Figura 56 (se observă că este practic identică cu cromatograma amestecului de reacție - Figura 51).

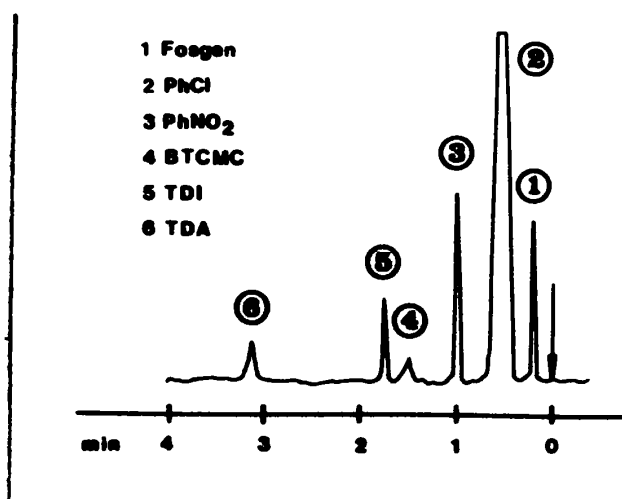


Figura 56. Cromatogramă pentru standardizarea internă

Pentru etalonarea răspunsului detectorului în raport cu răspunsul standardului intern - nitrobenzenul - s-au obținut următoarele date cromatografice (Tabelul 63) :

Tabelul 63. Standardizarea internă a răspunsului TDI

$\frac{C_{TDI}}{C_{Ph-NO_2}}$	Ph-NO ₂			TDI			$\frac{A_{TDI}}{A_{Ph-NO_2}}$
	h ^{b)} (mm)	l _{1/2} ^{c)} (mm)	A ^{d)} (mm ²)	h (mm)	l _{1/2} (mm)	A (mm ²)	
2,7600	188	1,3	244,4	225,0	1,6	360,0	1,473
1,5461	186	1,3	241,8	104,5	1,8	188,1	0,778
1,2800	201	1,3	261,3	84,0	1,8	151,2	0,5786
0,9491	160,5	1,3	208,65	43,0	1,7	73,1	0,3503

a) Concentrația TDI(g/ml)/Concentrația Ph-NO₂(g/ml)

b) Înălțimea picului

c) Lățimea picului la jumătatea înălțimii

d) Aria semnalului cromatografic

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

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

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

7.10.5. Determinarea raportului izomerilor din TDI prin spectrofotometrie în infraroșu.

Datorită necesității de a verifica încadrarea toluidiizocianatului în specificația de calitate (nivelul mondial actual al calității acestui produs reprezentând o toleranță de +/-1% la compoziția în izomeri) s-a abordat și problema determinării raportului izomerilor la produsele sintetizate.

În acest scop s-a utilizat metoda spectrofotometrică în infraroșu, care folosește benzile de substituție ale nucleului aromatic în pozițiile 1,2, și 1,2,6 - care în cazul toluidiizocianatului se situează la ... , respectiv. Este vorba deci de

măsurarea intensității benzilor de absorbție determinate de deformarea C-H în afara planului nucleului aromatic.

Procedura utilizată a fost următoarea :

- a) Se introduce 0,8 ml TDI (cca. 1 g) într-un balon cotat de 25 ml și se cântărește la balanța analitică.
- b) Se completează la semn cu ciclohexan - calitate spectroscopică.
- c) Se verifică nivelele de 0 și 100% transmisie ale aparatului.
- d) Se înregistrează spectrul ciclohexanului (ciclohexan/ciclohexan) pe domeniul 840-770 cm^{-1} .
- e) Se înregistrează spectrul soluției de TDI (TDI/ciclohexan) pe domeniul 840-770 cm^{-1} , utilizând celule cu ferestre de clorură de sodiu de 0,2 mm grosime, pe scelați domeniul de lungimi de undă.
- f) Se calculează absorbțiile la 810 cm^{-1} și 782 cm^{-1} cu relația :

$$\text{Absorbția} = \log \frac{T_0}{T}$$

unde T_0 este transmisia măsurată pe linia de bază și T este transmisia măsurată pe pic.

- g) Se calculează concentrațiile izomerilor cu relațiile 13 :

$$\text{Conc.}_{2,4} = \frac{\text{Abs. la } 810 \text{ cm}^{-1} - 0,226}{0,00372} + 55$$

$$\text{Conc.}_{2,6} = \frac{\text{Abs. la } 782 \text{ cm}^{-1} - 0,150}{0,0120} + 11,6$$

- h) Se calculează compozițiile procentuale cu relațiile 13

$$\% \text{ izomer } 2,4 = \frac{\text{Conc.}_{2,4}}{\text{Conc.}_{2,4} + \text{Conc.}_{2,6}} \times 100$$

$$\% \text{ izomer } 2,6 = \frac{\text{Conc.}_{2,6}}{\text{Conc.}_{2,4} + \text{Conc.}_{2,6}} \times 100$$

Se prezintă ca exemplu analiza comparativă a TDI obținut în sinteza 8-B cu o mostră de referință de TDI industrial (Figura 57) utilizând această metodă.

Din exploatarea spectrelor se obțin următoarele date :

TDI referință : izomer 2,4 : $T = 42,5$

$T_0 = 91,0$

$$\log \frac{T}{T_0} = 0,3306$$

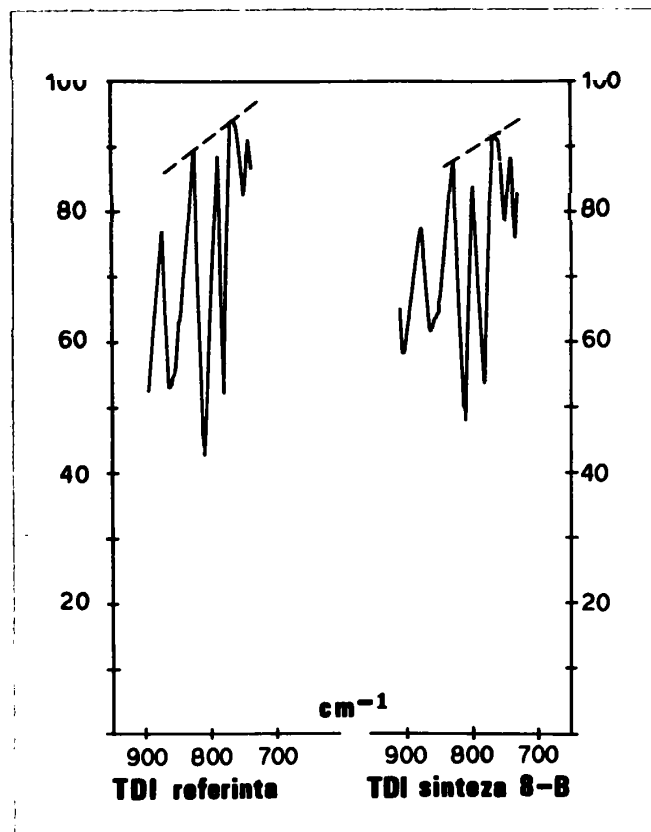


Figure 57. Analiza raportului izomerilor din TDI prin spectrofotometrie în infraroșu.

