

MINISTERUL EDUCATIEI SI INVATAMINTULUI
INSTITUTUL POLITEHNIC "TRAIAN VUIA"
TIMISOARA
FACULTATEA DE TEHNOLOGIE CHIMICA

ing. MARCU NICOLAE

TEZA DE DOCTORAT

CONTRIBUTII LA CHIMIA POLIURETANILOR

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

CONDUCATOR STIINTIFIC

Conf.dr.ing. RADU VALCEANU

INSTITUTUL POLITEHNIC TIMIȘOARA

486067
357 H

1964

CUPRINS

| | | |
|--|----|----|
| 1. INTRODUCERE | | |
| 1.2. STRUCTURA SI REACTIVITATE | 1 | 1 |
| 1.3. Reacția izocianatilor cu apa și alcoolii | 3 | 3 |
| 1.3.1. Reacția monoizocianatilor cu alcoolii | 3 | 3 |
| 1.3.1.1. Cinetică și mecanism | 4 | 4 |
| 1.3.2. Reacția diizocianatilor cu alcoolii | 8 | 8 |
| 1.3.2.1. Cinetică și mecanism | 9 | 9 |
| 1.3.3. Reacția izocianatilor cu apa | 20 | 20 |
| 1.4. Factorii care determină reacția izocianatilor cu apa și alcoolii | 27 | 27 |
| 1.4.1. Structura compusului hidroxilic | 27 | 27 |
| 1.4.2. Structura izocianatului | 31 | 31 |
| 1.4.3. Influența solventului și a formării legăturilor de hidrogen | 33 | 33 |
| 1.4.4. Catalize prin amine terțiare | 42 | 42 |
| 1.4.5. Cataliza prin catalizatori organometalici | 51 | 51 |
| 1.4.6. Autocataliza | 60 | 60 |
| 2. CONTRIBUTII ORIGINALE LA STUDIUL REACTIILOR DE ADITIE NUCLEOFILA A ALCOOLILOR LA ARILIZOCIANATI | 64 | 64 |
| 2.1. Reacția necatalizată a izocianatilor cu alcoolii | 64 | 64 |
| 2.1.1. Tehnica experimentală. Modelul cinetic | 64 | 64 |
| 2.1.2. Influența naturii alcoolului | 65 | 65 |
| 2.1.3. Influența temperaturii asupra vitezei de reacție | 67 | 67 |
| 2.1.4. Efectul izotopic cinetic | 68 | 68 |
| 2.1.5. Efectele substituenților din nucleul aromatic | 68 | 68 |
| 2.1.6. Influența polarității solventului | 70 | 70 |
| 2.1.7. Discuții. Mecanismul de reacție | 71 | 71 |
| 2.2. Studiul reacției catalizate de amine terțiare | 72 | 72 |
| 2.2.1. Tehnica experimentală. Modelul cinetic | 73 | 73 |
| 2.2.2. Studiul influenței raportului dintre reactanți asupra reacției catalizate de piridină | 73 | 73 |

| | | |
|--------|--|-----|
| 2.2.3. | Influența naturii alcoolului | 78 |
| 2.2.4. | Influența bazicității aminelor terțiare asupra efectului lor catalitic | 79 |
| 2.2.5. | Influența substituenților în nucleul fenilizocianatului | 84 |
| 2.2.6. | Efectul izotopic de deuteriu la reacția fenilizocianatului cu metanol catalizată de piridină | 86 |
| 2.2.7. | Influența temperaturii | 86 |
| 2.2.8. | Influența solventului | 87 |
| 2.2.9. | Concluzii | 88 |
| 2.3. | Studiul reacțiilor catalizate de compuși organici ai staniului | 89 |
| 2.3.1. | Tehnica experimentală. Modelul cinetic | 89 |
| 2.3.2. | Influența structurii catalizatorului | 90 |
| 2.3.3. | Influența substituenților din nucleul fenilizocianatului | 92 |
| 2.3.4. | Influența naturii alcoolului asupra vitezei de reacție | 93 |
| 2.3.5. | Influența temperaturii asupra vitezei de reacție | 96 |
| 2.3.6. | Efectul izotopic cinetic de deuteriu la reacția fenilizocianatului cu metanol catalizată de dioctoaat stanos | 96 |
| 2.3.7. | Influența polarității solventului | 97 |
| 2.3.8. | Concluzii. Mecanismul de reacție | 98 |
| 2.4. | Studiul efectului sinergetic al amestecului de catalizatori; piridină-dioctoaat stanos | 100 |
| 2.5. | Influența apei asupra reacției izocianatilor cu alcooli | 102 |
| 3. | Sinteza unor 1,2.-aminoeteri liniari și ciclici - catalizatori pentru fabricarea spumelor poliuretice | 104 |
| 3.1. | Sinteza și analiza catalizatorilor de tipul 1,2.-aminoeterilor ciclici sau liniari | 105 |
| 3.2. | Testarea la spumări pentru spume flexibile a catalizatorilor obținuți | 111 |
| 3.3. | Concluzii | 113 |
| 4. | Partea experimentală | 113 |
| 4.1. | Purificarea și obținerea substanțelor | |

| | |
|---|-----|
| folosite la studiul cinetic | 113 |
| 4.2. Prepararea aminoesterilor ciclici și liniari | 115 |
| 4.3. Aparatura și metode de studiu cinetic | 116 |
| 4.4. Aparatura și metodică de lucru în obținerea catalizatorilor aminici liniari și ciclici | 122 |
| 5. CONCLUZII | 124 |
| 6. Bibliografia | 130 |

I N T R O D U C E R E

Poliuretanii - compuşii macromoleculari cu reprezentanţi în toate domeniile de utilizare ale materialelor plastice reprezintă una din cele mai interesante arii de investigaţie atât sub aspect ştiinţific privind corelaţiile structură-proprietăţi, sub aspectul varietăţii de tehnologii aplicabile şi practic sub aspectul îmbunătăţirii deosebite a proprietăţilor excepţionale dublate de preţuri relativ reduse comparativ cu alţi compuşii macromoleculari.

Realizaţi prima dată în 1937 de către prof. Otto Bayer - considerat întemeietorul acestei clase de compuşii macromoleculari, au fost introduse rapid în fabricaţie întâi în Germania, ulterior în SUA. Obţinerea prinilor spume poliuretane pe bază de polieteri, a constituit un nou impuls, datorită reducerilor substanţiale a preţurilor de fabricaţie şi a îmbunătăţirii unor performanţe, spumele poliuretane înlocuind treptat latexurile de cauciuc în domeniul tapiţerilor.

Lărgirea bazei de materii prime dublate de efectuarea de studii sistematice au determinat ca poliuretanii - ca şi clasă de compuşii macromoleculari să devină în scurt timp polimeri cu una din cele mai ridicate dinamici, astăzi reuşindu-se cu toată criza de energie să se asigure creşteri importante a producţiei.

O privire comparativă a datelor de producţie a principalelor ţări producătoare de poliuretani indică:

| | 1979 | 1982 | 1988 |
|-------------------|-----------|-----------|--------------|
| R.F.G. | 290,000 | 305,000 | 370,000 tone |
| Italia | 180,000 | 185,000 | 230,000 |
| Franţa | 150,000 | 155,000 | 190,000 |
| Anglia | 110,000 | 90,000 | 110,000 |
| Total Europa Vest | 1,160,000 | 1,170,000 | 1,450,000 |
| U.S.A. | 1,150,000 | 985,000 | 1,290,000 |
| Japonia | 260,000 | 300,000 | 370,000 |
| Total ţări vest | 3,150,000 | 3,150,000 | 4,100,000 |

Din totalul producției cea 60% e reprezentată spumele PU flexibile (spumare liniară, turnări în forme, spume semirigide etc.), 30% spumele P₂U₂ rigide, restul e reprezentat elastomeri poliuretani, lacuri și adesivi, fire, etc.

Țara noastră a importat spume poliuretane utilizate în industria mobilei, lacuri poliuretane și elastomeri speciali.

Începutul realizării în țară a poliuretanilor se poate considera anul 1967 - anul intrării în funcțiune a secției de "Meltepren", la Întreprinderea "Caban - Victoria" Timișoara care în anul 1971 s-a transformat în Întreprinderea de Spume Poliuretane Timișoara.

Întreprinderea s-a dezvoltat continuu, introducând pentru prima dată în țară noi tehnologii în domeniul poliuretanilor ca de exemplu:

- Tehnologia de realizare a spumelor turnate în forme la rece (spume poliuretane de înaltă reziliență)
- Tehnologia de obținere a spumelor cu peliculă integrală
- Tehnologia de obținere a elastomerilor microcelulari
- Tehnologia de prelucrare a blecurilor continuu etc.

În paralel, poliuretani au pătruns și în alte centre din țară, actualmente realizându-se o gamă foarte largă de poliuretani:

- I₂ Chimică Orăștie (spume integrale, convenționale)
- I₂ de Frigidere Găiești - (spume rigide)
- I₂ de Panouri Buzău (spume rigide - tehnologie continuă)
- I₂ Automecanică Medias (spume rigide)
- I₂ Nasturi și mese plastice București (piele sintetică)
- C₂P₂L₂ Arad (spume de înaltă reziliență)
- Intr₂ de piese și accesorii Pitești (spume integrale, semirigide convenționale și altele)

Dacă primii poliuretani au fost achiziționați pe bază de licență, în ultimii ani s-au obținut rezultate deosebite în realizarea pe bază de tehnologii originale a principalelor materii prime.

Dezvoltînd puternic cercetarea și dezvoltînd-o față de celelalte activități la întreprinderea de Spune Peliuretanică Timișoara s-au obținut rezultate deosebite în domeniul cercetării aplicative fundamentale în colaborare cu instituții de prestigiu din țară cum sînt ICECHIM București, Facultatea de Tehnologie Chimică Timișoara, Centrul de Chimie Timișoara și altele.

S-au cercetat materiile prime de bază ca polioli eter, polioli ester, aminele terțiare, octeolul stanoș, siliceni și este în fază de finalizare cercetarea sintezei izocianatilor.

Aceste eforturi din cercetare au fost răsplătite prin obținerea a numeroase brevete cît și de publicații atât în țară cît și în străinătate. Totodată este în curs de realizare încă în anul acesta a unei stații pilot cu profil de cercetare și microreproducție care va dezvolta pe un plan superior activitatea de cercetare din cadrul întreprinderii.

Cu toate studiile sistematice efectuate de către institute specializate, de marile firme producătoare de materii prime și utilaje, sînt încă multe probleme neelucidate complet atât în domeniul chimiei cît și tehnologiei polimerilor datorate în special complexității deosebite generate de inența bază de materii prime, de multitudinea de tehnologii de aplicare și de aspectele de chimist care intervin.

O problemă mult controversată și care a generat ideea realizării acestei lucrări e reprezentată cinetica și mecanismul reacției izocianatilor cu alceoli atât în condiții necatalizate cît și în prezența catalizatorilor.

Importanța deosebită a elucidării acestei probleme nu mai trebuie subliniată decît amintim faptul că este reacție de bază în generarea legăturilor de tip "uretan" și că este regăsită în toate tipurile de poliuretani comerciali și de interes științific. Complexitatea problemei, modul de aberdare și rezultatele contradictorii obținute de diverși cercetători sau grupuri de cercetare au impus efectuarea acestui studiu care încearcă pe baze științifice utilizînd arsenalul aflat la dispoziția chimistului modern să elucideze aspectele cinetice și mecanismul reacției izocianatilor cu alceoli.

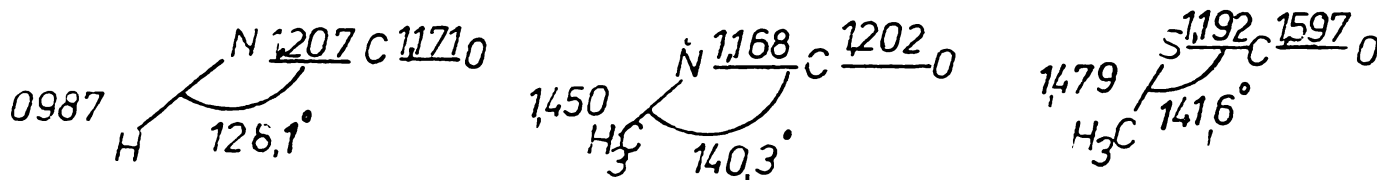
In paralel cu studiile cinetice efectuate s-a pus la punct tehnologia de obținere a catalizatorilor 1,2 amineoteri ciclici și aciclici care se vor realiza în stația pilot a întreprinderii eliminându-se astfel produsul similar din import.

1.2. Structură și reactivitate

Izocianatii sînt derivați organici conținînd în moleculelor gruparea izocianică $-N=C=O$ și rezultă prin înlocuirea unui atom de hidrogen din acidul izocianic ($H-N=C=O$) cu radicali organici. Izocianatii sînt astfel derivați funcționali ai bixidului de carbon cu aminele:



Hibridizarea sp a atomului central din moleculele de tipul CO_2 , CS_2 , NO_2^+ , N_3^- , izocianati și izotiocianati impune o configurație liniară a moleculei. Distanțele interatomice și unghiurile de valență pentru unii izocianati și izotiocianati sînt prezentate mai jos /1/.



Valorile au fost obținute prin măsurători de difracție de electroni și spectroscopie de microunde.

Studiul de detaliu privind linearitatea grupei izocianat a demonstrat apariția unor abateri. Astfel în cazul $Cl-NCO$ s-a obținut de exemplu următoarea geometrie /1/:



Acste date experimentale au fost confirmate și de către calculele efectuate de Rede și colaboratori /1/, utilizînd metoda de calcul semiempirică a orbitalilor moleculari și calculele de ab initio.

Conformația moleculelor $X-N=C=O$ în fază gazoasă s-a găsit a fi în mod obișnuit plană. La moleculele în care X reprezintă un singur atom, coplanaritatea este o consecință a linearității grupei NCO /1/. În baza spectrelor de microunde efectuate asupra fenilizocianatului s-a stabilit că inelul benzenic și lanțul izocianat sînt coplanari.

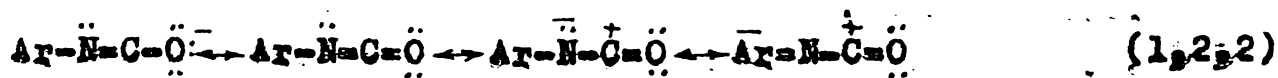
Au fost propuse /2/ alături de conformațiile plane însă și conformații având în plane perpendiculare nucleul aromatic și gruparea izocianat,



Diferența între cele două conformații constă în aceea că în conformația coplanară perechea de electroni neparticipanți ai azotului interacționează numai cu sistemul de orbitali π ai legăturii C=O, iar în conformația cu planuri perpendiculare sistemul de orbitali π ai carbonului electronii neparticipanți de la azot și ai nucleului aromatic sînt conjugați. Din cauza posibilității unei delocalizări mai puternice în conformația perpendiculară este de așteptat ca această conformație să aibă o stabilitate mai mare. Calculele de orbitali moleculari confirmă aceasta în cazul izocianatilor și tizocianatilor /2/.

Potențialul vertical de ionizare a electronilor determinat cu tehnica ESCA este după cum se știe proporțional cu sarcina efectivă a atomilor respectivi /1/. Pe această cale s-au determinat sarcinile efective din moleculele izocianatilor și s-a găsit că azotul de carbon are o importantă sarcină pozitivă iar cel de azot una corespunzătoare negativă /1/. Momentele dipol relativ mari ale grupei izocianat pledează de asemenea pentru o puternică polarizare. Aceasta explică comportarea atât nucleofilă cît și electrofilă a grupei -N=C=O. Cele mai caracteristice și cunoscute pentru izocianat sînt reacțiile de adiție nucleofilă. Ele decurg prin atacul unor nucleofili la carbonul carbenilic. Agenții electrofili pot realiza un atac la nivelul oxigenului sau azotului izocianat.

Cataliza prin acizi Lewis și baze este posibilă tot printr-un atac la oxigen sau azot /3/. Structurile limită care reflectă repartiția electronilor în arilizocianat sînt deci /4/:



Reactivitatea izocianatilor este cu atît mai mare cu cît radicalul organic legat de gruparea izocianat este mai atrăgător de electroni determinînd o încărcare pozitivă mai pronunțată a atomului de carbon izocianic. Pentru acest motiv izocianatii are-

matici și în special cei cu substituenți atrăgători de electroni la nucleu sînt mai reactivi decît cei alifatici și decît arilalchilizocianatii /5/.

1.3. Reacția izocianatilor cu apa și alcoolii

1.3.1. Reacția monoizocianatilor cu alcoolii

Prin reacția unui alcool cu izocianat se formează un uretan numit de asemenea și carbonat:



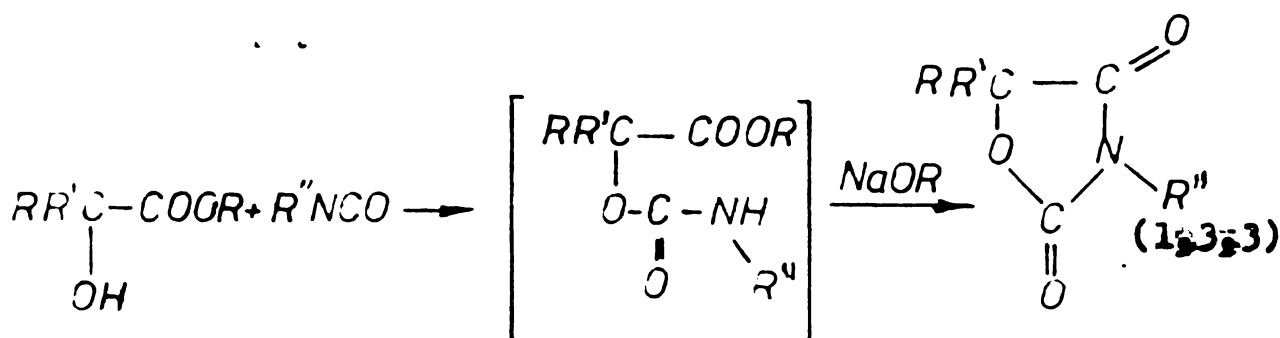
Reacția este catalizată de baze moderate și tari, de o serie de metale și slab de acizi.

În cazul alcoolilor efectul împiedecării sterice este pronunțat, astfel alcoolii primari reacționează ușor la 25 - 50°C, alcoolii secundari reacționează cu aproximativ 0,3 din viteza alcoolilor primari iar alcoolii terțiari reacționează mult mai încet, aproximativ cu 0,005 din viteza celor primari. Un alcool terțiar cum este trifenilcarbinolul are o împiedicare sterică atât de însemnată încît s-a constatat că este complet nereactiv.

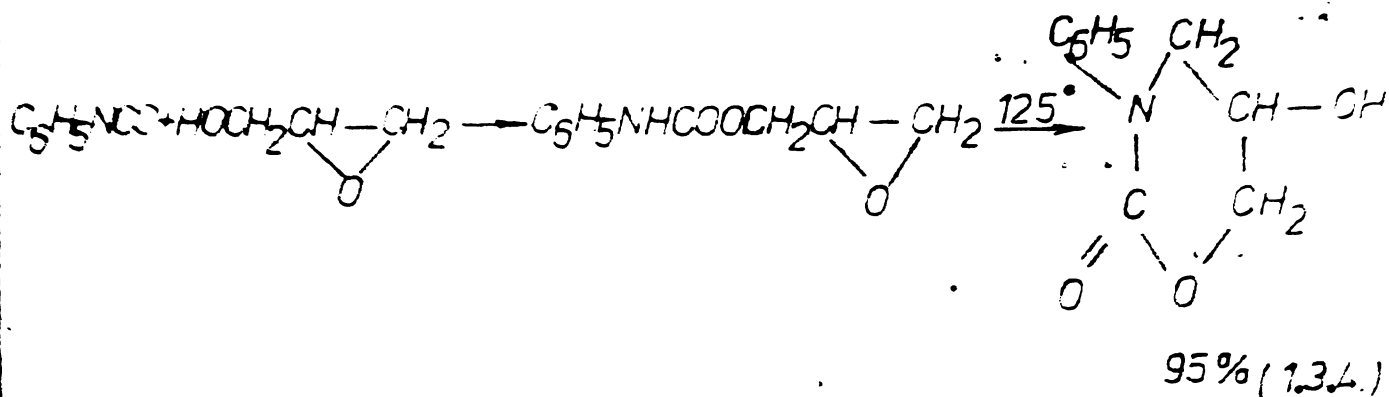
Reacția izocianatilor cu alcoolii simpli, primari și secundari dă usual aproape cantitativ uretanul corespunzător care este stabil. În contrast cu acestea reacția cu alcoolii terțiari este acompaniată uneori de formare de olefine /3/:



Alte reacții secundare pot avea loc cu alcooli cu structură complexă. Cu α -hidroxiesteri pot avea loc închideri de cicluri între ester și uretan dacă se lucrează în cataliza alcoolului de sodiu /3/:



Tot astfel se închid cicluri cu grupări epoxidice /34/:

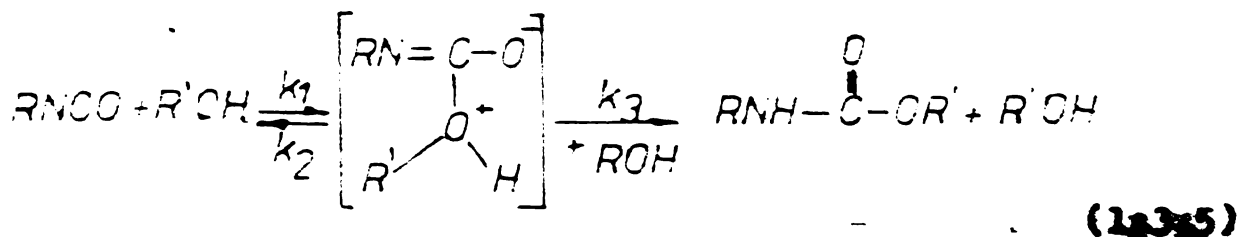


În cazul reacției cu alcooli conținând mai mult de un tip de grupă funcțională, gruparea cea mai nucleofilă va reacționa prima cu izocianatul. Astfel este de așteptat ca gruparea amine din etanolamine mai reactivă, să reacționeze prima cu izocianatul, urmând apoi reacția hidroxilului glicolic.

1.3.1.1. Cinetică și mecanism

Prima reacție a izocianatilor studiată cinetic este cea cu alcoolii.

Baker și colaboratorii sînt primii care au postulat un mecanism pentru reacția spontană și în cataliză basică și au formulat o ecuație cinetică. Ei presupun formarea între alcool și izocianat în primul stadiu, a unui complex ionic care se transformă bimolecular în uretan prin reacția cu o a doua moleculă de alcool /3,6,7,8/:



Conform metodei stării staționare, ecuația cinetică care exprimă viteza de formare a uretanului este:

$$-\frac{d[RNCO]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [RNCO][R'OH]^2}{k_2 + k_3 [R'OH]} \quad (1,3,1)$$

Considerînd reacția de ordinul doi și notînd cu k_{II} constanta de viteză a reacției globale determinată experimental, ecuația (1,3,1) devine:

$$-\frac{d[RNCO]}{dt} = k_{II} [RNCO][R'OH] \quad (1,3,2)$$

iar k_{II} are expresia

$$k_{II} = \frac{k_1 k_3 [R'OH]}{k_2 + k_3 [R'OH]} \quad (1,3,3)$$

Prin rearanjarea ecuației (1,3,3) se obține:

$$\frac{[R^{\circ}OH]}{k_{II}} = \frac{k_2}{k_1 k_3} + \frac{[R^{\circ}OH]}{k_1} \quad (1,3,4)$$

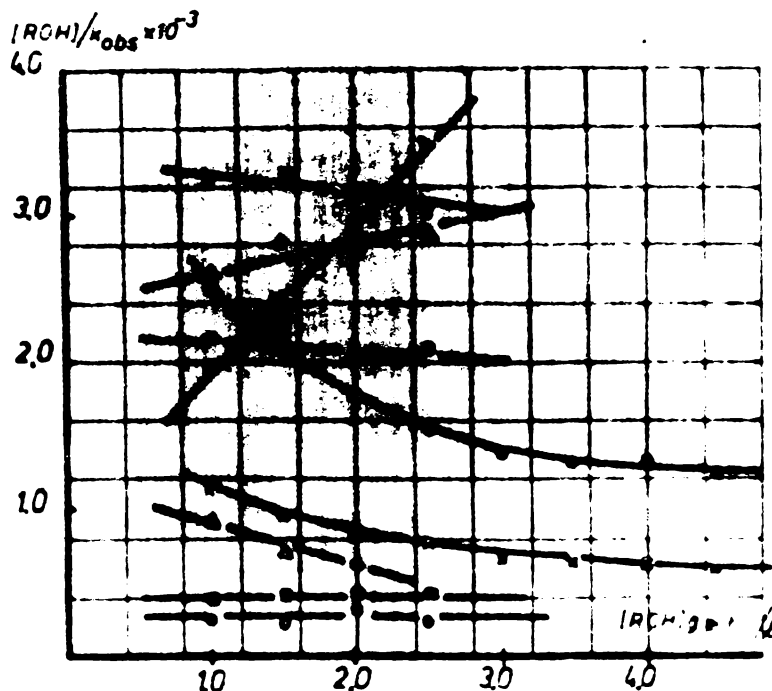
Reprezentând ecuația (1,3,4) în coordonate $R^{\circ}OH / k_{II} - R^{\circ}OH$ Baker obține o dreaptă având pantă pozitivă $1/k_1$ și intersecția pe ordonată $k_2/k_1 k_3$.

Reacția conform mecanismului propus este de ordinul unu față de izocianat, iar k_{II} crește cu creșterea concentrației alceelului ceea ce face ca ordinul de reacție față de alceol să fie mai mare decât unu.

Prin analogie cu mecanismul și cinetica reacțiilor catalizate de amine terțiare, unde viteza este proporțională cu concentrația aminei, Baker consideră că moleculele de alceol au și un rol de catalizator în afară de cel de reactant. Creșterea constantei de viteză cu concentrația alceelului este singurul argument experimental adus de autori pentru susținerea mecanismului propus.

Lucrări efectuate ulterior au adus date care nu corespund mecanismului propus de Baker. Astfel studiindu-se cinetica reacției fenilizocianatului cu diverși alceoli și gliceli în diexan s-a arătat că în majoritatea cazurilor datele nu satisfac ecuația (1,3,4) adică $R^{\circ}OH / k_{II} - R^{\circ}OH$ nu este o reprezentare liniară /6/ (fig.1)

Fig.1. Reacția fenilizocianatului cu alceoli și gliceli /6/



5/5

INSTITUTUL DE RECHIZIȚE
TIINȚE ȘI A
BIBLIOTECA CENTRALĂ

x etanel; + etoxietanel; • trimetilenglicel; * tetrametilen-
glicel; Δ hexametilen-glicel; ○ etilenglicel; □ dietilenglicel;
Δ trietilenglicel; ▽ tetracetilenglicel;

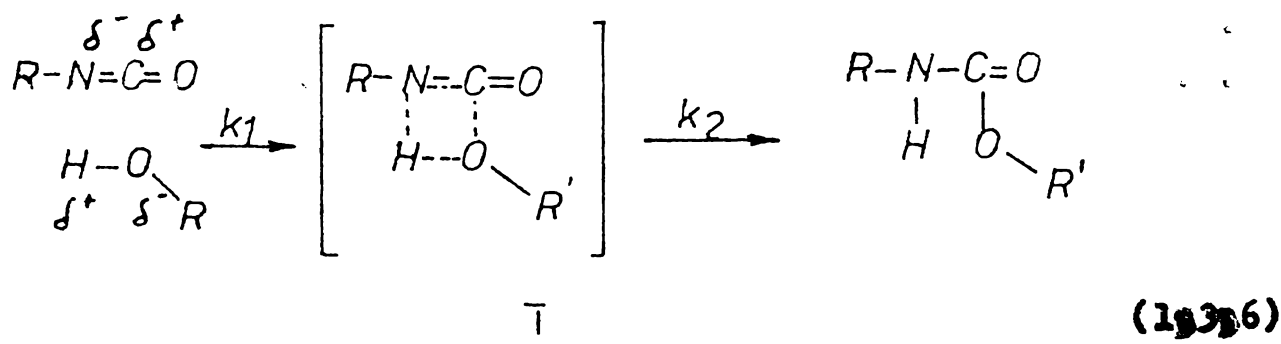
Este de remarcant că neliniaritatea și panta negativă a repre-
zentărilor sînt mai pronunțate atunci cînd este favorizată forma-
rea legăturilor de hidrogen în solvenți polari, conducînd fie la
autoasociații ale moleculelor de alceel, intra- sau intermoleculare,
fie la asociația alceelului cu solventul.

Același rol însemnat al mediului de reacție asupra mecanismu-
lui și vitezei a fost observat și de o serie de alți autori
/7,8,9/.

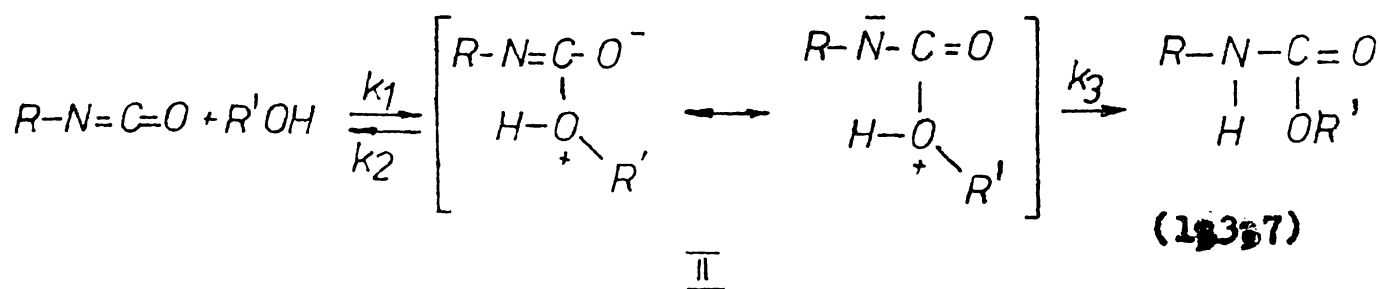
Relul, importanța și mecanismul de formare a legăturilor de
hidrogen din sistemul reactant va fi descris detaliat într-un ca-
pitol separat (1,4,3; pag.33).

Pe baza rezultatelor lor experimentale, Entelis, Nesterev și
Tiger /7/ dau o nouă imagine asupra mecanismului de reacție a izo-
cianatilor cu compuși cu hidrogen mobil. Mediul de reacție, sau
mai exact capacitatea de dăruire sau acceptare de electroni a sol-
ventului este factorul care determină mecanismul de reacție. Ei
propun două mecanisme de reacție pentru reacția necatalizată:

1) O reacție într-un singur stadiu cu formarea unui complex
de tranziție ciclic I:



2) Formarea din izocianat și alceel printr-o reacție
rapidă de echilibru a complexului intermediar II cu structură
ionică, care se transformă monomolecular în uretan:



Expresia cinetică formală a celor două scheme este indicată, corespunzând unei reacții de ordinul II:

$$-\frac{d[RNCO]}{dt} = k_{II}[RNCO]/[R_2OH] \quad (1,3,5)$$

Notațiile corespund celor anterioare.

Pentru schema 1), k_{II} (determinată experimental) = k_2

Pentru schema 2) sînt două posibilități:

a) k_3 , k_2 și $k_{II} = k_1$, deci formarea complexului este determinată de viteză a întregului proces.

b) k_1 , k_2 , adică apare în echilibru, atunci $k_{II} = K k_2$, unde K este constanta de echilibru. Datorită independenței constantei de viteză k_{II} de concentrația alcoolului și valorile mari negative ale $\Delta S^\ddagger < 0$ autorii inclină să considere mai probabilă schema I, reacția fiind de ordinul 2, iar k_{II} constanta reală de viteză.

Masao Sato /10/, ținînd cont de unele devieri de la cinetica de ordinul doi propusă de Baker și acceptată de o serie largă de autori, propune o cinetică de ordinul trei în baza următoarei ecuații cinetice:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)(b-x)^2 + k_2x(a-x)(b-x) + k_3(\text{cat})(a-x)(b-x) \quad (1,3,6)$$

forma integrală a ecuației fiind:

$$k_2 t - \frac{2,303}{ab} \log x + \frac{2,303}{a(a-b)} \log(a-x) - \frac{2,303}{b(a-b)} \log(b-x) + K \quad (1,3,7)$$

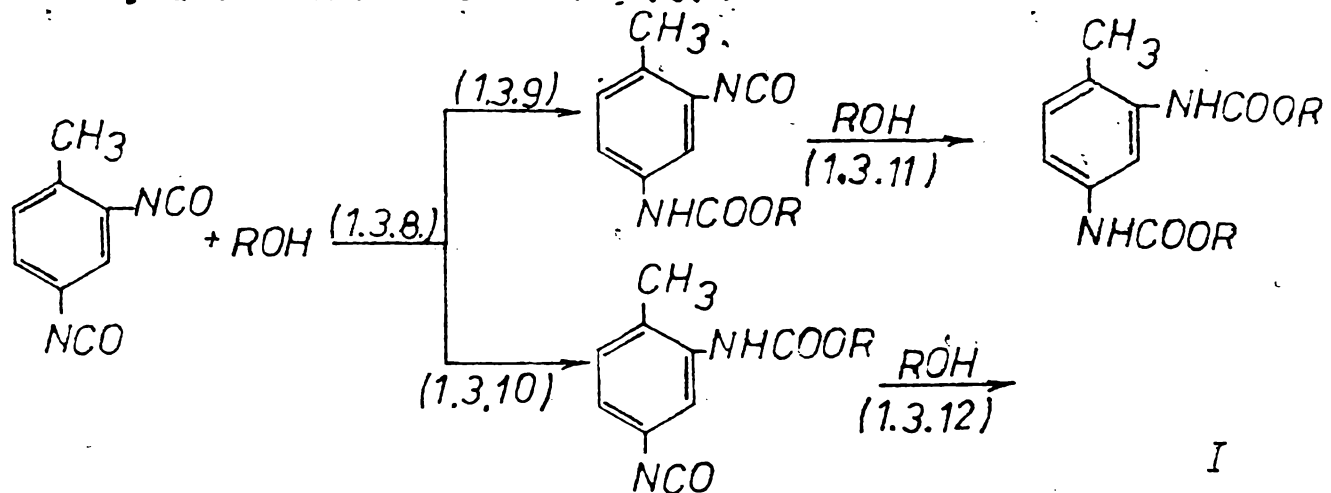
Prin acest mecanism este explicată satisfăcător reacția izocianatilor cu glicolii, dar nu a determinat dacă valorile k_1 și k_2 din ecuația (1,3,6) variază cu concentrația reactanților. Pe baza determinărilor experimentale efectuate de M₂Sato și colaboratorii s-au tras următoarele concluzii:

Este probabil că reacția izocianatului cu alcoolul trece prin complexe intermediari formați din izocianat și alcool, izocianat și uretan și izocianat și catalizator, astfel ecuația (1,3,6) trebuie să fie aplicabilă. Oricum în sistem există asocieri în mediul de reacție. Din această cauză valorile k_1 , k_2 și k_3 nu sînt în întregime constante dar reacția urmărește aparent ecuația (1,3,6).

Valorile k_1 și k_3 descreșc puțin cu creșterea concentrației alcoolului, iar valoarea lui k_2 se modifică considerabil cu schimbarea concentrației reactanților. Cu toate acestea, autorii conchid că aplicarea acestui mecanism este avantajoasă, deoarece explică toate fenomenele de interacțiune a izocianatilor cu alcoolii.

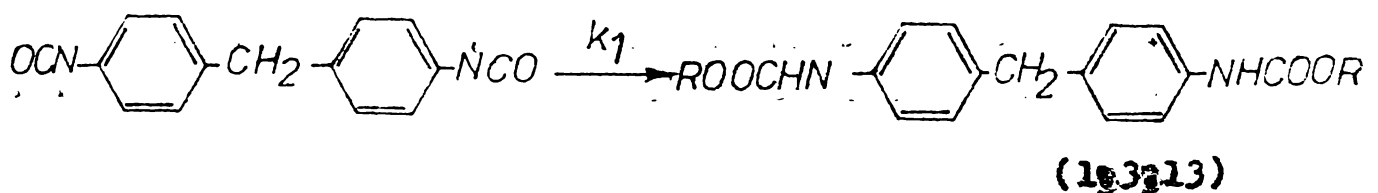
1.3.2. Reacția diizocianatilor cu alcoolii

Reacția diizocianatilor prezintă un sistem complicat de reacții, 2,4-toluilendiizocianatul de exemplu reacționează după cum se poate vedea în schema I /3/:



Reacția aparentă (1,3,8) este de fapt o combinație a reacțiilor (1,3,9) și (1,3,10). Dacă reacția (1,3,10) are loc cu o viteză destul de mare față de reacția (1,3,9), cum se întâmplă de obicei, reactivitatea inițială a diizocianatului nu este o măsură precisă a reactivității grupei din poziția 4. Deoarece ultimele 3e-40% ale reacției implică numai reacția monoizocianatilor substituiți cu uretan, această porțiune implică reacția a doi izomeri diferiți (1,3,11) și (1,3,12). Din această cauză o analiză exactă a reactivității 2,4-toluilendiizocianatului cere sintetizarea monoizocianatilor substituiți cu uretan, puri, și studiul lor cinetic.

În cazul mai simplu al diizocianatilor simetrici, cum ar fi 4,4'-difenilmetandiizocianatul, viteza experimentală inițial observată se poate împărți la doi pentru determinarea constantei pentru una din grupele funcționale.



1.3.2.1. Cinetică și mecanism

Cinetica reacțiilor diizocianatilor prezintă un interes deosebit datorită importanței teoretice cât și mai ales practice. Reactivitatea diferită a celor două grupe izocianat influențează cinetica formării poliuretanelor, greutatea moleculare medie și caracterul distribuției acestora.

Reactivitatea inițială a unui diizocianat este similară cu a unui monoizocianat substituit cu o grupă activatoare, care este tocmai a doua grupă izocianatică. De îndată ce una dintre grupele izocianatice a reacționat cu alcoolul, a doua grupă va avea reactivitatea unui monoizocianat substituit cu o grupă uretanică. După cum se vede din Tab.1, o grupă uretanică în poziția meta sau para are doar un efect activator foarte slab, mult mai slab decât o grupă izocianatică din aceste poziții.

Tab.1 Efectul relativ al substituenților asupra activității fenilizocianatilor substituiți cu alcoolul /3/

| Substituent | Reactivitate relativă |
|----------------------------------|-----------------------|
| m-NCO | 5 |
| p-NCO | 4 |
| m-NHCOOR | 1,5 |
| p-NHCOOR | 1,5 |
| nesubstituit | 1 |
| orto-CH ₃ p-NHCOOR | 0,08 |

Reacția studiată a fost cea a fenilizocianatului substituit cu 2-otilhexanol în benzen la 28°C.

Din acest motiv una dintre grupele izocianat reacționează cu o viteză mai mare iar a doua are o reactivitate mai scăzută astfel încât curbele cinetice prezintă o schimbare de pantă la 40 - 50% conversie. Scăderea reactivității poate fi și mai însemnată, dacă în poziția orto este prezent un alt substituent față de gruparea izocianat, după cum se vede în Tab.1.

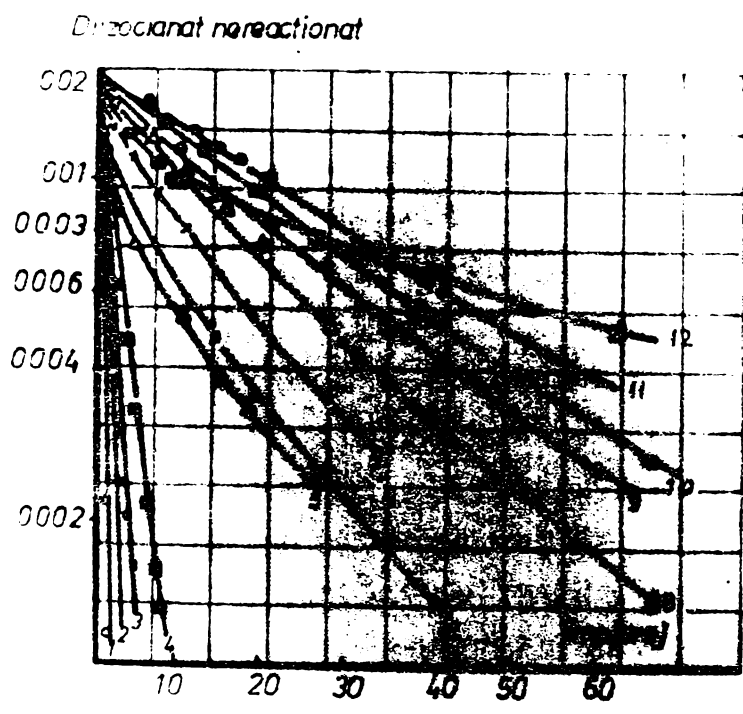
Un exemplu ce ilustrează acest efect este 2,4-toluilendiizocianatul. Gruparea cea mai reactivă trebuie să fie gruparea izocianat din poziția 4 care este activat de grupul izocianat din poziția 2. Gruparea din poziția 2 este de asemenea activată de grupa izocianat din poziția 4, dar este dezactivat de gruparea

metil din poziția 1. După ce gruparea izocianat din poziția 4 a reacționat cu alceolul, izocianatul din poziția 2 va fi și mai puțin reactiv decât inițial, deoarece influența puternic dezactivatoare a grupării metil vecine din poziția 1 va compensa slaba activare datorată grupării uretan din poziția 4.

În diizocianatii în care grupele izocianat sînt grefate la cicluri aromatice diferite sau sînt separate de lanțuri alifatice, efectul unei grupe izocianat sau uretan asupra celei de a doua grupe izocianat este mai pronunțată /11/.

Reacția cîtorva diizocianatii cu 2-etilhexanelul și cu un poliester a fost studiată de Bailey /3,12/. Din fig.2. se poate urmări influența structurii izocianatului asupra reactivității sale.

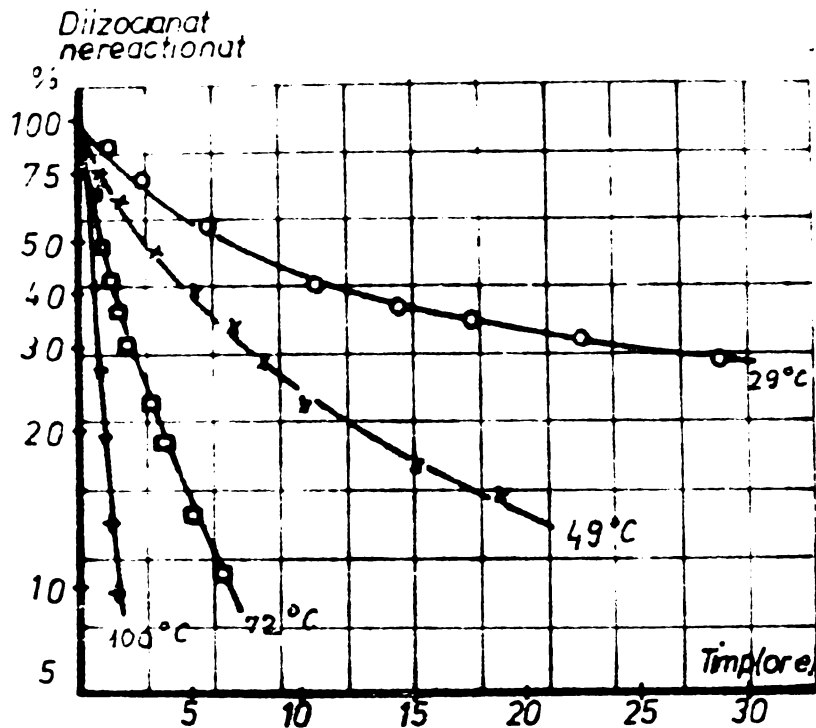
Fig.2. Reacția unor diizocianatii aromatici cu 2-etilhexanel (1-11) și cu pelidietilenglicoladipat (12) în benzen /12/.



- 1 1-clor-2,4-fenildiizocianat; 2 m-fenildiizocianat;
- 3 p-fenildiizocianat; 4 4,4'-difenilmetandiizocianat;
- 5 2,4-toluidiizocianat; 6 60/40 2,4/2,6-toluidiizocianat;
- 7 2,6-toluidiizocianat; 8 3,3'-dimetil-4,4'-difenildiizocianat;
- 9 3,3'-dimetil-4,4'-difenilmetandiizocianat; 10 3,3'-dimetoxi-4,4'-difenildiizocianat;
- 11 2,2',5,5'-tetraetil-4,4'-difenildiizocianat; 12 80/20 2,4/2,6-toluidiizocianat.

Creșterea temperaturii de reacție favorizează reacția lentă, a celei de a doua grupă izocianat, astfel încât diferențele de reactivitate dintre cele două grupe izocianat dispar treptat cu creșterea temperaturii (fig.3).

Fig.3. Reacția 2,4-toluilendiizocianatului cu polidietilengliceladipatul în clorbenzen la diverse temperaturi /3/



Crescând raportul alcool/diizocianat, crește constanta de viteză aparentă ca și în cazul monoizocianatilor, iar reprezentarea $\text{ROH} / k_{\text{exp}}$ funcție de ROH este liniară ca și la izocianati /3/ (Tab.2).

Studiindu-se efectul concentrației reactanților (la raport constant NCO/OH = 1:1) asupra constantei de viteză în xilen, a fost găsit că este independent de concentrație în domeniul 0,1 - 0,5 N al reactanților, dar crește la concentrații mai mari de 1,0 N (Tab.2).

Tab. 2. Reacția n-butanolului cu diizocianati în xilen
(concentrația inițială NCO = 0,5 M) /3/

| Diizocianat | Raport OH/NCO | Temp. °C | $k \times 10^4$ l/mol sec | | E kcal/echiv. |
|--------------|------------------|-------------|---------------------------|-----------|------------------|
| | | | Prima 5% | A doua 5% | |
| Toluien | 4:1 | 25 | 8,15 | 0,92 | - |
| | 2:1 | 25 | 5,10 | 0,52 | - |
| | 1:1 | 25 | 2,62 | 0,25 | - |
| | 1:1 | 35 | 4,22 | 0,44 | - |
| | 1:1 | 15 | 1,53 | 0,14 | - |
| Difenilmetan | 4:1 | 25 | 5,30 | - | - |
| | 2:1 | 25 | 3,18 | - | - |
| | 1:1 | 25 | 1,89 | - | - |
| | 1:1 | 35 | 2,95 | - | - |
| | 1:1 | 15 | 1,00 | - | - |
| Glebal TDI | 1:1 | 25 | 2,81 | - | 9,2 |
| MDI | 1:1 | 25 | 3,18 | - | 9,6 |

În o serie de lucrări în care se studiază reactivitatea diizocianatilor se utilizează o metodă aproximativă de calcul prin care se obțin constantele de viteză a diferitelor grupe izocianat din panta celor două părți liniare a curbelor cinetice. După cum a arătat Cunningham și Mastin /13/, valorile obținute pentru cele două constante de viteză obținute astfel sînt de același ordin de mărime. Valorile cele mai bune pentru constanta k_1 s-au găsit utilizînd primele puncte ale curbei cinetice respectiv ultimele cîteva puncte pentru determinarea lui k_2 .

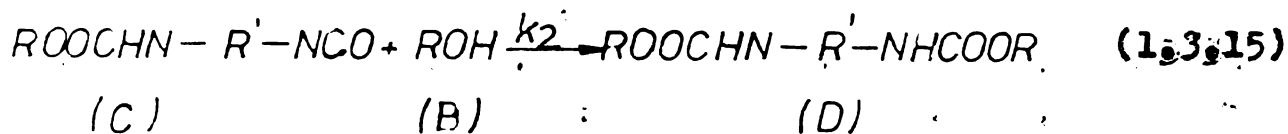
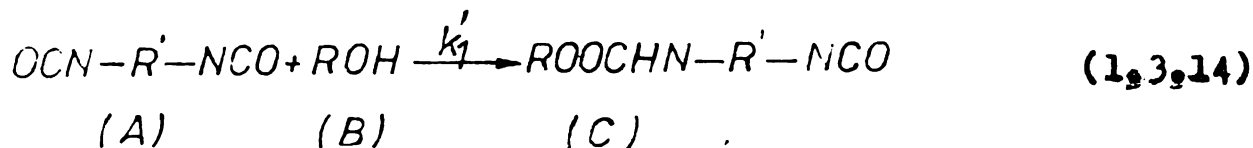
Pentru toate reacțiile de acest gen cele două constante de viteză astfel obținute conțin un anumit grad de aproximare, datorită unor suprapuneri și interferări a diferitelor reacții din sistem, motiv pentru care calculele s-au efectuat cu valorile extreme ale curbelor cinetice. Cu toate acestea se consideră că această metodă grafică aproximativă prezintă suficientă acuratețe pentru scopul unor aprecieri calitative, privind activitatea grupelor izocianat din diizocianati.

