

УДК 547.239.1 : 547.339.1

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ ИЗОЦИАНАТОВ С СОЕДИНЕНИЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ «АКТИВНЫЙ» ВОДОРОД

С. Г. Энтелис и О. В. Нестеров

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	2178
2. Строение изоцианатов и их некоторые свойства	2178
3. Кинетика реакции изоцианатов со спиртами	2180
4. Влияние свойств среды на реакцию изоцианатов со спиртами	2182
5. Зависимость скорости реакции от строения изоцианата	2183
6. Особенности кинетики реакции диизоцианатов со спиртами	2184
7. Зависимость скорости взаимодействия изоцианатов со спиртами от строения спирта	2186
8. Катализ в реакции изоцианатов со спиртами	2189

1. ВВЕДЕНИЕ

Реакции изоцианатов со спиртами и другими соединениями, содержащими «активный» водород, привлекают в последнее время внимание исследователей и технологов. Это связано с тем, что указанные процессы лежат в основе получения ряда современных химических продуктов^{1, 2, 3}.

Реакция изоцианатной (NCO) группы с гидроксилом спирта является актом продолжения цепи при синтезе полиуретанов и поэтому изучена несколько лучше других реакций изоцианатов. Однако, в отличие от многих известных реакций нуклеофильного присоединения, исследование реакций с участием изоцианатов находится лишь на начальной стадии.

В настоящее время имеется несколько обзоров^{1, 4}, посвященных реакциям изоцианатов, однако новые данные заставляют пересмотреть ряд утвердившихся представлений. Следует также отметить, что многие стороны кинетики и механизма этих реакций до сих пор еще не ясны и требуют постановки новых количественных исследований.

2. СТРОЕНИЕ ИЗОЦИАНАТОВ И ИХ НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА

Характер реакций, в которые вступают изоцианаты, и их механизм во многом определяются строением NCO группы и распределением электронной плотности в молекуле изоцианата.

Изоцианатная группа NCO имеет линейную структуру⁵⁻⁷. В изоцианатах RNCО величина угла между связями R—N и N—C меняется с природой группы R⁵⁻⁸. Между группами R и NCO в алкилизеоцианатах, по-видимому, отсутствует заметное сопряжение, на что указывает, например, низкое значение энергетического барьера вращения метильной группы в CH₃NCO, равное 49 ± 3 ккал/моль⁶. Судя по термохимическим расчетам, энергия сопряжения в изоцианатах мала. Согласно Полингу⁹ в случае метил- и этилизеоцианатов она не превышает 7 ккал/моль. Новые данные по теплотам сгорания изоцианатов¹⁰ и средним энергиям

связей¹¹ приводят для метил-, этил- и фенилизотиоцианатов к величине энергии сопряжения, близкой к нулю. Это и понятно, если учесть, что в $—N=C=O—$ группе π -связи $N=C$ и $C=O$ образованы углеродом за счет p_y и p_z электронов и расположены в перпендикулярных плоскостях. Тем не менее величина межатомных расстояний $N=C$ и $C=O$ в метилизоцианате и изоциановой кислоте, измеренная методом дифракции электронов⁵, говорит о большей их прочности по сравнению с обычными двойными связями.

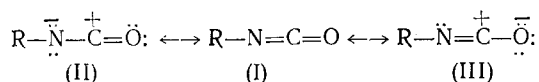
Из табл. I видно, что изоцианаты $RNCO$ обладают большими дипольными моментами, существенный вклад в которые вносит NCO -группа.

ТАБЛИЦА I

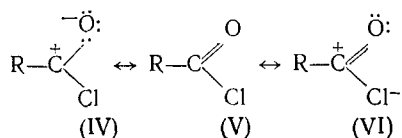
 Дипольные моменты (μ) некоторых изоцианатов и изотиоцианатов

Соединение	$RNCO$	CH_3NCO	C_3H_5NCO	C_6H_5NCO	$HNCS$	CH_3NCS	C_2H_5NCS	C_6H_5NCS
μ (дебай)	1,59 ¹²	2,81 ⁶	2,81 ¹³	2,3 ¹³	1,72 ¹⁴	3,18 ¹³	3,31 ¹³	3,0 ¹³

Из факта уменьшения* величины дипольного момента при переходе от алкилизотиоцианатов к $HNCO$, т. е. при увеличении диполя $R(\delta^+)—N(\delta^-)$ от $\mu_{CN}=0,61 D^{15}$ до $\mu_{HN}=1,42 D^{15}$ можно сделать вывод, что момент NCO -группы имеет знак, обратный знаку момента связи $R\equiv N$. Следовательно, можно считать, что атом азота в NCO -группе более отрицателен, чем атом кислорода. Это соображение подтверждается также возрастанием дипольного момента при переходе от изоцианатов к изотиоцианатам, которое можно трактовать как результат замены атома кислорода в NCO на менее электроотрицательную серу (электроотрицательности по Полингу⁹: кислород 1,4, сера 0,4**). Химическое поведение изоцианатов наиболее полно согласуется с таким распределением зарядов и электронных плотностей в NCO -группе, которое описывается сопряжением следующих валентных структур (I—III)^{6,9}:



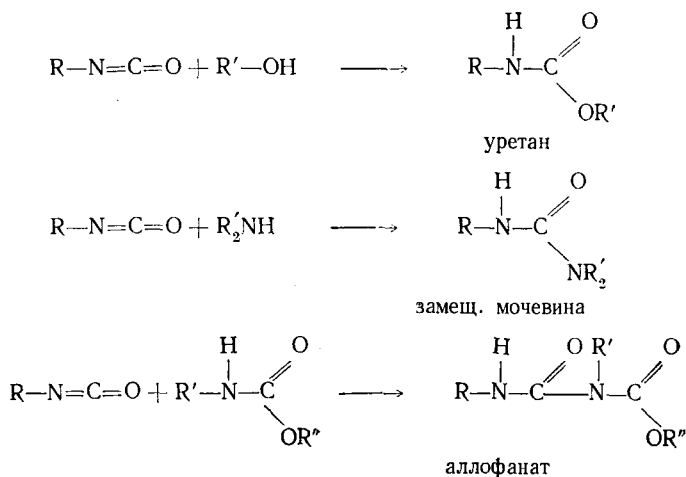
Углерод NCO -группы является сильно акцепторным, сходным по ряду свойств с углеродом хлорангарида (структуры IV—VI):