izomer 2,6 : $T = 52$

$T_0 = 93$

$$\log \frac{T}{T_0} = 0,2525$$

TDI sinteza 8-B : izomer 2,4 : $T = 48$

$T_0 = 94$

$$\log \frac{T}{T_0} = 0,2919$$

izomer 2,6 : $T = 54$

$T_0 = 96$

$$\log \frac{T}{T_0} = 0,2419$$

Utilizând aceste date în formulele de mai sus, rezultă :

a) Pentru TDI referință :

$$\text{Conc. 2,4} = \frac{0,3306 - 0,226}{0,00372} + 55 = 83,12$$

$$\text{Conc. } 2,6 = \frac{0,2525 - 0,150}{0,0120} + 11,6 = 20,14$$

$$\% \text{ izomer } 2,4 = \frac{83,12}{83,12 + 20,14} = 80,5$$

$$\% \text{ izomer } 2,6 = \frac{20,14}{83,12 + 20,14} = 19,5$$

b) Pentru TDI sinteza 8-B :

$$\text{Conc. } 2,4 = \frac{0,2919 - 0,226}{0,00372} + 55 = 72,71$$

$$\text{Conc. } 2,6 = \frac{0,2419 - 0,150}{0,0120} + 11,6 = 19,26$$

$$\% \text{ izomer } 2,4 = \frac{72,71}{72,71 + 19,26} \times 100 = 79,1$$

$$\% \text{ izomer } 2,6 = \frac{19,26}{72,71 + 19,26} \times 100 = 20,9$$

Din analiza acestor rezultate se poate trage și concluzia (rezultând de altfel și din subcapitolul următor) că în cazul procesului circular de transformare izocianat-amină-izocianat compoziția izomeră nu variază sensibil.

7.10.6. Analiza prin cromatografie de lichid de înaltă performanță a toluilendiaminei.

Toluilendiamina utilizată în experimentele de aminoliză a bis(triclorometil)carbonatului a fost obținută, după cum s-a arătat, prin hidroliza acidă a toluilendiizocianatului TDI 80/20 de uz industrial provenit din import. Pentru urmărirea compoziției acestui amestec, care este de importanță decisivă în perspectivă pentru producerea toluilendiizocianatului, s-a elaborat o metodă cromatografică directă în fază lichidă care permite stabilirea raportului izomerilor 2,4- și 2,6-.

Cum se poate observa din Figura 57, cromatograma HPLC a toluilendiaminei, efectuată cu detecție UV la 254 și respectiv la 280 nm, prezintă raportul 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 arilor, întrucât coeficienții molari de extincție ai celor doi izomeri nu diferă sensibil.

Stampa: INSTITUTUL DE RESEARCHI ȘI DEZVOLTĂRI
BUPT

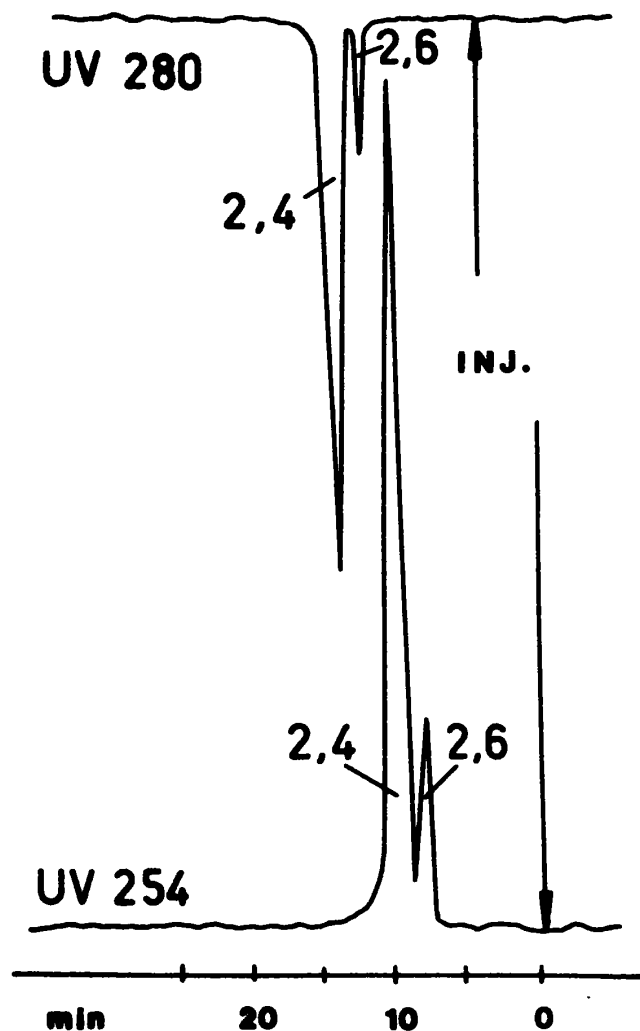


Figura 57. Cromatograma HPLC a toluilendiaminei 80/20

Condițiile de cromatografiere au fost :

Cromatograf, :	Waters 240
Coloană :	LiChrosorb RP 5 μ m, 25 cm (Merck)
Eluent :	25% MeCN-apă + PIC B ₈ (acid octan-sulfonic, 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 microlitri. Durata analizei este de 20 minute.

8. CONCLUZII

Cercetările abordate în prezenta teză de doctorat cuprind două direcții principale : studiul sintezei unor diesteri ai acizilor uretan- și ureidofosforici pornind de la diclorura acidului izocianatofosforic și respectiv studiul preparativ al reacțiilor de aminoliză a bis(triclorometil)carbonatului în vederea elaborării unui nou procedeu de obținere a alchil- și arilizocianatilor.

Ele au un pronunțat caracter analitic, fiind utilizabile în producția spumelor poliuretanic-normale sau ignifugate și, în perspectivă, și pentru producerea industrială a izocianatilor.