L. J. Sarinina și colaboratorii /14/ și-au propus să studieze spectrofotometric cinetica reacțiilor unor diizocianati cu exces de alcool metilic în heptan.

Din analiza ecuațiilor cinetice sînt obținute valorile constantelor ambelor grupe izocianat. Simultan s-a măsurat cinetica reacției cu alcoolul metilic a uretanizocianatilor special sintetizați, care reprezintă produsele intermediare presupuse ale reacției inițiale a diizocianatilor.

Compararea constantelor obținute prin diferite metode a arătat corespondența lor satisfăcătoare (Tab.3),

Reacțiile diizocianatilor simetrici cu alcoolii reprezintă un caz tipic pentru reacțiile succesiv - paralele,



Pentru cazul în care reacția se efectuează în exces de alcool concentrația izocianatului este mult mai mică decât cea a alcoolului, $c_B \cdot c_A$, și se poate scrie:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A \quad (1,3,8); \quad \frac{dc_C}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_C \quad (1,3,9); \quad \frac{dc_D}{dt} = k_2 c_C \quad (1,3,10)$$

unde $k_1 = k_1^0 c_B$; $k_2 = k_2^0 c_B$,

Rezolvarea comună a sistemelor de ecuații date permite obținerea valorilor concentrațiilor respective a produselor intermediare și finale,

$$c_A = c_A^0 e^{-k_1 t}$$

$$c_C = c_A^0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (1,3,11)$$

$$c_D = c_A^0 \frac{1}{k_2 - k_1} k_2 (1 - e^{-k_1 t}) - k_1 (1 - e^{-k_2 t})$$

La studiul reacției diizocianatilor cu alcoolii în majoritatea cazurilor cineticile se calculează pe baza modificării concentrației totale a grupelor izocianat din amestecul de reacție,

$$c_{\text{NCO}} = 2c_A + c_C = 2c_A^0 e^{-k_1 t} + c_A^0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (1,3,12)$$

Valorile k_1 și k_2 sînt găsite din înclinația celor două segmente liniare a curbelor cinetice reprezentate în coordonatele $(\lg c_{\text{NCO}} t)$. Mărimea k_1 poate fi calculată utilizîndu-se cîteva aproximații,

Pentru stadiul de început al reacției, cînd $k_1 t \ll 0,2$,

factorii exponențiali din ecuația (1,3,11) pot fi reprezentați cu destulă precizie de primii doi termeni de descompunere în șir. Ca urmare ecuația (1,3,12) se va transforma în:

$$\frac{c_{\text{HCO}}}{2 c_A^0} = 1 - \frac{k_1}{2} t \quad (1,3,12')$$

La studierea cineticii reacției diizocianatelor cu alcooli prin metoda spectrofotometrică, admitând că coeficientul de absorbție al alcoolului este egal cu zero, densitățile optice ale amestecului de reacție sînt: cea inițială, D_0 ; cea la timpul t , D ; iar cea finală, D_∞ . Se poate scrie:

$$D_0 = \epsilon_A c_A^0$$

$$D = \epsilon_A c_A^0 + \epsilon_C c_C + \epsilon_D c_D \quad (1,3,13)$$

$$D_\infty = \epsilon_D c_D = \epsilon_D c_A$$

unde ϵ_A , ϵ_C , ϵ_D sînt coeficienții molari de absorbție a diizocianatului, uretanizocianatului și a diuretamului corespunzător.

Pentru reacția cu un singur stadiu, de exemplu cea a monoizocianatului sau uretanizocianatului (reacția 13,15) cu alcoolul în condițiile de respectare a legii Lambert - Beer constanta de viteză de ordin pseudomolecular se poate determina folosind expresia:

$$k = - \frac{2,303}{t} \lg \frac{D_{\infty}' - D_t'}{D_{\infty}' - D_0'} \quad (1,3,14)$$

unde D_0' , D_t' , D_{∞}' sînt densitatea optică inițială, curentă respectiv finală.

La reacția cu două stadii expresia pentru densitatea optică curentă devine corespunzător cu ecuațiile (1,3,11) și (1,3,13) în felul următor:

$$D = \epsilon_A c_A^0 e^{-k_1 t} + \epsilon_C c_A^0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) + \epsilon_D c_A^0 \frac{1}{k_2 - k_1} (k_2(1 - e^{-k_1 t}) - k_1(1 - e^{-k_2 t})) \quad (1,3,13')$$

Dacă coeficientul de absorbție a produsului intermediar uretanizocianat este considerat egal cu $\tilde{\epsilon}_0 = \frac{\epsilon_A + \epsilon_D}{2}$, constantele de viteză k_1 și k_2 se pot calcula cu precizie din unghiurile de înclinare a segmentelor liniare a curbelor cinetice în

coordonatele $(\lg(D_\infty - D), t)$

Într-un caz mai general, în care $\tilde{\epsilon}_C \neq \frac{\epsilon_A + \epsilon_D}{2}$, constantele de viteză pot fi determinate din ecuația (1,3,13) pentru $k_1 t \ll 0,2$ condițiile inițiale, $c_C \gg c_A$ pentru cele finale.

La $k_1 t \ll 0,2$

$$D - D_0 = c_A^0 (\epsilon_C - \epsilon_A) k_1 t \quad (1,3,13'')$$

$$\lg \frac{D_\infty^0 - D}{D_\infty^0 - D_0} = - \frac{k_1}{2,3} t \quad (1,3,15)$$

unde $D_0 = \epsilon_A c_A^0$ și $D_\infty^0 = \epsilon_C c_A^0$



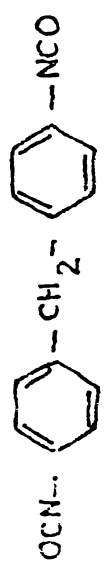

În $c_C \gg c_A$ ecuația (1,3,13) va lua forma

$$\lg \frac{D_\infty - D}{D_\infty - D_0} = \lg \frac{k_1}{k_1 - k_2} - \frac{k_2}{2,3} t \quad (1,3,16)$$

unde $\tilde{D}_0 = \epsilon_C c_A^0$; $D_\infty = \epsilon_D c_A^0$

Parametrul care trebuie să fie cunoscut pentru calculul constantelor după ambele metode este coeficientul de absorbție a intermediarului ($\tilde{\epsilon}_C$). Această mărime poate fi determinată numai din măsurătorile spectrale directe a absorbției probelor autentice. Valorile comparate ale constantelor de viteză pentru reacția izocianatilor cu metanol obținute prin cele două metode de calcul prezentate anterior sînt prezentate în Tab.3.

Tab. 3 Constantele de viteză ale reacției diizocianatilor și uretanizacianatilor cu metanol în heptan

| Compusul | Constanta de viteză a reacției după metoda de determinare | Metoda de determinare | k_{11}/k_{12} | E , kcal/mol | | | | |
|---|---|--|-----------------|----------------|-------|------|-----|------|
| | | | 30°C | | | | | |
| OCN-(CH ₂) ₆ -NCO | k_{11} | 13,13 ¹⁴ | 13,4 | 20,0 | 29,5 | 50,0 | 4,3 | 7,80 |
| | k_{12} | 18(D _∞ -D), t 13,15 13,16 | 16,9 | - | - | - | - | - |
| OCN-(CH ₂) ₆ -NHCOOCH ₃ | gr | 18(D _∞ -D), t | 3,1 | 4,2 | 6,7 | - | - | 7,8 |
| | k_{11} | 13,13 ¹⁴ | 51,5 | 81,3 | 105,0 | - | - | 6,40 |
| | k_{12} | 18(D _∞ -D), t | - | 71,5 | - | - | - | 15,7 |
|  | k_{11} | 13,15 | - | 86,0 | - | - | - | - |
| | k_{12} | 13,16 | - | 8,8 | - | - | - | - |
|  | k_{11} | 18(D _∞ -D), t | - | 5,2 | - | - | - | - |
| | k_{12} | 13,13 ¹⁴ | - | 6,2 | 9,5 | 13,4 | - | 15,5 |
|  | k_{11} | 18(D _∞ -D), t | - | 8,2 | - | - | - | - |
| | k_{12} | 13,15 13,16 | - | 9,2 | - | - | - | - |
|  | gr | 18(D _∞ -D), t | - | 4,5 | 7,0 | 10,7 | - | 8,6 |
| | k_{12} | | | | | | | |

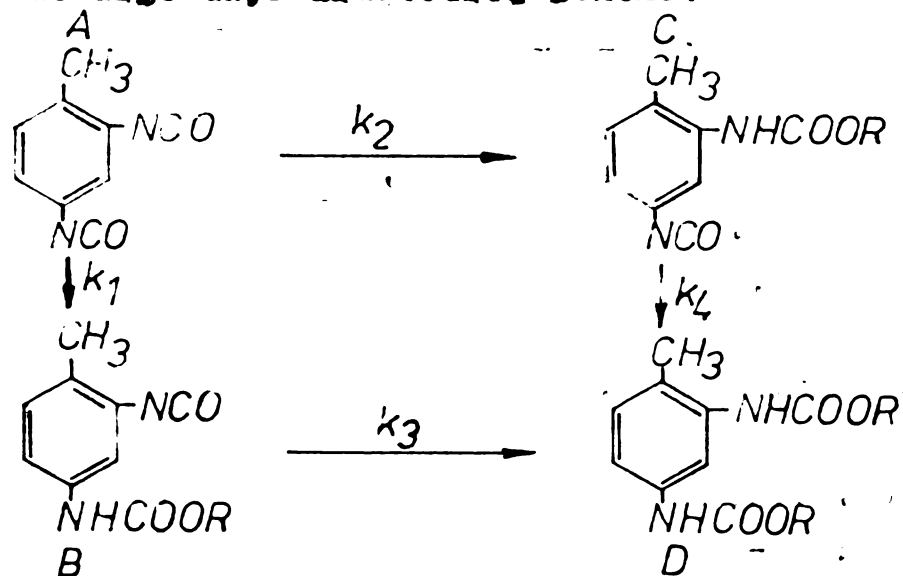
gr - metodă de determinare grafică

Auterii lucrării trag concluzia că metoda determinării constantelor de viteză din curbele cinetice pe baza metodei grafice (ecuația $\lg(D \infty - D), t$) prezintă o suficientă precizie numai în cazul când coeficienții reali de absorbție ale uretanizocianatului (ϵ_c) sînt apropiați de cele aditive (ϵ_c),

Compararea constantelor k_2 obținute din cinetica bistadială și prin metoda directă a cineticii reacției uretanizocianatului special sintetizat cu alceelul arată că aceste valori sînt suficient de apropiate între ele. Natura deosebirii mărimilor constantelor de viteză a reacției celor două grupe izocianat în hexametilendiizocianat la efectuarea reacției cu metanol în heptan se datorește unor efecte speciale ce necesită o tratare specială,

Pentru cazul diizocianatilor asimetric substituiți, metoda determinării constantelor de viteză a celor două grupe izocianat din panta porțiunilor liniare a curbelor cinetice pare să nu mai fie aplicabilă, fiind necesară o tratare matematică corespunzătoare /15/.

Autorul studiază reacția 2,4-toluilendiizocianatului cu alceelul care decurge după următoarea schemă:



Se lucrează în condiții pseudomoleculare, deci:

$$k_1 = k_1^0 [\text{ROH}] \quad i=1,3,4$$

unde k_1 este constanta pseudomoleculară iar k_1^0 constanta reală,

Pentru reacțiile ce au loc se pot scrie următoarele ecuații:

$$\frac{dA}{dt} = -(k_1 + k_2)A \quad (1,3,17)$$

$$\frac{dB}{dt} = k_1A - k_3B \quad (1,3,18)$$

$$\frac{dC}{dt} = k_2A - k_4C \quad (1,3,19)$$

Aceste ecuații sînt integrate și se exprimă direct concentrațiile speciilor existente la timpul t:

$$A = A_0 \cdot e^{-(k_1+k_2)t} \quad (1,3,20)$$

$$B = \frac{k_1 A_0}{k_3 - k_1 - k_2} \left[e^{-(k_1+k_2)t} - e^{-k_3 t} \right] \quad (1,3,21)$$

$$C = \frac{k_2 A_0}{k_4 - k_1 - k_2} \left[e^{-(k_1+k_2)t} - e^{-k_4 t} \right] \quad (1,3,22)$$

unde A_0 este concentrația inițială a lui A ,

Concentrația izocianatului măsurată la un timp oarecare este dată de relația:

$$NCO = 2A + B + C \quad (1,3,23)$$

care conform relațiilor de mai sus devine:

$$NCO = A_0 \left\{ 2e^{-(k_1+k_2)t} + \frac{k_1}{k_3 - k_1 - k_2} \left[e^{-(k_1+k_2)t} - e^{-k_3 t} \right] + \frac{k_2}{k_4 - k_1 - k_2} \left[e^{-(k_1+k_2)t} - e^{-k_4 t} \right] \right\} \quad (1,3,24)$$

Pentru a exprima dependența concentrației acestor izocianați în funcție de timp și constantele k_2 , k_3 și k_4 sînt necesare o serie de aproximații. Astfel se utilizează următoarea relație demonstrat valabilă, pentru reacția izocianaților cu alcelei:

$$\lg \frac{k}{k_0} = \rho \sum \sigma + n \lg 0,34 \quad (1,3,25)$$

Relația (1,3,25) leagă valorile constantelor de structura izocianaților unde: k - constanta de viteză a reacției unui izocianat
 k_0 - constanta de viteză a reacției unui izocianat de referință, fenilizocianatul de exemplu; ρ - constanta seriei de reacție;
 n - are valoarea 1 dacă în poziția orte este o grupă metil față de grupa izocianat ce reacționează și este zero dacă grupa orto-metil lipsește.

Expresiile constantelor de viteză devin astfel în cazul 2,4 - toluidilizocianatului:

$$\lg \frac{k_1}{k_0} = \rho [\sigma_{m-NCO} + \sigma_{p-CH_3}] \quad (13,26)$$

$$\lg \frac{k_2}{k_0} = \rho [\sigma_{m-NCO} + \sigma_{o-CH_3}] + \lg 0,34 \quad (13,27)$$

$$\lg \frac{k_3}{k_0} = \rho [\sigma_{m-NHCOOR} + \sigma_{o-CH_3}] + \lg 0,34 \quad (13,28)$$

$$\lg \frac{k_4}{k_0} = \rho [\sigma_{m-NHCOOR} + \sigma_{p-CH_3}] \quad (13,29)$$

Intrucît σ_{o-CH_3} poate fi considerat egal cu σ_{p-CH_3} există relația:

$$\frac{k_2}{k_3} = \frac{k_1}{k_4} \quad (13,30)$$

Ecuațiile 13,26 - 13,29 pot fi în acest caz scrise:

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \lg 0,34 \quad (13,31)$$

$$\lg \frac{k_3}{k_1} = \rho [\sigma_{m-NHCOOR} - \sigma_{m-NCO}] + \lg 0,34 \quad (13,32)$$

$$\lg \frac{k_4}{k_1} = \rho [\sigma_{m-NHCOOR} - \sigma_{m-NCO}] \quad (13,33)$$

sau preluând din literatură valorile

$$\rho = 1,69 \quad \sigma_{m-NHCOOR} = 0,04 \quad \sigma_{m-NCO} = 0,43 \quad \text{rezultă}$$

$$k_2 = 0,34 k_1 \quad (13,34)$$

$$k_3 = 0,0745 k_1 \quad (13,35)$$

$$k_4 = 0,219 k_1 \quad (13,36)$$

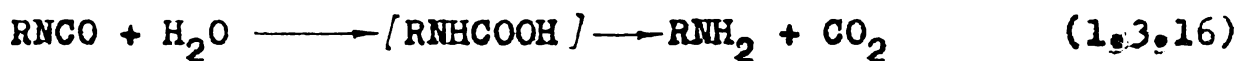
Astfel dependența de timp a concentrației izocianatului devine:

$$[NCO] = A_0 \left[2e^{-1,34 k_1 t} + 0,79 \left(e^{-0,0745 k_1 t} - e^{-1,34 k_1 t} \right) + 0,303 \left(e^{-0,219 k_1 t} - e^{-1,34 k_1 t} \right) \right] \quad (13,37)$$

de unde $k_2 = 3,4 \cdot 10^{-2}$, $k_3 = 7,45 \cdot 10^{-5}$ iar $k_4 = 2,19 \cdot 10^{-3}$ l/mol₂sec. Aceste valori diferă sensibil față de cele calculate din simpla apreciere a pantei inițiale și finale care corespund unor valori $k_1 = 5,28 \cdot 10^{-3}$, $k_3 = 1 \cdot 10^{-3}$ l/mol₂sec.

1.3.3. Reacția izocianatilor cu apa

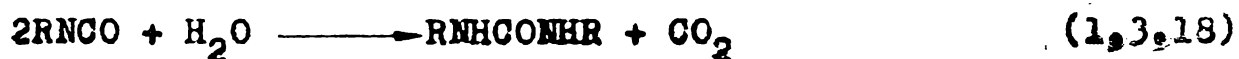
Reacția izocianatilor cu apa este mai complexă decât cea cu alcoolii de formare a uretenilor. Primul produs de adiție în general este instabil pierzând bioxid de carbon:



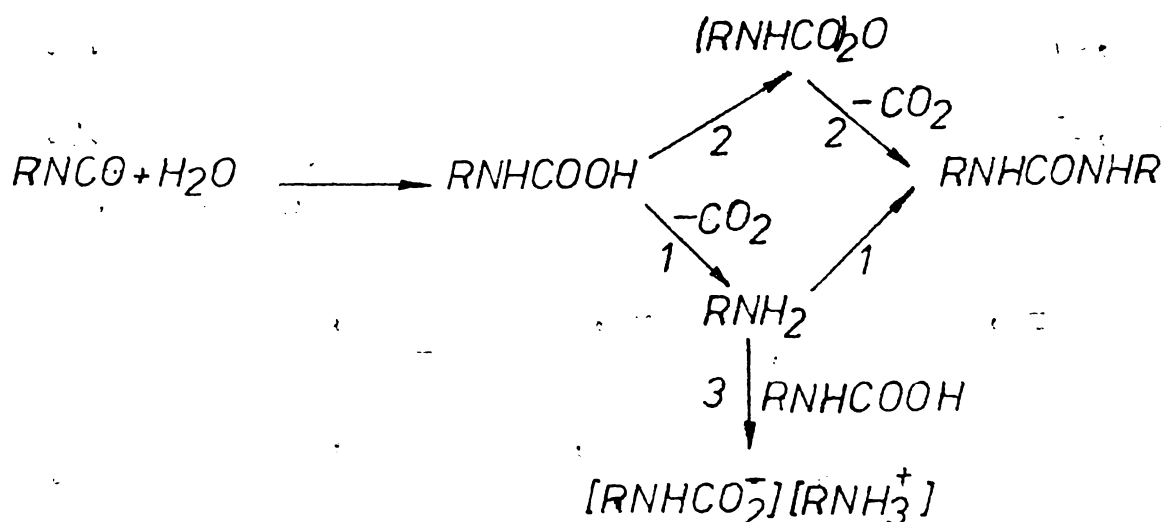
Amina astfel formată reacționează cu izocianatul chiar mai rapid decât apa, obținându-se cu randamente bune uree disubstituită:



În reacția globală doi echivalenți de izocianat sînt consumați de către un mol de apă cu degajarea unui mol de bioxid de carbon.



Față de această schemă simplificată, schema reală pare mai complicată. Astfel o serie de autori sînt de acord cu următoarea schemă de reacție /3,4,16/:

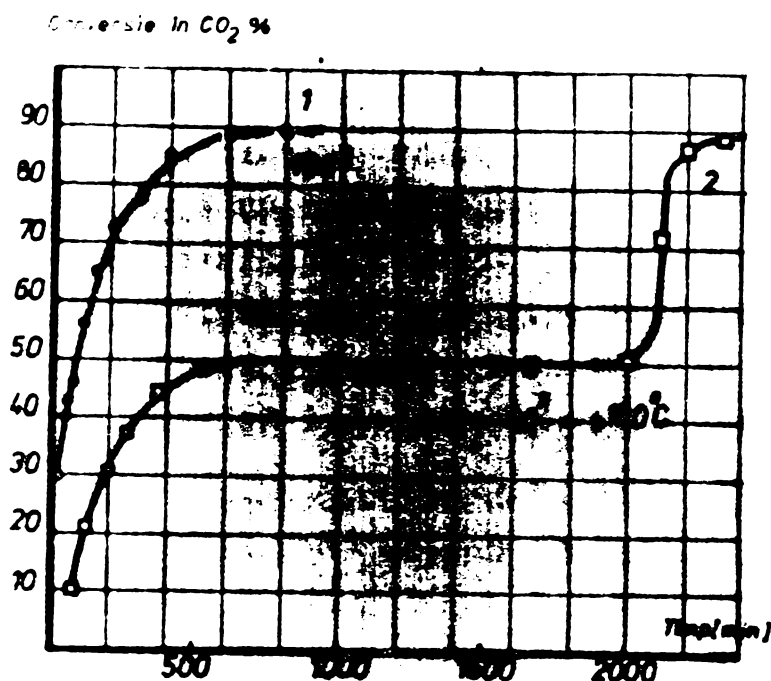


Secvența 1 va fi favorizată în acele cazuri dacă acidul carbamic este foarte instabil, descompunându-se rapid în amină.

Dacă acidul carbamic este suficient de stabil, secvența 2 de reacție crește în importanță. Secvența 3 devine semnificativă dacă amine și izocianatul reacționează foarte încet unul cu celălalt, de exemplu în cazul împiedicării sterice importante.

Alți autori /17/ se îndoiesc de validitatea schemei de mai sus. În soluții de diexan de exemplu la 80°C s-a observat degajarea directă a bioxidului de carbon corespunzând aproximativ la 50% din izocianatul consumat. Descompunerea anhidridei carbamice a fost încetă la 80°C dar a devenit rapidă la 100°C. Rezultatele sugerează că la temperaturi de reacție apropiate de 100°C anhidrida poate nu se formează de loc (Fig.4).

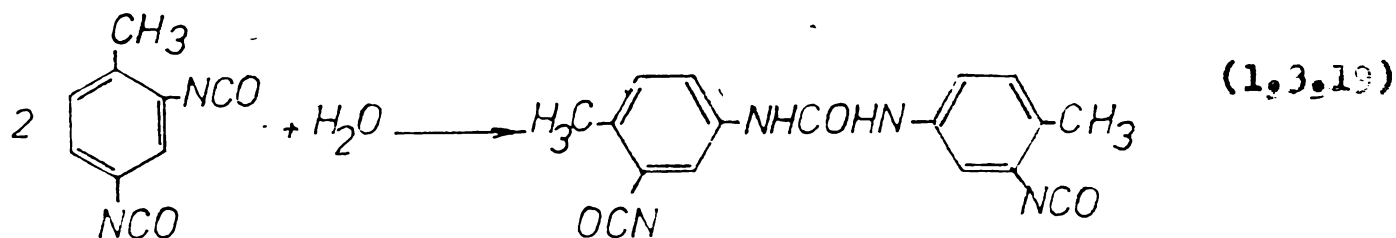
Fig.4 Conversia în CO₂ la 100°C și 80°C la reacția ortotolilizocianatului cu apa /17/.



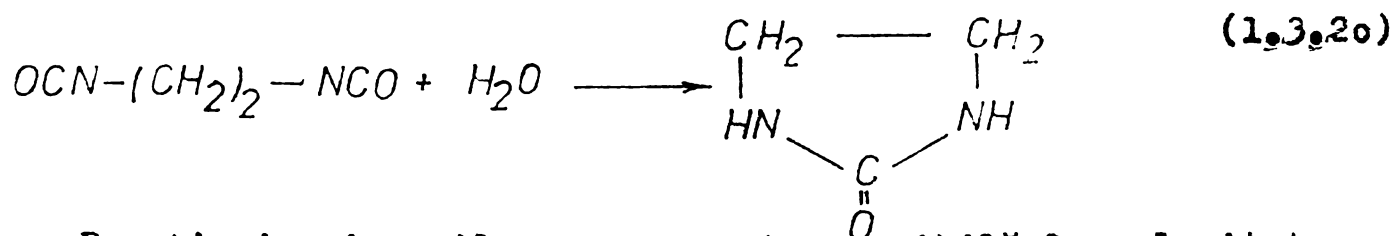
Majoritatea izocianatilor reacționează cu apa cum a fost arătat mai înainte, totuși acei câțiva izocianati care derivă de la amine slab bazice se comportă diferit. Substituirea cu grupări nitro la nucleul aromatic al fenilizocianatului reduce tendința formării de uree, mărinđ randamentul în amină. Un număr suficient de grupări nitro vor reduce basicitatea aminei în așa măsură încât amina devine mai puțin activă față de izocianat decât apa.

Substituenții în orto față de gruparea amino vor reduce de asemenea reactivitatea din cauza efectelor sterice. Cu toate acestea mononitrofenil- și 3,5-dinitrofenilizocianatul reacționează cu apa pentru a da un amestec al aminei și ureei corespunzătoare; 2,4-Dinitrofenil -și 2,4,6-trinitrofenilizocianatul dau cu randamente bune aminele corespunzătoare cu formare de puțină uree sau de lec.

Reacția cu apa este de asemenea selectivă cu diizocianatii conținând o grupare metil în orto. Ca urmare s-au obținut cu randamente bune ureile corespunzătoare punând să reacționeze 2 moli de tolulendiizocianat cu un mol de apă:



Reacția diizocianatilor alifatici cu apa a fost utilizată pentru a prepara poliurei în cazul în care grupările izocianat au fost separate de mai mult de patru grupări metilenice. Pe de altă parte, etilendiizocianatul reacționând cu apa dă o uree ciclică cu o conversie cantitativă, trimetilendiizocianatul dă un amestec 75:25 de uree ciclică și polimer; S-a reușit prepararea unei urei ciclice conținând de la 4 la 16 grupări metilenice, din diizocianatii corespunzători și apă, utilizând tehnica soluțiilor foarte diluate /3/.



Reacția izocianatilor cu apa este sensibilă la polaritatea solventului în care are loc. Creșterea polarității mediului favorizează procesul, dacă solvatarea specifică a reactanților cu solventul duce la formarea complexilor dener-acceptor și legăturilor de hidrogen. După cum se vede din Tab.4, viteza hidrolizei crește de la dioxan (D=2,2) la tetrahidrefuran (D=7,4). Creșterea vitezei de hidroliză la adăugarea de heptan în dioxan este rezultatul scăderii solvării specifice a reactanților.

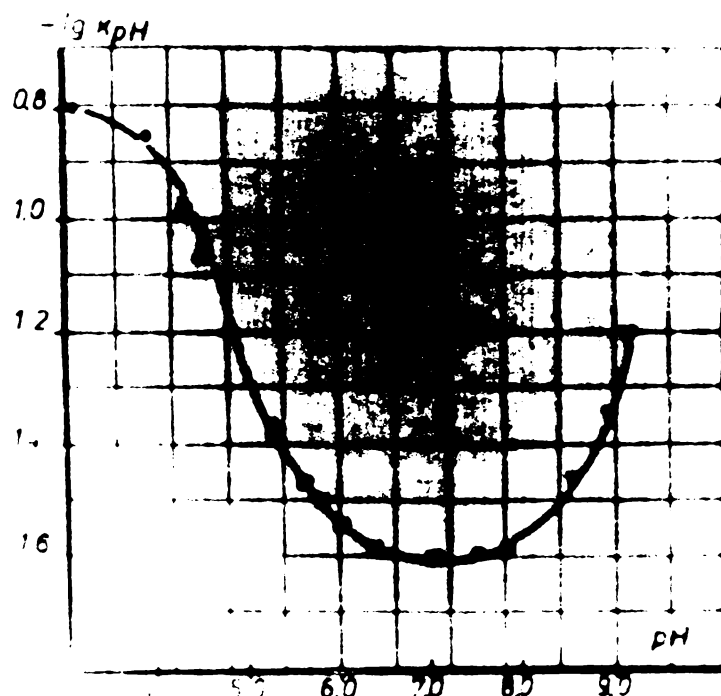
Tab.4 Viteza hidrolizei fenilizocianatului în amestecul dioxanului cu diferiți solvenți /16/

| Solvent | Fracția molară a celui de al doilea component al solventului | Concentrația H_2O moli/l | k_{obs} sec^{-1} |
|--------------------------|--|----------------------------|----------------------|
| Dioxan + dicloroetan | - | 1,35 | 0,95 |
| | 0,315 | 1,35 | 1,13 |
| Dioxan + heptan | - | 1,60 | 1,44 |
| | 0,200 | 1,58 | 2,10 |
| Dioxan + tetrahidrefuran | - | 1,43 | 1,15 |
| | 1,00 | 1,43 | 3,50 |

Pentru a obține informații suplimentare privind hidroliza izocianatilor s-a studiat efectul izotopic cinetic k_H/k_D asupra reacției fenilizocianatului respectiv metilizocianatului cu D_2O respectiv H_2O în soluție de dioxan /16/. Efectele izotopice cinetice în ambele reacții sînt identice și rămîn constante între 0,5 și 1,6 în gama largă de concentrații de H_2O (D_2O). Această situație demonstrează că efectul izotopic este un efect izotopic primar.

S-a studiat de asemenea dependența hidrolizei izocianatilor de pH. S-a obținut curba din Fig.5 din care se poate vedea că atât pH-ul acid cît și cel bazic favorizează reacția /18/.

Fig.5 Hidroliza p-dimetilaminofenilizocianatului la $25^\circ C$ și tărîe ionică 0,1M, 0 HCl; Δ tampon acetat; \square tampon fosfat; ∇ tampon borat /18/.



Modelul teoretic care poate explica acest profil al curbei constă din trei reacții paralele, fiecare dintre ele fiind de ordinul unu față de izocianatul neprotonat. Primul este independent de pH, al doilea este de ordinul unu față de H_3O^+ , iar al treilea de ordinul unu față de OH^- . Modelul are următoarea formă /18/:

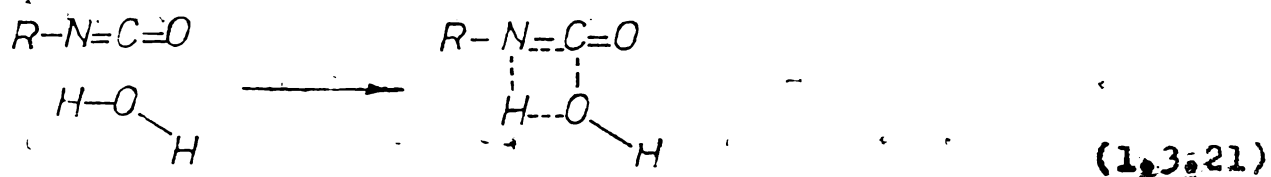
$$k_{pH} = (k_1 + k_2 \cdot 10^{-pH} + k_3 K_W \cdot 10^{pH}) (1 + K_1^{-1} \cdot 10^{-pH})^{-1} \quad (1,3,38)$$

unde k_1 , k_2 , k_3 sînt constantele de viteză ale celor trei reacții; K_1 - constanta de disociere acidă pentru izocianatul protonat; K_W - produsul ionic al apei.

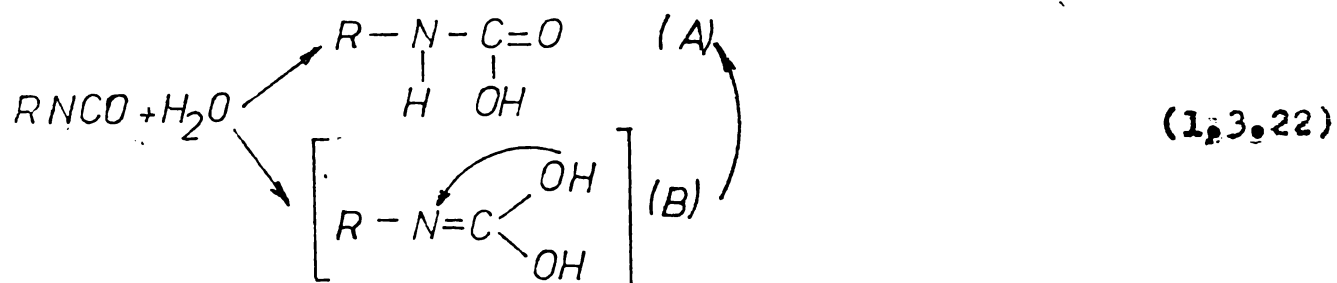
Valorile calculate și găsite experimental pentru k_{pH} se corelează bine, ceea ce dovedește validitatea mecanismului propus.

Tiger și colaboratorii /16,19/ au studiat de asemenea hidroliza izocianatilor în funcție de pH, ajungînd la următoarele concluzii: Hidroliza izocianatilor este catalizată de acizii tari. Experiențele au arătat că accelerarea hidrelizei în prezența acidului nu este rezultatul creșterii tăriei ionice a soluției, ceea ce s-a dovedit prin studii cinetice cu $LiClO_4$.

În baza rezultatelor lor, /16,19/ autorii propun un mecanism de adiție, etapa lentă avînd loc printr-un intermediar de patru centri:



În urma reacției de adiție pot rezulta două produse, A și B, cel de-al doilea tautomerizîndu-se rapid în primul:



Acest mecanism este confirmat și de efectele izotopice $k_H/k_D = 1,5-1,6$ obținute la hidroliza neutră a izocianatilor.

În cataliză acidă constanta de viteză a hidrelizei metilizocianatului este proporțională cu capacitatea de protonare a mediului exprimate prin funcția H_0 (Fig.6) /16/, ceea ce demonstrează protonarea izocianatului într-un preechilibru rapid.

După cum rezultă din diagramele de repartiție a sarcinilor la metilizocianat și fenilizocianat calculate prin metoda orbitărilor moleculari, protonarea poate avea loc la atomul de oxigen sau azot.

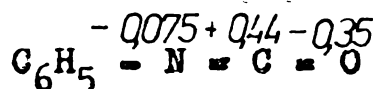
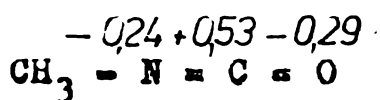
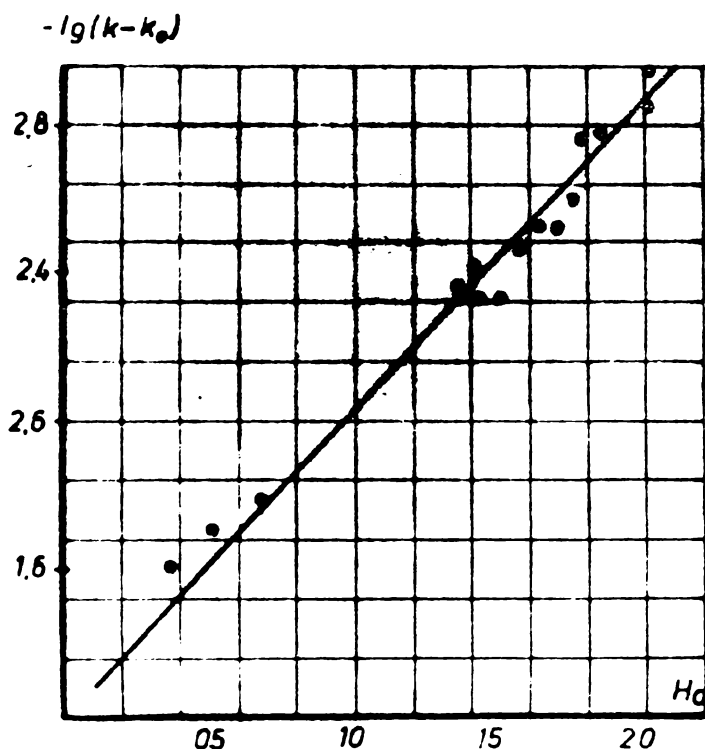
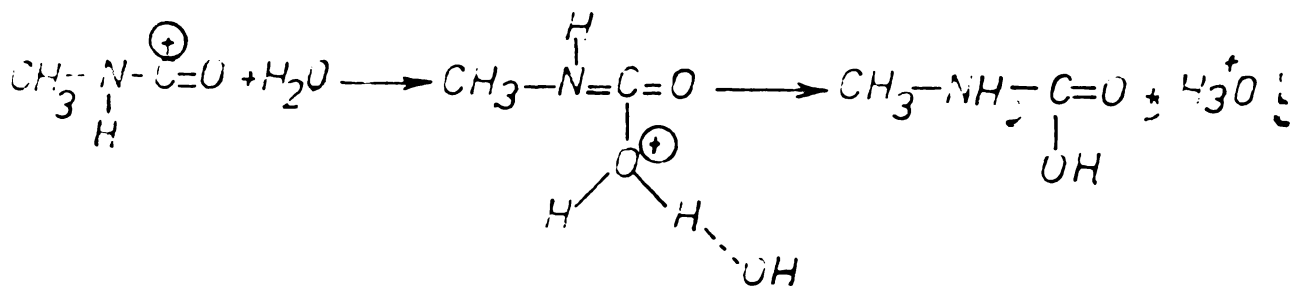
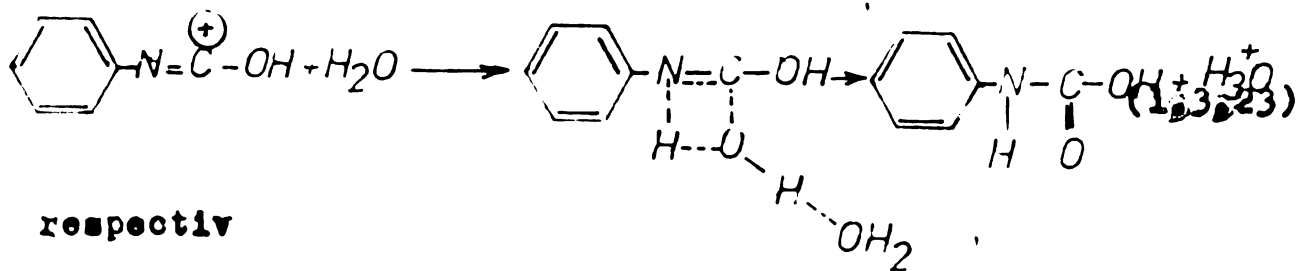


Fig. 6 Dependența constantei de viteză catalitică a hidrolizei metilizocianatului în prezență de HClO_4 de aciditatea mediului/16/



În cazul metilizocianatului protonarea pare mai probabilă la azot pe cînd la fenilizocianat la oxigen, date fiind valorile relative ale densităților de sarcină. Cele două forme astfel protonate reacționează în continuare după părerea autorilor după două mecanisme distincte:



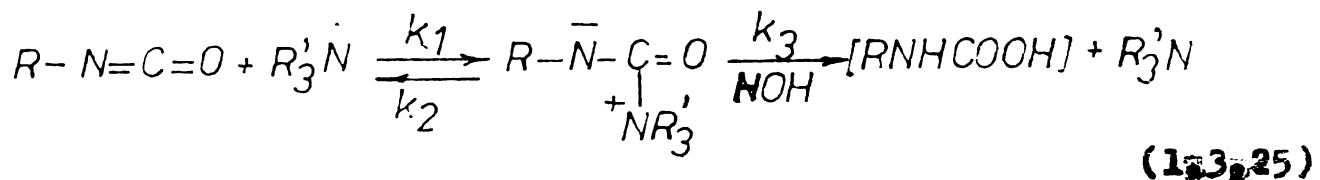
2/3.

În cazul hidrolizei fenilizocianatului protonarea avînd loc la atomul de oxigen, etapa lentă presupune o stare de tranziție de patru centri cu transfer de protoni în etapa lentă. În acest caz este de așteptat un efect izotopic primar similar cu cel pentru hidroliza în absența acizilor, confirmat de datele experimentale: în cataliză acidă $k_H/k_D = 1,36$ față de procesul necatalizat $k_H/k_D = 1,5-1,6$. În cazul hidrolizei acide a metilizocianatului lipsește efectul izotopic primar, apărînd un efect izotopic secundar subunitar de $k_H/k_D = 0,61$.

Reacția izocianatilor cu apa este catalizată de o serie de compuși cu caracter nucleofil, în special de aminele terțiare și în mod deosebit de diazabicycloctan /20/, precum și de compuși organometalici. Deoarece reacția izocianatilor cu apa este deosebită însemnătate în industria poliuretanelor, s-au făcut o serie de studii privind mecanismul și cinetica diizocianatilor.

Pe baza datelor experimentale s-a ajuns la concluzia că reacția telurilendiizocianatului cu apa este de ordinul unu față de izocianat și de ordinul doi față de apă, iar reacția catalizată de diazabicycloctan este de ordinul unu față de acesta /21/.

Schema reacției se poate scrie prin analogie cu reacția cu alceelii astfel:



X

Pornind de la premiza stării staționare și considerînd intermediarul X instabil, se ajunge la relația:

$$v_3 = \frac{k_3 k_1 [RNCO] [R_3'N]}{k_2 + k_3 [H_2O]} \cdot H_2O \quad (13,3,39)$$

Mărima constantei de viteză de ordinul doi este:

$$k_{II} = \frac{k_1 k_3 [R_3'N]}{k_2 + k_3 [H_2O]} \quad (13,3,40)$$

sau sub altă formă:

$$\frac{[R_3'N]}{k_{II}} = \frac{k_2}{k_3 k_1} + \frac{[H_2O]}{k_1} \quad (13,3,41)$$

Relația de mai sus se verifică experimental în cazul hidrolizei teluileندیزocianatului în soluție apă - dioxan în prezența diazabicyclooctanului și ectestului stanoș.

În sisteme în care apa și izocianatul nu sînt solubile reciproc, reacția poate fi lentă din cauza solubilității mici a apei în izocianat.

1.4. Factorii care determină reacția izocianatilor cu apa și alcoolii.

1.4.1. Structura compusului hidroxilic

Structura alcoolului influențează viteza reacției cu izocianatii. Constantele de viteză pentru reacția necatalizată și catalizată de trietilamină a unor alcooli diferiți sînt prezentate în Tab. 5 /3/.

Tab. 5 Reacția fenilizocianatului cu alcoolii în dibutiletetralină /3/

| Alcool | $k_0 \cdot 10^4 \text{ l/mol} \cdot \text{sec}$ | | E_a kcal/mol | $k_{\text{exp}} \cdot 10^4 \text{ l/mol} \cdot \text{sec}$ | | E_a kcal/mol |
|--------------|---|-------|-------------------|--|-------|-------------------|
| | 20°C | 30°C | | 20°C | 30°C | |
| Metilic | 0,28 | 0,48 | 10,0 | 34 | 46,5 | 5 |
| Etilic | 0,48 | 0,85 | 11,0 | 12,7 | 20 | 7,85 |
| Izopropilic | 0,23 | 0,40 | 10,0 | 0,95 | 1,87 | 13 |
| terț-Butilic | 0,008 | 0,013 | - | 0,015 | 0,207 | 13 |

k_0 - constanta de viteză a reacției necatalizate; k_{exp} - constanta de viteză a reacției catalizate de trietilamină

Se observă scăderea constantei de viteză atât catalizat cât și necatalizat cu creșterea împiedecării sterice. Energiile de activare mari de 13 kcal/mol pentru reacția catalizată a izopropanolului și terț-butanolului sînt valori discutabile deoarece pare puțin probabil ca energiile de activare de la reacția catalizată să le depășească pe cele ale reacției necatalizate.

Deoarece în industria poliuretanilor se folosesc polioli cu grupări OH de diferite naturi este important studiul reactivității speciilor grupărilor hidroxilice primare și secundare, pentru a obține o imagine clară a reactivității poliester-respectiv polieterpoliolilor.

Prin studiul unor polieter-polioli cu mase cuprinse între 2000 - 5000 /22/ (Tab.6), s-au desprins următoarele concluzii:

a) viteza de reacție a grupelor hidroxil din glicolii poli-(oxietilenici), $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$ cu fenilizocianatul în dioxan este independentă de lungimea lanțului oligomerului;

b) s-a dovedit că reactivitatea grupei hidroxil secundare este constantă atât la reacția de esterificare cu acidul acetic cât și de adiție la fenilizocianat.

Tab.6 prezintă rezultatele obținute pentru valorile extrapolate ale constantelor de viteză pentru hidroxilii secundari ai unor polieter-polioli.

Tab.6 Constantele de viteză ale reacției grupărilor hidroxilice secundare $k \times 10^2$ [1/mol²min] /22/ Ru ?

| Alcool | Greutatea moleculară poliol | PhNCO reacționează la 25°C catalizat de | | |
|----------------------|-----------------------------|---|--------|---------|
| | | $\text{Sn}(\text{Oc})_2$ | DBTDL | DABCO |
| 2-Propanol | | 5,07 | 2,33 | 0,918 |
| 2-Butanol | | 5,64 | 2,15 | 0,870 |
| Poliol NIAX PPG-2025 | 2010 | 6,41 | 2,85 | 0,528 |
| Poliol NIAX IG-56 | 2890 | 6,60 | 2,28 | 0,529 |
| Voranol CP 3000 | 2940 | 6,76 | | 0,521 |
| Actol 31-56 | 3040 | 6,43 | | 0,534 |
| Poly-G 4031 PG | 3820 | 6,27 | | 0,539 |
| Poliol NIAX LC-45 | 3950 | 6,85 | 2,63 | 0,537 |
| Fluracol TPE 4542 | 4700 | 6,37 | | 0,530 |
| Polieter-poliol | 2000 - | 6,53 ± | 2,59 ± | 0,531 ± |
| | -5000 | 0,22 | 0,29 | 0,007 |

$\text{Sn}(\text{Oc})_2$ - diocteat stanoș

DBTDL - dibutildilaurat de staniu

DABCO - diazabicilcoctan

In Tab.7 sînt prezentate comparativ reactivitățile grupelor hidroxilice primare și secundare. Cercetînd aceste valori se poate observa o deosebire însemnată între reactivitatea grupărilor hidroxilice primare și secundare. Din datele prezentate reiese că valorile constantelor de viteză pentru grupele hidroxilice primare sînt similare în compuşii studiați, concluzie valabilă și pentru grupele hidroxilice secundare.

Tab.7 Constantele de viteză a grupelor hidroxilice primare și secundare cu fenilizocianatul la 25°C /22/

F. Willeboerse 1970

| Nr. crt. | Alcool | | $k \times 10^2$ l/mol·min |
|-------------|---|-------------------|------------------------------|
| 1. | $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ | 2-metoxietanol | 2,70 |
| 2. | $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3$ | 2-metoxipropanol | 2,56 |
| 5. | $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_3$ | metoxi-2-propanol | 0,58 |
| 3. | $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ | dietilenglicol | 2,76 |
| 6. | $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ | dipropilenglicol | 0,59 |
| 4. | $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3$ | dipropilenglicol | 2,44 |
| 7. | $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3$ | monometileter | 0,56 |

1,2,3,4 - alcooli primari; 5,6,7 - alcooli secundari.

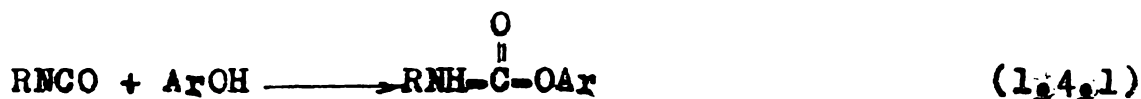
S-au determinat de asemenea constantele de viteză ale grupelor hidroxilice primare și secundare la o serie de polioli comerciali, rezultatele fiind prezentate în Tab.8.