Азот и кислород NCO -группы несут, в основном, отрицательный заряд и обладают электронодонорными свойствами. Поэтому эта группа подвержена как нуклеофильным, так и электрофильным атакам. В большинстве случаев изоцианаты проявляют себя как электрофильные реагенты. Наиболее типичны для них реакции нуклеофильного присоединения с участием кислород- и азотсодержащих веществ, например:

* Количественно уменьшение дипольного момента $RNCO$ и $RNCS$ при замене алкильного радикала на водород более значительно, чем следует из векторного суммирования диполей⁶.

** Величины электроотрицательности выражены в электрон-вольтах.



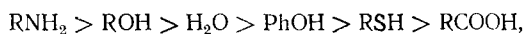
Данные по термодинамике реакции присоединения к изоцианатам ограничены. Можно назвать лишь одну работу Ловеринга и Лейдлера¹⁶, где были измерены теплоты взаимодействия некоторых арилизоцианатов с бутиловыми спиртами.

ТАБЛИЦА 2

Скорости реакции PhNCO с различными соединениями в толуоле (80°)¹⁷

Соединение	10 ⁴ k, л/моль·сек	Относительная скорость	Соединение	10 ⁴ k, л/моль·сек	Относительная скорость
Бутанол-1	30	1500	Масляная кислота	2	100
Вода	6	300	Анид масляной кислоты	0,3	15
Дифенилмочевина	2	100	Фенилэтилуретан	0,02	1

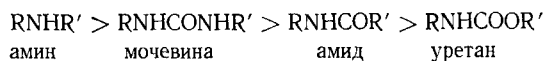
Как правило, в отсутствие катализаторов реакционная способность различных нуклеофильных соединений по отношению к изоцианату меняется в ряду:



для аминов:



а в ряду азотсодержащих соединений



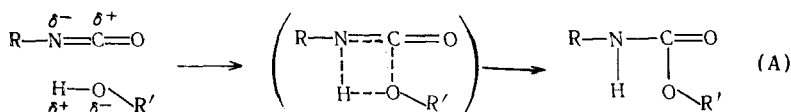
Количественное соотношение скоростей видно из табл. 2.

3. КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ИЗОЦИАНАТОВ СО СПИРТАМИ

Относительно лучше других изучена реакция взаимодействия изоцианатов со спиртами, но и в этом случае механизм реакции еще далек от полной ясности. В настоящее время в литературе обсуждается несколько возможных схем реакции, общим для которых является предположение о нуклеофильной атаке спиртом или другим реагентом NCO-группы изоцианата. Можно представить себе несколько путей некаталитической ре-

акции нуклеофильного присоединения спирт — изоцианат. Аналогичные схемы могут быть предложены для реакций меркаптанов, а также изотиоцианатов.

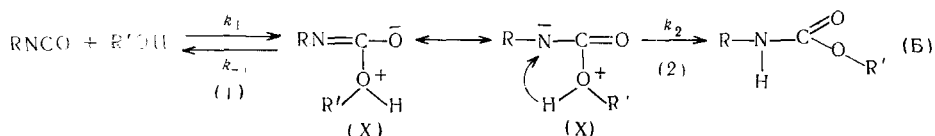
А. Непосредственное присоединение $R'OH$ к $RNCO$ с образованием четырехчленного активированного комплекса ¹⁸⁻²⁰:



Предварительная координация, соответствующая взаиморасположению молекул в активированном комплексе, является естественной при образовании сольватов. В пользу такого механизма говорят большие отрицательные энтропии активации в некаталитических реакциях изоцианатов со спиртами ¹⁶.

Например, при взаимодействии *p*-хлорфенизоцианата с метиловым спиртом в гептане ²¹ $\Delta S^\ddagger = -44,5$ э. е. при $E = 8,2$ ккал/моль.

Б. Предварительное обратимое присоединение с образованием промежуточного комплекса (X) ионной структуры по схеме, принятой для реакций других карбонильных соединений ^{22, 23}, с дальнейшим мономолекулярным превращением его в уретан путем прототропной перегруппировки:



Эта схема подобна той, которую предложил Заградник ²⁴ для реакции изотиоцианатов с гидроксил-ионом в водно-диоксановых и водно-спиртовых растворах. Наблюдаемые в реакциях изоцианатов и изотиоцианатов большие положительные значения параметра ρ в уравнении Гамметта (см. стр. 2183) подтверждают механизм (Б) в том случае: а) если процесс лимитирует нуклеофильная атака по реакции (1); б) если реакция (1) быстра и равновесна, и константа равновесия растет при увеличении электрофильности заместителя в группе R (например в фениле).

По формально кинетическим признакам схемы А и Б неразличимы. В обоих случаях скорость реакции описывается уравнением второго порядка (3):

$$-dC_{RNCO}/dt = kC_{RNCO}C_{R'OH} \quad (3)$$

Для схемы (А) $k = k_{ист.}$. Для схемы (Б): а) при $k_1C_{R'OH} \ll k_{-1}$, k_2 имеем $k = \frac{k_1k_2}{k_{-1} + k_2}$ или в пределе для $k_2 \gg k_{-1}$ справедливо $k = k_1$;

б) при $k_1C_{R'OH} \gg k_2$ (равновесие): $k = Kk_2$, где K — константа равновесия стадии (1).

