

Ministerul Educației și Invățămîntului  
INSTITUTUL POLITEHNIC "TRAIAN VUIA", TIMISOARA  
Facultatea de Inginerie Chimică

SABRY I.M. ELNEGOUY

REACTII DE ADITIE LA CIANATII DE ARIL

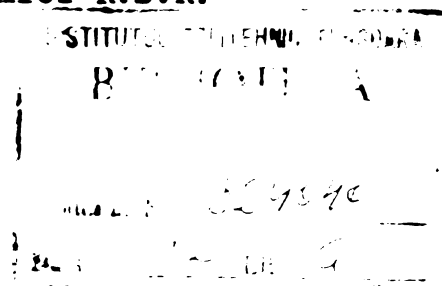
- TEZA DE DOCTORAT -

BIBLIOTECA CENTRALĂ  
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"  
TIMIȘOARA

Conducător științific :

Prof.emer.cons.Dr.doc. George Ostrogovich  
m.c. al Academiei R.S.R.

- 1977 -



Părinților și familiei  
mele

Mulțumesc Republicii Socialiste Române pentru bursa acordată în vederea realizării tezei de față precum și Republicii Arabe Egipt pentru posibilitatea de a o utiliza.

Sînt recunoscător Domnului Prof.emer. dr.doc. G.Ostrogovich, m.c. al Academiei R.S.R. pentru îndrumările și sprijinul pe care mi l-a acordat în întreaga perioadă a stagiului de doctorat.

Aduc de asemenea sincere mulțumiri D-lui Conf.dr.ing. R.Bacaloglu pentru îndrumările și sprijinul neconținut pe care l-am primit din partea domniei sale și fără de care mi-ar fi fost extrem de greu să duc la capăt această lucrare.

Mulțumesc întregului colectiv de chimie organică a Institutului Politehnic "Traian Vuia" precum și tuturor celorlalți colegi din Facultatea de Inginerie Chimică pentru ajutorul colegial pe care mi l-au acordat cu amabilitate în orice prilej.

## C U P R I N S

1. <u>Introducere</u>	1
2. <u>Caracterizarea fizico-chimică a esterilor acidului cianic</u>	2
2.1. Structura electronică	2
2.2. Geometria moleculară	4
2.3. Spectre de ultraviolet	6
2.4. Spectre de infraroșu	8
2.5. Asocierea prin legături de hidrogen	11
3. <u>Reacții de adiție la esterii acidului cianic</u>	15
3.1. Reacția cu amoniacul	15
3.2. Reacția cu aminele primare	16
3.3. Reacția cu aminele secundare	17
3.4. Reacția cu fenolii	20
3.5. Reacția cu alcoolii	23
3.6. Reacția cu apa	29
4. <u>Cercetări originale</u>	30
4.1. Reacțiile cianaților de aril cu aminele alifatice secundare în prezența apei	30
4.2. Reacțiile cianaților de aril cu aminele alifatice primare în prezența apei	41
4.3. Reacțiile cianaților de aril cu fenolii în prezența aminelor terțiare	54
4.4. Reacțiile cianaților de aril cu alcoolii și apă în prezența aminelor alifatice terțiare	72
5. <u>Partea experimentală</u>	94
5.1. Materiale	94
5.2. Identificarea produșilor de reacție	95

5.3. Studiul cinetic	101
5.3.1. Cinetică prin spectrofotometrie U.V.	101
5.3.2. Cinetică prin spectroscopie I.R.	101
5.3.3. Calculele cinetice	102
6. <u>Concluzii</u>	112
6.1. Contribuții cu caracter teoretic	112
6.1.1. Reacția cianaților de aril cu amine alifatic primare și secundare în prezența apei	112
6.1.2. Reacțiile de adiție a fenolilor la cianații de aril în prezența aminelor alifatic terțiare	115
6.1.3. Reacțiile de adiție a alcoolilor și a apei la cianații de aril în prezența aminelor alifatic terțiare	116
6.2. Contribuții cu caracter practic	118
Bibliografie	121

## 1. Introducere

Incepînd din 1963 s-a reușit într-o serie de laboratoare obținerea cianaților de aril și alchil din halogenciani și fenoli în prezența aminelor terțiare.

Esterii acidului cianic, datorită unei reactivități extraordinar de multilaterală, au ajuns, la scurt timp după ce au fost obținuți pentru prima dată, să cîștige numeroase aplicații în cele mai variate domenii :

- Di- și policianații, prin aditii de polioli, conduc la poliiminocarbonați care, în funcție de condițiile de reacție, pot fi obținuți cu mase moleculare pînă la 60.000 sau chiar mai mult. Injectați sau presați la temperaturi ridicate, acești polimeri pot duce la obiecte de diferite forme sau, trecuți în soluție, pot fi utilizați ca lacuri, filme sau folii /1/, iar în amestecuri ca adezivi /2/.

- Prin adiția di-, și poliaminelor la di- și policianați rezultă poliizouree cu proprietăți foarte bune de adezivi/3/.

- Prin trimerizare la cald sau în prezența unor catalizatori adecvați, cianații di- și polifuncționali trec în polimeri tridimensionali, conținînd în catene sistemul s-triazinic. Acești polimeri pot fi utilizați pentru obținerea de obiecte formate, produse de acoperire, lacuri sau spume /4-11/. Polimerii cu elemente structurale s-triazinice astfel obținute prezintă proprietăți electrice foarte bune, stabilități chimice și mai ales termice excepționale /12/.

In teza de față au fost studiate reacțiile cianaților de aril cu amine alifatice primare și secundare, alcooli și fenoli în vederea stabilirii condițiilor în care aceste procese pot fi utilizate pe scară industrială.

## 2. Caracterizarea fizico-chimică a esterilor acidului cianic

### 2.1. Structura electronică

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

F-, Cl-, Br-, I-

HO-, RO-, HS-, RS-, HSe-, RSe-, HTe-, RTe-,

H<sub>2</sub>N-, RHN-, R<sub>2</sub>N- .

Atomul de carbon, considerat ca avînd o hibridizare sp, prezintă 2 orbitali sp (di) capabili de a contracta două legături  $\sigma$  precum și doi orbitali p<sub>y</sub> și p<sub>z</sub> disponibili pentru formarea a două legături  $\pi$  în planuri reciproc perpendiculare. În ceea ce privește atomul de azot, în mod obișnuit se admite că prezintă de asemenea o hibridizare sp, unul dintre orbitalii sp (di) fiind implicat în legătura  $\sigma$  cu atomul de carbon, iar celălalt ocupat de cei doi electroni neparticipanți. Cei doi orbitali p<sub>y</sub> și p<sub>z</sub> formează legăturile  $\pi$ , mai sus amintite, cu atomul de carbon /13/. În unele cazuri se consideră și o altă structură pentru azotul nitrilic /14/. Astfel se admite că atomul nu este hibridizat, iar legătura simplă C-N este realizată prin electronii p<sub>x</sub>, cele două duble legături prin

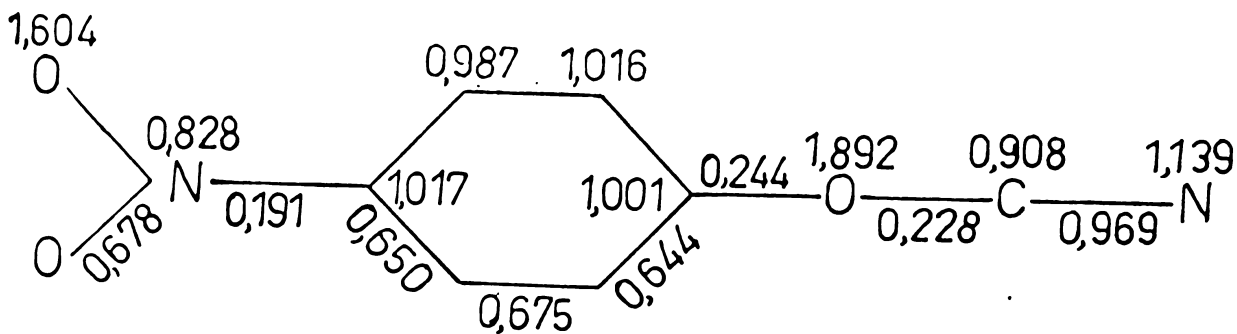
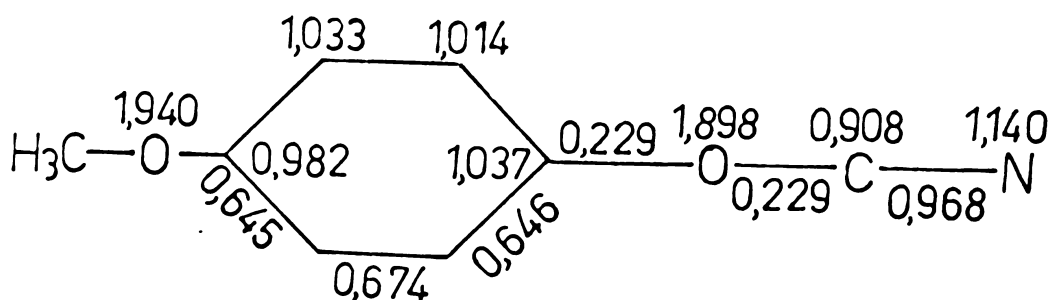
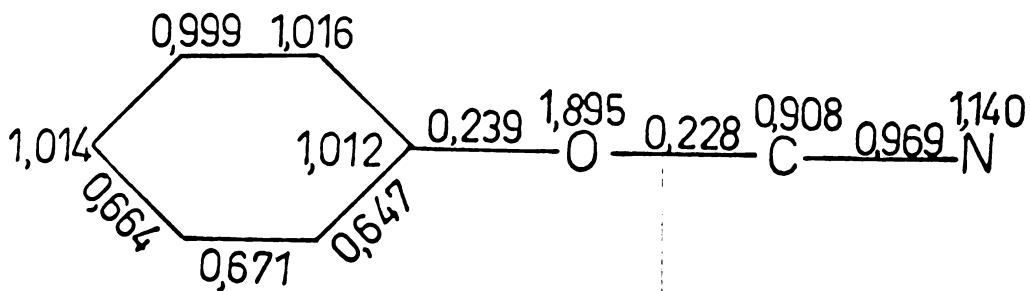
electronii  $P_y$  și  $P_z$ , iar perechea de electroni neparticipanți se află pe un orbital s. Această din urmă imagine nu pare concordantă cu o serie de proprietăți fizice ale derivaților funcționali ai acidului cianic, respectiv cu posibilitățile lor de asociere prin legături de proton. Dacă admitem o conjugare între electronii  $\pi$  ai legăturii  $C\equiv N$  cu perechea de electroni neparticipanți ai atomului  $\bar{X}$ , atunci acesta se consideră în general ca avînd o hibridizare  $sp^2$  cu trei orbitali  $sp^2$  (tr) implicați în legături simple și un orbital  $P_z$  ocupat cu perechea de electroni neparticipanți /15-17/.

S-au realizat o serie de calcule mecanic cuantice folosind metode simple sau mai avansate atât pentru nitrilii alifatici și aromatici, cît și pentru cei heterosubstituiți.

Astfel pentru cianatul de fenil și compușii para substituiți calculele făcute prin metoda Hückel au dus la următoarele diagrame moleculare /17/ (pag.4).

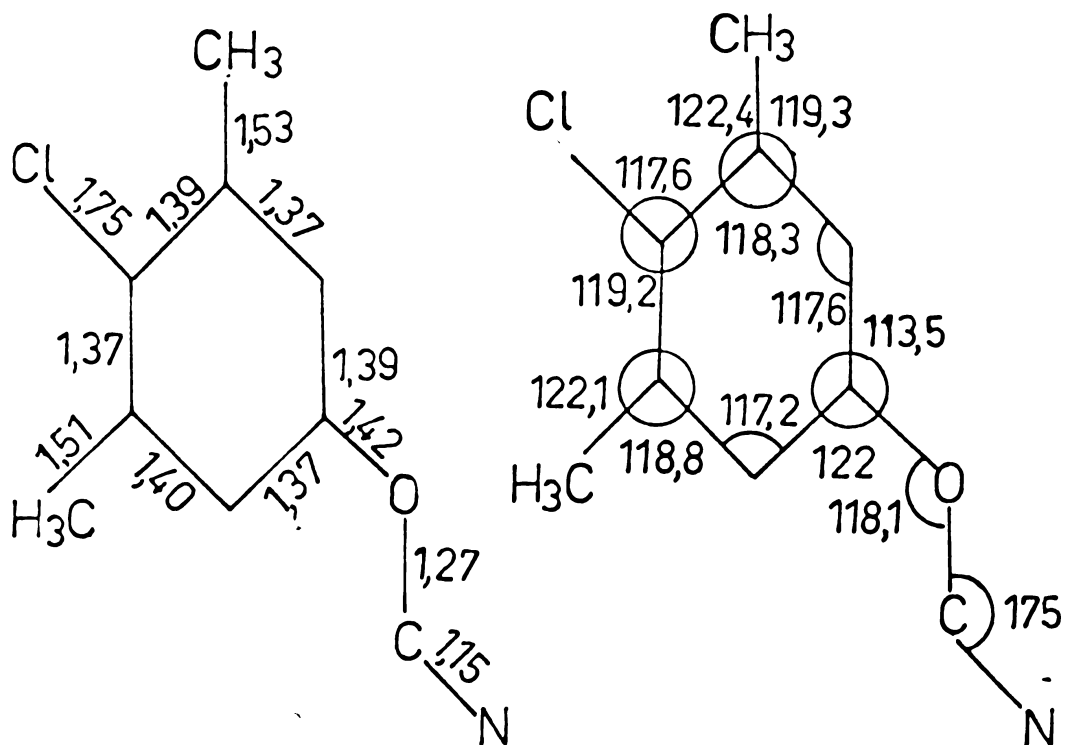
Conform acestor calcule atomul de oxigen manifestă un efect donor de electroni în proporție aproape echivalentă față de nucleul aromatic, respectiv grupa cian. Efectul substituenților din nucleul aromatic pare a fi de mică importanță pentru structura electronică a grupei cian.





## 2.2. Geometria moleculară

Un studiu cu privire la geometria moleculelor de cianaj de aril s-a efectuat în cazul 4-clor-3,5-dimetilfenil-cianatului cu ajutorul razelor X și corespunde cu cea indicată în diagramele următoare /18/ :



Distanța interatomică dintre atomul de carbon aromatic și cel de oxigen de 1,42 Å este foarte apropiată de cea standard pentru legături C-O în sisteme saturate de 1,43 Å /19/, ceea ce pledează pentru o conjugare puțin importantă dintre nucleul aromatic și perechea de electroni neparticipanți ai atomului de oxigen. Legătura dintre atomul de oxigen și carbonul nitrilic de 1,27 Å este ceva mai scurtă decât o legătură standard între un atom de carbon cu hibridizare sp și un atom de oxigen (1,36 Å) /19/, ceea ce implică o conjugare mai importantă în această direcție a perechii de electroni neparticipanți de la oxigen. Legătura CN din gruparea nitrilică are o lungime apropiată de cea standard pentru astfel de legături de 1,16 Å /19/. Lungimile de legătură din nucleul aromatic corespund cu cele ale unui sistem aromatic (valori standard 1,40 Å /19/.

Unghiul de valență C-O-C de  $118^\circ$  aduce o indicație valoroasă asupra hibridizării  $sp^2$  a atomului de oxigen (valoarea standard  $120^\circ$ )/19/. Micile diferențe de la valoarea standard de  $120^\circ$  ale unghiului dintre atomul de carbon aromatic, atomul de oxigen și cel de carbon nitrilic ca și valoarea de  $175^\circ$  a unghiului oxigen-carbon-azot, întrucâtva diferită de cea standard de  $180^\circ$  /19/, se explică prin împiedicarea sterică dintre gruparea cianat și atomul de hidrogen greșat pe nucleul aromatic.

### 2.3. Spectrele de ultraviolet

Gruparea nitrilică prezintă, alături de orbitalele de legătură  $\pi_x$  și  $\pi_y$  și orbitalul electronilor neparticipanți ai atomului de azot, n, și orbitalele de antilegătură  $\pi_x^*$  și  $\pi_y^*$  ceea ce creează posibilitatea unor tranziții  $\pi \rightarrow \pi^*$  respectiv  $n \rightarrow \pi^*$ .

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

În cazul conjugării grupelor nitrilice cu alte sisteme nesaturate apar benzi de absorbție în domeniul ultraviolet îndepărtat și mediu. Astfel, cianații de aril au cel puțin două benzi în domeniul  $200 - 300 \text{ nm}$ , dintre care cea la lungimea mai mică de undă ( $p$ ) este foarte intensă, iar cea la lungimea mai mare de undă ( $\alpha$ ) considerabil mai puțin intensă. În tabelul 1 sînt comparate benzile  $p$  și  $\alpha$  ale benzenului și cianaților substituiți.

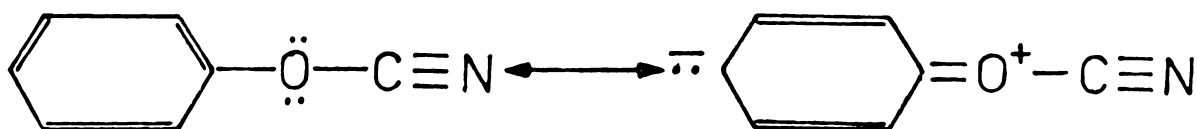
Tablul 1 - Benzile de absorbie în U.V. ale derivaților benzenului (a)  
și ale cianților de fenil substituiți (b)

X	Banda P				Banda α							
	XC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		p X-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCN		m X-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCN		XC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		p X-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCN		m X-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCN	
	λ <sub>max</sub>	log ε	λ <sub>max</sub>	log ε	λ <sub>max</sub>	log ε	λ <sub>max</sub>	log ε	λ <sub>max</sub>	log ε	λ <sub>max</sub>	log ε
CH <sub>3</sub> -	217	3,806	224	3,770	-	-	269	3,170	273	3,180	-	-
CH <sub>3</sub> -	206,5	3,845	218	3,681	217	3,462	261	2,352	269	2,870	265	2,690
H-	203,5	3,869	214	3,644	214	3,644	254	2,310	262	2,750	262	2,750
Cl-	209,5	3,869	224	4,072	217	3,909	263,5	2,278	275	2,890	276	2,750

(a) În apă cu adăos de metanol pentru solubilizare /20/.

(b) În dioxan anhidru /21/.

Față de benzen la care banda  $\alpha$  apare la 254 nm iar p la 203,5 nm în cianatul de fenil aceste benzi se pot identifica la 262 nm, respectiv 214 nm, ceea ce indică un efect batocrom datorat extinderii conjugării asupra grupării cianat.



Introducerea în para a unor substituenți donori de electroni de tipul  $\text{CH}_3\text{-O-}$  are un efect batocrom mai puțin important în cazul cianaților comparativ cu cel al benzenilor substituiți, ceea ce se explică prin concurența acestui efect de către gruparea cianat însăși. Substituenții în para atrăgători de electroni, au, dimpotrivă, un efect mai important la cianați prin extinderea conjugării față de benzenii substituiți.

#### 2.4. Spectrele de infraroșu

Spectrele IR ale esterilor acizilor cianici prezintă o serie de benzi deosebit de caracteristice și în consecință utile pentru elucidarea structurii acestor compuși /21-25/.

Cum se vede din tabelul 2 cianații de aril și de alchil prezintă în general un grup de 2 - 3 benzi în domeniul 2200-2300  $\text{cm}^{-1}$  care pot fi atribuite vibrației de valență CN. Cercetările efectuate în cazul cianaților de aril /23/ pentru a elucidă originea lor nu par să fi lămurit problema pe deplin

deoarece poziția și intensitatea acestor benzi rămâne neschimbată, indiferent de natura solventului sau temperatură. Modificări apar numai la substituția izotopică a carbonului prin  $C^{15}$  /23/. Părerea admisă în cazul tiocianaților de aril /24/ după care unele din aceste benzi ar fi armonice superioare, benzi de combinație, respectiv rezonanță Fermi cu vibrația fundamentală pare a fi rațională și aplicabilă și în cazul cianaților de aril.

Frecvențele de absorbție a benzii CN depind relativ puțin de natura substituenților din nucleul aromatic ceea ce este de fapt de așteptat având în vedere influența în general mică pe care o exercită natura substituenților asupra vibrației CN și în celelalte clase de nitrili.

Tabelul 2 - Benzile de absorție pentru vibrațiile de valență  
CN ale esterilor acidului cianic

X-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCN (a)		R-OCN (b)			X-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCN (a)			R-OCN (b)			
X	Benzi [cm <sup>-1</sup> ]	Valoare medie [cm <sup>-1</sup> ]	R	Benzi [cm <sup>-1</sup> ]	Vibrație funda- mentală [cm <sup>-1</sup> ]	X	Benzi [cm <sup>-1</sup> ]	Valoare medie [cm <sup>-1</sup> ]	R	Benzi [cm <sup>-1</sup> ]	Vibrație funda- mentală [cm <sup>-1</sup> ]
pCH <sub>3</sub> O	2239 2255 2279	2259	CH <sub>3</sub>	2216 2256 2307	2256	o-Cl	2255 2269	2262	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH} \end{array}$	2135 2183 2225 2255	2255
oCH <sub>3</sub> O	2236 2267 2273	2255	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	2190 2245 2278	2245	p-Cl	2245 2254 2287	2261	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	2211 2252 2276	2252
p CH <sub>3</sub>	2240 2261 2279	2259	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	2197 2247 2266	2247	m-Cl	2254 2277 2293	2274			
mCH <sub>3</sub>	2225 2268	2246	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH} \\ \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	2202 2226 2255 2282	2255	2,6 Cl <sub>2</sub>	2261 2270	2261			
H	2235 2261 2282	2258	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	2251	2251	pNO <sub>2</sub>	2291 2242 2259	2266			

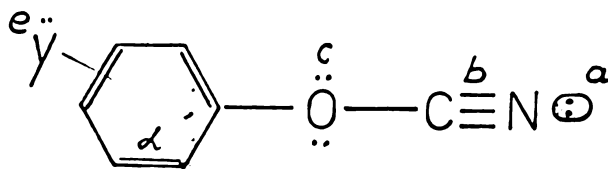
(a) Soluție CCl<sub>4</sub> /26/ ; (b) Soluție CCl<sub>4</sub> /27/.

## 2.5. Asocierea prin legături de protoni

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

După concepția actuală asupra naturii legăturii de proton intermoleculare se admite că ea se datorește în primul rând unui efect electrostatic. Acesta constă într-o interacțiune între nucleul de hidrogen al legăturii X-H a donorului de protoni și o poziție bogată în electroni n sau  $\pi$  a moleculei acceptorului de protoni. Legătura de proton este cu atât mai puternică cu cât legătura X-H este mai polară și cu cât densitatea de electroni la acceptor este mai importantă.

În cazul cianaților de aril :



există multiple posibilități de acceptare a protonului :

- la perechea de electroni neparticipanți ai atomului de azot
- la electronii  $\pi$  ai legăturii C≡N
- la perechea de electroni neparticipanți ai oxigenului
- la electronii  $\pi$  ai sistemului aromatic
- la electronii neparticipanți ai substituenților sistemului aromatic



Atît pentru determinarea naturii asociatului cu donori de protoni conținînd grupări OH, cît și pentru caracterizarea sa este foarte utilă valoarea  $\Delta \nu_{OH}$  care reprezintă deplasarea prin asociere a benzii de absorbție datorită vibrației de valență OH /28/.

Intrucît  $\Delta \nu_{OH}$  depinde de tăria asociatelor, această valoare este destul de diferită în funcție de modul în care se realizează asocierea. În tabelul 3 se prezintă domeniile în care apare valoarea  $\Delta \nu_{OH}$  pentru diferite tipuri de asociate.

Tabelul 3 - Domeniile valorilor  $\Delta \nu_{OH}$  în funcție de tipul asocierii (donor. de proton fenol solvent:  $CCl_4$ ;  $25^\circ C$ ).

Tipul asocierii	Domeniul valorilor $\Delta \nu_{OH}$ ( $cm^{-1}$ )	Exemplu: acceptor de protoni	$\Delta \nu_{OH}$ Lit. ( $cm^{-1}$ )
Cu electronii $\pi$ ai sistemului aromatic	45 - 80	$1,3,5(CH_3)_3C_6H_3$	78 /29/
		$C_6H_5N(CH_3)_2$	78 /29/
		$C_6H_6$	49 /30/
Cu electronii neparticipanți ai oxigenului	80 -130	$C_6H_5OC_6H_5$	123 /30/
Cu electronii neparticipanți ai atomului de azot triplu legat.	130-170	$C_6H_5CN$	153 /30/

Intrucît în cazul tuturor nitrililor heterosubstituiți valoarea  $\Delta \nu_{OH}$  pentru asociatele lor cu fenolul este cuprinsă între 120 și 205 /31/, rezultă că asocierea are loc prin

perechea de electroni neparticipanți (n) ai atomului de azot din gruparea CN.

În cazul asociatului cianatului de 2,6 di-terț-butil-fenil cu fenolul,  $\Delta\nu_{\text{OH}}$  apare la  $157 \text{ cm}^{-1}$ , care diferă foarte puțin de  $\Delta\nu_{\text{OH}}$  pentru asociatul cianatului de fenil cu fenolul, ceea ce demonstrează lipsa oricărui efect steric. Numai asocierea prin perechea de electroni a atomului de azot, hibridizat sp, care este coliniară cu tripla legătură CN poate satisface această condiție /30/.

Tăria asociatelor exprimată prin  $\Delta\nu_{\text{OH}}$  este funcție de tăria acidă a donorului de protoni după cum reiese din corelarea :

$$\Delta\nu_{\text{OH}} = c + dK_a \quad (1)$$

unde  $K_a$  este constanta de aciditate a donorului de proton /31/. Constantele (c) și (d) pentru asociatul cianat de fenil și fenoli substituiți au valori de 298 respectiv 15,1 /31/.

În cazul unei serii de cianați de aril substituiți au fost determinate în soluții de  $\text{CCl}_4$  constantele de echilibru ale asociatelor cu fenolul la temperaturi diferite, entalpiile, entropiile și energiile libere de asociere /31/.

S-au stabilit următoarele corelări liniare :

$$\log K_y = 4,57 - 0,46 \sigma \quad (2)$$

$$\Delta H^\circ = -1,82 - 0,016 \Delta\nu_{\text{OH}} \quad (3)$$

$$\Delta G^\circ = -0,895 + 0,612 \sigma \quad (4)$$

$$\Delta G^\circ = 1,61 - 0,0175 \Delta\nu_{\text{OH}} \quad (5)$$

Entalpiile de asociere se corelează liniar cu constantele  $\sigma$  dovedind că asociatele sînt condiționate exclusiv

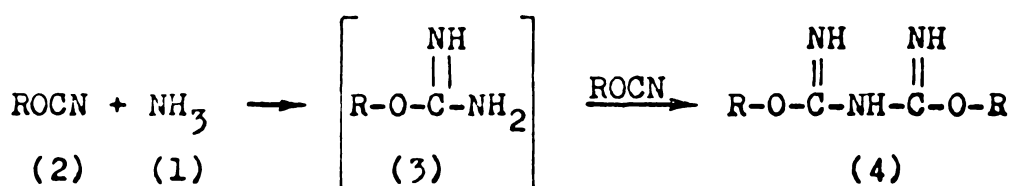
entalpic de substituenții din nucleul aromatic care modifică densitatea de electroni la atomul de azot.

Entropiile de asociere sînt practic constante fiind cuprinse pentru întreaga serie de cianați între  $-10,8 \pm 0,2$  cal/mol.grad, ceea ce demonstrează că indiferent de natura substituentului din nucleul aromatic intervin aceeași factori sterici în asociere.

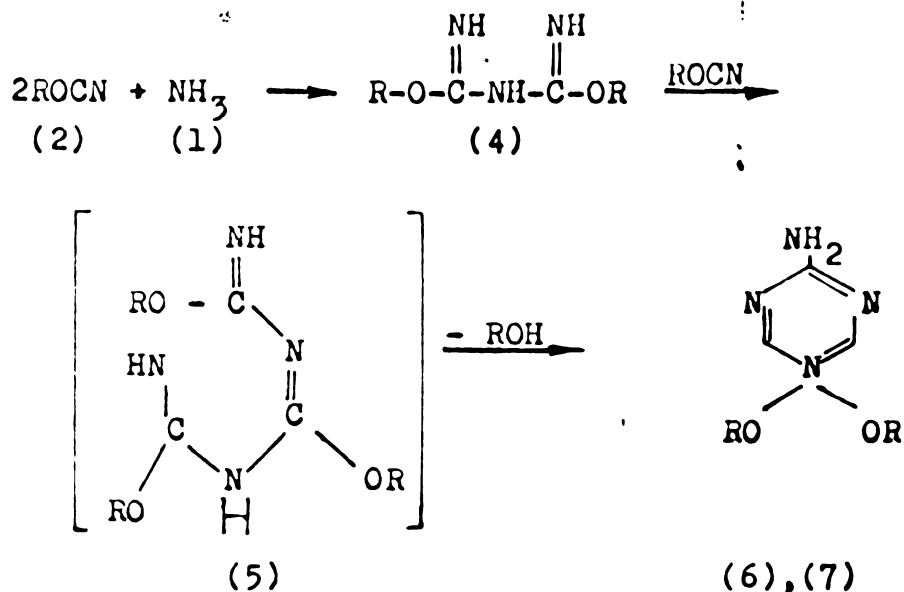
3. Reacții de adiție la esterii acidului cianic

3.1. Reacția cu amoniacul

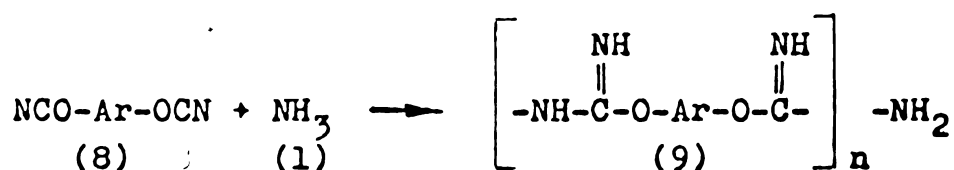
Amoniacul (1) în soluție eterică, la temperatura camerei, reacționează cu esterii acidului cianic (2) (raporturi molare  $\text{ROCN} : \text{NH}_3 = 2 : 1$ ) conform schemei de mai jos /32-34/:



În mediu apos sau alcoolic folosindu-se un exces de cianat (raport molar  $\text{ROCN} : \text{NH}_3 = 3 : 1$ ), reacția continuă cu formarea 2-amino-4,6-diaroxi-1,3,5-triazinelor (6), respectiv 2-amino-4,6-dialcoxi-1,3,5-triazinelor (7) /32, 34, 35/ :

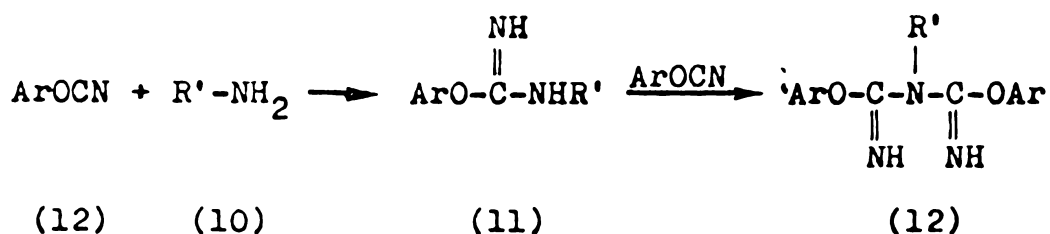


Acțiunea amoniacului asupra dicianajilor de aril (8) conduce la compuși cu greutate moleculară ridicată și structură de poliiminocarbamați (9), insolubili în solvenți aromatici și clorurați, solubili la cald în dimetilsulfoxid și dimetilformamidă, având un punct de topire în jur de 180°C /36/ :



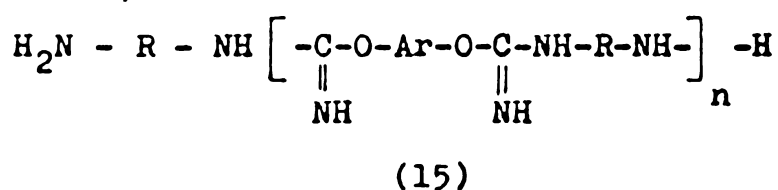
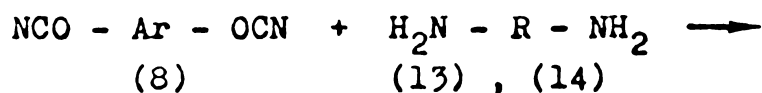
### 3.2. Reacția cu aminele primare

Aminele primare (10) reacționează cu esterii acidului cianic (2) formând în prima etapă izouree substituie (11) /37,38/ care se adăunează în continuare la cianat (2), ducând la esterii acidului alchil (respectiv aril) bis-imino-carbamic (12) /25,32,34,39/ :



Reacția cianajilor cu sărurile aminelor primare duce la clorhidrații izoureelor substituie, stabili în aceste condiții /40/.

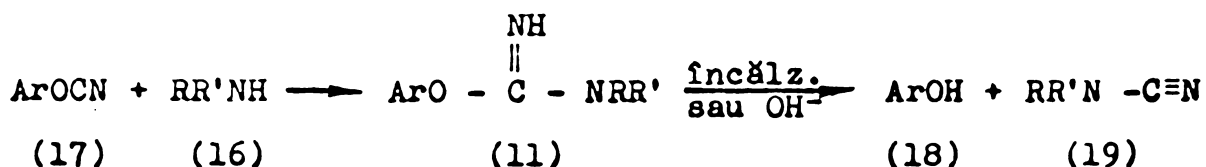
Printr-un mecanism analog celui de formare a izoureeilor, diaminele aromatice (13) și alifatică (14) reacționează cu diesterii acidului cianic (8), conducând la poliizouree (15) /1, 12/ :



Unii din acești produși prezintă o importanță industrială fiind utilizabili ca spume /41/, rășini cu adezivitate bună la metale, lemn, sticlă sau rășini cu rezistență chimică mărită /42/.