Tab. 8 Valorile constantelor de viteză extrapolate a grupelor hidroxilice primare și secundare din câțiva polieter și poliesterpolioli pentru reacția cu fenilizocianatul catalizat de 0,2cc mol/l diazabicyclooctan /22/

| Produsul de reacție | Gruparea hidroxil primară | Gruparea hidroxil secundară | kx10 ² l/mol | |
|---|-------------------------------|--|-------------------------|-------------------|
| | | | hidroxil primar | hidroxil secundar |
| propilenglicol + etilenoxid + propilenoxid | hidroxietil | 2 ^o hidroxipropil | 2,46 | 0,531 |
| glicerină+etilenoxid+propilenoxid | hidroxietil | 2 ^o hidroxipropil | 2,46 | 0,531 |
| diethylentriamină+ etilenoxid + propilenoxid | - | 2 ^o hidroxipropil | - | 0,588 |
| serbitol + etilenoxid + propilenoxid | - | 2 ^o hidroxipropil | - | 0,517 |
| sucroză+etilenoxid + propilenoxid | hidroxietil | 2 ^o hidroxipropil | 2,2 | 0,50 |
| dipropilenglicol + -caprolactonă | 6 ^o hidroxihexanol | 2 ^o hidroxipropil | 1,9 | 0,53 |
| glicerină + -caprolactonă | 6 ^o hidroxihexanol | 2 ^o hidroxipropil | 2,0 | 0,53 |
| glicerină + -caprolactonă și -metilcaprolactonă | 6 ^o hidroxihexanol | 6 ^o hidroxihexanol 6 ^o metilhexanol | 2,0 | 0,32 |

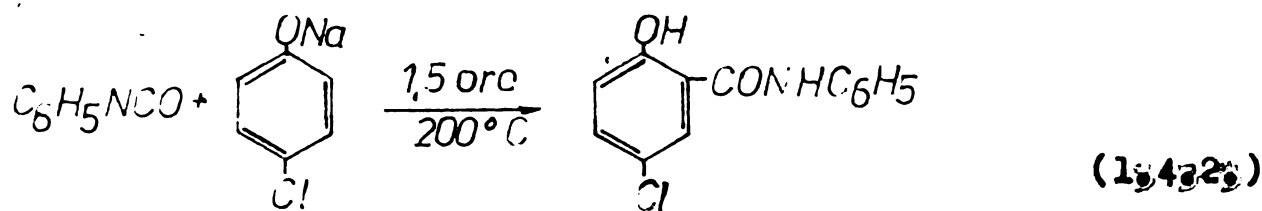
În baza cercetărilor efectuate, autorii /22/ conchid că lungimea catenei polioliului sau polieterului nu afectează sensibil viteza de reacție. Aceasta din urmă depinde numai de efectele sterice din imediata proximitate a grupării hidroxilice. Se pare totuși că poliesterii au o reactivitate ceva mai redusă decât polieterii.

Un caz aparte al reacției izocianatilor cu alcoolii îl reprezintă reacția cu fenolii. Fenolii fiind mai acizi decât alcoolii alifatici reacționează mult mai încet cu izocianatii decât alcoolii. Reacția majorității izocianatilor cu fenolii este atât de înceată la 50 - 70°C încât se utilizează curent catalizatori ca aminele terțiare sau clorura de aluminiu.



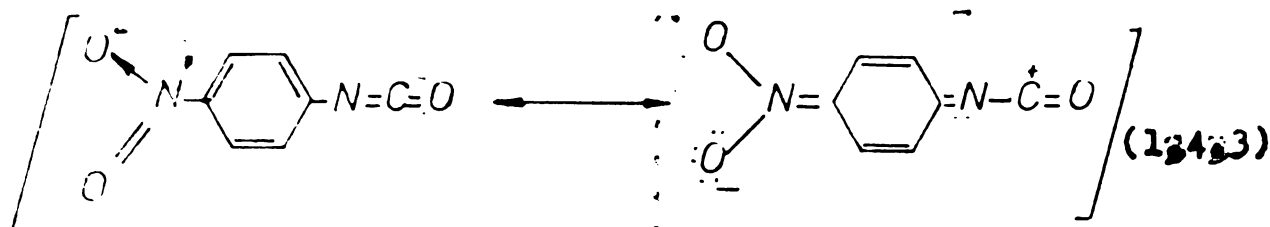
Grupările atrăgătoare de electroni în nucleul fenolic încetinesc reacția cu izocianatii, deoarece aceste grupări reduc corespunzător basicitatea hidroxilului. Acidul picric, 2,4,6-trinitrofenolul, prezintă un caz extrem al combinării efectelor sterice a celor două grupări din orto și a efectului celor trei grupări nitro atrăgătoare de electroni. Acest compus nu reacționează cu fenilizocianatul nici la încălzire îndelungată sub presiune.

În condiții extreme de temperatură fenilizocianatul reacționează cu sărurile de sodiu a fenolilor pentru a da o-hidroxiamide /3/



1.4.2. Structura izocianatului

Efectele electronice ale substituenților asupra reactivității fenilizocianatilor substituiți sînt deosebit de însemnate. Etape determinată de viteză implicînd atacul unui donor de electroni asupra carbonului izocianatului demonstrează că substituenții atrăgători de electroni vor facilita reacția. Astfel p-nitrofenilizocianatul prin efectul inductiv și mezomer atrăgător de electroni al grupei nitro este mult mai reactiv decît fenilizocianatul /3/.



Substituenții donori de electroni reduc caracterul pozitiv al atomului de carbon izocianic și astfel micșorează viteza de reacție. În Tab. 9 sînt prezentate cîțiva substituenți și efectul lor asupra constantei de viteză a reacției fenilizocianatului substituit.

Tab. 9 Efectul substituenților asupra reactivității monoizocianatilor aromatici cu metanol /3/ ($p\text{-R C}_6\text{H}_4\text{NCO}$, dibutiletex, 20°C , $0,03\text{ M}$ trietilamină, concentrația izocianatului și alcoolului $0,24\text{ M}$)

| Constanta | Ciclohexil | $\text{CH}_3\text{O-}$ | $\text{CH}_3\text{-}$ | H- | $\text{NO}_2\text{-}$ |
|--|------------|------------------------|-----------------------|------|-----------------------|
| $k_{\text{exp}} \cdot 10^4$ l/mol·sec | 0,035 | 16,5 | 25 | 37,7 | 5000 |

In Tab. 9 se prezintă o serie de date comparative obținute de diferiți autori /23,24,25/ privind reactivitatea relativă față de fenilizocianat a fenilizocianatilor substituiți.

Reacțiile fenilizocianatilor substituiți cu alcoolii sînt bine corelate de ecuația lui Hammett. Constanta de reacție ρ este dependentă de natura reactanților și de condițiile de reacție. Din Tab. 11 reiese însă că valoarea ρ depinde și de natura alcoolului și solventului în care se realizează reacția.

Tab. 10 Efectul relativ al substituenților asupra reactivității fenilizocianatilor substituiți în reacția cu alcoolii /3/

| Substituent | Reactivitatea relativă în sistemul indicat | | | |
|----------------------------|--|--|---|-----------|
| | 2-etilhexanol, bensen, 28° Bailey /12/ | Metanol dibutiletex $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, 20° /25/ | n-Butanol toluen $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ /24/ | |
| $p\text{-SO}_2$ | 50 | - | - | - |
| $p\text{-NO}_2$ | 35 | 41 | 130 | - |
| $m\text{-NO}_2$ | - | 33 | - | - |
| $m\text{-CF}_3$ | - | 10 | - | - |
| $m\text{-Cl}$ | 7 | 7,5 | - | - |
| $m\text{-Br}$ | - | 7,5 | - | - |
| $m\text{-NCO}$ | 6 | 5 | - | 6-7 |
| $p\text{-NCO}$ | 6 | 4 | - | 4 |
| $p\text{-Cl}$ | - | 3,5 | - | - |
| $p\text{-NHCOOR}$ | 2 | 1,5 | - | 1 |
| $p\text{-C}_6\text{H}_5$ | - | 1,5 | - | - |
| $m\text{-NHCOOR}$ | 2 | 1,5 | - | 2 |
| $m\text{-CH}_3\text{O}$ | - | 1,3 | - | - |
| nesubstituit | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| $p\text{-n-C}_4\text{H}_9$ | - | 0,7 | - | - |
| $m\text{-CH}_3$ | 0,5 | 0,6 | - | - |
| $p\text{-CH}_3$ | 0,5 | 0,6 | 0,5 | 0,5 |
| $p\text{-CH}_3\text{O}$ | - | 0,5 | 0,4 | - |
| $o\text{-CH}_3$ | 0,08 | - | - | 0,17-0,25 |
| $o\text{-CH}_3\text{O}$ | 0,04 | - | - | - |

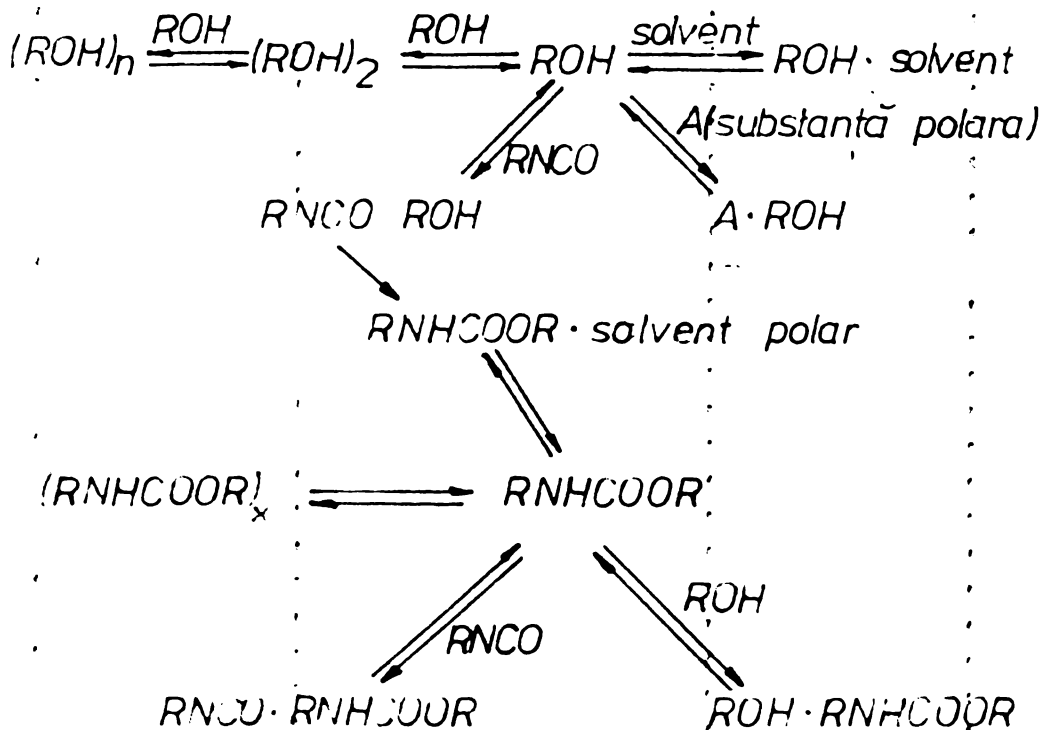
Valorile pozitive ale lui ρ sînt caracteristice reacțiilor favorizate de substituenți atrăgători de electroni.

Tab. 11 Variația parametrului ρ funcție de natura alcoolului și solventului

| Reactant | Condiții | ρ | Literatură |
|------------|--|--------|------------|
| metanol | heptan 25°C | 3,3 | /7/ |
| | dioxan 25°C | 2,6 | |
| i-propanol | heptan 25°C | 1,84 | /9/ |
| | ciclohexan 25°C | 1,86 | |
| | CCl ₄ 25°C | -1,77 | |
| | C ₆ H ₆ 25°C | 1,73 | |
| | C ₆ H ₅ CH ₃ 25°C | 1,73 | |
| | C ₆ H ₅ Cl 25°C | 1,74 | |
| | 1,2 Cl ₂ C ₆ H ₄ 25°C | 1,76 | |

1.4.3. Influența solventului și a formării legăturilor de hidrogen

Sistemele de reacție ce studiază reacțiile izocianatilor cu alcoolii sînt deosebit de complexe. Din cauza multitudinii de posibilități de interacționare a tuturor moleculelor din sistem este deosebit de importantă stabilirea influenței fiecăruia asupra mersului reacției. Interacțiunile ce pot avea loc în aceste sisteme se pot ilustra prin următoarea schemă /10, 44/



Reacția izocianatilor cu alcoolii se desfășoară după modelul cinetic de ordinul 2. Mulți cercetători consideră că deviațiile observate respectiv schimbarea ordinului de reacție față de alcool se explică prin formarea complexilor cu diferite specii de molecule din sistem inclusiv moleculele de alcool. Studiindu-se influența autoasociației alcoolului asupra reacției sale cu izocianatul s-au obținut datele din Tabelul 2. S-a studiat reacția fenilizocianatului cu alcoolul etilic în heptan la 50°C /26/. Datele arată că în intervalul de concentrații studiat nu are loc variația constantei dielectrice a mediului spre deosebire de conținutul de monomer (α) și autoasociat ($1-\alpha$).

Dacă se presupune că posibilitatea de reacționare a tuturor grupelor OH în autoasociat este asemănătoare și nu depinde de gradul de asociere a alcoolului se poate scrie următoarea expresie pentru constanta de viteză studiată:

$$k_{\text{exp}} = k_M [\text{ROH}]_M + k_{\text{as}} [\text{ROH}]_{\text{as}} \quad (1,4,1)$$

Tab. 2 Date cinetice ale reacției PhNCO cu EtOH în heptan la 50°C /26/.

| ROH ₀ M | 10 ³ k sec ⁻¹ | 10 ³ k _{exp} 1/mol,sec | α | 1- α |
|--------------------|-------------------------------------|--|----------|-------------|
| 0,072 | 0,031 | 0,43 | 0,89 | 0,11 |
| 0,13 | 0,06 | 0,46 | 0,80 | 0,20 |
| 0,15 | 0,10 | 0,67 | 0,74 | 0,26 |
| 0,15 | 0,09 | 0,60 | 0,74 | 0,26 |
| 0,18 | 0,15 | 0,82 | 0,70 | 0,30 |
| 0,19 | 0,17 | 0,93 | 0,68 | 0,32 |
| 0,22 | 0,16 | 0,73 | 0,66 | 0,34 |
| 0,23 | 0,21 | 0,91 | 0,64 | 0,36 |
| 0,25 | 0,30 | 1,18 | 0,61 | 0,39 |
| 0,26 | 0,31 | 1,21 | 0,60 | 0,40 |
| 0,26 | 0,30 | 1,15 | 0,60 | 0,40 |
| 0,30 | 0,34 | 1,13 | 0,57 | 0,43 |
| 0,31 | 0,38 | 1,23 | 0,56 | 0,44 |
| 0,36 | 0,41 | 1,13 | 0,51 | 0,49 |
| 0,37 | 0,44 | 1,19 | 0,50 | 0,50 |
| 0,43 | 0,59 | 1,36 | 0,46 | 0,54 |
| 0,44 | 0,63 | 1,43 | 0,46 | 0,54 |
| 0,50 | 0,75 | 1,50 | 0,44 | 0,56 |
| 0,51 | 0,66 | 1,30 | 0,43 | 0,57 |
| 0,52 | 0,72 | 1,38 | 0,43 | 0,57 |
| 0,59 | 0,87 | 1,47 | 0,41 | 0,59 |
| 0,61 | 0,84 | 1,37 | 0,40 | 0,60 |
| 0,64 | 0,86 | 1,35 | 0,39 | 0,61 |
| 0,76 | 1,13 | 1,49 | 0,36 | 0,64 |
| 0,90 | 1,36 | 1,51 | 0,33 | 0,67 |
| 1,02 | 1,59 | 1,56 | 0,31 | 0,69 |
| 1,05 | 1,50 | 1,43 | 0,31 | 0,69 |
| 1,05 | 1,54 | 1,46 | 0,31 | 0,64 |

$[ROH]_M$; $[ROH]_{as}$ - alcool monomer și autoasociaț; α - grad mediu de asociere care caracterizează numărul centrilor de reacție ai asociatului

Din ecuația bilanțului alcoolului:

$$[ROH]_0 = [ROH]_M + \alpha [ROH]_{as} \quad (1.4.2)$$

Fracția moleculelor asociate din sistem:

$$\frac{[ROH]_{as}}{[ROH]_M} = \frac{1 - \alpha}{\alpha} \quad (1.4.3)$$

unde $\alpha = \frac{[ROH]_M}{[ROH]_0}$ (1.4.4)

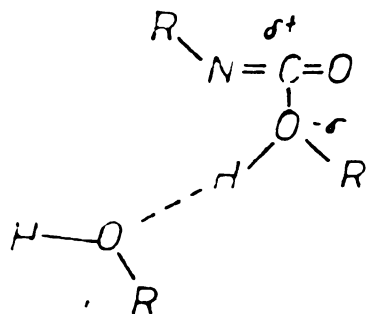
Deci constanta de viteză efectivă de ordinul doi se poate scrie sub forma:

$$k_{of} = \frac{k_{exp}}{[ROH]_0} = k_M \alpha + k_{as} (1 - \alpha) \quad (1.4.5)$$

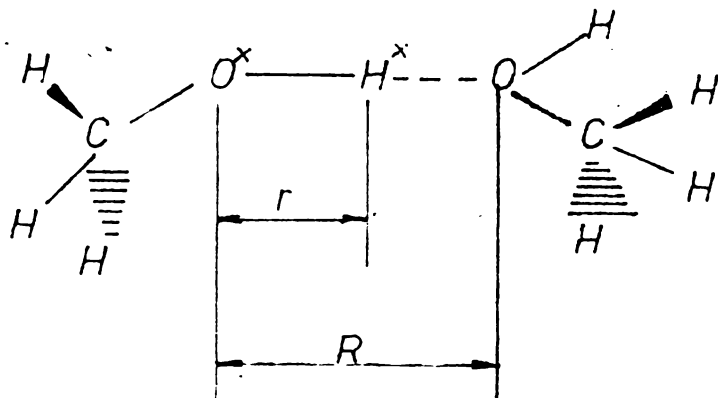
$$k_{of} = k_M + (k_{as} - k_M)(1 - \alpha) \quad (1.4.6)$$

Datele experimentale corespund bine cu aceste ecuații. Intrucât în etapa lentă are loc atacul nucleofil al unei molecule de alcool la izocianat, moleculele de alcool asociate prin legături de proton își păstrează capacitatea de reacție. Moleculele implicate în legături de hidrogen în calitate de donori de protoni au o densitate mărită de electroni la atomul de oxigen deci o reactivitate mărită deasemenea față de izocianat.

Metoda "Extended Hückel" aplicată la alcoolul metilic asociat a dus la următoarele rezultate:



În calcule s-a utilizat modelul linear al asociatului metanolului în care atomii $O^{\delta-}$, $H^{\delta+}$ și O sînt situați pe aceeași dreaptă /26/.



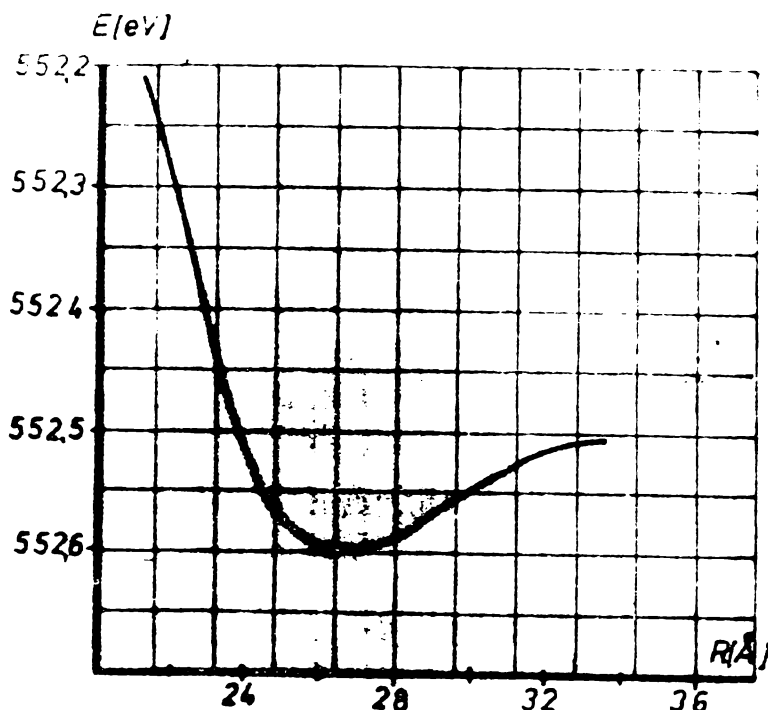
P arametrii structurali ai moleculei de metanol s-au ales conform datelor din literatură /27/3. Distanța O^x-O (R) în complex s-a variat de la 3,2 la 1,8 Å, lungimea legăturii O^x-H^x (r) de la 0,956 la 1,05 Å. Elementele diagonale ale matricii hamiltonianului s-au luat egale cu potențialele verticale de ionizare a atomilor în stările de valență corespunzătoare: $H(1s) - 13,6\text{eV}$; $C(2s) - 21,4\text{eV}$; $C(2p) - 11,4\text{eV}$; $O(2s) - 32,2\text{eV}$; $O(2p) - 16,5\text{eV}$; Exponenții orbitalilor atomici a atomilor H , C și O s-au luat egali cu 1,2; 1,625 și 2,275. Elementele nediagonale ale matricii hamiltonianului (H_{ij}) s-au calculat cu aproximația Volsberg - Helmholtz /28/2.

$$H_{ij} = -\frac{1}{2} K S_{ij} (H_{ij} - H_{jj}) \quad (1,457)$$

S_{ij} - integralele de acoperire a orbitalilor atomici, iar K s-a luat egal cu 1,75.

În fig.7 este ilustrată dependența energiei totale a sistemului constituit din 2 moli de alcool ca funcție de distanța $O^x - O$ în complexul de asociere la o lungime de legătură O^x-H^x egală cu 1,05 Å (10% prelungită față de lungimea legăturii respective din monomer). Minimul de energie corespunzător configurației celei mai stabile a complexului se observă la $R = 2,6$ Å, ceea ce corespunde cu datele existente și cu reprezentările referitoare la construcția complexelor cu legătură de hidrogen.

Fig. 7 Dependența energiei totale a electronilor dimerului liniar de metanol de distanța R dintre atomii de oxigen la $r = 1,05 \text{ \AA}$ /26/



Energia legăturii de hidrogen în modelul de dimer dat ($R = 2,6 \text{ \AA}$, $r = 1,05 \text{ \AA}$) este aproximativ $2,3 \text{ kcal/mol}$. În intervalul distanțelor R , r studiat nu se observă minimumul de energie după coordonata r ceea ce este caracteristic pentru calculele sistemelor asemănătoare. Prin creșterea stabilității complexului în urma formării legăturii de hidrogen ce are loc ca urmare a apropierii a două molecule de alcool, se observă o creștere esențială a densității electronice la atomul de oxigen O^X . Aceasta are loc ca urmare a "tregerii" sarcinii din atomul de oxigen a celui de a doua molecule de alcool. Densitatea de electroni de la atomul de hidrogen variază de asemenea. Pe măsură ce se apropie două molecule de alcool, sarcina pozitivă la atomul H^X crește. În intervalul $R = 3,2 - 2,2 \text{ \AA}$ se observă creșterea sarcinii pozitive la atomul de H^X la prelungirea legăturii O^X-H^X .

În reacțiile studiate mărirea fracției de sarcină negativă la atomul de oxigen alcoolic care atacă reactantul electrofil trebuie să favorizeze desfășurarea reacției. Creșterea sarcinii pozitive la atomul de hidrogen al grupei OH este de asemenea un factor pozitiv. La formarea uretanului din izocianat și alcool acesta duce la scindarea mai ușoară a legăturii oxigen - hidrogen.

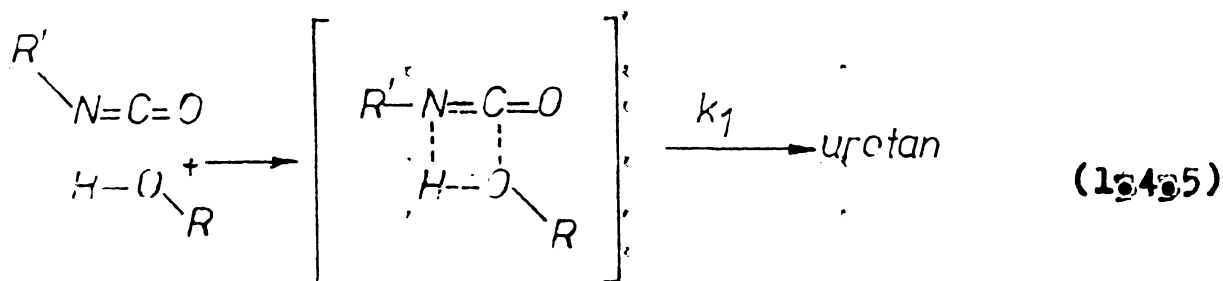
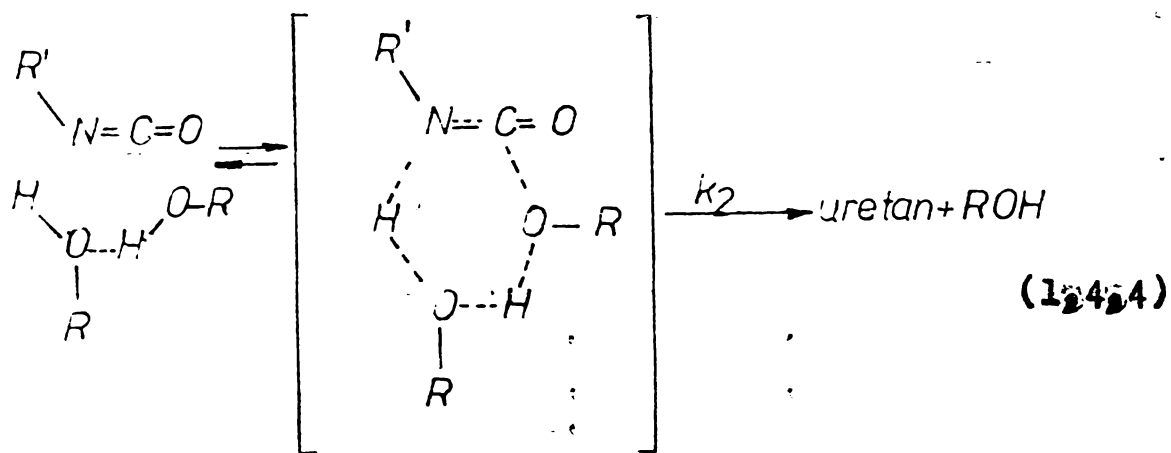
Kolodyazhnyi /29/ obține o serie de date care sprijină cele prezentate anterior. Pe baza rezultatelor obținute s-a ajuns la concluzia că reacția fosforizocianatilor cu butanolul prezintă o cinetică de ordinul unu față de izocianat, iar ordinul reacției față de alcool tinde către unu cu creșterea temperaturii. Dependența observată poate fi explicată dacă este luată în considerare asocierea alcoolilor, care scade de asemenea cu creșterea temperaturii. Se poate astfel calcula constanta de asociere a alcoolului k iar din dependența sa de temperatură se poate determina energia legăturilor de hidrogen dintre moleculele de $n-C_4H_9OH$ în dimer egală cu 6 kcal/mol. Această valoare corespunde energiei legăturii de hidrogen a $n-C_4H_9OH$ obținută prin metodă spectroscopică IR în CCl_4 /30/.

Parametrii aparenti de activare a acestor reacții sînt cuprinși în Tab. 13.

Tab. 13 Parametrii aparenti de activare a reacției fosforizocianatilor cu butanolul /30/

| | Butanol asociat dimer | | butanol liber | |
|--|---------------------------------|---|---------------------------------|---|
| | ΔH^\ddagger kcal/mol | ΔS^\ddagger cal/mol $^\circ K$ | ΔH^\ddagger kcal/mol | ΔS^\ddagger cal/mol $^\circ K$ |
| $\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{O} \\ \quad \diagdown \\ \quad \text{S} \\ \quad \parallel \\ \quad \text{P-NCO} \\ \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{O} \end{array}$ | 5 | -48,2 | 12,2 | -31,2 |
| $\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5\text{O} \\ \quad \diagdown \\ \quad \text{S} \\ \quad \parallel \\ \quad \text{P-NCO} \\ \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{O} \end{array}$ | 4 | -49,4 | 11,8 | -32,2 |

Scăderea energiei de activare la interacțiunea izocianatului cu moleculele asociate este considerată de autori ca legată de avantajele energetice de desfășurare a reacției prin starea de tranziție ciclică de șase centri. O energie de activare mai scăzută determină o creștere corespunzătoare a vitezei de reacție.



Bineînțeles că starea de tranziție de șase centri necesită o entropie de activare corespunzător mai scăzută, ceea ce defavo- rizează reacția.

În afară asocierii prin legături de protoni mediul de reacție prin polaritatea sa poate afecta în mod considerabil viteza de reacție a izocianatilor cu alcoolii. Spre exemplificare se prezintă datele privind reacția fenilizocianatului cu butanol (Tab.14).

Creșterea polarității mediului scade în general viteza de reacție ceea ce corespunde unei stări de tranziție mai puțin polare decât starea inițială.

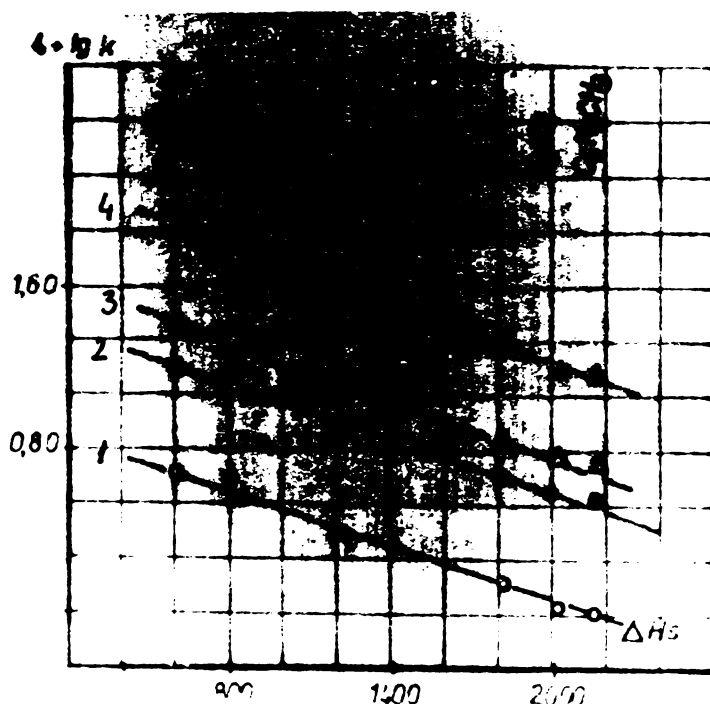
Tablă 4 Constantele aparente de viteză de ordinul doi pentru reacția butanol - fenilizocianat în diferiți solvenți la 25°C/31/

| Solvent | Constanta dielectrică | BuOH PhNCO M | $k_2 \times 10^{-3} \text{M}^{-1} \text{min}^{-1}$ | |
|--------------------------------|-----------------------|--------------------|--|-------------------------|
| | | | inițial | la conv. min. de 50% |
| Ciclohexan | 2,02 | 0,15 | 39 | |
| n-Heptan | 1,93 | 0,15 | 39 | |
| | | 0,35 | 40 | 33 |
| | | 0,80 | 44 | 28 |
| Tetraclorură de carbon | 2,24 | 0,15 | 18 | |
| | | 0,80 | 39 | 28 |
| m-Xilen | 2,37 | 0,15 | 11 | |
| | | 0,80 | 26 | 19 |
| Toluen | 2,38 | 0,15 | 9,2 | |
| | | 0,80 | 25 | 22 |
| Clorbenzen | 5,71 | 0,15 | 8,0 | |
| Benzen | 2,28 | 0,15 | 5,8 | |
| | | 0,80 | 22 | 18 |
| Cloroform | 4,81 | 0,15 | 2,9 | |
| | | 0,80 | 18 | 16 |
| 1,2-Diclorețan | 10,65 | 0,15 | 2,7 | |
| | | 0,80 | 17,4 | 11 |
| Dibutileter | 3,08 | 0,15 | 2,1 | |
| | | 0,25 | 3,7 | 3,2 |
| | | 0,50 | 6,5 | 4,7 |
| | | 0,80 | 9,5 | 5,8 |
| | | 1,00 | 11,5 | 6,5 |
| | | 1,20 | 13,5 | 7,0 |
| Nitrobenzen | 36,1 | 0,15 | 1,8 | |
| Metil-etil cetonă | 18,4 | 0,15 | 0,33 | |
| | | 0,80 | 1,85 | 1,1 |
| Butilacetat | 5,01 | 0,15 | 0,26 | |
| | | 0,80 | 2,5 | 2,0 |
| Etilacetat | 6,4 | 0,15 | 0,18 | |
| | | 0,80 | 2,4 | 1,6 |
| Tetrahidrofuran | 8,20 | 0,15 | 0,17 | |
| Acetonitril | 38,8 | 0,15 | 0,15 | |
| | | 0,80 | 1,3 | 1,25 |
| Dioxan | 2,21 | 0,15 | 0,08 | |
| | | 0,80 | 1,0 | 0,95 |
| Dietilenglicoldimetil- eter | | 0,80 | 0,79 | 0,70 |

După cum se poate vedea, trecerea de la un solvent inert nepolar cum este heptanul la dioxan capabil de asocieri prin legături de proton în calitatea sa de donator de electroni duce la o scădere esențială a vitezei de reacție. Deoarece constanta dielectrică în acest caz este neschimbată scăderea vitezei de reacție nu poate fi înțeleasă decât dacă admitem că are loc solvatarea specifică a reactanților mai importantă decât cea a stării de tranziție,

La o concluzie identică ajung și Zolotarevskaya și colaboratorii /9/ cercetînd corelația constantei de viteză a reacției arilizocianatilor cu alcoolul izopropilic cu entalpia de amestecare a alcoolului,

Fig. 8 Corelația constantei de viteză a reacției arilizocianatilor cu alcoolul izopropilic, cu entalpia de amestecare a alcoolului /9/



1. - PhNCO; 2. - 4-ClPhNCO; 3. - 3-ClPhNCO; 4. - 3,4-Cl₂PhNCO

Formarea legăturilor de hidrogen cu alcoolul ar trebui să ușureze atacul nucleofil al alcoolului la izocianat, deoarece la o astfel de asociere crește bazicitatea atomului de oxigen hidroxilic. Pe de altă parte încetinirea vitezei de reacție (cel studiat în dioxan /7/) trebuie înțeleasă presupunînd că atomul

2/2

de hidrogen alcoolic, ca urmare a unei astfel de solvatări, se blochează prin solvent. Solvatarea izocianatului de către dioxan are loc prin interacția dintre electronii neparticipanți ai dioxanului și centrul electrofil de la carbonul izocianic.

Din Tab.15 reiese că cu cât este mai puternic acceptor de electroni izocianatul cu atât scade mai mult viteza lui de reacție cu alcoolul datorită solvatării sale mai importante. Raportul constantelor de viteză heptan - dioxan crește cu creșterea efectului atrăgător de electroni din nucleul benzenic al izocianatului.

Tab.15 Viteza de reacție a fenilizocianatilor substituiți cu metanolul în heptan, dioxan în prezență de dibutildilaurat de staniu la 25°C /7/

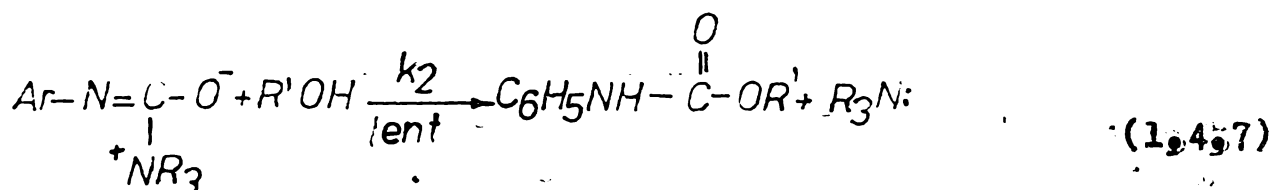
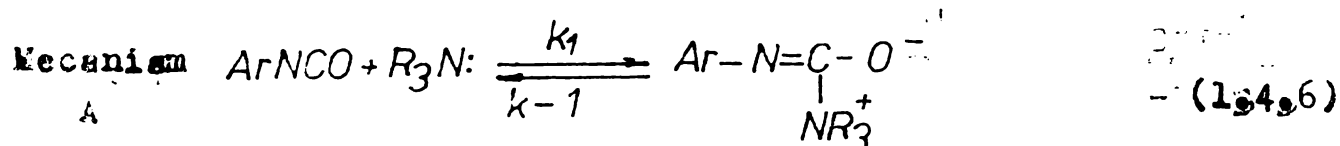
| R | necat, k ₂ l/mol ₂ sec | heptan | est ₂ | k ₂ ^{exp} | k ₂ ^{exp} |
|------------------------|--|-------------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|
| R-PhNCO | în heptan | în dioxan | k ₂ ^{dioxan} | k ₂ ^{exp} | k ₂ ^{exp} |
| | | | k ₂ | l/mol ₂ sec | k ₂ |
| | | | | pt ₂ heptan | heptan · 10 ⁻⁴ |
| 0,07 m-CH ₃ | 2,9 ₂ · 10 ⁻⁴ | 1,3 · 10 ⁻⁵ | 22,3 | 6,6 ₂ · 10 ² | 228,0 |
| 0,0 H | 5,4 ₂ · 10 ⁻⁴ | 2,2 ₂ · 10 ⁻⁵ | 24,6 | 7,4 ₂ · 10 ² | 137,0 |
| 0,23 p-Cl | 3,6 ₂ · 10 ⁻³ | 9,2 ₂ · 10 ⁻⁵ | 39,2 | 1,2 ₂ · 10 ³ | 33,3 |
| 0,37 m-Cl | 7,6 ₂ · 10 ⁻³ | 1,9 ₂ · 10 ⁻⁴ | 40,0 | 1,5 ₂ · 10 ³ | 19,8 |
| 0,71 m-NO ₂ | 9,2 ₂ · 10 ⁻² | 1,9 ₂ · 10 ⁻³ | 48,3 | 2,1 ₂ · 10 ³ | 2,3 |
| | 3,3 | 2,6 | - | 0,9 | - |

Pe de altă parte solvatarea izocianatilor prin solventul S duce la deplasarea densității de electroni în legătura N - C la atomul de azot ceea ce la rândul său poate favoriza interacția electrofilă a acestuia cu protonul alcoolic. În dioxan, solventul asociindu-se cu protonul alcoolic, îi reduce disponibilitatea pentru fixare la azotul izocianic, micșorând de asemenea viteza de reacție.

1.4.4.4. Cataliza prin amine terțiare

Cea mai însemnată parte a aplicațiilor industriale a izocianatilor utilizează reacțiile catalitice în special la prepararea spumelor poliuretanelor. Există o multitudine de compuși care catalizează reacția, însă sînt două clase care se disting prin largă lor utilizare de ceilalți compuși. Aceste două clase de compuși sînt aminele terțiare și compușii organici ai staniului.

Mecanismul curent acceptat pentru reacția izocianatilor cu alcoolii catalizat de amine terțiare implică formarea complexului amină - izocianat urmată de reacția complexului cu alcoolul în care se formează uretumul și este regenerat catalizatorul/2,32,33/

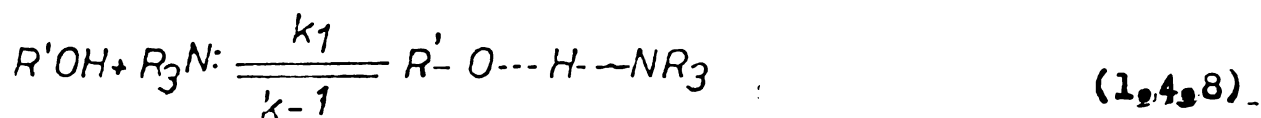


Pe baza acestui mecanism, aplicînd metoda intermediarului instabil referitor la complexul aminei cu izocianatul se poate deduce următoarea ecuație a vitezei de reacție:-

$$v = \frac{k_1 k_2 [\text{ArNCO}] [\text{R}_3\text{N}] [\text{R}'\text{OH}]}{k_{-1} + k_2 [\text{R}'\text{OH}]} \quad (1,4,8)$$

Deși acceptat de majoritatea autorilor, acest mecanism prezintă și unele deficiențe. Una din deficiențele cele mai serioase este că constante de viteză k_1 variază cu natura alcoolului cu toate că acest mecanism presupune că viteza de formare a complexului amină - izocianat este independentă de natura alcoolului.

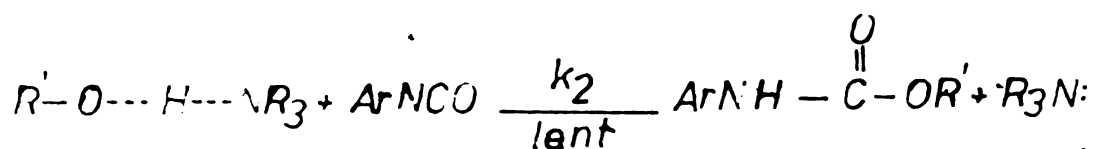
Ca alternativă la acest mecanism pentru a explica tocmai influența alcoolului a fost propus mecanismul B. În acest mecanism amina interacționează în prima etapă cu alcoolul:



Mecanism

B

(1,4,9)



Prin metoda intermediarului instabil, acceptând în acest caz drept intermediar asociatul aminei cu alcoolul, se obține o expresie cinetică de același tip cu cea prezentată:

$$v = \frac{k_1 k_2 [\text{ArNCO}] [\text{R}_1\text{OH}] [\text{R}_3\text{N}]}{k_{-1} + k_2 [\text{ArNCO}]} \quad (1.4.9)$$

Conform lui Burkus /34,35/, mecanismul B nu poate explica reacția izocianatilor cu alcoolii în prezența aminelor terțiare, dar este operativ în reacția izocianatilor cu reactanți mai acizi ca fenolii, tiofenolii sau mercaptanii cu care aminele formează complecși avînd un caracter ionic însemnat. Smith și Friedrich /36/ referindu-se la efectul ionizant al aminelor asupra tiolilor explică formarea tiouretanilor la reacția catalizată de amine terțiare între 2-mercaptoetanol și fenilizocianat prin acest mecanism. Similar Iwakura și Okada /37/ postulează un complex amină - tiol ca fiind implicat în mecanismul reacției catalizate de amine terțiare a izocianatilor cu tiolii.

La reacția izocianatilor cu alcoolii mecanismul A este preferat de majoritatea autorilor, avînd în vedere efectele sterice la nivelul moleculelor catalizatorilor aminici. Impiedecarea sterică la nivelul aminelor terțiare micșorează considerabil activitatea catalitică a acestora. În fapt efectul steric ar putea fi operativ numai în cazul mecanismului A deoarece mecanismul B implică un simplu transfer de proton care este puțin influențat de factori sterici. Se mai poate adăuga și faptul cunoscut că aminele terțiare favorizează reacția posibilă de trimerizare a izocianatilor care implică fără îndoială un complex amină - izocianat.

Dovezi importante în sprijinul unuia sau altuia dintre mecanisme pot fi aduse de punerea în evidență a complecșilor presupuși prin diferite metode fizice cum ar fi: analize spectroscopice, determinări de mase moleculare.

Pestemer și Lauerer /38/ au considerat ca demonstrată existența complecșilor între izocianat și aminele terțiare prin urmărirea procesului prin spectroscopie IR. Dispariția benzii NCO și apariția unor noi benzi au fost puse pe seama formării acestor complecși. Aceste determinări au fost însă verificate de o serie de cercetători /33,39,40/, fără să fie reproduse. Pe baza datelor obținute s-a presupus că Pestemer și Lauerer au obținut modificările respective datorită reacției cu apa existentă în reactanții. Au fost cu ușurință puse în evidență însă combinațiile

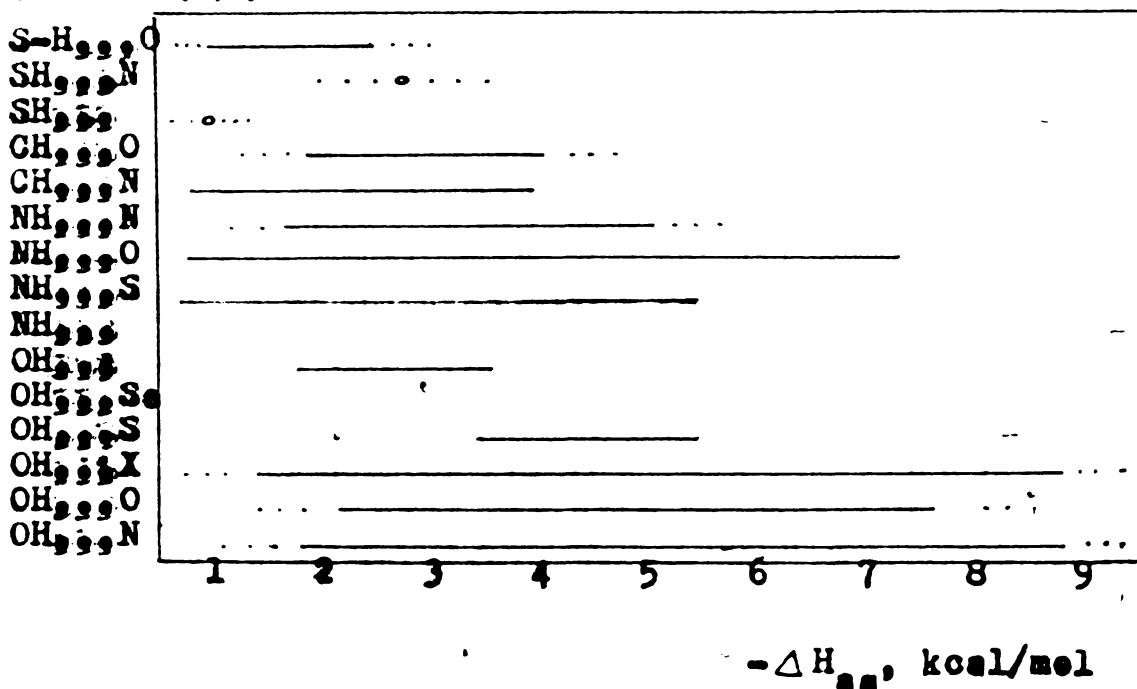
rezultate prin asocieri prin legături de protoni dintre aminele terțiare și alcooli sau fenoli.

Tab.16 Moduri de vibrație afectate de legătura de hidrogen /41/

| Modul de vibrație | Reprezentare | Domeniu cm^{-1} | Atribuire |
|-------------------|---|--------------------------|--|
| ν_1 | $\overleftarrow{A} - \overrightarrow{H_{\dots}B}$ | 3500-2500 | întindere A-H |
| ν_2 | $A - \overset{\uparrow}{H_{\dots}B}$ | 1700-1000 | deformare în plan A-H |
| ν_3 | $A - \overset{\uparrow}{H_{\dots}B}$ | 900-300 | deformare în afara planului |
| ν_4 | $A - H_{\dots}B \rightarrow$ | 250-100 | $H_{\dots}B$ întindere |
| ν_5 | $A - H_{\dots}B$ | sub 200 | deformare $H_{\dots}B$ în plan |
| ν_6 | - | sub 200 | deformare $H_{\dots}B$ în afara planului |

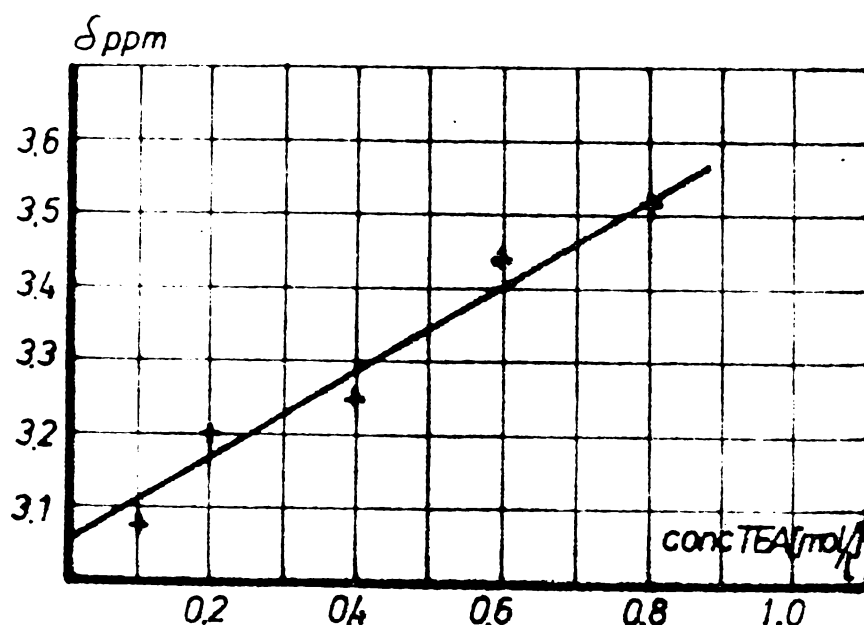
Pe baza informațiilor aduse de metodele spectroscopice IR și Raman a devenit posibilă calcularea energiilor legăturilor de hidrogen, datele fiind prezentate în Tab.17.