В. Так же, как и в схеме (Б), образование в первой стадии продукта присоединения (X), который превращается в уретан бимолекулярно, в результате реакции со второй молекулой $R'OH$:

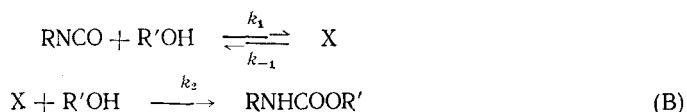


Схема (В) была предложена Бекером с сотрудниками^{25,26} для объяснения наблюдающегося в некоторых условиях роста константы скорости второго порядка, с содержанием спирта в смеси. Действительно, при $k_1 C_{R'OH} \ll k_{-1}, k_2$, когда применим метод квазистационарности по промежуточному продукту, для скорости процесса в соответствии со схемой (В) справедливо уравнение (4):

$$-dC_{RNCO}/dt =$$

$$k_2 C_{RNCO} C_{R'OH}^2 / (k_{-1} + k_2 C_{R'OH}) \quad (4)$$

Следовательно, если исходить при анализе скорости процесса из уравнения (3), то наблюдаемая здесь «константа второго порядка» будет кажущейся величиной, равной (5):

$$k_{\text{набл}} = k_2 C_{R'OH} / (k_{-1} + k_2 C_{R'OH}) \quad (5)$$

В настоящее время появилось много фактов, свидетельствующих о том, что в большинстве случаев второй порядок строго выполняется до значительных глубин превращения при реакции как мономерных, так и полимерных соединений^{21,27}. Кроме того, имеются данные, не подтверждающие в ряде случаев ме-

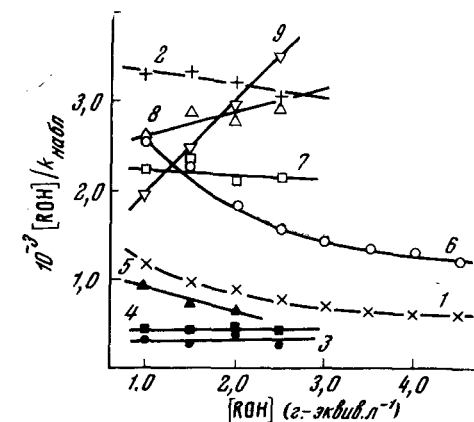
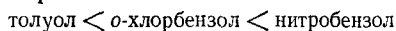


Рис. 1. Реакции фенилизоцианата со спиртами и гликолями: 1 — этанол, 2 — 2-этоксиэтанол, 3 — триметиленгликоль, 4 — тетраметиленгликоль, 5 — гексаметиленгликоль, 6 — этиленгликоль, 7 — диэтиленгликоль, 8 — триэтиленгликоль, 9 — тетраэтиленгликоль²⁷

ханизм Бекера. Так, Робертсон²⁸, изучая кинетику взаимодействия фенилизоцианата с рядом спиртов и гликолей, показал, что в большинстве случаев данные не описываются уравнением (5), т. е. не наблюдается линейной зависимости с положительным наклоном в координатах $(C_{RON}/k; C_{RON})$ (рис. 1).

4. ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ СРЕДЫ НА РЕАКЦИЮ ИЗОЦИАНАТОВ СО СПИРТАМИ

Наблюдаемая рядом авторов зависимость константы скорости второго порядка от концентрации спирта в некоторых растворителях связана, по-видимому, не столько с «катализом» спиртом, а является следствием изменения полярных и других свойств среды. Например, нами с Тигером^{29,30} было установлено, что при реакции фенилизоцианата с метиловым спиртом рост концентрации спирта в диоксановом растворе вызывает увеличение константы скорости. Однако подобное увеличение константы наблюдается также, если при постоянной концентрации спирта увеличивать концентрацию полярного дихлорэтана. Поскольку в обоих случаях соблюдается линейная связь между логарифмом константы скорости и функцией Кирквуда $(\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$ (где ϵ — диэлектрическая проницаемость среды), то можно заключить, что именно рост полярности среды при добавлении спирта и дихлорэтана ответственен за увеличение константы скорости реакции. О том, что скорость реакции увеличивается с увеличением диэлектрической проницаемости среды, свидетельствуют также данные по кинетике взаимодействия гексаметилендиизоцианата со спиртами в ряду растворителей³¹:



Таким образом, заключение Эфраима с сотрудниками³² о том, что рост полярности среды ведет к подавлению реакции, — неверно. По-ви-

димому, существенную роль в действии растворителя на скорость реакции спирта с изоцианатом играет, помимо полярности, специфическое взаимодействие молекул растворителя с молекулами спирта и изоцианата. Как правило, наличие этого взаимодействия приводит к дезактивации молекул реагентов. Например, малополярный, но инертный в отношении специфического взаимодействия с реагентами растворитель способствует ускорению реакции. Так, по нашим с Тигером данным^{29, 30}, взаимодействие фенилизотиоцианата с метиловым спиртом ускоряется с увеличением доли гептана в смешанном растворителе гептан — диоксан, несмотря на постоянство диэлектрической проницаемости системы.

5. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ СТРОЕНИЯ ИЗОЦИАНАТА

Существенное влияние на активность изоцианатной группы оказывает строение радикала R в молекуле RNCO. В соответствии с описанной выше электронной структурой NCO электронопритягивающие радикалы будут увеличивать долю положительного заряда на углероде, электрононагнетающие — уменьшать ее.

Как правило, ароматические изоцианаты активнее алифатических и арил-алкилизотиоцианатов³³. Однако количественные сопоставления их реакционной способности, по данным разных авторов, существенно отличаются друг от друга.

В случае реакции с *n*-бутанолом, например, при 37° в толуоле в присутствии триэтиламина константы скорости (k' и k'') * равны³⁴: для 2,4-ТДИ ** $k' = 330 \cdot 10^{-4}$ л/моль·сек; $k'' = 28 \cdot 10^{-4}$ л/моль·сек; для ГМДИ ** $k' = 0,83 \cdot 10^{-4}$ л/моль·сек; $k'' = 0,42 \cdot 10^{-4}$ л/моль·сек.