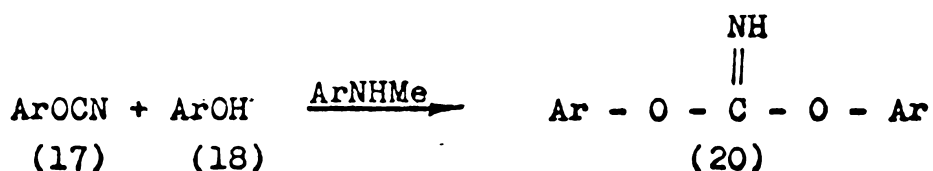
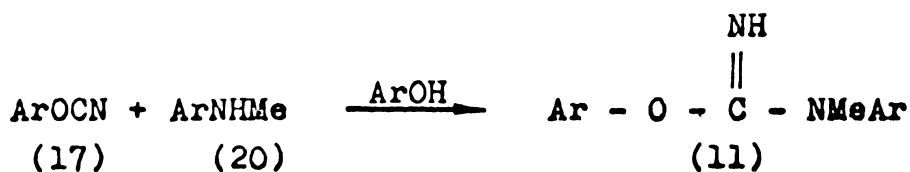
### 3.3. Reacția cu aminele secundare

Aminele secundare (16) formează cu cianații de aril (17) izouree N,N-disubstituite (11) care la încălzire sau în prezența unei baze se descompun în fenoli (18) și cianamide disubstituite (19) /25,43,44,45/ :

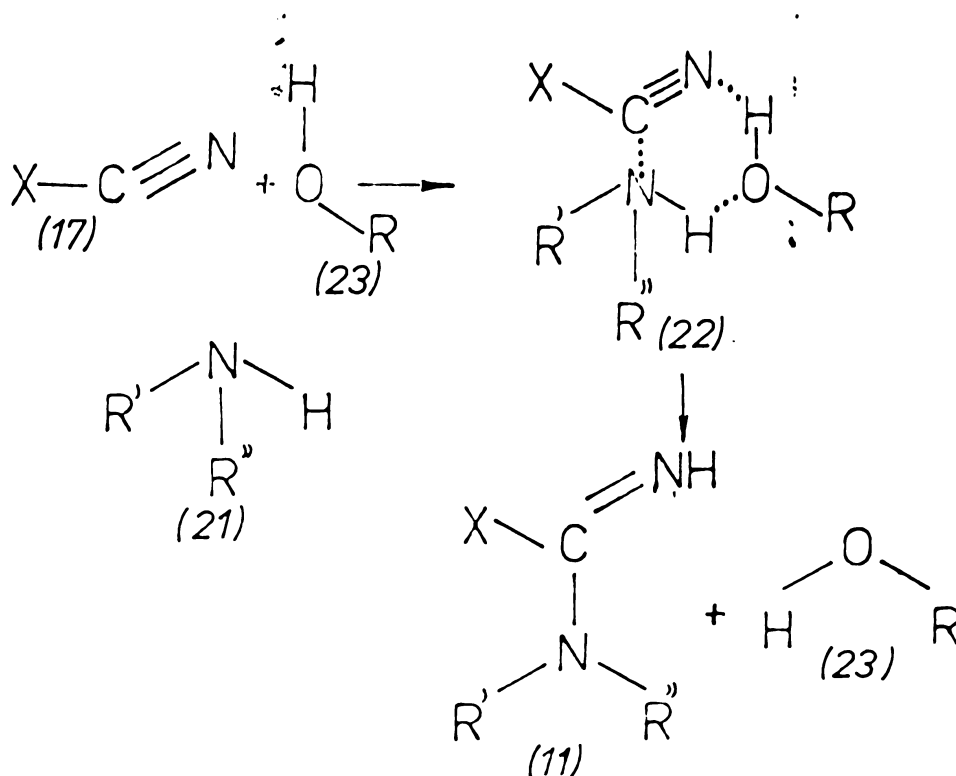


S-a stabilit că adiția aminelor secundare (16) la cianații de aril (17) este catalizată de compușii hidroxilici, care la rândul lor se pot adăuna la cianații de aril (17)

sub influența catalitică a aminelor conform reacțiilor /46/ :



Reacțiile de adiție a anilinelor (21) la cianații de aril (17), decurg prin stări de tranziție ciclice de șase centre (22) în cadrul cărora atacul nucleofil la carbonul nitrilic are loc simultan cu transferul de proton la atomul de azot. Aceste procese nu pot avea loc decât în prezență unui compus donor de protoni și electroni de tipul celor hidroxilici (23), după cum reiese din schema următoare :



Acest mecanism ( $Ad_3$ ) se caracterizează prin următoarele trăsături în etapa lentă /46-50/ :

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

2.- Entropii de activare foarte scăzute (  $-70 \dots -30$  cal/mol grad), respectiv entalpii de activare mici (  $1 \dots 12$  Kcal/mol), ceea ce indică o ordine foarte importantă în starea de tranziție și un grad avansat de compensare a energiei necesare scindării legăturilor chimice prin energia pusă la dispoziție de formarea unor legături noi.

3.- Caracterul nucleofil al aminei, este foarte important pentru desfășurarea reacției. În cazul adității aminelor aromatice la cianații de aril au fost găsite corelări de tip Hammett cu valori  $\rho$  cuprinse între  $-2$  și  $-2,64$ . Valori mari au fost găsite în mod similar pentru parametrii din corelările cu constantele de nucleofilicitate  $n$  ( $\sim 1$ ), respectiv parametrii  $\alpha$  din corelările de tip Brønsted ( $+0,7 \dots +1,1$ ). De aici rezultă că formarea legăturii N-C prin atacul nucleofil al aminei este procesul cel mai rapid în cadrul stării de tranziție de mai sus.

4.- Caracterul electrophil al cianaților de aril, Corelările de tip Hammett în cazul reacțiilor cianaților de aril cu N-metil-aniline au permis estimarea unor valori în jur de  $+2$  pentru parametrul  $\rho$ . Aceasta confirmă ideea de mai sus privind formarea rapidă a legăturii N-C.

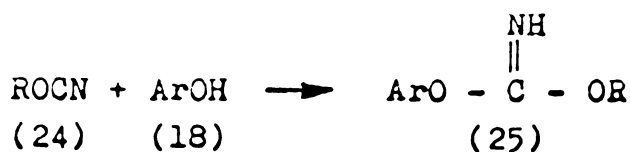


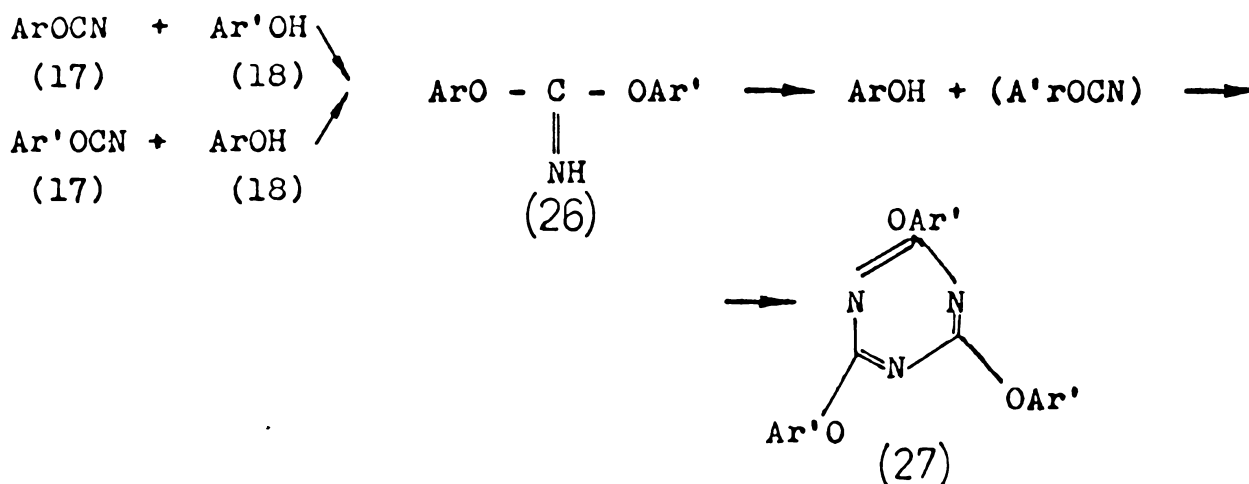
5.- Efecte sterice ale substituenților din cele trei molecule implicate în starea de tranziție sînt în general puțin importante. Aceasta se poate înțelege relativ ușor examinînd geometria acestora care determină o repartizare spațială a radicalilor R, R' și R'' precum și a lui X relativ îndepărtată de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

6.- Influența solvenților asupra stării de tranziție este puțin importantă. În cazul reacțiilor cianaților de aril cu aminele aromatice, solvenții aprotici nepolari sau relativ puțin polari nu modifică în măsură importantă viteza de reacție. Solvenții dipolar aprotici cu putere mai mare de solvatare, ca acceptori de protoni, pot scădea considerabil viteza de reacție datorită stabilizării moleculelor inițiale.

### 3.4. Reacția cu fenolii

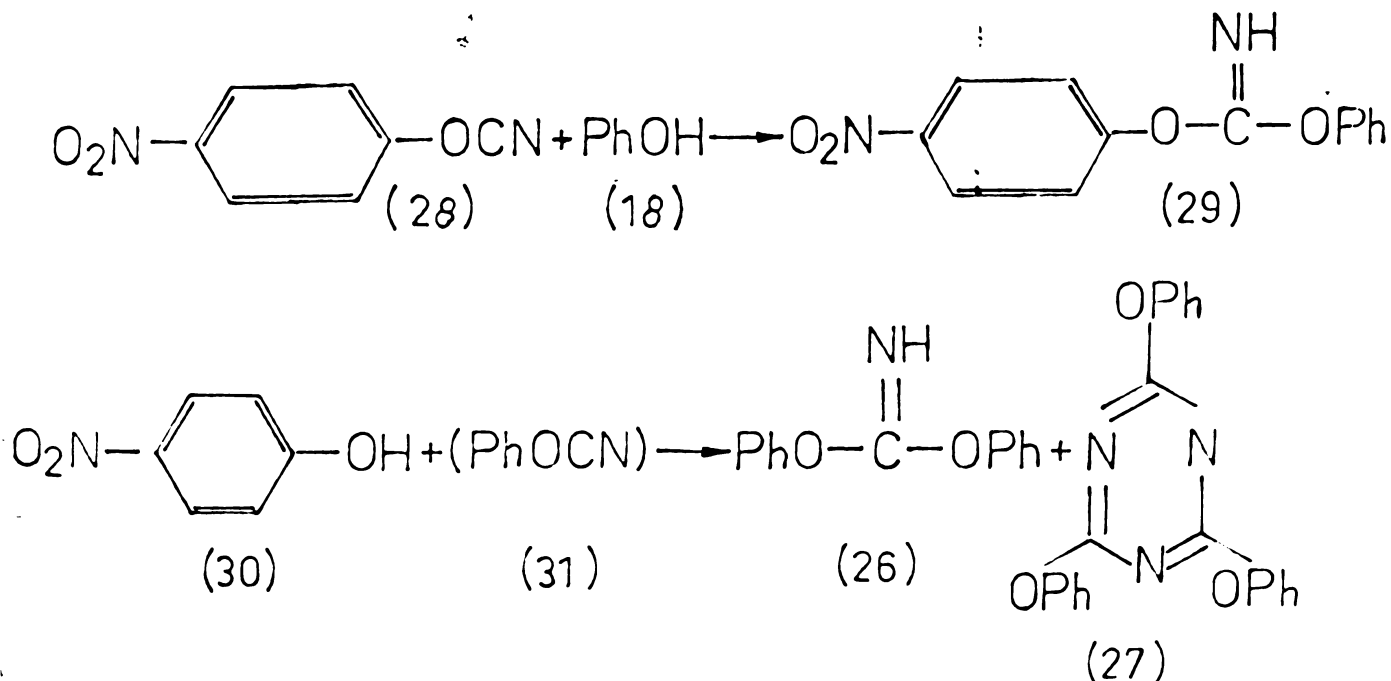
Cianații de aril (17) și de alchil (24) în prezența fenolului (18) ca atare la cald trimerizează cu formarea cianuraților respectivi /25/. În prezența bazelor, fenolii adăunează la cianații de aril sau alchil formînd iminocarbonații respectivi /38, 51-58/ care pot eventual trece în triazine :



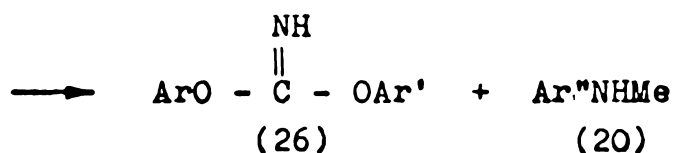
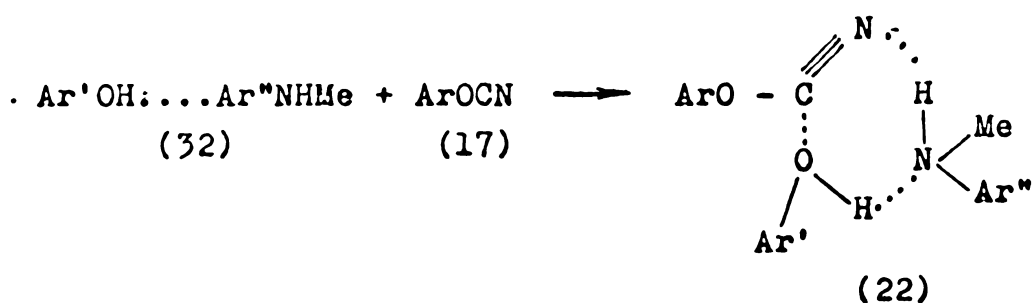
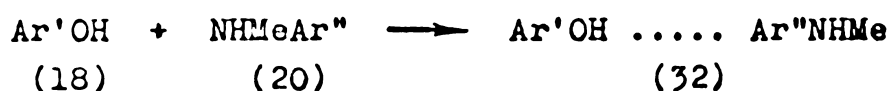


Diariliminocarbonații asimetrice sînt în general nedis-  
 tiabili. Ei se descompun la încălzire în triesterul acidului  
 cianuric și fenolul mai acid.

Arilcianații avînd substituenți puternic atrăgători de  
 electroni, formează cu fenolul în cataliză bazică, prin inter-  
 mediul diaril-iminocarbonaților, fenolii substituiți respectivi  
 și fenilcianatul care trece apoi în difenil-iminocarbonat și  
 trifenilcianurat /55/ :



În cazul aditiei fenolilor la cianați de aril în prezența catalitică a aminelor aromatice secundare, se obțin ariliminocarbonații corespunzători /50/ :

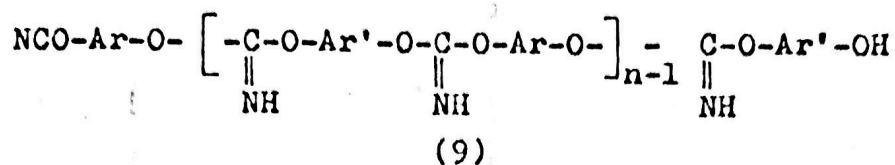
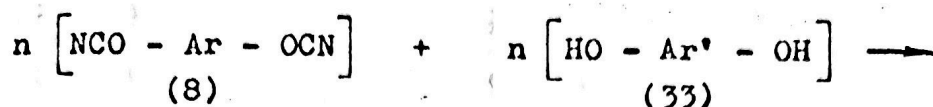


Aceasta este o reacție similară cu cea de aditie a aminelor aromatice secundare la cianați de aril în prezența fenolilor.

Au fost puse în evidență stări de tranziție ciclice de șase centre care în linii mari au aceleași caracteristici cu cele prezentate la capitolul 3.3.

Spre deosebire de reacțiile de aditie ale aminelor, în cazul fenolilor, procesul cel mai rapid în starea de tranziție este transferul protonului de la fenol la amina aromatică, care joacă rol de catalizator.

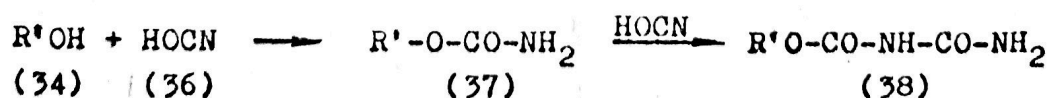
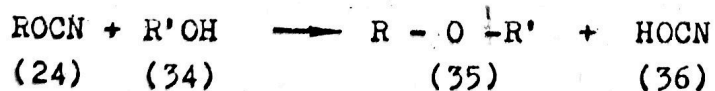
Diesterii acidului cianic (8) formează cu difenolii (33) printr-o reacție de poliadiție poliiminocarbonați de aril /1, 12, 25, 32, 36, 59/ :



Polimerii superiori obținuți se pot prezenta în bloc, folii, sau fibre având remarcabile proprietăți electrice și stabilitate termică deosebită /12/.

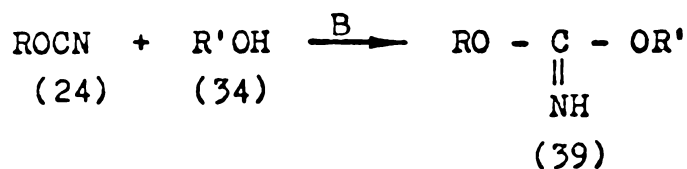
### 3.5. Reacția cu alcoolii

Alchilcianații (24) reacționează cu alcoolii (34) ca atari, reacția fiind însă puternic catalizată de acizi și baze. Alchilcianații alchilează alcoolii transformându-i în eteri (35). Acidul cianic (36) format reacționează în continuare cu alcoolul în exces, ducând la esterii acidului carbamic (37) și alofanic (38) /51,53,60,61/, conform scheme-  
lor următoare :

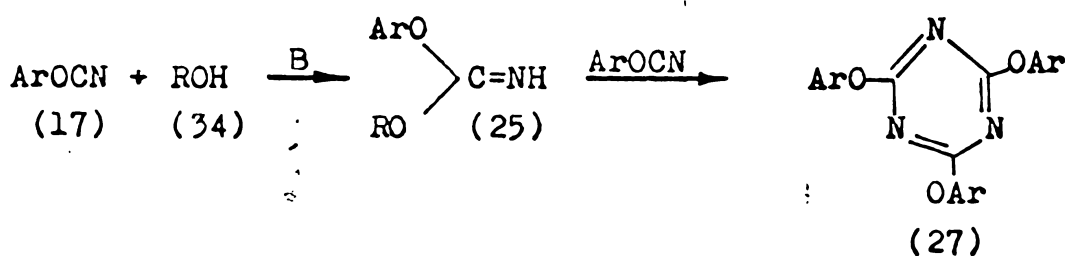


În prezența unor baze care asigură concentrații suficiente de alcoolați (alcoolați ca atare, hidroxizi, carbonați, hidruri alcaline), reacția ia un curs diferit, ducând la

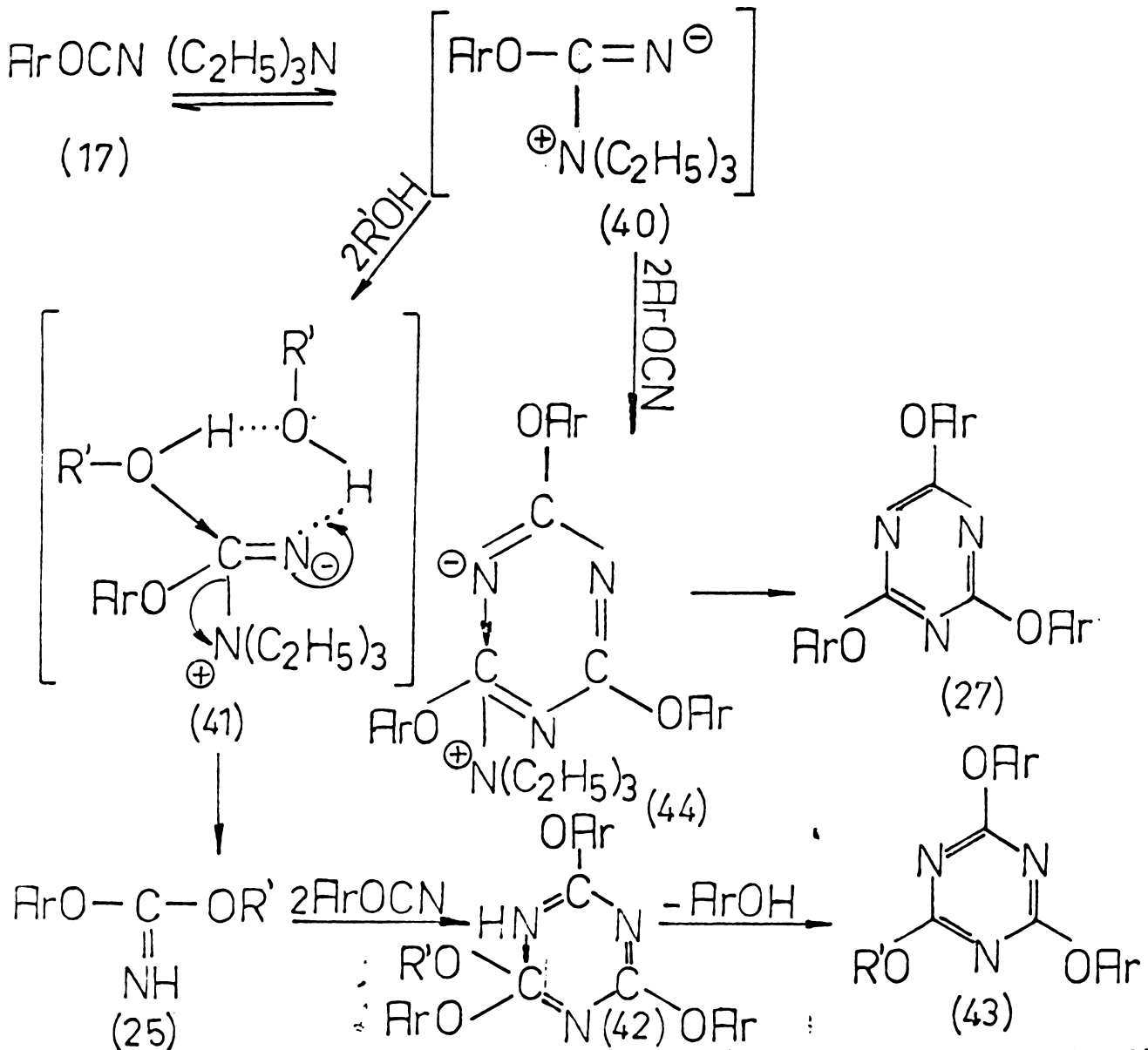
dialchil-imino-carbonați (39) /53/ :



Adiția alcoolilor la cianații de aril este sensibilă la cataliza bazică sau acidă /59-62/. În cataliza bazică a alcoolatilor, hidroxizilor alcalini, carbonaților alcalini și hidrurilor alcaline /62/ sau trialchilaminelor /63/, aril-cianații (17) aditionează rapid alcooli (34), ducând la iminoaril-alchilesterii acidului carbonic (25). Acest prim produs de adiție reacționează în continuare, conform reacției de mai jos /13,25,64,65/ :



Reacția s-a presupus că prezintă următorul mecanism în prezența catalitică a aminelor alifatică terțiare /25/ :



Dacă se folosește drept catalizator un compus nucleofili-  
 lic slab bazic, ca de exemplu, halogenuri alcaline, arilciana-  
 ții adăunează alcoolii, formându-se arilalchil-iminocarbo-  
 nați. BrLi și IK sînt catalizatorii cei mai indicați. Din  
 tabelul 3 reiese că substituenții (X) atrăgători de electroni  
 în nucleul aromatic măresc viteza de reacție, iar alchilii (R)  
 au efecte sterice importante în molecula alcoolului o micșo-  
 rează /64/.

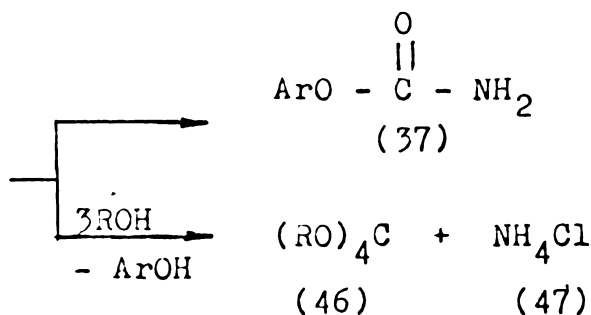
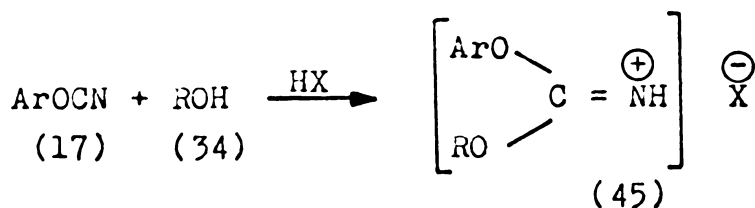
Tabelul 3 - Reacția de formare a aril-alkil-imino-carbonaților

$\begin{array}{l} \text{X-C}_6\text{H}_4\text{O} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{C} = \text{NH} \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \text{RO} \end{array}$		Catalizatori	Randament <sup>(a)</sup> (%)	Timp de reacție (minute)
$\begin{array}{l} \text{X-C}_6\text{H}_4\text{OC}\equiv\text{N} \\ \text{X=} \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{ROH} \\ \text{R=} \end{array}$			
H	CH <sub>3</sub>	LiBr	88 <sup>(b)</sup>	23
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	LiBr	53 <sup>(b)</sup>	100
	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	LiBr	59 <sup>(b)</sup>	66
	iC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	LiBr	40 <sup>(b)</sup>	900
	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	LiBr	55 <sup>(b)</sup>	70
p-CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub>	KI	76	23
p-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	KI	95	15
m-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	KI	88	12
H	CH <sub>3</sub>	KI	96	10
p-Cl	CH <sub>3</sub>	KI	71	7

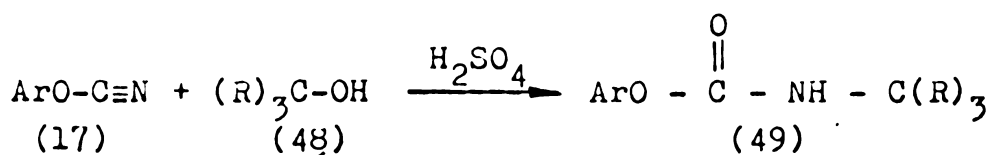
(a) Randament raportat la produșii inițiali

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

In cazul catalizei acide (de exemplu HCl), arilcianati (17) aditionează alcoolii (34) formînd clorhidratul alkil-ariliminocarbonatului. Acesta, printr-o scindare Pinner, conduce la carbamatul de aril (37) /62,66/ sau reacționînd cu un exces de alcool la ortoesteri ai acidului carbonic/25,66/

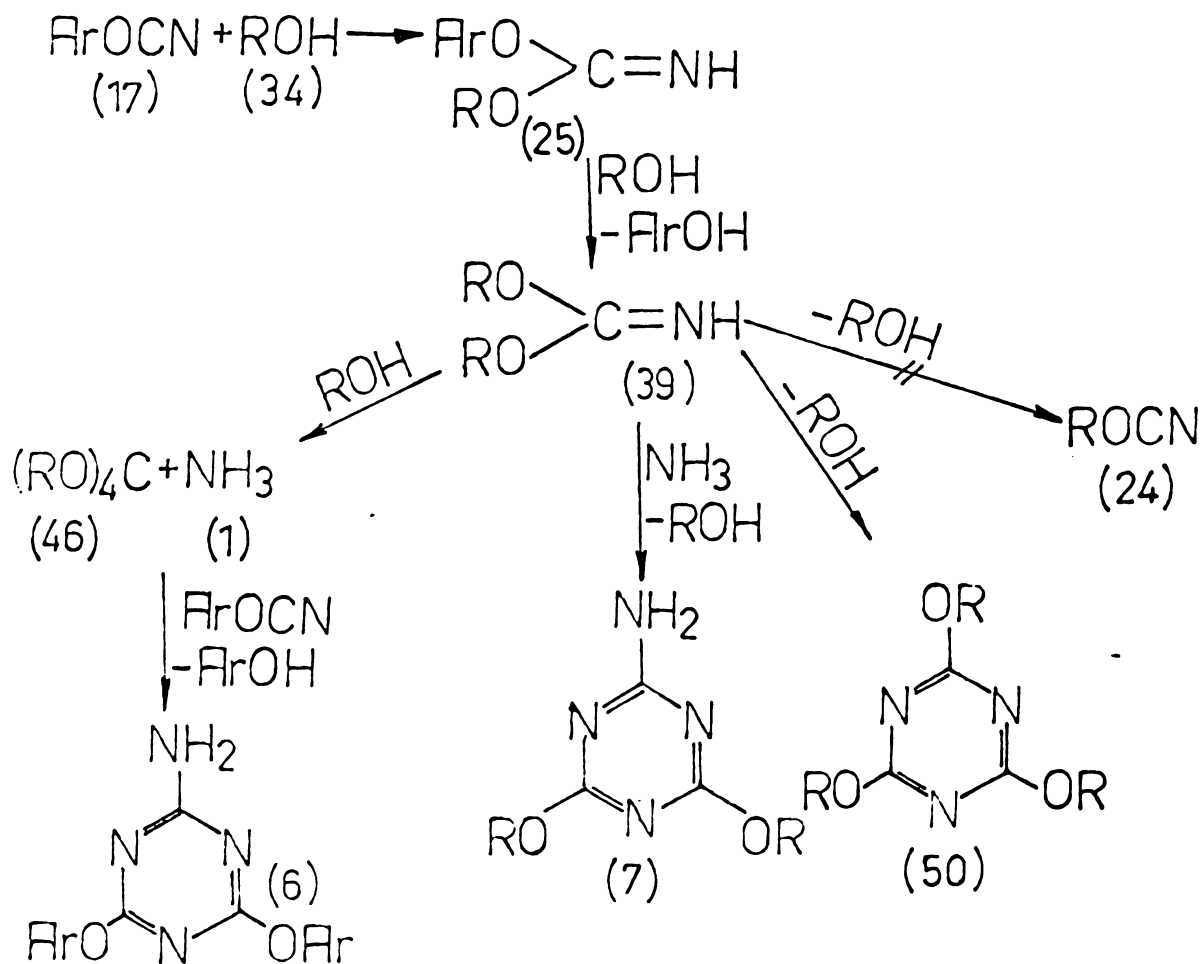


În cataliză acidă ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) arilcianații (17) reacționează cu alcoolii terțiari (48) ducând la un iminocarbonat instabil care suferă o transpoziție și se transformă în N-alchil-uretani (49) /54, 67/ :

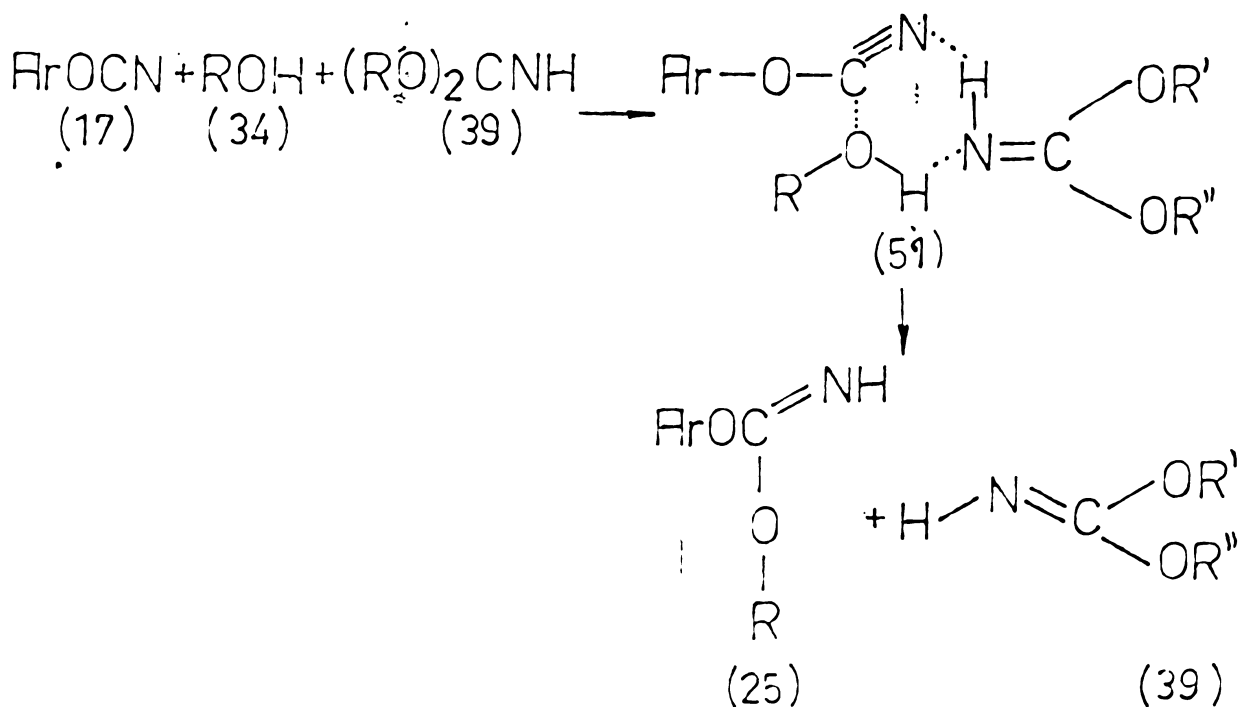


S-a stabilit că, chiar în absența catalizatorilor bazici, are loc adiția alcoolilor (34) la cianații de aril (17). Reacția decurge mult mai încet, iminocarbonații formați având rol de autocatalizator /65/ :





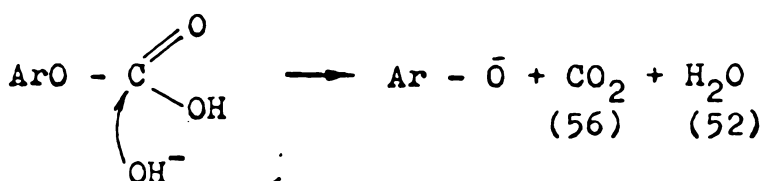
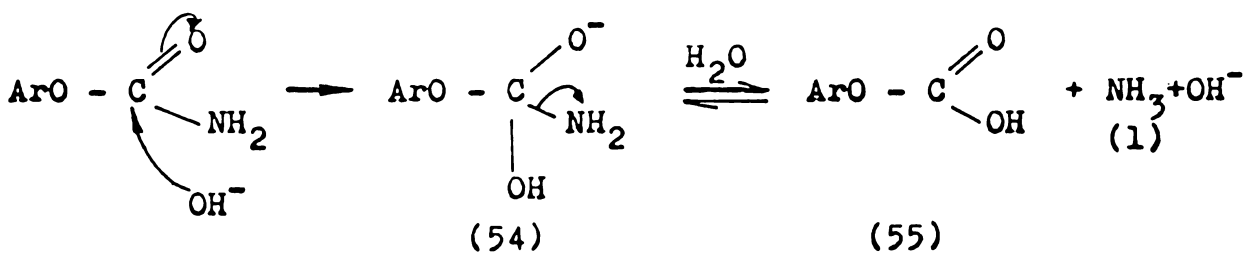
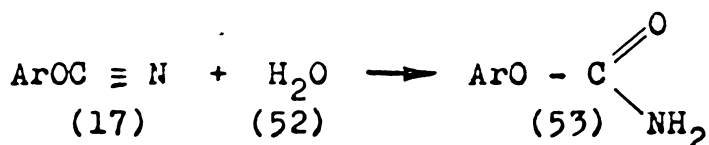
Mecanismul de reacție presupune și, în acest caz o stare de tranziție cică de șase centre /65/ :



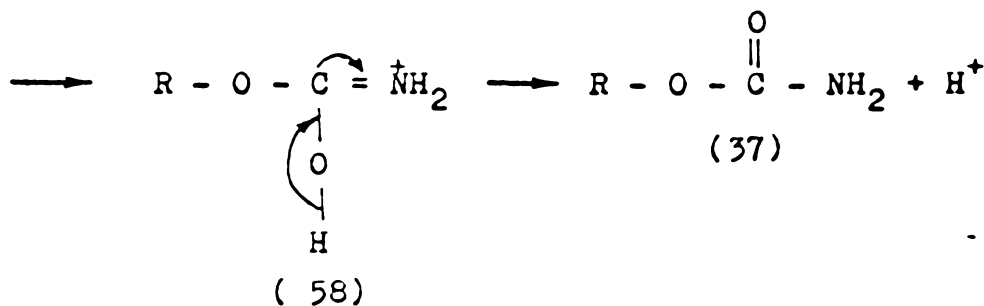
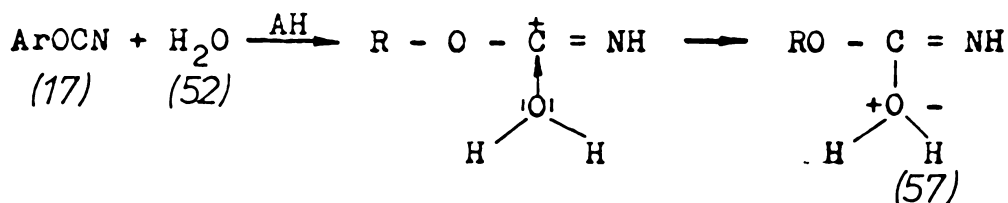
### 3.6. Reacția cu apa

Cianații de alchil adăuionează apă în cataliză acidă sau bazică formând uretani /51/.