Aceste cercetări sînt în strînsă legătură cu investigațiile asupra ignifuganților pentru spume poliuretanic. Ignifuganții aditivi [197-199] și cei reactivi [160-161] propuși în prezenta lucrare se obțin în instalațiile pilot ale Întreprinderii de spume poliuretanic Timișoara. Studiile întreprinse și redată în teză extind preocupările în legătură cu sinteza de aditivi pentru spume poliuretanic [196] și pentru chimia analitică a uretanilor și a materialelor prime pentru sinteza lor [195].

Rezultatele cercetărilor întreprinse fac obiectul unui număr de 10 note științifice publicate [187, 189, 190-196] sau în curs de publicare [161] și a unui număr de 5 brevete publicate [186, 188, 197-199].

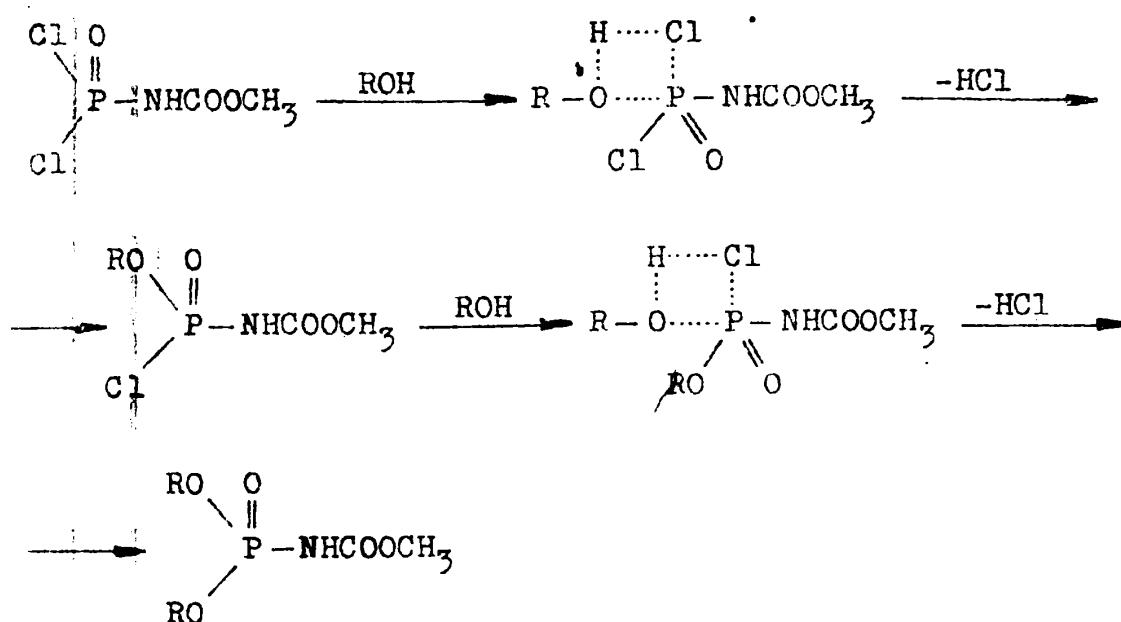
Cercetările prezentate în această teză cuprind următoarele contribuții cu caracter original de natură teoretică și aplicativă :

1. S-au stabilit condițiile optime de sinteză a diclorurilor acizilor uretanfosforici prin reacția diclorurii acidului izocianatofosforic cu alcooli (2,2,2-tricloroetanol, metanol și 2,2,2-trifluoroetanol) în soluție de eter de petrol la 0°C în raport strict molar 1:1:2. Se obțin randamente de 75-85%. Reacția decurge cu ușurință și fără probleme cu fenoli sau polioli.

2. S-a făcut studii preparative privind sinteza diesterilor acizilor uretanfosforici pornind de la $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{NHCOOCH}_3$ și trei compuși hidroxilici : HOH, CH_3OH și $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Produsul de reacție cu etilenglicolul are cu cea mai mare probabilitate o structură ciclică.

3. S-a studiat cinetica și mecanismul reacțiilor de solvoliză

o diclorurilor acizilor uretanfosforici stabilindu-se natura bimoleculară a procesului. Caracterul electrophil al alcoolului implică în mod necesar asistența protonului la atacul nucleofil din fosforilclorură dar, în concordanță cu structura produsului de reacție, într-o anumită etapă alcoolul funcționează și ca nucleofil. În starea de tranziție este implicată o singură moleculă de compus hidroxilic iar efectele de solvent sînt foarte reduse. Dacă se consideră, de asemenea, efectele sterice puțin importante și entalpiile de activare scăzute, se poate admite ca probabilă o stare de tranziție ciclică de patru centre în care alcoolul poate juca atât un rol electrophil cît și nucleofil.

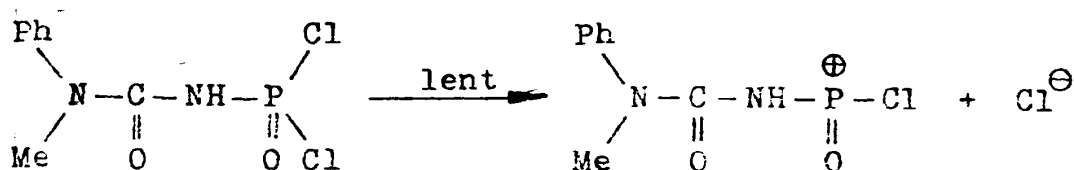


Cinetica și mecanismul de reacție stabilit permite să se prevadă că reacția diclorurilor acizilor uretanfosforici cu diolii decurge cu randamente bune și în consecință se pretează pentru introducerea resturilor fosforice în molecula polioliilor - materii prime importante pentru obținerea spumelor poliuretanică. Reacția trebuie realizată cu dióli cu moleculă relativ mare pentru a evita ciclizarea care este procesul preponderent în cazul 1,2-dioliilor. Resturile de tricloroetil, respectiv tribromoetiluretanfosforil au un efect ignifugant sporit prin acțiunea sinergetică a fosforului cu clorul, respectiv bromul conținut.