Tab.17 Energia legăturii de hidrogen ($A-H_{\dots}B$) în specii heteroasociate /42/



Studiindu-se sistemul trietilamină - 1-metoxi-2-propanol în ciclohexan s-a observat deplasarea la cimpuri mai joase a semnalului O-H cu creșterea concentrației aminei terțiare, ceea ce este o dovadă evidentă a asociației între catalizatorul aminic și alcool (Fig.9);

Fig.9 Dependența concentrației protonului hidroxilic al 1-metoxi-2-propanolului de concentrația trietilaminei în ciclohexan /39/



S-a studiat de asemenea posibilitatea de a forma complecși ai alcoolului cu catalizatorul combinat, amină terțiară + combinație organo-stanică în sistem fără solvent. Datele sînt prezentate în Tab.18 care arată că deviația semnalului în cazul amestecului celor doi catalizatori este mai mare decît a fiecăruia în parte, ceea ce pare să devedească efectul sinergic observat la folosirea amestecului de catalizatori.

Tab.18 Efectul raportului molar trietilamină - dibutildilaurinat stanic asupra deplasării chimice a protonului hidroxilic din 1-metoxi-2-propanol /39/

| Raport molar Alcool/TEA/DBDLSn | δ ppm |
|-----------------------------------|--------------|
| 5/0/1 | 4,22 |
| 5/1/0 | 4,44 |
| 5/1/1 | 4,47 |
| 10/1/1 | 4,94 |

S-au făcut de asemenea eforturi pentru detectarea complexelor ce se formează între catalizator și izocianat, însă prin metoda spectroscopiei RMN nu s-a reușit punerea în evidență a unui asemenea compus.

S-a studiat de asemenea prin spectroscopia de UV maximumul de absorbție a cromoforului benzenoid în soluție de ciclohexan uscat, dar s-a constatat că nu apare nici o schimbare la adăugarea aminei terțiare, chiar dacă se ajunge la raport aproape echimolecular cu izocianatul. În cazul izocianatilor alifatici s-a studiat cromoforul $-N=C=O$ de la $220-375 \mu m$ fără a se detecta vreo schimbare prin adăos de amină terțiară. Pe baza acestor date s-a ajuns la concluzia că nici spectroscopia UV nu permite detectarea complexelor izocianat - catalizator /39/.

Prin metode crioscopice s-a reușit detectarea atât a complexelor alcoolului cu amine terțiare cât și a izocianatilor cu acesta. R.L. Sidney și K.C. Frisch /43/ au utilizat cu succes această metodă obținând rezultate deosebit de valoroase prezentate în Tab.19 și 20.

Din datele Tab.20 se poate observa formarea complexului trietilamină - alcool. Creșterea concentrației aminei la concentrație constantă de alcool reduce excesul de alcool față de amină și prin aceasta cantitatea relativă de amină implicată în complex scade. Este evident că sistemul se comportă ca un echilibru de asociere prin formarea de legături de proton.

Tab.19 Formarea complexului în amestec 1-metoxi-2-propanol-trietilamină determinat prin scăderea punctului de congelare a benzenului /43/

| Conc. 1-metoxi-2-propanol g/l | Conc. TEA g/l | M calculat fără complex (a) | M calculat 100% complex (b) | M experimental (c) | % Catalizator în complex $\frac{c-a}{b-a} \times 100$ |
|-------------------------------|---------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------|---|
| 54,8 | 0 | 90 | - | 121 | - |
| 54,8 | 10,5 | 120 | 149 | 126 | 20 |
| 54,8 | 29,3 | 114 | 192 | 127 | 16 |
| 54,8 | 40,3 | 114 | 219 | 128 | 13 |

În cazul interacției dintre izocianati și amine concentrația în complex a aminei crește o dată cu concentrația acestuia în soluție chiar dacă izocianatul păstrează o concentrație constantă. Aceasta se explică fără îndoială printr-un proces de echilibru cu o constantă de echilibru mult mai mare decât în cazul precedent.

Tab.20 Formarea complexului fenilizocianat - trietilamină determinat prin scăderea punctului de congelare a benzenului /43/

| Conc. PhNCO g/l | Conc. TEA g/l | M calculat fără complex (a) | M calculat 100% complex (b) | M experimental (c) | % Catalizator în complex $\frac{c-a}{b-a} \times 100$ |
|-----------------|---------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------|---|
| 61,9 | 0 | 119 | - | 119 | - |
| 61,9 | 8,9 | 116 | 132 | 120 | 25 |
| 61,9 | 18,8 | 113 | 156 | 122 | 21 |
| 61,9 | 27,7 | 112 | 172 | 132 | 33 |

Informații deosebit de importante se pot obține având în vedere activitatea catalizatorilor funcție de bazicitatea lor respectiv încărcarea lor sterică. După cum a fost arătat într-o serie de lucrări /5, 32, 33/, activitatea catalizatorilor amină terțiară cu aceeași încărcare sterică este proporțională cu bazicitatea lor.

În Tab.21 se dau pentru comparație activitatea catalitică și bazicitatea cîterva amine terțiară. După cum reiese din acest tabel, pentru aceeași bazicitate exprimată prin valori apropiate

sau egale de pK_a , activitatea catalitică a aminei poate fi foarte diferențiată. Aminele terțiare cu încărcare sterică mai mare sînt corepunzător mai reactive față de cele cu o încărcare sterică mai mică. Pentru o încărcare sterică similară, activitatea catalitică crește cu bazicitatea aminei după cum era de așteptat. Importanța efectului steric în activitatea aminei justifică mai degrabă un mecanism de tip A față de cel de tip B.

Se poate presupune că atacul nucleofil al aminei la izocianat este afectat de încărcarea sterică la nivelul azotului aminei terțiare.

Flynn /44/ este de părerea că factorii sterici nu joacă un rol în formarea complexului izocianat - amină, ci la apropierea moleculei de alcool de acest complex în a doua etapă a reacției.

Tab. 21 Activitatea catalitică a unor amine terțiare în reacția fenilizocianatului cu 1-butanol în toluen la 39°C /5/

| Catalizator | pK_a | Activitate catalitică |
|--|--------|-----------------------|
| Acetat de etilmorfolină | 5,2 | 0,21 |
| Dimorfolinometan | 7,4 | 0,075 |
| N-Metilmorfolină | 7,41 | 1,00 |
| N-Etilmorfolină | 7,70 | 0,68 |
| Bis-(2-dietilaminoetil)adipat | 8,60 | 1,00 |
| 1,2-Dimetilimidazol | 8,60 | 13,9 |
| N,N-Dimetilciclohexilamină | 8,80 | 1,92 |
| N,N,N',N',N''-Pentametildietilendiamină | 9,40 | 3,47 |
| N-Metildiciclohexilamină | 9,60 | 0,16 |
| N-Metil-N-dodecilciclohexilamină | 9,80 | 2,00 |
| N,N,N',N'-Tetrametil-1,3-propendiamină | 9,80 | 4,15 |
| N-Metil-N-octilciclohexilamină | 10,00 | 0,70 |
| N-Metilpiperidină | 10,08 | 6,00 |
| N,N-Dietilciclohexilamină | 10,10 | 6,00 |
| N,N,N',N'-Tetraetilmetandiamină | 10,60 | 0,085 |
| Trietilemină | 10,65 | 3,32 |
| N-Metil-N-(2-etilhexil)-ciclohexilamină | - | 1,90 |
| N-(3-Dimetilaminopropil)-morfolină | - | 2,16 |
| N,N-Dimetil-N',N'-dietil-1,3-propendiamină | - | 3,10 |
| 1,4-Diazabicyclo-(2,2,2)-octan | - | 23,9 |

În toate lucrările prezentate pînă acum însă nu s-a ținut cont de faptul că bazicitatea aminelor exprimată prin pK_a este determinată în soluții apoase, în timp ce reacția de formare a uretanilor se conduce în solvenți neaposi. Trecerea de la un solvent la altul poate modifica nu numai valoarea absolută a bazicității, dar poate chiar inversa ordinea aranjării aminelor după bazicitatea lor. Într-adevăr Farkas și Strohm /33/ au găsit o corelație între valorile constantei catalitice k_c și parametrul $E^{1/2}$, care caracterizează bazicitatea aminelor într-un solvent neapos (Tab. 22).

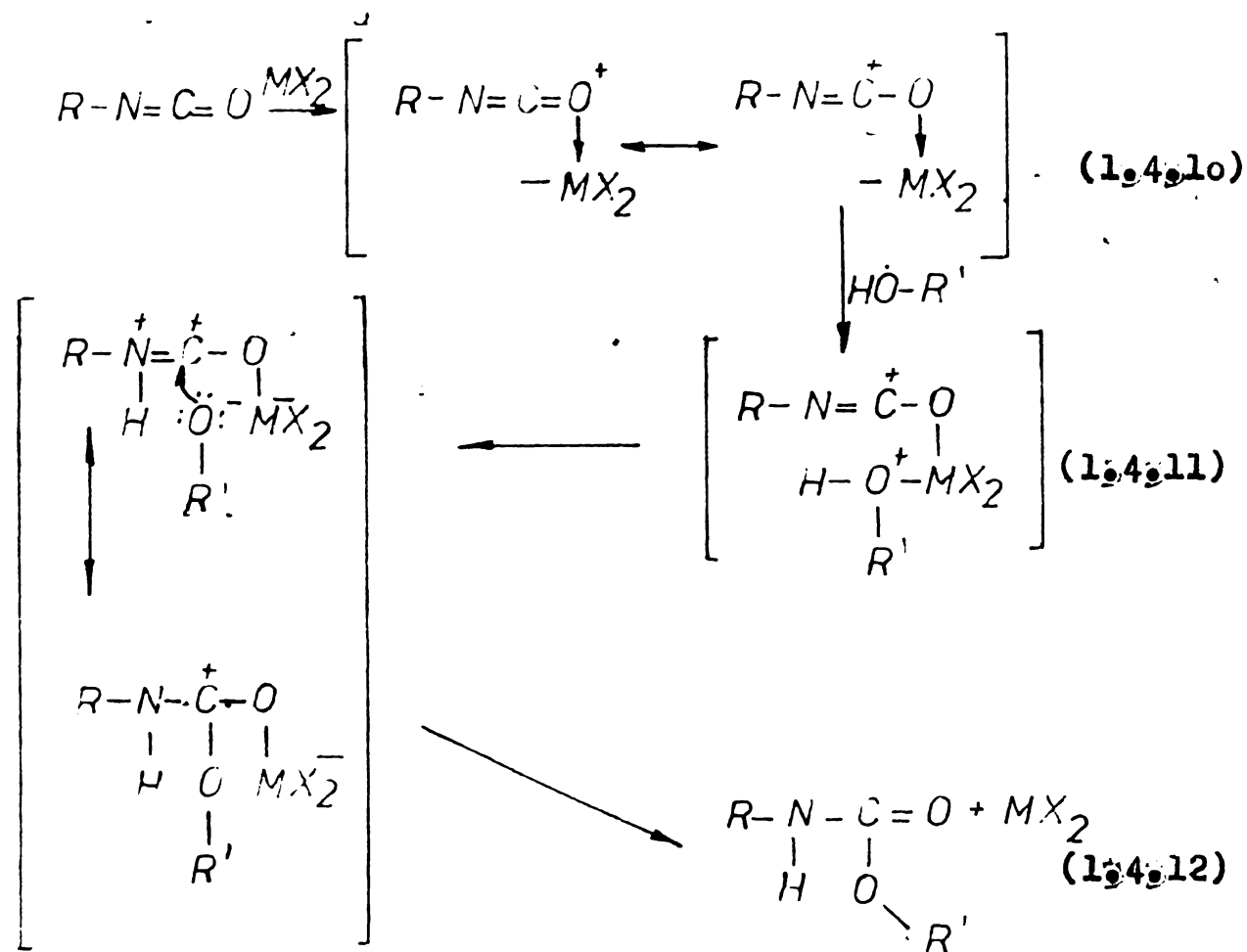
Tab. 22 Compararea valorilor k_c , pK_a și a bazicității în acetat de etil ($E^{1/2}$)^x pentru o serie de amine în reacția fenil-isocianatului cu 2-etilhexanolul /33/.

| Amina | k_c g/mol·sec | Activitate relativă | pK_a | $E^{1/2}$ |
|--|--------------------|------------------------|--------|-----------|
| Trietilendiamină | 5600 | 1 | 8,60 | 124 |
| 2-Metil-1,4-diazabicyclo-(2,2,2)- octan | 5130 | 0,92 | 8,86 | 168 |
| Trietilamină | 500 | 0,19 | 10,64 | 186 |
| N-Etilmorfolină | 315 | 0,05 | 7,15 | 291 |

^x $E^{1/2}$ este exprimat în milivolti și reprezintă punctul de inflexiune pe curba de titrare potențiometrică a aminei cu acid percloric 72 %.

1.4.5. Cataliza prin catalizatori organometalici

Cataliza prin compuși organici ai staniului este larg dezbătută în literatura de specialitate, fiind unul din sistemele catalitice des utilizate în industria poliuretanelor. Pentru cataliza prin compuși organometalici a fost propusă următoarea schemă generală: /3/



Are loc astfel formarea unui complex mixt între izocianat și alcool, în cadrul căruia se formează uretanul. Prin complexare are loc o favorizare entropică a procesului datorită aducerii reactanților în imediata vecinătate într-o poziție reciproc avantajoasă procesului și unul entalpic constând în pozitivarea atomului de carbon din izocianat prin complexarea oxigenului, respectiv creșterea densității de electroni la oxigen prin înlocuirea hidrogenului cu un metal mai donator de electroni. Efectul catalitic al metalelor se diferențiază în funcție de natura acestora. Astfel în cazul staniului II , Pb sau Bi are loc o activare mai puternică a izocianatilor alifatici decât celor aromatici, astfel încât cele două tipuri de izocianati ajung la aceeași viteză de

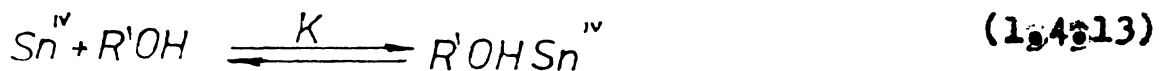
reacție cu alcoolii.

Compușii Zn, Co, Fe, Sn^{IV}, Sb și Ti activează în măsură și mai mare izocianatii alifatici, astfel încât aceștia devin mai reactivi chiar decât cei aromatici /3/.

Diferențierea dintre izocianatii alifatici și aromatici se explică probabil prin efectele sterice mai importante la cei aromatici, care împiedică în parte complexarea cu metalul.

Tot prin formarea complexului mai stabil al alcoolilor față de cel al apei se explică activitatea catalitică a metalelor mai importantă asupra procesului de formare a uretanilor față de cel de hidroliză.

Cataliza prin compușii organici ai staniului este un caz particular al catalizei prin metale. Din punct de vedere cinetic, procesul se desfășoară prin următoarele faze:



unde K este constanta de echilibru a reacției de formare a complexului intermediar activ și k_{efectiv} constanta vitezei efective a reacției catalizate.

Notînd v_{cat} viteza reacției catalizate, s-au dedus următoarele ecuații cinetice /45/:

$$v_{\text{cat}} = k_c [RNCO] [Sn^{IV}] \quad (1,4,10)$$

iar

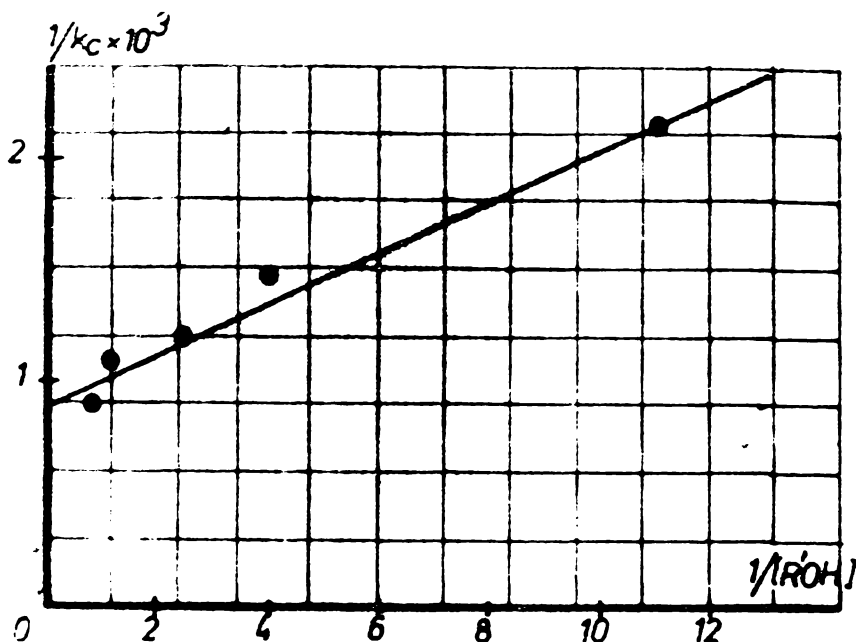
$$k_c = k_{\text{efectiv}} K [R'OH] / (1 + K [R'OH]) \quad (1,4,11)$$

de unde

$$1/k_c = 1/k_{\text{efectiv}} + 1/k_{\text{efectiv}} K [R'OH] \quad (1,4,12)$$

Reprezentînd ecuația (1,4,12) în coordonate 1/k_c - 1/[R'OH] se determină simultan din intersecția dreptei cu ordonata și din pante dreptei valorile k_{efectiv} și k (Fig.10).

Fig. 10 Dependența $1/k_c$ de $1/[R_2OH]$ /45/



Tab. 23 Valorile parametrilor termodinamici ai reacției p-clorfenilizocianatului cu metanol în n-heptan /8/

| La formarea complexului | | Date cinetice | Date spectrale |
|---|-------------|----------------|----------------|
| ΔH^\ddagger | kcal/mol | $-1,3 \pm 0,5$ | $-3,2 \pm 1,0$ |
| ΔS^\ddagger | cal/mol,grd | $-0,9 \pm 0,5$ | $-1,2 \pm 1,0$ |
| In reacția izocianat-alcool | | Necatalizată | Catalizată |
| E^\ddagger | Kcal/mol | 8,2 | $6,7 \pm 0,5$ |
| ΔS^\ddagger | cal/mol,grd | -44,5 | -23,7 |
| Ordinul de mărime al constantei de viteză | | 1 | 10^6 |

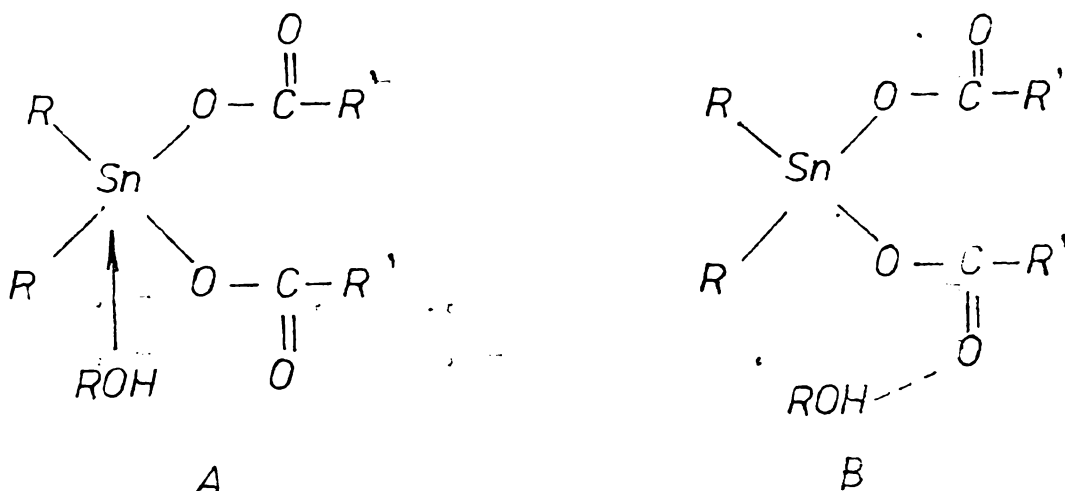
Formarea complexului dintre alcoolul metilic și dibutildilauratul de staniu a putut fi pusă în evidență și spectroscopic. Din datele spectroscopice s-au putut calcula constantele de echilibru de formarea complexului la diverse temperaturi și de aici entropia și entalpia de formare a acestuia (Tab. 23).

Constantele de echilibru de formare ale complexului au putut fi determinate și cinetic la diverse temperaturi, obținându-se pe această cale entropia și entalpia procesului (Tab. 23). După cum se vede, cele două categorii de rezultate sînt comparabile. Formarea complexului este ușor exotermă și defavorizată entropic.

Din constantele de viteză au putut fi calculate parametrii aparenți de activare ai procesului catalitic și necatalitic (Tab. 23). După cum se vede, catalizatorul mărește viteza de reacție, favorizînd procesul atît entalpic, prin scăderea energiei de activare, cît și entropic, prin aducerea reactanților într-o poziție favorabilă procesului, așa cum era de așteptat.

S-a stabilit de asemenea că valorile constantelor de echilibru de la formarea complexului activ nu depind de natura izocianatului, ceea ce este o dovadă în plus că la formarea complexului activ participă doar alcoolul /46/.

În ceea ce privește structura complexului activ alcool-catalizator se propun două structuri posibile /5/:

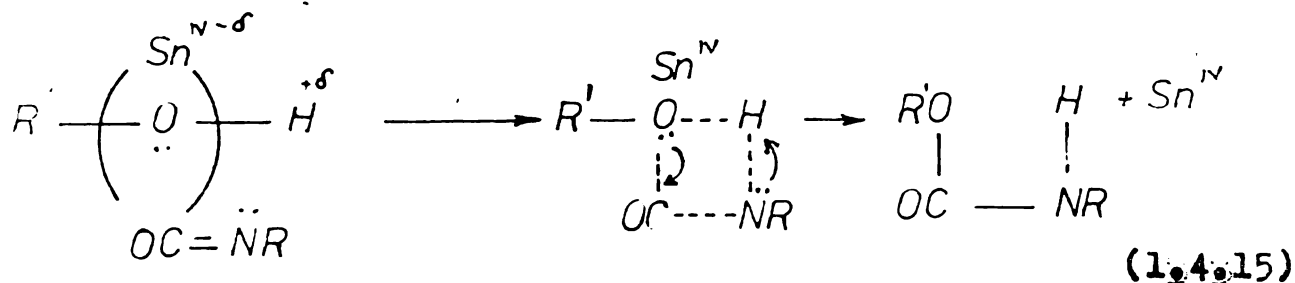


Structura A este posibilă datorită existenței orbitalilor d vacanți ai staniului și perechilor de electroni neparticipanți ai oxigenului alcoolului, în timp ce structura B presupune formarea legăturilor de hidrogen între catalizator și alcool.

Nu există dovezi experimentale care să confirme formarea uneia dintre aceste două structuri, dar se presupune din diferite considerente formarea structurii A.

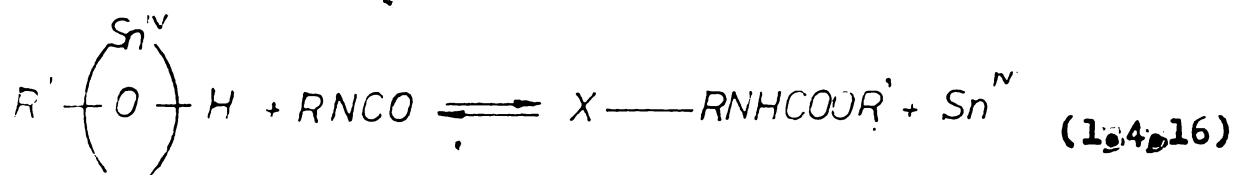
Mecanismul catalizei propriu-zisă rezidă în modificarea proprietăților grupei hidroxil a alcoolului. În primul rînd crește dipolmomentul legăturii hidroxil datorită redistribuirii densității electronice prin complexarea (formarea legăturii Sn - O). În al doilea rînd, legătura -OH se lungeste datorită scăderii densității electronilor de valență.

Pe baza acestor considerente se presupun două mecanisme de reacție între complexul alcool - catalizator și izocianat /47, 50, 54, 55/:



1. Reacția se desfășoară într-o singură treaptă cu cedarea sincronă a perechii de electroni ai azotului izocianic, protonului hidroxilic, pe de o parte și ai oxigenului alcoolic către carbonul carbonilic pe de altă parte. Alungirea legăturii -OH din alcool sub influența catalizatorului pînă la lungimea legăturii C = N din izocianat (1,8 Å) favorizează acest mecanism.

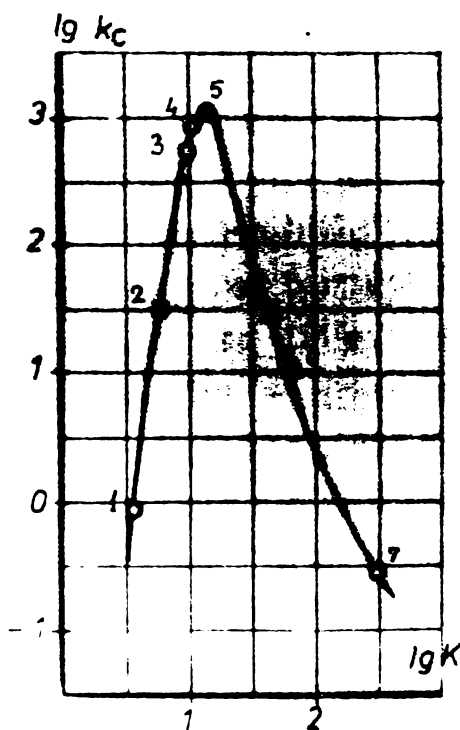
2. Reacția se desfășoară în două etape: în prima protonul grupei hidroxil din alcool atacă izocianatul, se desface legătura O-H și apare legătura N-H, cu formarea unui nou complex X cu structură ionică sau polară, în care carbonul grupei izocianat este puternic pozitivat; în a doua etapă, oxigenul alcoolic se desface din legătura cu Sn și își cedează electronii carbonului izocianat, angajînd legătura covalentă C-O:



Entropia de activare în cazul mecanismului 2, cînd complexii activați liniari nu impun împiedecări sterice deosebite, are valori negative mult mai mici decît în cazul reacțiilor necatalizate (Tab. 24).

În ceea ce privește viteza procesului, ea depinde de stabilitatea complexului alcool - catalizator. În complexii stabili protonul alcoolic va fi foarte activ, în schimb legătura Sn-O va fi stabilă, oxigenul va avea un caracter nucleofil mai scăzut față de carbonul grupei izocianat și deci o reactivitate scăzută. Atît o scădere cît și o creștere a stabilității complexului vor duce la o scădere a vitezei de reacție. Într-adevăr, din Fig. 1 se vede că dintre diverșii catalizatori de Sn doar unii dau cu alcoolul complexii cu stabilitate optimă, exprimată prin constanta K de echilibru a complexului. Această stabilitate optimă a complexului se traduce prin activitatea catalitică maximă (k_c),

Fig. 11 Dependența activității catalitice a catalizatorului de stabilitatea complexului său cu alcoolul /51/



1 - $(C_2H_5)_4Sn$; 2 - $(C_2H_5)_3SnCl$; 3 - $(C_2H_5)_2SnCl_2$; 4 - $(C_4H_9)_2Sn(OCOCH_3)_2$; 5 - $(C_4H_9)_2Sn(OCOC_{11}H_{32})_2$; 6 - $(C_2H_5)_3SnCl$; 7 - $SnCl_4$

Datorită existenței complexului activ, atacul izocianatului se face de către protonul hidroxilic, adică reacția se desfășoară după un mecanism electrophil. Aceasta se traduce prin scăderea valorii absolute a parametrului ρ din ecuația Hammett prin trecerea de la reacția necatalizată la cea catalizată (Tabl. 15) /7/.

Rezultatele prezentate arată că în funcție de condițiile de reacție caracterul nucleofil al adității alcoolului la izocianat apare mai mult sau mai puțin pronunțat. Acesta se datorește naturii dualiste a centrului de reacție, grupa izocianat fiind capabilă atât de o adție electrophilă la atomul de carbon cât și de o adție electrophilă la atomul de azot. În funcție de ponderea unuia sau altuia dintre aceste acțiuni, la stadiul determinant de viteză, reacția se va desfășura după un mecanism nucleofil sau electrophil.

Pentru stabilirea validității mecanismelor de reacție propuse s-a încercat ca și în cazul catalizatorilor amine terțiare stabilirea complexului pe care îl formează compusul organo - stanic cu reactanții.

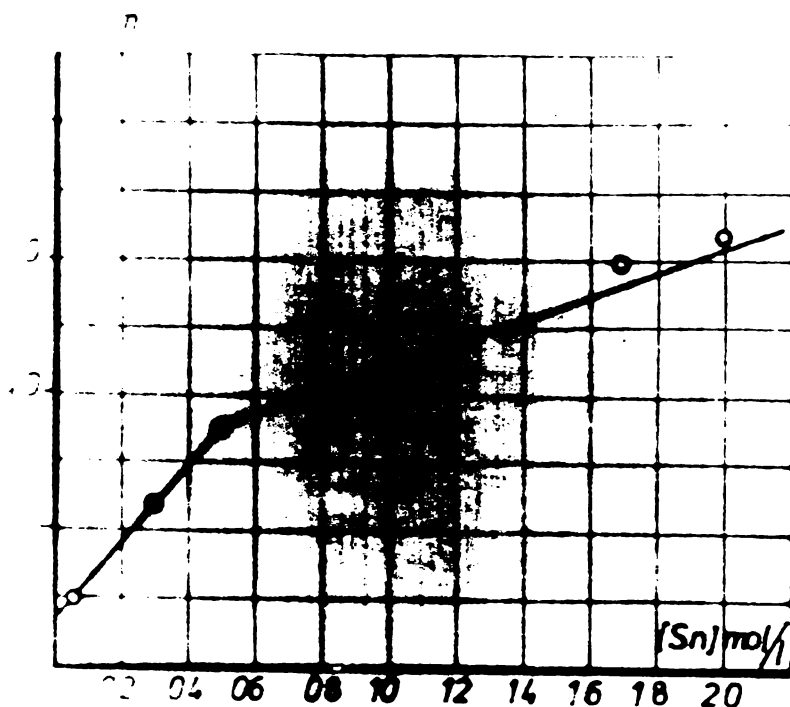
K.C.Frisch și colaboratorii /39/ au încercat identificarea complexului alcool - staniu prin spectroscopie IR, fără să reușească. La amestecuri reactant - catalizator în raport 1:1 se poate observa o mică deplasare la frecvențe mai mici a benzii OH. Aceasta însă se poate atribui schimbării caracterului legăturilor de hidrogen din sistem, fără a fi o dovadă a formării complexului în sistem.

S-a încercat de asemenea detectarea complexului izocianat - staniu, însă de asemenea fără succes. Schimbările ce apar în sistemele studiate se datorează pe de o parte reacției lente de dimerizare a izocianatului, pe de altă parte urmelor de umiditate din sistemele studiate.

Se poate trage deci concluzia că metoda spectroscopiei IR nu permite identificarea complexilor formați de catalizatorii de staniu cu reactanții.

Prin spectroscopie RMN s-a reușit detectarea unor complecși dintre catalizator și reactanți. Astfel K.C.Frisch și colaboratorii /39/ au reușit să pună în evidență complecși ai compuşilor organostanici cu alcool la un raport molar aproximativ 1:1 după cum se vede din Fig.12.

Fig.12 Efectul concentrației staniului asupra protonului hidroxilic în RMN. 1-metoxi-2-propanol - 0,54 mol/l /39/.

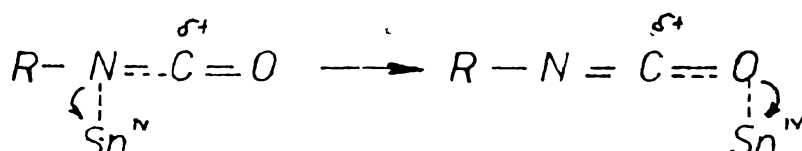


După cum se vede din Fig.12, după atingerea raportului molar alcool : catalizator de 1:1 panta dreptei se schimbă, ceea ce indică formarea unui complex la acest raport. Creșterea în continuare a deplasării chimice se poate datora schimbării vâscozității solventului sau schimbării susceptibilității magnetice.

S-a încercat de asemenea detectarea complexului izocianat - catalizator de staniu, însă în domeniul protonilor fenilici respectiv metilici și metilenici și alchil-staniului nu s-a observat nici o schimbare, ceea ce dovedește că interacțiunile care eventual au loc nu sînt decelabile prin RMN.

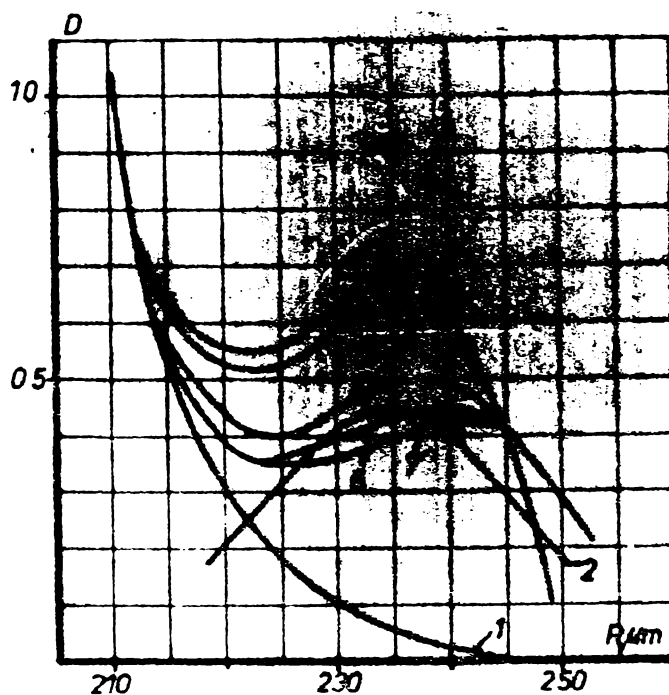
K.C.Frisch și colaboratorii /39/ au făcut în 1965 investigații fără succes privind formarea complexilor prin spectroscopia UV. S-a încercat pe această cale detectarea complexilor catalizatorului organostanic cu alcoolul respectiv izocianatul.

Circov și colaboratorii /40/ în 1973 au încercat de asemenea detectarea acestor complecși găsind o dovadă indirectă a formării complexilor catalizator de staniu - izocianat. Studiind soluția p-clorfenilizocianatului și dibutildilauratului de staniu în timp au observat un proces lent de dimerizare, ceea ce presupune existența complexului de următoarea formă:



Formarea dimerilor a fost detectată în domeniul lungimilor de undă 210 - 250 μm, după cum se vede din Fig.13.

Fig.13 Schimbarea spectrului de absorbție a soluțiilor p-clorfenilizocianatului ($6,4 \cdot 10^{-5}$ mol/l) și dibutildilauratului de staniu ($1,8 \cdot 10^{-3}$ mol/l) /40/.



1 - compusul organostanic; 2 - izocianatul; 3 - după amestecare;
4 - după 1 h; 5 - peste 1 h; 6 - după 2 h; 7 - peste 7 h.

Reegan și Frisch /43/, studiind formarea complexilor catalizatorilor organostanici cu alcoolul respectiv cu izocianatul au reușit prin metoda crioscopică să pună în evidență ambii complecși în cantități însemnate în sistemele studiate. Rezultatele sînt prezentate în Tab.25 și 26.

Tab.25 Formarea complexului în amestec cu 1-metoxi-2-propanol și dibutildilaurat de staniu prin scăderea punctului de congelare a benzenului /43/

| Conc. DBDL Sn g/l | M calculat fără complex (a) | 100 % complex (b) | M experim. (c) | %Catalizator în complex $[(c-a)/(b-a)] \times 100$ |
|-------------------------|-----------------------------------|----------------------|----------------------|--|
| 0 | 90 | - | 119 | - |
| 50,5 | 204 | 252 | 213 | 19 |
| 178,3 | 324 | 588 | 352 | 11 |
| 247,3 | 361 | 680 | 390 | 9 |

Concentrația alcoolului s-a menținut constantă (45 g/l).

Tab.26 Formarea complexului în amestecul fenilizocianat și dibutildilaurat de staniu prin scăderea punctului de congelare a benzenului /43/

| Conc. PhNCO g/l | Conc. DBDL Sn g/l | M calculat fără complex (a) | 100 % complex (b) | M experim. (c) | %Catalizator în complex $[(c-a)/(b-a)] \times 100$ |
|-----------------------|-------------------------|-----------------------------------|----------------------|----------------------|--|
| 47,6 | 0 | 119 | - | 119 | - |
| 68,4 | 44,9 | 187 | 222 | 204 | 48 |
| 70,2 | 157,1 | 266 | 392 | 322 | 44 |
| 46,4 | 224,4 | 350 | 691 | 482 | 39 |

Pe baza rezultatelor experimentale prezentate în cele două tabele (25, 26) se poate trage concluzia că la formarea complexului cu izocianatul participarea catalizatorului organostanic este mai însemnată decât în cazul alcoolului.

1.436. Autocataliza

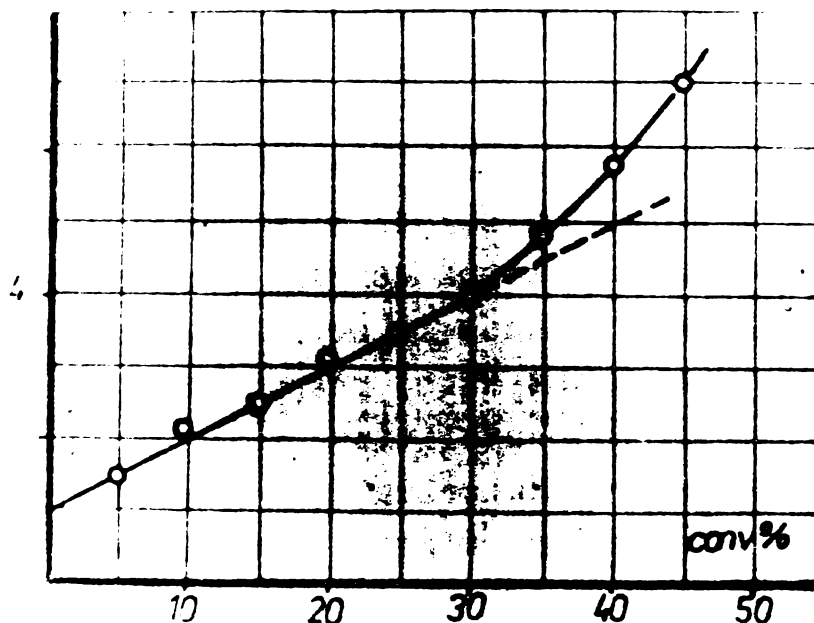
Problema autocatalizei nu este tratată din același punct de vedere în literatura de specialitate. Unii autori presupun că autocataliza este un factor important ce însoțește întotdeauna într-o măsură mai mică sau mai mare formarea uretanilor. Alți autori presupun că accelerarea reacției se datorește modificării polarității mediului în cursul procesului și nu unei autocatalize.

Se pare că în privința autocatalizei nici una din teoriile de mai sus nu este universal valabilă, apariția autocatalizei fiind legată de natura sistemului studiat (natura solventului, natura alifatică, aromatică a izocianatului respectiv natura alcoolului).

Greenshield și colaboratorii /53/ presupun că factorul determinant în apariția autocatalizei o reprezintă natura izocianatului. Ei arată că față de N-alchiluretani N-ariluretani au o densitate de electroni mai mică la atomul de azot și în consecință nu pot interacționa cu izocianatul pentru a determina o accelerare autocatalitică a reacției. Efectul autocatalitic este din această cauză mai mic la N-ariluretani decât la N-alchiluretani. Creșterea conjugării dintre N-uretani și nucleul aromatic micșorează posibilitatea autocatalizei.

Bakalo și colaboratorii /53/ arată că la utilizarea unor solvenți cu constanta dielectrică mică și în care solvatarea este puțin importantă cum ar fi clorbenzenul reacția hexametilendiizocianatului cu di-respectiv trietilenglicol nu poate fi descrisă unitar fără includerea unui termen autocatalitic. După cum se vede din Fig.8, o dată cu creșterea conversiei constanta de viteză crește simțitor.

Fig. 14 Dependența constantei de viteză de ordinul doi de conversia reacției /53/



Astfel ecuația folosită de autori pentru cazul concentrațiilor echimoleculare a reactanților și incluzând autocataliza este de forma:

$$\frac{dx}{dt} = k_0(a-x)^2 + k_u(a-x)x \quad (1.4.10)$$

unde: a - concentrația inițială a reactanților; x - concentrația la timpul t a hexametildizocianatului; k_0 - constanta de viteză a reacției spontane; k_u - constanta de viteză a reacției catalizate de uretan.

Integrarea ecuației (4.10) dă următoarea expresie:

$$\tau = \frac{x}{a(a-x)(k_0 - k_u a)} + \frac{k_u}{(k_0 - k_u a)^2} \ln \frac{a(k_0 - k_u x)}{k_0(a-x)} \quad (1.4.11)$$

La concluzii asemănătoare ajung și Kornev și colaboratorii /54/ privind autocataliza la sistemul fenilizocianat, dioli alifatici și aromatici în bensen sau toluen la 25-30°C. Rezultatele lor sînt prezentate în Tab. 27.

Tab.27 Autocatalize la formarea uretanilor /54/

| Diol | $k_o \times 10^3$ l/mol \cdot min | $k_u \times 10^2$ l/mol \cdot min |
|----------------------------------|--|--|
| p-xilendiol | 0,09 | 0,2 |
| 1,4-dioximetil-2,5-dimetilbenzen | 0,12 | 0,66 |
| 1,3-dioximetil-4,6-dimetilbenzen | 1,8 | 5,0 |

Grigorieva și colaboratorii /55/ atrag însă atenția că la studiul autocatalizei prin uretani de obicei s-au adăugat cantități mari de uretan, ceea ce duce la schimbarea capacității de solvatare a mediului, acest efect fiind răspunzător de accelerarea reacției și nu fenomenul autocatalitic.

Utilizînd un solvent ce nu solvatează reactanții la introducerea uretanului nu strage după sine autocataliza, fenomen ce are loc numai în cazul cînd se lucrează cu un solvent care are tendință pronunțată de solvatare a reactanților. S-a lucrat cu următoarele sisteme: meta-clorfenilizocianat (HFI) cu alcoolii butilici (BuOH) în mediu de eter dimetilic al dietilenglicolului, (DIGLIM) cu adăugarea produsilor de reacție, n-butilmetaclorfeniluretan (BHFU) și reacția α -naftilizocianatului (NIC) cu alcoolul etilic (EtOH) cu adaos de etil- α -naftiluretan (ENU).

Cinetica reacției NIC cu EtOH și ENU a fost studiată spectrofotometric, rezultatele fiind prezentate în Tab.28.

Tab.28 Viteza reacției NIC cu EtOH în prezență de ENU /55/

| T °C | NIC mol/l | ENU | $k_H \times 10^4$ l/mol \cdot sec |
|------|-----------|------|--|
| 11,5 | 0,89 | - | 1,35 |
| | 0,94 | - | 1,21 |
| | 0,90 | 0,94 | 1,21 |
| | 0,80 | 0,89 | 1,27 |
| 25 | 0,88 | - | 2,55 |
| | 0,59 | - | 2,67 |
| | 0,63 | 0,59 | 2,78 |
| 35 | 0,53 | - | 4,73 |
| | 0,61 | - | 4,26 |
| | 0,62 | 0,53 | 4,45 |
| | 0,65 | 0,61 | 4,35 |

Adăugarea de uretani care nu au proprietăți de mediu de reacție nu influențează viteza de reacție. S-a observat că constanta de viteză rămâne constantă pînă la conversii mari.

Creșterea vitezei de reacție izocianat - alcool în uretan în comparație cu DIGLIM se leagă de faptul că uretanul solvatează în măsură mai mică decît DIGLIM-ul reactanții. S-au determinat constantele efective de echilibru de solvatare a reactanților cu solventul respectiv uretanul pe calea măsurării căldurilor de amestecare. Datele obținute permit aprecierea interacțiunilor intermoleculare la sistemele studiate (Tab.29).

Tab.29 Efectele termice ale formării complexilor și ale constantelor de echilibru la 28°C /55/

| Sistem | | A | B | - H ± 500 | K |
|----------|--------|-------|-------|-----------|-------|
| A | B | mol/l | | kcal/mol | l/mol |
| HFI | DIGLIM | 0,353 | 6,767 | 5400 | 0,21 |
| BHFU | HFI | 0,365 | 7,164 | 4500 | 0,11 |
| BHFU | DIGLIM | 0,413 | 6,408 | 8300 | 0,25 |
| BHFU | n-BuOH | 0,442 | 9,827 | 9600 | 0,04 |
| n-BuOH | DIGLIM | 0,430 | 6,795 | 6800 | 0,03 |
| sec-BuOH | DIGLIM | 0,313 | 6,868 | 6700 | 0,06 |

Din rezultatele prezentate în Tab.29 se poate observa că complexul cel mai stabil cu alcoolul și solventul se formează cu uretanul.

Adăugarea de uretan în sistem la concentrații comparabile sau mai mari decît a reactanților duce la concurența dintre uretan și reactanți la formarea complexilor cu DIGLIM. Deoarece complexul DIGLIM - BHFU este mai stabil decît ceilalți rezultă că DIGLIM se dispersează participînd la solvatarea uretanului, reactanții fiind solvatați în mai mică măsură. De aici rezultă că partea forme active a alcoolului și izocianatului crește, ceea ce duce la mărirea vitezei de reacție.

Reacția izocianatului cu alcoolul nu este deci autocatalitică conchid autorii /55/, iar creșterea vitezei de reacție prin mărirea conținutului de uretan sau accelerarea cu cinetica obișnuită se datorează schimbării solvătării specifice a reactanților.

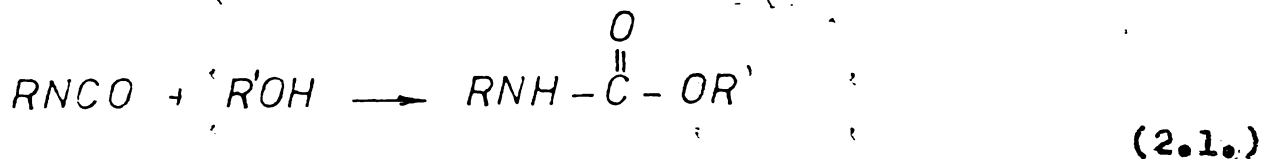
2. CONTRIBUTII ORIGINALE LA STUDIUL REACTIILOR DE ADITIE NUCLEOFILA A ALCOOLILOR LA ARILIZOCIANATI

2.1. Reacția necatalizată a izocianatilor cu al- cooli

După cum a rezultat din partea introductivă (cap. 1.3) cinetica și mecanismul reacțiilor de adiție nucleofilă a alcoolilor la arilizocianati este o reacție foarte studiată, datorită importanței sale practice deosebite pe care o reprezintă pentru obținerea poliuretanilor. Există însă anumite aspecte ale problemei care nu au fost încă elucidate, și astfel justifică studiul experimental efectuat.

2.1.1. Tehnica experimentală. Modelul cinetic.

Formarea uretanilor prin reacția dintre izocianati și alcooli are loc după următoarea schemă:



În scopul urmării reacției, într-o cuvă termostată de 20 mm s-a introdus soluția în tetraclorură de carbon al alcoolului. În momentul zero a fost injectată cu o seringă de 1 ml izocianatul purificat. Prin înregistrări repetate a spectrului NIR cu un spectrofotometru SPECORD 61 NIR au fost obținute benzile reprezentând armonica superioară a NH-ului din uretanul format (6720 - 6735 cm⁻¹). Întrucât concentrațiile uretanului sînt relativ mari (12 - 14%) apar asociate prin grupări NH care modifică extincția. S-au construit curbe de etalonare cu un conținut identic de uretan și alcool care au permis determinarea exactă a concentrației uretanului (Detalii în partea experimentală 4). Constantele de viteză de ordinul doi - unu față de izocianati și unul față de alcool - au fost determinate prin metoda integrală pentru conversii pînă la cca. 80 - 90%.

S-a pornit de la expresia cinetică diferențială:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \quad (2.1.)$$

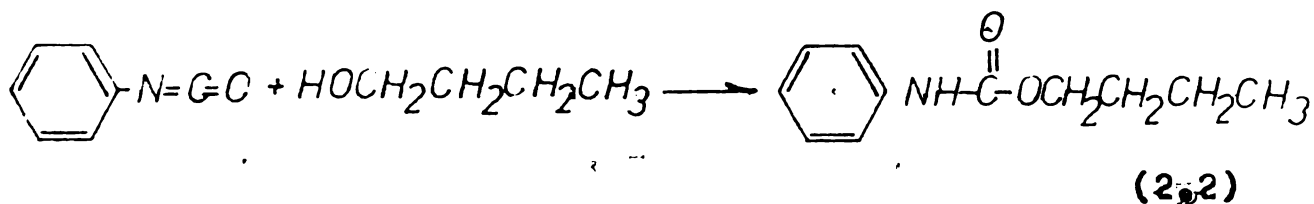
unde a și b reprezintă concentrația inițială a izocianatului și alcoolului iar x cantitatea transformată la momentul t.