Cianații de aril (17) reacționează cu apa (52) în cataliză bazică, după mecanismul următor /52/ :



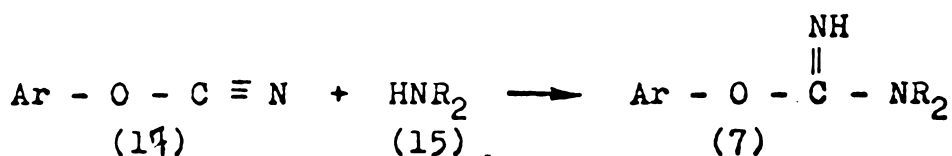
În cataliză acidă (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) cianații de aril (17) adăuionează apă (52), obținuându-se carbamați /25,51,52,63/:



#### 4. Cercetări originale

##### 4.1. Reacțiile cianatilor de aril cu aminele alifatic secundare în prezența apei /68/

După cum am arătat (pag. 17) cianații de aril adiționează cu mare ușurință aminele alifatic secundare cu formarea de izouree N,N-disubstituite :



Produsele de reacție în absență sau prezența apei au fost identificate după cum urmează :

O soluție de dietilamină în dioxan se tratează cu o soluție de fenil cianat în dioxan (raport molar ~ 9:1). După evaporarea excesului de amină și a solventului s-a obținut cu un randament de 94% un produs cu un spectru IR și RMN caracteristic pentru izouree (vezi partea experimentală).

S-a întreprins un studiu cinetic pentru elucidarea și interpretarea mecanismului acestor reacții. S-a studiat reacția de adiție la cianații de aril a morfolinei cât și a diverselor amine alifatic secundare la cianatul de fenil. S-a lucrat în dioxan anhidru sau amestecuri de dioxan - apă, cu un mare exces de amină (0,2 - 0,02 moli/l) față de cianatul de aril (0,003 - 0,001 moli/l). Constantele de viteză au fost calculate pentru o cinetică de ordin unu față de cianat și de ordin unu față de amină, conform ecuației :

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

unde a și b reprezintă concentrația inițială a cianatului și aminei alifatică secundare, iar x cantitatea de cianat reacționat în timpul t.

Evoluția procesului de adiție a fost urmărită prin modificarea intensității de absorbție în ultraviolet a benzilor de absorbție datorate tranzițiilor electronice ale sistemului aromatic al cianaților de aril.

Nucleul benzenic din cianatul de fenil și din derivații săi substituiți prezintă două benzi de absorbție în ultraviolet, banda  $\alpha$  și p ambele datorate sistemului aromatic (vezi pag. 7). Banda  $\alpha$  apare între 262 și 275 nm ( $\log. \epsilon$  între 2,7 - 3,2) iar banda p între 203 - 220 nm ( $\log. \epsilon$  între 3,5 - 4,1). Pentru studiul cinetic a fost ales domeniul în care variația extincției în cursul reacției a fost maximă. Lungimile de undă pentru diverșii cianați sînt cuprinse în tabelul 4, 5, 6.

Constantele de viteză de ordin doi pentru reacția cianatului de fenil cu diverse amine alifatică secundare la concentrații diferite de apă (tabelul 4) depind liniar de concentrația apei (fig. 1), conform unei ecuații de forma :

$$k_2 = k_2^0 + k_3 [H_2O] \quad (6)$$

în care  $k_2^0$  reprezintă o constantă de ordin doi a procesului fără intervenția apei iar  $k_3$  constanta de ordin trei pentru procesul catalizat de apă. După cum se vede din tabelul 4 valoarea  $k_2^0$  corespunde în limita erorilor experimentale cu valoarea obținută în dioxan anhidru.

Tabelul 4 - Constantele de viteză pentru reacția cianatului de fenil cu amine alifatică secundară în prezența apei în dioxan la 25°C.

R	(a) pK <sub>a</sub>	[H <sub>2</sub> O] mol/l	k <sub>2</sub> l/mol. sec.	k <sub>2</sub> <sup>0</sup> l/mol. sec.	k <sub>3</sub> l <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup> sec.	(b) λ nm
1	2	3	4	5	6	7
1. Me <sub>2</sub> NH	10,81	0,667	0,686			240
		0,884	0,808	0,192	0,722	
		1,100	0,999			
2. Et <sub>2</sub> NH	11,04	0,000	0,030			272,5
		0,111	0,078			
		0,221	0,109	0,0298	0,391	
		0,331	0,175			
		0,441	0,205			
3. (i-Bu) <sub>2</sub> NH	11,01	0,000	0,0017			265
		0,441	0,0077	0,00099	0,0172	
		0,659	0,0112			
		0,875	0,0174			
4. (HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH	8,883	0,000	0,0555			240
		0,111	0,0763			
		0,331	0,129	0,0574	0,196	
		0,550	0,167			
		0,767	0,204			
5. (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> NH	11,123	0,000	0,155			240
		0,331	0,336	0,154	0,559	
		0,441	0,403			
6. HN(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <sup>(c)</sup>	9,81	0,0552	0,0626			275
		0,0552	0,0653			
		0,276	0,141	0,0484	0,313	
		0,713	0,267			
		0,929	0,342			

1	2	3	4	5	6	7
7. $O(CH_2CH_2)_2NH$	8,33	0,000	0,0128			
		0,221	0,026	0,0128	0,0594	272,5
		0,441	0,039			

(a) din /69/

(b) Lungimile de undă la care s-a efectuat determinarea.

(c) Date corectate statistic pentru două grupe aminice echivalente.

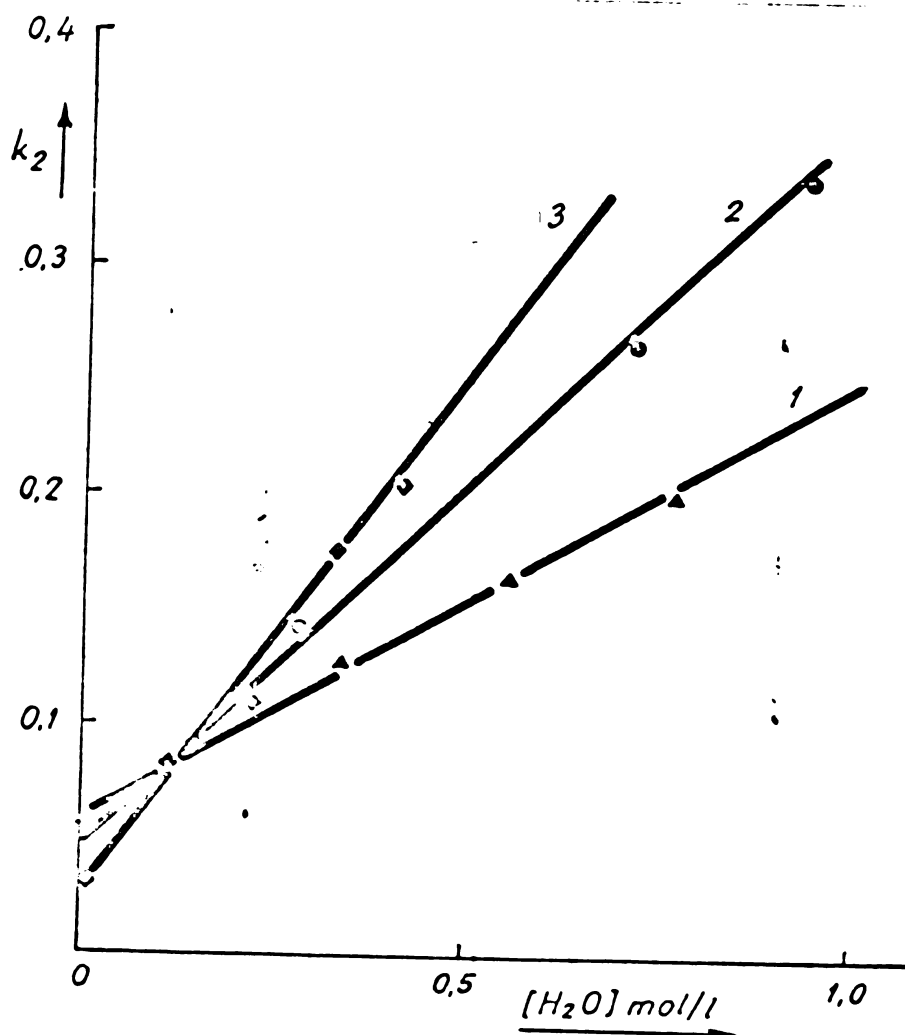


Figura 1 - Dependența constantelor de viteză de ordin doi față de concentrația apei pentru cazul reacțiilor cianatului de fenil cu dietanolamina (1,  $\Delta$ ), piperazină (2,  $\circ$ ) și dietilamină (3,  $\square$ ) (25°C, dioxan).

Constantele de viteză de ordin doi ( $k_2^0$ ) și cele de ordin trei ( $k_3$ ) pot fi corelate în mod satisfăcător cu valorile  $pK_a$  ale aminelor respective după cum reiese din figura 2.

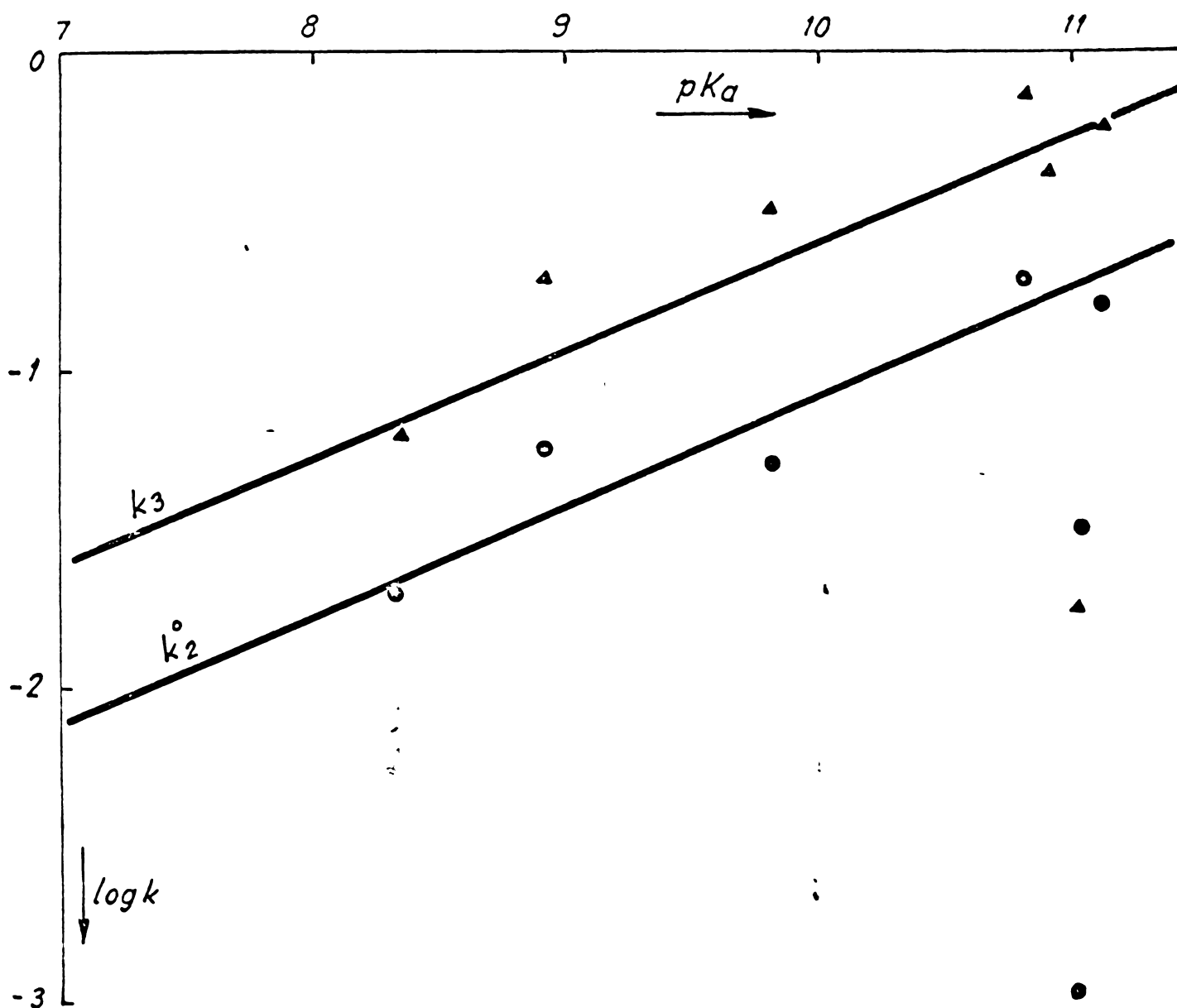


Figura 2 - Dependența constantelor de viteză  $k_2^0$  și  $k_3$  de valorile  $pK_a$  ale aminelor alifatice secundare ( $25^\circ\text{C}$ , dioxan).

Aceste corelări de tip Brønsted sînt exprimate prin relațiile :

$$\log k_2^\circ = 0,358 \text{ p}K_a - 4.700 \quad r = 0,914 \quad (7)$$

$$\log k_3 = 0,303 \text{ p}K_a - 3.566 \quad r = 0,914 \quad (8)$$

Valorile tangentelor dreptelor din ecuațiile (7) și (8) de 0,3 și 0,36 corespund în general cu valorile admise pentru cazurile în care aminele efectuează un atac nucleofil la un atom de carbon.

Face excepție de la corelările discutate diizobutilamina a cărei viteză de reacție este incomparabil mai mică față de cea previzibilă. Aceasta se poate explica printr-un efect steric primar care se pare că se manifestă numai de la o încărcare sterică superioară unei valori limită.

În tabelul 5 sînt cuprinse constantele de viteză pentru reacțiile cianaților de aril substituiți cu morfolina la 25°C în dioxan în prezența unor concentrații variabile de apă.

Constantele de viteză de ordin doi ( $k_2^\circ$ ) și de ordin trei ( $k_3$ ) dau corelări bune de tip Hammett cu parametrii  $\sigma$  (fig.3) care pot fi exprimate prin ecuațiile :

$$\log k_2^\circ = 1,45 \sigma - 1,650 \quad r = 0,944 \quad (9)$$

$$\log k_3 = 1,98 \sigma - 1,383 \quad r = 0,954 \quad (10)$$



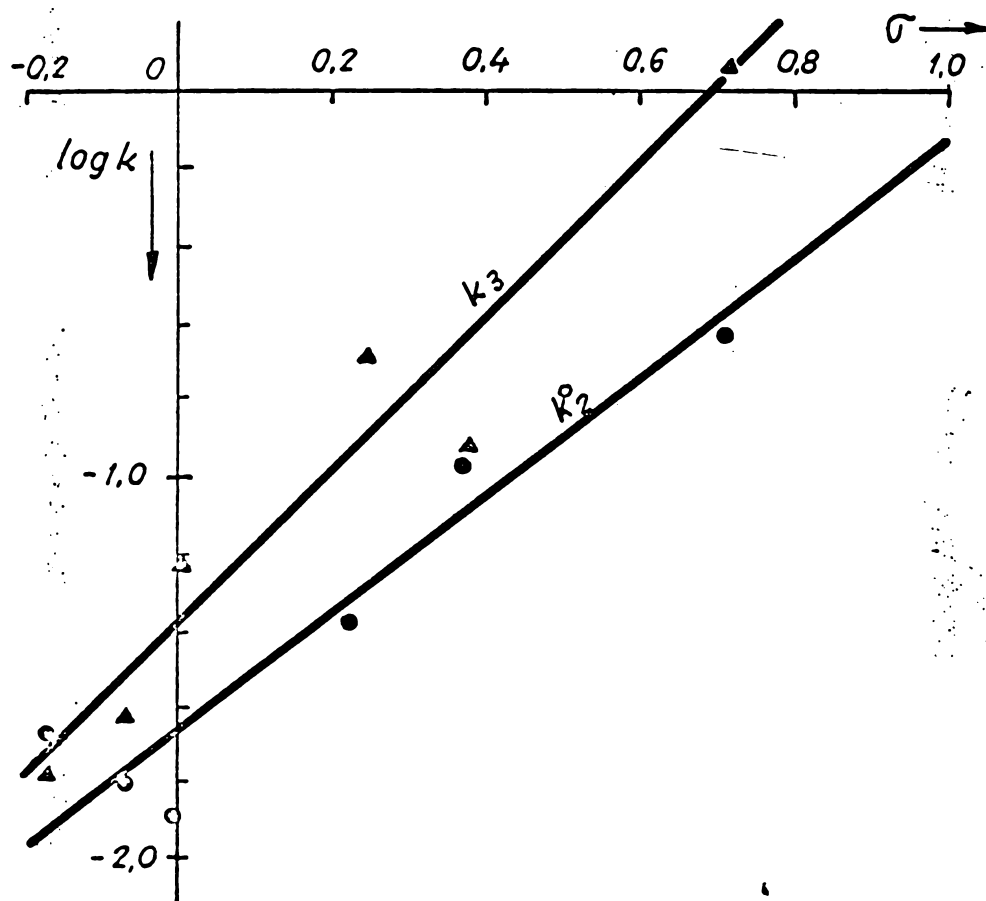
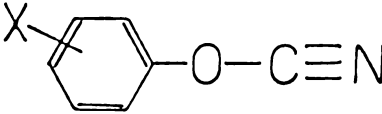


Figura 3 - Corelarea de tip Hammett pentru constantele de viteză  $k_2$  și  $k_3$  (25°C, dioxan).

Tabelul 5 - Constantele de viteză pentru reacțiile cianatilor de aril substituiți cu morfolina în prezența apei în dioxan la 25°C.

						
X	(a) σ	[H <sub>2</sub> O] mol/l	k <sub>2</sub> l/mol. sec.	k <sub>2</sub> <sup>0</sup> l/mol. sec.	k <sub>3</sub> l <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup> sec.	λ nm
1	2	3	4	5	6	7
1. p-CH <sub>3</sub> -	- 0,170	0,000 0,111 0,441 0,550	0,0216 0,0234 0,0276 0,0317	0,0215	0,0168	277
2. m-CH <sub>3</sub> -	- 0,069	0,000 0,221 0,550 0,659	0,0170 0,0189 0,0273 0,0322	0,0156	0,0230	275
3. H-	0,000	0,000 0,221 0,331	0,0128 0,0181 0,0214	0,0128	0,0594	272,5
4. p-Cl-	0,227	0,000 0,221 0,441 0,659	0,0459 0,0841 0,1350 0,1880	0,0415	0,217	282,5
5. m-Cl-	0,373	0,000 0,111 0,221 0,441 0,659	0,1089 0,1155 0,1328 0,1590 0,1801	0,1069	0,113	270

1	2	3	4	5	6	7
6. m-NO <sub>2</sub> -	0,710	0,000 0,111 0,221 0,331	0,2272 0,3730 0,5132 0,6163	0,2360	1,184	275
7. 2,6-di-CH <sub>3</sub> -		0,000 0,441 0,659 0,875	0,0019 0,0024 0,0026 0,0032	0,0018	0,0014	270
8. 2,6-di-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		0,000 0,441 0,875	0,0027 0,0033 0,0045	0,0026	0,002	270
9. 2,4,6-tri-Br-		0,000 0,111 0,331	0,1042 0,1050 0,1178	0,1026	0,0435	292,5

(a) din /70/.

După cum se vede în ambele cazuri valoarea vitezei de reacție este determinată în măsură importantă de caracterul electrofil al cianaților de aril ceea ce corespunde cu un atac nucleofil la această grupă în etapa lentă.

Din tabelul 5 rezultă de asemenea că substituenții din poziția orto din aril cianați nu reduc viteza de reacție decât în mod moderat atât pentru  $k_2^0$  cât și pentru  $k_3$ .

În tabelul 6 sînt cuprinse constantele de viteză determinate la diferite temperaturi pentru reacția cianatului de fenil cu morfolina precum și parametrii aparenti de activare.

Tabelul 6 - Constantele de viteză pentru reacția cianatului de fenil cu morfolina în dioxan la diferite temperaturi

t °C	H <sub>2</sub> O mol/l	k <sub>2</sub> l/mol.sec.	k <sub>2</sub> <sup>o</sup> (a) l/mol.sec.	(b) k <sub>3</sub> l <sup>2</sup> /mol. <sup>2</sup> sec	λ nm
25	0,000	0,0128	0,0128	0,0594	272,5
	0,221	0,0260			
	0,441	0,0390			
35	0,000	0,0210	0,0211	0,0358	272,5
	0,111	0,0250			
	0,221	0,0296			
	0,331	0,0326			
	0,441	0,0370			
45	0,000	0,0345	0,0351	0,0286	272,5
	0,000	0,0340			
	0,111	0,0399			
	0,221	0,0426			
	0,331	0,0440			
	0,441	0,0471			

(a)  $\Delta H^\ddagger = 8,9 \pm 0,1$  Kcal/mol

$\Delta S^\ddagger = -35,4 \pm 0,7$  cal/mol K

(b)  $\Delta H^\ddagger = -7,5 \pm 0,9$  Kcal/mol

$\Delta S^\ddagger = -87 \pm 8$  Kcal/mol K.

După cum se vede valorile entalpiei și entropiei aparente de activare pentru constanta de viteză de ordin doi  $k_2^0$  sînt în limitele general admise pentru procesele bimoleculare.

Parametrii aparenti de activare pentru constanta de viteză de ordin trei  $k_3$  corespund desigur unui proces complex, alcătuit din cel puțin două etape. Entalpia negativă de activare poate fi înțeleasă numai dacă admitem existența unui preechilibru rapid cum ar fi asocierea cianatului cu o moleculă de apă, urmat de o etapă lentă cu caracter trimolecular. În acest caz entalpia aparentă de activare este o sumă între entalpia de echilibru de asociere și cea de activare. Valoarea negativă relativ importantă a entalpiei aparente de activare sugerează o entalpie de asociere foarte negativă.

Entropia neobișnuit de scăzută poate fi înțeleasă de asemenea admițînd că ea reprezintă suma unei entropii negative de asociere și a unui proces lent care necesită o ordonare importantă a moleculelor de reactant.

Entalpia și entropia de asociere pentru sistemul aril cianat - fenol în  $\text{CCl}_4$  a fost determinată [31] și găsită de - 4,62 Kcal/mol respectiv - 12,4 cal/mol K. În cazul apei ca donor de protoni în dioxan nu sînt excluse valori negative mai importante.

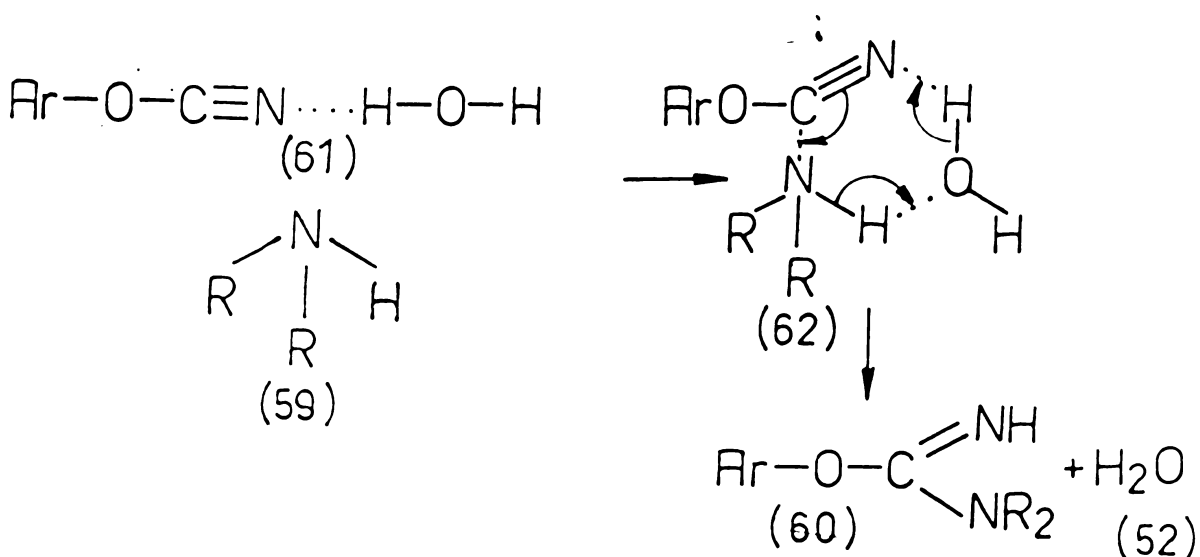
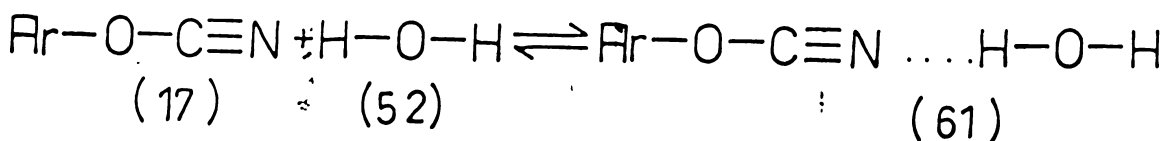
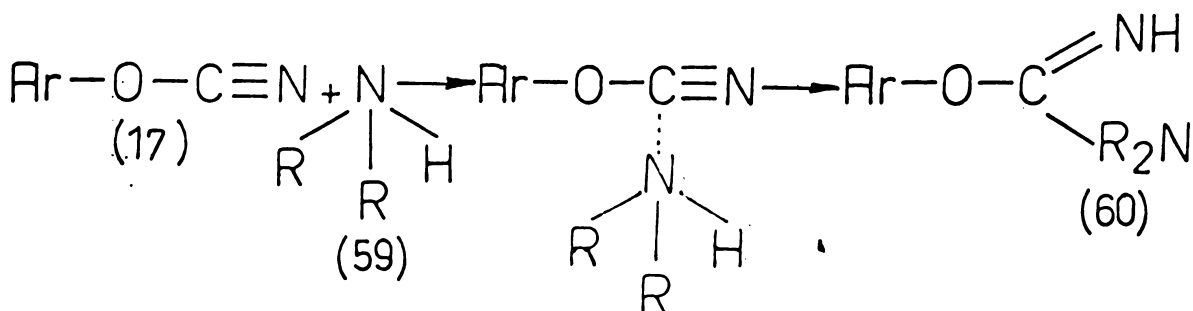
Conform celor de mai sus adiția aminelor alifatică secundare la cianații de aril decurge prin două reacții paralele, una bimoleculară și una trimoleculară cu intervenția unei molecule de apă.

În cazul reacției bimoleculare etapa lentă o constituie atacul nucleofil al aminei la cianatul de aril.

Pentru reacția trimoleculară etapa lentă o reprezintă atacul nucleofil al aminei la asociatul cianatului de aril cu apa.

În reacția trimoleculară este de așteptat să intervină o stare de tranziție ciclică de șase centre așa cum a fost găsit în cazul adității aminelor aromatice secundare la cianați de aril /46-49, 50/.

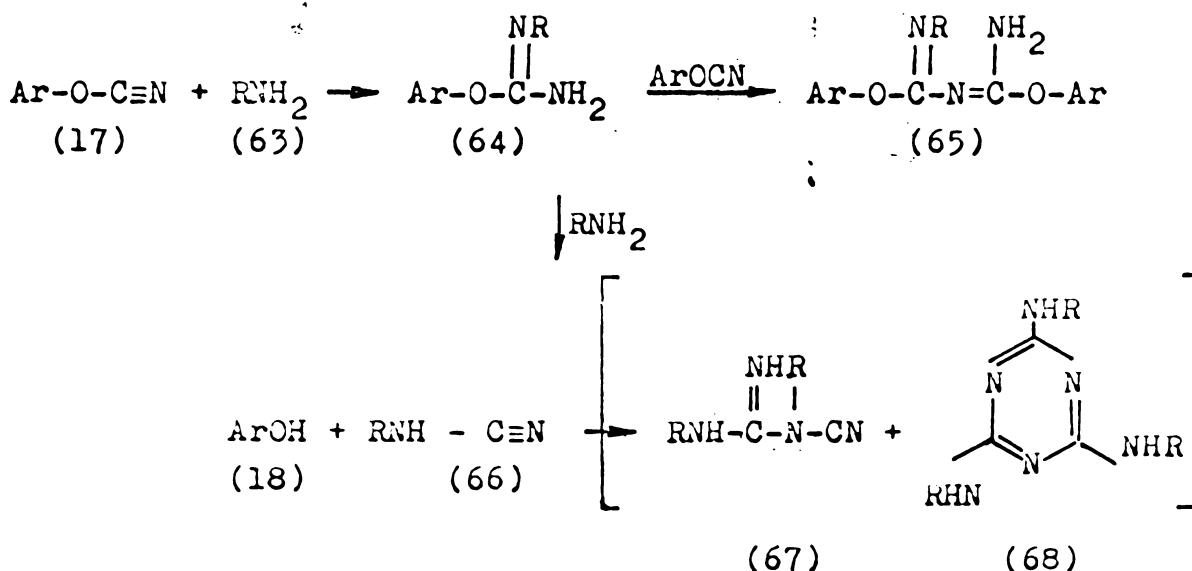
Mecanismul reacției de aditie a aminelor alifatiche secundare (59) la cianații de aril (17) decurge în conformitate cu schema următoare :



Trebuie menționat faptul că, spre deosebire de aminele aromatice secundare, aminele alifatic secundare, datorită caracterului lor nucleofil mai puternic, sînt capabile să efectueze și un atac nucleofil direct, paralel cu aditia, prin intermediul stării de tranziție ciclice de șase centre.

4.2. Reacțiile cianatilor de aril cu aminele alifatic primare în prezența apei /71/

Este cunoscut /34,39,72,73/ faptul că aminele primare alifatic (63) formează cu cianati de aril (17), în funcție de condițiile de reacție fie N-alkil-O-aril-izouree (64) fie N-alkil-O-aril-N (aminoaroximetilen)-izoureele (65). Acești produși puțin stabili pot suferi o serie de reacții ulterioare conform schemelor următoare :



Intrucît existența a doi protoni la gruparea aminică poate aduce modificări esențiale în mecanismul reacțiilor de adiție a aminelor alifatice primare la cianații de aril față de aminele secundare, am considerat important să examinăm cinetic și acest proces.

Intrucît sistemul de produși de reacție este foarte complex și în consecință poate să depindă în măsură considerabilă de condițiile concrete de reacție s-au făcut o serie de încercări pentru identificarea acestora. Astfel s-a amestecat o soluție de n-propilamină în dioxan cu o soluție de cianat de fenil (raport molar 10/1) iar după evaporarea solventului și a excesului de n-propilamină și reziduului în eter, s-au identificat prin spectroscopie IR și RMN (vezi partea experimentală) următoarele produse, după cum urmează :

1) După o extracție alcalină, acidulare și extracție cu eter urmate de evaporarea eterului s-a obținut un produs cu un spectru IR și RMN identic cu o probă autentică de fenol.

2) După o extracție acidă, alcalinizare, extracție cu eter și evaporarea acestuia a rezultat un produs cu un spectru IR caracteristic pentru N-propil-O-fenil-izouree.

3) Din soluția eterică, extrasă, prin evaporarea se obține un produs cu un spectru IR și RMN caracteristic pentru n-propil-cianamidă.

n-Propil-cianamida se poate stabiliza prin reacții de dimerizare și trimerizare /73/. Produșii (67) și (68) nu au putut fi însă identificați printre substanțele rezultate în reacție.



Este cert că produsul primar de reacție este N-alkil-O-aril-izouree (64), care cu un exces de cianat de aril se acilează în continuare formând produsul (65) și cu un exces de amină se transformă în fenol și N-alkil cianamidă (66).

În vederea precizării mecanismului reacției de adiție a aminelor alifatic primare la cianații de aril, s-a urmărit după metoda deja amintită în cazul aminelor alifatic secundare /68/, spectroscopie U.V., prin determinarea scăderii concentrației cianaților de aril în timp.

În tabelul 7 sînt redate constantele de viteză de ordinul doi determinate în dioxan anhidru precum și la diverse concentrații de apă. Ca și în cazul adiției aminelor alifatic secundare la cianați de aril /68/, Constantele de viteză  $k_2$  variază liniar cu concentrația apei. Constantele de viteză de ordin doi ( $k_2^0$ ) și trei ( $k_3$ ), determinate din această dependență /68/ se prezintă de asemenea în tabelul 7.

Tabelul 7 - Constantele de viteză pentru reacția cianatului de fenil (0,001 - 0,003 mol/l) cu diverse amine în dioxan la 25°C ( $\lambda = 272,5 \text{ nm}^{(a)}$ ).