В случае реакции с полиэтиленгликольдипинатом³⁵ при 100° имеем для 2,4-ТДИ $k = 36 \cdot 10^{-4}$ л/моль·сек; $E = 11$ ккал/моль; и для ГМДИ $k = 8,3 \cdot 10^{-4}$ л/моль·сек; $E = 11$ ккал/моль.

Как следует из работ Сато²⁷ и Гриншилдса и других³¹, кинетический закон реакции алкил- или алкиленизоцианатов со спиртами на больших глубинах превращения заметно отклоняется от бимолекулярного за счет большей чувствительности скорости процесса к каталитическому действию уретана. По мнению Гриншилдса и других³¹, кинетика взаимодействия гексаметилендиизоцианата с бутанолом-2 и полиэтиленгликолем в толуоле описывается уравнением:

$$dx/dt = \alpha(a-x)(b-x)^2 + \beta(a-x)(b-x)x \quad (6)$$

где x — текущая концентрация уретана; a и b — исходные концентрации изоцианата и спирта, соответственно; α и β — константы.

В случае арилизотиоцианатов введение заместителей в бензольное кольцо меняет активность NCO-группы. При введении заместителей в фенилизотиоцианат скорость меняется в соответствии с уравнением Гамметта³⁷:

$$\lg k_{\text{зам}}/k_0 = \rho\sigma \quad (7)$$

где k_0 и $k_{\text{зам}}$ — константы скорости реакции незамещенного и замещенного фенилизотиоцианата; σ — параметр, характеризующий заместитель, а ρ — параметр, характеризующий тип реакции и чувствительность ее к действию заместителя.

По данным разных авторов^{38, 39} $\rho = 1,69$ — $1,98$. Интересно, что для замещенных тиоизоцианатов $\rho = 1,7$ ⁴⁰. Положительное значение ρ указы-

* k' и k'' — константы скорости реакции первой и второй изоцианатных групп в диизоцианате, соответственно.

** ТДИ — толуиленидиизоцианат, ГМДИ — гексаметилендиизоцианат.

вает на ускорение реакции при введении электропритягивающих заместителей.

Точность значений σ для NCO и уретановых групп так же, как и значений ρ пока еще не достаточна для вычислений скорости реакции отдельных NCO-групп в замещенных и многофункциональных изоцианатах.

Константы σ Гамметта для NCO и других заместителей

ТАБЛИЦА 3

Заместитель	σ		Заместитель	σ	
	по ³⁹	по ³⁸		по ³⁸	по ³⁸
<i>p</i> -NO ₂	1,27 *	—	<i>p</i> -NHCOOR **	—	0,038
<i>m</i> -NCO	0,43	0,30	<i>p</i> -(CH ₂ C ₆ H ₄ NHCOOC ₂ H ₅)	0,01	—
<i>p</i> -NCO	0,35	0,24	<i>p</i> -NHCOOC ₄ H ₉ - <i>n</i>	-0,05	—
<i>p</i> -Cl	0,23 *	—	<i>p</i> -(CH ₂ C ₆ H ₄ NHCOOC ₄ H ₉ - <i>n</i>)	-0,05	—
<i>p</i> -(CH ₂ -C ₆ H ₄ -NCO)	0,04	—	<i>m</i> -CH ₃	-0,07 *	—
<i>m</i> -NHCOOC ₄ H ₉ - <i>n</i>	0,01-0,06	—	<i>p</i> -CH ₃	-0,17 *	—
<i>m</i> -NHCOOR **	—	0,025			

* По данным Хамметта ³⁷.

** R=2-этилгексил.

В табл. 3 приведены найденные из сопоставления скоростей реакции изоцианатов со спиртами значения параметров σ для NCO и уретановых групп; здесь же приведены для сравнения значения параметров σ для других заместителей по данным Гамметта.

В литературе отсутствуют данные о влиянии орто-заместителей на активность арилизоцианатов. Оценка этого влияния может быть сделана с помощью уравнения Тафта ³⁷. Кроме того, при изменении температуры и растворителя, а также в случае каталитических реакций значения ρ обычно претерпевают изменения, не зная которых, нельзя проводить расчеты констант скорости замещенных изоцианатов. Например, по нашим с Тигером ^{29, 30} данным, для некаталитической реакции замещенных фенилизотиоцианатов с метиловым спиртом в гептане параметр $\rho=3,3$, причем добавление в гептан диоксана приводит к его снижению. В чистом диоксане $\rho=2,6$.

6. ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ДИИЗОЦИАНАТОВ СО СПИРТАМИ

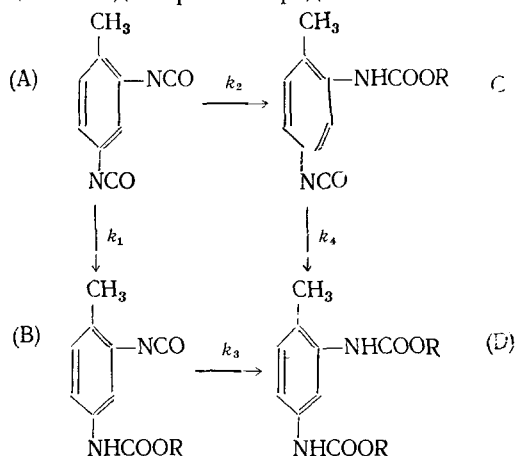
Возможность предвычислить константу скорости взаимодействия каждой из NCO-групп со спиртом в диизоцианатах имеет не только теоретическое, но и большое практическое значение. Неодинаковая реакционная способность NCO-групп в диизоцианатах накладывает свой существенный отпечаток на кинетику образования полиуретана, величину его среднего молекулярного веса и характер молекулярного весового распределения ⁴¹. Очень резко это проявляется в одном из наиболее распространенных технических продуктов — смеси 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианатов.