Prin integrarea se obține expresia de forma:

$$kt = \frac{1}{b-a} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (2.2)$$

Concentrația uretanului în fiecare moment x a fost determinată prin înregistrarea spectrului în infraroșu apropiat la $6720 - 6735 \text{ cm}^{-1}$. Valoarea extincției citite fiind transformată în concentrație cu ajutorul unei curbe de etalonare construită în condițiile experimentului cinetic. (Pentru detalii și exemple de calcul vezi partea experimentală - Cap.4).

Ca reacție standard s-a ales reacția dintre fenilizo- cianat și n -butanol în tetraclorură de carbon:



Pentru verificarea modelului cinetic de mai sus s-a studiat influența concentrației și raportului reactanților asupra constantei de viteză de ordinul doi.

Tab.30. Constantele de viteză de ordinul doi ale reacției izocianatului de fenil cu butanolul la diverse concentrații și raporturi molare în tetraclorură de carbon.

| Temp. °C | $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$ (mol/kg) | $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (mol/kg) | $k_2 \times 10^3$ (kg/mol ₂ sec) | $k \text{ med.} \times 10^3$ (kg/mol ₂ sec.) |
|-------------|--|---|--|--|
| 32° | 0,40 | 0,40 | 0,84 | 1,03 ± 0,16 |
| | 0,40 | 0,80 | 1,14 | |
| | 0,38 | 1,18 | 1,11 | |
| 42° | 0,80 | 1,60 | 1,55 | 1,68 ± 0,14 |
| | 0,40 | 0,80 | 1,69; 1,83; 1,52 | |
| | 0,15 | 0,31 | 1,81 | |

După cum se observă din datele Tab.30 în limita unor erori experimentale normale față de tehnica studiului cinetic variația concentrației reactanților nu afectează valoarea constantelor de viteză, ordinul de reacție menținându-se constant.

2.1.2. Influența naturii alcoolului

În Tab.31 sînt prezentate constantele de viteză de ordinul doi a reacției izocianatului de fenil cu diverși alcooli.

Reprezentarea grafică de tip Taft de forma:

$$\log k_R/k_{\text{CH}_3} = \rho \sigma + SE_B \quad (2,3)$$

adusă prin împărțire cu E_B la forma:

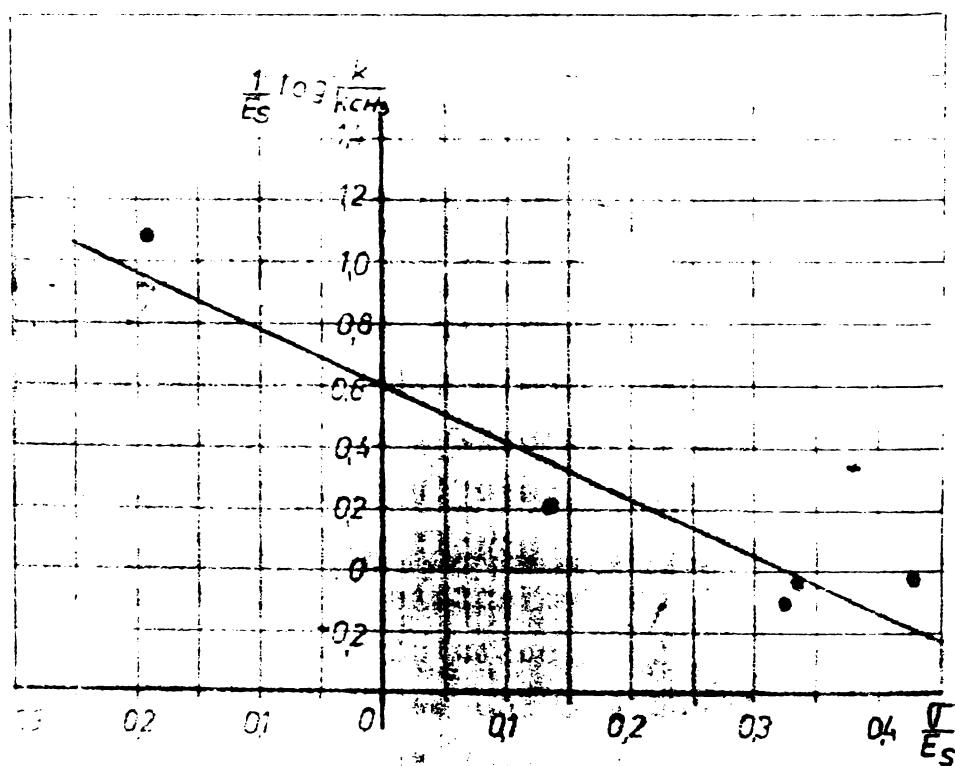
$$1/E_s \log k_R/k_{CH_3} = \rho \sigma / E_s + S \quad (2.4)$$

este prezentată în Fig.15.

Tab.31. Constantele de viteză de ordinul doi pentru reacția fenilizocianatului (0,40 mol/kg) cu diverși alcooli (0,80 mol/kg) în tetraclorură de carbon la 32°C și constantele Taft pentru alcoolii studiați:

| Alcool | $k_2 \times 10^3$ (kg/mol, sec) | $\rho \sigma$ (56,57) | E_s (56,57) |
|---|------------------------------------|--------------------------|------------------|
| 1-C ₄ H ₉ OH | 0,69 | -0,125 | -0,93 |
| n-C ₆ H ₁₃ OH | 1,10 | -0,13 | -0,30 |
| n-C ₅ H ₁₁ OH | 1,19 | -0,13 | -0,40 |
| n-C ₄ H ₉ OH | 1,13 | -0,13 | -0,39 |
| CH ₃ OH | 1,09 | 0 | 0 |
| n-C ₄ H ₉ OCH ₂ CH ₂ OH | 0,093 | 0,185 | -0,97 |

Fig.15. Reprezentarea grafică de tip Taft pentru reacția fenilizocianatului (0,40 mol/kg) cu diverși alcooli (0,80 mol/kg) în tetraclorură de carbon la 32°C.



Din aceasta se poate deduce forma ecuației Taft:

$$\log \frac{k_R}{k_{CH_3}} = -1,93 \sqrt{V^*} + 0,63 E_s$$

(r= 0,957) (2,5)

Alcoolul joacă asadar cu preponderență un rol nucleofil, substituenții atrăgători, de electroni micșorînd viteza de reacție iar cei donori mărind-o. Se observă deasemenea o împiedicare sterică corespunzătoare unui proces bimolecular.

2.1.3. Influenta temperaturii asupra vitezei de reacție

După cum rezultă din Tab.32 efectele electronice și sterice din moleculele de alcool se traduc prin modificarea entalpiei de activare, entropiei de activare rămînînd practic constantă.

Grupările atrăgătoare de electroni precum și cele care prezintă un efect steric marcat măresc entalpia de activare. Paralel are loc o scădere ușoară a entropiei de activare, ceea ce face și mai evident faptul că atît efectele electronice cît și chiar cele sterice sînt reflectate în primul rînd prin schimbarea energiei stării de tranziție.

Tab.32. Constantele de ordin doi ale reacției fenil-izocianatului (0,4 mol/kg) cu diverși alcooli (0,8 mol/kg) în tetraclorură de carbon la diferite temperaturi. Entalpii și entropii de activare.

| Alcool | $k_2 \times 10^3$ kg/mol.sec. | | | | | | $\Delta S \neq$ | $\Delta H \neq$ | |
|---|-------------------------------|------|-------|------|-------|------|-----------------|-----------------|------|
| | 32°C | 37 | 42 | 47 | 52 | 57 | | | |
| n-C ₄ H ₉ OH | 1,03 | 1,45 | 1,68 | 2,02 | 2,5 | 2,85 | 3,25 | -206 | 26,5 |
| i-C ₄ H ₉ OH | 0,69 | - | 1,07 | - | 1,56 | - | 2,10 | -202 | 29,0 |
| n-C ₅ H ₁₁ OH | 1,19 | - | 1,84 | - | 2,76 | - | 3,63 | -196 | 29,3 |
| n-C ₆ H ₁₃ OH | 1,10 | - | 1,65 | - | 2,23 | - | 3,49 | -197 | 29,4 |
| n-C ₄ H ₉ OCH ₂ CH ₂ OH | 0,092 | - | 0,147 | - | 0,241 | - | 0,41 | -184 | 39,6 |

Parametrii de activare calculați sînt în concordanță cu un mecanism bimolecular. Astfel, entalpiile de activare relativ scăzute presupun o compensare importantă a energiei de rupere a unor legături prin energie de formare a altora, iar entropiile foarte scăzute corespund cu o ordine importantă a stării de tranziție.

2.1.4. Efectul izotopic cinetic

Efectul izotopic cinetic a fost determinat prin efectuarea reacției cu metanol deuterat comparativ cu metanolul normal. Din Tab.33 rezultă un efect izotopic de $k_H/k_D = 1,93$, o valoare relativ importantă ce poate avea semnificația transferului de proton în etapa lentă a procesului.

Tab.33. Constantele de viteză de ordinul doi pentru reacția izocianatului de fenil (0,306 mol/kg) cu metanol (0,611 mol/kg), respectiv izocianat de fenil (0,6175 mol/kg) cu metanol deuterat (1,223 mol/kg) în tetraclorură de carbon la 32°C.

| Reactant | $k_2 \times 10^3$ s (kg/mol, sec.) | k_2^H/k_2^D |
|--------------------|---------------------------------------|---------------|
| CH ₃ OH | 1,09 | 1,93 |
| CD ₃ OD | 0,563 | |

* Semnalul NH la 6735 cm⁻¹ și ND la 5015 cm⁻¹

Intrucât valoarea efectului izotopic cinetic este la limita inferioară acceptabilă pentru un efect izotopic primar trebuie să acceptăm că starea de tranziție este mai apropiată de starea inițială, cel puțin în ceea ce privește poziția protonului în cauză.

2.1.5. Efectele substituenților din nucleul aromatic

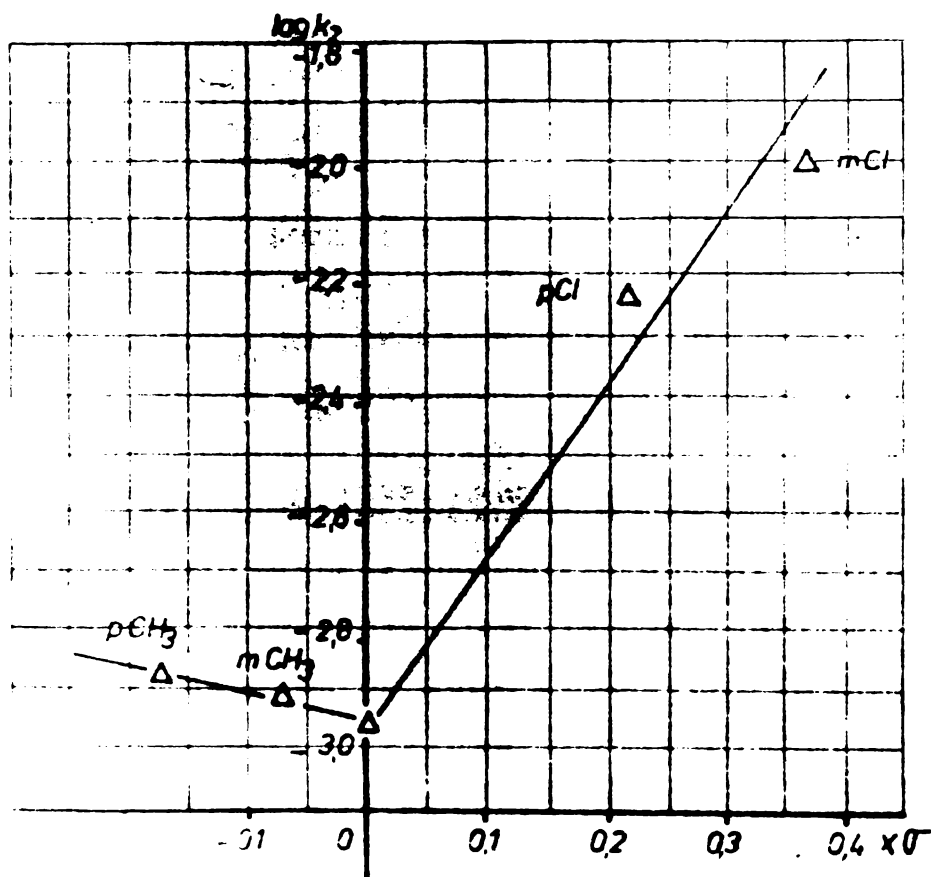
Influența substituenților din nucleul aromatic al izocianatilor asupra vitezei de reacție este redată în Tab.34.

Tab.34. Constantele de viteză de ordinul doi pentru reacția fenilizocianatilor diferit substituiți (0,400 mol/kg) cu n-butanol (0,800 mol/kg) în tetraclorură de carbon la 32°C.

| x-C ₆ H ₄ -NCO | $k_2 \times 10^3$ (kg/mol, sec.) | $\sqrt{\rho}$ (56) |
|--------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------|
| p-CH ₃ | 1,35 | -0,17 |
| m-CH ₃ | 1,26 | -0,069 |
| H | 1,13 | 0 |
| p-Cl | 6,00 | 0,227 |
| m-Cl | 9,79 | 0,373 |

In Fig.16 se reprezintă logaritmul constantelor de viteză ca funcție de parametrii Hammett ai substituenților (58). După cum se vede din această figură nu poate fi obținută o singură corelare liniară pentru întreaga gamă de substituenți.

Fig.16. Corelarea Hammett pentru reacția fenilizocianatilor substituiți (0,400 mol/kg) cu n-butanol (0,80 mol/kg) în tetraclorură de carbon la 32°C.



Substituenții donori de electroni prezintă o corelare a logaritmului constantelor de viteză cu constantele de forma:

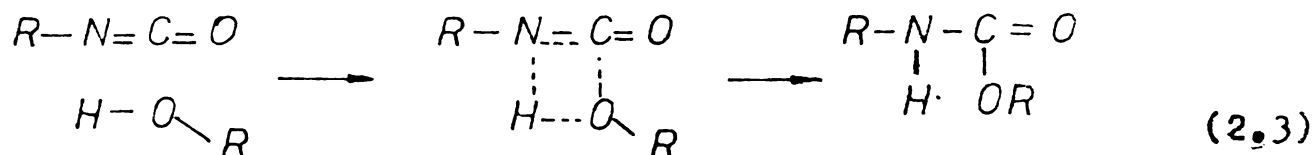
$$\log k = - 0,442 \sigma - 2,94 \quad r = 0,972 \quad (2,6)$$

iar cei atrăgători de forma:

$$\log k = 2,573 \sigma - 2,90 \quad r = 0,983 \quad (2,7)$$

După cum se poate deduce din aceste corelări distincte, izocianatul trebuie să joace atât un rol electrophil cât și unul nucleofil în etapa lentă. Substituenții atrăgători de electroni favorizează procesul electrophil care devine astfel hotărîtor pentru desfășurarea etapei lente. Substituenții donori de electroni dimpotrivă favorizează pe cel nucleofil care devine în acest din urmă caz hotărîtor.

Un astfel de rol dublu al izocianatilor nu poate fi imaginat decît dacă considerăm că în etapa lentă are loc atât atacul nucleofil la atomul de carbon al atomului de oxigen alcoolic cât și transferul de hidrogen la atomul de azot:



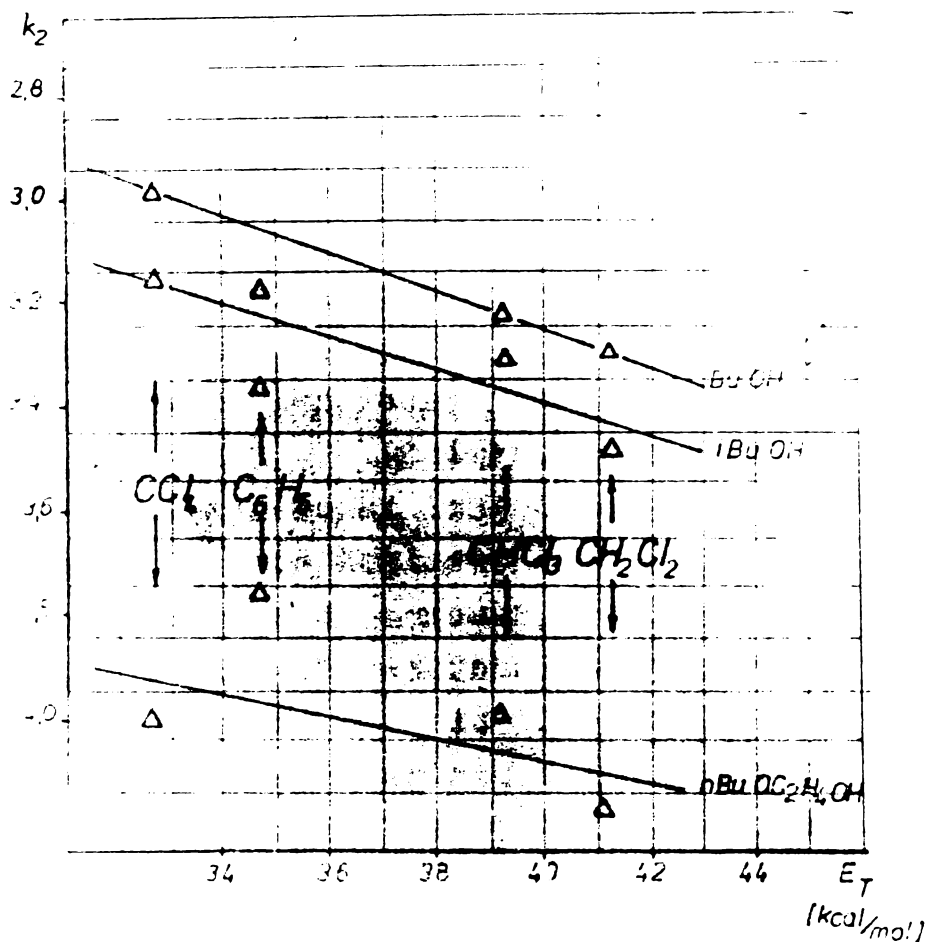
2.1.6. Influenta polarității solventului

A fost examinată influența polarității solventului asupra vitezei de reacție după cum reiese din Tab.35 și reprezentarea grafică a logaritmului vitezei de reacție în funcție de parametrul E_T al solventului (fig.17).

Tab.35. Influenta polarității solventului asupra reacției necatalizate dintre fenilizocianat (0,40 mol/kg) și diverși alcooli (0,80 mol/kg) la 32°C.

| Solvent | E _T (59) | k ₂ x 10 ³ (kg/mol, sec.) | | |
|---------------------------------|------------------------|---|--------|---|
| | | n-BuOH | 1-BuOH | n-BuOCH ₂ CH ₂ OH |
| CCl ₄ | 32,5 | 1,02 | 0,69 | 0,092 |
| C ₆ H ₆ | 34,5 | 0,65 | 0,42 | 0,17 |
| CHCl ₃ | 39,1 | 0,60 | 0,48 | 0,098 |
| CH ₂ Cl ₂ | 41,1 | 0,51 | 0,32 | 0,067 |

Fig.17. Influența polarității solventului asupra reacției necatalizate dintre fenilizocianat (0,4 mol/kg) și diverși alcooli (0,8 mol/kg) la 32°C.



Examinînd datele Tab.35 și Fig.17 se observă micșorarea vitezei de reacție odată cu creșterea polarității solventului în seria CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 , ceea ce demonstrează o polaritate mai redusă a stării de tranziție față de starea inițială. După cum se observă din Fig.17, benzenul nu se încadrează satisfăcător, variația logaritmului constantei de viteză de ordinul doi cu parametrul de polaritate E_T , ceea ce implică o activitate specifică de solvatare. Capacitatea de formare de legături de protoni a benzenului cu alcooli mai puțin acizi se pare că defavorizează reacția de adiție a alcoolului la fenilizocianat. Dimpotrivă în cazul alcoolilor mai acizi viteza de reacție crește prin această asociere. În acest din urmă caz, asocierea mărește fără îndoială caracterul nucleofil al oxigenului în măsură suficientă ca aceasta să devină considerabil mai reactiv.

2.1.7. Discuții. Mecanismul de reacție

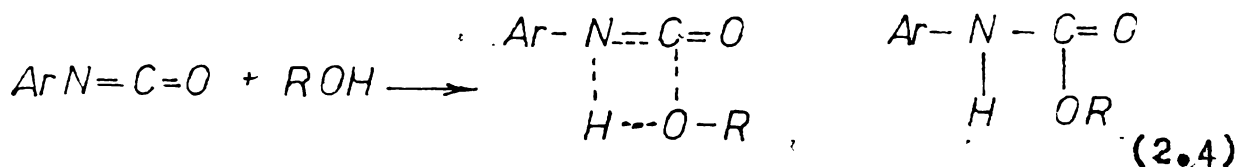
Examinînd datele experimentale privind reacția necatalizată a izocianatilor cu alcooli prezentate în acest capitol, se pot trage următoarele concluzii:

La reacția izocianatului de fenil cu diverși alcooli procesul este favorizat de efectele donoare de electroni și defavorizat de cele atrăgătoare de electroni din molecula alcoolului. După cum se poate observa, încărcarea sterică din moleculele de alcool defavorizează de asemenea procesul. Ambele efecte se traduc prin creșterea entalpiei de activare și reflectă caracterul de agent nucleofil al alcoolului. Entropiile de activare foarte scăzute corespund cu o ordonare importantă a stării de tranziție.

Efectul deuterio izotopic cinetic la adiția metanolului la fenilizocianat de $k_2^H/k_2^D = 1,93$ are o valoare suficient de mare pentru a putea considera că transferul protonului alcoolic participă la etapa lentă a procesului.

Substituenții în nucleul izocianatilor măresc constantele de viteză atît dacă prezintă efecte foarte atrăgătoare cît și dacă prezintă efecte donoare de electroni. Aceasta se poate explica dacă admitem că în starea de tranziție, izocianatul joacă simultan un rol electrophil și unul nucleofil.

Față de cele de mai sus mecanismul cel mai probabil de reacție este o adiție prin intermediul unei stări de tranziție ciclică de patru centre:



Starea de tranziție ciclică este în acord și cu influența polarității solventului asupra reacției. Prin formarea ciclului se exclude în parte solvatarea stării de tranziție, prin urmare la trecerea din starea inițială în starea de tranziție este așteptată o reducere a solvătării. Solvenții mai polari defavorizează în consecință reacția.

2.2. Studiul reacției catalizate de amine terțiare.

După cum a reieșit din capitolul 1.3 al părții introductive, aminele terțiare au o pregnantă acțiune catalitică asupra reacției izocianatilor cu alcoolii.

Atît activitatea catalitică a diverselor amine cît și mai cu seamă mecanismul acestui proces sînt controversate în literatura de specialitate. În aceste condiții am considerat important să elaborăm o metodă experimentală pentru determinarea activității catalitice a diverselor amine. De asemenea considerăm utilă o investigație a mecanismului catalitic mai cu seamă

aceasta este cu mare probabilitate foarte diferit de cataliza compuşilor organici și staniului.

Cunoașterea exactă a mecanismului ambelor procese poate permite raționalizarea metodelor de sinteză a poliuretanelor.

2.2.1. Tehnica experimentală. Modelul cinetic.

Tehnica experimentală a studiului cinetic a fost asemănătoare cu cea elaborată pentru cercetarea procesului necatalitic. Soluția de alcool în tetraclorură de carbon conținând și cantitatea de catalizator cântărită este introdusă în cuvă spectroscopului de infraroșu apropiat. În momentul zero se injectează izocianatul, după o scurtă agitare urmînd a se înregistra un domeniu îngust al spectrului între $7500 - 6300 \text{ cm}^{-1}$ conținînd una din armonicile superioare ale benzii NH de la 6735 cm^{-1} . Constantele de viteză au fost calculate tot după modelul bimolecular, în același mod ca în cazul procesului necatalitic. Și în acest caz a fost folosită o curbă de etalonare pentru extincția uretanului realizată strict în condițiile experimentului cinetic. La etalonare a fost în consecință adăugată și cantitatea de catalizator amină terțiară în proporția în care s-a găsit în soluția supusă studiului cinetic.

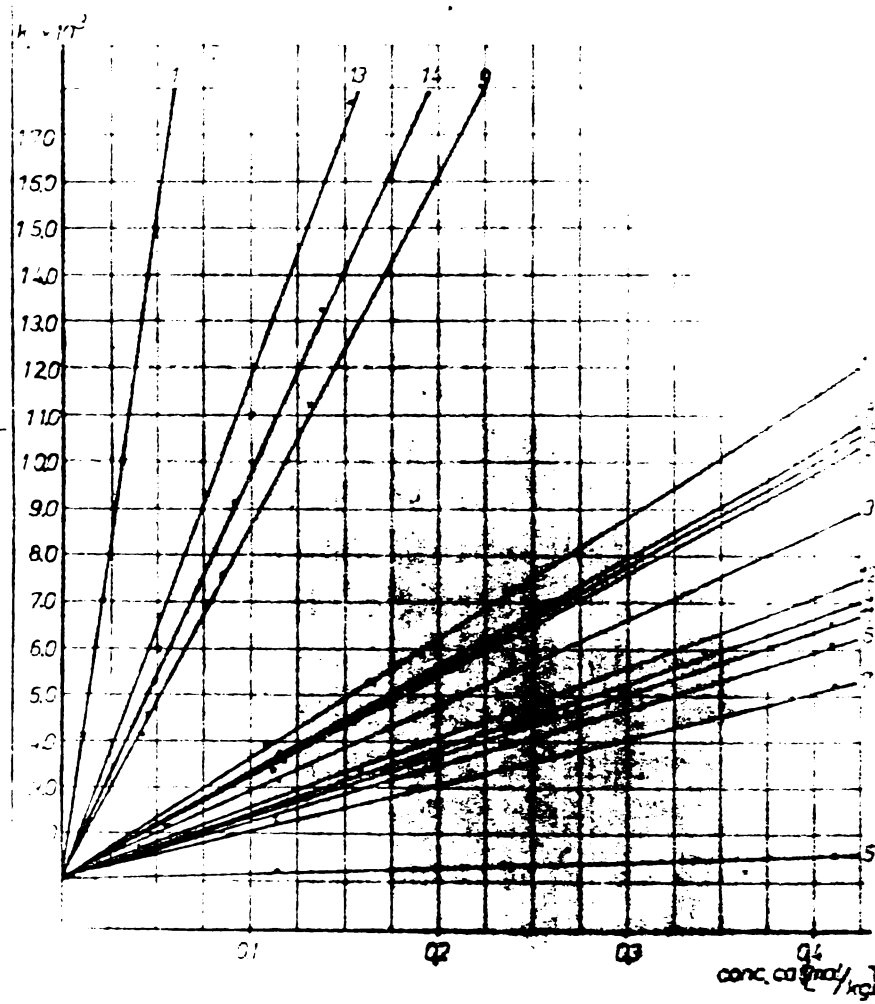
Constantele de viteză de ordinul doi se dovedesc proporționale cu concentrația aminei terțiare după cum reiese din Fig.18 și datele Tab.38, 39, 40, 41. În aceste condiții a putut fi calculată o constantă catalitică de ordinul trei, reprezentativă pentru efectul catalitic al aminei terțiare.

După cum reiese din Fig.18 deși constantele catalitice sînt destul de diferite pentru aminele considerate, totuși ordonate la origine corespunzătoare procesului necatalitic se menține în limite unor erori rezonabile constante.

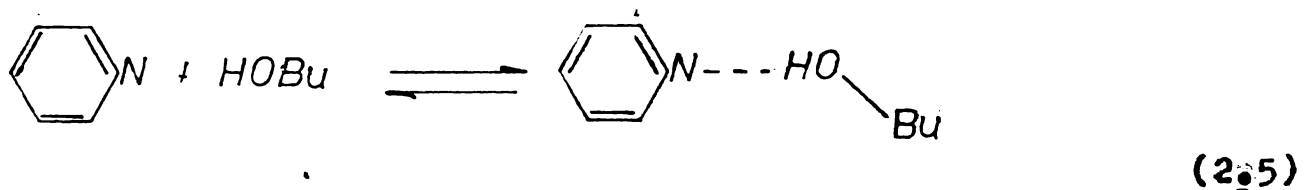
2.2.2. Studiul influenței raportului dintre reactanți asupra reacției catalizate de piridină.

În Tab.36 sînt cuprinse constantele de viteză de ordinul doi și trei pentru reacția fenilizocianatului cu butanolul în prezență de cantități mici de piridină și la raporturi diferite de reactanți. Deși în toate cazurile au putut fi obținute constante bune de ordinul doi și trei totuși constantele de ordinul trei depind de raportul molar al reactanților, de fapt de concentrația alcoolului din sistem.

Fig.18. Variația constantelor de viteză de ordinul doi la reacția fenilizocianatului (0,400 mol/kg) cu n-butanol (0,800 mol/kg) în funcție de natura și concentrația catalizatorului amină terțiară în tetraclorură de carbon la 32°C.



Acest lucru poate fi înțeles dacă admitem că are loc un echilibru de asociere între alcoolul butilic și piridină.



Acest echilibru de asociere reduce în mod corespunzător concentrația piridinei libere capabile să realizeze efectul catalitic.

Exprimând echilibrul de asociere al piridinei cu butanolul:



rezultă pentru concentrația piridinei libere o expresie de forma:

$$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_l = \frac{[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]_t}{1 + [\text{BuOH}]/K} \quad (2.8)$$

iar pentru creșterea de viteză expresia:

$$k_2' = k_3 \frac{[C_5H_5N]^t}{1 + [BuOH] K} \quad (2.9)$$

Tab.36. Influența raportului dintre reactanți asupra vitezei de reacție catalizată de diferite cantități de piridină în CCl₄ la 32°C.

| Concentrația piridinei (mol/kg) | k ₂ x 10 ³ (kg/mol·Sec.) | k ₃ x 10 ³ (kg ² /mol ² ·sec.) |
|--|---|---|
| raport molar (C ₆ H ₅ NCO) : (BuOH) = 0,4 : 0,4 (mol/kg) | | |
| 0 | 1,13 | |
| 0,114 | 3,00 | 19,43 |
| 0,234 | 5,07 | r = 0,996 |
| 0,425 | 9,38 | |
| raport molar (C ₆ H ₅ NCO) : (BuOH) = 0,4 : 0,8 (mol/kg) | | |
| 0 | 1,13 | |
| 0,114 | 2,32 | 13,12 |
| 0,234 | 4,50 | r = 0,994 |
| 0,425 | 6,55 | |
| raport molar (C ₆ H ₅ NCO) : (BuOH) = 0,4 : 1,2 (mol/kg) | | |
| 0 | 1,13 | |
| 0,114 | 2,09 | 7,22 |
| 0,234 | 3,03 | r = 0,997 |
| 0,425 | 4,21 | |

În cursul reacției o parte din butanol se consumă fără îndoială fiind înlocuit prin uretanul corespunzător. Uretanul se asociază cu piridina în mod similar cu alcoolul. Întrucât chiar în cazul unor reacții conduse la rapoarte molare izocianat de fenil/butanol = 1/1 se obțin constante de viteză bune pînă la conversii 90 - 95% rezultă fără îndoială că uretanul asociază în mod similar cu alcoolul. Constantele echilibrelor de asociere sînt foarte probabil extrem de apropiate.

Dacă se reprezintă inversul constantelor de viteză măsurate k₂ în funcție de inversul concentrației totale a piridinei 1/(C₅H₅N) trebuie să se obțină o dreaptă conform cu reprezentarea:

$$\frac{1}{k_2'} = \frac{1}{k_3 [C_5H_5N]} + \frac{K}{k_3} [BuOH] \quad (2.10)$$

Ordonata în origine trebuie să fie o funcție liniară de concentrația alcoolului iar tangenta dreptelor obținute la diverse concentrații de alcool trebuie să fie practic constante.

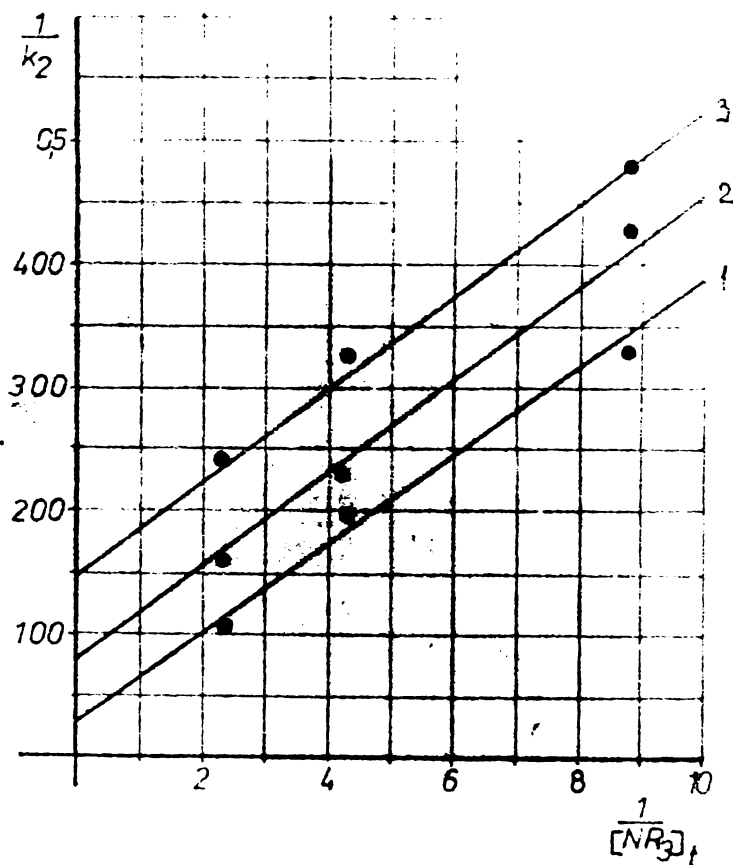
Reprezentând grafic datele cuprinse în Tab.36 și conformate cu cele de mai sus se obțin diagramele din Fig.19. Se observă în limita erorilor experimentale o serie de drepte paralele cu ecuațiile:

$$\frac{1}{k_2'} = 37,5 \frac{1}{C_5H_5N} + 150 \quad \text{pentru } [BuOH] = 1,20 \text{ mol/kg} \quad (2.11)$$

$$\frac{1}{k_2'} = 37,0 \frac{1}{C_5H_5N} + 80 \quad \text{pentru } [BuOH] = 0,80 \text{ mol/kg} \quad (2.12)$$

$$\frac{1}{k_2'} = 35,5 \frac{1}{C_5H_5N} + 30 \quad \text{pentru } [BuOH] = 0,40 \text{ mol/kg} \quad (2.13)$$

Fig.19. Reprezentarea grafică a valorii $1/k_2$ funcție de $1/(NR_3)_t$ la reacția fenilizocianatului cu butanol la diferite rapoarte molare.

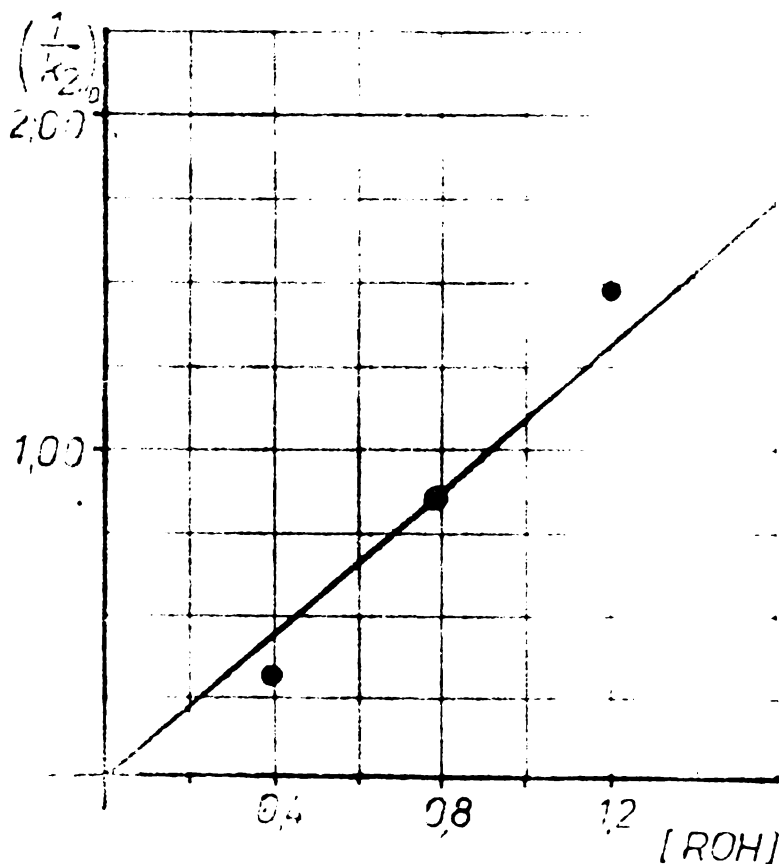


Raport molar $C_6H_5NCO : n\text{-BuOH} = 1) 1:1; 2) 1:2;$
 3) 1:3.

Tangenta celor trei drepte este practic constantă în limita erorilor experimentale, valoarea medie fiind 36,7. Rezentând ordonatele în origine în funcție de concentrația alcoolului se obține o dreaptă ce trece prin origine Fig.20, de forma:

$$\left(\frac{1}{k_2^0}\right) = 125 (\text{BuOH}) \quad (2.14)$$

Fig.20. Rezentarea grafică a valorii $\left(\frac{1}{k_2^0}\right)$ funcție de concentrația alcoolului $[ROH]$



Din aceste reprezentări rezultă $\frac{1}{k_3} = 36,7$ deci
 $k_3 = 27,2 \times 10^{-3} \text{ kg/mol,sec.}$ iar $\frac{K}{k_3} = 125;$
 $K = 125 \times 27,2 \times 10^{-3}$ rezultă $K = 3,40.$

Constanta de viteză astfel corectată este mai mare decât cea determinată experimental pentru diverse concentrații de alcool. Studiile următoare au fost pentru simplificare efectuate însă la raport molar izocianat/alcool constant de 1/2, constantele de ordinul trei calculate fiind raportate la concentrația globală a aminei terțiare; Constantele astfel calculate sînt afectate de o eroare sistematică, fiind ceva mai mici

față de cele reale. Dacă însă concentrația alcoolului se menține constantă ele rămân perfect comparabile și în consecință utilizabile pentru determinarea mecanismului de reacție și caracterizării reactivității alcoolilor și izocianatilor precum și pentru stabilirea activității catalizatorilor.

Constanta de asociere de $K = 3,40$ reprezintă o valoare relativ importantă și explică influența mare pe care o prezintă creșterea concentrației alcoolului pentru dezactivarea aminei.

2.2.3. Influența naturii alcoolului.

Din tabelul alăturat Tab.37 rezultă constantele de viteză ale reacției fenilizocianatului cu diverși alcooli în prezența catalitică a piridinei:

Tab.37. Constantele de viteză pentru reacția fenilizocianatului (0,40 mol/kg) cu diverși alcooli (0,80 mol/kg) catalizată de piridină în CCl_4 la $32^\circ C$ și constantele Taft pentru alcoolii studiați.

| Alcool | Conc. Py (mol/kg) | $k_2 \times 10^3$ (kg/mol ² sec) | $k_3 \times 10^3$ (kg ² /mol ² sec) | σ (56,57) | E_s (56,57) |
|---|----------------------|--|--|---------------------|------------------|
| i-BuOH | 0 | 0,69 | 8,91 | -0,125 | -0,93 |
| | 0,1 | 1,51 | $r=0,998$ | | |
| | 0,2 | 2,35 | | | |
| | 0,3 | 3,36 | | | |
| n-BuOH | 0 | 1,13 | 13,12 | -0,13 | -0,39 |
| | 0,114 | 2,32 | $r=0,994$ | | |
| | 0,234 | 4,50 | | | |
| | 0,425 | 6,55 | | | |
| MeOH | 0 | 1,09 | 27,77 | 0 | 0 |
| | 0,1 | 3,66 | $r=0,999$ | | |
| | 0,2 | 6,65 | | | |
| | 0,3 | 9,35 | | | |
| n-BuOCH ₂ CH ₂ OH | 0 | 0,093 | 13,59 | -0,185 | -0,97 |
| | 0,1 | 1,508 | $r=0,996$ | | |
| | 0,2 | 2,56 | | | |
| | 0,3 | 4,27 | | | |

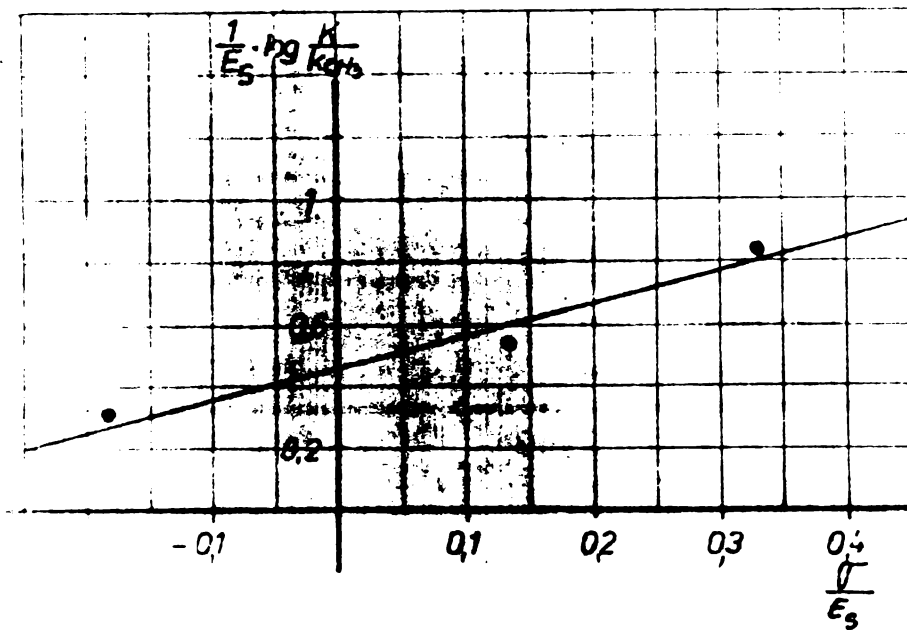
Deși a fost examinat un număr redus de alcooli totuși se poate afirma în baza reprezentării de tip Taft din Fig. 21 și a ecuației deduse din aceasta:

$$\log \frac{k_R}{k_{CH_3}} = 0,95 \sqrt{E_s} + 0,47 E_s \quad (r=0,970) \quad (2,15)$$

că substituenții atrăgători de electroni facilitează reacția spre deosebire de cazul procesului necatalitic în care aceștia micșorează viteza de reacție. De aici se poate deduce că alcoolul joacă un rol electrofil în etapa lentă, rol complet diferit de cel nucleofil jucat în procesul necatalizat.

Creșterea volumului substituenților prezintă un efect de împiedicare sterică similară cu cea observată în procesul necatalizat.

Fig.21. Reprezentare grafică de tip Taft pentru reacția fenilizocianatului (0,40 mol/kg) cu diverși alcooli (0,80 mol/kg) catalizată de piridină în CCl_4 la $32^\circ C$.

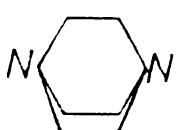
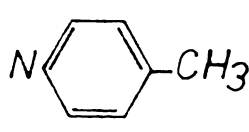
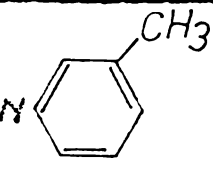
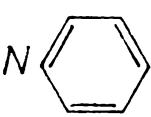
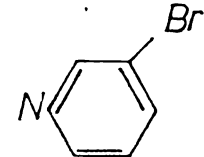
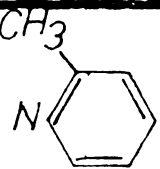


2.2.4. Influența bazicității aminelor terțiare asupra efectului lor catalitic.

Dependența liniară a constantelor de viteză de ordinul doi de concentrația aminei terțiare indică participarea directă a acesteia la proces. Pentru clarificarea modului de acțiune a aminelor terțiare a fost examinată influența bazicității și a efectelor sterice asupra constantelor de viteză de ordinul trei în raport cu catalizatorul aminic. Din datele experimentale

cuprinse în Tab. 38, 39, 40, 41 se trage concluzia că activitatea catalitică a aminelor terțiare depind atât de bazicitate cât și de încărcarea lor sterică la nivelul azotului terțiar. Astfel aminele terțiare s-au putut împărți în patru grupe. Cele patru grupe sînt caracterizate fiecare de aceeași încărcare sterică, activitatea catalitică crescînd odată cu bazicitatea aminei terțiare.

Tab. 38. Constantele de viteză pentru reacția fenilizo-
cianatului (0,4 mol/kg) cu n-butanol (0,8 mol/kg)
catalizată de diferite amine terțiare din clasa
de încărcare sterică A în CCl_4 la 32°C .

| Nr. | Amină terțiară | Conc. (mol/kg) | $k_2 \times 10^3$ (kg/mol \cdot sec) | $k_3 \times 10^3$ (kg 2 /mol 2 sec) | pK_a (60) |
|-----|---|---------------------------------|---|--|-----------------------|
| 1. |  | 0 0,0109 0,0205 0,0300 | 1,03 4,16 7,00 10,40 | $\frac{310}{2} = 155$ $r = 0,998$ | 8,8 |
| 2. |  | 0 0,114 0,233 0,410 | 1,03 3,61 - - | 21,75 $r = 1$ | 6,03 |
| 3. |  | 0 0,114 0,233 0,410 | 1,03 3,12 5,40 - | 18,33 $r = 0,999$ | 5,52 |
| 4. |  | 0 0,114 0,233 0,410 | 1,03 2,32 4,50 6,55 | 13,60 $r = 0,995$ | 5,21 |
| 5. |  | 0 0,114 0,233 0,410 | 1,03 1,22 1,32 1,53 | 0,98 $r = 0,994$ | 2,84 |
| 6. |  | 0 0,114 0,233 0,410 | 1,03 2,27 3,96 6,08 | 12,2 $r = 0,998$ | 5,94 |

Reprezentarea grafică de tip Brønsted a logaritmului constantelor de viteză în funcție de pK_a aminei din Fig. 22 permite observarea a patru drepte distincte.

Prima dreaptă A, Fig.22, Tab.38 reprezintă corelarea Brønsted în cazul aminelor terțiare cu efecte sterice foarte mici cum ar fi de exemplu diazabicyclooctanul și piridinelor β și γ substituite. Este de remarcat că 3-brompiridina se încadrează totuși mai degrabă în categoria bazelor din dreapta B Fig.22.

Corelarea Brønsted este în acest caz:

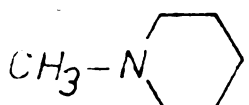

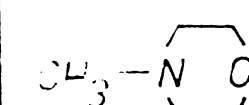
$$\log k = 0,294 \text{ pK}_a - 3,4 \quad (2,16)$$

A doua categorie de baze conține un azot implicat într-un ciclu și o grupare metilică B Fig.22 Tab.39 la care se adaugă 3-brompiridina.

Corelarea Brønsted în acest caz este:

$$\log k = 0,300 \text{ pK}_a - 3,9 \quad (2,17)$$

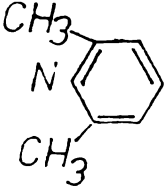
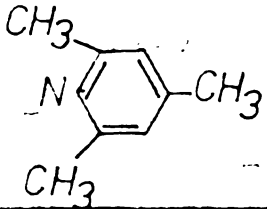
Tab.39. Constantele de viteză pentru reacția fenil-izocianatului (0,40 mol/kg) cu n-butanol (0,8 mol/kg) catalizată de diferite amine terțiare din clasa de încărcare sterică B în CCl_4 la 32°C .

| Nr. | Amina terțiară | Conc. (mol/kg) | $k_2 \times 10^3$ (kg/mol·sec) | $k_3 \times 10^3$ (kg ² /mol ² ·sec) | pK _a (60) |
|-----|---|----------------|--------------------------------|--|----------------------|
| 13. |  | 0 | 1,03 | 110,4 | 10,08 |
| | | 0,0505 | 5,976 | $r = 0,999$ | |
| | | 0,1011 | 11,71 | | |
| | | 0,1516 | 17,72 | | |
| 14. |  | 0 | 1,03 | $\frac{90,05}{2} = 45$ | 8,29 |
| | | 0,0459 | 4,58 | $r = 0,999$ | |
| | | 0,0918 | 9,16 | | |
| | | 0,1378 | 13,29 | | |
| 15. |  | 0 | 1,03 | 23,24 | 7,38 |
| | | 0,0562 | 2,17 | $r = 0,998$ | |
| | | 0,1122 | 3,37 | | |
| | | 0,2248 | 6,23 | | |

Bazele piridinice cu doi metili în α constituie a treia categorie C Fig.22 Tab.40 având o corelare Brønsted:

$$\log k = 0,300 \text{ pK}_a - 3,98 \quad (2,18)$$

Tab.40. Constantele de viteză pentru reacția fenil-izocianatului (0,4 mol/kg) cu n-butanol (0,8 mol/kg) catalizată de diferite amine terțiare din clasa de încărcare sterică C în CCl_4 la 32°C .