R - NH <sub>2</sub>				[H <sub>2</sub> O] mol/l	k <sub>2</sub> l/mol.sec.	k <sub>2</sub> <sup>0</sup> l/mol. sec.	k <sub>3</sub> l <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup> sec.
R	mol/l	E <sub>S</sub> <sup>(b)</sup>	v <sup>(c)</sup>				
1	2	3	4	5	6	7	8
i-Bu	0,061	-0,93	0,98	0,000	0,0126	0,0104	0,185
				0,000	0,0144		
				0,111	0,0282		
				0,221	0,0419		
				0,331	0,0744		
				0,441	0,0955		

1	2	3	4	4	5	6	7
ciclo-C <sub>6</sub> H <sub>15</sub>	0,106	-0,79	0,87	0,000 0,111 0,221 0,331	0,0174 0,0365 0,0587 0,0865	0,0153	0,208
HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	0,036	-0,50	-	0,000 0,331 0,441	0,0210 0,0880 0,1070	0,0202	0,199
n-Bu-	0,0060	-0,39	0,68	0,000 0,111 0,221 0,331 0,441	0,0415 0,0769 0,1196 0,1742 0,2007	0,0393	0,377
n-Pr-	0,0073	-0,36	0,68	0,000 0,111 0,221 0,331 0,441	0,0329 0,0592 0,0995 0,1486 0,1907	0,0250	0,367
Et-	0,0188	-0,07	0,56	0,270 0,381 0,490	0,2691 0,3364 0,4546	0,0321	0,844
Me-	0,0295	0,00	0,52	0,151 0,262 0,372 0,482	0,232 0,322 0,449 0,604	0,0449	1,126
CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> -	0,107	-	-	0,000 0,221 0,331 0,441 0,550	0,0098 0,0254 0,0334 0,0480 0,0610	0,00697	0,0925

1	2	3	4	5	6	7	8
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ $ $ $\text{OH}$	0,058	-	-	0,000	0,045	0,0466	0,441
				0,111	0,099		
				0,221	0,143		
				0,331	0,191		
				0,441	0,242		

- (a) Lungimea de undă folosită pentru determinări.  
 (b) Constanta de substituent pentru efecte sterice după Taft /74/  
 (c) Constanta de substituent pentru efecte sterice după Charton /75/.

Inercarea de corelare a valorilor  $k_2^0$  și  $k_3$  cu parametrii electronici ( $\sigma^*$ ,  $\text{pK}_a$ ) și sterici ( $E_S$  /74/  $V$ . /75/ ai aminei nu a dus la corelări Brønsted ( $\log k = f(\text{pK}_a)$ ) sau Taft ( $\log k = f(E_S, \sigma^*)$ ) corespunzătoare.

Valorile constantelor  $k_2^0$  și  $k_3$  se pot corela cu rezultate bune cu parametrii sterici ( $E_S$  și  $V$ ) (fig.4, 5).

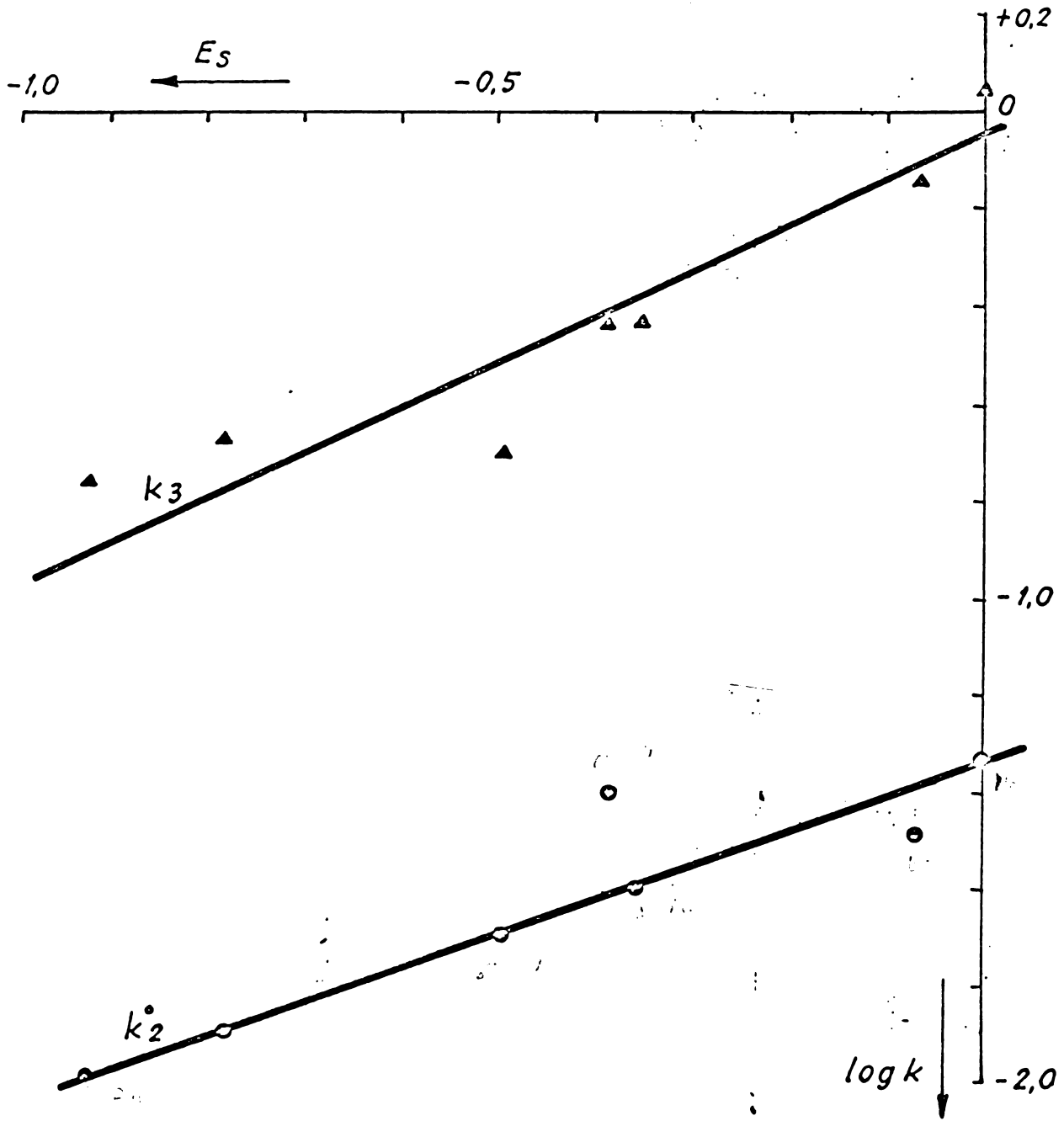


Figura 4 - Corelarea între parametrul steric  $E_S$  și  $\log k_2^0$  și  $\log k_3$

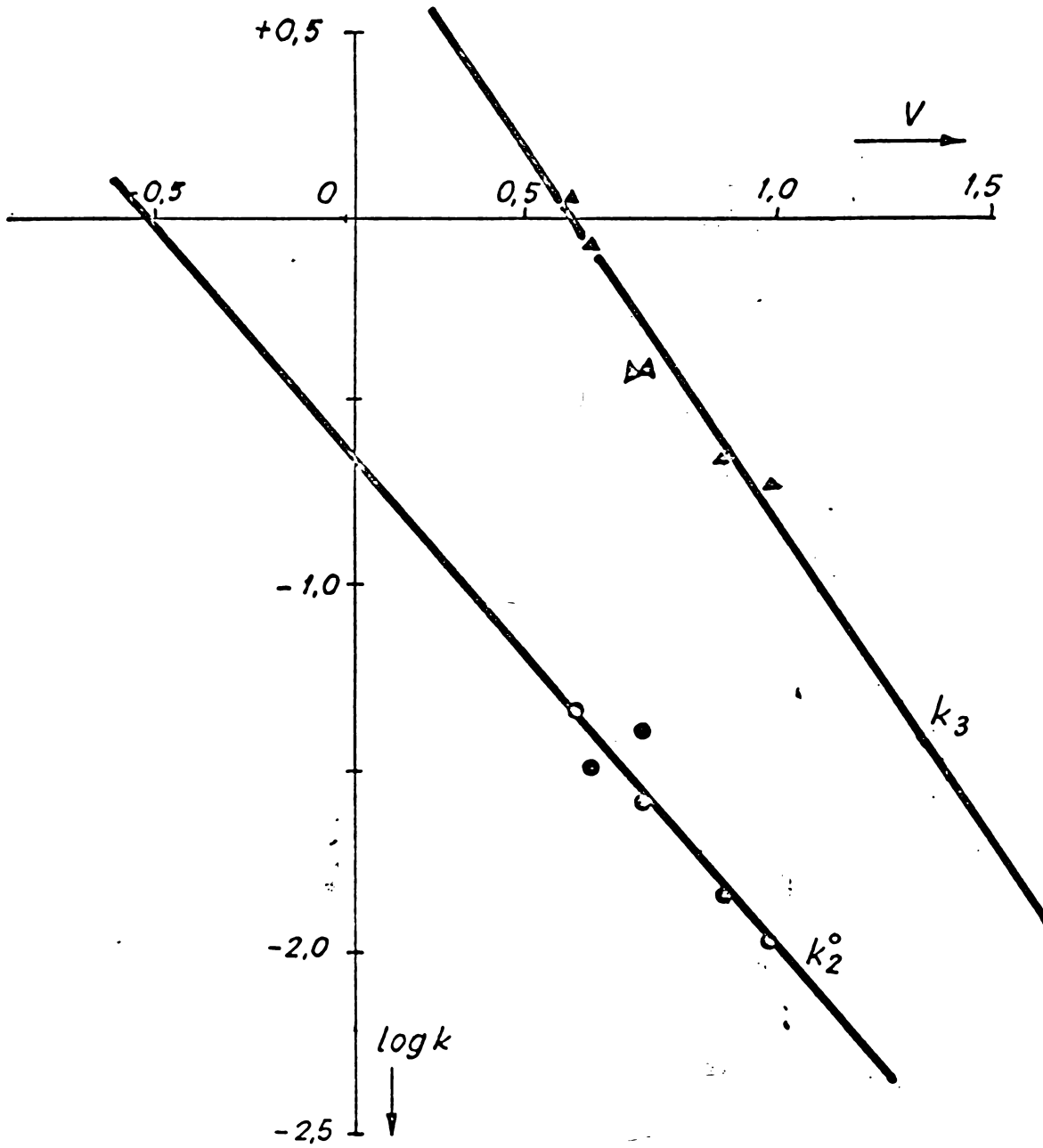


Figura 5 - Corelarea între parametrul steric  $V$  și  $\log k_2^0$  și  $\log k_3$ .

Aceste corelări sînt redade de expresiile :

$$\log k_2^0 = 0,625 E_S - 1,354 \quad r = 0,921 \quad (11)$$

$$\log k_3 = 0,835 E_S - 0,0625 \quad r = 0,923 \quad (12)$$

$$\log k_2^0 = -1,336 V - 0,658 \quad r = 0,943 \quad (13)$$

$$\log k_3 = -1,670 V + 0,815 \quad r = 0,952 \quad (14)$$

Rezultatele de mai sus arată clar că viteza de reacție scade cu creșterea volumului grupelor alchil din molecula aminei și depinde foarte puțin de efectele electronice la nivelul aminelor.

In tabelul 8 sînt prezentate constantele de viteză de ordin doi și trei pentru reacția cianaților de aril cu ciclohexilamina.

Tabelul 8 - Constantele de viteză a reacției cianaților de aril cu ciclohexilamina în dioxan apos la 25°C.

X - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCN			[H <sub>2</sub> O] mol/l	k <sub>2</sub> l/mol.sec.	k <sub>2</sub> <sup>0</sup> l/mol.sec.	k <sub>3</sub> l <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup> sec.
X=	(a) σ <sub>p</sub>	λ nm				
1	2	3	4	5	6	7
p-CH <sub>3</sub>	- 0,17	277	0,000	0,0121	0,0105	0,146
			0,111	0,0248		
			0,221	0,0418		
			0,331	0,0600		
m-CH <sub>3</sub>	- 0,069	275	0,000	0,0100	0,0084	0,126
			0,111	0,0207		
			0,221	0,0352		
			0,331	0,0515		

1	2	3	4	5	6	7
H-	0,000	272,5	0,000 0,111 0,221 0,331	0,0174 0,0365 0,0587 0,0865	0,0153	0,208
p-Cl	0,227	290	0,000 0,111 0,221 0,331	0,0427 0,1130 0,1920 0,3000	0,0341	0,771
m - Cl	0,373	275	0,000 0,000 0,111 0,221 0,221 0,441	0,1937 0,1760 0,2598 0,3599 0,3770 0,6670	0,1624	1,066
m-NO <sub>2</sub>	0,71	275	0,000 0,111 0,221 0,331 0,441	0,703 1,449 2,103 3,255 3,990	0,664	7,476

(a) din /70/.

Constantele de viteză  $k_2^0$  și  $k_3$  se corelează satisfăcător cu parametrii  $\sigma$  Hammett ai substituenților din cianații de aril (fig.6).

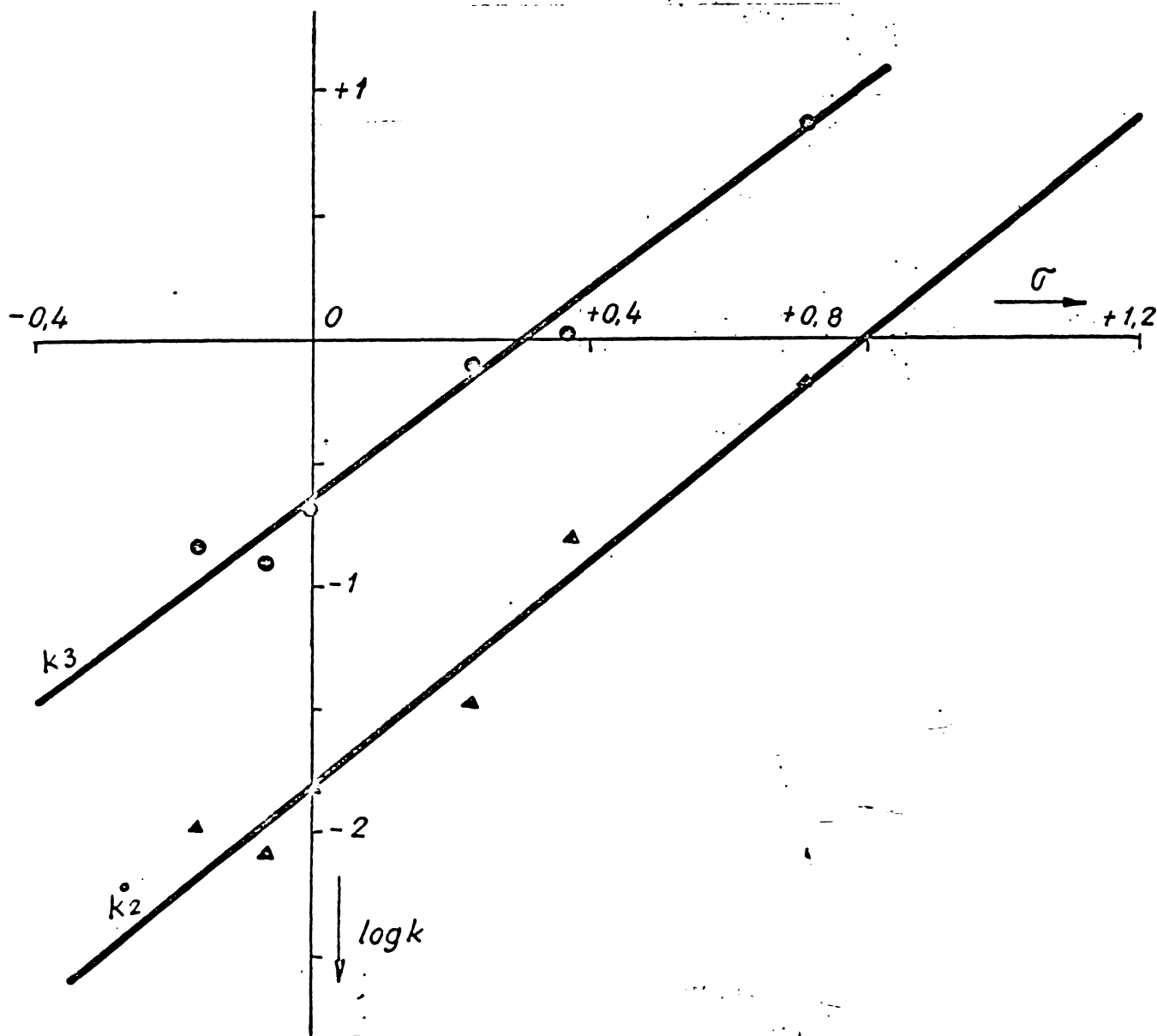


Figura 6 - Corelarea de tip Hammett pentru constantele de viteză  $k_2^0$  și  $k_3$  ( $25^\circ\text{C}$ , dioxan).

Aceste corelări sînt redată de expresiile :

$$\log k_2^0 = 2,248 \sigma - 1,786 \quad r = 0,979 \quad (15)$$

$$\log k_3 = 2,049 \sigma - 0,638 \quad r = 0,988 \quad (16)$$

Valorile pozitive ale lui  $\rho$  din ecuațiile de mai sus arată că reacția are loc prin atacul nucleofil al aminei la grupa  $-\text{OCN}$  din cianați de aril.



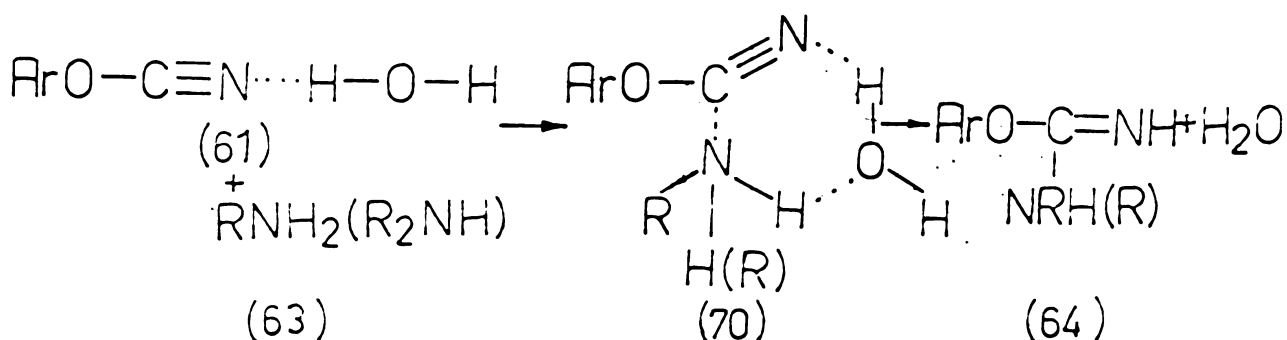
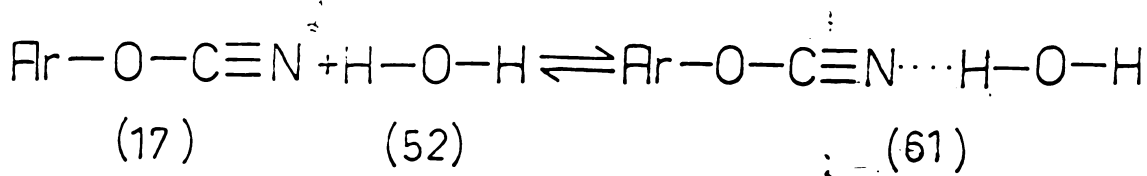
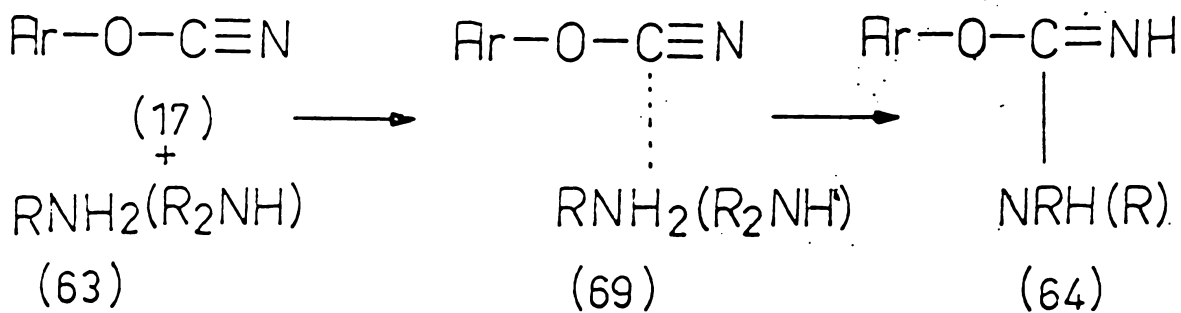
Din tabelul 9 se observă că atât  $k_2^0$  cât și  $k_3$  pentru reacția ciclohexilaminei cu cianatul de fenil, depind foarte puțin de temperatură. Este vorba fără îndoială de o reacție de tipul celor letargice la care influența temperaturii este atât de mică, încât se află în limitele erorilor experimentale.

Tabelul 9 - Constantele de viteză pentru reacția fenilcianatului cu ciclohexilamina în dioxan apos la diverse temperaturi

t °C	[H <sub>2</sub> O] mol/l	k <sub>2</sub> l/mol.sec.	k <sub>2</sub> <sup>0</sup> l/mol.sec.	k <sub>3</sub> l <sup>2</sup> /mol. <sup>2</sup> sec.
25	0,000	0,0174	0,0153	0,208
	0,111	0,0365		
	0,221	0,0587		
	0,331	0,0865		
35	0,000	0,0204	0,0196	0,192
	0,111	0,0403		
	0,221	0,0606		
	0,331	0,0842		
45	0,000	0,0161	0,01499	0,233
	0,000	0,0172		
	0,111	0,0412		
	0,111	0,0397		
	0,221	0,0624		
	0,221	0,0624		
	0,331	0,0906		
	0,331	0,0996		

Comparând rezultatele obținute cu cele din cazul aditiei aminelor secundare alifatiche la cianații de aril se poate conchide că ambele reacții decurg în conformitate cu același mecanism constând din două procese paralele.

Primul proces este un atac nucleofil al aminei primare (63) la cianatul de aril (17). Cel de al doilea este reprezentat de atacul nucleofil al aminei primare la asociatul cianatului de aril cu o moleculă de apă (61) și decurge foarte probabil printr-o stare de tranziție ciclică de șase centre (70) :



Trebuie însă menționat faptul că în cazul aminelor secundare alifatice, caracterul nucleofil al aminei prezintă un rol predominant asupra vitezei de reacție pe când la adiția aminelor alifatice primare efectele sterice au un rol precumpănitor asupra vitezei de reacție pe când efectele electronice nu prezintă importanță.

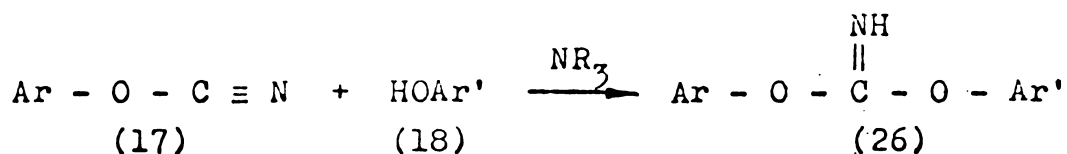
Această constatare surprinzătoare se poate explica doar dacă admitem că în cadrul intermediarului (70) atacul nucleofil al aminei și transferul de proton decurg cu aceeași viteză.

Ca rezultat al acestor două procese simultane densitatea de electroni la atomul de azot practic nu suferă nici o modificare esențială în stare de tranziție față de molecula inițială. În aceste condiții substituenții nu prezintă nici un efect electronic asupra procesului în ansamblu.

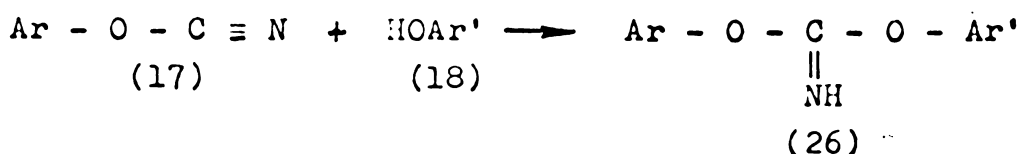
Menționăm că și în cazul procesului bimolecular ( $k_2$ ) caracterul nucleofil al aminei nu influențează viteza de reacție. Aceasta se explică dacă admitem că, concomitent cu atacul nucleofil al aminei, are loc și transferul de proton la o moleculă de dioxan în aceleași condiții ca mai sus.

4.3. Reacțiile cianatilor de aril cu fenolii  
în prezența aminelor terțiare /76/

După cum este bine cunoscut din literatură /57, 77/, adiția fenolilor (18) la cianatii de aril (17) în prezența catalitică a aminelor terțiare duce la formarea iminocarbonatilor de aril (26) :



Formarea iminocarbonatilor de aril prin reacția fenoxizilor alcalini (71) și halogenciani (72) este cunoscută încă din secolul trecut /61/. S-a presupus că ea decurge prin intermediul cianatilor de aril (17), ce aditionează în continuare fenolul formând diarilaminocarbonat (26) :



Studii mai recente /57, 78/ au demonstrat justetea acestei presupuneri, stabilind de asemenea că randamentele cele mai bune, practic cantitative, în iminocarbonat se pot

obține dacă se realizează reacția între halogen-cian, fenoxid și fenol (raport molar 1 : 1 : 1).

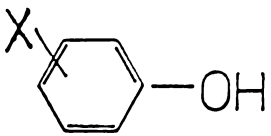
Prođușii de reacție au fost identificați după cum urmează

Amestecul de reacție format din cianat de fenil (7 gr) dizolvat în dioxan anhidru (82 ml), fenol (42 gr) și trietilamină (60 ml) se lasă la temperatura camerei timp de 24 ore. Amestecul de reacție astfel obținut se evaporă în vid în vederea eliminării dioxanului și a excesului de trietilamină. Produsul obținut prezintă un spectru IR identic cu cel al difeniliminocarbonatului (vezi partea experimentală).

Pentru elucidarea mecanismului de reacție s-a studiat cinetica reacției de adiție a fenolilor la cianații de aril în prezența aminelor alifactice terțiare.

S-a urmărit prin spectroscopie IR modificarea în timp a intensității benzii de valența OCN a cianaților de aril. Pentru simplificarea cineticii s-a utilizat un mare exces de fenol și de amină terțiară față de cianatul de aril. Constantele de viteză de ordin unu față de cianatul de aril astfel determinate sînt cuprinse în tabelul 10.

Tabelul 10 - Dependența constantelor de viteză de ordin unu față de natura și concentrația fenolilor pentru reacția cu cianatul de fenil în dioxan la 25°C în prezența catalitică a diazabiciclooctanului ( $pK_a = 8,19$ ) (a).

					$[NR_3]$ mol/kg	$k_1 \cdot 10^3$ sec.	$k_3 \cdot 10^3$ kg <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup> sec.
X=	$pK_a^{(b)}$	$[ArOH]$ mol/kg	(c) $\sigma$	(c) $\sigma^-$			
1	2	3	4	5	6	7	8
p-CH <sub>3</sub> -	10,26	0,582	-0,170	-0,170	0,468	0,0201	0,707
		0,698			0,498	0,0246	
		0,803			0,500	0,0323	
		1,001			0,500	0,0424	
m-CH <sub>3</sub> -	10,09	0,495	-0,069	-0,069	0,501	0,0167	1,120
		0,864			0,491	0,0358	
		1,201			0,500	0,0773	
		1,596			0,493	0,1366	
H-	9,91	0,406	0,000	0,000	0,504	0,0121	0,597
		0,553			0,504	0,0226	
		0,694			0,994	0,0328	
		0,697			0,201	0,0250	
		0,699			0,506	0,0321	
		0,701			0,798	0,0323	
		0,802			0,505	0,0394	
0,916	0,504	0,0490					
p-Cl-	9,42	0,499	0,227	0,227	0,450	0,0667	2,880
		0,603			0,447	0,1123	
		0,704			0,448	0,1552	
		0,834			0,447	0,2256	

1	2	3	4	5	6	7	8
m-Cl-	9,03	0,505 0,798 1,030 1,503	0,373	0,373	0,501 0,499 0,499 0,502	0,0112 0,0324 0,0526 0,1222	4,69
p-HCO-	7,60	0,500 0,601 0,772	0,220	1,126	0,500 0,501 0,500	0,0640 0,0910 0,1606	10,48
m-NO <sub>2</sub> -	8,38	0,499 0,599 0,699 0,886	0,710	0,710	0,482 0,480 0,479 0,478	0,0669 0,1036 0,1475 0,2686	18,90

(a) Valorile  $pK_a$  au fost extrase din /69/.

(b) Valorile  $pK_a$  au fost extrase din /79/.

(c) Valorile  $\sigma$  și  $\sigma^-$  au fost extrase din /70/.

După cum se vede din acest tabel constantele de viteză de ordin unu depind atât de concentrația fenolului cât și de cea a aminei terțiare.

Figura 7 reprezintă dependența constantelor de viteză de ordin unu, pentru reacția cianatului de fenil cu fenolul în prezența diazabicyclooctanului față de concentrația fenolului. Această dependență poate fi aproximată în mod satisfăcător pentru o ecuație de ordinul doi de forma :

$$k_1 = 6,1 \cdot 10^{-5} [\text{PhOH}]^2 + 0,2 \cdot 10^{-6} \quad r = 0,986 \quad (17)$$

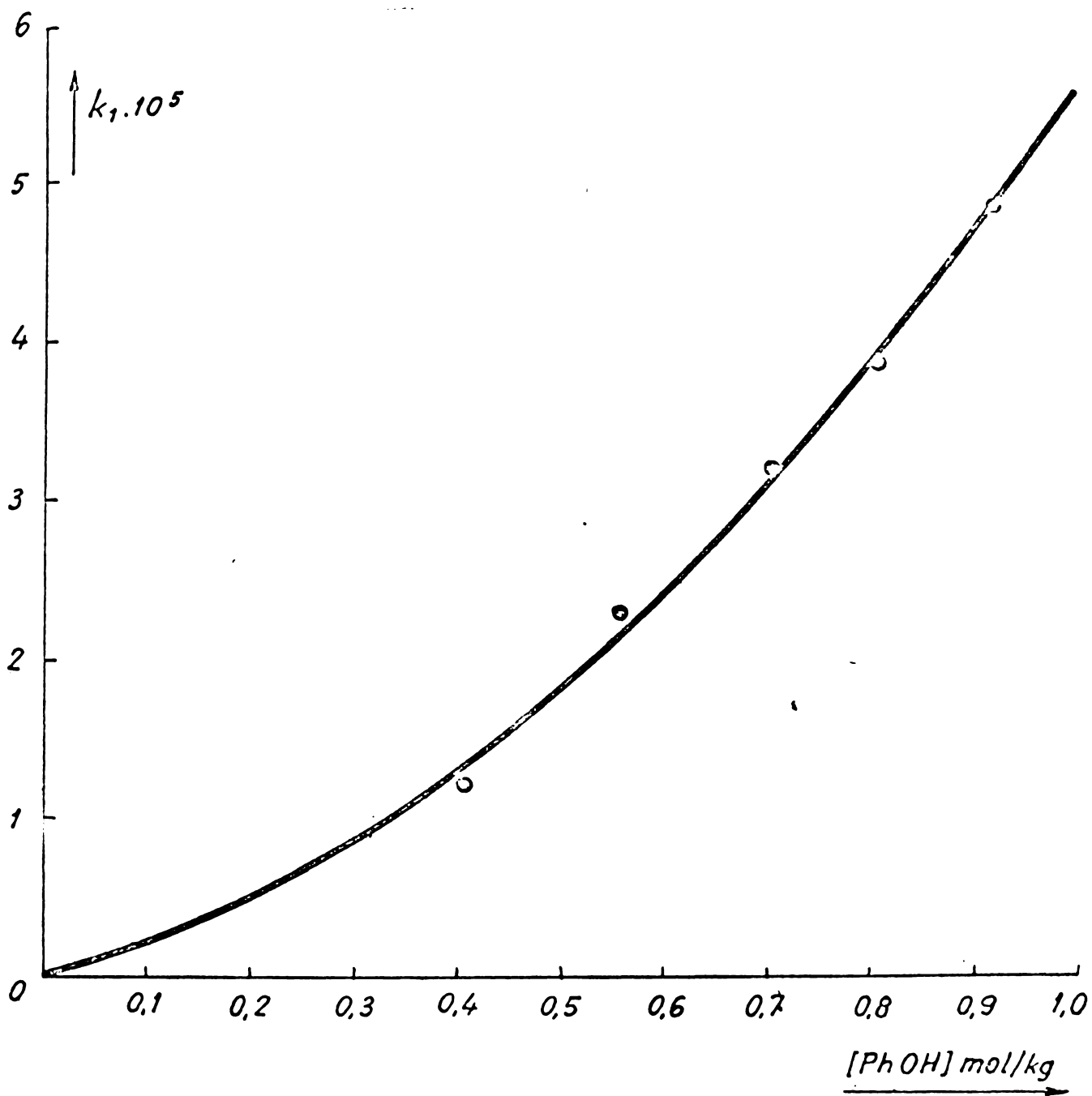


Figura 7 - Dependența constantelor de viteză de ordin unu de concentrația fenolului (cianat de fenil, fenol, diazabicyclooctan, 25°C în dioxan).

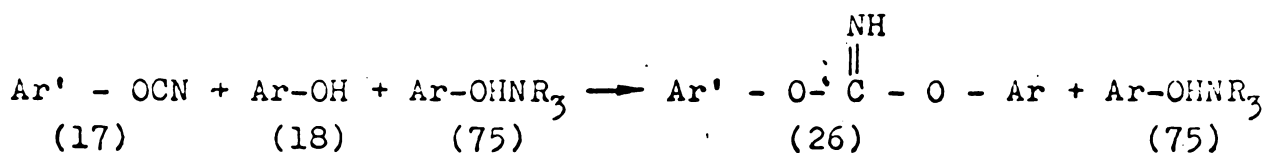
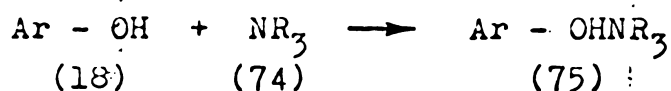


După cum se vede ordonata la origine este practic negli-  
jabilă, constanta de viteză fiind proporțională cu pătratul  
concentrației fenolului.

In cazul unei concentrații constante de fenol, dependen-  
ța constantelor de viteza de ordin unu față de concentrația  
aminei terțiare pare mai complicată (fig.8.).

La concentrații mai mici de amină terțiară viteza de  
reacție crește paralel cu concentrația aminei, apoi la con-  
centrații mai mari rămâne practic constantă. Această depen-  
dență poate fi înțeleasă numai dacă admitem că amina (74)  
contribuie la formarea unui intermediar activ prin reacția cu  
fenolul (18). Acest intermediar activ (75) cît și fenolul se  
adiționează la cianatul de aril (17).

O concentrație foarte mare de amină mărește în mod co-  
respunzător concentrația intermediarului activ, dar scade con-  
centrația fenolului liber.