Особенно сильно должны отличаться реакционноспособности NCO-групп в 2,4-толуилендиизоцианате, так как группа в положении 4 не «блокирована» метильным заместителем, и она активирована изоцианатной группой в положении 2, а вторая NCO-группа реагирует в основном уже тогда, когда в положении 4 произошло замещение на уретановую группу. Отсюда следует, что приведенные в литературе многочисленные данные о величинах k' и k'' в диизоцианатах в действительности характеризуют: k' — в основном реакционноспособность первой, наиболее активной NCO-группы в диизоцианате; k'' — (косвенно) реакционную способность изоцианатной группы уже в изоцианат-уретане, а никак не в

диизоцианате. Например, в 2,4-толуилендиизоцианате после реакции более активной NCO-группы в положении 4 для группы NCO в положении 2 появился новый заместитель в мета-положении — уретановая группа; при этом параметр σ изменился от $\sim 0,43$ до величины, близкой к нулю, чему при $\rho=2$ соответствует почти десятикратное, как следует из уравнения Гамметта, увеличение константы скорости, которым никак нельзя пренебречь, как это делают Ферштендиг и Шеррер³³.

Термины «в основном» и «косвенно» употреблены выше не случайно. Дело в том, что вычисление констант скорости по двум прямолинейным участкам на анаморфозах кинетических кривых, как это делают авторы почти всех имеющихся работ, является иногда не совсем верным, а часто совсем неверным. Остановимся на этом подробнее.

Проводя реакцию 2,4-ТДИ с избытком спирта ROH, мы должны различать четыре реакции псевдо-первого порядка:



Изменение суммарной концентрации изоцианатных групп $[NCO] = 2[A] + [B] + [C]$ может быть описано уравнением (8):

$$[NCO] = [A]_0 \left\{ 2e^{-(k_1+k_2)t} + \frac{k_1}{k_3 - k_1 - k_2} [e^{-(k_1+k_2)t} - e^{-k_3t}] + \frac{k_2}{k_4 - k_1 - k_2} [e^{-(k_1+k_2)t} - e^{-k_4t}] \right\} \quad (8)$$

Оценив соотношения между k_1, k_2, k_3, k_4 по уравнению Гамметта, Брок³⁹ принял, что $k_2 = 0,34 k_1, k_3 = 0,0745 k_1$ и $k_4 = 0,219 k_1$. Положив $k_1 = 0,01$, он, пользуясь вышеприведенным уравнением, представил графически изменение концентраций соединений А, В, С и суммарной концентрации изоцианатных групп со временем. Построение зависимости $\lg [NCO]$ от t действительно дает анаморфозу, состоящую из двух прямолинейных отрезков, по которым можно найти кажущиеся константы скорости k' и k'' , которые не соответствуют истинным значениям k_1 и k_2 . Действительно, было найдено $k' = 0,0053; k'' = 0,001$ вместо первоначально введенных в расчет значений $k_1 = 0,01$ и $k_2 = 0,034$.

Значения констант и их отношений, полученные различными авторами, в близких условиях часто существенно отличаются друг от друга. В табл. 4 приведены константы скорости реакции обеих NCO-групп 2,4-толуилендиизоцианата со спиртами; данные Мортонa и Денза⁴² сильно отличаются от данных Тацумы, полученных в близких условиях. Константы k' и k'' , рассчитанные Буркусом и Эккертом³⁴ из простой двухстадийной схемы с применением более совершенного метода Фрос-

та ⁴³ в случае несимметричного 2,4-ТДИ, являются сложными величинами, не отражающими реакционную способность двух NCO-групп.

Обычно с ростом температуры различие в реакционной способности NCO-групп в диизоцианате и изоцианатуретане сглаживается, и излом на анаморфозе кинетической кривой исчезает. Это наступает тем раньше, чем менее связаны друг с другом индуктивно или стерически два реакционных центра в диизоцианате. Даже для 2,4-ТДИ анаморфоза кинетической кривой при 100° не имеет изломов. В случае 4,4'-дифенилметандиизоцианата уже при 30° анаморфоза не имеет излома до 70% преобразования ¹.

Совершенно ясно, что получение констант отдельных стадий в таких многостадийных последовательно-параллельных реакциях, как реакции несимметричных ди- и триизоцианатов, возможно только с применением электронно-счетных машин. Примером этого является работа Ферштендига и Шеррера ³³, в которой приведен ряд достоверных значений констант для некоторых симметричных арил- и арил-алкилдиизоцианатов.

7. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИЗОЦИАНАТОВ СО СПИРТАМИ ОТ СТРОЕНИЯ СПИРТА

Активность спирта зависит как от положения OH-группы, так и от наличия заместителей в молекуле. Имеющиеся данные несистематичны и часто разноречивы. Однако твердо установлено, что первичные гидроксильные группы активнее вторичных. Например, по данным Ловеринга и Лейдлера ¹⁶ наблюдаемые константы скорости реакций PhNCO с *n*-C₄H₉OH, *i*-C₄H₉OH и *втор*-C₄H₉OH в спирте при 25° равны 4,6 · 10⁻⁴; 3,0 · 10⁻⁴; 1,44 · 10⁻⁴ л/моль · сек, соответственно.

Дейер с сотрудниками ⁴⁴ нашла, что константы скорости реакций PhNCO с *n*-C₄H₉OH и *втор*-C₄H₉OH в ксилоле при 25° равны 4,4 · 10⁻⁴ и 1,4 · 10⁻⁴ л/моль · сек.

Константы скорости реакции ТДИ с гликолями при 40° равны 0,4 · 10⁻⁴ л/моль · сек (полиоксипропиленгликоль) и 0,78 · 10⁻⁴ л/моль · сек (полиоксиэтиленгликоль) ⁴⁵.

Еще медленнее реагирует *трет*-C₄H₉OH. Так, по данным Бекера ^{25, 26} для реакции PhNCO со спиртами в дибутиловом эфире при 20° константы скорости в ряду спиртов CH₃OH, C₂H₅OH, CH₃CH(OH)CH₃, *трет*-C₄H₉OH равны 0,28 · 10⁻⁴; 0,48 · 10⁻⁴; 0,23 · 10⁻⁴; 0,008 · 10⁻⁴ л/моль · сек.