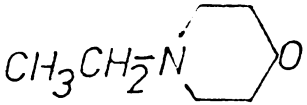
| Nr. | Amină terțiară | Conc. (mol/kg) | $k_2 \times 10^3$ (kg/mol·sec) | $k_3 \times 10^3$ (kg ² /mol ² ·sec) | pK_a (60) |
|-----|---|----------------|--------------------------------|--|--------------------|
| 7. |  | 0 | 1,03 | 9,76 | 6,60 |
| | | 0,114 | 2,37 | $r = 0,999$ | |
| | | 0,233 | 3,42 | | |
| | | 0,410 | 5,19 | | |
| 8. |  | 0 | 1,03 | 22,1 | 7,43 |
| | | 0,114 | 3,63 | $r = 0,997$ | |
| | | 0,1743 | 4,72 | | |
| | | 0,233 | 6,39 | | |

În sfârșit cele mai împiedicate steric sînt aminele terțiare conținînd grupări etil grefate la azot cum sînt cele din Tab.41 dreapta D Fig.22.

Pentru acestea corelarea Brønsted este:

$$\log k = 0,305 \text{ pK}_a - 4,2 \quad (2,19)$$

Tab.41. Constantele de viteză pentru reacția fenil-izocianatului (0,40 mol/kg) cu n-butanol (0,80 mol/kg) catalizată de diferite amine terțiare din clasa de încărcare sterică D în CCl_4 la 32°C .

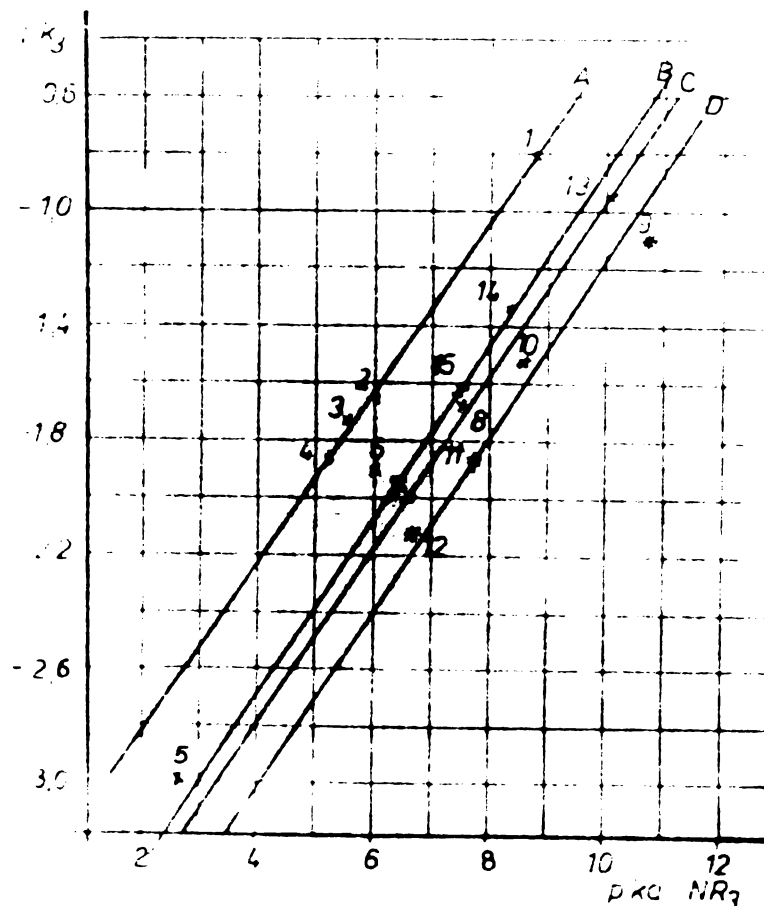
| Nr. | Amină terțiară | Conc. (mol/kg) | $k_2 \times 10^3$ (kg/mol·sec) | $k_3 \times 10^3$ (kg ² /mol ² ·sec) | pK_a (60) |
|-----|---|----------------|--------------------------------|--|--------------------|
| 9. | $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$ | 0 | 1,03 | 79 | 10,67 |
| | | 0,0430 | 4,08 | $r = 0,999$ | |
| | | 0,0862 | 7,55 | | |
| | | 0,1291 | 11,18 | | |
| 10. | $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_3$ | 0 | 1,03 | 26,33 | 8,52 |
| | | 0,0545 | 2,19 | $r = 0,997$ | |
| | | 0,1092 | 3,90 | | |
| | | 0,1637 | 5,25 | | |
| 11. |  | 0 | 1,03 | 13,71 | 7,67 |
| | | 0,0995 | 2,395 | $r = 0,999$ | |
| | | 0,1986 | 3,67 | | |
| | | 0,2983 | 5,15 | | |

| Nr. | Amina terțiară | Conc. (mol/kg) | $k_2 \times 10^3$ (kg/mol \cdot sec) | $k_3 \times 10^3$ (kg 2 /mol 2 sec) | pK_a (60) |
|-----|---------------------------------|-------------------|---|--|----------------|
| 12. | | 0 | 1,03 | $\frac{15,09}{2} = 7,54$ | 6,65 |
| | <chem>C1CCN(C1)CCN2CCCC2</chem> | 0,0404 | 1,74 | | |
| | | 0,1597 | 3,28 | $r = 0,998$ | |
| | | 0,3192 | 5,92 | | |

După cum se observă din Fig.22 se pare că dreptele corespunzând unor încărcări sterice progresiv crescînde au tangen- te tot mai mici astfel încît apar concurente. Se poate deduce de aici că efectul pK_a asupra vitezei de reacție este cu atît mai mic cu cît încărcarea sterică este mai mare și respectiv că la bazicități foarte mici încărcarea sterică pierde din importanță.

Putem afirma în concluzie că amina terțiară joacă un rol nucleofil efectuînd un atac la atomul de carbon al izocia- natului. Efectul steric important exclude un rol simplu de bază al acesteia (61,62).

Fig.22. Reprezentarea de tip Brønsted a catalizatorilor de tip amină terțiară la reacția fenilizocianatului (0,40 mol/kg) cu n-butanol (0,80 mol/kg) în CCl_4 la $32^\circ C$.



După cum se vede din Fig.22 și corelările corespunzătoare dreptelor A, B, C și D coeficientul de proporționalitate a logaritmului constantelor de viteză cu pK_a aminelor rămâne practic constant în toate cazurile. Prin acestea se confirmă menținerea aceluiași tip de mecanism de reacție și chiar mai mult același tip de stare de tranziție. Efectele sterice au ca urmare doar modificarea ordonatei în origine care devine după cum este normal cu atât mai mică cu cât împiedicarea sterică este mai importantă.

Tab.42. Constantele de viteză pentru reacția arilizocianatilor diferit substituiți (0,40 mol/kg) cu n-butanol (0,80 mol/kg) în prezența piridinei în CCl_4 la $32^\circ C$.

| X-C ₆ H ₄ -NCO | Conc. _{Py} (mol/kg) | $k_2 \times 10^3$ (kg/mol ₂ sec) | $k_3 \times 10^3$ (kg ² /mol ² sec.) | σ (56) |
|--------------------------------------|---------------------------------|--|---|------------------|
| p-CH ₃ | 0 | 1,35 | 6,75 | -0,17 |
| | 0,1149 | 1,76 | r= 0,990 | |
| | 0,2430 | 2,95 | | |
| | 0,4040 | 3,96 | | |
| m-CH ₃ | 0 | 1,26 | 12,47 | -0,069 |
| | 0,1149 | 1,69 | r= 0,976 | |
| | 0,2430 | 3,53 | | |
| | 0,4040 | 6,13 | | |
| H | 0 | 1,13 | 13,77 | 0 |
| | 0,1149 | 2,32 | r= 0,996 | |
| | 0,2430 | 4,50 | | |
| | 0,4040 | 6,55 | | |
| p-Cl | 0 | 6,0 | 95,20 | 0,227 |
| | 0,1149 | 16,82 | r= 0,999 | |
| | 0,243 | 28,56 | | |
| | 0,4040 | 44,59 | | |
| m-Cl | 0 | 9,79 | 222,60 | 0,373 |
| | 0,1149 | 31,14 | r= 0,996 | |
| | 0,243 | 56,28 | | |
| | 0,4040 | 100 | | |

2.2.5. Influența substituenților în nucleul fenilizocianatului.

Influența substituenților din nucleul izocianatilor asupra reacției arilizocianatilor cu butanol în prezența piridinei este redată de constantele de viteză din Tab.42 iar în Fig.23 se

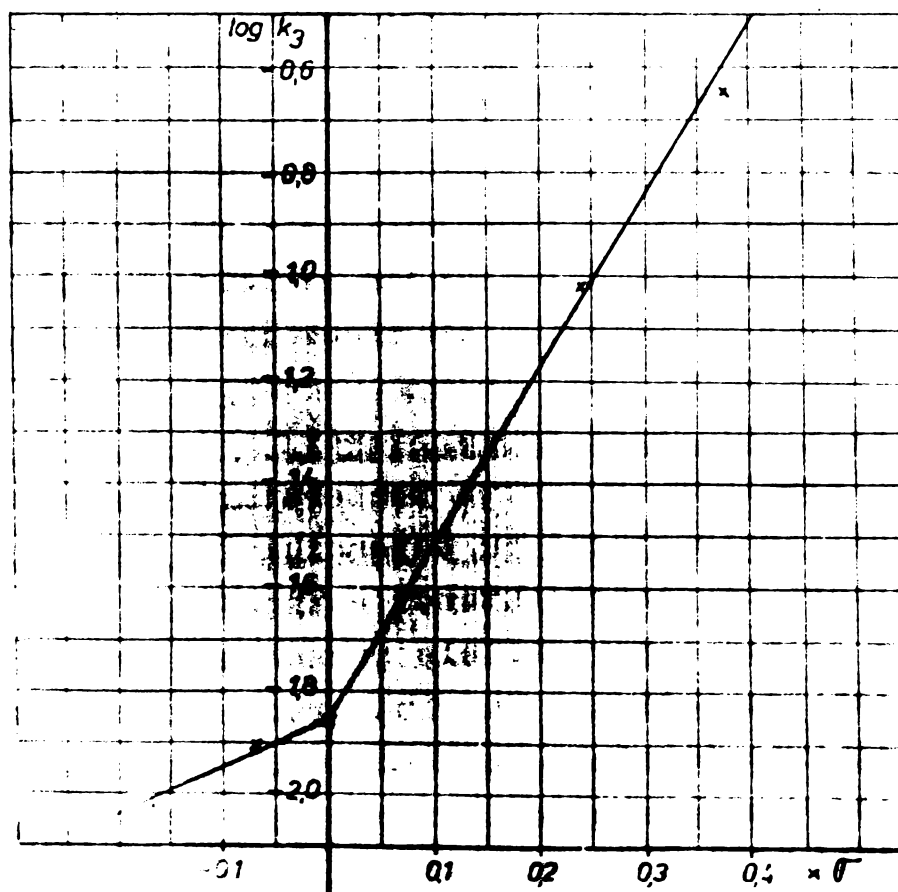
prezentă variația logaritmului acestor constante cu parametrii Hammett de substituent,

Ca și în cazul procesului necatalizat, în cataliza piridinei se observă o dublă corelare de tip Hammett - una pentru substituenții donori de electroni iar alta pentru cei atrăgători. În ambele cazuri izocianatul joacă un rol electrofil. În cazul substituenților atrăgători de electroni (2,20) influența acestora asupra vitezei de reacție este mult mai mare decât în cazul celor donori (2,21).

$$\log k = 3,28\sigma - 1,834 \quad r = 0,995 \quad (2,20)$$

$$\log k = 1,88\sigma - 1,828 \quad r = 0,959 \quad (2,21)$$

Fig.23. Corelarea Hammett pentru reacția fenilizocianatilor substituiți (0,40 mol/kg) cu n-butanol (0,80 mol/kg) în prezența de piridină în CCl_4 la 32°C .



2.2.6. Efectul izotopic de deuteriu la reacția fenil-izocianatului cu metanol catalizată de piridină.

Pentru elucidarea mecanismului de reacție s-au determinat și efectele cinetice izotopice de deuteriu ale reacției fenilizocianatului cu metanol deuterat. Determinările s-au efectuat urmărind apariția benzii de absorbție ND din uretanul ce se formează din reacția fenilizocianatului cu metanol deuterat de la 5015 cm^{-1} . Constantele de viteză cu alcoolul obișnuit și deuterat sînt prezentate în Tab.43.

Tab.43. Efectul cinetic izotopic de deuteriu la reacția fenilizocianatului (0,30 mol/kg) cu metanol (0,60 mol/kg) în CCl_4 la 32°C .

| Nr. | Conc. Piridină (mol/kg) | $k_2^H \times 10^3$ (kg/mol·sec) | $k_2^D \times 10^3$ (kg/mol·sec) |
|-----|----------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 1. | 0 | 1,09 | 0,563 |
| 2. | 0,1 | 3,66 | 1,82 |
| 3. | 0,2 | 6,65 | 2,81 |
| 4. | 0,3 | 9,35 | 4,3 |

$$k_3^H = 27,77 \times 10^{-3} \text{ kg}^2/\text{mol}^2 \text{ sec.} \quad r = 0,999$$

$$k_3^D = 12,2 \times 10^{-3} \text{ kg}^2/\text{mol}^2 \text{ sec.} \quad r = 0,997$$

Valoarea efectului izotopic de deuteriu în prezența piridinei de $k_3^H/k_3^D = 2,27$ este suficient de mare pentru a putea considera că transferul de proton alcoolic participă la etapa lentă a procesului generînd un efect izotopic cinetic primar.

2.2.7. Influența temperaturii

S-a examinat influența temperaturii asupra vitezei de reacție a fenilizocianatului cu butanolul în prezența piridinei la diverse raporturi izocianat/butanol - Tab.44.

Din datele experimentale prezentate rezultă că parametrii aparenti de activare nu sînt practic influențați, în limita unor erori experimentale rezonabile de raportul dintre reactanți. Această constatare ne îndreptățește să considerăm că influența asocierii piridinei cu butanolul descris anterior nu afectează în mod esențial parametrii de activare deși constantele de viteză sînt evident determinate cu o eroare sistematică, după cum a fost deja arătat.

Parametrii de activare devin astfel interpretabili pentru elucidarea mecanismului de reacție.

Entalpia de activare relativ scăzută și entropia de activare foarte redusă sînt indici clari pentru o stare de tranziție implicînd o ordine importantă a moleculelor reactante și o compensare avansată a energiei de scindare a unor legături prin energia de formare a altora.

Tab.44. Influența temperaturii și a raportului dintre reactanți asupra reacției fenilizocianatului cu n-butanol catalizată de piridină (0,23 mol/kg) în CCl_4 la 32°C .

| $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$ n-BuOH | $k_2 \times 10^3$ (kg/mol $_2$ sec) | | | | ΔS^\ddagger J/mol $^\circ\text{K}$ | ΔH^\ddagger kJ/mol | r |
|--|-------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---|-------------------------------|-------|
| | 32°C | 42°C | 52°C | 62°C | | | |
| 1/1 | 4,64 | 7,47 | 10,14 | 14,36 | -194 | 29,03 | 0,997 |
| 1/2 | 3,51 | 5,44 | 8,3 | 11,95 | -186 | 32,2 | 0,999 |
| 1/3 | 3,04 | 4,56 | 7,13 | 9,46 | -193 | 30,36 | 0,997 |

2.2.8. Influența solventului

Studiile cinetice efectuate în cîțiva solvenți cu polaritate diferită (Tab.45) demonstrează că în procesul catalizat de aminele terțiare polaritatea solventului nu joacă un rol esențial. Starea de tranziție pare a fi în măsură egală solvatată față de starea inițială.

Tab.45. Influența polarității solventului asupra reacției catalizate de piridină dintre fenilizocianat (0,40 mol/kg) și n-butanol (0,80 mol/kg) în CCl_4 la 32°C .

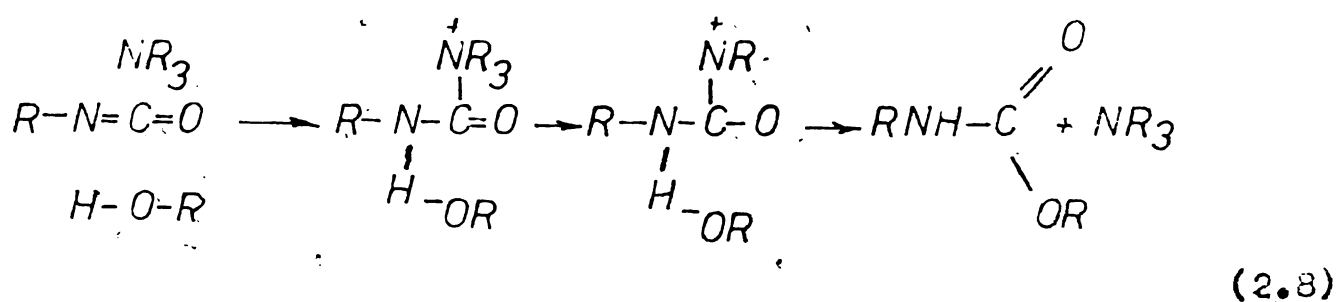
| Nr. | Solvent | E_T (59) | $k_3 \times 10^3$ (kg 2 /mol 2 sec.) |
|-----|------------------------|------------|--|
| 1. | CCl_4 | 32,5 | 13,2 |
| 2. | C_6H_6 | 34,5 | 9,8 |
| 3. | Cloroform | 39,1 | 10,3 |
| 4. | Clorură de metilen | 41,1 | 13,1 |

2.2.9: Concluzii

Caracterul nucleofil al aminelor terțiare precum și efectele sterice importante care se observă la nivelul azotului acestora ne determină să considerăm că etapa lentă este atacul nucleofil al azotului aminic la izocianat. Izocianatul are un caracter electrophil ce corespunde cu un astfel de mecanism. Caracterul electrophil al alcoolului poate fi înțeles numai dacă acceptăm că în acest proces el joacă rolul de donator de proton către azotul izocianatului în etapa lentă. Acest rol este susținut de efectul izotopic cinetic important. Importanța împiedicării sterice la nivelul alcoolului poate fi înțeleasă dacă acceptăm o stare de tranziție relativ încărcată, constituită dintr-o moleculă de izocianat, una de amină și una de alcool.



Această stare de tranziție explică și entropiile de activare foarte scăzute indicând o ordine avansată precum și entalpiile scăzute prin compensarea energiilor de rupere și formare de legături covalente. Produsul etapei lente este o sare de uroniu care reacționează rapid cu o moleculă de alcool trecând în uretanul corespunzător și regenerând catalizatorul aminic.



Rolul redus al polarității solventului nu poate fi înțeles decât dacă admitem că solvatarea individuală a celor trei molecule care participă la reacție nu diferă prea mult de solvatarea stării de tranziție. Atât moleculele inițiale cât și starea de tranziție având o polaritate mare trebuie să fie puternic solvate.

2.3. Studiul reacțiilor catalizate de compuși organici ai staniului.

Pe lângă catalizatorii de tip amină terțiară studiați în capitolul precedent se mai disting prin importanța lor industrială catalizatorii organo-metalici ai staniului. Activitatea catalitică însemnată a acestor compuși și controversele literaturii de specialitate privind mecanismul de acționare al acestora au impus efectuarea prezentului studiu. Cunoașterea exactă a mecanismului de acționare al acestor compuși asupra reacției izocianatilor cu alcoolii permite raționalizarea metodicilor de sinteză a poliuretanelor.

2.3.1. Tehnica experimentală. Modelul cinetic.

Tehnica experimentală a fost asemănătoare cu cea utilizată la studiul procesului necatalitic, respectiv catalizat prin aminele terțiare. Intru-cît au fost necesare cantități foarte mici de catalizator s-a preparat cu anticipație o soluție de compus de staniu în CCl_4 prin cîntărire. Din această soluție a fost preluată cantitatea dorită pentru o concentrație dată a catalizatorului, i s-a adăugat solvent CCl_4 și alcool și a fost termostată. În momentul zero a fost adăugat cu o seringă cantitatea necesară de izocianat și s-a agitat. S-au înregistrat apoi din timp în timp benzile corespunzătoare armonicii superioare a vibrației de valență NH . Pe baza unei etalonări efectuate în aceleași condiții, înregistrînd spectre NIR a unor soluții conținînd, alcool și uretan în proporții diferite și catalizator, s-a determinat cantitatea de uretan rezultat în fiecare moment.

S-au calculat constantele de viteză de ordinul doi - una față de alcool și izocianat - prin metoda integrală deja menționată.

Constantele de viteză de ordin doi măsurate pentru diverse concentrații de catalizator sînt proporționale cu concentrația acestora după cum reese din Tab.46 și Fig.24. În aceste condiții au putut fi definite constante de viteză de ordinul trei reprezentînd tangenta reprezentării liniare a constantelor de viteză de ordinul doi față de concentrația catalizatorului.

După cum se vede din Fig.24 ordonata în origine corespunzătoare procesului necatalitic se menține practic constantă în limite erorilor experimentale.

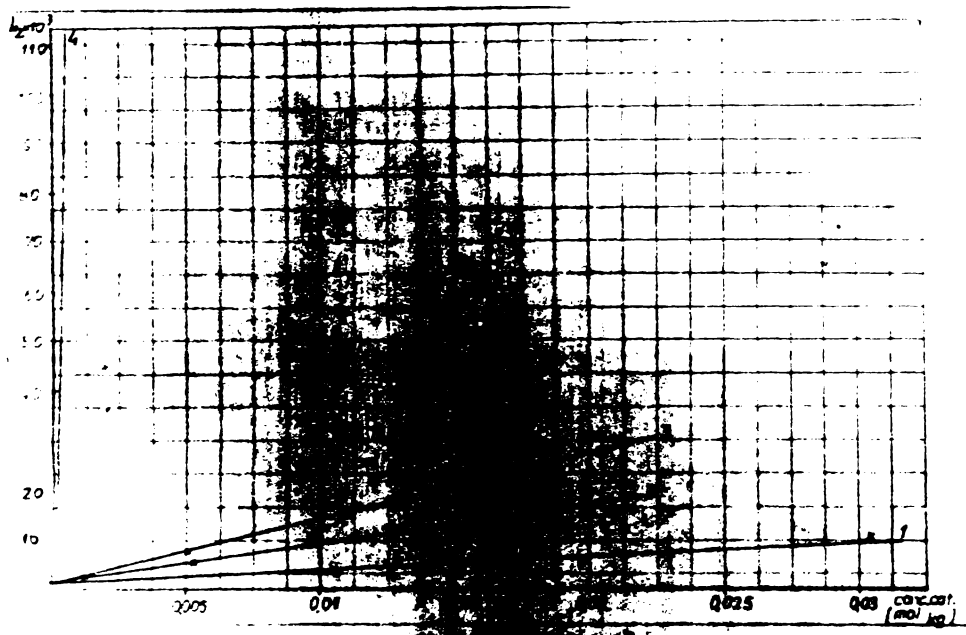
Tab.46. Influența catalizatorului de staniu asupra reacției dintre fenilizocianat (0,40 mol/kg) și n-butanol (0,80 mol/kg) în CCl_4 la 32°C .

| Nr. | Catalizator | Conc. Cat. (mol/kg) | $k_2 \times 10^3$ (kg/mol \cdot sec) | $k_3 \times 10^3$ (kg 2 /mol 2 sec.) |
|-----|--|-------------------------|---|--|
| 1. | $(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Sn}$ | 0 | 1,13 | 345 |
| | | 0,0104 | 3,79 | $r = 0,993$ |
| | | 0,0198 | 7,10 | |
| | | 0,0304 | 11,62 | |
| 2. | $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}_2$ | 0 | 1,13 | 835 |
| | | 0,0052 | 6,43 | $r = 0,995$ |
| | | 0,010 | 10,28 | |
| | | 0,015 | 13,70 | |
| 3. | $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnOCOCH}_3$ | 0 | 1,13 | 1078 |
| | | 0,005 | 8,86 | $r = 0,978$ |
| | | 0,01 | 14,58 | |
| | | 0,015 | 17,20 | |
| 4. | $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})_2$ | 0 | 1,13 | 206400 |
| | | $0,7508 \times 10^{-4}$ | 27,3 | $r = 0,998$ |
| | | $1,26 \times 10^{-4}$ | 38,8 | |
| | | $2,546 \times 10^{-4}$ | 68,6 | |
| | | $5,183 \times 10^{-4}$ | 117,9 | |

2.3.2. Influența structurii catalizatorului

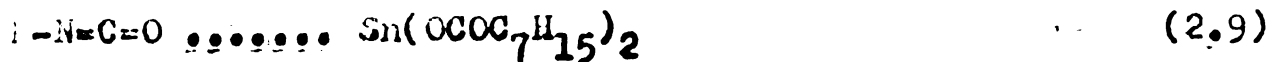
În Tab.46 au fost indicate constantele de viteză de ordinul trei ale reacției fenilizocianatului cu butanolul în CCl_4 la 32°C . Deși numărul de compuși ai staniului studiați este relativ mic, se poate conchide imediat că acțiunea catalitică a acestor combinații este incomparabilă mai mare decât cea a aminelor terțiare. Chiar amina terțiară cea mai reactivă, diaza-biciclooctanul este de circa 2 ori mai puțin activă decât dioctoatul stanos (Tab.38 și Tab.46) și de 1331 ori mai puțin activă decât dibutildilauratul stanic. Este de asemenea evident că produsul stanos studiat este mai puțin reactiv decât compuși stanici. Această constatare exclude o acțiune catalitică de tip electrofil care ar putea fi eventual considerată.

Fig. 24. Influența naturii catalizatorului organic al staniului asupra reacției dintre fenilizocianat (0,40 mol/kg) și butanol (0,80 mol/kg) în CCl₄ la 32°C.



- 1) - $(C_7H_{15}COO)_2Sn$; 2) $(C_4H_9)_2SnCl_2$; 3) $(C_4H_9)_3SnOCOCH_3$
 4) $(C_4H_9)_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_2$

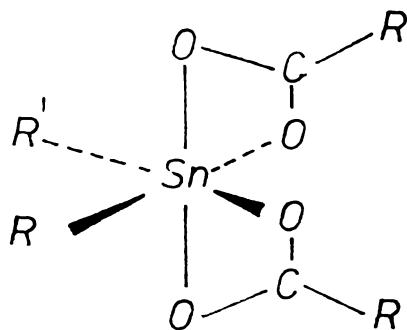
Prin coordonarea staniului la atomul de oxigen sau azot al izocianatului ar crește pozitivarea atomului de carbon și deci reactivitatea izocianatului



În cazul unui astfel de mecanism dioctoaful stanoș avînd un atom de staniu deficitar în electroni pe un orbital p ar trebui să fie mai activ decît compușii stanici care nu au disponibil decît orbitali d. În fapt însă se constată dimpotrivă căci compușii stanici sînt mult mai reactivi decît cei stanoși. Dacă este să examinăm comparativ activitatea compușilor stanici observăm o creștere importantă la trecerea de la derivații clorurați la cei conținînd resturi de acizi organici. Activitatea

optimă se obține atunci când molecula conține două resturi de acizi carboxilici și două resturi alchilice.

Dibutildidodecanoatul stanic este de cca. 200 de ori mai activ atît față de dibutil diclorura stanică cît și față de tributil acetatul stanic. Trebuie să acceptăm în consecință că pentru activitatea catalitică sînt necesare două resturi alchilice și două acilice. Dacă avem în vedere energie de legătura Sn-Cl de 76 kcal/mol, Sn-O de 132 kcal/mol și Sn-C de 45 kcal/mol (63) precum și faptul demonstrat că dialchil dicarboxilații au o structură cu o coordinare octaedrică la atomul de Sn cu caracter de complecși interni (64):



(2.10)

Rezultă fără îndoială că cel mai ușor se scindează legăturile alchil staniu. Așa dar alcoolii și izocianații trebuie să se activeze cu compusul de staniu coordinîndu-se la atomul central prin substituirea celor două grupări alchilice, existente. Prezența a două grupări carboxilice care blochează posibilitatea ulterioară de coordinare la staniu facilitează reacția. Dacă la staniu se coordinează trei sau mai multe molecule de alcool sau izocianat eficiența catalitică scade. Acesta trebuie să fie cazul tributil acetatului stanic sau dibutildiclor staniului.

2.3.3. Influența substituenților din nucleul fenil-izocianatului:

După cum reiese din Tab.47 și reprezentarea grafică a logaritmului constantelor de viteză în funcție de parametrii Hammett de substituenți (Fig.25), substituenții atrăgători de electroni favorizează reacția izocianatilor. Dacă facem abstracție de izocianatul de para-tolil se poate obține o reprezentare de tip Hammett de forma:

$$\log k = 1,37\sigma - 0,434 \quad r = 0,984 \quad (2.22)$$

Rezultă de aici rolul electrofil jucat de izocianatul de fenil în reacția cu alcoolii în prezența dioctonului stanos.

Tab.47. Constantele de viteză de ordinul doi și trei-pentru reacția fenilizocianatilor diferit substituiți (0,40 mol/kg) cu n-butanol (0,80 mol/kg) catalizată de dioctopat stanos în CCl_4 la $32^\circ C$.

| $R-C_6H_4NCO$ | Conc. $SnOC_2$ (mol/kg) | $k_2 \times 10^3$ (kg/mol·sec) | $k_3 \times 10^3$ (kg ² /mol ² ·sec) | σ (56) |
|-------------------|----------------------------|-----------------------------------|---|------------------|
| p-CH ₃ | 0 | 1,35 | 343 | -0,17 |
| | 0,0100 | 3,06 | r= 0,983 | |
| | 0,0200 | 7,01 | | |
| | 0,0300 | 11,46 | | |
| m-CH ₃ | 0 | 1,26 | 294 | -0,069 |
| | 0,0100 | 3,85 | r= 0,990 | |
| | 0,0200 | 6,12 | | |
| | 0,0300 | 10,3 | | |
| H | 0 | 1,13 | 348 | 0 |
| | 0,0100 | 3,79 | r= 0,992 | |
| | 0,0200 | 7,10 | | |
| | 0,0300 | 11,62 | | |
| p-Cl | 0 | 6,0 | 886 | 0,227 |
| | 0,0100 | 14,86 | | |
| | 0,0200 | - | | |
| | 0,0300 | - | | |
| m-Cl | 0 | 9,79 | 1082 | 0,373 |
| | 0,0100 | 19,85 | r= 0,995 | |
| | 0,0200 | 29,01 | | |
| | 0,0300 | 42,82 | | |

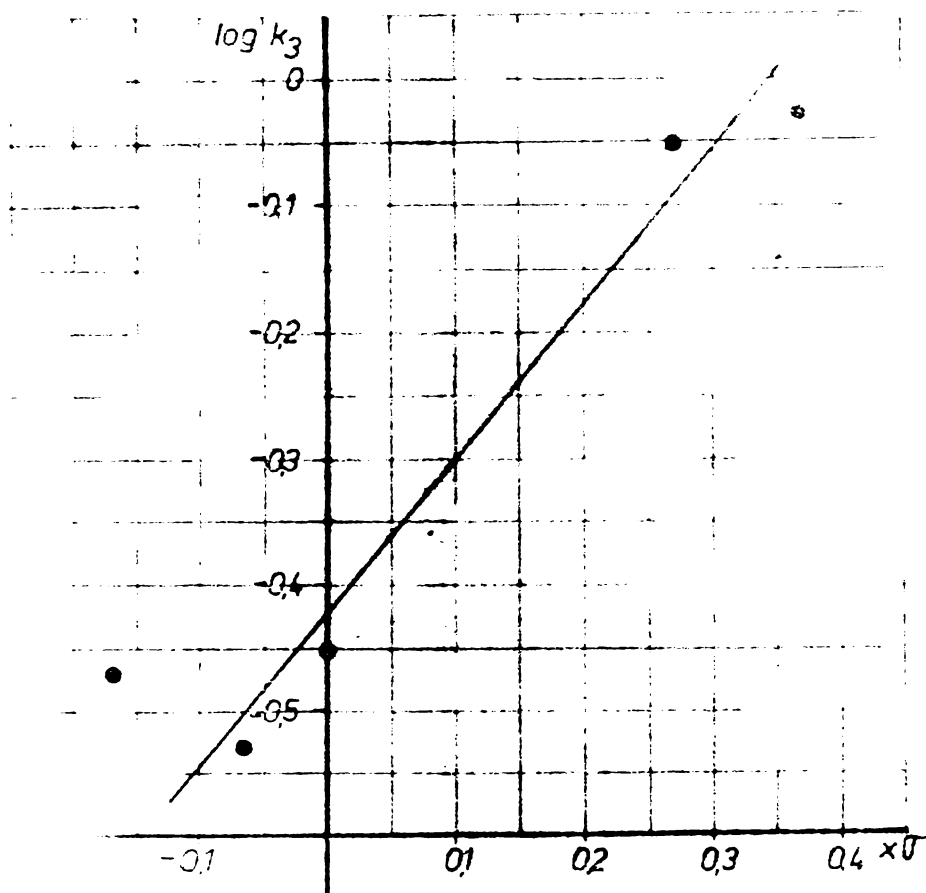
2.3.4. Influenta naturii alcoolului asupra vitezei de reactie.

Din Tab.48 precum și reprezentarea logaritmului constantelor de viteză funcție de parametrii sterici E_s (Fig.26) rezultă o dependență a constantelor de viteză de forma:

$$\log k = - 0,45 E_s - 0,724 \quad r = 0,965 \quad (2.23)$$

Este de remarcă în consecința o importantă accelerație sterică. Substituenții voluminoși din molecula alcoolului favorizează în măsura importantă reacția. Efectele electronice ale radicalului din alcool sînt însă neglijabile.

Fig.25. Corelarea Hammett pentru reacția fenilizo-
cianaților substituiți (0,40 mol/kg) cu n-butanol (0,80 mol/kg)
catalizată de dioctoaat stanos în CCl_4 la 32°C .

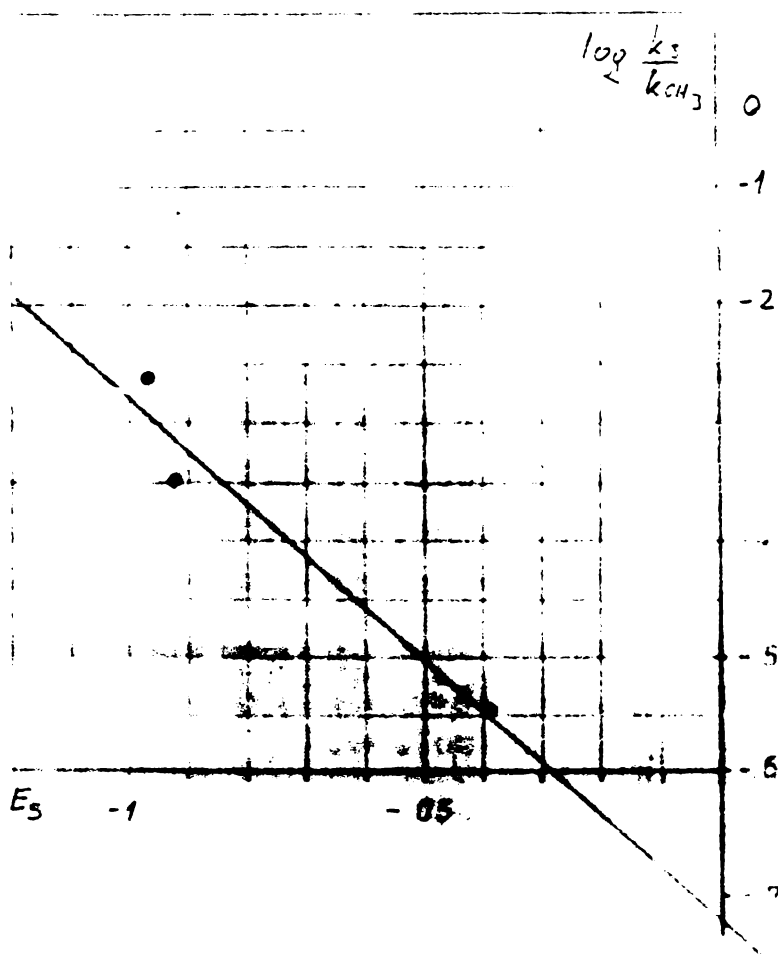


Tab.48. Constantele de viteză pentru reacția fenil-
izocianatului (0,40 mol/kg) cu diverși alcooli
(0,80 mol/kg) catalizată de dioctoaat stanos
în CCl_4 la 32°C și constantele Taft pentru
alcoolii studiați:

| Alcool | $(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OCO})_2\text{Sn}$ (mol/kg) | $k_2 \times 10^3$ (kg/mol, sec) | $k_3 \times 10^3$ (kg ² /mol ² sec) | σ (56,57) | E_s 56-7 |
|--------|--|------------------------------------|--|---------------------|---------------|
| 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| i-BuOH | 0 | 0,69 | 545 | -0,125 | -0,93 |
| | 0,01 | 5,10 | $r=0,995$ | | |
| | 0,02 | 12,33 | | | |
| | 0,03 | 16,51 | | | |

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|--------|-------|----------|-------|-------|
| n-BuOH | 0 | 1,13 | 346 | -0,13 | -0,39 |
| | 0,01 | 3,79 | r=0,993 | | |
| | 0,02 | 7,10 | | | |
| | 0,03 | 11,62 | | | |
| MeOH | 0 | 1,09 | 1222 | 0 | 0 |
| | 0,0028 | 3,80 | r= 0,998 | | |
| | 0,0046 | 6,38 | | | |
| | 0,010 | 13,1 | | | |
| n-BuOCH ₂ CH ₂ OH | 0 | 0,093 | 679 | 0,185 | -0,97 |
| | 0,015 | 10 | r=0,999 | | |
| | 0,02 | 13,8 | | | |

Fig.26. Reprezentarea grafică a logaritmului constantelor de viteză de ordinul trei în funcție de parametrul Taft E_s pentru reacția fenilizocianatului (0,40 mol/kg) cu n-butanol (0,80 mol/kg) în CCl_4 la $32^\circ C$ catalizată de dioctoaat stanos.



2.3.5. Influența temperaturii asupra vitezei de reacție.

Dacă se compară entalpiile și entropiile de activare ale procesului catalizat de dioctostul stanos cu cele ale procesului necatalitic se poate observa că mărirea vitezei de reacție se datorește în exclusivitate unor factori entropici. Entalpiile de activare în cazul proceselor catalitice sînt chiar mai mari decît entalpia reacției necatalizate.

Tab.49. Influența temperaturii asupra reacției dintre fenilizocianat (0,40 mol/kg) și n-butanol (0,80 mol/kg) catalizată de dioctost stanos (0,02 mol/kg) în CCl₄ la 32°C comparativ cu procesul necatalitic.

| Dioctost stanos (mol/kg) | $k_2 \times 10^3$ (kg/mol.sec) ΔS^\ddagger | | | | ΔH^\ddagger | | |
|--------------------------|--|------|-------|-------|---------------------|----------|-------|
| | 22°C | 32°C | 42°C | 52°C | (J/mol°K) | (kJ/mol) | |
| 0,02 | 3,47 | 7,10 | 15,32 | 24,06 | -121 | 50,3 | 0,911 |
| 0 | - | 1,03 | 1,68 | 2,50 | -206 | 26,5 | 0,993 |

2.3.6. Efectul izotopic cinetic de deuteriu la reacția fenilizocianatului cu metanol catalizată de dioctost stanos.

După cum reiese din datele prezentate în Tab.50,51 la reacția fenilizocianatului cu metanol în prezența catalizatorului de dioctost stanos, apare un efect izotopic cinetic de deuteriu de $k_3^H/k_3^D = 0,98$. Această valoare demonstrează că transferul de proton alcoolic la atomul de azot al izocianatului nu participă la etapa lentă a procesului.

Tab.50. Constantele de viteză de ordinul doi și trei pentru reacția fenilizocianatului (0,30 mol/kg) cu metanol (0,60 mol/kg) catalizată de dioctost stanos în CCl₄ la 32°C.

| Conc.dioctost stanos (mol/kg) | $k_2^H \times 10^3$ (kg/mol.sec) | $k_3^H \times 10^3$ (kg ² /mol ² sec.) |
|-------------------------------|----------------------------------|--|
| 0 | 1,09 | 1222 |
| 0,00284 | 3,80 | r = 0,993 |
| 0,00465 | 6,38 | |
| 0,00998 | 13,10 | |

Tab.51. Constantele de viteză de ordinul doi și trei pentru reacția fenilizocianatului (0,61 mol/kg) cu metanol deuterat (1,22 mol/kg) catalizată de dioctost stanos în CCl_4 la 32°C .

| Conc. dioctost stanos (mol/kg) | $k_2^D \times 10^3$ (kg/mol·sec) | $k_3^D \times 10^3$ (kg ² /mol ² ·sec) |
|-----------------------------------|-------------------------------------|---|
| 0 | 0,563 | 1245 |
| 0,00577 | 9,76 | r= 0,994 |
| 0,0159 | 20,70 | |

2.3.7. Influența polarității solventului

Examinînd datele Tab.52 și Fig.27 se observă micșorarea vitezei de reacție odată cu creșterea polarității solventului în seria: CCl_4 , C_6H_6 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 . În cazul reacției fenilizocianatului cu n-butanol catalizate de dioctost stanos acest fapt demonstrează clar că starea de tranziție este mai puțin polară decît starea inițială. Corelarea liniară a logaritmului vitezei de reacție cu parametrul E_T este:

$$\log k = - 0,0577 E_T + 1,427 \quad (r = 0,978) \quad (2.24)$$

Tab.52. Influența polarității solventului asupra reacției dintre fenilizocianat (0,40 mol/kg) și n-butanol (0,80 mol/kg) catalizată de dioctost stanos în CCl_4 la 32°C .

| solvent | E_T (59) | $k_3 \times 10^3$ (kg ² /mol ² ·sec) |
|--------------------------|---------------|---|
| CCl_4 | 32,5 | 346 |
| C_6H_6 | 34,5 | 269 |
| CHCl_3 | 39,1 | 172 |
| CH_2Cl_2 | 41,1 | 101 |

După cum se poate vedea din Fig.27 și corelarea liniară aferentă în acest caz nu mai apar efecte particulare de solvatare în cazul benzenului. Efectul global al solventului asupra procesului rămîne foarte mic.

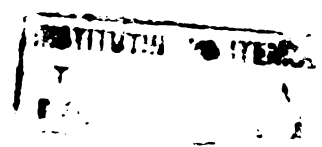
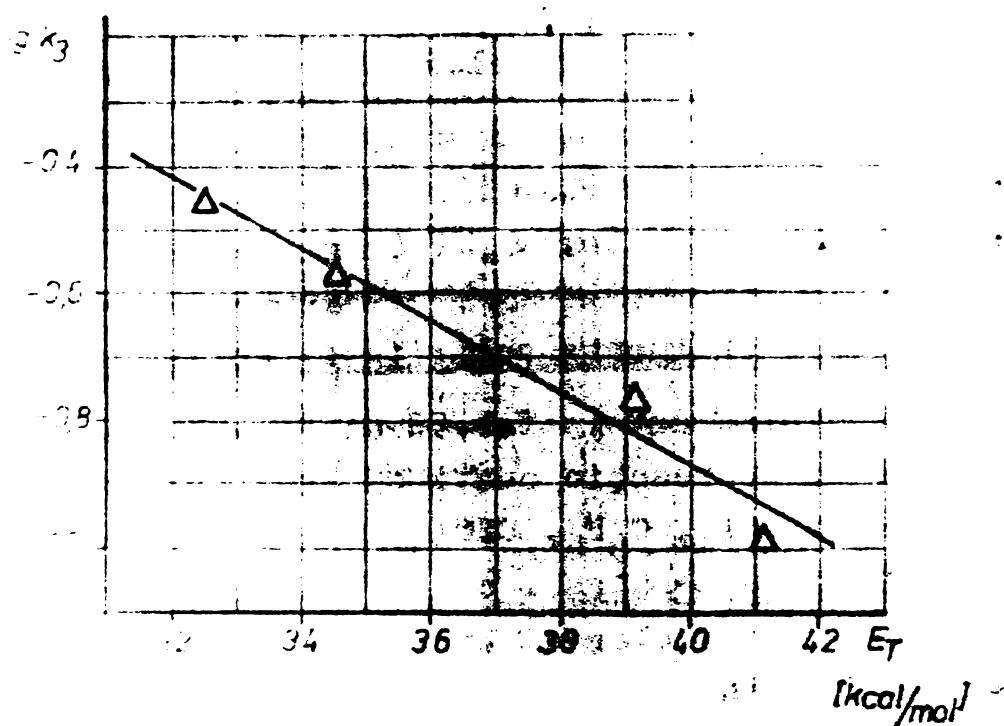
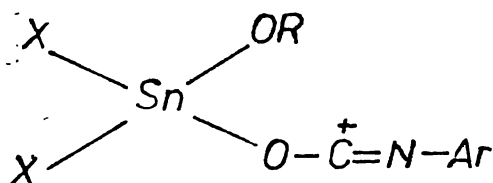


Fig.27. Influența polarității solventului asupra reacției fenilizocianatului (0,40 mol/kg) cu n-butanol (0,80 mol/kg) catalizată de dioctoat stanos în CCl_4 la 32°C .