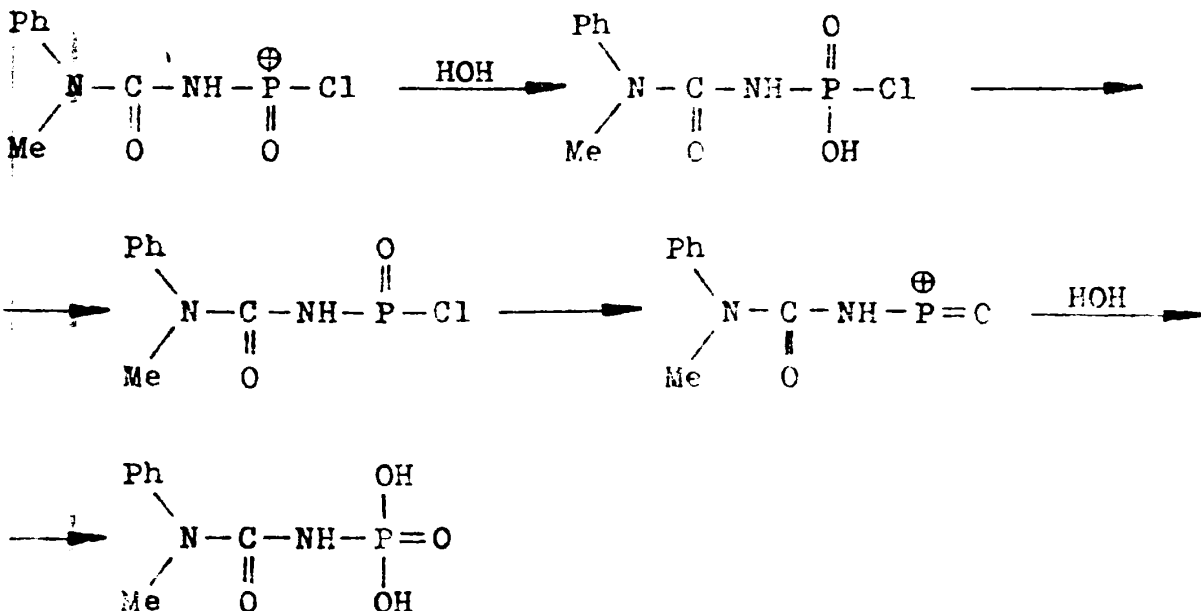
4. S-a studiat sinteza dicloroanhidridei acidului N(N',N'-metilfenilureido)fosforic prin adiția N-metilanelinei la dicloroanhidrida acidului izocianatofosforic preparată la rîndul ei prin reacția pentaclorurii fosfor cu etiluretanul și descompunerea inter-

mediarului. Randamentul reacției este de peste 95% la o puritate de 97-98% a produsului de reacție.

5. S-a studiat cinetica și mecanismul reacției de solvoliză a dicloroanhidridei acidului N(N',N'-metilfenilureido)fosforic (DAMFUF) cu alcooli alifatici. Hidroliza DAMFUF decurge cu o viteză de 5000 de ori mai mare decât metanoliza, respectiv glicoliza. Parametrii aparenti de activare ai acestei reacții corespund unui proces monomolecular prin entropia de activare relativ mică și entalpia de activare mare. Având în vedere polaritatea foarte mare a solventului, este probabil că procesul decurge monomolecular prin ionizarea în prima etapă lentă a DAMFUF :



Etapele ulterioare sînt rapide :



Acidul ureidofosforic format se poate protona în prezența acidului clorhidric și apoi suferă o serie de reacții de scindare monomoleculară pînă la acid fosforic, amoniac și bioxid de carbon (vezi 5.2.6).

În reacțiile cu alcoolul metilic sau etilenglicolul procesul ia un curs bimolecular :

tărilor inclusiv prin sinteza altor izocianati de interes industrial precum și o mai corectă evaluare a procedurii de sinteză propus în raport cu procedeul clasic de fosgenare.

8. În condițiile aminolizei bis(triclorometil)carbonatului cu exces redus de BTCMC s-a investigat sinteza unui izocianat cu deosebită importanță aplicativă, dibenzildiizocianatul, promovat în țara noastră prin cercetările Institutului "Petru Poni" din Iași (colectivul dr. A. Caraculacu). Studiile preparative au arătat că se obțin randamente satisfăcătoare (circa 80%) la rapoarte molare dibenzildiamină/bis(triclorometil)carbonat de 1,25 și temperaturi de reacție de maximum 110°C. Produsul secundar al reacției are în acest caz structură de uretidionă.

9. S-a elaborat metoda gaz-cromatografică directă de analiză a izocianatilor, stabilindu-se relații cantitative între structură și retenție cromatografică. Pentru metoxifenilizocianati și halogenofenilizocianati există corelări ale logaritmului retențiilor relative cu constantele de substituent σ Hammett de forma :

$$\log r^X/r^H = 0,89 \sigma + 0,181 \quad (r = 0,999)$$

și respectiv :

$$\log r^X/r^H = 0,539 \sigma + 0,003 \quad (r = 0,947)$$

10. Compuşii sintetizați au fost caracterizați prin punct de topire, punct de fierbere, indice de refracție, analiză elementară, spectroscopie de ultraviolet și infraroșu, spectroscopie de rezonanță magnetică protonică și cromatografie gaz-lichid.

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

1. G.Tennant, in "Comprehensive Organic Chemistry", vol.2, ed.I.O. Sutherland, Pergamon, Oxford, 1979, p.513
2. K.H.Eisenmann și K.F.Zenner, in "Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie", ed.4, vol.13, Verlag Chemie, Weinheim, 1977, p.347
3. Polyurethane Newsletter (I.C.I.), 3(1), 4 (1986)
4. S.Cohen și E.Oppenheimer, in "The Chemistry of cyanates and their thio Derivatives", ed.S.Patai, Part 2, John Wiley, Chichester, 1977, p.924
5. J.Mc.Cann, Urethanes Technology, 2(4), 26 (1985)
6. Urethanes Technology, 2(4), 29 (1985)
7. Urethanes Technology, Special Utech Report, April 1986
8. Polyurethanes Newsletter (I.C.I.), 3(2), 2 (1986)
9. R.Richter și H.Ulrich, in "The Chemistry of Cyanates and their thio Derivatives", Part 2, ed.S.Patai, John Wiley, Chichester, 1977, p.623
10. J.H.Saunders și K.C.Frisch, "Polyurethanes.Chemistry and Technology, Part I : Chemistry", Interscience, New York, 1962, p.2
11. G.M.Dyson, Chem.Rev., 4, 109 (1927)
12. W.Sierken, Ann., 562, 75 (1949)
13. D.J.David și H.B.Staley, "Analytical Chemistry of the Polyurethanes", John Wiley, New York, 1969
14. L.Gatterman și I.Schmidt, Ann., 244, 30 (1888) ; citat după 10 și 15.
15. W.B.Hardy și R.P.Bennett, Tetrahedron Letters, 961 (1967)
16. F.J.Weigert, J.Org.Chem., 38, 1316 (1973)
17. E.H:Stern și L.Spector, J.Org.Chem., 31, 596 (1960)
18. F.E.Drummond, Brevet SUA 3.070.618 ; Chem.Abstr., 59, 9886 (1963)
19. Sambitmo Chemical Co.Ltd., Brevet Anglia 1.398.684 (1975)
20. S.F:Stenel, Y.Ben Taarit și B.Ellench, Brevet Ger. 3.044.156 (1981)
21. F.Wright și A.P.C.Cumming, "Solid Polyurethane Elastomers", Gordon and Breach, New York, 1969
22. D.E.Giles, in "The Chemistry of Cyanates and their thio Derivatives", Part I, ed.S.Patai, John Wiley, Chichester, 1977, p.381
23. I.Hargittai și I.C.Paul, in "The Chemistry of Cyanates and their