Однако особенно велико различие в скоростях в случае каталитических реакций. Например, по данным Виссмана и других ⁴⁵, константы скорости реакций ТДИ с гликолями при 40° в присутствии 0,005% ди-*n*-бутилдилаурината олова равны 0,87 · 10⁻⁴ л/моль · сек (полиоксипропиленгликоль) и 27,1 · 10⁻⁴ л/моль · сек (полиоксиэтиленгликоль).

Как абсолютные значения скоростей взаимодействия первичных и вторичных спиртов с изоцианатами, так и их отношение зависят от природы и концентрации катализатора. В табл. 5 представлены данные для серии различных спиртов с фенилизоцианатом в растворе толуола.

Как видно из табл. 5, дибутилдилауринат олова особенно сильно увеличивает различие в скорости реакции первичных и вторичных гидроксильных групп. Интересно, что при реакции полиоксипропиленгликоля удается наблюдать две стадии с константами $k_{перв}$ и $k_{втор}$, характеризующими взаимодействие фенилизоцианата с первичными и вторичными гидроксильными диола соответственно ⁴⁷. Однако трудно предположить, что авторам удалось количественно разделить эти две стадии реакции. Видимо, каждая из констант является эффективной величиной.

Введение электрооттягивающих заместителей в молекулу уменьшает его реакционную способность, что связано как со снижением основ-

ТАБЛИЦА 4

Значения констант скорости реакции 2,4-толуилндиизоцианата со спиртами по данным разных авторов

Температура, °C	Растворитель	Реагент	$k' \cdot 10^4$, л/моль·сек	$k'' \cdot 10^4$, л/моль·сек	k'/k''	E' , ккал/моль	E'' , ккал/моль	Ссылки на литературу
30	Хлорбензол	Диэтиленгликольадипинат	0,45	0,057	7,9	9,3	12,6	42
25	Ксилол	p-C ₄ H ₉ OH	0,62	0,25	10,5	8,5	10,5	42
35	Ксилол	То же	4,22	0,44	9,6	—	—	42
25	Толуол	» »	13,0	0,42	31,0	1,0	—	42
21,4	То же	» »	25,5	20,5	12,4	3,1	3,6	34
40	То же	C ₂ H ₅ OH	27,6	1,3	21,3	11,0	—	33

ТАБЛИЦА 5

Константы скорости реакции фенилизоцианата со спиртами (растворитель—толуол; 30°; концентрация катализатора 10^{-4} моль/л; [NCO]:[OH]=1)⁴⁶

Катализатор	$k \cdot 10^4$ л/экви·сек											
	1-C ₄ H ₉ OH	2-C ₄ H ₉ OH	$k_{\text{перв}}/k_{\text{втор}}$	ПОЭГ *	ПОПГ *		А 3-метокси-1 пропанол	В 2-метокси-1 пропанол	С 1-метокси-2 пропанол	k_A/k_B	k_A/k_C	k_B/k_C
					$k_{\text{перв}}$	$k_{\text{втор}}$						
Без катализатора	0,9	0,3	3,0	—	—	—	0,5	0,4	0,2	1,2	2,5	2,0
Дибутилдилауринат олова(IV)	290,0	24,2	12,0	151 **	17,5	6,6	262,0	75,7	15,2	3,5	12,2	4,9
Каприлат олова (II)	12,0	3,4	3,5	—	—	—	60,3	—	48,5	—	1,2	—
Олеат олова (II)	6,9	2,0	3,5	—	—	—	40,4	—	41,4	—	1,0	—
Нафтенат свинца (II)	6,3	0,9	7,0	—	—	—	32,0	106,5	68,0	0,3	0,5	1,6

* По данным работы ⁴⁷. ПОЭГ—полиоксиэтиленгликоль; ПОПГ—полиоксипропиленгликоль.** Концентрация катализатора $0,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

ности кислорода гидроксила, так и с появлением стерических затруднений. Так, при реакции 3,3-динитропентаметилендиизоцианата со спиртами при 30° были определены следующие константы скорости в диметилформамиде ⁴⁸:

1,3-пропандиол	$k=3 \cdot 10^{-4}$ л/моль·сек;
3,3-динитро-1,5-пентандиол	$k=0,29 \cdot 10^{-4}$ л/моль·сек;
2,2-динитро-1,3-пропандиол	$k=0,064 \cdot 10^{-4}$ л/моль·сек.

Недавно подробные исследования реакции нитроспиртов с фенилизотиоанатом было выполнено Солодовой ⁴⁹ (табл. 6). Согласно ⁴⁹, для нитро-

ТАБЛИЦА 6
Константы скорости реакции фенилизотианата с некоторыми нитроспиртами (50°, растворитель—этилацетат; [NCO]=[OH]=0,6) ⁴⁹

Спирт	$k \cdot 10^4$ л/моль·сек	$k_{\text{спирт}}/k_{\text{нитроспирт}}$
Этанол	34,6	17,9
Нитроэтанол	1,93	—
Изопропанол	10,5	7,37
I-Нитропропанол-2	1,42	—
Трет.-бутанол	3,9	7,2
I-Нитро-2-метилпропанол-2	0,54	—

спиртов изменение реакционной способности при переходе от первичных к третичным спиртам становится менее резким (табл. 7), что автор связывает со стерическими причинами. В случае нитро-

ТАБЛИЦА 7
Относительные активности спиртов и нитроспиртов ⁴⁹

Спирты	Третичные	Вторичные	Первичные
Простые спирты	1	2,7	8,9
Нитроспирты	1	2,6	3,6

спиртов, уже имеющих «объемистые» NO₂-группы, вызывающие сильное стерическое блокирование гидроксильных групп (в случае вторичных и третичных спиртов) меньше сказывается на активности спирта.