2.3.8. Concluzii. Mecanismul de reacție

Dacă avem în vedere faptul demonstrat anterior că atomul de staniu intervine foarte probabil prin două valențe în procesul catalitic, este de așteptat că intermediar se formează un complex de tip alcoxid respectiv cianat:



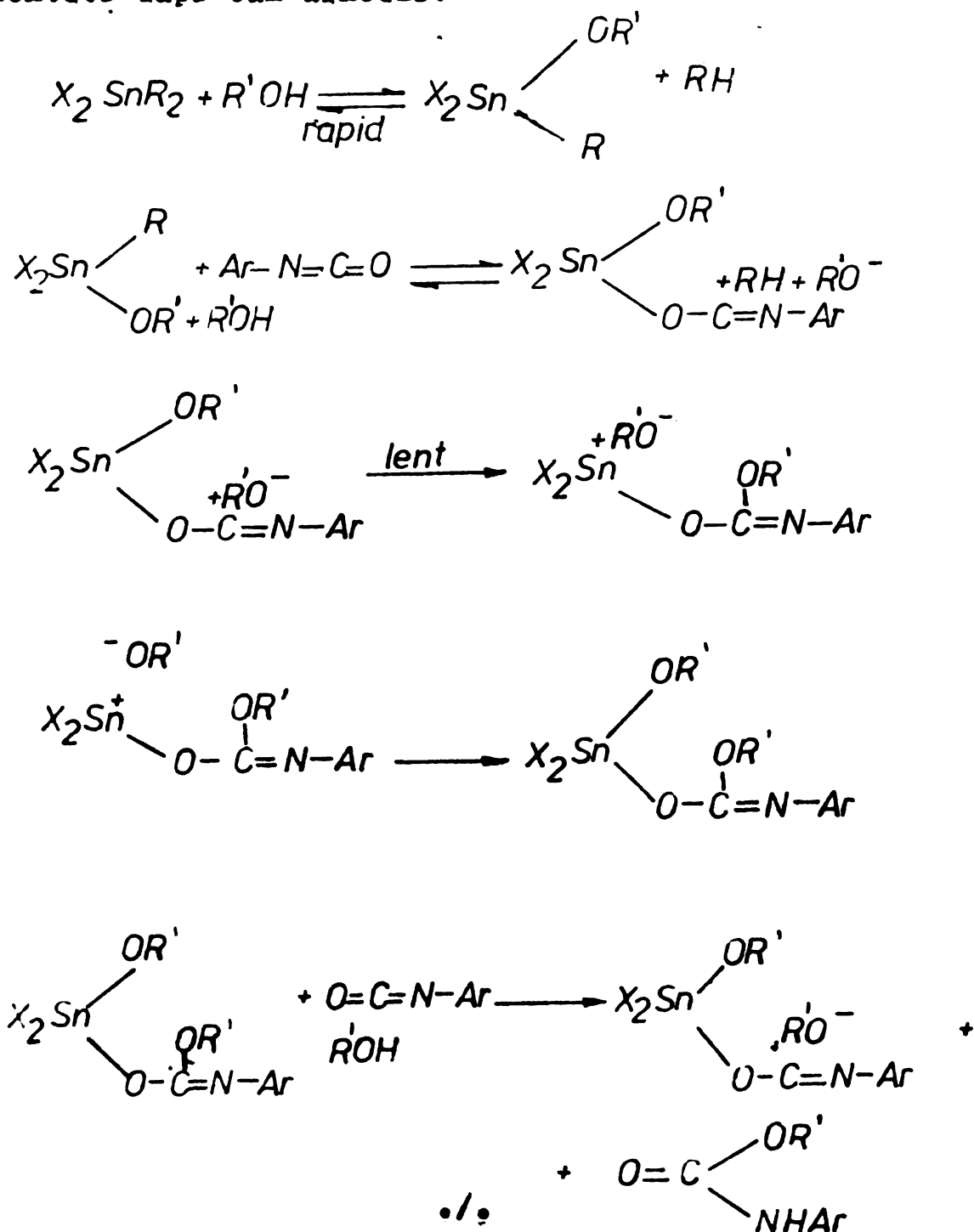
(2.11)

Etapa lentă trebuie să se desfășoare în cadrul acestui complex. Întrucât efectele electronice ale radicalului din alcool nu joacă practic nici un rol aceasta facilitând reacția odată cu creșterea volumului radicalului R trebuie să excludă formarea alcoxidului stanos în etapa lentă. Se pare că în etapa lentă are de fapt loc trecerea grupării alcoxid de la staniu

la atomul de carbon din izocianat. Protonul din alcool este eliminat în etapa rapidă de formare a alcoxidului și nu joacă nici un rol în procesul lent de mai sus, după cum de altfel rezultă din efectul izotopic cinetic. Rolul izocianatului în proces este de agent electrophil. Formarea complexului de staniu cu molecula de izocianat în etapa lentă ar presupune dimpotrivă un rol nucleofil al izocianatului. Trebuie deci să admitem și din acest punct de vedere acceptarea la Carbon a ionului de alcoxid în etapa lentă.

Facilitarea entropică este ușor de înțeles dacă avem în vedere că la nivelul atomului de staniu sînt complexați ambii reactanți care ajung astfel în contact nemijlocit. Solvenții nu trebuie să influențeze decît în mică măsură transferul ionului de alcoxid în interiorul complexului. Se înțelege așadar de ce starea de tranziție este mai puțin solvatată de reactanții polari.

Succesiunea de reacții care are loc poate fi reprezentată după cum urmează:



2.4. Studiul efectului sinergetic al amestecului de catalizatori: piridină - dioctoaat stanos.

Avînd în vedere că în industria poliuretanilor și mai ales la sinteza spumelor poliuretanică flexibile se folosesc amestecuri de catalizatori de tip aminic și organometalic s-a studiat posibilitatea apariției unui efect sinergetic.

Avînd în vedere mecanismul de acțiune complet distinct a celor două tipuri de catalizatori este de așteptat ca în amestecul lor activitatea catalitică să fie o simplă sumă a activității celor doi catalizatori. Verificarea s-a făcut prin efectuarea unor studii cinetice la concentrații constante de piridină și concentrații variabile de dioctoaat stanos și invers la concentrații constante de dioctoaat stanos și concentrații variabile de piridină. Constantele de viteză astfel obținute figurează în Tab.53 iar variația lor cu concentrația catalizatorului este redată în figurile: Fig.28, 29.

Fig.28. Influența variației concentrației piridinei la concentrații constante de dioctoaat stanos asupra reacției fenil-izocianatului (0,40 mol/kg) cu n-butanol (0,80 mol/kg) în CCl_4 la 32°C .

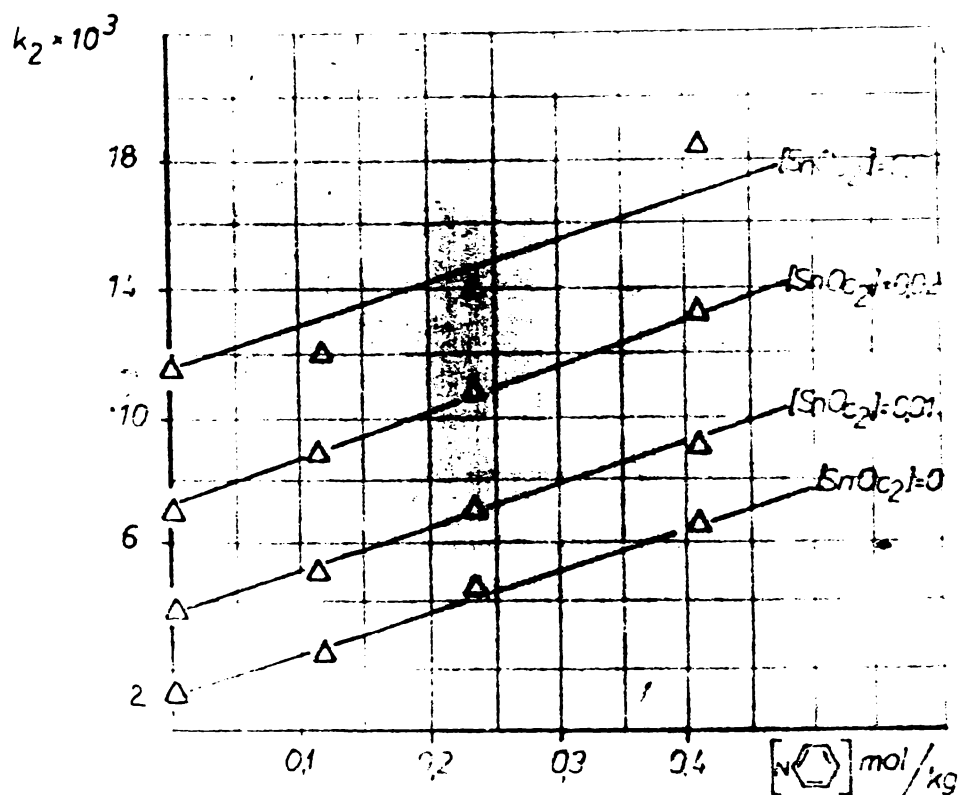
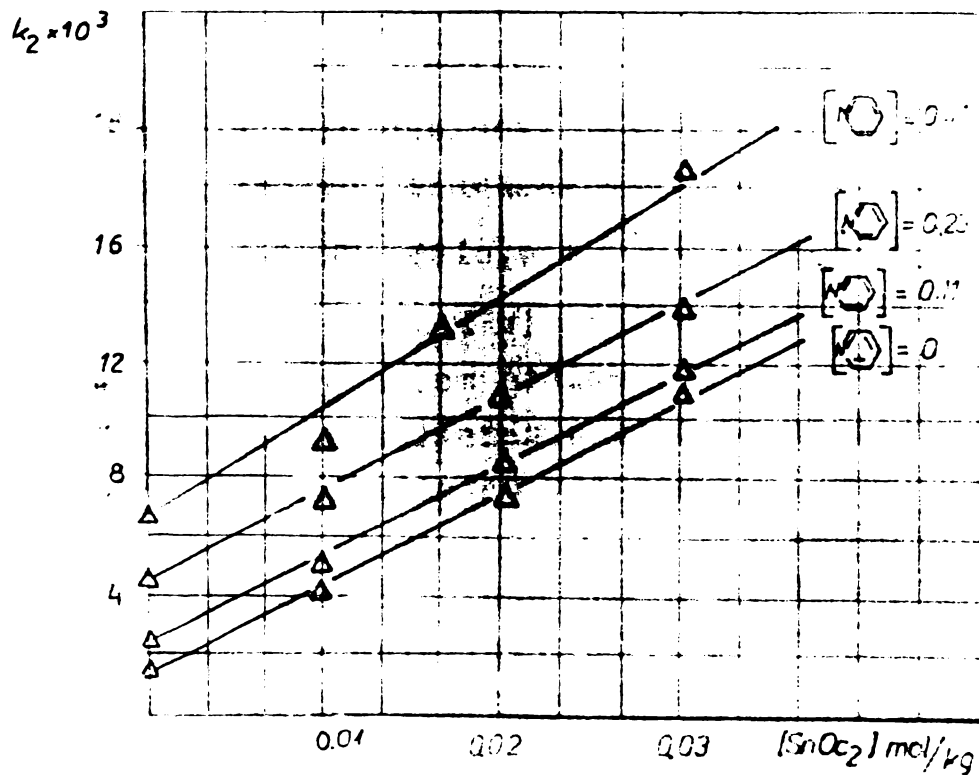


Fig.29. Influența variației concentrației dioctoa-
tului stanos la concentrații constante de piridină asupra reacției
fenilizocianatului (0,40 mol/kg) cu n-butanol (0,80 mol/kg) în
CCl₄ la 32°C.



Tab.53. Constantele de viteză de ordinul doi pentru
reacția fenilizocianatului (0,40 mol/kg) cu
n-butanol (0,80 mol/kg), catalizată de
sistemul piridină - dioctoaat stanos în CCl₄
la 32°C.

| C_5H_5N (mol/kg) | $k_2 \times 10^3$ (kg/mol.sec) | | | | r |
|-----------------------|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | 0 | 0,11 | 0,23 | 0,41 | |
| 0 | 1,13 | 2,32 | 4,50 | 6,55 | 0,995 |
| 0,01 | 3,79 | 5,00 | 6,97 | 8,89 | 0,996 |
| 0,02 | 7,10 | 8,78 | 10,80 | 13,00 | 0,997 |
| 0,03 | 11,62 | 11,80 | 13,70 | 18,50 | 0,96 |
| r | 0,993 | 0,998 | 0,996 | 0,985 | - |

Fiecare din figurile de mai sus reprezintă un fascicol de drepte paralele ceea ce dovedește că activitatea amestecului de catalizatori este egală cu simpla sumă a activității lor. În aceste condiții constanta de viteză globală a unui astfel de proces catalizat prin amine terțiare și compuși de staniu se poate exprima prin relația:

$$k = k_1 + k_2 [NR_3] + k_3 [SnX_4] \quad (2.25)$$

În cazul reacției izocianatului de fenil cu n-butanolul în CCl_4 la $32^\circ C$ această expresie devine:

$$k = 0,881 \times 10^{-3} + 0,0145 [NR_3] + 0,3457 [SnX_4] \quad (2.26)$$

unde k_2 este media tangentelor din Fig.28 iar k_3 este media tangentelor din Fig.29, k_1 reprezintă media ordonatei în origine a curbelor reprezentând procesele catalizate de piridină în absența dioctoatului stanos și respectiv catalizată de dioctoatul stanos în absența piridinei.

Rezultatele de mai sus confirmă cele două mecanisme complet distincte ale acțiunii catalitice ale aminelor terțiare și ale compușilor de staniu demonstrate anterior. Se dovedește de asemenea că aminele terțiare nu interferează în acțiunea catalitică a compușilor de staniu și invers. Activitatea catalitică globală în toate cazurile poate fi calculată ca sumă a activității celor două tipuri de catalizatori.

2.5. Influența apei asupra reacției izocianatilor cu alcooli.

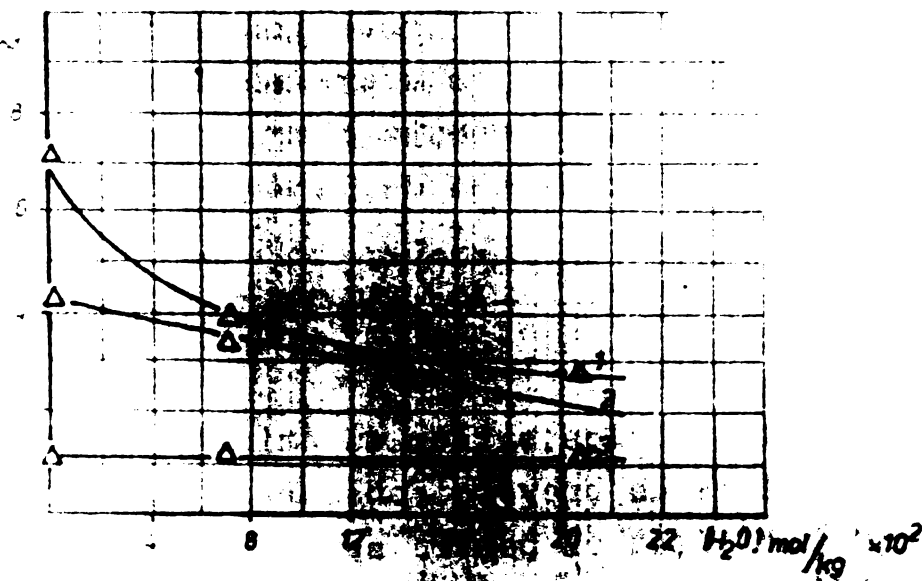
Avînd în vedere că la obținerea spumelor poliuretanică paralel cu formarea uretanilor din izocianat și alcool mai are loc și reacția de hidroliză a izocianatilor care duc la generare de bioxid de carbon, s-a urmărit influența apei în cantități mici și moderate asupra vitezei de reacție. A fost studiată influența apei atît asupra proceselor necatalizate cît și asupra celor catalizate cu amine terțiare și compuși stanosi.

Examinînd datele cuprinse în Tab.54 se poate observa că urmele de apă nu modifică viteza de reacție a procesului necatalizat. În cazul reacției fenilizocianatului cu n-butanol catalizată de piridină se observă că odată cu creșterea concentrației apei scade viteza de reacție ceea ce se explică prin asocierea prin legături de hidrogen a piridinei cu apă și blocarea parțială a catalizatorului (Fig.30 curba 2).

Tab.54. Influența apei asupra reacției dintre fenil-izocianat (0,40 mol/kg) și n-butanol (0,80 mol/kg) necatalizat, catalizată de piridină și de dioctoaat stanos în CCl_4 la 32°C .

| Apă (mol/kg) | $k_2 \times 10^3$ (kg/mol.sec) | | |
|-----------------|--------------------------------|----------------------|------------------------------|
| | necatalizat | piridină (mol/kg) | dioctoaat stanos (mol/kg) |
| 0 | 1,03 | 4,50 | 7,10 |
| 0,069 | 1,01 | 3,44 | 3,89 |
| 0,139 | - | 2,94 | - |
| 0,208 | 1,01 | - | 2,88 |

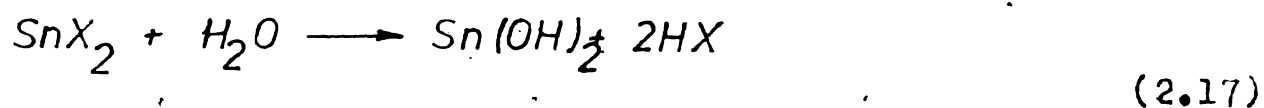
Fig.30. Influența apei asupra reacției dintre fenil-izocianat (0,40 mol/kg) și n-butanol (0,80 mol/kg) în proces necatalizat, catalizat de 0,234 mol/kg piridină și de 0,02 mol/kg dioctoaat stanos în CCl_4 la 32°C .



1) - necatalizat; 2) - piridină; 3)-dioctoaat stanos

Efectul apei este similar cu cel al excesului de alcool discutat deja.

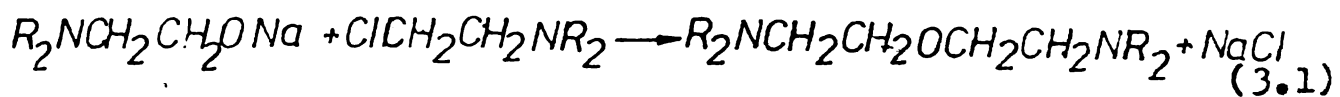
În cazul catalizei cu dioctoaat stanos (fig.3o curba 3) se observă deasemenea o scădere a vitezei de reacție cu creșterea concentrației de apă ceea ce se datorează în acest caz hidrolizei parțiale a dioctoaatului stanos. Se formează astfel hidroxiderivați ai staniului stabili care nu mai prezintă activitate catalitică în reacția de formare a uretanilor:



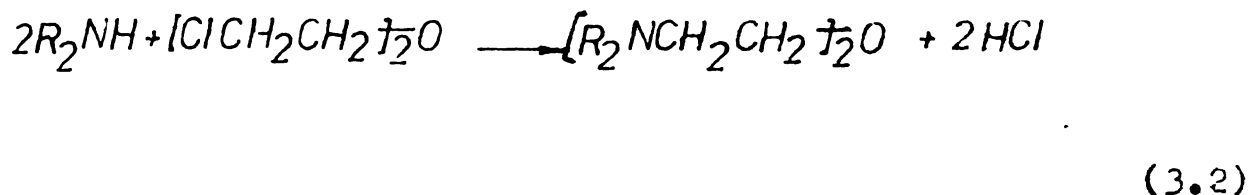
3. SINTEZA UNOR 1,2 - AMINOETERI LINIARI SI CICLICI CATALIZATORI PENTRU FABRICAREA SPUMELOR POLIURETANICE.

1,2 - Aminoeterii sînt compuși cu activitate catalitică remarcabilă în reacția diizocianatilor aromatici cu compuși hidroxilici prin intermediul cărora are loc fabricarea spumelor poliuretanic flexibile de tip polieter. Sinteza acestor compuși presupune fie alchilarea aminelor secundare cu - dihaloalchil-eteri fie realizarea funcțiunii eterice prin intermediul unei alchilări la oxigen.

Sinteza 1,2 - aminoeterilor prin intermediul unei reacții de tip Williamson, uzuală în cazul alchileterilor cu număr mic de atom de carbon, de preferință primari, sau a 1,2-aminoeterilor nesimetrice (65) este o metodă cu randament mic, care nu justifică etapele numeroase și pretențioase care pleacă de la aminoalcool (66,67). O variantă de eterificare care pornește de la alcoolatul aminoeterului folosește clorură de sulfuril pentru a obține aminoeter cu un randament de 54 - 57% (68).



Reacția dihaloeterilor cu aminele secundare este întâlnită în literatura de brevete consacrată utilizării 1,2-aminoeterilor drept catalizatori pentru spume poliuretanic (69-71), care nu conține însă detalii semnificative privind obținerea lor.

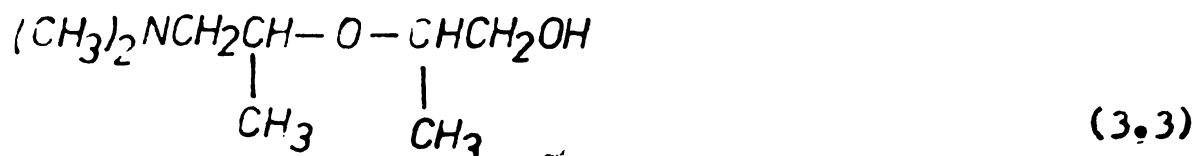


Alchilarea minelor secundare rămîne metoda cea mai directă de sinteză a 1,2 - aminoeterilor de tip amină terțiară (7.2), avînd în vedere, în primul rînd, disponibilitățile indigene și costul relativ scăzut al reactivilor implicați.

3.1. Sinteza și analiza catalizatorilor de tipul 1,2-aminoeterilor ciclici sau liniari.

Cercetările experimentale au vizat sinteza și testarea unui catalizator din clasa 1,2-aminoeterilor ciclici sau liniari prin reacția sub presiune a dimetilaminei (soluție apoasă) cu di(1-clor-2-metil-etil) eterul. Reacția a fost efectuată într-un reactor tip autoclavă, la temperaturi între 100 și 185°C și presiuni cuprinse între 5 și 30 atm. Produsul brut, după alcalinizare și eliminarea excesului de dimetilamină a fost separat, uscat și distilat fracționat la presiunea atmosferică. Frațiunile provenite din faza organică au fost analizate prin cromatografie gaz-lichid, titrare potențimetrică pentru dozarea grupelor aminece terțiare spectroscopie de infraroșu și spectroscopie de rezonanță magnetică protonică. Din faza apoasă s-a dozat ionul clorură verificîndu-se astfel conversia cloreterului.

Faza organică a fost separată prin distilarea în trei fracțiuni. Frațiunea de la 40-60°C conține două componente de mare volatilitate evidențiate cromatografic ca fiind dimetilamină și cu mare probabilitate, clormetan. În fracțiunea de la 110-126°C se poate identifica o componentă care are în spectrul IR benzi caracteristice la 3400 cm^{-1} și 1120 - 1160 cm^{-1} , corespunzătoare unor vibrații de valență OH și respectiv unor vibrații de grup $\text{R}_2\text{NR}'$, căreia i se poate atribui o structură de 1-dimetilamino-1'-hidroxi-2,2'-dimetil-dieter.



Vibrația de valență OH este suprimată la refluxarea îndelungată a acestei fracțiuni pe sodiu metalic. În fracțiunea de la 140-142°C cromatografia gaz lichid pe coloană capilară evidențiază patru componente majoritare (Fig.31, Fig.32).

Fig.31. Cromatograma gaz lichid pe coloana capilară (Squalan, 50 m) a fracțiunii 140-142°C. Ordinea de eluție: 1,2 - morfoline, 3,4-aminoeteri aciclici.

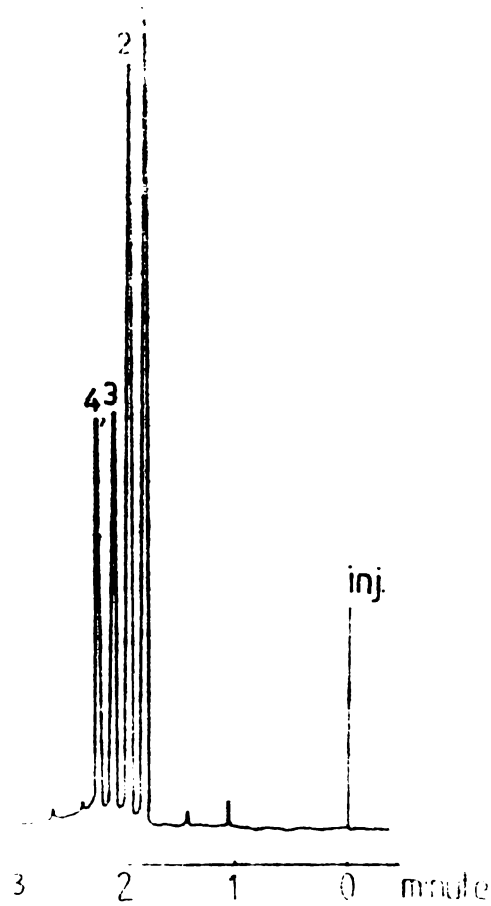
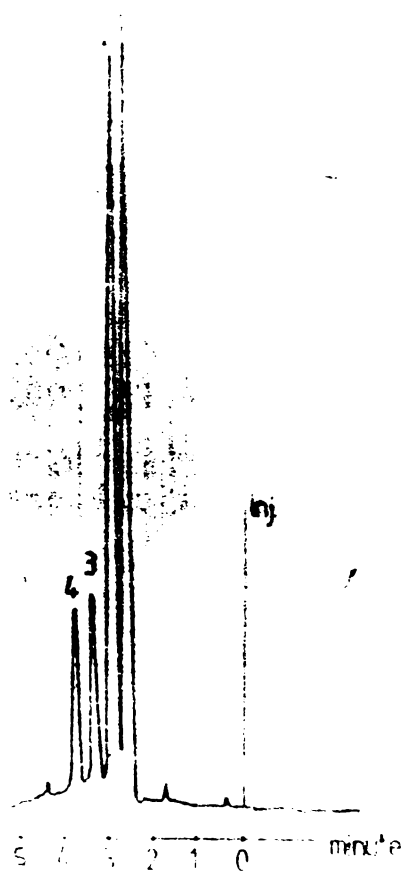


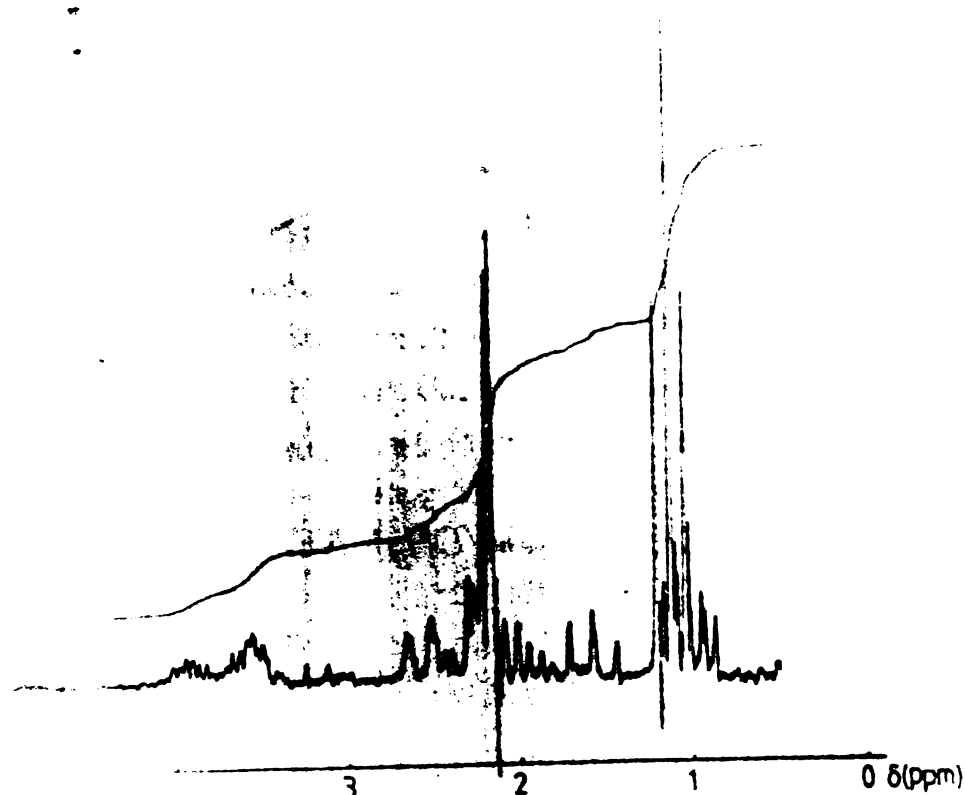
Fig.32. Cromatograma gaz lichid pe coloană (5% Carbowax 20 M + 0,5% KOH/Chromosorb WHP 80-100 mesh) a fracțiunii 140-142°C. Ordinea de eluție: 1,2-morfoline, 3,4-aminoeteri aciclici.



Analiza cromatografică a fost efectuată utilizând o coloană capilară de 50 m cu Squalan și o coloană cu Carbowax 20 1(50) tratată cu 0,5% KOH depusă pe Chromosorb WHP de granulație 60-100 mesh.

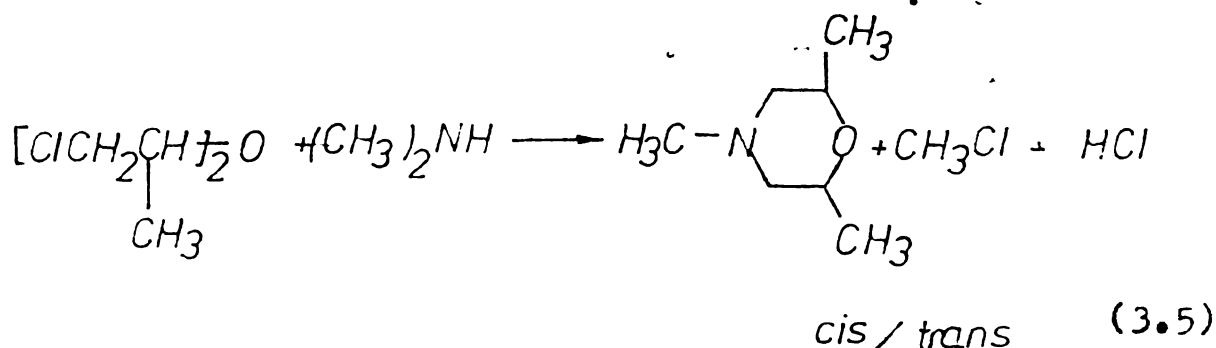
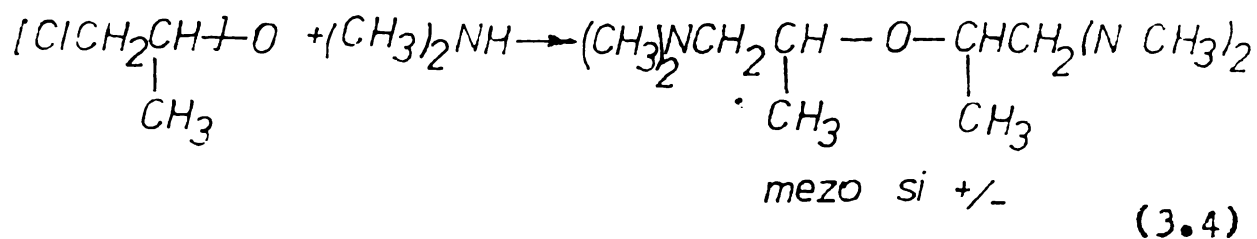
Spectrul cu rezonanță magnetică protonică al acestei fracțiuni este relativ complex, reprezentând în intervalul 1,00 - 4,00 ppm. un număr mare de linii, care provin probabil, de la mai mulți compuși aflați în amestec (Fig.33).

Fig.33. Spectrul de rezonanță nuclear magnetică protonică a fracțiunii 140-142°C.

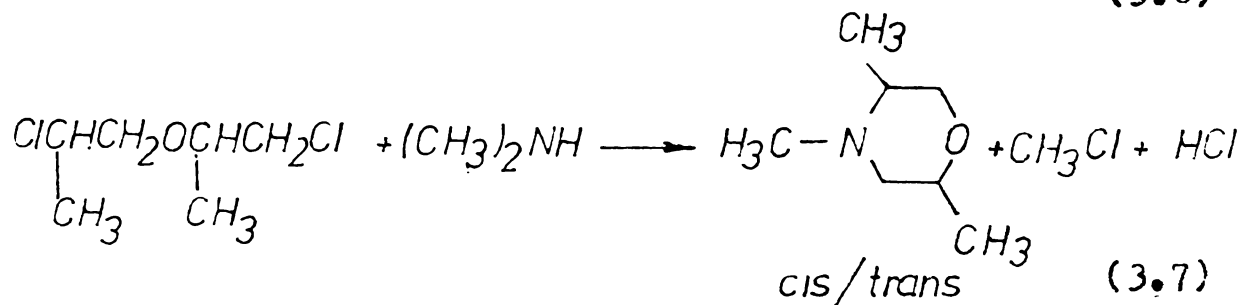
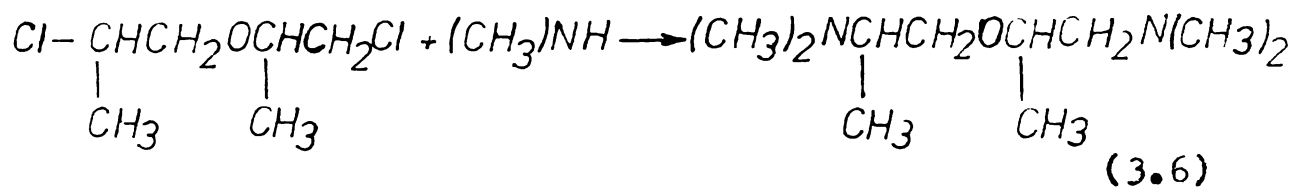


Utilizarea decuplărilor de spin și a reactivilor de deplasare $\text{Eu}(\text{fod})_3$ a permis atribuirea majorității semnalelor din spectru unor grupe din izomerii posibili. Semnalele din spectru și atribuirile probabile sînt următoarele: un triplet accidental la un cîmp ridicat care prin adăugarea de reactiv de deplasare se scindează în doi dubleți, care în spectrul normal se suprapun parțial. Deplasările chimice $\delta = 1,04$ și $\delta = 1,12$ ppm, ca și constante de cuplaj $J = 7\text{Hz}$ indică prezența a două grupe metil cuplate cu un singur proton vecin. Raportul între cele două

semnale, în diverse probe, fiind diferit este foarte probabil ca cele două grupe metil să corespundă unor tipuri distincte de compuși ciclici (3.5) și aciclici (3.4):



Este de remarcă faptul că aceste semnale intense se suprapun peste o serie de linii de intensitate mai mică, datorate probabil tot unor grupe CH_2CH din izomerii nesimetrice (3.6) și (3.7) proveniți din cloreterul corespunzător, care este conținut în di (1-clor-2-metil-etil)eter în proporție de până la 30% și nu poate fi izolat prin metode uzuale.



Un alt grup de semnale situat între 1,75 și 2,60 ppm. cu aspect complex se datorează unor grupe $\text{CH}_2\text{-N}$, CH-N și $\text{CH}_3\text{-N}$. Dintre acestea se remarcă cele ale grupelor metilaminice necuplate în număr de patru la valori de 2,11, 2,13, 2,14 și 2,17 ppm.

În spectrul $^1\text{H-RMN}$ se constată că majoritatea compusului format are o structură ciclică, deci este amestecul cis-trans al morfolinelor (3.5) și (3.7).

Această concluzie este sprijinită de raportul integralelor protonilor care formează grupuri de semnale cuprinse între 1,75 și 2,60 ppm. (corespunzător grupelor $\text{CH}_2\text{-N}$, CH-N și CH-O) și protonilor cu semnale cuprinse între 1,0 și 1,14 ppm. (corespunzător grupei $\text{CH}_3\text{-OH}$). Valoarea acestui raport este de cca. 1/1, ceea ce corespunde mai degrabă izomerilor ciclici (raportul teoretic al protonilor este aici 7/6) decât izomerilor aciclici unde raportul teoretic trebuie să fie 16/6.

Deplasările chimice ale protonilor CH_3CH de la $\delta = 1,04$ și $\delta = 1,12$ ppm. corespund ca valoare pentru grupe CH_3 din poziție ecuatorială și respectiv axială dintr-un ciclu de șase atomi.

Semnalele dintre 3,38 și 4,0 ppm. pot fi atribuite unor grupe CH sau CH_2 legate de oxigen. Se remarcă aici, de fapt două grupe de semnale, unul central la cca. 3,50 ppm. și celălalt la 3,80 ppm.

Componentele din fracțiunea 140-142°C prezintă un spectru IR caracteristic pentru o amină alifatică terțiară (ciclică sau aciclică) cu vibrație de grup $\text{R}_2\text{NR}'$ la 1120-1160 cm^{-1} la care se adaugă banda caracteristică funcțiunii eterice de la 1080 cm^{-1} .

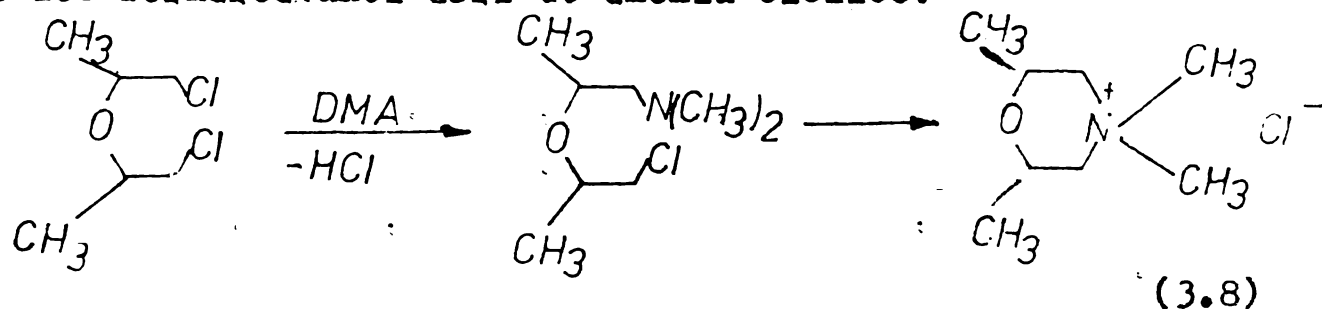
În Tab.55 se prezintă condițiile de reacție și conversia la aminoeteri ciclici și liniari pentru reacția dimetilaminei cu di(1-clor-2-metil-etil) eter la temperaturi cuprinse între 100 și 185°C și rapoarte molare de 4-12/1.

Tab.55. Condiții de reacție și conversie la aminoeteri pentru reacția dimetilaminei (DMA) cu di(1-clor-2-metil-etil) eter.

| nr. sistem | Temp. reacție | Presiune (atm.) | Timp reacție (ore) | Moli de cloreter | Rap.molar DMA/cloreter (exces DMA %) | Conversie în amino-eteri (%) |
|------------|---------------|-----------------|--------------------|------------------|--------------------------------------|------------------------------|
| 1. | 105 | 5,0 | 6,0 | 0,5 | 6,0 (200) | 7,0 |
| 2. | 135 | 6,0 | 6,0 | 0,5 | 4,0 (100) | 12,6 |
| 3. | 135 | 7,0 | 6,0 | 0,5 | 6,0 (200) | 32,5 |
| 4. | 135 | 7,5 | 4,0 | 0,5 | 12,0 (500) | 37,2 |
| 5. | 155 | 7,0 | 6,0 | 0,5 | 6,0 (200) | 24,3 |
| 6. | 175 | 17,0 | 6,5 | 0,5 | 6,0 (200) | 34,4 |
| 7. | 185 | 25,5 | 8,0 | 4,0 | 4,0 (100) | 39,8 |
| 8. | 185 | 26,0 | 8,0 | 2,0 | 10,0 (400) | 70,0 |
| 9. | 185 | 27,0 | 8,0 | 0,5 | 12,0 (500) | 51,4 |

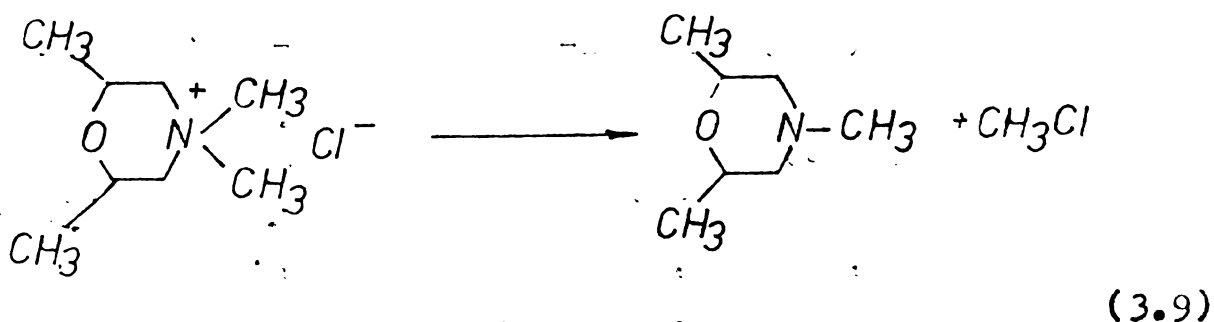
Conversia globală la aminoeteri ciclici și aciclici a fost calculată prin titrarea potențiomtrică a azotului total. Deși nu a putut fi diferențiat un salt pentru azotul din aminoeterii aciclici și unul pentru azotul din morfoline, știind că în sistem se află în exclusivitate aceste componente, se pot calcula cantitățile din fiecare printr-un bilanț total și un bilanț parțial la azot.

Randamentele foarte scăzute în aminoeteri izolați la temperaturi de lucru scăzute, paralel cu dispariția dicloreturului nu pot fi explicate decât dacă admitem că în aceste condiții are loc formarea unei sări de amoniu ciclice:



Analiza spectrului IR al produsului brut uscat evidențiază într-adevăr benzi de intensitate medie la 960, 1410, 1485 și 3020 cm^{-1} care pledează pentru existența unor săruri ale aminelor alifatiche de tipul $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{R}_2$ (73).

Sărurile de amoniu ciclice rămân în soluția apoasă și nu pot fi extrase și prelucrate în continuare, chiar după alcalinizare. În fapt, ele nu prezintă interes, neavând activitate catalitică în reacția de condensare a diizocianatilor cu polioli. La temperaturi ridicate aceste săruri se descompun la morfolinele corespunzătoare:



Abit morfolina de mai sus cît și clormetanul au fost identificate printre produsele de reacție.

În Tab.56, se prezintă compoziția fracțiunii 140-142°C. Raportul componentelor determinat potențiomtric s-a realizat în modul descris anterior, iar cel determinat cromatografic prin raportul ariilor semnalelor cromatografice. Deși rapoartele molare ale celor două tipuri de componente (morfoline și aminoeteri aciclici), determinate prin titrare potențiomtrică se regăseau în limita erorilor experimentale în datele cromatografice, ele

trebuie considerate în lumina diferențelor posibile între factorii de răspuns ai detectorului cu ionizare în flacără pentru aceste componente.

Tab.56. Compoziția produsului de reacție (fracțiunea 140-142°C)

| Nr. | Sinteza Compoziția prod.reacție(% mol) | | | | Randament mediu % | |
|-----|--|-------------|------------------------------------|-----------|---------------------|-----------|
| | Titrare potent. Aminoet. aciclici | Morfo- line | Cromatografie GL Aminoet. aciclici | Morfoline | Aminoeteri aciclici | Morfoline |
| 1. | 20,61 | 79,39 | 20,69 | 79,31 | 1,5 | 5,5 |
| 3. | 24,09 | 75,91 | 21,27 | 78,73 | 6,9 | 25,6 |
| 5. | 22,68 | 77,32 | 21,93 | 78,07 | 5,3 | 19,0 |
| 6. | 22,02 | 77,98 | 22,25 | 77,25 | 7,7 | 26,7 |
| 8. | 17,50 | 82,50 | 20,00 | 80,00 | 11,4 | 58,6 |

S-a efectuat studiul evoluției conversiei și raportul molar morfoline/aminoeteri aciclici în funcție de temperatura și excesul de amină secundară. Sintezele efectuate la 185°C și exces mare de amină (500%) au marcat o creștere sensibilă a conversiei la aminoeteri de la 7% la 70%, dar nu și o modificare importantă în favoarea aminoeterului aciclic, așa cum era de așteptat.

3.2. Testarea la spumări pentru spume flexibile a catalizatorilor obținuți.

În vederea studiului comportării aminoeterului sintetizat în formulări de spumă poliuretanică flexibilă, s-au efectuat experimentări de spumare folosind rețeta pe bază de polioli polietar fabricat la Combinatul Chimic Râmnicu Vâlcea după tehnologii elaborate de ICECHIM București. Pentru comparare s-a utilizat catalizatorul de uz industrial Niox Catalyst A-1 care este din punct de vedere chimic un amestec de di(1-dimetilaminoetil) eter și dipropilenglicol în raport gravimetric de 7/3. Catalizatorul aminic reprezentând amestecul aminoeter aciclic-morfoline, rezultat din sinteză, apa, stabilizatorul și octoatul stanoic au fost dozați în polioli, omogenizați, după care, sub agitare energetică s-a adăugat cantitatea necesară de diizocianat. După durată constantă de amestecare s-au determinat parametrii caracteristici ai spumării, timpul de cremare și timpul de creștere. După 48 de ore de păstrare la temperatura camerei s-au prelevat probe de dimensiuni standardizate pentru determinarea

caracteristicilor fizico-mecanice ale polimerului. În Tab.57 se prezintă rețetele utilizate în experimentele de spumare, timpii caracteristici ai spumării și proprietățile fizico-mecanice ale polimerului.

Tab.57 Studiul comportării aminoeterului sintetizat în formări de spumă poliuretanică flexibilă de tip polieter.

| Denumirea componentelor | U/M | Probe | | | |
|--|-------------------|------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| PETOL 46-23B (polieter polioli cu $M = 3500$) | p.greut. 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Toluilen diizocianat (amestec de izomeri 2,4 și 2,6 în raport 80/20) | " | 40 | 40 | 40 | 40 |
| NIAX CATALYST A-1 | " | 0,1 ^x | - | - | 0,1 ^x |
| Catalizator aminic (amestec de morfoline și aminoeteri aciclici rezultat din sinteza 8). | " | - | 0,07 ^x | 0,07 ^x | - |
| Apă | " | 3,2 | 3,2 | 3,2 | 3,2 |
| TEGOSTAB BF 2270 (polisiloxan polieter) | " | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Octoat stanos | " | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 |
| PARAMETRII SPUMARII | | | | | |
| Timp de cremare | sec. | 20 | 27 | 28 | 19 |
| Timp de creștere | " | 125 | 195 | 195 | 125 |
| PROPRIETATI FIZICO-MECANICE ALE SPUMEI | | | | | |
| Densitatea | kg/m ³ | 30,9 | 28,9 | 34,3 | 31,6 |
| Rezistența la comprimare | kN/m ² | 3,1 | 3,3 | 3,7 | 2,8 |
| Rezistența la rupere | kN/m ² | 108 | 110 | 107 | 67 |
| Alungirea la rupere | % | 128 | 130 | 147 | 115 |
| Deformarea remanentă | % | 8,5 | 7,5 | 9,8 | 9,0 |

^xNIAX CATALYST A-1 fiind o soluție de di(1-dimetilaminoetil) eter în dipropilenglicol, catalizatorul aminic de sinteză a fost luat în cantitate echivalentă cu cea de aminoeter liniar din NIAX CATALYST A-1.

Rezultatele acestor determinări arată că produsul sintetizat este compatibil cu rețetele uzuale de spumare, având o comportare apropiată de aceea a 1,2-aminoeterului liniar de uz industrial.

3.3. Concluzii

Reacția di(1-clor-2-metil-etil)eterului cu dimetil-amină sub presiune, la temperaturi de 100-185°C permite obținerea unui amestec de 1,2-aminoeteri ciclici și aciclici. Acest amestec are o activitate catalitică remarcabilă în reacția de obținere a spumelor poliuretane flexibile de tip polieter.

Utilizarea metodelor fizico-chimice (spectroscopie de IR, ¹H-RMN și cromatografia GL) a condus la determinarea structurilor chimice prezente în acest amestec complex.

Pe baza cercetărilor experimentale cuprinse în prezenta teză a fost elaborat un proces tehnologic la scară micropilot productiv care este actualmente în construcție. Prin microproducția de 5000 kg/an prevăzută pentru pilotul de la întreprinderea Spumotim se va acoperi necesarul de catalizatori aminici de acest tip pentru întreaga producție de poliuretani ai întreprinderii Spumotim.

4. PARTEA EXPERIMENTALA

4.1. Purificarea și obținerea substanțelor folosite la studiul cinetic.

Pentru efectuarea studiilor propuse s-au utilizat următorii solvenți:

Tetraclorură de carbon p.a., REACTIVUL, a fost purificat prin păstrarea îndelungată pe clorură de calciu. S-a distilat culegându-se fracțiunea principală de la 77-78°C care s-a păstrat pe site moleculare. Cloroformul p.a. REACTIVUL, s-a distilat culegându-se fracțiunea principală de la 61-62°C care s-a păstrat pe site moleculare. Clorură de metilen p.a. REACTIVUL, s-a distilat culegându-se fracțiunea principală de la 40-41°C, care s-a păstrat pe site moleculare. Benzenul p.a. REACTIVUL, s-a distilat culegându-se fracțiunea principală de la 80-81°C, care s-a păstrat pe site moleculare. Alcoolii utilizați au fost următorii: Metanolul p.a. REACTIVUL, s-a reiluxat pe span de magneniu timp de 2,5 ore, apoi s-a distilat culegându-se fracțiunea principală de la 65-66°C, care s-a păstrat pe site moleculare. Metanolul deuterat a fost MERCK UVASOL, n-Butanolul p.a. REACTIVUL, s-a păstrat timp îndelungat pe carbonat de potasiu apoi s-a distilat culegându-se fracțiunea principală de la 117 - 118°C care s-a păstrat pe site moleculare. i-Butanolul p.a.

ANALAR, s-a distilat culegându-se fracțiunea principală de la 108-109°C care s-a păstrat pe site moleculare. Alcoolul n-aminic p.a. CARLO ERBA s-a distilat culegându-se fracțiunea principală de la 156-157°C, care s-a păstrat pe site moleculare. Alcoolul n-hexilic p.a. LOBA CHEMIE, s-a distilat culegându-se fracțiunea principală de la 156-157°C care s-a păstrat pe site moleculare. n-Butilcelosolv p.a. UCB s-a păstrat pe site moleculare.