- thio Derivatives", Part I, ed.S.Patai, John Wiley, Chichester, 1977; p.69
24. K.Wittel, J.L.Meeks. și S.F.Mc.Glynn, în "The Chemistry of Cyanates and their thio Derivatives", Part I, ed.S.Patai, John Wiley, Chichester, 1977, p.1
25. L.Păușing, "Chimie generală", Ed.științifică, București, 1972, p.183, 195
26. G.C.Corfield, în "The Chemistry of Cyanates and their thio Derivatives", Part I, ed.S.Patai, John Wiley, Chichester, 1977, p.131
27. D.A.Ben-Efraim, în "The Chemistry of Cyanates and their thio Derivatives", Part I, ed.S.Patai, John Wiley, Chichester, 1977, p.191
28. H.Hoyer, Chem.Ber., 89, 2677 (1956) ; Chem.Abstr., 51, 16102b (1957)
29. D.Martin, Z.Chem., 7, 123 (1967)
30. D.Martin, Chem.Ber., 97, 2698 (1964)
31. J.G.Grasselli, "C.R.C.Atlas of Spectral Data and Physical Constants for Organic Compounds", C.R.C.Press, Cleveland, 1973, p.B-623-624
32. O.V.Nesterov și S.G.Éntelis, Kinetika i Kataliz, 6, 178 (1965) ; Chem.Abstr., 62, 14442h (1965)
33. R.Bacaloglu și C.A.Bunton, Tetrahedron, 29, 2721, 2725 (1973)
34. G.Lohaus, Chem.Ber., 105, 2791 (1972)
35. Z.Csűrös, R.Soos, I.Bitter și E.Karnati-Adam, Periodica Polytechnica (Budapesta), 16(4), 315 (1972)
36. P.C.Johnson, în "Advances in Polyurethane Technology", ed.J.M. Baird și H.Gudgeon, Elsevier, London, 1970, p.4
37. J.Érőssy și S.Wewert, Brevet Franțe 1.071.629 (1954) ; Chem.Abstr., 53, 6155 (1959)
38. Sui Lomo Chemical Co., Brevet Belgia 617.406 (1962) ; Chem.Abstr., 59, 509 (1963)
39. J.Érőssy și S.Wewert, Brevet Ger. 926.845 (1955) ; Chem.Abstr., 52, 14815 (1958)
40. J.Érőssy și S.Wewert, Brevet S.U.A. 3.661.993 (1972) ; Chem.Abstr., 77, 14815 (1972)
41. Minnesota Mining and Manufg.Co., Brevet Anglia 698.425 (1953) ; Chem.Abstr., 48, 3389 (1954)
42. W.V.Wirth și S.E.Krahler, Brevet S.U.A. 2.736.864 (1957) ; Chem.Abstr., 51, 13919 (1957)
43. W.S.Sautz, Brevet S.U.A. 2.795.597 (1957) ; Chem.Abstr., 51, 13969 (1957)

44. T.A.Kantyka și C.Toyne, Brevet Anglia 806.903 (1959) ;
Chem.Abstr., 53, 12237 (1955)
45. Farbenfabriken Bayer AG., Brevet Anglia 901.377 (1962) ;
Chem.Abstr., 58, 1398 (1963)
46. Th.H.Cleveland, Brevet Belgia 626.728 (1963) ; Chem.Abstr., 60,
7954 (1969)
47. W.Merz, Brevet Ger. 1.193.034 (1965) ; Chem.Abstr., 63, 14702
(1965)
48. O.Stallmann, Brevet S.U.A. 2.729.665 (1956) ; Chem.Abstr., 50,
12107 (1956)
49. A.Bloom, H.B.Freyermuth și J.B.Normington, Brevet S.U.A.
2.847.440 (1958) ; Chem.Abstr., 53, 31568 (1959)
50. J.Hilger și W.Altner, Brevet Ger. 950.910 (1955) ; Chem.Abstr.,
53, 4224 (1959)
51. B.F.Skiles, Brevet S.U.A. 2.908.704 (1959) ; Chem.Abstr.,
54, 5570 (1960)
52. M.Nishino și Y.Yasuhara, Brevet S.U.A. 4.276.228 (1981)
53. M.Nishino, Y.Yasuhara, T.Fukuda și S.Sakamoto, Brevet Ger.
2.924.149 (1979)
54. M.Nishino, Y.Yasuhara și S.Sakamoto, Brevet Franța 2.437.402
(1980)
55. M.Nishino și Y.Yasuhara, Brevet S.U.A. 4.304.431 (1981)
56. A.A.R.Sayigh, H.Ulrich și W.J.Farrissey, Jr., în "Condensation
Monomers", John Wiley, New York, 1972, p.369
57. R.Greenhalgh și H.A.Piggott, Brevet Anglia 483.308 (1938) ;
Chem.Abstr., 32, 7056 (1938)
58. F.Mashio și T.Nomachi, Brevet Japonia 425(54) (1954) ;
Chem.Abstr., 49, 11006 (1955)
59. A.Gemassmer, Brevet Ger. 949.227 (1956) ; Chem.Abstr., 53,
4213 (1959)
60. R.Loquin și V.Cherchez, Bull.Soc.Chim.Fr., 49, 47 (1931) ;
citată după H.Babad și A.G.Zeller, Chem.Rev., 73, 75 (1973)
61. R.K.Latourette și O.H.Johnson, Brevet S.U.A. 2.908.703 (1959)
62. Farbenfabriken Bayer AG., Brevet Anglia 1.441.753 (1976)
63. H.1908, S.Kattabek, S.Löschou și A.Meyer, Brevet Franța
2.325.637 (1977)
64. C.F.Irwin, Brevet S.U.A. 2.683.160 (1954) ; Chem.Abstr., 49,
9034 (1955)
65. E.Hartmann, Brevet Ger. 844.896 (1957) ; Chem.Abstr., 52,
10172 (1958)