Введение в молекулу спирта метоксигруппы способствует повышению его активности по сравнению с метильной или этильной группами. На-

ТАБЛИЦА 8
Влияние длины цепи полиола на его реакционную способность в реакции полиоксипропиленгликоля с ТДИ (50°) ⁴⁵

Полиол экв. вес	Концентрация OH-групп (экв/л)	$k \cdot 10^4$ л/экв·сек
980	0,8	1,0
525	1,49	1,3
388	1,88	1,3
680	0,8	1,0
525+толуол *	0,89	0,7
388+толуол *	0,89	0,8

* Опыты проведены с добавлением толуола для сохранения постоянной концентрации OH при изменении молекулярного веса полиола.

ТАБЛИЦА 9
Зависимость константы скорости от строения и концентрации диолов (растворитель—диоксан; 30°; [PhNCO]=0,2 моль/л) ²⁸

Гликоль	[OH] (экв/л), $k \cdot 10^4$ л/экв мин		
	0,2	1,0	2,0
C ₂ H ₆ OH	—	7,74	20,5
HOCH ₂ CH ₂ OH	1,02	3,78	10,5
HO(CH ₂ CH ₂ O) ₂ H	1,56	4,32	9,18
HO(CH ₂ CH ₂ O) ₃ H	1,92	3,66	6,84
HO(CH ₂ CH ₂ O) ₄ H	2,84	4,86	6,24
HO(CH ₂) ₃ OH	—	22,1	39,6
HO(CH ₂) ₄ OH	—	19,2	37,9
HO(CH ₂) ₅ OH	—	9,8	26,3

пример, 2,4-толуилنديзоцианат в этилацетате реагирует при 78° с 2-метил-2-нитропропандиолом-1,3 $[\text{HO} \cdot \text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{C}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{OH}]$ с константой скорости $k = 14,6 \cdot 10^{-4}$ л/моль сек, а с 2-оксиметил-2-нитропропандиолом-1,3 с $k = 40,0 \cdot 10^{-4}$ л/моль · сек. Весьма важно влияние длины цепи полимерных диолов на реакционную способность их концевых групп. Хотя в литературе очень мало сведений по этому вопросу, но имеющиеся данные говорят о небольшом влиянии степени полимеризации на константу скорости^{28, 36, 45, 50} (табл. 8).

При малых степенях полимеризации, когда длина цепи гликоля составляет 3—6 звеньев, наблюдается некоторое изменение константы скорости с числом звеньев. Однако тот факт, что характер изменения зависит от концентрации диола (табл. 9), говорит скорее о влиянии соотношения между концевыми группами и группами в цепи на свойства среды и отсюда на скорость реакции.

Мало влияет на величину константы скорости, отнесенной к одному эквиваленту, и степень полифункциональности полиолов (табл. 10).

ТАБЛИЦА 10

Реакция ТДИ с полиоксипропиленгликолем (ср. экв. вес 1000), 60° 45

Спирт *	$k \cdot 10^4$ л/экв. сек	Спирт *	$k \cdot 10^4$ л/экв. сек
Тетраол (пентаэритрит)	1,68	Диол (пропиленгликоль)	1,73
Триол (триметилпропан)	1,86	Триол (глицерин)	1,59

* В скобках указан спирт—инициатор полимеризации окиси пропилена.

8. КАТАЛИЗ В РЕАКЦИИ ИЗОЦИАНАТОВ СО СПИРТАМИ

Вопрос о механизме катализа в реакциях изоцианатов со спиртами тесно переплетается с проблемой механизма катализа в реакциях других карбонильных соединений²², с одной стороны, и активированием спиртов и других содержащих гидроксил соединений,— с другой⁵¹. Однако кроме весьма интересных и мало изученных теоретических аспектов катализ в реакциях изоцианатов со спиртами имеет также важное практическое значение.

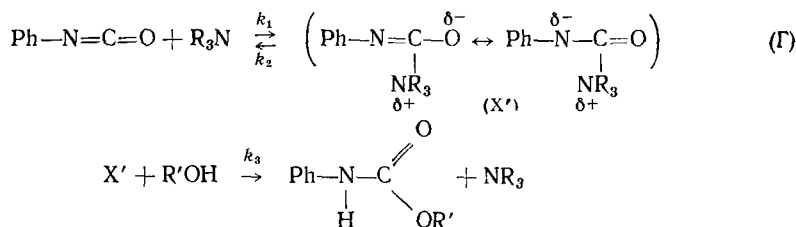
При подборе промышленных катализаторов для получения полиэфируретановых каучуков предъявляемые к ним требования зависят от характера процесса и технологии. Например, при формовании изделий непосредственно из полимерной массы нужно, чтобы она определенное время с момента смешения реагентов сохраняла пластичность и подвижность, а затем, достаточно быстро превращалась в вулканизированный полиуретановый каучук¹. То же самое требуется при нанесении пленочных и лаковых полиуретановых покрытий: «живучесть» смеси на время от момента смешения полиола и диизоцианата до нанесения его на поверхность и затем быстрое затвердевание в прочную пленку⁵². При изготовлении пенополиуретанов от катализатора требуется селективность воздействия на реакцию диизоцианат — полиэфирдиол и диизоцианат — вода. Во всех указанных случаях катализаторы не должны способствовать старению полученных с их помощью полиуретановых каучуков ни путем ускорения окислительной или фотодеструкции изделий, ни катализом в образовании аллофанатных дополнительных связей при взаимодействии со следами непрореагировавшего изоцианата.

Из приведенного выше, далеко не полного перечня многообразных требований к катализаторам, видно, что рациональный их подбор может быть осуществлен только на основе систематических комплексных исследований кинетики, механизма и химизма действия катализаторов. В настоящее время в литературе имеется лишь несколько работ, посвященных количественному изучению природы и действия катализаторов на реакции изоцианатов.