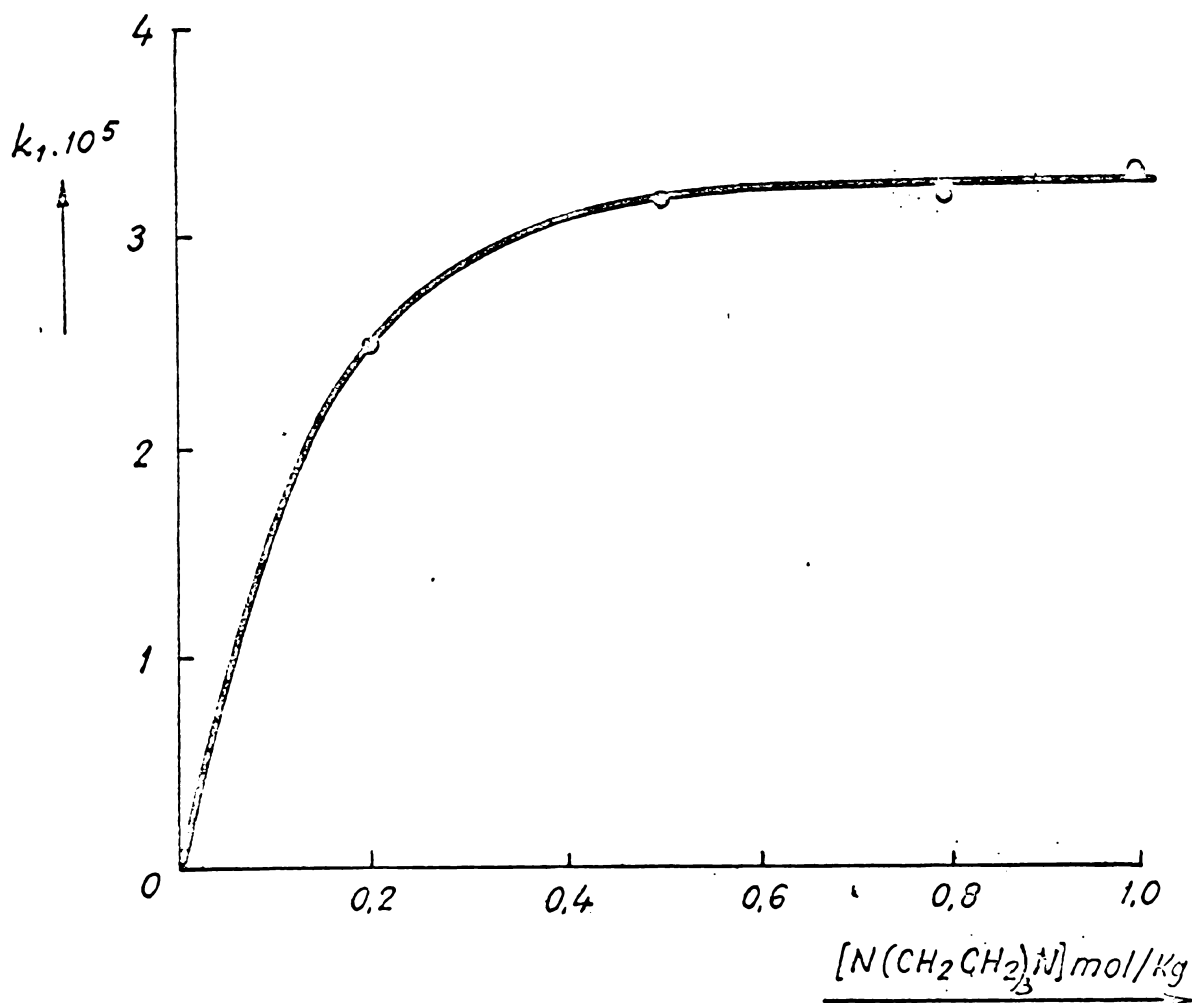
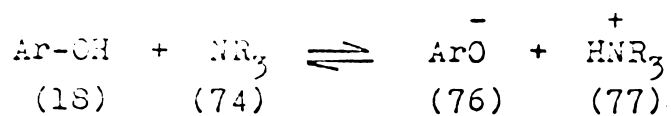
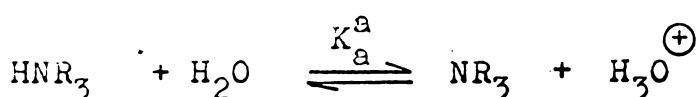
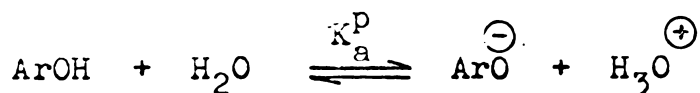


Figura 8 - Dependența constantelor de viteza de ordin unu de concentrația aminei terțiare (cianat de fenil, fenol, diazabicyclooctan, 25°C în dioxan)

Este normal să acceptăm față de cele de mai sus că are loc transferul unui proton de la fenol (18) la amină (74) formându-se o pereche de ioni (76,77) :



Concentrația ionilor de fenoxid poate fi calculată cunoscând constantele de aciditate ale fenolilor și de bazicitate ale aminelor respective și concentrația totală a celor două componente :



$$K_a^p = \frac{[\text{ArO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{ArOH}][\text{H}_2\text{O}]} \quad (18)$$

$$K_a^a = \frac{[\text{NR}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HNR}_3][\text{H}_2\text{O}]} \quad (19)$$

$$\frac{K_a^p}{K_a^a} = \frac{[\text{ArO}^-][\text{HNR}_3]}{[\text{ArOH}][\text{NR}_3]} = K \quad (20)$$

S-a încercat astfel reprezentarea grafică a constantelor de viteză de reacție de ordin unu în funcție de produsul dintre concentrația ionilor fenoxid și fenol. În toate cazurile s-au obținut dependențe liniare cu coeficienți de corelare buni față de erorile experimentale așteptate. În cazul reacției cianatului de fenil cu fenolul în prezența diazabiciclooctanului s-a stabilit o dependență între constantele de viteză și produsul concentrației fenoxidului și fenolului, exprimate prin relația :

$$k_1 = 0,597 \cdot 10^{-3} [\text{PhO}^-][\text{PhOH}]$$

$$r = 0,930 \quad (21)$$

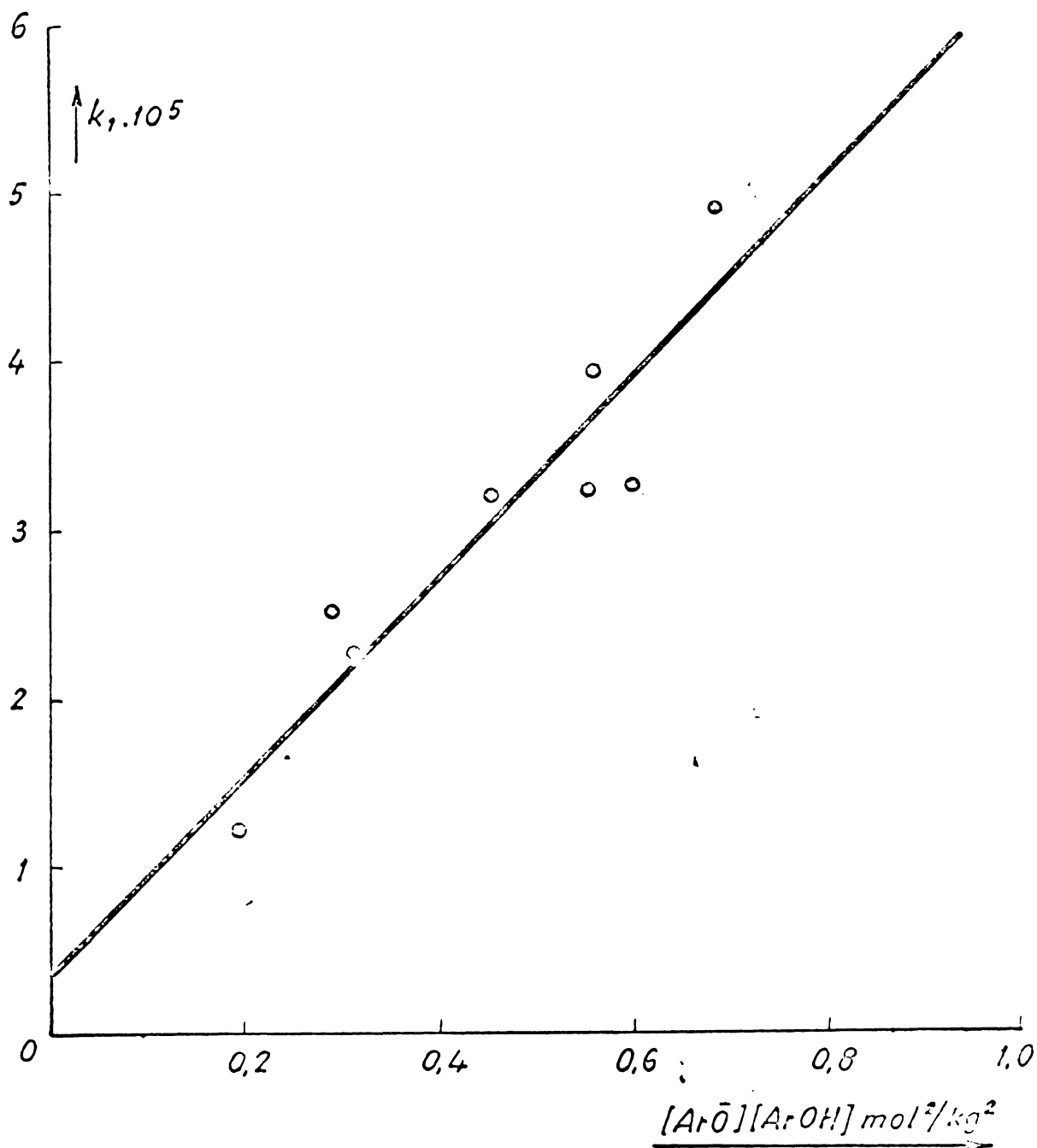


Figura 9 - Dependența constantelor de viteză de ordin unu de produsul concentrațiilor de fenol și fenoxid (cianat de fenil, fenol, diazabicyclooctan, 25°C în dioxan).

În tabelul 10 sînt cuprinse și constantele de viteză de ordin trei ( $k_3$ ) calculate cu ajutorul relației de mai sus (21).

Constantele de viteză de ordin trei cresc odată cu aciditatea fenolului. Corelarea liniară a logaritmului acestor constante cu parametrii  $\sigma$  Hammett a fost nesatisfăcătoare, valoarea experimentală corespunzătoare p-hidroxi-benzaldehidiei fiind mult mai mare decît cea așteptată pentru valoarea sa  $\sigma$ . O corelare foarte bună se obține însă față de suma parametrilor  $\sigma$  și  $\sigma^-$ , așa cum reiese din figura 10.

Corelarea este dată de expresia :

$$\log k_3 = 0,78 (\sigma + \sigma^-) - 2,932 \quad r = 0,983 \quad (22)$$

Aceasta confirmă rolul dublu al fenolului ca agent nucleofil sub forma ionului de fenoxid ( $\sigma^-$ ) și ca donor de protoni ( $\sigma$ ). Valoarea pozitivă a constantei  $\rho$  din corelarea (22) atestă importanța precumpănitoare a donării protonului de către fenol. Valoarea ei relativ mică se explică prin efectul contrar al substituenților față de cele două procese, și anume, atacul nucleofil al ionului de fenoxid favorizat de substituenți donori de electroni și cedarea protonului favorizată de cei atrăgători.

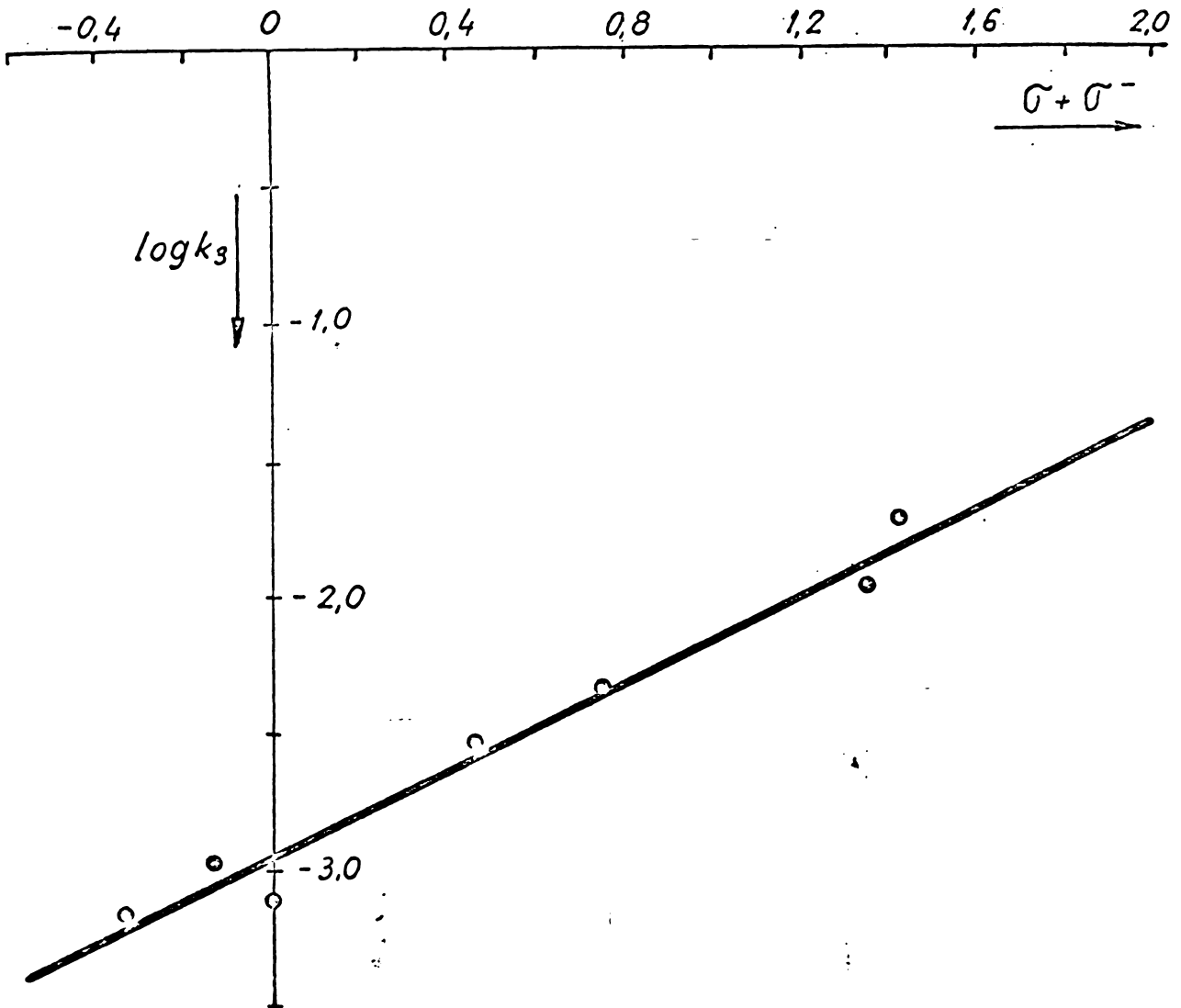
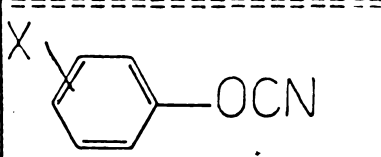


Figura 10 - Corelarea Hammett a logaritmului constantelor de ordin trei cu suma parametrilor  $\sigma$  și  $\sigma^-$  pentru fenolii substituiți (cianat de fenil, diazabicyclooctan, 25°C în dioxan).

În tabelul 11 sînt cuprinse valorile calculate pentru constantele de viteză de ordin unu și de ordin trei pentru cazul reacțiilor cianatilor de aril diverși substituiți și

m-clorfenolului în prezența diazabicyclooctanului.

Tabelul 11 - Dependența constantelor de ordin unu față de natura cianaților de aril pentru reacția cu m-clorfenol în prezența catalitică a diazabicyclooctanului, la 25°C în dioxan anhidru.

		$[mClPhOH]$ mol/kg	$[R_3N]$ mol/kg	$k_1 \cdot 10^3$ sec. <sup>-1</sup>	$k_3 \cdot 10^3$ kg <sup>2</sup> /mol. <sup>2</sup> sec.	$\nu_{CN}$ cm <sup>-1</sup>
X	$\sigma^o$ (a)					
p-CH <sub>3</sub> O	-0,16	0,805	0,498	0,238	2,17	2250
		0,798	0,501	0,255	2,35	
p-CH <sub>3</sub>	-0,15	0,816	0,495	0,236	2,11	2270
m-CH <sub>3</sub>	-0,07	0,798	0,499	0,205	1,89	2265
H	0,00	0,798	0,499	0,324	2,99	2270
m-CH <sub>3</sub> O	+0,06	0,793	0,498	0,452	4,21	2265
		0,799	0,500	1,717	15,80	
p-Cl	+0,27	0,777	0,504	1,661	15,95	2270
		0,794	0,500	1,840	16,96	
m-Cl	+0,37	0,806	0,498	1,850	16,96	2250
		0,788	0,495	10,320	97,57	
m-NO <sub>2</sub>	+0,70	0,799	0,500	12,786	117,82	2250

(a) Valorile  $\sigma^o$  au fost extrase din /70/ .

Constantele de ordin trei pot fi bine corelate cu parametrii  $\sigma^\circ$  Hammett (fig.11).

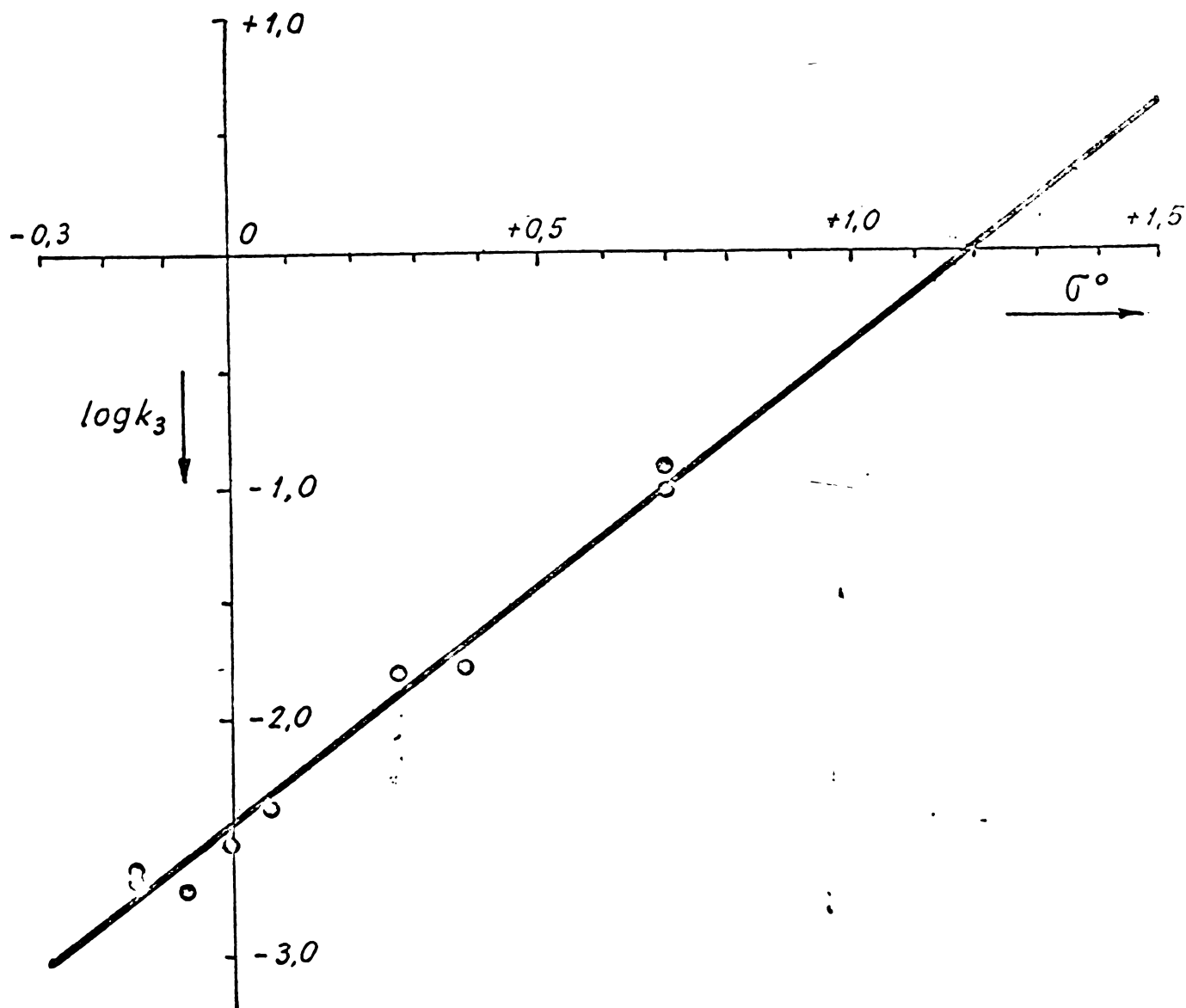


Figura 11 - Corelarea Hammett a logaritmului constantelor de ordin trei cu parametrii  $\sigma^\circ$  pentru substituenții din nucleul cianatilor de aril (m-clorfenol, diazabicciclooctan, 25°C în dioxan).



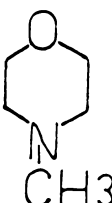
Corelarea din figura 11 este exprimată prin relația :

$$\log k_3 = 2,04 \sigma^\circ - 2,413 \quad r = 0,990 \quad (23)$$

Corelarea cu parametrii  $\sigma^\circ$  atestă faptul că substituenții din nucleul aromatic al cianatilor manifestă o influență în exclusivitate inductivă asupra caracterului electrofil al moleculei de cianat.

Reacția m-clorfenilcianatului cu m-clorfenolul s-a efectuat în prezența a trei amine cu bazicități diferite : diazabicyclooctanul, N-metil-morfolina și trietilamina. Constantele de viteză de ordin unu și trei pentru fiecare dintre amine sînt cuprinse în tabelul 12.

**Tabelul 12** - Dependența constantelor de ordin unu față de natura aminei terțiare pentru reacția m-clorfenolului cu m-clorcianatul de fenil în dioxan la 25°C (a).

Amina terțiară			[m-ClPhOH] mol/kg	$k_1 \cdot 10^3$ sec. <sup>-1</sup>	$k_3 \cdot 10^3$ kg <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup> . sec.
Natura	[NR <sub>3</sub> ] mol/kg	pK <sub>a</sub> <sup>(b)</sup>			
 CH <sub>3</sub>	0,212	7,38	0,799	0,066	3,02
	0,540		0,792	0,097	
	1,006		0,798	0,199	
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	0,708	10,67	0,497	5,096	127,50
	0,894		0,498	4,598	
	0,809		0,798	12,630	

(a) Pentru diazabicyclooctan vezi tabelul 11.

(b) Valorile  $pK_a$  au fost extrase din /69/..

După cum se vede constantele de viteză cresc marcant odată cu caracterul bazic al aminei. Este posibilă o corelare bună între logaritmul acestor constante și valoarea  $pK_a$  a aminei (ecuația 24, figura 12) :

$$\log k_3 = 0,461 pK_a - 5,761 \quad r = 0,971 \quad (24)$$

În cazul că amina ar avea doar rol de bază, constantele de viteză de reacție de ordin trei ar trebui să fie independente de natura aminei. În fapt se constată însă că natura aminei are o importanță destul de mare. Aceasta se poate explica numai admitând că avem de a face cu un atac nucleofil al perechilor de ioni fenoxid-trialchil-amoniu, amina terțiară nepărăsind așadar ionul de fenoxid înainte de starea de tranziție.

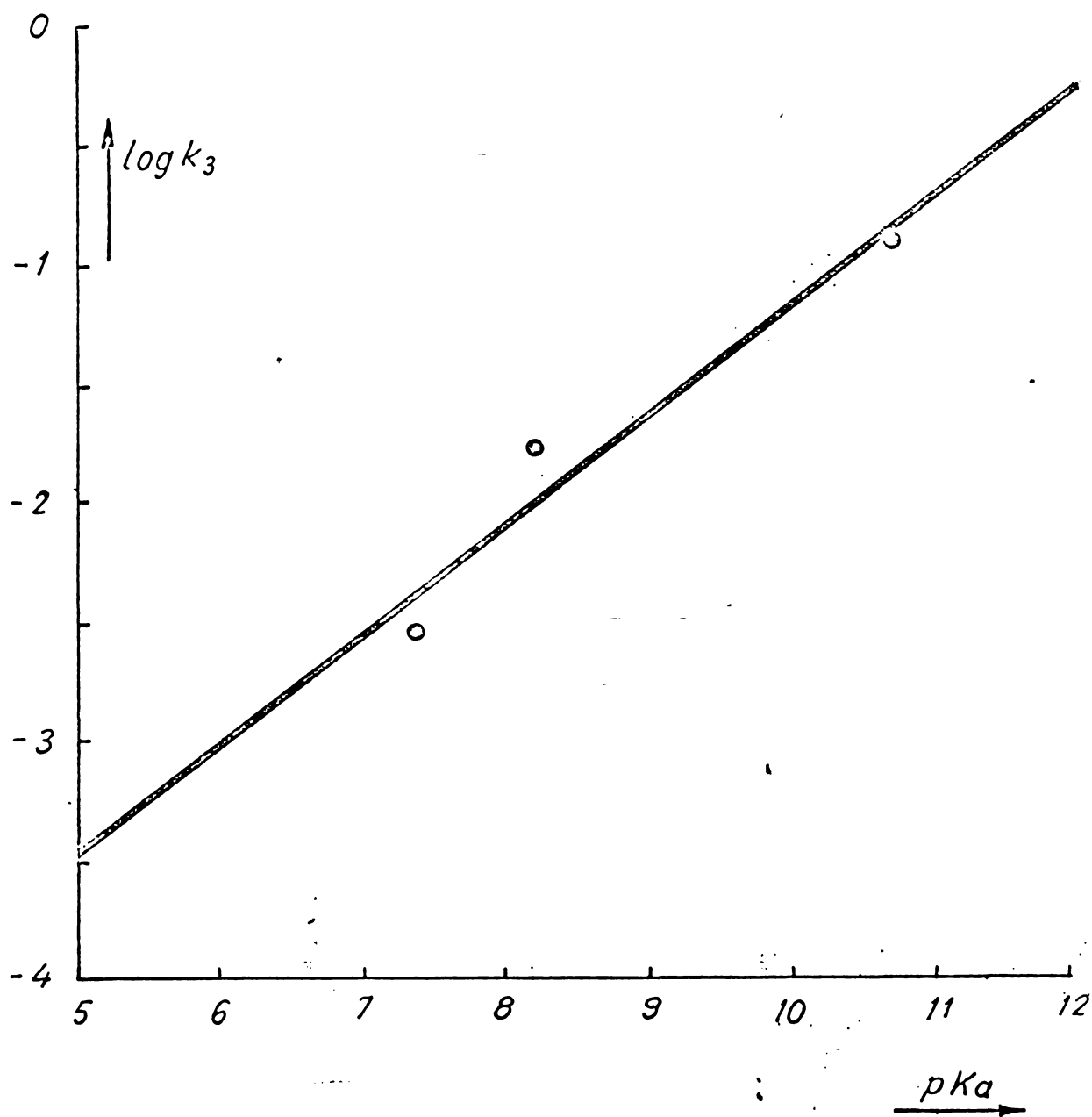


Figura 12 - Corelarea Brønsted a logaritmului constantelor de viteză de ordin trei cu valoarea  $pK_a$  a aminelor terțiare (m-clorfenol, cianat de m-clorfenil, 25°C în dioxan).

In tabelul 13 sînt prezentate constantele de viteză de ordinul unu și trei pentru reacția m-clor-fenolului cu m-clorfenil cianatul la diferite temperaturi precum și parametrii aparenti de activare. Entropia de activare foarte scăzută cît și entalpia de activare relativ mică, justifică o stare de tranziție cu o ordine avansată care asigură o compensare importantă a energiilor necesare ruperii legăturilor chimice prin cele eliberate de formarea unor noi legături.

Tabelul 13 - Dependența de temperatură a constantelor de viteză a reacției cianatului de m-clorfenil cu m-clorfenol în prezență de diazabicyclo-octan la 25°C în dioxan<sup>(a)</sup>.

$[m\text{-ClPhOH}]$ mol/kg	$[NR_3]$ mol/kg	t °C	$k_1 \cdot 10^2$ sec. <sup>-1</sup>	$k_3 \cdot 10^2$ kg <sup>2</sup> /mol. <sup>2</sup> sec.
0,803	0,500	35	2,58	23,56
0,799	0,501	45,5	3,78	34,77

(a) pentru valorile la 25°C vezi tabelul 11.

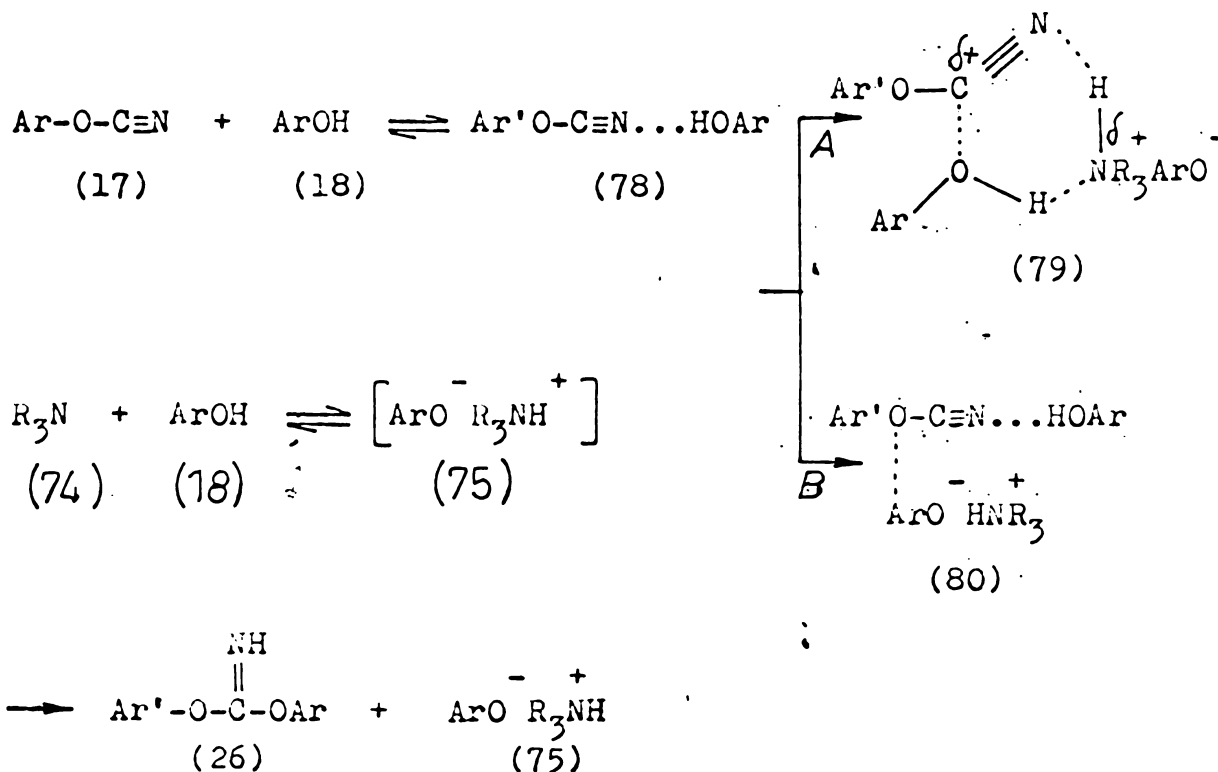
$$\Delta H^\ddagger = 6,00 \pm 0,10 \quad \text{Kcal/mol}$$

$$\Delta S^\ddagger = - 44,54 \quad \text{cal/mol}^\circ\text{K}$$

In concordanță cu datele experimentale de mai sus propunem următorul mecanism de reacție :

Partenerii de reacție se activează fiecare printr-un preechilibru rapid și anume : cianatul de aril sub forma unui asociat cu fenolul /30,31/ iar fenolul sub forma perechii de ioni fenolat - trialchilamoniu (75). Asociatul cianatului suferă un atac nucleofil din partea perechii de ioni fenolat - trialchilamoniu.

Valorile puternic negative a entropiei de activare ( $\sim -44$  cal/mol K) cât și valorile mici ale entalpiei de activare ( $\sim 6$  Kcal/mol) pledează în favoarea unei stări de tranziție ciclice cu șase centri.



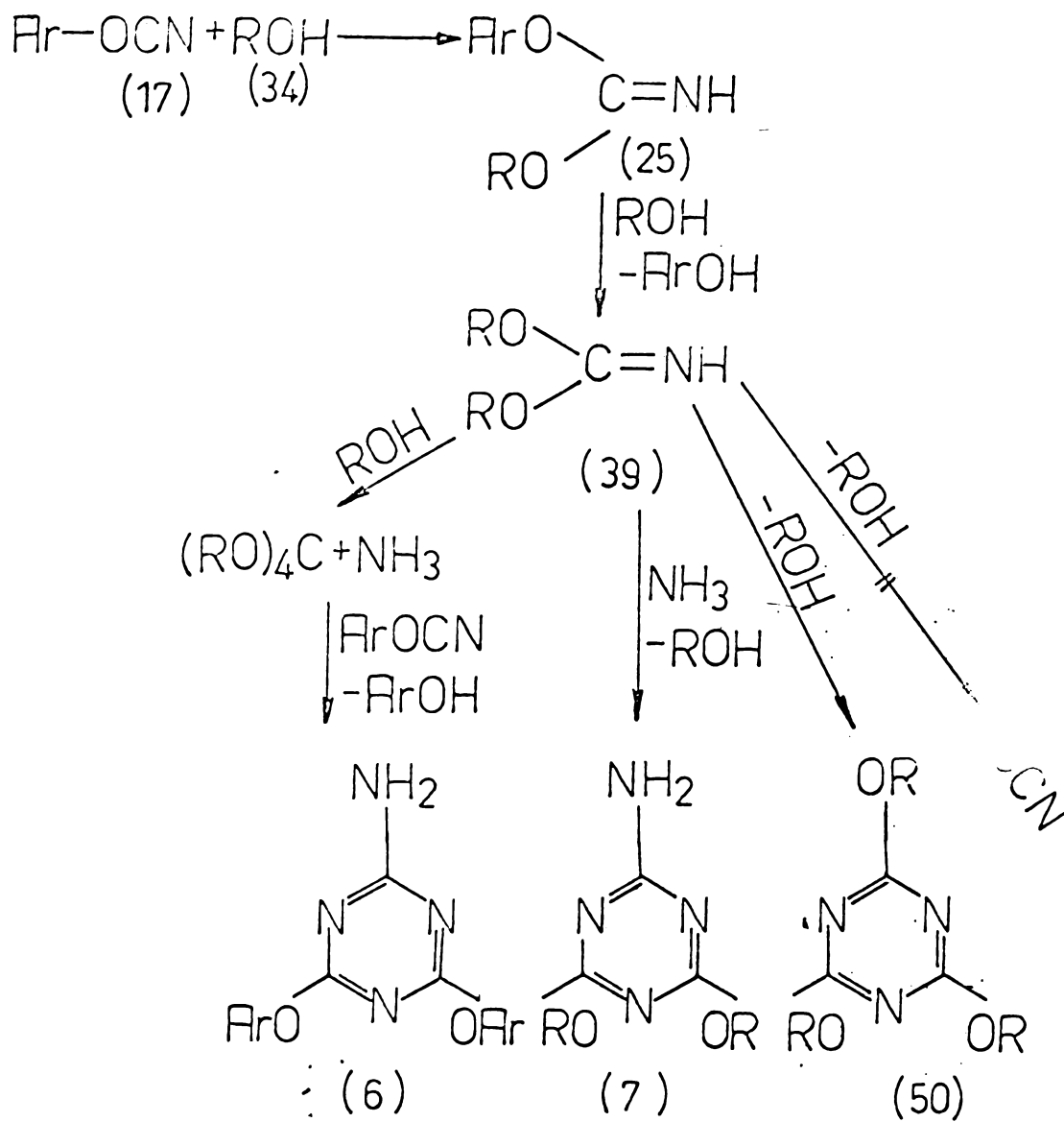
După cum se vede și în acest caz se păstrează caracterul trimolecular al procesului de adiție care a fost cu corectitudine pus în evidență într-o mare varietate de reacții de adiție la nitrili heterosubstituiți cum ar fi de exemplu cele

ale aminelor aromatice și fenolilor la cianații de aril /46-50/, cele ale aminelor alifatice /68, 71/ sau cele ale aminelor aromatice secundare și primare la bromcian /80,81/.