66. E.H.Kober, G.Rozsa și W.J.Schnabel, Brevet S.U.A. 3.923.732 (1975)
67. E.I. du Pont de Nemours and Co., Brevet Anglia 763.535 (1956) ; Chem.Abstr., 51, 10570 (1957)
68. R.B.Me Dougall, Brevet Belgia 628.881 (1963) ; Chem.Abstr., 60, 11939 (1964)
69. J.Vaganay și alții, Brevet S.U.A. 3.014.942 (1961)
70. Brevet Ger. 1.175.666 (1964) ; citat de I.Velea și R.Mihail, "Tehnologia sintezei monomerilor", Ed.tehnică, București, 1966, p.1002
71. R.J.Slocombe și J.H.Saunders, Brevet S.U.A. 2.680.128 (1954) ; Chem.Abstr., 49, 4718 (1955)
72. A.Bloom, H.B.Freyermuth și J.B.Normington, Brevet S.U.A. 2.875.226 (1959)
73. A.Bloom și alții, Brevet S.U.A. 2.999.873 (1961)
74. A.Bloom și alții, Brevet S.U.A. 2.911.429 (1958)
75. B.J.Bircher, D.D.Dodman, J.H.Wild, Brevet Anglia 1.085.824 (1968) ; Chem.Abstr., 68, 2703 (1968)
76. T.Burkhard și K.Findesein, Brevet Ger. 2.329.051 (1982)
77. J.Delfs și alții; Brevet S.U.A. 2.901.497 (1958)
78. L.I.Kopusov și V.V.Zharkov, în "Synthesis and Physical Chemistry of Urethanes", vol.II : "Soviet Progress in Polyurethane Series", Technomic, Wesport, Conn., 1975, p.84
79. Brevet Ger. 1.192.641 (1965) ; Chem.Abstr., 63, 1732f (1965)
80. E.G.Gazzard, J.N.Greenshields și J.M.Phillipson, Brevet Anglia 1.152.877 (1969) ; Chem.Abstr., 71, 48896q (1969)
81. Z.Csűrös, R.Soos, I.Bitter, L.Szeghy și I.Petnehazy, Acta Chimica Acad.Sci.Hung., 61, 197 (1969)
82. Z.Csűrös, R.Soos, I.Bitter, Periodica Polytechnica (Budapesta), 10(4), 495 (1966)
83. M.Łasicki, L.Szczepkowski și J.Sierakowski, Ann.Soc.Chim. Polon., 44, 2007 (1970)
84. J.Štejnny, Helvetica Chimica Acta, 53, 361 (1970)
85. J.Štejnny, Brevet S.U.A. 1.916.314 (1933) ; citat după J.H.Saunders și K.C.Frisch, "Polyurethanes.Chemistry and Technology. Part II Technology", Interscience, New York, 1964, p.805
86. A.Pohls, M.Mietzsch, Brevet S.U.A. 2.218.030 (1940) ; citat după J.H.Saunders și K.C.Frisch, "Polyurethanes.Chemistry and Technology.Part II Technology", Interscience, New York, 1964, p.806

87. H.Ulrich, R.Richter și B.Tucker, *Synthesis*, April 1979, 277
88. T.Böhme și alții, Brevet S.U.A. 2.875.225 (1959)
89. C.F.Irwin și F.W.Swamer, Brevet S.U.A. 2.757.183 (1956) ;
Chem.Abstr., 57, 7411 (1962)
90. R.J.Slocombe, H.W.Flores și H.H.Cleveland, Brevet S.U.A.
2.680.127 (1954) ; Chem.Abstr., 49, 4718 (1955)
91. S.Wewert, A.Boileau, R.Bouillet, J.Brulat și J.Vaganay, Brevet
Franța 1.126.440 (1956) ; Chem.Abstr., 53, 17055h (1959)
92. R.M.Thomas și M.C.Blaich, Brevet S.U.A. 3.119.356 (1964) ;
Chem.Abstr., 60, 11940 (1964)
93. J.Morningstar și alții, Brevet S.U.A. 2.642.449 (1953)
94. R.Beck, Brevet S.U.A. 2.822.373 (1958)
95. R.Schaefer și A.Drechsel, Brevet S.U.A. 2.640.086 (1953)
96. R.J.Slocombe și J.H.Saunders, Brevet S.U.A. 2.680.128 (1954)
97. R.Beck, Brevet S.U.A. 2.706.169 (1955)
98. J.F.Wadler, Brevet S.U.A. 2.810.681 (1957)
99. A.Bloom și alții, Brevet S.U.A. 2.334.359 (1959)
100. A.Bloom și alții, Brevet S.U.A. 2.884.360 (1959)
101. A.bloom și alții, Brevet S.U.A. 2.884.361 (1959)
102. A.Bloom și alții, Brevet S.U.A. 2.884.362 (1959)
103. A.Bloom și alții, Brevet S.U.A. 2.884.363 (1959)
104. J.Griffin și alții, Brevet S.U.A. 2.889.257 (1959)
105. E.Hetzel, W.Koehler și G.F.Vock, Brevet Ger. 2.452.805 (1976)
106. B.A.S.F. AG, Brevet Franța 2.290.419 (1976)
107. W.Koehler, B.Blumenberg, L.Vogel și E.Hetzel, Brevet Ger.
2.915.830 (1980)
108. Y.Maekawa și M.Matsuura, Brevet Ger. 2.725.886 (1979)
109. Sumitomo Che.Co.,Ltd. și Nitetsu Che.Ind.Co.,Ltd., Brevet
Anglia 1.442.576 (1976)
110. P.Horn și L.Schuster, Brevet Ger. 2.112.181 (1980)
111. B.A.S.F. AG, Brevet Anglia 1.577.563 (1980)
112. Allied Chemicals, Brevet Anglia 1.582.970 (1981)
113. J.Mitrowsky, H.Klappert, K.F.Zenner și W.Hagen, Brevet Ger.
2.153.268 (1975)
114. J.Koster, P.Heitkämper, P.Fuhrmann și H.Porkert, Brevet S.U.A.
4.115.032 (1977)
115. R.J.Slocombe, E.E.Hardy, J.H.Saunders și R.L.Jenkins, J.Amer.
Chem.Soc., 72, 1888 (1950)
116. S.Petersen, în "Houben-Weyl Methoden der Organische Chemie",
vol.VIII/III, ed.E.Müller, G.Thieme Verlag, Stuttgart, 1952,
p.120