Izocianații folosiți au fost următorii:

Fenilizocianat p.a. FLUKA AG, s-a distilat în vid la 20 mm Hg culegându-se fracțiunea principală din intervalul 64-67°C care s-a înfiolat în porțiuni. La fiecare studiu cinetic s-a utilizat o fiolă de izocianat proaspăt.

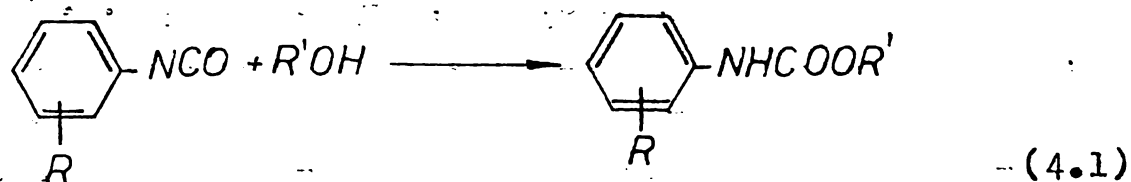
Ceilalți izocianați au fost: 3-Clorfenilizocianat p.a. MERCK, 4-Clorfenilizocianat p.a. MERCK, m-Tolilizocianat p.a. EASTMAN KODAK, p-Tolilizocianat p.a. EASTMAN KODAK.

La studiile efectuate s-au utilizat următoarele amine terțiare: Piridină p.a. UCB, 3-Brompiridină p.a. MERCK, α-Picolină p.a. KEPEC, β-Picolină p.a. LOBA CHEMIE, γ-Picolină p.a. LOBA CHEMIE, 2,6-Lutidină p.a. SERVA, 2,4,6-Colidină p.a. LOBA CHEMIE, N-metil morfolină p.a. MERCK, N-etil morfolină p.a. MERCK, 2,2-dimorfolino etan p.a. BASF, N-metil dietanolamină p.a. FLUKA AG, Trietanolamină p.a. UCB, Trietilamină p.a. FLUKA, N-metilpiperidină p.a. RIEDEL DE HAEN AG, 1,4-dimetilpiperazină p.a. MERCK, 1,4-diazabicyclooctan p.a. UCB, 1,2-bis(dimetilamino)-etan p.a. FLUKA AG.

Catalizatorii de staniu utilizați au fost următorii: dioctoat stanos METATIN KAT S-26 ACIMA CHEMICAL INDUSTRIES Ltd, Tributilacetat de staniu p.a. MERCK, Dibutildilaurat de staniu p.a. MERCK, Dibutilclorură de staniu p.a. MERCK.

Pentru trasarea curbelor de etalonare necesare pentru reproducerea asociațiilor ce au avut loc în sistemele studiate a fost necesară sinteza uretanilor.

Uretanii s-au obținut prin reacția izocianaților cu alcoolii:

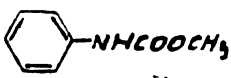
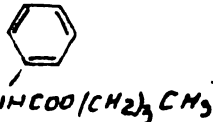

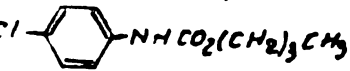
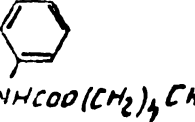
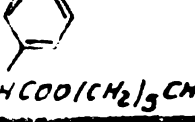


după următorul mod de lucru general (74):

La 0,5 g fenilizocianat în 10 cm³ de tetraclorură de carbon se adaugă 0,3 - 0,5 g de alcool (anhidrificat în prealabil). După încetarea reacției se mai refluxează 1-3 ore pe baie de apă, se filtrează la cald și se lasă să se răcească. Precipitatul se spală cu tetraclorură de carbon rece și se recristalizează din tetraclorură de carbon.

Uretanii astfel obținuți s-au păstrat în exicatori de vid și au fost caracterizați prin punctele de topire și spectrele de infraroșu.

Tab.58. Punctele de topire și benzile caracteristice de absorbție în IR ale uretanilor sintetizați.

| Compuș | P.t. °C | P.t. lit. (75) | ν_{NH} cm ⁻¹ | $\nu_{\text{C=O}}$ cm ⁻¹ | $\sigma_{\text{NH}^+/\text{CN}}$ armonici (cm ⁻¹) | ν_{NC} cm ⁻¹ | $\sigma_{\text{CN}^+/\text{NH}}$ cm ⁻¹ | γ_{NH} cm ⁻¹ |
|---|------------|----------------------|---------------------------------------|--|---|---------------------------------------|--|--|
|  <chem>Nc1ccccc1C(=O)C</chem> | 48-9 | 47 | 3300i | 1700i | 1550i 3130 arm | 1310 m-i | 1220 m | 730 m |
|  <chem>Nc1ccccc1C(=O)CC</chem> | 58-9 | 57 | 3290i | 1695i | 1550i 3100 arm | 1305m | 1330 m | 750 m-i |
|  <chem>Nc1ccccc1C(=O)CCC</chem> | 84-6 | 86 | 3300i | 1710i | 1540i 3050 arm | 1310i | 1225 i | 750 m-i |
|  <chem>Clc1ccc(NC(=O)CC)cc1</chem> | 71-2 | - | 3300i | 1696i | 1490i 2980 arm | 1300i | 1225 i | 710 m |
|  <chem>Nc1ccccc1C(=O)CCC</chem> | 43-5 | - | 3300i | 1700i | 1525i 3050 arm | 1310i | 1230 m | 730 m |
|  <chem>Nc1ccccc1C(=O)CCCC</chem> | 36-8 | - | 3320i | 1690i | 1520i 3100 arm | 1310i | 1245 m | 720 m |

4.2. Prepararea aminoeterilor ciclici și liniari

1,2-aminoeterii ciclici și liniari s-au sintetizat în felul următor: 2,0 moli (308 ml) di(1-clor-2-metil-etil)eter cu punct de fierbere 186-188°C și 20,0 moli (270 ml) dimetilamină în soluție apoasă de concentrație 37% s-au introdus într-un reactor tip autoclavă cu o capacitate de 4 l. Amestecul de reacție a fost

adus la temperatura de reacție, sub agitare, după care a rămas la 185°C timp de 8 ore. După revenirea la temperatura ambientă produsul de reacție a fost trecut într-un balon cu trei gâturi prevăzut cu un agitator, unde s-a alcalinizat treptat cu 500 NaOH solid sub agitare și răcire moderată. Se separă faza organică care se usucă pe carbonat de potasiu anhidru și se distilă fracționat la presiunea atmosferică. Se obțin 194 g amestec de aminoeteri cu punct de fierbere 140-142°C. Randamentul de obținere este de 70% față de dicloralchileter.

Spectrul IR al produsului a prezentat următoarele benzi caracteristice (cm^{-1}): 2960 (i), 2925 (i), 2890 (s), 2870 (i), 2850 (i), 2820 (i), 2770 (i), 2730 (m), 1460 (m), 1380 (i), 1340 (s), 1120-1160 (i-m) și 1080 (i).

4.3. Aparatura și metoda de studiu cinetic.

Pentru determinările cinetice efectuate s-au utilizat spectrofotometria în infraroșu apropiat, deoarece uretanii au o bandă de absorbție intensă între 6720-6725 cm^{-1} (prima armonică superioară a vibrației de valență $\text{NH}=3360-3370 \text{ cm}^{-1}$), care nu se suprapune peste alte benzi ale reactanților permițând astfel urmărirea ușoară a reacției. Această metodă a fost aleasă având în vedere că intensitatea armonicilor superioare este foarte redusă și în consecință permite efectuarea cercetărilor în condiții mai apropiate de cele tehnologice (concentrații mari de aprox. 13%) de obținere a spumelor poliuretanică. Cei patru solvenți utilizați interferează în domeniul 6720-6735 cm^{-1} . Pentru determinările experimentale s-au utilizat un spectrofotometru SPECORD 61 NIR, CARL ZEISS JENA cuplat cu un uscător de aer LT 1 care recirculă aer în spațiul prismelor. Spațiul cuvelor a fost termostatat cu o unitate de termostatare PYE UNICAM cu rezistență electrică, iar măsurarea temperaturii s-a efectuat cu un termocuplu cupru-constantan.

Caracteristicile de lucru ale aparatului au fost următoarele: domeniul de măsurare E/-0,1-0,4, fanta 2; constanta de timp 1, timp de înregistrare 4,4 min.

-Reacția de formare a uretanilor a fost urmărită prin înregistrarea din timp în timp a intensității benzii corespunzătoare primei armonici superioare a vibrației de valență ν_{NH} de la 6720-6735 cm^{-1} . Lucrându-se la concentrație relativ mari de reactanți (aprox. 13%) în sistemele studiate apar fenomene de asocieri între reactanți care efectează semnificativ extingerea benzii de absorbție NH urmărită. Din această cauză a fost necesară

trasea unor curbe de etalonare a extincției pentru fiecare caz în parte studiat.

Curbele de etalonare s-au trasat în modul următor: în cuve cu probe din cuarț PYE UNICAM de 20 mm, s-au cântărit la balanța analitică cantități crescînde de uretan și scăzînde de alcool, simulînd variația concentrațiilor reactanților din experimentul cinetic, respectiv cantitățile de catalizator și solvent folosite la determinările cinetice. Banda de absorbție NH s-a înregistrat la temperatura la care urma să se facă determinarea cinetică. Catalizatorii lichizi au fost adăugați cu o microsiringă de 100 microlitrii.

În exemplul următor se prezintă determinarea curbei de etalonare respectiv calculul cinetic pentru sistemul de reacție fenilizocianat, n-butanol la 3 concentrații de α -picolină în tetraclorură de carbon la 32°C. Datele sînt cuprinse în Tab.59 și reprezentate în Fig.34.

Tab.59. Concentrațiile diferiților reactanți și extincțiile uretanului pentru curbele de etalonare de la sistemul n-butilfeniluretan, n-butanol, α -picolină în CCl_4 la 32°C.

| 0 mol/kg P | | | | 0,1151 mol/kg P | | |
|-----------------|---------|---------------|--------|-----------------|---------------|--|
| B | CCl_4 | ϵ NH | B | CCl_4 | ϵ NH | |
| mol/kg | g | | mol/kg | g | | |
| 0,10 | 0,6932 | 7,9109 | 0,16 | 0,7072 | 7,5331 | |
| 0,20 | 0,5916 | 7,7949 | 0,30 | 0,6066 | 7,4303 | |
| 0,30 | 0,4988 | 7,6933 | 0,44 | 0,5055 | 7,3300 | |
| 0,40 | 0,3985 | 7,5923 | 0,56 | 0,4044 | 7,2296 | |
| 0,2340 mol/kg P | | | | 0,4175 mol/kg P | | |
| 0,10 | 0,6993 | 7,5331 | 0,115 | 0,6871 | 7,5331 | |
| 0,20 | 0,5997 | 7,4303 | 0,22 | 0,5892 | 7,4303 | |
| 0,30 | 0,4998 | 7,3300 | 0,304 | 0,4911 | 7,3300 | |
| 0,40 | 0,3999 | 7,2296 | 0,42 | 0,3929 | 7,2296 | |

unde:

B-n-butanol; P- α - picolină; U - n-butilfeniluretan

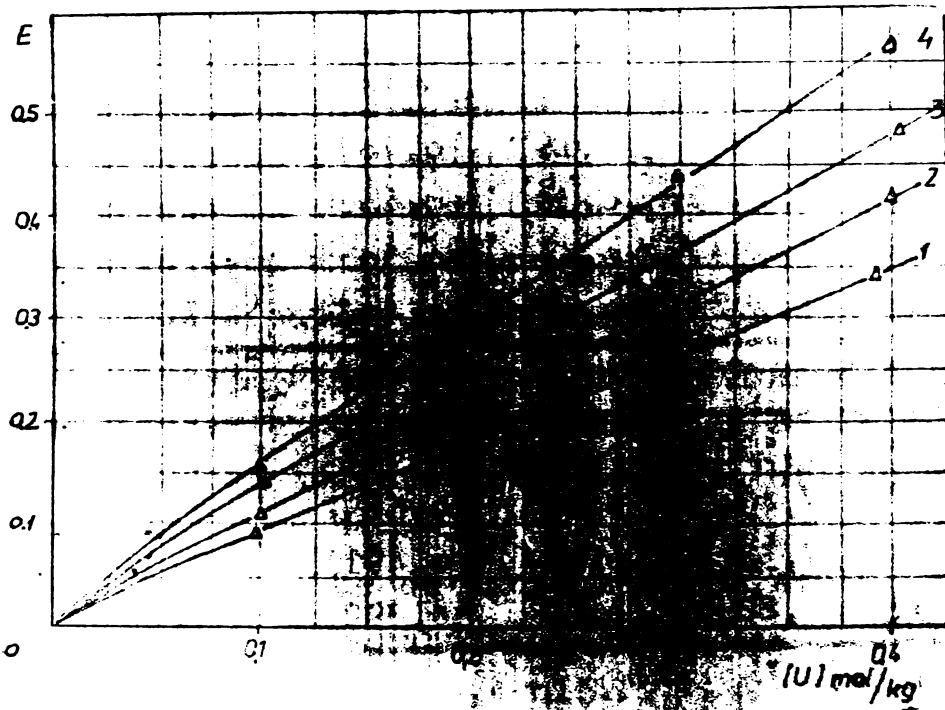
Determinările cinetice s-au efectuat după cum

urmează: s-au cântărit în cuve de cuarț de 20 mm la balanța analitică cantitățile necesare de alcool și tetraclorură de carbon.

Catalizatorul a fost cântărit la balanța analitică, și s-a adăugat cu microsiringă de 200 μ l. În cazul catalizatorilor prea vîscoși

sau a celor din care trebuiau să se folosească cantități foarte mici, s-au preparat soluții ale acestora care au fost adăugate prin cântărire. Amestecul de reacție astfel pregătit plasat în spațiul cuvelor spectrofotometrului termostatat și s-a așteptat 5-10 min. pentru preluarea temperaturii de către probă. Izocianatul s-a adăugat cu o seringă de 1 cm³ pornind sincron cronometrul. După adăugarea izocianatului masa de reacție s-a omogenizat prin agitare timp de 5-10 sec. Inregistrarea semnalului benzii NH a uretanului s-a făcut din timp în timp notându-se timpii în dreptul maximului benzii de absorbție NH. Determinările s-au considerat a fi terminate când s-a ajuns la valorile de extincție corespunzătoare conform cu curbele de etalonare, unei conversii de 90-95%.

Fig. 34. Reprezentarea grafică a curbelor de etalonare pentru sistemul n-butilfeniluretan, n-butanol, fără catalizator și cu 3 concentrații diferite de α -picolină în CCl₄ la 32°C.



- 1) - 0,4175 mol/kg P; 2) - 0,2340 mol/kg P;
3) - 0,1151 mol/kg P; 4) - 0,0 mol/kg P.

În tabelul alăturat sînt indicate valorile extincțiilor măsurate în cazul reacției fenilizocianatului cu n-butanol în tetraclorură de carbon la 32°C în prezența α -picoliniei.

Tab.60. Extincțiile la diferiți timpi pentru cinetica reacției dintre fenilizocianat (0,4086 mol/kg) cu n-butanol (0,8155 mol/kg) în prezență de α -picolină (0,1155 mol/kg) în CCl_4 (7,3070 g) la 32°C.

| Nr. crt. | Timp (s) | Extincție | Nr. crt. | Timp (s) | Extincție |
|----------|----------|-----------|----------|----------|-----------|
| 1. | 50 | 0,05 | 16. | 780 | 0,34 |
| 2. | 82 | 0,08 | 17. | 900 | 0,36 |
| 3. | 120 | 0,10 | 18. | 1020 | 0,377 |
| 4. | 150 | 0,12 | 19. | 1200 | 0,398 |
| 5. | 181 | 0,142 | 20. | 1380 | 0,42 |
| 6. | 218 | 0,163 | 21. | 1560 | 0,425 |
| 7. | 260 | 0,180 | 22. | 1800 | 0,437 |
| 8. | 285 | 0,20 | 23. | 1980 | 0,44 |
| 9. | 332 | 0,222 | 24. | 2220 | 0,45 |
| 10. | 380 | 0,24 | 25. | 2460 | 0,457 |
| 11. | 440 | 0,26 | 26. | 2700 | 0,462 |
| 12. | 480 | 0,28 | 27. | 3000 | 0,462 |
| 13. | 560 | 0,30 | 28. | 3300 | 0,47 |
| 14. | 600 | 0,31 | 29. | 3600 | 0,47 |
| 15. | 660 | 0,32 | 30. | 4200 | 0,48 |

Datele de mai sus au fost reprezentate grafic în Fig.35 din care s-a citit valoarea extincțiilor corectate prin mediere pentru timpii indicați în Tab.61 ce conține și concentrația uretanului în conformitate cu curba de etalonare. Tot în Tab.61 sînt cuprinse și concentrațiile calculate ale izocianatului și n-butanolului în funcție de timp precum și constantele de viteză determinate conform ecuației (4,2).

Calcululele cinetice s-au efectuat pentru o cinetică bimoleculară:

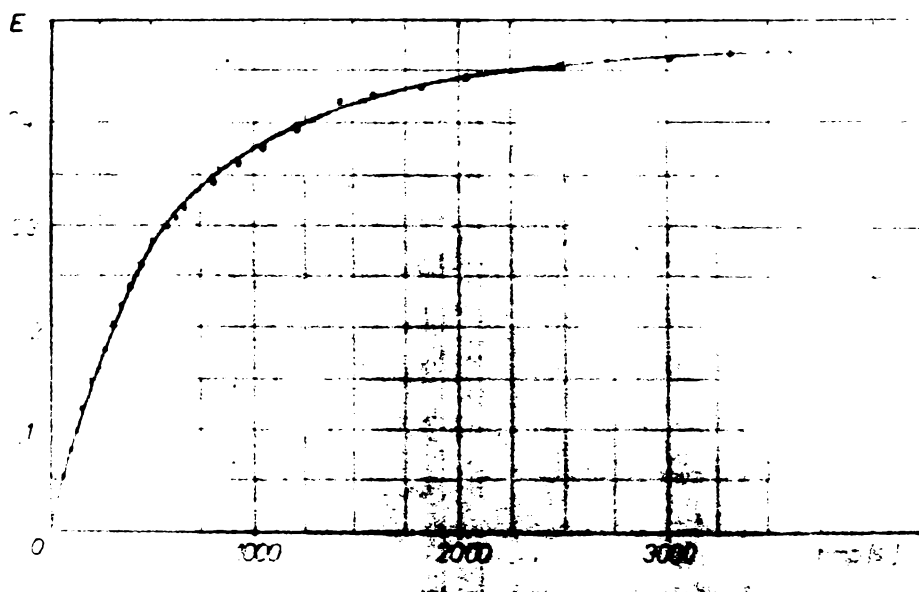
$$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)(b-x) \quad (4.1)$$

de carei formă integrală este:

$$k_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (4.2)$$

unde: x -este concentrația uretanului la momentul t ; a -este concentrația inițială a izocianatului; b -este concentrația inițială a alcoolului; t -este timpul în secunde.

Fig.35. Reprezentarea grafică a extincției *n*-butil-feniluretanului funcție de timp pentru cinetica reacției fenilizo-cianatului (0,4086 mol/kg) cu *n*-butanol (0,8155 mol/kg) în prezență de α -picolină (0,1155 mol/kg) în CCl_4 (7,3070 g) la 32°C.



Constanta de viteză medie este $k_2 = 2,27 \pm 0,11 \times 10^{-3}$ (kg/mol.sec)

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

$$k = A e^{\frac{-E}{RT}} \quad (4.3)$$

care prin logaritmare se transformă în:

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (4.4)$$

Entropia de activare se calculează pentru 300°K cu relația:

$$\Delta S^\ddagger = 19,146 \log A - 244,94 \quad (4.5)$$

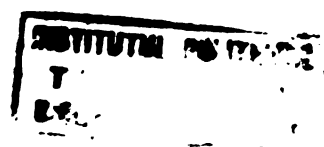
Tab.61. Modelul de calcul al cineticii reacției fenilizocianatului (0,4086 mol/kg) cu n-butanol (0,8155 mol/kg) în prezență de α -picolină (0,1155 mol/kg) în CCl_4 (7,3070 g) la 32°C.

| Nr. | Timp (s) | Uretan (mol/kg) | a-x | b-x | $k_2 \times 10^3$ (kg/mol.sec) |
|-----|----------|--------------------|--------|--------|-----------------------------------|
| 1. | 100 | 0,0575 | 0,3511 | 0,758 | 1,93 |
| 2. | 200 | 0,1150 | 0,2936 | 0,7005 | 2,19 |
| 3. | 300 | 0,1580 | 0,2506 | 0,6575 | 2,24 |
| 4. | 400 | 0,1990 | 0,2096 | 0,6165 | 2,38 |
| 5. | 500 | 0,2250 | 0,1836 | 0,5905 | 2,34 |
| 6. | 600 | 0,2490 | 0,1596 | 0,5665 | 2,35 |
| 7. | 700 | 0,2700 | 0,1386 | 0,5455 | 2,38 |
| 8. | 800 | 0,2850 | 0,1236 | 0,5305 | 2,35 |
| 9. | 900 | 0,2950 | 0,1136 | 0,5205 | 2,27 |
| 10. | 1000 | 0,3100 | 0,0986 | 0,5055 | 2,32 |
| 11. | 1200 | 0,3280 | 0,0806 | 0,4875 | 2,27 |
| 12. | 1400 | 0,3425 | 0,0661 | 0,4730 | 2,24 |
| 13. | 1600 | 0,3525 | 0,0561 | 0,4630 | 2,18 |
| 14. | 1800 | 0,3625 | 0,0461 | 0,4530 | 2,17 |
| 15. | 2000 | 0,3700 | 0,0386 | 0,4455 | 2,16 |

În cazul reacției izocianatului de fenil cu butanolul constantele de viteză măsurate sînt redade în Tab.62.

Tab.62. Constantele de viteză ale reacției fenilizo-
cianatului (0,40 mol/kg) cu n-butanolul
(0,80 mol/kg) în CCl_4 (7,590 g) la diferite
temperaturi.

| Temperatura (°C) | $k_2 \times 10^3$ (kg/mol.sec) |
|------------------|--------------------------------|
| 32 | 1,13 |
| 42 | 1,68 |
| 52 | 2,50 |
| 62 | 3,22 |



Ecuatia de corelare a logaritmului constantelor de viteză cu inversul temperaturii este:

$$\log k_2 = - 1575,2 \times \frac{1}{T} + 2,224 \quad r = 0,997 \quad (4.6)$$

Energia de activare este:

$$\Delta E^\ddagger = 30,0 \text{ kJ/mol}$$

Entropia de activare este:

$$\Delta S^\ddagger = - 202 \text{ J/mol}^\circ\text{K}$$

Entalpia de activare este:

$$\Delta H^\ddagger = 27,5 \text{ kJ/mol}^\circ\text{K}$$

4.4. Aparatura și metodică de lucru în obținerea catalizatorilor amoniacali liniari și ciclici.

Analizele spectroscopice de infraroșu s-au efectuat cu un spectrofotometru SPECORD IR 75, CARL ZEISS JENA. Tehnicile de lucru au variat în funcție de natura probei de analizat. Substanțele lichide s-au analizat prin metoda filmului de lichid depus pe geamuri de clorură de sodiu. Substanțele solide s-au analizat prin metoda pastilării cu bromură de potasiu.

Analiza prin cromatografie gaz lichid a fost realizată în două variante: a) cromatograf CHROMATRON GCHF 18.3-4 echipat cu detector de ionizare în flacără, dual și coloană capilară G-SCOT (50m) conținând ca fază lichidă Squalen; temperaturile coloanei, injectorului și detectorului au fost 100°C , 170°C și respectiv 200°C ; debitul gazului purtător 38 cm/sec hidrogen; volum injectat $0,2 \mu\text{l}$; raport splitare 1:50; atenuare 1×10^9 . Ordinea de eluție este cea indicată în Fig. 31. b) cromatograf FRACTOVAP 2400 T (CARLO ERBA) echipat cu detector cu ionizare în flacără dual și coloana din oțel inox (2 m x 3 mm) umplută cu CARBOWAX 20 M + 0,5 % KOH. Concentrația fazei lichide a fost de 5 %, suportul CHROMOSORB WHP 80-100 mesh; temperaturile coloanei, injectorului și detectorului au fost de 90°C , 200°C și respectiv 220°C . Drept gaz purtător s-a folosit azot cu un debit de 50ml/min atenuare 16×1000 ; volum injectat $1,0 \mu\text{l}$. Ordinea de eluție este cea indicată în Fig. 32.

Spectrele de rezonanță magnetică protonică s-au efectuat la temperatura ambiantă cu un spectrometru TESLA BS 487 C de 80 MHz utilizând ca standard intern tetrametilsilanul iar ca solvent tetraclorură de carbon. Benzile identificate sînt (δ ppm):

1,04 (dublet, 3H, J= 7Hz), 1,12 (dublet, 3H, J= 7 Hz) 2,11 (singlet, 3H), 2,13 (singlet, 3H), 2,14 (singlet, 3H), 2,17 (singlet, 3H), 3,50 (multiplet, 1H) și 3,80 (multiplet, 1 H).

Titrationa potențometrică cu acid clorhidric 0,1 n s-a efectuat utilizând un sistem automat de titrare obținut prin cuplarea unui pH - metru RADELKIS OP-208 cu electrod de sticlă și calomel cu un înregistrator RADELKIS OH-814/1 și o biuretă automată RADELKIS OP-930. Titrationa probei dizolvate în cca. 80 ml apă distilată se face sub agitare magnetică. Se cântăresc aproximativ 0,5 aminoeteri pentru un volum de soluție acid clorhidric 0,1 n de cca. 30 ml.

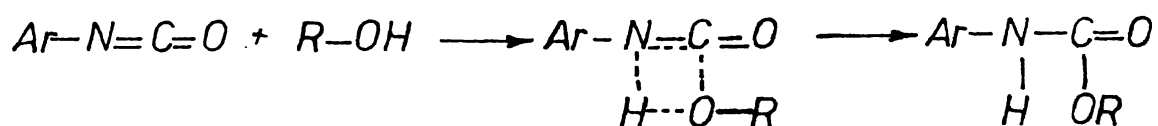
Concluzii

În prezenta teză a fost examinată cinetic reacția izocianatilor aromatici cu alcooli în condiții apropiate de cele aplicate tehnologic pentru obținerea poliuretanilor în vederea găsirii unor căi directe de testare a reactivității izocianatilor și alcoolilor precum și de caracterizare a activității diversilor catalizatori din clasa aminelor terțiare și a compuşilor organostanici. Cercetările originale reprezintă obiectul a trei note științifice comunicate la Congresul I.U.P.A.C. dedicat produşilor macromoleculari în sept. 1983 și se află în curs de publicare.

Principalele rezultate obținute se pot rezuma în următoarele:

1. Cinetica reacțiilor catalizate și necatalizate a izocianatilor aromatici cu alcooli poate fi urmată prin înregistrarea spectrului de infraroșu apropiat în domeniul 6720-6735 sînt corespunzător cu armonica superioară a vibrației de valențe NH. Acest procedeu permite efectuarea determinărilor în soluții relativ concentrate corespunzătoare cu condițiile tehnologice de fabricare a poliuretanilor. Rezultatele pot fi interpretate în termenii unei cinetici de ordinul doi.

2. Reacția izocianatilor aromatici cu alcoolii decurge prin intermediul unei stări de tranziții de patru centrii.



Acest mecanism a fost justificat prin următoarele argumente:

2. În reacția izocianatilor cu diverși alcooli procesul este favorizat de efectele donoare de electroni și defavorizat de cele atrăgătoare de electroni din molecula alcoolului.

Incadrarea sterică în molecula alcoolului defavorizează deasemenea procesul. Ambele efecte demonstrează rolul nucleofil al alcoolului în starea de tranziție.-

2.2. Entropiile de activare foarte scăzute reflectă o stare de tranziție cu o ordine avansată care asigură o compensare bună a energiei necesare schimbării legăturilor

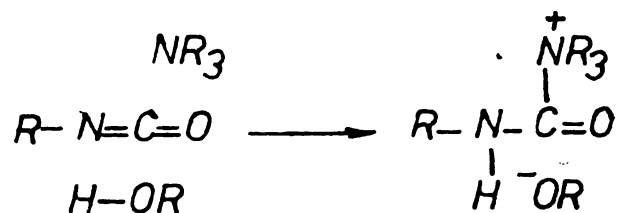
covalente prin cea de formare de noi legături și justifică entalpiile relativ scăzute de activare.

2.3. Efectul deuterioizotopic cinetic la adiția metanolului la izocianat difuncțional este suficient de mare pentru a putea considera că transferul protonului alcoolic participă la etapa lentă a procesului.

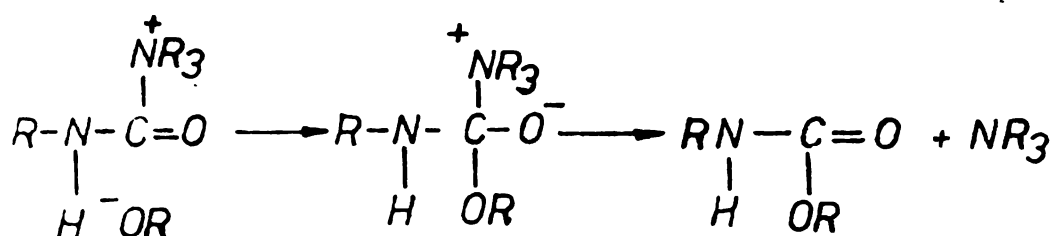
2.4. Substituenții din nucleul aromatic al izocianatului măresc constantele de viteză atît dacă prezintă un efect net atrăgător de electroni cît și dacă prezintă un efect donator de electroni. Aceasta poate fi explicată numai dacă se admite că în starea de tranziție izocianatul joacă simultan un rol electrofîl și nucleofîl.

2.5. Întrucît starea de tranziție ciclică este puțin solvatată în comparație cu moleculele inițiale de alcool și izocianat, creșterea polarității solvenților în general defavorizează reacția.

3. Reacția izocianatilor cu alcooli în prezența aminelor terțiare decurge în etapa lentă prin atacul nucleofîl al aminei terțiare la izocianatul de aril catalizat de transferul de proton de la alcool.



Sarea de amoniu astfel formată suferă un atac nucleofîl rapid al moleculelor de alcool formînd uretanul:



Acest mecanism a fost justificat prin următoarele argumente:

3.1. Aminele terțiare participă în etapa lentă a reacției intrînd în expresia cinetică. S-a putut demonstra că în reacție intervin moleculele de amină terțiară libere, neasociate prin legături de proton cu moleculele de alcool.

3.2. Viteza de reacție a aminelor terțiare cu izocianații aromatici depinde de caracterul nucleofil al aminei și încărcarea sterică la nivelul atomului de azot. Pentru amine cu o încărcare sterică similară au fost obținute corelări liniare cu pKa aminei. În etapa lentă amina joacă un rol nucleofil.

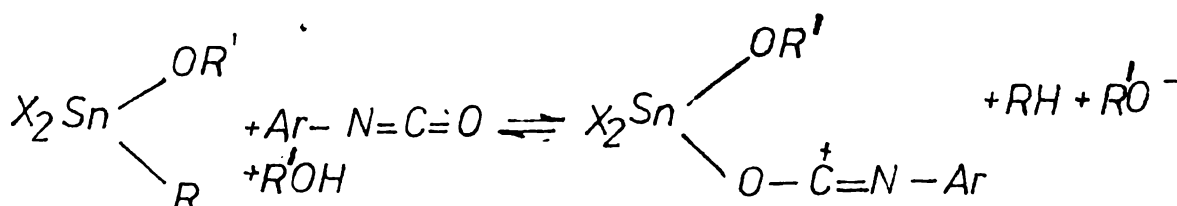
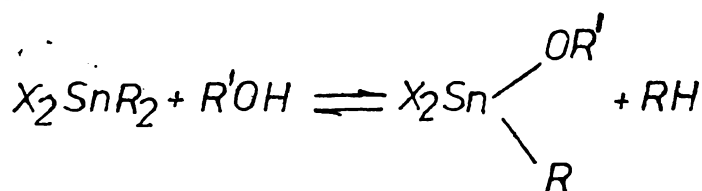
3.3. Substituenții atrăgători de electroni în nucleul izocianatului favorizează reacția demonstrând rolul electrofil al acestuia. În reprezentarea de tip Hammett a logaritmului constantei de viteză ca funcție de constantele Hammett de substituent se observă însă o discontinuitate. În cazul substituenților atrăgători de electroni influența substituenților este mai mare decât în cazul celor donori. Aceasta poate fi explicată numai dacă se admite că paralel cu atacul nucleofil al aminei are loc și un proces electrofil de transfer de proton.

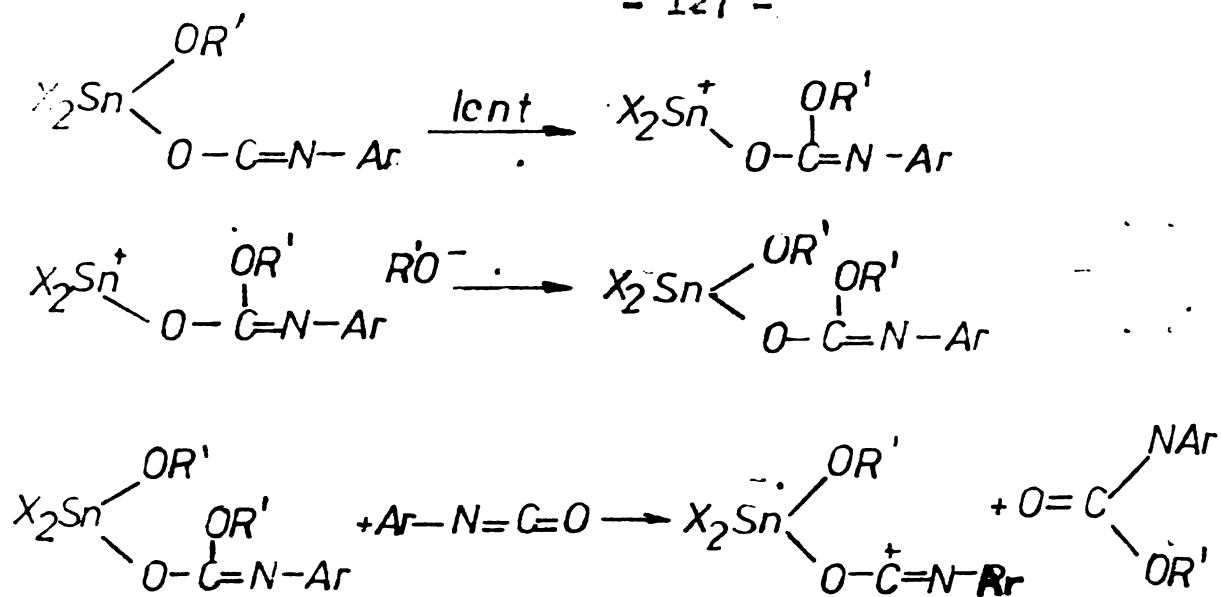
3.4. Efectul izotopic cinetic relativ important la reacția metanolului cu fenilizocianat, demonstrează existența unui transfer de proton în etapa lentă a procesului.

3.5. Entropiile de activare foarte scăzute sprijină ideea unei stări de tranziție puternic ordonate în cadrul căreia apare o bună compensare a energiei de rupere a legăturilor cu energia de formare a noilor legături.

3.6. Solventul nu joacă un rol esențial, starea de tranziție fiind solvatată în aceeași măsură cu reactanții.

4. Reacția izocianaților aromatici cu alcooli catalizată de compuși organostanici se caracterizează printr-un mecanism de reacție în mai multe etape. Compușii organostanici formează cu alcooli și izocianați un complex în cadrul căreia are loc atacul nucleofil al grupării alcoxi la izocianat. Molecula de uretan odată formată se scindează permițând reluarea reacției:





Acest mecanism a fost justificat prin următoarele argumente:

4.1. Compușii stanici sînt în general mai activi decît cei stanosi ceea ce exclude o activitate catalitică de tip electrofil. Dintre compușii stanici cei mai activi sînt cei dialchil dicarboxilici care pot substitui cu ușurință radicalii alchilici cu resturi alcoxi și pot forma complecși cu izocianatul.

4.2. Izocianatul joacă un rol electrofil, viteza de reacție crescînd prin substituirea în nucleul aromatic cu grupări atrăgătoare de electroni. Se exclude astfel formarea în etapa lentă a complexului staniului cu izocianatul de aril proces în care izocianatul ar trebui să joace un rol nucleofil.

4.3. Efectele electronice ale radicalului din molecula alcoolului sînt neglijabile iar substituenții voluminoși la nivelul hidroxilului exercită o acțiune de accelerare sterică redresabilă. Se exclude astfel un proces în care s-ar forma ioni de alcoxi liberi ce ar exercita atacul nucleofil la izocianat. Prin transferul intramolecular al grupării de alcoxi de la staniu la carbon scade încărcarea sterică a moleculei. Efectele electronice par însă a fi compensate prin modificarea rolului donor de electroni al oxigenului dinspre carbon spre staniu.

4.4. Creșterea vitezei de reacție prin acțiunea catalitică a combinațiilor organostanice se datorește în exclusivitate unor factori entropici, entalpia de activare crescînd față de cea a procesului necatalizat. Rolul esențial al catalizatorului

este de a facilita contactul dintre reactanți și condiții favorabile realizării procesului de adiție.

4.5. Efectul izotopic cinetic redus exclude transferul de proton într-o etapă lentă a procesului.

4.6. Fiind favorizat de o scădere a polarității solven-
tului procesul comportă o stare de tranziție mai puțin polară
decît reactanții ceea ce poate fi explicat prin apariția combi-
nației complexe intermediare.-

5. Intrucît acțiunea catalitică a aminelor terțiare
și a compuşilor stanici au la bază două procese cu mecanisme
distincte care nu pot sub nici o formă interfera, în cazul uti-
lizării amestecurilor de catalizatori efectele trebuie să fie
strict aditive.- Incercările experimentale au confirmat pe deplin
această concluzie.

6. Cantități mici de apă nu afectează procesul necata-
litic dar micşorează viteza de reacție a celor două tipuri de
processe catalitice. Aceasta din urmă se explică prin blocarea
aminelor terțiare prin asociere și hidroliza organostanicilor cu
formare de hidroxizi stanici inactivi.

7. A fost studiată reacția di (1-clor - 2- metil -
etil)- eterului cu dimetil amina sub presiune la temperaturi
de 100-185°C în vederea obținerii unor eteri ciclici și sciclici
catalizatori pentru spume poliuretane. Prin utilizarea
metodelor fizico-chimice-spectroscopie IR, H - RMN și cromato-
grafie de gaze - s-a reușit determinarea compoziției produșilor
de reacție și elucidarea modului în care aceasta are loc.

8. A fost elaborat un proces tehnologic la scară micro-
pilot productiv, actualmente în construcție la Intreprinderea
Spumotim Timișoara, care prin producția de 5000 kg/an va acoperi
necesarul de catalizatori aminici de acest tip pentru întreaga
producție de poliuretani a Intreprinderii Spumotim. Catalizatorii
obținuți la scară de laborator au fost testați cu succes la
nivel de laborator și micropilot.

Se poate afirma în concluzie că elucidarea completă
a mecanismelor de adiție a alcoolilor la izocianați în absența
și în prezența catalitică a aminelor terțiare și a combinațiilor
organostanice deschide perspectiva utilizării raționale a
acestora pentru a asigura o viteză de reacție corespunzătoare,
esențială pentru realizarea poliuretanilor cu aplicații diverse.
Procedura experimentală propusă poate servi la testarea
activității altor catalizatori sau a diversilor izocianați
și alcooli.

Corelările experimentale realizate permit
verificarea teoretică a reactivității izocianatilor și alcoolilor
precum și efectul catalitic al aminelor terțiare.

Procesul tehnologic elaborat pentru producția
la scară micropilot la Intreprinderea Spumotim Timișoara a unui
aminoeter de 1,2 - aminoeteri ciclici și aciclici va acoperi ne-
cesarul de astfel de catalizatori obținându-se totodată economii
valutare de cca 1,2 milioane \$ pe an prin eliminarea importului.

BIBLIOGRAFIE

1. Saul Patai "The chemistry of cyanates and their thio-derivatives" Part.1., John Wiley & Sons Ltd, (1977),
2. E.Sacher, J.Macromol, Sci-Phys, B16 (4), 525 (1979).
3. J.H.Saunders, K.C.Frisch, "Polyurethanes Chemistry and Technology" Part 1, Interscience Publishers, London (1962)
4. Reichen, Chemical Reviews, 78 (5), (1978)
5. Ila Petrus, St.Cerc, chim, 18 (4), 435 (1970)
6. G.P.Robertson, J.E.Stuchbury, J.Chem.Soc, 758, 4000 (1979)
7. S.G.Entelis, O.V.Nesterov, R.P.Tiger, Dokl.Akad.Nauk SSSR, 178 (3), 661 (1968)
8. S.G.Entelis, O.V.Nesterov, Usp.Khim., 35 (12), 2178 (1966)
9. N.N.Zolotarevskaya, E.Z.Zhuravlev, I.I.Konstantinov, Zh.Fiz.Khim. 43 (6), 1576 (1969)
10. Sato, J.Org.Chem., 27, 819 (1962)
11. N.D.Ghatge, G.D.Khune, Indian Journal of Chemistry, 16 B (6), 534 (1978)
12. E.Bailey, V.Kires, R.Spaunburgh, Ind.Eng.Chem. 48, 794 (1956)
13. E.Cunningham, T.G.Mastin, J.Org.Chem., 24, 1585 (1959)
14. S.I.Saryma, V.V.Evreinov, E.K.Khodzaeva, S.G.Entelis, Kinet, Katal., 13 (2), 314 (1972)
15. F.H.Brock, J.Phys.Chem., 65, 1638 (1961)
16. R.P.Tiger, L.S.Bekhli, S.G.Entelis, Kinet.Katal. 12 (2), 318 (1971)
17. S.Shkapenka, G.T.Gmitter, E.E.Gruber, Ind.Eng.Chem., 52 (7), 665 (1960)
18. F.H.Mader, J.Org.Chem., 33 (6), 2253 (1968)
19. R.P.Tiger, L.S.Bekhli, S.G.Entelis, Kinet.Katal., 11(5), 1347 (1970)
20. N.V.Aleksandrova, T.A.Lakosma, Plasticheski Massey (7), 15 (1965)
21. N.V.Aleksandrova, O.G.Tarakanov, Vysokomol, Soedin., A14(1), 23 (1972)
22. Willeboerde, J.Phys.Chem., 74(3), 601 (1970)
23. Kaplan, J.Chem.Eng. Data, 6, 272 (1961)
24. S.Burkus, C.F.Eckert, J.Am.Chem.Soc., 80, 5948 (1958)
25. J.C.Baker, J.H.Saunders, J.B.Noldsworth, J.Am.Chem.Soc., 713 (1947)
26. R.P.Tiger, L.S.Bekhli, S.P.Bondarenko, S.G.Entelis, Zh.Organicheskoi Khim, 9(3), 1568 (1973)

27. Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Special Publ. 11, Chemical Society London (1958)
28. O.J.Kolodyazhnyi, Kinet.Katal., 13(6), 1395 (1972)
29. B.I.Levin, Zh.Fiz.Khim., 28, 1399 (1954)
30. A.E.Oberth, R.S.Bruegger, J.Phys.Chem., 72(3), 845 (1968)
31. K.G.Flynn, D.R.Nenortas, J.Org.Chem., 28(12), 3527 (1963)
32. A.Farkas, P.F.Strahm, Ind.Eng.Chem.Fundamentals, 4(1), 32 (1965)
33. J.Burkus, J.Org.Chem., 26, 779 (1961)
34. J.Burkus, J.Org.Chem., 27, 474 (1962)
35. J.F.Smith, E.C.Friedrich, J.Am.Chem.Soc., 81, 161 (1959)
36. Y.Iwakura, N.Okada, Can.J.Chem., 38, 2418 (1960)
37. M.Pestemer, D.Lauerer, Angew.Chem., 72, 612 (1960)
38. K.C.Frisch, S.L.Reegan, W.V.Floutz, J.Polym. Science, A-1, 5, 35 (1967)
39. Yu.N.Circov, O.V.Nesterov, S.G.Entelis, Kinet.Katal., 14(4), 916 (1973)
40. I.I.Bădilescu, S.Bădilescu, "Legătura de hidrogen", Ed. Stiințifică și Enciclopedică București (1981)
41. S.Singh, G.N.R.Rao, Trans.Farad.Soc., 62, 1056 (1966)
42. S.L.Reegan, K.C.Frisch, J.Polym.Sci., A-1, 8(10)
43. S.E.Ephraim, A.E.Woodward, R.B.Mesrobian, J.Am.Chem.Soc., 80, 1926 (1958)
44. S.G.Entelis, O.V.Nesterov, V.B.Zabrodin, Kinet.Katal., 1, 627 (1967)
45. O.V.Nesterov, Yu.N.Circov, S.G.Entelis, Kinet.Katal. 8, 1371 (1967)
46. V.B.Zabrodin, O.V.Nesterov, S.G.Entelis, Kinet.Katal., 10 (3) 663 (1969)
47. A.Petrus, St.cerc.chem., 18 (11), 1080 (1970)
48. V.B.Zabrodin, O.V.Nesterov, S.G.Entelis, Kinet.Katal., 11 (1), 114 (1970)
49. Yu.N.Circov, V.B.Zabrodin, O.V.Nesterov, S.G.Entelis, Kinet.Katal., 13(1), 228 (1972)
50. S.G.Entelis, O.V.Nesterov, V.B.Zabrodin, Kinet.Katal., 7 (4), 627 (1966)
51. J.N.Greenfields, R.H.Peters, R.F.T.Stepto, J.Chem.Soc., 979, 5101 (1964)
52. L.A.Bakala, S.D.Lukas, S.S.Ishchenko, T.E.Lipatova, Vysokomol. Soed., A12(4), 901 (1970)
53. K.A.Kornev, V.P.Sarzhenskaya, S.E.Lysobyk, Ukr.Khim.Zh., 36(6), 597 (1970)

54. V.A. Grigorieva, S.M. Baturin, S.G. Entelis, *Kinet. Katal.*, 18(6), 1464 (1977)
55. J.E. Leffler, E. Grunwald, "Rates and Equilibria of Organic Reaction", J. Willey, New York (1963)
56. N.B. Chapman, J. Shorter, "Corrolation Analysis in Chemistry", Plenum Press, New York, London (1978)
57. C.D. Johnson, "The Hommett Equation" University Press Cambridge (1973)
58. Ch. Reichardt, "Lösungsmittel Effekte in der Organische Chemie", Verlag Chemie Weinheim (1969)
59. D.D. Perrin, "Dissociation Constants of organic Bases in Aqueous Solution", Butterwards, London (1965)
60. M.L. Bender, "Mechanism of Homogenous Catalysis from Protons to Proteins" Wiley - Interscience, New York (1971)
61. R.F. Hudson, G. Loveday, *J. Che. Soc.*, 1069, (1962)
62. T.L. Cottrell "The Strenghts of Chemical Bonds" Butterwords London (1954)
63. I.I. Lemlianskii, I.I. Gredstein, E.N. Gurianova, *Dokl. Akad. Nauk, SSSR*, 156, 131 (1964)
64. Reuben Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", ed. IV-a vol. 3/3, Georg. Thieme Verlag, München, (1962), 55
65. Grail, G., *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 1313 (1952)
66. Lowry, D.T., Brode, E.R., *J. Am. Soc.*, 63, 2280 (1941)
67. Ruppeladorf, F., Brevet SUA, 901812, (1978); *Chem. Abstr.* 92, (1980) 110534
68. Ruppeladorf, F., Brevet SUA 3330782, (1967); *Chem. Abstr.* 68, (1968) 738
69. Govsunzade, M.L., Gurbanov, P.A. *Sopryazhen. galogenir. olefinov i ikh. proizvodnykh s klorodsoderz. soedin.* 1973, 114, *Chem. Abstr.*, 83, 1975, 113710.
70. Gurbanov, P.A., *Sopryazhen. galogenir. olefinov i ikh. proizvodnykh s klorodsoderz. soedin.* 1973. p.121; *Chem. Abstr.* 83, 1975, 73489.
71. March J., "Advanced Organic Chemistry. Reactions, Mechanism and structure", Mc. Graw Hill. New York, (1977), 377
72. Colthup, N.B., Doly, L.H., Wiberley S.E., "Introduction to Infrared and Reman Spectroscopy" ed. II-a, Academic Press, New Iork, (1975) 325
73. Heinz Becker și alții "Organicum", Editura Stiințifică și Enciclopedică, București (1982)
74. I. Neilbron, H.L. Bunbury "Dictionary of Organic Compounds", vol III, London (1946)