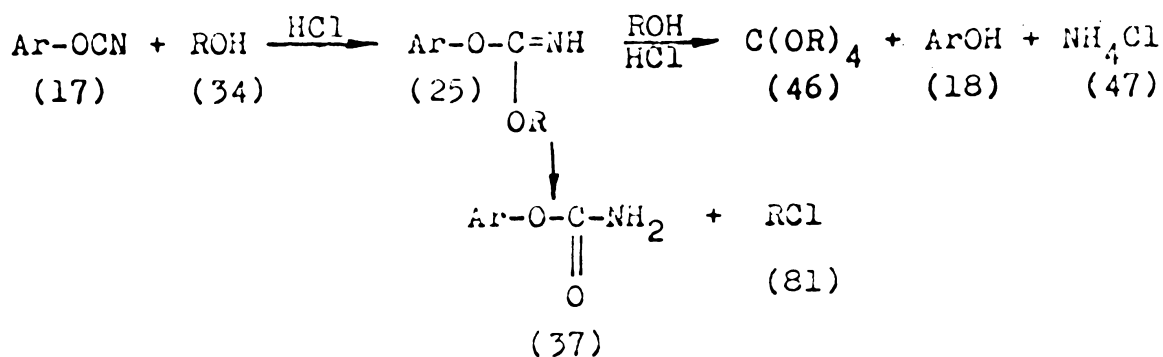
4.4.- Reacțiile cianaților de aril cu alcoolii și apa în prezența aminelor alifatice terțiare /82/.

Este cunoscut faptul că cianații de aril reacționează cu alcoolii în absența catalizatorilor sau în prezența catalizatorilor acizi sau bazei formând alchil-aril-imino-carbonații (25) corespunzători respectiv sărurile lor /63, 64,65/, care în continuare suferă o serie de reacții consecutive după cum urmează :

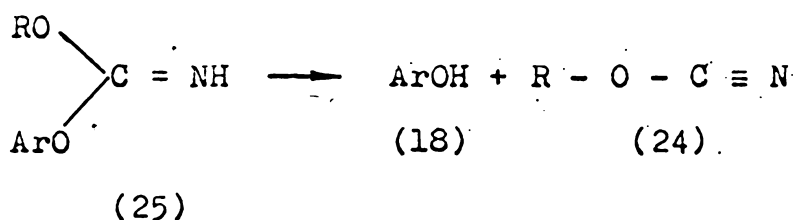
În mediu neutru, formează fenoli, trialchilester al acidului cianuric (50), 2-amino-4,6-difenoxi-(6), 2-amino-4,6-dimetoxi-1,3,5-triazină (7) /64,65/ :



In mediu acid (în prezență de HCl) formează, tetra-  
alchilesterul acidului ortocarbonic (46) /66/, respectiv aril-  
esterul acidului carbamic (53) și cloruri de alchil (81) /62,  
66/ :

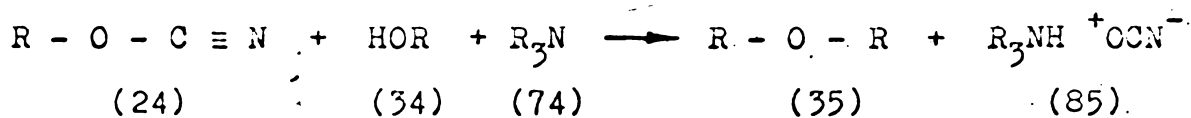


Deși nu s-a precizat încă mecanismul proceselor de transformări ulterioare a alchil-aril-iminocarbonaților (25), se poate admite că are loc o reacție de eliminare a fenolului (18) cu formare de alchilcianati (24) :



Alchilcianatii la rândul lor suferă cu ușurință reacții ulterioare de trimerizare unitară sau mixtă.

Alchilcianatii (24) primari au o acțiune alchilantă asupra alcoolilor (34) în prezența unor catalizatori bazici /53, 72/ :



Cercetările întreprinse de noi privind reacția fenilcianatului cu metanolul, butanolul în prezență de trietilamină, sau morfolină în dioxan ne-au permis să izolăm în toate cazurile ca unul dintre produșii principali alchil-aril-iminocarbonatul corespunzător. Acest produs a fost obținut din soluția dioxanică rezultată din reacție prin concentrare în vid, dizolvare în eter, extracție cu apă și alcalii, concentrare și uscare. Produsul astfel obținut este purificat prin distilare în vid și identificat prin spectrul



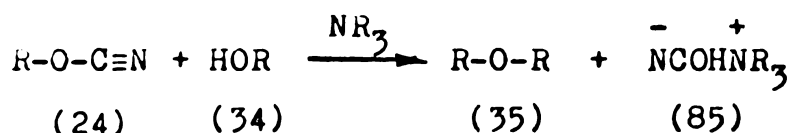
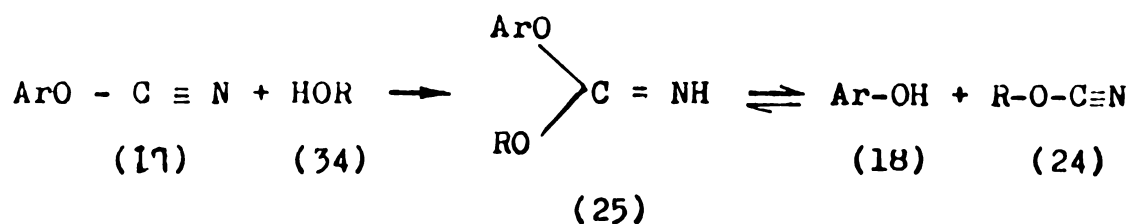
Extractul apos alcalin conține fenol, care poate fi izolat prin acidulare, extracție cu eter și distilare. Produsul prezintă un spectru IR identic cu cel al fenolului.

Extractul apos tratat cu HCl degajă  $\text{CO}_2$  cu formare de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  și  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ . La tratare cu hidroxid de potasiu și evaporare se obține un compus cu spectru identic cu carbamatul de potasiu ( $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{K}$ ).

În soluția dioxanică rezultată direct din reacție apare o bandă de absorbție în infraroșu foarte intensă la  $2150 \text{ cm}^{-1}$  care poate fi atribuită ionului  $-\text{OCN}^-$  /83/. Această bandă dispăre numai după extracția cu apă a concentratului după evaporarea dioxanului. Este evident că produsul de reacție este un cianat de trietilamoniu care este hidrolizat prin extracția cu apă la carbamatul corespunzător.

Rezultă deci că adiția alcoolilor la cianații de aril în prezența aminelor alifatice terțiare decurge după cum urmează :

Prin reacția cianaților de aril (17) cu alcoolii (34), are loc formarea aril alchil iminocarbonatului (25), care suferă o descompunere cu formarea de fenol (18) și alchilcianat (24). Alchil cianații astfel formați alchilează alcoolii formându-se eter (35) /53,72/ și cianatul de trialchilamoniu (85) :



Pentru precizarea mecanismului de reacție s-a urmărit prin spectroscopie IR dispariția în timp a cianatului ( $\nu_{\text{CN}}$  2250 - 2270  $\text{cm}^{-1}$ ) cât și apariția alchil-aril-imino-carbonatului ( $\nu_{\text{C=N}}$  1680  $\text{cm}^{-1}$ ) și a cianatului de trialchilamoniu ( $\nu_{\text{OCN}}$  2150  $\text{cm}^{-1}$ ).

În figura 13 se reprezintă variația extincției în cazul cianatului de fenil cu n-butanolul în prezență de diazabicyclooctan în dioxan la 25°C.

Din figură este evident că odată cu dispariția cianatului de aril se formează iminocarbonatul și cianatul de trietilamoniu în reacții succesive.

Concentrația iminocarbonatului crește, atinge un maxim și apoi scade încet, ceea ce atestă caracterul său de intermediar în reacție.

Concentrația cianatului de trietilamoniu crește continuu, dovedind că acesta este un produs final.

Variația concentrației cianatului de aril în timp poate fi interpretată numai dacă se admite că procesul adoptă un curs autocatalitic. Constante bune de viteză au fost

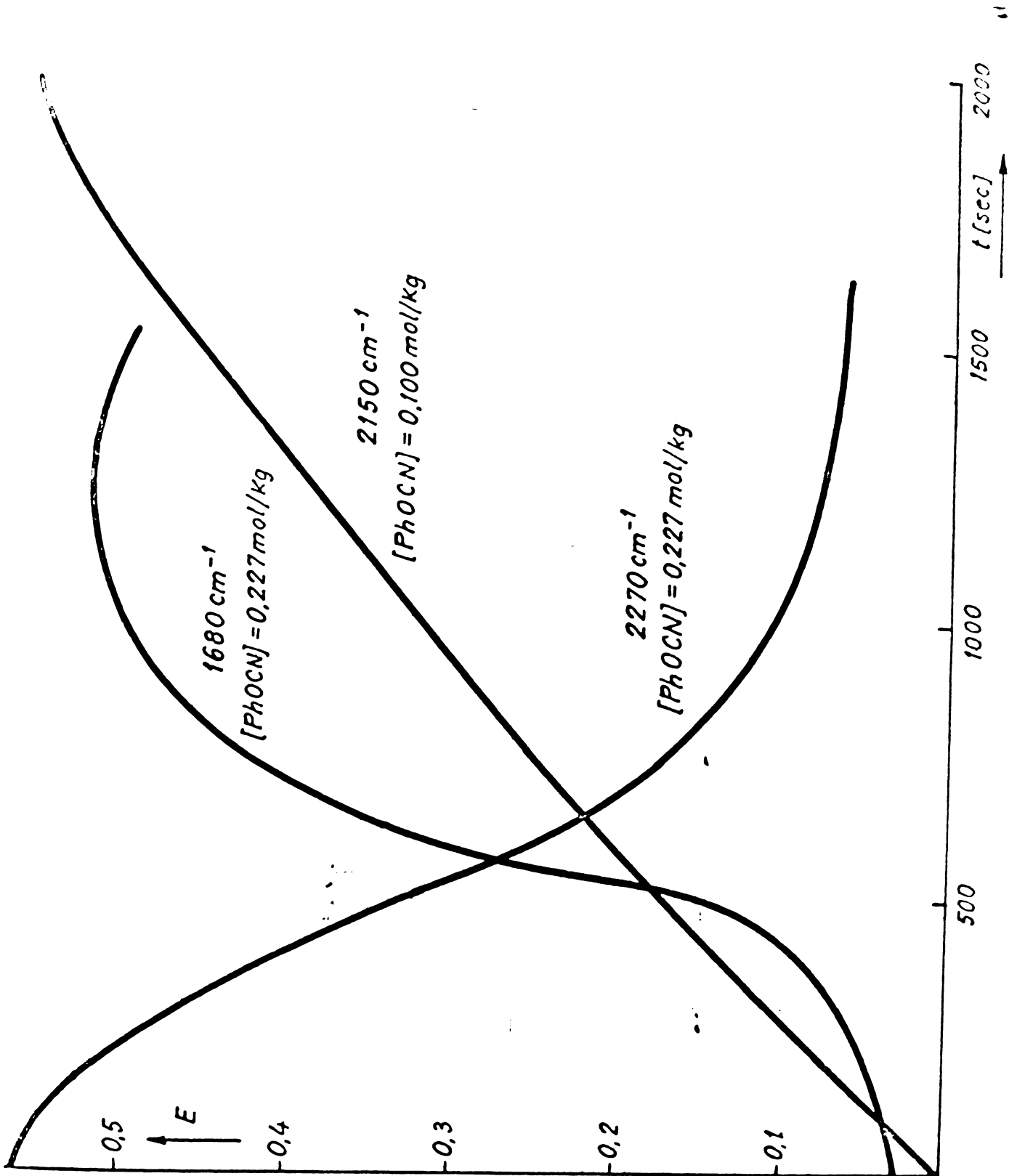


Figura 13 - Variația extincției benzilor caracteristice cianatului de fenil ( $2270\text{ cm}^{-1}$ ), iminocarbonatului de butil-fenil ( $1680\text{ cm}^{-1}$ ) și a cianatului de hexametilen diamoniu ( $2150\text{ cm}^{-1}$ ) în cazul reacției cianatului de fenil cu butanolul în dioxan la  $25^{\circ}\text{C}$ .

obținute pentru o expresie cinetică de forma :

$$V = k_0 \cdot (a - X) X \quad (25)$$

unde : a = concentrația inițială a cianatului de aril

X = cantitatea de aril cianat transformată la timpul t.

Constantele de viteză de reacție astfel obținute precum și condițiile de reacție sînt cuprinse în tabelul 14.

Tabelul 14 - Constantele de viteză pentru reacția fenilcianatului cu compușii hidroxilici în prezența aminelor terțiare în dioxan la 25<sup>0</sup>. Influența concentrației aminei terțiare.

Nr.	Compusul hidroxilic	Mol/kg	Amina terțiară	Mol/kg	$k_0 \cdot 10^3$ Kg/mol. sec.
0	1	2	3	4	5
1.	BuOH	5.040	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N	0.070	8.55
2.		5.025		0.200	16.7
3.		6.270		0.440	19.2
4.		5.180		1.217	20.2
5.		5.050		1.590	21.0
6.		5.025		1.890	20.4
7.		4.960		2.127	20.9
8.		5.150	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	0.602	2.03
9.		5.150		1.200	2.62
10.		5.140		1.1675	2.79
11.		5.150		2.120	3.34
12.		5.150		2.790	3.05
13.		5.140		3.610	3.22

0	1	2	3	4	5
14.	BuOH	5.160	Me-N(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	0.605	1.561
15.		5.150		1.200	2.23
16.		5.140		1.200	2.13
17.		5.150		1.700	1.855
18.		5.150		2.110	1.986
19.		5.150		2.800	1.668
20.		5.180		3.600	1.890
21.	i.prOH	6.010	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N	0.398	0.709
22.		6.009		0.600	1.073
23.		5.970		0.804	1.149
24.		6.000		1.192	1.067
25.		6.007		1.599	0.900
26.		5.993		1.997	1.000
27.	MeOH	9.989	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N	0.601	43.2
28.		9.956		1.183	54.4
29.		9.987		1.603	64.2
30.		9.981		2.003	85.2
31.		10.011		2.390	85.8
32.		10.000		2.998	103.5
33.	H <sub>2</sub> O	17.987		0.203	0.753
34.		18.045		0.501	2.11
35.		17.985		1.503	4.19
36.		17.934		1.996	5.93

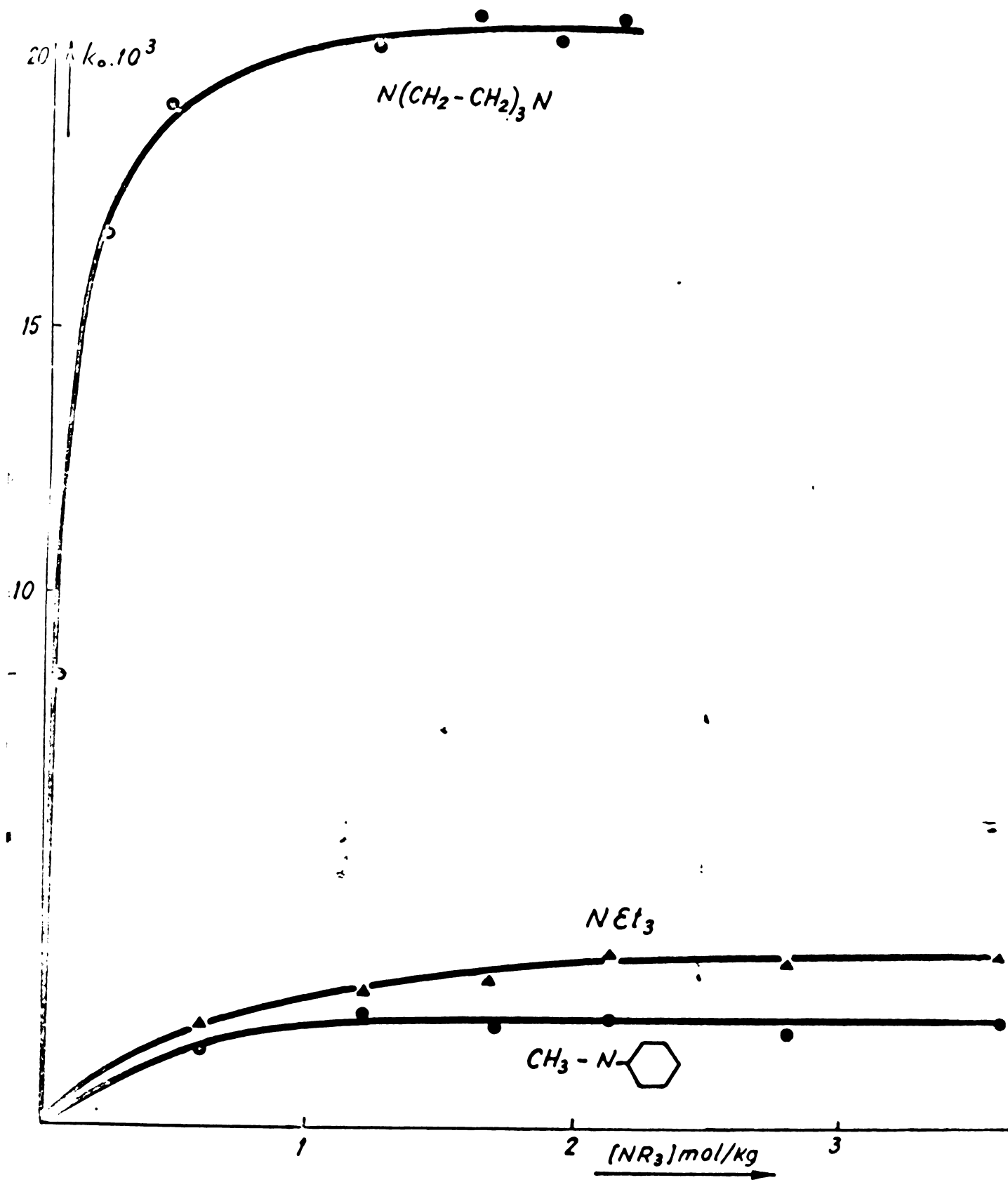


Figura 14 - Dependența constantelor autocatalitice  $k_0$  de concentrația diverselor amine în cazul reacției fenil cianatului cu butanolul în dioxan la  $25^\circ C$ .

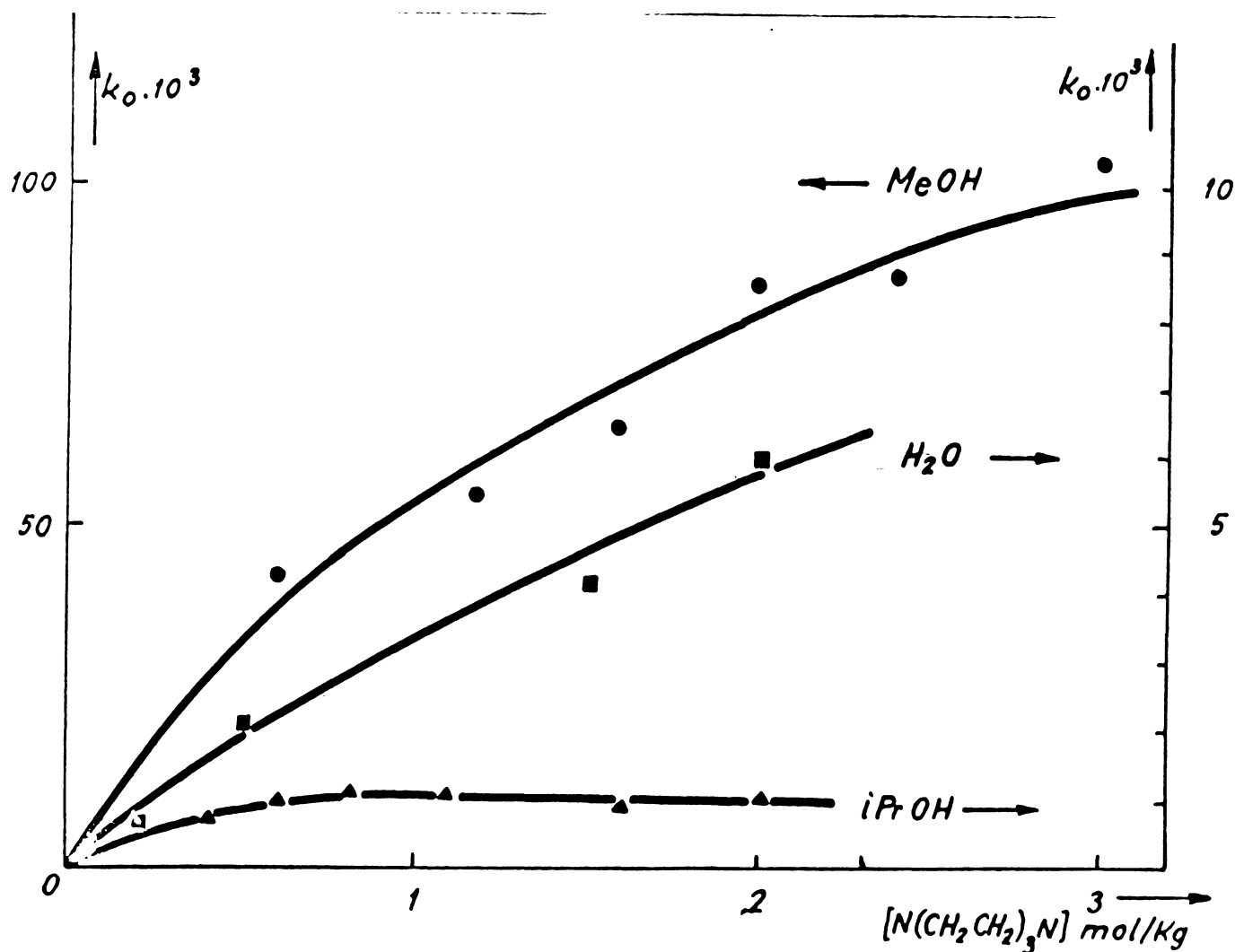
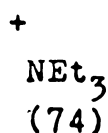
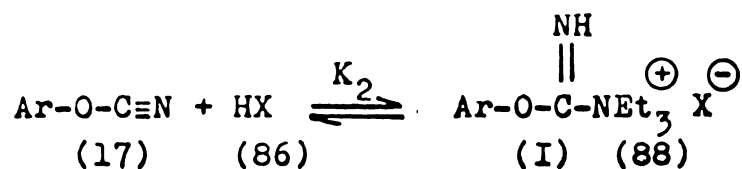
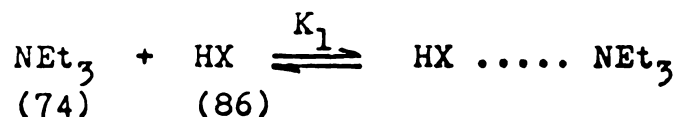


Figura 15 - Dependența constantelor autocatalitice  $k_0$  de concentrația hexameten diaminei în cazul reacției fenil cianatului cu diverși compuși hidroxilici în dioxan la 25°C.

În figura 14 și 15 se reprezintă grafic dependența constantelor  $k_0$  în funcție de concentrația aminei terțiare. După cum se vede, în toate cazurile, viteza de reacție, la început crește cu concentrația aminei iar apoi se plafonează. Aceasta se poate înțelege dacă se admite un sistem de două echilibre în care intervine amina terțiară :



Intrucît reacția are un curs autocatalitic donorul de protoni XH poate să fie atât o moleculă de iminocarbonat analog cu cazul reacțiilor cianatilor de aril cu alcoolii în absență unor catalizatori /64, 65/ cît și fenolul analog cu cazul adității fenolilor la aril cianați în prezența catalitică a aminelor terțiare /76/.

Oricare ar fi produsul de reacție cu rol autocatalitic, concentrația acestuia nu poate depăși concentrația inițială de cianat, adică cca 0,3 moli/kg și această concentrație este mult mai mică decît cea a aminelor terțiare. Se poate astfel admite că concentrația aminelor terțiare nu este practic modificată prin asociere cu acest donor de protoni. Dimpotrivă, concentrația agentului donor de protoni poate scădea simțitor prin asociere cu amina, mai ales dacă concentrația acesteia este foarte mare.

În baza acestor considerații se poate demonstra cu ușurință că intermediarul [I] are o concentrație ce se



exprimă prin relația :

$$[I] = [ArOCN] [NR_3] [XH] \frac{K_2}{1 + K_1 [NR_3]} \quad (26)$$

In figura 16 este reprezentată dependența constantelor de viteză autocatalitice (tabelul 15) în funcție de concentrația alcoolilor și a apei din sistem, pentru cazul reacției cianatului de fenil în prezența catalitică a hexametilendiaminei în dioxan la 25°C.

După cum se vede se realizează niște dependențe complexe care par a fi similare în toate cazurile studiate.

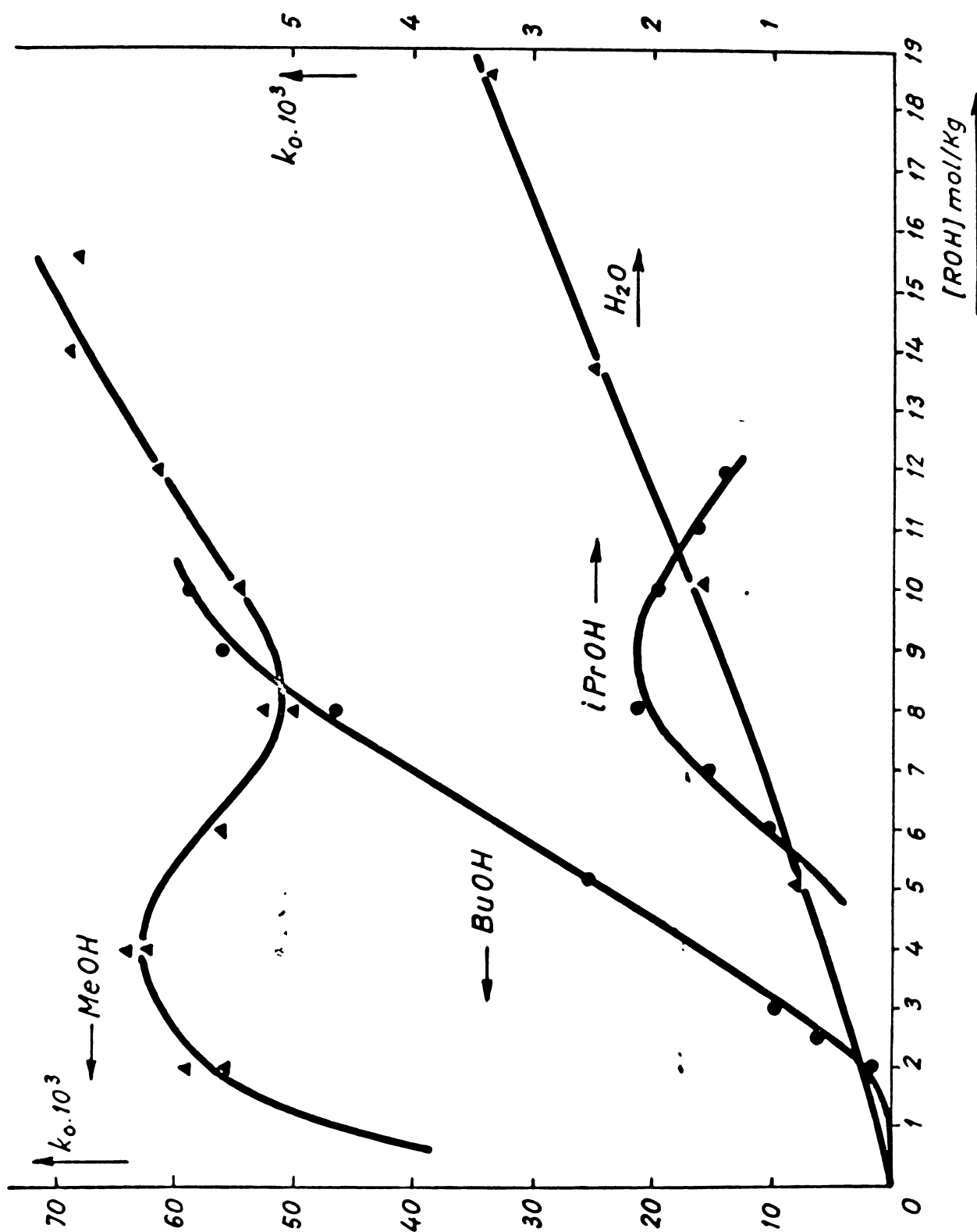


Figura 16 - Dependența constantelor autocatalitice  $k_0$  de concentrația diversilor compuși hidroxilici în prezența hexametildiaminei în dioxan la 25°C.

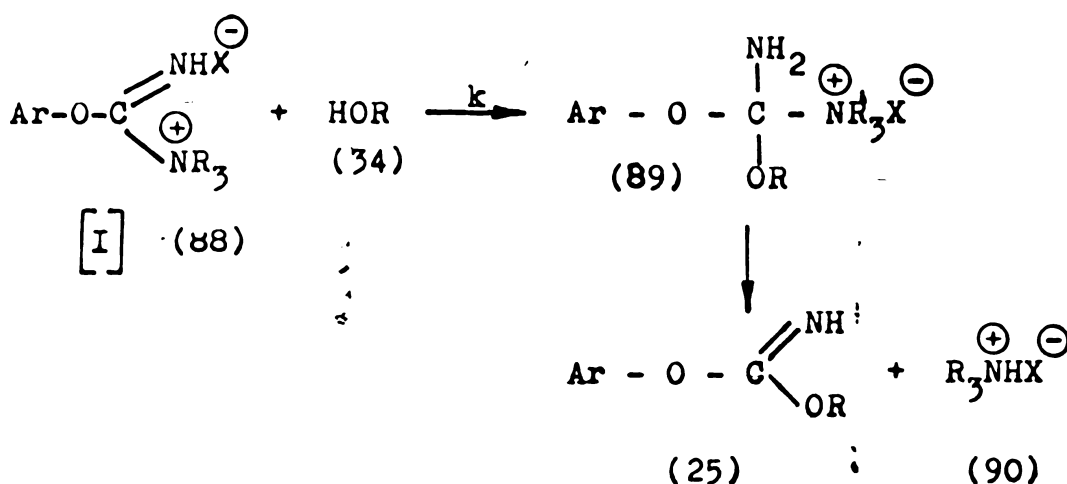
Tabelul 15 - Constatantele de viteză pentru reacția fenilcianatului cu compuşii hidroxilici în prezența hexametilendiaminei în dioxan la 25°C. Influența concentrației componentei hidroxilice.

=====				
Nr.	Compusul hidroxilic	mol/kg	$[N(CH_2CH_2)_3N]$ mol/kg	$k_0$ kg/mol.sec.
1	2	3	4	5
1.	BuOH	0.988	1.202	0.777
2.		1.989	1.192	1.567
3.		2.530	1.210	6.38
4.		3.000	1.190	9.481
5.		5.160	1.213	25.601
6.		7.988	1.192	48.411
7.		8.976	1.200	55.7
8.		9.975	1.191	58.5
9.	i-PrOH	6.000	1.192	1.067
10.		6.998	1.187	1.53
11.		7.984	1.195	2.101
12.		9.986	1.205	1.95
13.		10.966	1.190	1.585
14.		11.965	1.197	1.402
15.	MeOH	1.984	1.195	59.5
16.		2.005	1.193	55.6
17.		4.032	1.194	64.4
18.		4.035	1.192	62.5
19.		5.978	1.195	56.1
20.		7.998	1.190	53.0
21.		8.085	1.185	50.3
22.		9.956	1.183	54.4
23.		11.992	1.192	61.4
24.		14.003	1.191	69.2
25.		15.647	1.166	68.1

1	2	3	4	5
26.		4.985	1.012	0.799
27.	H <sub>2</sub> O	10.095	1.016	1.576
28.		13.664	1.013	2.47
29.		18.588	1.015	3.40

O primă examinare a acestei diagrame demonstrează că, alături de efectul de solvatare, alcoolul trebuie să joace un rol de reactant. Astfel creșterea încărcării sterice micșorează viteza de reacție (izopropanol, butanol de exemplu) iar creșterea caracterului nucleofil o mărește (apă, metanol de exemplu).

Se poate astfel admite că etapa lentă o reprezintă atacul nucleofil al alcoolului la intermediarul I (88).



Iminocarbonatul astfel format nu este stabil și se descompune în fenol și cianat de alchil, care joacă rolul de agent alchilant asupra alcoolului. Deși reacțiile ulterioare au fost demonstrate prin izolarea și identificarea produsilor de reacție, nu au putut fi descrise cantitativ printr-un model cinetic, dat fiind complexitatea sistemului reactant.

In ceea ce privește profilul complex al dependenței constantelor de viteză de concentrația alcoolilor se poate explica după cum urmează :

Pentru concentrații mici de alcool se poate admite intervenția mai multor molecule de alcool în starea de tranziție cum a fost deja observat în cazul reacției de adiție a fenolilor /76/, ceea ce explică alura curbei. Atingerea unui maxim și scăderea ulterioară a vitezei de reacție se poate datora eventual modificării vitezelor de descompunere a iminocarbonatului sau de reacție a cianatului de alchil cu alcoolul în exces care influențează direct prima etapă a reacției prin modificarea concentrației autocatalizatorului acid.

In fapt datorită transformărilor ulterioare concentrația catalizatorului acid XH nu este egală cu concentrația produselor de reacție, așa cum a fost admis în calculele cinetice spre simplificare, ci doar proporțională cu aceasta. Factorul de proporționalitate care intră în constantele de viteză poate fi modificat complex prin influența concentrației alcoolului. Așadar constantele de viteză autocatalitice se pot exprima printr-o relație de forma :

$$k_0 = k \cdot p \frac{K_2 [NR_3]}{1 + K_1 [NR_3]} \quad (27)$$

unde  $K_1$  și  $K_2$  sînt constantele preechilibrelor rapide,  $k$  este constanta de viteză a etapei lente iar  $p$  este factorul de proporționalitate între concentrația reală și cea utilizată

în calcul pentru acidul ce catalizează procesul.

Din reprezentarea grafică a dependenței valorilor  $1/k_0$  în funcție de concentrația aminei terțiare se poate calcula valorile  $kK_2p$  și  $K_1$ . Aceste valori calculate pentru cazurile studiate sînt cuprinse în tabelul 16.