117. B.F.Goodrich, Brevet Ger. 1.118.194 (1962) ; Chem.Abstr., 58, 474 (1963)
118. J.Munro și J.E.Gill, Brevet Anglia 631.007 ; Chem.Abstr., 44, 4500 (1950)
119. J.R.Cooper, Brevet Franța 1.368.031 (1964) ; Chem.Abstr., 62, 482 (1965)
120. M.Yoshida și T.Miki, Brevet Japonia 6583/1963 ; Chem.Abstr., 65, 5421 (1966)
121. K.Schmidt, K.G.Gudefritz, J.Disteldorf și K.Rindtorf, Brevet Ger. 1.493.153 ; Chem.Abstr., 78, 111931 (1973)
122. W.D.Emons, Brevet S.U.A. 3.705.189 (1972) ; Chem.Abstr., 78, 71476 (1973)
123. A.A.R.Sayigh, Brevet Ger. 1.493.360 ; Chem.Abstr., 72, 90041 (1970)
124. O.Stallmann, Brevet S.U.A. 2.723.265 (1955) ; Chem.Abstr., 50, 4231 (1956)
125. R.W.Campbell, Brevet S.U.A. 3.663.514 (1972) ; Chem.Abstr., 77, 63532 (1972)
126. Patent Neth.Appl. 6.512.169 (1966) ; Chem.Abstr., 65, 8818 (1966)
127. P.Schlack, Brevet Ger. 870.097 (1952) ; Chem.Abstr., 52, 16212 (1958)
128. J.G.Lichty și N.V.Seeger, Brevet S.U.A. 2.362.648 (1944) ; Chem.Abstr., 39, 2764 (1945)
129. H.Krimm și H.Schnell, Brevet Ger. 1.233.854 (1967) ; Chem.Abstr., 67, 21617 (1967)
130. E. Pont de Nemours and Co., Brevet Anglia 1.114.467 (1968) ; Chem.Abstr., 69, 76889 (1968)
131. E. Goine și R.G.A.A.New, Brevet Anglia 574.222 (1945) ; Chem.Abstr., 42, 7789 (1948)
132. F.S.Gutsell, Jr., Brevet S.U.A. 3.262.648 (1966) ; Chem.Abstr., 65, 15.270 (1966)
133. T.C.Allen și D.H.Chadwick, Brevet S.U.A. 2.733.254 (1956) ; Chem.Abstr., 50, 13093 (1956)
134. W.W.Thompson, Brevet S.U.A. 2.689.861 (1954) ; Chem.Abstr., 49, 11712 (1955)
135. A.A.R.Sayigh și H.Ulrich, Brevet S.U.A. 3.492.331 (1970) ; Chem.Abstr., 72, 78562 (1970)
136. A.V.Kirsanov, J.Org.Khim., 24(6), 1033 (1954)

137. A.V.Kirsanov, Metodî poluck.Khim.Reaktionov prep., 19, 28 (1969) ; Chem.Abstr., 74, 106702y (1971)
138. A.V.Kirsanov și I.N.Smurova, J.Org.Khim., 26(9), 2642 (1956)
139. A.V.Kirsanov și E.S.Levcenko, J.Org.Khim., 26(8), 2285 (1956)
140. A.V.Kirsanov și I.N.Smurova, J.Org.Khim., 27(4), 1002 (1957)
141. G.I.Derkaci și E.I.Slisarenko, J.Org.Khim., 35(12), 1639 (1965)
142. G.I.Derkaci și E.I.Slisarenko, J.Org.Khim., 36(9), 2220 (1966)
143. V.A.Schokol, V.F.Gramaleya și G.I.Derkaci, J.Org.Khim., 35(12), 1881 (1965)
144. G.I.Derkaci și L.I.Samarai, J.Org.Khim., 33(5), 1587 (1963)
145. P.R.Steyermark, J.Org.Chem., 28(2), 586 (1963)
146. L.I.Samarai și G.I.Derkaci, J.Org.Khim., 35(6), 755 (1965)
147. L.I.Samarai și G.I.Derkaci, J.Org.Khim., 36(8), 1433 (1966)
148. L.I.Samarai și G.I.Derkaci, J.Org.Khim., 40(6), 758 (1970)
149. G.I.Derkaci și L.I.Samarai, Metodî poluck.khim.reaktionov prep., 19, 45 (1969) ; Chem.Abstr., 74, 141210h (1971)
150. V.I.Tomaseva, E.I.Slisarenko și G.I.Derkaci, J.Org.Khim., 41(8), 992 (1971)
151. Yu.P.Egonov, Yu.A.Nushidina, E.I.Slisarenko și G.I.Derkaci, Str.Prikl.Spektroskop., 9(16), 980 (1963)
152. Yu.P.Egonov, A.A.Kisilenko și V.V.Penkowski, Teor.Exp.Khim., 8(5), 612 (1972)
153. Yu.P.Egonov și Yu.A.Nushidina, J.Struct.Khim., 34(9), 3060, (1964)
154. Yu.P.Egonov și A.A.Kisilenko, J.Struct.Khim., 14(2), 624 (1973)
155. G.I.Derkaci și A.A.Kisilenko, J.Org.Khim., 34(9), 3060 (1964)
156. M.M.Alexandrov, G.I.Derkaci și L.I.Samarai, J.Org.Khim., 35, 923 (1965)
157. L.I.Samarai și G.I.Derkaci, J.Org.Khim., 40(4), 750 (1970)
158. A.A.Zalikin, V.A.Koleseva, Yu.A.Strepikheev, J.Org.Khim., 45(1), 96 (1972)
159. Farbenfabriken Bayer AG., Brevet Olanda 6408-741 (VC-077), 9.08.1965
160. R.Bacaloglu, A.Târnavăanu, A.Vandra și I.Plachi, Al II-lea Congres National de Chimie, sept.1981; Rezumate, vol.I, p.174
161. A.Târnavăanu, R.Bacaloglu, L.Cotarcă, C.Csunderlik, H.E.Glatt și A.Novac, J.prakt.Chem., 1989 (sub tipar)
162. J.E.Leffler și E.Grünwald, "Rates and Equilibria of Organic Reactions", John Wiley, New York, 1963