Tabelul 16 - Valorile  $kK_2p$  și  $K_1$  calculate în cazul reacției cianatului de fenil cu diverși alcooli în prezență de amine terțiare.

Alcoolul	Amina terțiară	$kK_2p$	$k_1$	r
BuOH	$N(CH_2CH_2)_3N$	0,203	8,82	0,987
BuOH	$N(C_2H_5)_3$	0,00734	1,96	0,974
BuOH	$CH_3N(CH_2)_5$	0,0107	5,19	0,954
iPrOH	$N(CH_2CH_2)_3N$	0,00436	3,58	0,961
MeOH	$N(CH_2CH_2)_3N$	0,101	0,79	0,953
H <sub>2</sub> O	$N(CH_2CH_2)_3N$	0,00385	0,109	0,996

Din datele de mai sus rezultă următoarele :

Influența structurii aminei terțiare asupra celor două constante se manifestă astfel :  $K_1$  scade odată cu încărcarea sterică la nucleul atomului de azot din amină, iar  $kK_2$  scade de asemenea cu această încărcare sterică și crește odată cu bazicitatea aminei.

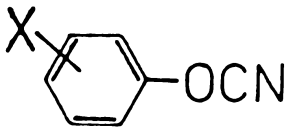
În ceea ce privește influența alcoolului asupra celor două constante rezultă că valoarea lui  $K_1$  scade odată cu

tendința alcoolului de a forma legături de hidrogen intrucit retrogradează asocierea dintre HX și amină.

In ceea ce privește  $kK_2$  valorile acestui produs sînt cu atît mai mari, cu cît nucleofilicitatea alcoolului este mai mare și împiedicarea sterică la nivelul hidroxilului mai mică.

In figura 17 (tabelul 17) este prezentată corelarea liniară dintre constantele aparente de viteză autocatalitice  $k_0$  și parametrii Hammett  $\sigma^\circ$  pentru substituenții din nucleul aromatic al cianaților de aril.

Tabelul 17 - Constantele de viteză pentru reacția aril cianaților substituiți cu butanolul în prezența hexametilendiaminei în dioxan la 25°C.

		[BuOH]	[N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N]	$k_0 \cdot 10^3$
X	$\sigma^\circ$ /65/	mol/kg	mol/kg	kg/mol.sec <sup>-1</sup>
p-CH <sub>3</sub>	-0,15	6,998	1,002	38,97
m-CH <sub>3</sub>	-0,07	6,984	0,999	24,79
H	0,00	7,000	1,160	31,66
p-Cl	0,27	6,941	0,996	104,93
m-NO <sub>2</sub>	0,70	7,033	0,998	249,98

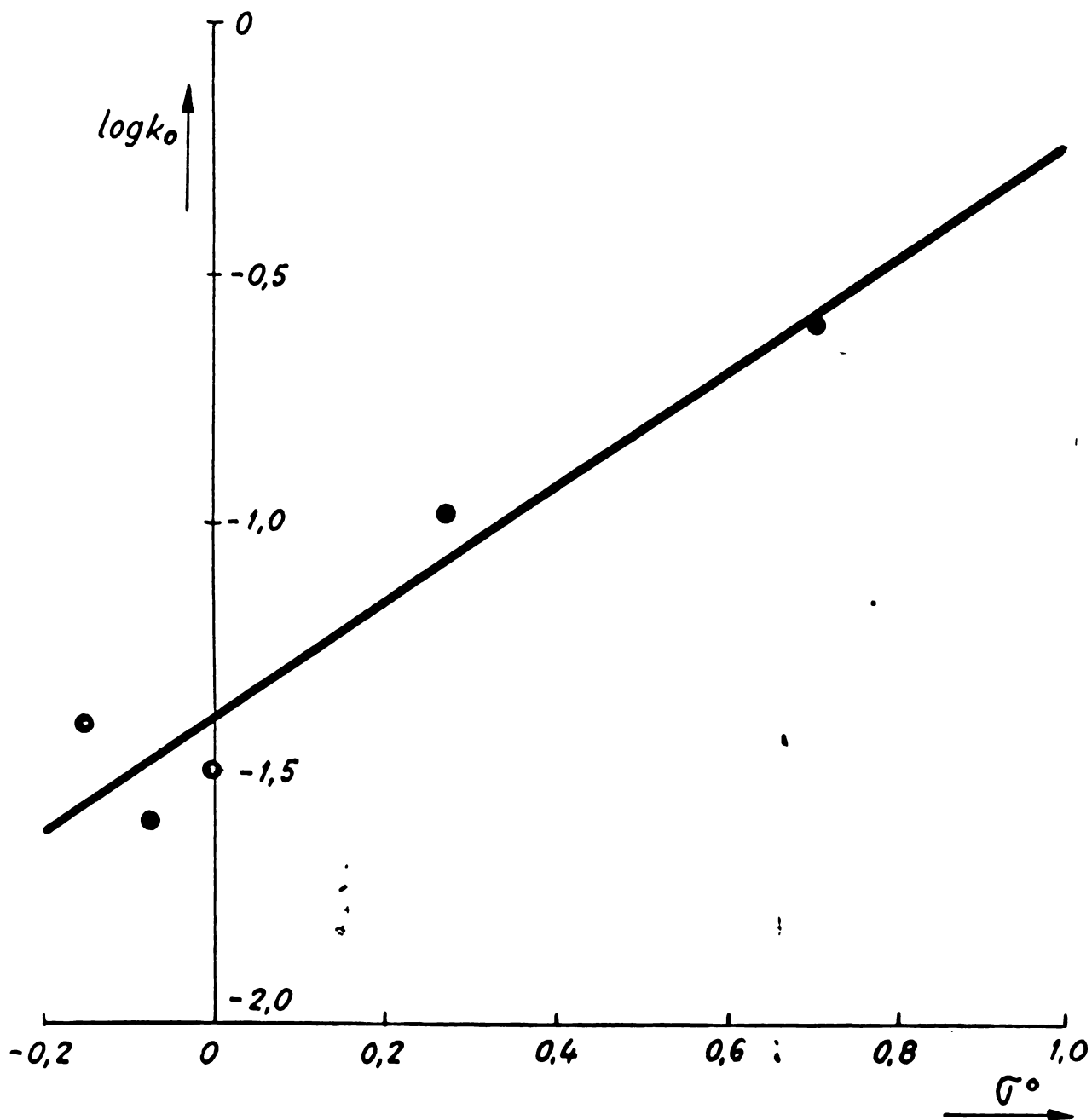


Figura 17 - Corelarea de tip Hammett a constantelor aparente autocatalitice  $k_0$  (butanol, cianați de aril, hexametilendiamina, în dioxan la 25°C).

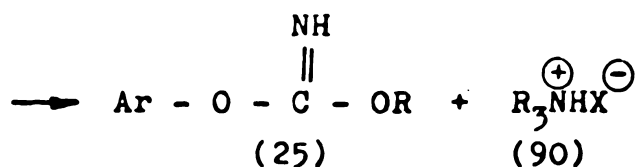
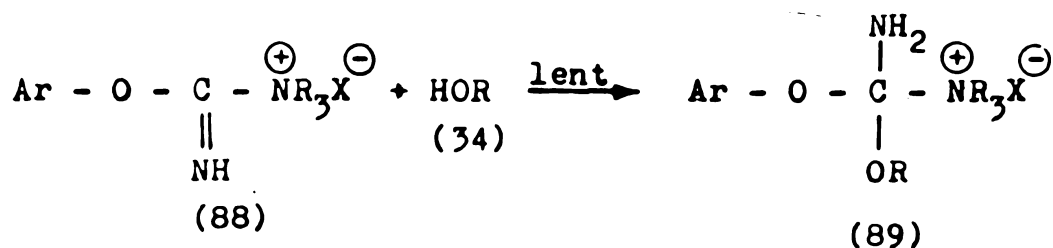
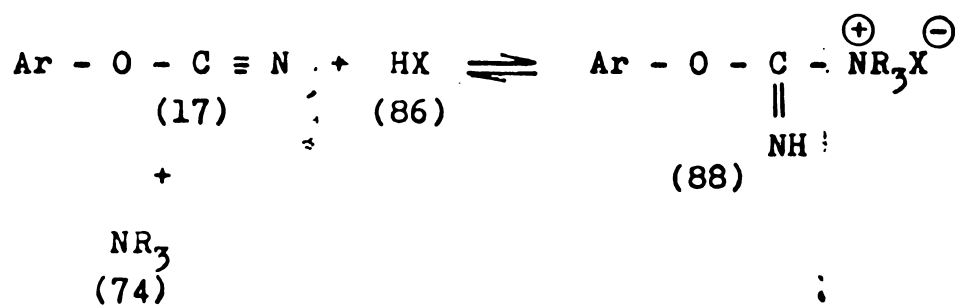
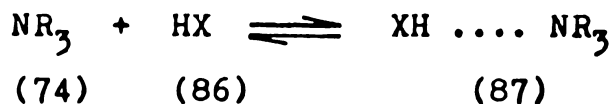


Această corelare este redată de relația :

$$\log k_0 = 1,16 \sigma^{\circ} - 1,393 \quad r = 0,953 \quad (28)$$

După cum era de așteptat cianatul de aril intervine preponderent prin caracterul său electrofil iar efectele mesomere nu se transmit, probabil prin intermediul atomului de oxigen după cum s-a semnalat și în alte cazuri /68,76/.

În concluzie se poate afirma că reacția cianatilor de aril (17) cu apa (52) și alcoolii (34) în prezență aminelor terțiare (74) este un proces complex constituit din două preechilibre rapide și o succesiune de reacții lente :



In baza cercetărilor efectuate s-a propus un mecanism plauzibil care explică datele experimentale obținute, dar firește datorită complexității procesului trebuie admis doar cu rezervele de rigoare.

## 5.- Partea experimentală

### 5.1. Materiale

5.1.1. Cianații de aril, au fost sintetizați prin metodele cunoscute :

(a) reacția bromcianului cu fenolii în prezența trialchilaminelor /55/ ,

(b) descompunerea termică a tiatriazolilor /21/.

Puritatea cianaților de aril a fost verificată prin cromatografie de gaze sau spectroscopie de infraroșu în mod special pentru urme de fenol. Pentru determinările cinetice cianații de aril au fost proaspăt distilați.

### 5.1.2. Aminele

Aminele primare, secundare și terțiare alifactice, au fost produse comerciale, purificate prin distilare și păstrate pe site moleculare (Linde 5 Å). În cazul metilaminei și etilaminei au fost folosite soluțiile apoase de concentrații cunoscute (determinate prin titrare acidimetrică).

5.1.3. Fenolii, folosiți au fost preparați comerciali care au fost purificați prin distilare sau recristalizare.

5.1.4. Alcoolii, produse comerciale cu excepția metanolului au fost refluxați timp de 24 ore pe CaO și distilați de două ori /81/.

Metanolul a fost anhidrificat prin refluxare peste magnezium activat cu iod și distilat pe coloană /84/.

5.1.5. Dioxanul s-a refluxat câteva ore peste Na și distilat pe coloană /81/.

## 5.2. Identificarea produșilor de reacție

### 5.2.1. Reacțiile cianatilor de aril cu amine secundare alifatice

In scopul identificării produșilor de reacție s-a procedat după cum urmează :

7 gr dietilamină (0,096 moli) se dizolvă în 10 ml dioxan anhidru. La soluția astfel obținută se adaugă prin picurare o soluție de 1,3 gr cianat de fenil (0,011 moli) în 10 ml dioxan (temperatura  $\ll 30^{\circ}\text{C}$ ). Amestecul de reacție se menține la temperatura camerei încă 2 ore pentru perfectarea reacției. Din produsul de reacție se evaporă dioxanul și excesul de amină obținându-se 2,0 gr produs (randament 94%).

Spectrul RMN și IR corespunde cu cel al NN dietil-O-fenil-izoureei.

Spectrul RMN : ( $\delta$ ) : 8,85, triplet,  $J = 7\text{Hz}$ , 6 protoni ( $\text{CH}_3$ - din etil), 6,88, cuartet,  $J = 7\text{ Hz}$ , 4 protoni ( $\text{CH}_2$ - din

din etil), 5,55, singlet, 1 proton (NH), 2,71-3,02, multiplet, 5 protoni (nucleul aromatic).

Spectrul IR : ( $\text{cm}^{-1}$ ) : 3350<sub>s</sub> ( $\nu_{\text{NH}}$ ), 3050<sub>s</sub> ( $\nu_{\text{CH}}$  aromatic), 1650 ( $\nu_{\text{C=N}}$ ), 1600<sub>m</sub> (schelet aromatic), 1500<sub>m</sub>, 1470<sub>m</sub>, 1460<sub>m</sub> ( $\nu_{\text{CN}+\delta_{\text{NH}}}$ ), 1420<sub>i</sub> ( $\delta_{\text{asCH}_3}$ ,  $\delta_{\text{CH}_2}$ ), 1380<sub>s</sub> ( $\delta_{\text{sCH}_3}$ ), 1320<sub>m</sub>, 1290<sub>m</sub>, 1210<sub>i</sub>, ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1180<sub>m</sub>, 1090<sub>i</sub> ( $\nu_{\text{CN}}$ ), 1020<sub>m</sub>, 950<sub>m</sub>, 940<sub>s</sub>, 800<sub>s</sub>, 780<sub>s</sub>, 730<sub>s</sub>, 720<sub>s</sub>, 690<sub>s</sub> (CH aromatici deformare în afara planului).

Menționăm că s-a obținut un produs cu spectru IR și RMN identic și în cazul în care soluția de dietilamină în dioxan conținea și 9 ml apă (randament 94%).

### 5.2.2. Reacțiile cianatilor de aril cu amine primare alifatic

S-a urmărit identificarea produșilor de reacție în cazul reacției de adiție a propilaminei la cianatul de fenil după cum urmează :

5 gr propilamină se dizolvă în 10 ml dioxan și se tratează cu o soluție de 1,3 gr cianat de fenil în 10 ml dioxan (temperatura  $\ll 30^\circ\text{C}$ ). Pentru perfectarea reacției amestecul se menține sub agitare timp de 3 ore. Produsul astfel obținut se evaporă într-un evaporator rotativ ( $30^\circ\text{C}$ ) pentru eliminarea dioxanului și excesului de amină. Se obține 1,54 gr produs. O probă efectuată în aceleași condiții cu un adaos de 9 ml apă a condus la 1,32 gr produs.

Cei doi produși se dovedesc a fi identici prezentând același spectru IR și RMN.

Spectrele IR și RMN prezintă un aspect complex ceea ce demonstrează că este vorba de un amestec de mai mulți produși. Pentru identificarea acestora s-a procedat după cum urmează :

Produsul de reacție se dizolvă în 10 ml eter etilic (extractul E<sub>1</sub>) și se extrage cu 20 ml soluție NaOH (5 %). Soluția de NaOH se acidulează cu HCl și se extrage cu eter. După evaporarea eterului se obține un ulei cu spectrul IR și RMN identic cu cel al unei probe autentice de fenol.

Extractul eteric (E<sub>1</sub>) se extrage din nou cu 20 ml soluție de HCl 5%. Soluția de HCl se alcalinizează cu NaOH 5% și se extrage cu eter. Eterul se evaporă, după uscare, rezultând un ulei cu un spectru IR care poate fi considerat caracteristic pentru N-propil-O-fenil izouree. Nu se exclude prezența unor produse cu o structură similară.

Spectrul IR : (cm<sup>-1</sup>) : 3280<sub>i</sub> (ν<sub>NH</sub>), 2960<sub>i</sub> (ν<sub>as</sub>CH<sub>3</sub>), 2940<sub>i</sub> (ν<sub>as</sub>CH<sub>2</sub>), 2870<sub>m</sub> (ν<sub>s</sub>CH<sub>3</sub>), 2860<sub>m</sub> (ν<sub>s</sub>CH<sub>2</sub>), 1700<sub>s</sub>, 1650<sub>i</sub> (ν<sub>CN</sub>), 1600<sub>i</sub> (schelet aromatic), 1460<sub>i</sub> (ν<sub>C=N<sup>+</sup>σ<sub>NH</sub></sub>), 1380<sub>s</sub> (σ<sub>s</sub>CH<sub>3</sub>), 1340<sub>s</sub>, 1320<sub>s</sub>, 1250<sub>s</sub>, 1120<sub>m</sub> (ν<sub>CO</sub>), 1080<sub>m</sub> (ν<sub>CN</sub>), 1030<sub>s</sub>, 940<sub>s</sub>, 800<sub>s</sub>, 770<sub>s</sub>, 730<sub>s</sub>, 690<sub>s</sub> (δ<sup>\*</sup>CH aromatic).

Extractul eteric (E<sub>1</sub>) s-a uscat și după evaporarea eterului, s-a obținut un ulei. Spectrul IR și RMN al acestui produs este identic cu cel al unei probe autentice de propilcianamidă. Ca impurități apar unele produse de reacție a propilcianamidei, eventual dicianamide respectiv triazina corespunzătoare.

Spectrul RMN : (τ) : 9,075, triplet, J = 7 Hz, 3 protoni (CH<sub>3</sub>- din propil), 8,41, sextet, J = 7 Hz, 2 protoni (α-CH<sub>2</sub> din propil), 7,05, triplet, J = 7 Hz, 2 protoni (β-CH<sub>2</sub> din

propil), 5,62, singlet, 1 proton (-NH).

Spectrul IR : ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $3200_i$  ( $\nu_{\text{NH}}$ ),  $2980_i$  ( $\nu_{\text{asCH}_3}$ ),  $2920_i$  ( $\nu_{\text{asCH}_2}$ ),  $2870_m$  ( $\nu_{\text{sCH}_3}$ ),  $2860_m$  ( $\nu_{\text{sCH}_2}$ ),  $2210_i$  ( $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ ),  $1650_m$  ( $\delta_{\text{NH}}$ ),  $1540_s$ ,  $1470_m$  ( $\delta_{\text{asCH}_3}$ ),  $1450_m$  ( $\delta_{\text{asCH}_2}$ ),  $1380_s$  ( $\delta_{\text{sCH}_3}$ ),  $1260_s$ ,  $1180_s$ ,  $1150_m$  ( $\delta_{\text{C-N}}$ ),  $1080_s$ ,  $950_s$ ,  $870_s$ ,  $750_s$ .

Apare astfel evident că produsul primar de reacție a cianatului de fenil cu propilamină este N-propil-O-fenilizourea care însă nu este stabilă, formînd propilcianamidă și fenol. Propilcianamida la rîndul său se stabilizează în parte cu formarea unor produse de autocondensare, respectiv trimerizare.

În prezența apei produsele de reacție sînt identice.

### 5.2.3. Reacțiile cianatilor de aril cu fenolii în prezența aminelor terțiare

În scopul identificării produsului de reacție s-a procedat în felul următor :

Amestecul de reacție format din cianat de fenil (7 gr) dizolvat în dioxan anhidru (82 ml), fenol (42 gr) și trialchilamină (60 ml) se lasă la temperatura camerei timp de 24 ore. Amestecul de reacție astfel obținut se evaporă în vid în vederea eliminării dioxanului și a excesului de trietilamină.

Produsul astfel obținut prezintă un spectru IR identic cu cel al unei probe de difeniliminocarbonat autentice.

Spectrul IR : ( $\text{cm}^{-1}$ ) :  $3350_{\text{m}}$  ( $\nu_{\text{NH}}$ ),  $3080_{\text{m}}$  ( $\nu_{\text{CH}}$ ),  $1700_{\text{i}}$ ,  $1680_{\text{i}}$  ( $\nu_{\text{C=N}}$ ),  $1600_{\text{i}}$  (schelet aromatic),  $1500_{\text{i}}$  (schelet aromatic),  $1325_{\text{i}}$  ( $\delta_{\text{NH}^+}$   $\nu_{\text{C=N}}$ ),  $1200_{\text{i}}$  ( $\nu_{\text{C-O}}$ ),  $1150_{\text{i}}$ ,  $1080_{\text{i}}$ ,  $1060_{\text{i}}$ ,  $1020_{\text{m}}$ ,  $970_{\text{i}}$ ,  $910_{\text{s}}$ ,  $850_{\text{s}}$ ,  $840_{\text{s}}$ ,  $810_{\text{m}}$ ,  $770_{\text{i}}$ ,  $760_{\text{i}}$ ,  $750_{\text{i}}$ ,  $690_{\text{i}}$  (CH aromatic, deformare din afara planului).

#### 5.2.4. Reacțiile cianatilor de aril cu alcoolii în prezența aminelor terțiare

Amestecul de reacție format din cianat de fenil (0,02 moli alcool butilic (0,3 moli), trietilamină (0,1 moli) în dioxan anhidru (20 ml) se lasă timp de 24 ore la  $25^{\circ}\text{C}$ . Produsul astfel obținut se aduce la sec prin evaporarea în vid, obținându-se un ulei (I). Spectrul IR al produsului uleios este perfect analog cu cel al soluției după terminarea reacției. Se remarcă dispariția integrală a benzii de la  $2270 \text{ cm}^{-1}$  datorată cianatului de fenil și apariția benzilor de la  $1680 \text{ cm}^{-1}$  caracteristică iminocarbonatului și a celei de la  $2150 \text{ cm}^{-1}$  caracteristică cianatului de trietilamoniu.

Produsul uleios se dizolvă în 5 ml eter etilic și extrage de două ori cu 5 ml apă (Extract I). Soluția eterică se extrage apoi de două ori cu 5 ml NaOH 5% (Extract II), se usucă peste KOH, se evaporă eterul obținându-se un ulei (II).

Uleiul (II) nu mai prezintă banda de la  $2150 \text{ cm}^{-1}$  și are un spectru IR și RMN caracteristice pentru fenilbutilimino-carbonat.



Spectrul IR : ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $3260_{\text{m}}$  ( $\nu_{\text{NH}}$ ),  $3050_{\text{s}}$  ( $\nu_{\text{CH}}$  aromatic),  $2950_{\text{i}}$  ( $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3 + \nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ ),  $2850_{\text{m}}$  ( $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3 + \nu_{\text{s}}\text{CH}_2$ ),  $2300_{\text{s}}$ ,  $2200_{\text{s}}$ ,  $1710_{\text{s}}$ ,  $1680_{\text{i}}$  ( $\nu_{\text{C=N}}$ ),  $1590_{\text{i}}$  (schelet aromatic),  $1550_{\text{s}}$ ,  $1520_{\text{s}}$ ,  $1490_{\text{i}}$  ( $\nu_{\text{CN}} + \delta_{\text{NH}}$ ),  $1460$  ( $\nu_{\text{CN}} + \delta_{\text{NH}}$ ),  $1380_{\text{s}}$  ( $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$ ),  $1300_{\text{i}}$  ( $\nu_{\text{C-O}}$ ),  $1240_{\text{i}}$ ,  $1220_{\text{i}}$ ,  $1190_{\text{s}}$ ,  $1150_{\text{s}}$ ,  $1080_{\text{s}}$  ( $\delta_{\text{CN}}$ ),  $1020_{\text{s}}$ ,  $870_{\text{s}}$ ,  $805_{\text{s}}$ ,  $750_{\text{s}}$ ,  $690_{\text{i}}$  (CH aromatic deformare în afara planului).

Spectrul RMN : ( $\tau$ ): 9,02 , triplet,  $J = 6$  Hz, 3 protoni ( $\text{CH}_3^-$ ), 8,40, multiplet, 4 protoni ( $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 5, 13, triplet,  $J = 6$  Hz, 2 protoni ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 2, 88, multiplet, 5 protoni ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7,06, 1 proton, bandă largă (NH).

Extractul III, care a rămas în soluția alcalină, se acidulează cu HCl 5%, se extrage cu eter, se usucă peste  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidru și se distilă obținându-se un produs cu un spectru IR identic cu fenolul.

Prin tratare cu HCl, extractul I degajă,  $\text{CO}_2$  și prin evaporarea soluției se obține un amestec de clorură de amoniu și clorură de trietilamoniu. Extractul I prin tratare cu KOH și evaporare conduce la  $\text{NH}_2\text{COOK}$ , care a fost identificat prin  $\text{pt} = 301 - 304^\circ\text{C}$ .

Rezultate similare au fost obținute în cazul următoarelor amestecuri de reacție :

- fenilcianat, metanol, trietilamină
- fenilcianat, butanol, N-metilmorfolină.

### 5.3. Studiul cinetic

#### 5.3.1. Cinetică prin spectrofotometrie U.V.

S-a efectuat un studiu cinetic prin spectrofotometrie U.V. în cazul reacției cianatilor de aril cu amine alifatică (primare, secundare).

Determinările s-au efectuat într-o cuvă termostată, folosind un spectrofotometru Unicam SP 8000. S-a lucrat fie la lungime de undă constantă fie făcând înregistrări din timp în timp pe un anumit interval de lungime de undă.

În cuvă s-a introdus soluția de cianat de aril în dioxan (sau dioxan apos) iar în momentul zero s-a injectat cu o microsiringă cantitatea corespunzătoare de amină alifatică ca atare sau sub formă de soluție în dioxan.

#### 5.3.2. Cinetica prin spectroscopie IR

S-a efectuat un studiu cinetic pe baza spectrofotometriei în IR în cazul reacțiilor cianatilor de aril cu fenolii, alcoolii și apa în prezență aminelor alifatică terțiare.

Determinările s-au efectuat cu un spectrofotometru UR 10 Carl Zeiss Jena cuplat cu un înregistrator dublu model G<sub>1</sub>B<sub>1</sub>, folosind o cuvă de sticlă cu ferestre de siliciu metalic, termostată.

S-a preparat o soluție de componentă hidroxilică (fenoli, alcoolii, apă) și una de cianat de aril în dioxan. Cele două

soluții au fost aduse la temperatura de reacție și la momentul zero au fost amestecate și introduse în cuvă. S-a urmărit variația extincției în timp pentru frecvențele specificate.

### 5.3.3. Calcululele cinetice

#### 5.3.3.1. Reacțiile cianatilor de aril cu amine alifactice în prezența apei.

Reacția cianatilor de aril cu amine alifactice primare și secundare în prezența apei s-a urmărit prin variația în timp a extincției benziilor indicate în tabelul 2. S-a lucrat în dioxan apos la 25°C folosind o cuvă de 10 mm.

Constantele de viteză de ordin doi, au fost calculate conform ecuației cunoscute :

$$v = \frac{1}{b-a} \ln \frac{b(a-X)}{a(b-X)} = kt \quad (29)$$

unde : a și b reprezintă concentrația inițială a cianatului și aminei alifactice, X = cantitatea de cianat reacționat la timpul t :

$$X = \frac{E_t - E_o}{E_i - E_o} \cdot a \quad (30)$$

$E_o$ ,  $E_t$  și  $E_i$  fiind extincția la lungimea de undă aleasă, la momentul zero, t și după terminarea reacției.

In tabelul 18 și figura 18 se prezintă un exemplu de calcul în cazul reacției cianatului de fenil cu propilamină în dioxan-apă la 25°C.

Tabelul 18 - Exemplu de calcul : reacția cianatului de fenil cu propilamină în prezența apei în dioxan la 25°C  
 $[PhOCN] = 0,00124 \text{ mol/l}$ ,  $[CH_3CH_2CH_2NH_2] = 0,0727 \text{ mol/l}$ ,  $[H_2O] = 0,331 \text{ mol/l}$ .

$t$ (sec)	$E_t$	$X = \frac{E_t - E_0}{E_i - E_0} \cdot a$	$\frac{1}{b-a} \ln \frac{b(a-X)}{a(b-X)}$
1	2	3	4
0	0,035	-	-
5	0,060	0,000058	0,659
19	0,120	0,000196	2,385
33	0,190	0,000358	4,721
47	0,240	0,000474	6,675
61	0,290	0,000589	8,953
75	0,325	0,000670	10,807
89	0,360	0,000751	12,950
103	0,390	0,000820	15,095
117	0,412	0,000871	16,911
131	0,435	0,000924	19,104
145	0,453	0,000966	21,099
159	0,470	0,00100	23,290
173	0,483	0,00104	25,235
187	0,495	0,00106	27,307
215	0,515	0,00111	31,642
243	0,530	0,00114	36,095
271	0,540	0,00117	40,119
$\infty$	0,57	-	-

$k = 0,1486$ ,  $k_0 = -0,292$ ,  $r = 0,9999$

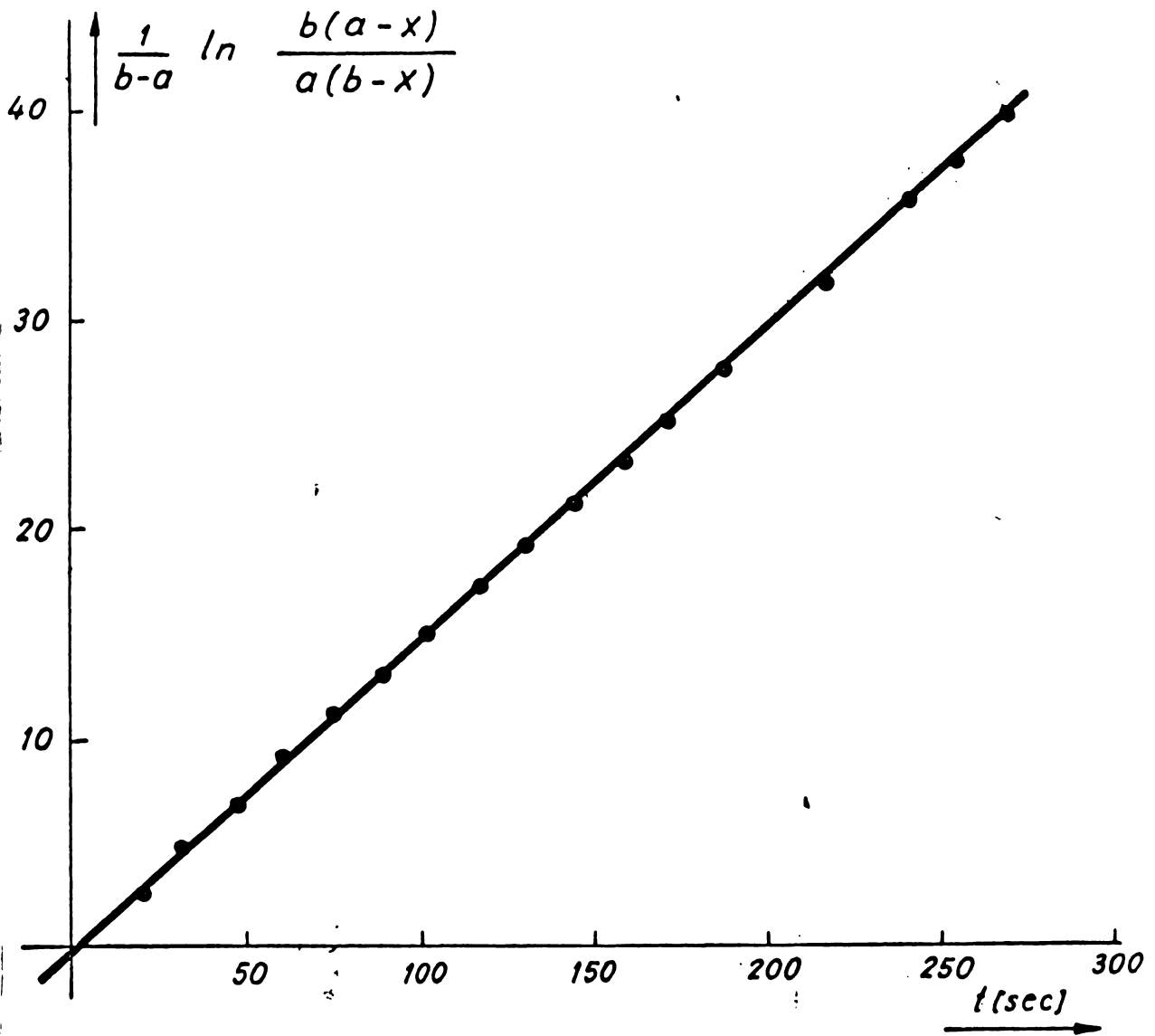


Figura 18 - Reprezentarea grafică :  $\frac{1}{b-a} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$  în funcție de timp pentru exemplul de calcul din tabelul 18.

5.3.3.2. Reacțiile cianatilor de aril cu fenoli  
în prezența aminelor alifatice terțiare

S-a urmărit variația extincției ( $E_t$ ) în timp cu ajutorul unui spectrofotometru de infraroșu UR 10 Carl Zeiss Jena, prevăzut cu înregistrator dublu  $G_1B_1$ . Determinările s-au efectuat în dioxan la 25°C.

S-au calculat constantele de viteză de ordin unu cu ajutorul relației :

$$kt = \ln \frac{E_0 - E_i}{E_t - E_i} \quad (31)$$

unde  $E_0$  și  $E_i$  reprezintă extincția extrapolată pentru momentul zero și respectiv după terminarea reacției. Calculele s-au efectuat cu un calculator Hewlett Packard 9810 folosind metoda celor mai mici pătrate.

Liniaritatea s-a menținut pînă la conversii de 95-98%.

În tabelul 19 și figura 19 se prezintă un exemplu de calcul în cazul reacției cianatului de *m*-clorfenil cu *m*-clorfenolul în prezența trietilaminei în dioxan la 25°C.

Tabelul 19 - Exemplu de calcul pentru reacția m-clorfenil cianat cu m-clorfenol în prezență trietilamină în dioxan la 25°C. ( $[m\text{-ClPhOCN}] = 0,287 \text{ mol/kg}$ ,  $[m\text{-ClPhOH}] = 0,765 \text{ mol/kg}$ ,  $[Et_3N] = 0,479 \text{ mol/kg}$ ).