163. A.A.Skanskurin și Ya.S.Feldman, Brevet U.R.S.S. 326.062 (1970)
164. A.V.Kirsanov și E.S.Levcenko, Zhur.Obschei.Khim., 8, 2285 (1956)
165. L.I.Samarai, O.I.Kolodyanskyi și G.I.Derkaci, Zhur.Obschei Khim., 40, 750 (1970) ; Chem.Abstr., 73, 24843k (1970)
166. G.I.Derkaci, Angew.Chem., 81(11), 407 (1969)
167. L.B.Clapp, J.Amer.Chem.Soc., 70, 184 (1948)
168. A.Christiansen, C.Burton, W.Gordon și C.Hunk, Brevet Ger. 2.002.871 (1970)
169. G.M.Kosolapoff, "Organophosphorous Compounds", John Wiley, New York, 1950, p.211-333
170. A.V.Kirsanov și Z.D.Nekrasov, Zhur.Obschei Khim., 28, 1591 (1958)
171. G.Tomashewski și D.Zauke, Z.Chem., 11(10), 384 (1971)
172. J.F.Coetze, Progr.Phys.Org.Chem., 4, 57 (1967)
173. I.Murgulescu, E.Segal și T.Oncescu, "Introducere în chimia fizică", vol.II, Cinetică chimică și cataliză, Ed.Academiei, București, 1981, p.50-54.
174. A.M.Sorensen, Acta Chim.Scand., 25(1), 169 (1971) ; Chem.Abstr., 74, 147523 (1971)
175. A.Kling, D.Florentin și E.Jacob, C.r.d.l'Acad.des Sciences, 170, 234 (1920)
176. J.Hales, J.I.Jones și W.Kynastron, J.Chem.Soc. 618 (1957) ; Chem.Abstr., 51, 71484 (1957)
177. L.Varetti, P.J.Aymonino, An.Assoc.Quim.Argent., 52(6), 435 (1971)
178. B.Collingwood, H.Lee și J.H.Wilmshurt, J.Chem.Soc., 19(9), 1637 (1966)
179. V.K.Krisknamurty, Indian J.Chem., 7(2), 161 (1969)
180. W.Hentschel, J.prakt.Chem., 99, 209, 305, 468 (1887)
181. A.Kling, D.Florentin și E.Jacob, Ann.de Chim., 14(9), 189 (1920)
182. L.Cotarcă, Teză de doctorat, I.P.T. (1984)
183. N.N.Melnikov, Zhur.Obschei Khim., 4, 166 (1936)
184. N.N.Melnikov și E.A.Szidorova, Zhur.Obschei Khim., 1(63), 748 (1932)
185. H.P.Hood și H.R.Murdoch, J.Phys.Chem., 23, 498 (1919)
186. R.Bacaloglu, L.Cotarcă, N.Marcu, A.Tărnăveanu, M.Ionescu și E.I.Georgescu, Brevet R.S.R. 88.608 din 26.07.1985
187. L.Cotarcă, R.Bacaloglu, N.Marcu, A.Tărnăveanu și C.Csunderlik, J.prakt.Chem., 329(6), 1052 (1937)

188. R.Bacaloglu, L.Cotarcă, N.Marcu, A.Tărnăveanu, M.Ionescu și E.I.Georgescu, Brevet R.S.R. 88.833 din 11.09.1985
189. L.Cotarcă, R.Bacaloglu, N.Marcu și A.Tărnăveanu, J.prakt. Chem., 327(6), 881 (1985)
190. T.Korodi, N.Marcu și A.Tărnăveanu, Polymer, 25, 1211 (1984)
191. T.Korodi, N.Marcu și A.Tărnăveanu, Cellular Polymer, 3, 283 (1984)
192. T.Korodi, S.Tölgyi, N.Marcu și A.Tărnăveanu, Cellular Polymers, 5, 187 (1986)
193. T.Korodi, S.Tölgyi, N.Marcu și A.Tărnăveanu, Cellular Polymers, 5, 199 (1986)
194. L.Cotarcă, N.Marcu, A.Tărnăveanu, C.Csunderlik, S.Curcăneanu și A.Novac, A XIII-a Sesiune de comunicări științifice a C.C. Râmnicu-Vâlcea, Caiet selectiv, vol.I, p.74
195. A.Novac, N.Marcu, L.Cotarcă, A.Tărnăveanu și H.H.Glatt, Mater.Plast., 23(4), 219 (1986)
196. L.Cotarcă, N.Marcu, C.Csunderlik, A.Tărnăveanu și I.Cristescu, Mater.Plast., 21(3), 141 (1984)
197. R.Bacaloglu, N.Marcu, L.Cotarcă, A.Tărnăveanu, N.Pop, D.Cosma, și S.Tölgyi, Brevet R.S.R. 81.761 din 2.02.1981
198. N.Marcu, R.Bacaloglu, L.Cotarcă, A.Tărnăveanu, I.Iorga, N.Pop, R.Vucu, V.Pode, S.Tölgyi și D.Cosma, Brevet R.S.R. 77115 din 31.03.1981
199. R.Bacaloglu, N.Marcu, L.Cotarcă, I.Iorga, A.Tărnăveanu, N.Pop, C.Igfan și S.Rist, Brevet R.S.R. 76.577 din 27.01.1981
200. K.Marcali, Anal.Chem., 29, 552 (1957)
201. K.E.Grim și A.L.Linch, Amer.Ind.Hyg.Ass.J., 25, 285 (1964)
202. L.R.Larkin și R.E.Kupel, Amer.Ind.Hyg.Ass.J., 30, 640 (1969)
203. J.Keller, K.L.Dunlap și R.L.Sandridge, Anal.Chem., 46, 1845 (1974)
204. J.Keller și R.L.Sandridge, Anal.Chem., 51, 11 (1979)
205. C.R.H.Vogt, C.L.Ko și T.R.Ryan, J.Chromatog., 134, 451 (1977)
206. J.Keller și C.J.Purnell, J.Chromatog., 190, 175 (1980)
207. J.Keller, J.H.Heggatt și E.Chladek, Anal.Chem., 51(8), 1106 (1979)
208. D.A.Bagon și C.J.Purnell, J.Chromatog., 190, 193 (1980)
209. P.A.Goldberg, R.F.Walker, P.A.Ellwood și H.L.Hardy, J.Chromatog., 212, 93 (1981)
210. C.J.Wawick, D.A.Bagon și C.J.Purnell, Analyst (London), 106, 676 (1981)

211. K.Anderson, A.Gudehn, J.Levi și C.Nillson, Chemosphere, 11, 3 (1982)
212. S.N.Chang și W.R.Burg, J.Chromatog., 246, 113 (1982)
213. G.Sharping, C.Sango și B.E.F.Smith, J.Chromatog., 208, 313 (1981)
214. A.D.Pascale, L.Cobelli, R.Paladino, I. Pastorello, A.Frigario și C.Sala, J.Chromatog., 256, 352 (1983)
215. W.Supina, The Packed Column in Gas Chromatography, Supelco, Bellefonte, 1979, p.95