T (sec.)	$E_t$	$\ln \frac{E_0 - E_i}{E_t - E_i}$
0	0,820	-
10	0,765	0,0712
20	0,710	0,1479
30	0,652	0,2357
40	0,605	0,3130
50	0,540	0,4308
60	0,480	0,5534
70	0,435	0,6563
80	0,395	0,7577
90	0,360	0,8557
100	0,330	0,9480
110	0,300	1,0498
120	0,280	1,1239
130	0,260	1,2039
150	0,215	1,4116
170	0,190	1,5488
190	0,160	1,7429
210	0,140	1,8971
230	0,120	2,0794
250	0,100	2,3026
$\infty$	0,020	-

Ecuatia cinetica :  $\ln \frac{E_0 - E_i}{E_t - E_i} = 0,00925 \cdot t - 0,0102$

$r = 0,9991$

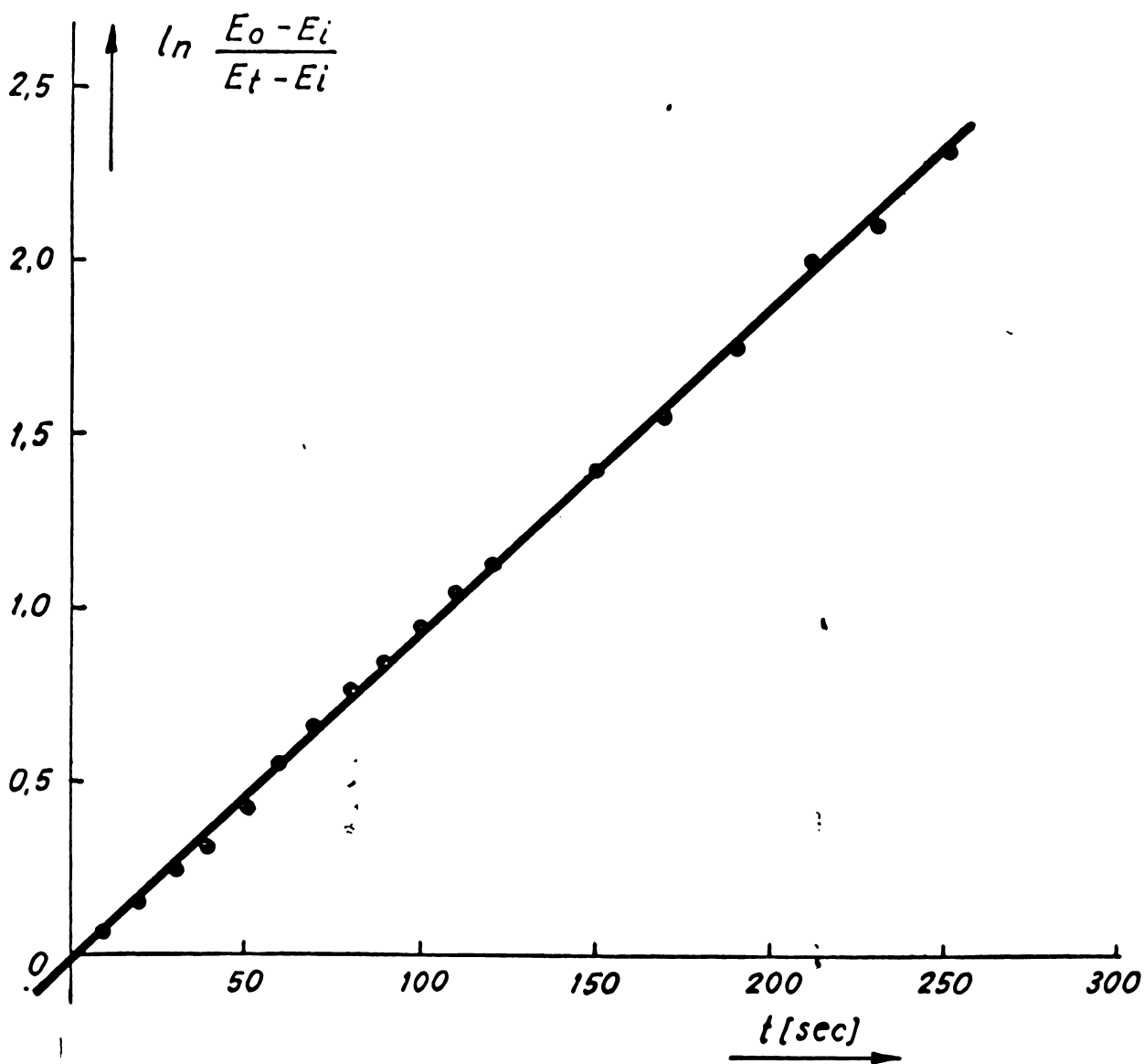


Figura 19 - Reprezentarea grafică :  $\ln \frac{E_0 - E_i}{E_t - E_i}$  în funcție de timp pentru exemplul de calcul din tabelul 19.



5.3.3.3. Reacțiile cianatilor de aril cu alcoolii și apa în prezența aminelor alifatice terțiare

Determinările cinetice s-au efectuat într-o cuvă termostată cu ferestre de siliciu metalic. Variația extincției ( $E_t$ ) în timp a fost înregistrată cu un spectrofotometru UR-10 cuplat cu un înregistrator dublu  $G_1B_1$ .

Constantele cinetice de ordin unu autocatalitice au fost calculate conform expresiei :

$$\frac{d(a - X)}{dt} = k_0 (a - X)X \quad (32)$$

care prin integrare și înlocuirea concentrațiilor prin extincții au condus la :

$$\frac{1}{a} \ln \frac{E_0 - E_t}{E_t - E_i} = k_0 t + C \quad (33)$$

Calcululele au fost efectuate prin reprezentarea grafică a expresiei  $\frac{1}{a} \ln \frac{E_0 - E_t}{E_t - E_i}$  în funcție de timp  $t$ , folosind metoda celor mai mici pătrate, cu ajutorul unui calculator Hewlett-Packard 9810. Liniaritatea se menține pînă la converșii de 90 - 99 %.

În tabelul 20 și figura 20 se prezintă un exemplu de calcul.

Tabelul 20 - Exemplu de calcul : reacția cianatului de fenil cu metanolul în prezență de hexametilendiamină în dioxan la 25°C (  $[PhOCN] = 0,299$  mol/kg,  $[N(CH_2CH_2)_3N] = 1,194$  mol/kg,  $[MeOH] = 4.03$  mol/kg).

t (sec.)	$E_t$	$\frac{1}{a} \ln \frac{E_0 - E_t}{E_t - E_i}$
0	0,780	-
120	0,715	- 7,854
140	0,683	- 6,353
160	0,650	- 5,199
180	0,610	- 4,076
200	0,555	- 2,802
220	0,490	- 1,507
240	0,420	- 0,225
260	0,350	1,041
280	0,280	2,386
300	0,220	3,705
320	0,170	5,045
340	0,133	6,314
360	0,105	7,581
380	0,083	8,951
400	0,068	10,275
$\infty$	0,035	-

Ecuția dreptei :  $\frac{1}{a} \ln \frac{E_0 - E_t}{E_t - E_i} = 0,0644 t - 15.59$

Coeficient de corelare :  $r = 0,999$

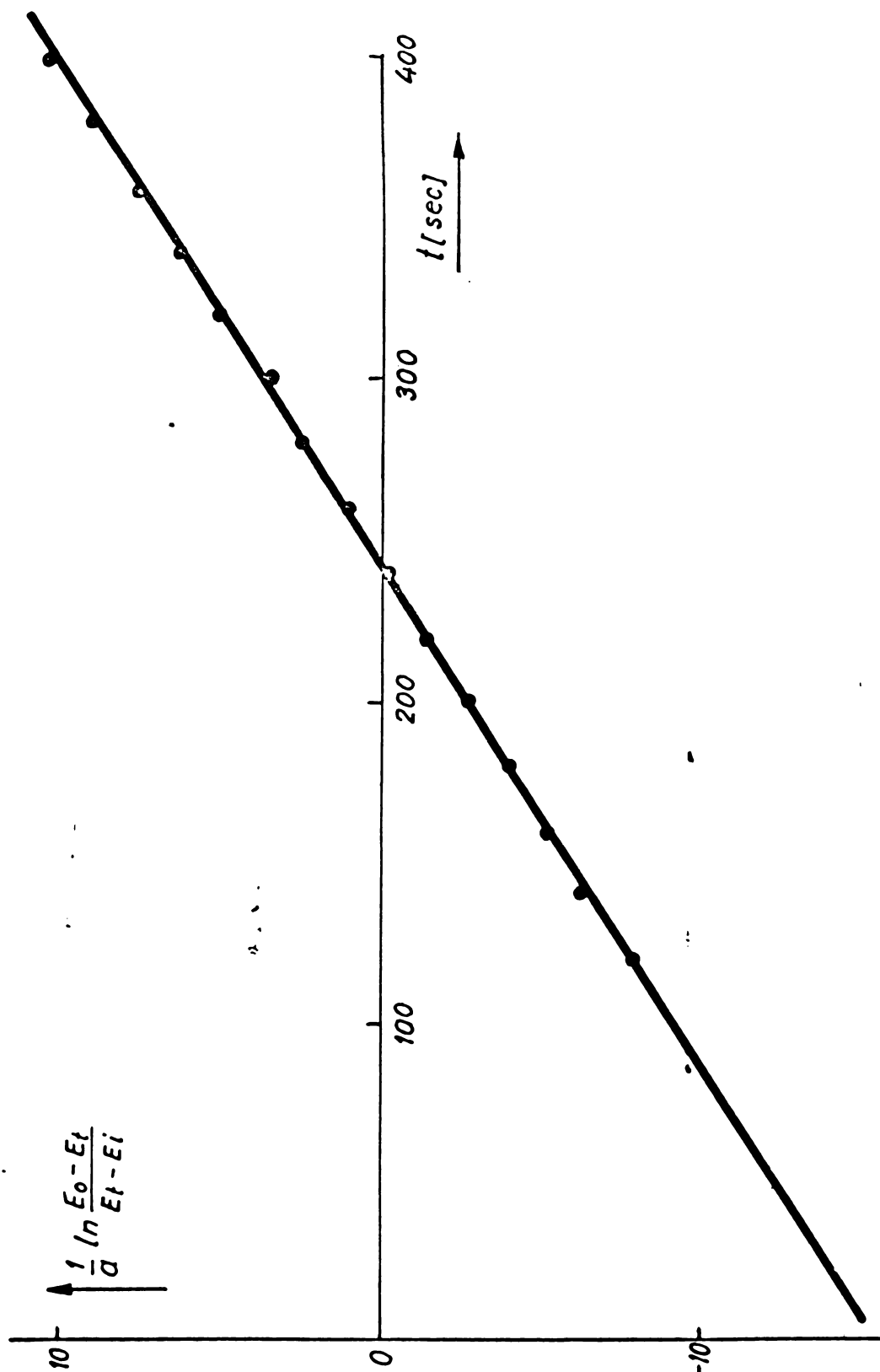


Figura 20 - Reprezentarea grafică :  $\frac{1}{a} \ln \frac{E_0 - E_t}{E_t - E_i}$  în funcție de timp  $t$  pentru exemplul din tabelul 20.

#### 5.3.4. Parametrii de activare

Parametrii aparenti de activare au fost calculati din ecuația Arrhenius pentru 300°K conform ecuațiilor :

$$\Delta H^{\#} = \Delta E^{\#} - 0,6 \text{ Kcal/mol} \quad (34)$$

$$\Delta S^{\#} = 4,575 \log A - 58,53 \text{ cal/mol}^{\circ}\text{K} \quad (35)$$

## 6. Concluzii

În teza de față s-a efectuat studiul cinetic al reacției cianaților de aril cu amine alifatic primare și secundare în prezența apei precum și cu fenolii respectiv alcoolii în prezența aminelor alifatic terțiare.

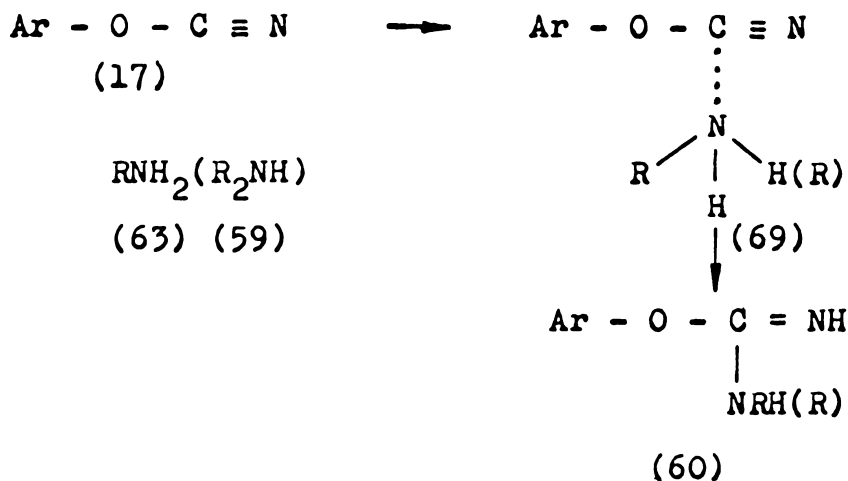
Cercetările realizate în această direcție sînt cuprinse în patru note științifice în curs de publicare /68,71,76,82/ și cuprind următoarele contribuții originale :

### 6.1. Contribuții cu caracter teoretic

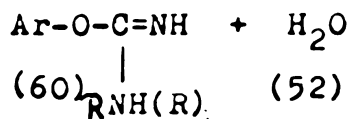
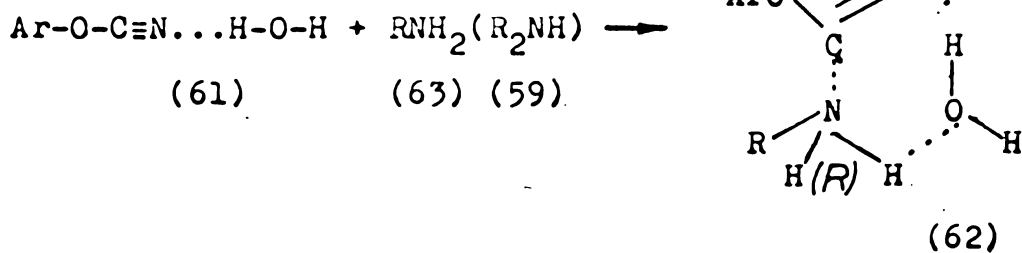
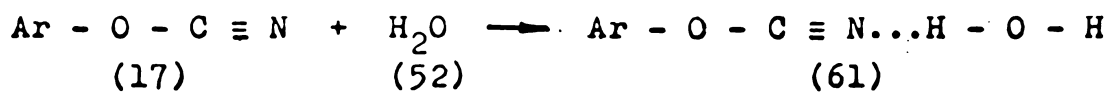
#### 6.1.1. Reacția cianaților de aril cu amine alifatic primare și secundare în prezența apei

S-a dovedit că reacția de adiție a aminelor alifatic primare (63) și secundare (59) în prezența apei (52) la cianații de aril (17) decurge prin două procese paralele, unul bimolecular și unul trimolecular :

- În cazul procesului bimolecular are loc atacul nucleofil direct al aminei la cianatul de aril conducînd la izouree (60) :



- In cazul procesului trimolecular : asociatul cianatului de aril cu apa suferă atacul nucleofil al aminei și prin intermediul unei stări de tranziție ciclice de șase centre (62), conduce la izouree :



Acest mecanism a fost propus în baza următoarelor date :

1) Cinetică complexă, ecuația de viteză fiind suma unui proces bimolecular și a unui trimolecular.

2) Entropie de activare foarte scăzută, mai ales în cazul proceselor trimoleculare, precum și entalpiile de activare mici.

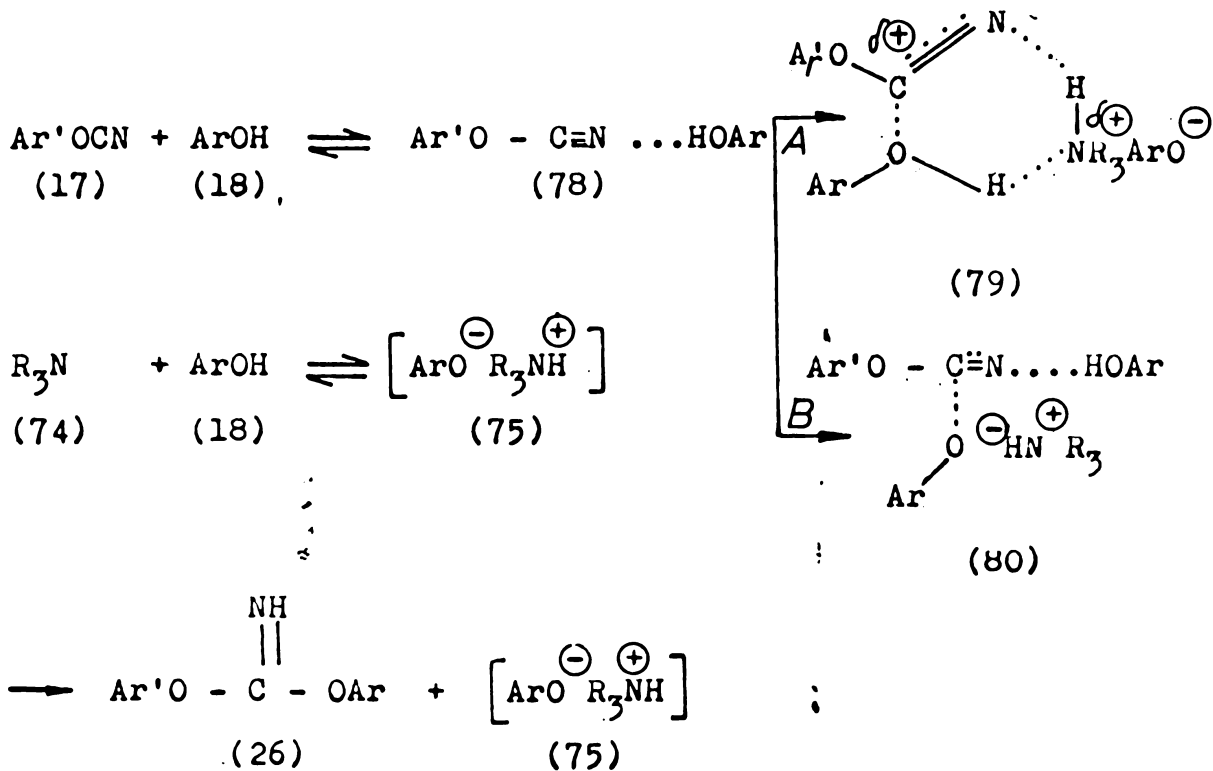
3) Importanța caracterului nucleofil al aminei pentru realizarea reacției în cazul aminelor secundare. În cazul aminelor primare datorită stării de tranziție ciclice care asigură o viteză egală a transferului de proton cu atacul nucleofil, efectele electronice din molecula aminei nu prezintă o influență directă asupra vitezei de reacție.

4) Importanța caracterului electrolil al cianatului de aril pentru realizarea reacției.

5) Efecte sterice relativ puțin importante în cazul aminelor primare, complet neglijabile în cel al aminelor alifatiche secundare.

6.1.2. Reacțiile de aditie a fenolilor la cianatii de aril în prezență aminelor alifatiche terțiare

S-a conchis că reacția decurge printr-un atac nucleofil al perechii de ioni fenolat - trialchilamoniu la asociatul cianatului de aril cu fenolul. Dintre cele două stări de tranziție posibile, datele experimentale și de literatură pledează în favoarea celei ciclice de șase centre :



Acest mecanism a fost propus în baza următoarelor date:

- 1) Caracterul trimolecular
- 2) Entropiile de activare foarte scăzute respectiv entalpiile de activare mici.



3) Rolul de donator de proton și de agent nucleofil jucat simultan de moleculele fenolilor.

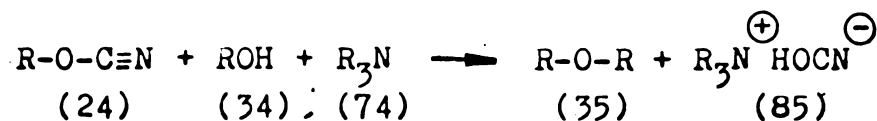
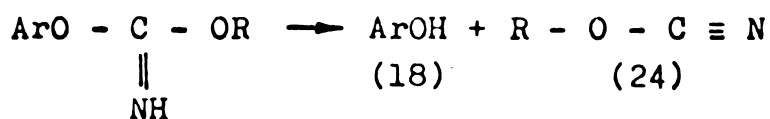
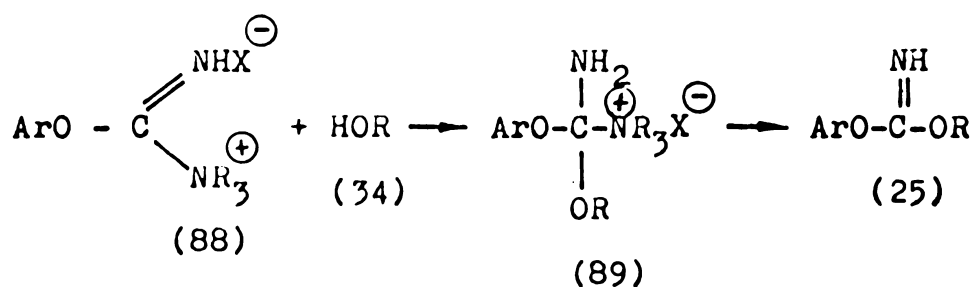
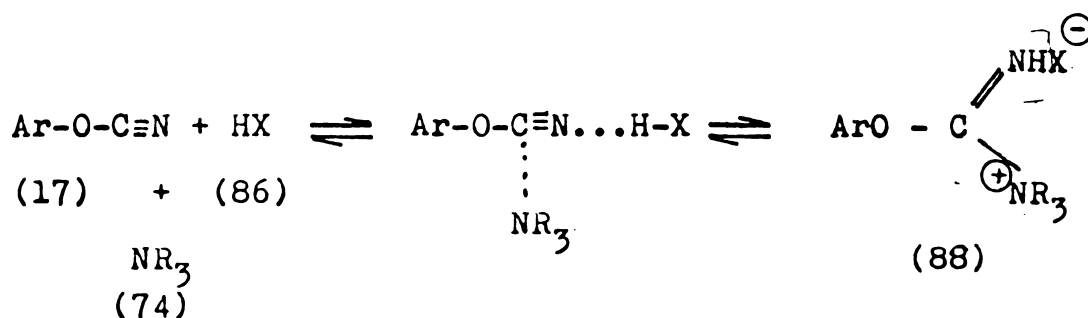
4) Importanța caracterului electrophil al cianatului de aril pentru reacție.

5) Importanța caracterului nucleofil al aminei terțiare care atestă participarea ei în starea de tranziție.

### 6.1.3. Reacțiile de aditie a alcoolilor și a apei la cianatii de aril în prezența aminelor alifatiche terțiare

Aceste reacții reprezintă un proces complex constituit din preechilibre rapide și succesive și reacții lente.

Inițial se formează un intermediar printr-un preechilibru rapid, între cianatul de aril (17) și amina terțiară (74). Acest intermediar (88) suferă încet o alcooliză la diesterul acidului iminocarbonic (25) care în parte suferă o fragmentare, datorită mediului bazic, la fenol (18) și cianat de alchil (24). Cianatul de alchil format reacționează în continuare cu alcoolul și amina formând dialchil eterul (35) și cianatul de trialchilamoniu (85) :



Acest mecanism a fost propus în baza următoarelor date:

- 1) Caracterul autocatalitic al procesului.
- 2) Dependența complexă a procesului de concentrația aminei terțiare.
- 3) Dependența complexă a procesului de concentrația alcoolului.
- 4) Importanța caracterului nucleofil al alcoolului pentru desfășurarea reacției.

5) Importanța împiedicării sterice datorate radicalilor din moleculele alcoolilor.

6) Importanța caracterului electrofil al cianatului de aril.

7) Importanța caracterului nucleofil al aminei terțiare pentru desfășurarea procesului.

8) Importanța împiedicării sterice datorate radicalilor din aminele terțiare.

## 6.2. Contribuții cu caracter practic

Prin cercetarea cinetică a reacțiilor studiate s-au stabilit o serie de relații cu caracter general care permit determinarea vitezei de reacție în bază unor parametrii structurali sau experimentali ușor accesibili.

Astfel a fost posibilă stabilirea unor corelări între constante de viteză și parametrii mai jos enumerați pentru următoarele reacții ale cianatilor de aril :

### 6.2.1. Reacția cu amine alifățice secundare în prezența apei

- Concentrația apei
- Constantele de bazicitate a aminelor exprimate prin valorile  $pK_a$
- Constantele  $\sigma$  pentru substituenții din nucleeele aromatice ale cianatilor.

6.2.2. Reacția cu amine alifatic primare  
în prezența apei

- Concentrația apei
- Parametrii sterici  $E_S$  și  $V$
- Parametrii  $\sigma$  pentru substituenții din nucleeele aromatice ale cianaților.

6.2.3. Reacția cu fenoli în prezența aminelor  
terțiare

- Concentrația fenolului
- Produsul concentrațiilor de fenol și fenoxid
- Concentrația aminei terțiare
- Suma parametrilor  $\sigma + \sigma^-$  pentru fenolii substituiți
- Constantele  $\sigma^o$  pentru substituenții din nucleeele aromatice ale cianaților.
- Bazicitatea aminelor terțiare exprimată prin valorile  $pK_a$ .

6.2.4. Reacția cu alcooli și cu apa în prezența  
aminelor terțiare

- Concentrația și natura aminei terțiare
- Concentrația și natura alcoolilor
- Constantele  $\sigma^o$  pentru substituenții din nucleul aromatic ale cianaților.

S-a demonstrat astfel că reacția cianaților de aril cu alcoolii în prezența aminelor terțiare nu poate servi la obținerea cu randamente ridicate a unor produse unitare cu caracter de iminocarbonat. Acest proces nu este indicat pentru sinteza unor produse cu caracter macromolecular.

Reacția cianaților cu fenolii în prezența aminelor terțiare se pretează de asemenea cu dificultate pentru obținerea unor produși macromoleculari datorită vitezei mici de reacție. Ea poate servi însă la obținerea unor compuși unitari intermediari pentru alte sinteze.

Singurul proces care poate duce la obținerea unor polimeri de poliadiție îl constituie reacția dintre aminele primare și secundare cu cianații de aril. Aceste reacții sînt suficient de rapide și duc la produși unitari cu structură bine definită și randamente foarte mari.

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

1. H.D.Schminke, W.Gobel, E.Grigat și R.Pütter, (Farbenfabriken Bayer Leverkusen), Patent U.S.A. 3 491 060, 20.01.1970; Chem.Abstr. 72, 79681 (1970).
2. Farbenfabriken Bayer Leverkusen, Patent Francez 1 573 148, 1.06.1969; Chem.Abstr., 72, 56233 (1970).
3. H.D.Schminke, W.Gobel, E.Grigat și R.Pütter, (Farbenfabriken Bayer A.G.) Patent U.S.A. 3 502 617, 24.03.1970; Chem.Abstr., 72, 112321 (1970).
4. H.Schultheis, R.Kubens, R.Wolf, H.Heine, E.Grigat, H.Schminke și R.Pütter (Farbenfabriken Bayer A.G.), Patent Sud African, 68.06.550, 1.03.1969; Chem.Abstr. 71, 113868 (1969).
5. Patent englez 1 218 447, 6.01.1971; Chem.Abstr. 74, 112898 (1971).
6. Agfa-Gevert A.G., Patent francez, 2 019 348, 03.06.1970; Chem.Abstr. 74, 81195 (1971).
7. E.Grigat, K.A.Weber și H.Striegler (Farbenfabriken Bayer A.G.), Patent R.F.G. 1 803 604, 4.06.1970, Chem.Abstr. 73, 26568 (1970).
8. H.Fasbender, Patent R.F.G. 2 119 236, 1.04.1971; Chem.Abstr. 78, 30980 (1973).
9. Farbenfabriken Bayer A.G., Patent francez, 2 012 902, 1.03.1970; Chem.Abstr. 74, 54685 (1971).
10. B.L.Loudas și H.A.Vogel, Patent U.S.A., 3 681 292, 1.06.1968; Chem.Abstr. 77, 127425 (1973).
11. B.L.Loudas și H.A.Vogel, Patent U.S.A., 3 738 962, 1.07.1968; Chem.Abstr. 79, 54306 (1973).
12. R.Kubens, H.Schultheis, R.Wolf și E.Grigat, Kunststoffe, 58, 827 (1969).
13. a) O.E.Polansky și M.A.Grasberger, Monatsh., 94, 42 (1963).  
b) H.E.Popkie și J.B.Moffat, Can.J.Chem. 43, 624 (1965).
14. H.B.Gray, Electrons and Chemical Bonding, W.A.Benjamin, New York, 1965.

15. E.L.Wagner, J.Chem.Phys. 43, 2728 (1965).
16. H.E.Henneike și R.S.Drago, J.Amer.Chem.Soc., 90, 5112, (1968).
17. D.Martin și M.Brause, Chem.Ber.102, 2508 (1969).
18. L.Kutschalsky și H.Schrauber, Kristall und Technik, 8, 217 (1973).
19. J.A.Pople și D.L.Beveridge, Approximate Molecular Orbital Theory, Mc Graw-Hill, Book Company, New-York, 1970.
20. L.Doub și J.M.Vanderbelt, J.Amer.Chem.Soc., 69, 2714 (1947).
21. D.Martin, Chem.Ber., 97, 2689 (1964); Comunicare privată.
22. H.Hoyer, Chem.Ber., 94, 1042 (1961).
23. P.Reich și D.Martin, Chem.Ber., 98, 2063 (1965).
24. H.Groving și A.Holm, Acta Chem.Scand., 19, 443 (1965).
25. D.Martin, Z.Chem., 7, 123 (1967).
26. P.Sensi și G.G.Gallo, Gazz.Chim.Ital.85, 224 (1955).
27. J.P.Jesson și H.W.Thompson, Spectrochimica Acta, 13, 217 (1958).
28. N.Fuson, P.Pineau și M.C.Josien, J.Chim.Phys., 55, 454 (1958).
29. D.Martin și K.Oehler, J.prakt.Chem., 314, 93 (1972).
30. D.Martin și W.Brause, J.prakt.Chem., 312, 789 (1970).
31. D.Martin și W.Brause și R.Radoglia, J.prakt.Chem., 312, 797 (1970).
32. E.Grigat și R.Pütter (Farbenfabriken Bayer A.G.) Patent R.F.G. 1 183 507, 2 mai 1963.
33. J.Zirner, E.Grigat și R.Pütter, Patent R.F.G. 1 670 966, dec.1967.
34. E.Grigat și R.Pütter, Chem.Ber.,97, 3027 (1964).
35. E.Grigat și R.Pütter (Farbenfabriken Bayer A.G.), Patent R.F.G., 1 201 847, feb.1964.
36. M.Hedayatullah, Bull.Soc.Chim.France, 1968, 1473.
37. M.Hedayatullah, Bull.Soc.Chim.France, 1967, 422.
38. M.Hedayatullah,și A.Nunes, Compt.rend., 265, 1124 (1967).
39. M.Hedayatullah și L.Denivell, Compt.rend., 260, 2839 (1965),
40. E.Grigat și R.Pütter, Angew.Chem., 77, 452 (1963).
41. Farbenfabriken Bayer A.G., Patent francez, 2 012 902, martie 1970; Chem.Abstr., 74, 54685 (1971).

42. E.Grigat și R.Pütter, Patent U.S.A., 3 502 612, martie 1970; Chem.Abstr. , 72, 112321 (1970).
43. K.A.Jensen, M.Due și A.Holm, Acta Chem.Scand., 19, 438 (1965).
44. E.Kühle, Angew.Chem.(Internat.Ed.) 12, 630 (1973).
45. E.Grigat și R.Pütter, Chem.Ber., 97, 3022 (1964).
46. D.Martin, K.Nadolski, R.Bacaloglu și I.Bacaloglu, J.prakt. Chem., 313, 58 (1971).
47. I.Bacaloglu, K.Nadolski, R.Bacaloglu și D.Martin, J.prakt. Chem., 313, 839 (1971).
48. I.Bacaloglu, R.Bacaloglu, D.Martin și K.Nadolski, J.prakt. Chem., 316, 529 (1974).
49. I.Bacaloglu, R.Bacaloglu, D.Martin și H.J.Birkhan, J.prakt. Chem., 317, 214 (1975).
50. R.Bacaloglu, D.Martin, I.Bacaloglu și K.Oehler, J.prakt. Chem., 317, 601 (1975).
51. D.Martin, Tetrahedron Letters, 2829 (1964).
52. M.Hedayatullah, J.Pailler, M.Pouzeau și L.Denivell, Bull. Soc.Chim.France, 1971, 3567.
53. K.A.Jensen, M.Due, A.Holm și C.Wentrup, Acta Chem.Scand., 20, 2091 (1966).
54. E.Grochowski și W.Tomasik, Bull.Acad.polon.Sci., Ser.Sci. Chim., 19, 371 (1971).
55. E.Grigat și R.Pütter, Chem.Ber., 97, 3012 (1964).
56. M.Hedayatullah și L.Denivell, Compt.rend., 260, 2985 (1965).
57. M.Hedayatullah și L.Denivell, Compt.rend., 258, 606 (1964).
58. E.Orawa, T.Kato și Z.Yoshida, J.Org.Chem., 32, 2803 (1967).
59. E.Grigat și R.Pütter, Angew.Chem., 79, 219 (1967).
60. D.Martin și W.Mücke, Chem.Ber., 98, 2058 (1965).
61. A.Hantzsch și L.Mai, Ber.dtsch.Chem.Ges., 28, 2466 (1895).
62. E.Grigat și R.Pütter, Chem.Ber., 97, 3018 (1964).
63. D.Martin, K.Schwarz, S.Rackow, P.Reich și E.Gründemann, Chem.<sup>Ger</sup>, 99, nr.7, 2302 (1966).
64. D.Martin, A.Berger și H.J.Niclas, J.prakt.Chem., 315, 289 (1973).
65. D.Martin, A.Berger, H.J.Niclas și R.Bacaloglu, J.prakt. Chem., 315, 274 (1973).
66. D.Martin, H.J.Hermann, S.Rackow și K.Nadolski, Angew.Chem., 77, 96 (1965).



67. E.Grochowski și W.Tomasik, Bull.Acad.polon.Sci.,Ser.Sci., Chim., 20, 297 (1972).
68. S.Elnegoumy, R.Bacaloglu, G.Ostrogovich și D.Martin, J.prakt.Chem., sub tipar.
69. D.D. Perrin, "Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution", Butterworths London, 1965.
70. J.E.Leffer, E.Grunwald "Rates and Equilibria of Organic Reactions", John Willy, New York, 1963.
71. S.ElNegoumy, R.Bacaloglu și D.Martin, J.prakt.Chem., sub tipar.
72. D.Martin, A.Weise, H.Niclas și S.Rackow, Chem.Ber., 100, 3756 (1967).
73. E.J.Modest in R.C.Elderfield "Heterocyclic Compounds", vol.7, S 627 John Willy&Sons, INC, New York-London, 1961.
74. R.W.Taft și M.S.Newman "Steric Effects in Organic Chemistry S.556, John Willy&Sons, INC, New York, 1956.
75. M.Charton, J.Amer.Chem.Soc., 97, 1552 (1975).
76. S.ElNegoumy, R.Bacaloglu, G.Ostrogovich și D.Martin, J.prakt.Chem., sub tipar.
77. M.Hedayatullah și L.Denivell, C.R.Acad.Sci.Paris, 256, 4029 (1963).
78. M.Hedayatullah, Bull.Soc.Chem.France, 1967, 416.
79. J.C.Halle și R.Schaal, Bull.Soc.Chim.France, 1972, 3785.
80. I.Bacaloglu, R.Bacaloglu, C.Viragh, H.Glatt și G.Ostrogovich, J.prakt.Chem., 317, 907 (1975).
81. I.Bacaloglu, R.Bacaloglu, H.Glatt, C.Viragh și G.Ostrogovich, J.Chem.Soc.(London), sub tipar.
82. S.ElNegoumy, R.Bacaloglu, E.Schuller și D.Martin, J.prakt.Chem., sub tipar.
83. A.Maki și J.C.Decnis, J.Chem.Phys., 31, 772 (1959).
84. Lund și Bjerrun in "Organic Solvents" Ed. 2-a, Interscience Publishers Inc., New York-London, 1955, p.333.