Хотя описано большое количество катализаторов, вопрос о механизме катализа, т. е. вопрос о том, почему воздействие катализатора на молекулу реагента повышает ее активность, остается открытым. Решение его осложняется тем, что каталитическим действием на реакции изоцианатов со спиртами обладают соединения, принадлежащие к различным классам и имеющие часто прямо противоположные свойства. Катализ в реакциях изоцианатов имеет ряд общих черт с катализом в реакциях некоторых карбонильных соединений, например хлорангидридов, ангидридов, сложных эфиров и др. Однако здесь имеются свои особенности, связанные как со строением NCO-группы, так и с тем, что во всех указанных случаях происходит нуклеофильное замещение, а в реакциях изоцианатов — нуклеофильное присоединение. Реакции изоцианатов так же, как гидролиз и алкоголиз некоторых карбонильных соединений, ускоряются основаниями^{53, 54}. Для них типичен катализ органическими соединениями металлов⁴, менее характерный для карбонильных соединений, но все же описанный в литературе⁵⁵. Кислотный катализ, очень распространенный для сложных эфиров и амидов кислот, мало эффективен для изоцианатов, что роднит их с хлорангидридами кислот. Видимо, в обоих случаях это связано с низкой основностью соединений. Так же, как и в случае реакций ацилирования с участием хлорангидридов и ангидридов кислот, присоединение спиртов к изоцианатам ускоряется третичными аминами^{4, 56, 57}.

Многие авторы объясняют действие катализатора наличием комплексобразования, однако недостаточно предположить, что катализатор дает комплекс с одним из реагентов. Недостаточно даже установить факт образования комплекса. Известно много случаев, когда обнаруженные комплексы не принимают участия в реакции. Надо показать, что скорость реакции пропорциональна концентрации комплекса катализатора с одним из реагентов. Очень важно для понимания действия катализатора выяснить, почему образование того или иного комплекса ведет к увеличению реакционной способности молекулы реагента. Наиболее изученными считаются катализаторы аминного типа. Однако механизм катализа ими реакции изоцианатов со спиртами до сих пор еще не ясен.

Уже начиная с первых количественных работ по катализу^{25, 26} обсуждается возможность активирования амином как молекулы изоцианата^{25, 26, 58, 59}, так и молекулы гидроксилсодержащего соединения⁶⁰⁻⁶². В первом случае была предложена схема (Г)^{25, 26}, в соответствии с существующими представлениями о катализе аминами реакций нуклеофильного замещения при карбониле²²:



Можно предположить так же, как в случае катализа ацилирования хлорангхидами⁵⁷, что появление при карбониле весьма сильного электроноттягивающего заместителя NR_3^+ существенно увеличивает дефицит электронной плотности на углероде, с одной стороны, и появляется новый электронодонорный центр — с другой. Оба фактора способствуют последующему присоединению молекулы спирта к комплексу X' .

На основе схемы (Г) было получено уравнение для скорости реакции:

$$-dC_{\text{RNCO}}/dt = \frac{k_1 k_3 C_{\text{R}'\text{OH}} C_{\text{RNCO}} C_{\text{NR}_3}}{k_2 + k_3 C_{\text{R}'\text{OH}}} \quad (9)$$

исходя из предположения о стационарности по промежуточному комплексу, согласно которому расхождение комплекса происходит быстрее, чем его образование. Подтверждением правильности схемы (Г) некоторые авторы^{25,26,58} считают спрямление кинетических данных в координатах $[1/k_c, C_{\text{R}'\text{OH}}]$, соответствующих уравнению (9). Здесь $k_c = \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3 C_{\text{R}'\text{OH}}}$ — каталитическая

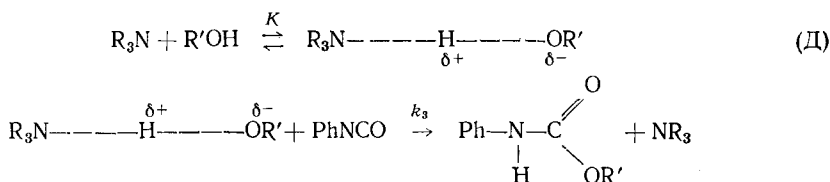
константа скорости в уравнении для наблюдаемой константы скорости:

$$k_{\text{набл.}} = k_0 + k_c C_{\text{NR}_3} \quad (10)$$

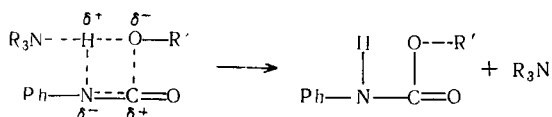
где k_0 — константа скорости некаталитической реакции. Уравнение, подобное уравнению (9), может быть получено и в предположении о быстром установлении равновесия образования комплекса и медленном его расхождении:

$$-dC_{\text{RNCO}}/dt = \frac{K k_3 C_{\text{R}'\text{OH}} C_{\text{RNCO}} C_{\text{NR}_3}}{1 + K C_{\text{R}'\text{OH}}} \quad (9')$$

Однако по смыслу схемы (Г) в обоих приведенных случаях наклон прямой в координатах $[1/k_c, C_{\text{R}'\text{OH}}]$ не должен зависеть от природы спирта, что в действительности имеет место^{25,26}. Оказалась ошибочной^{47,62} единственная работа⁶³, в которой якобы был обнаружен методом ИК спектроскопии комплекс, подобный постулируемому промежуточному продукту X' . В последнее время в литературе снова обсуждается механизм катализа аминами через образование комплекса амин — спирт⁶², с дальнейшим его медленным взаимодействием с изоцианатом (схема Д):



Последняя реакция может протекать с образованием четырехчленного активированного комплекса⁶², например:

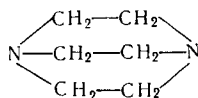


Кинетическое уравнение для механизма (Д) идентично уравнению (9). Поэтому на основе формально-кинетических данных нельзя

* Например, для $\text{N}(\text{CH}_3)_3: \sigma^* = +5,3$, ср. для $\text{NO}_2: \sigma^* = +3,9$; для $\text{F}: \sigma^* = +3,1$ ³⁷.

сделать выбор между двумя механизмами. В подтверждение справедливости механизма (Д) говорят известные в литературе факты образования водородных связей между соединениями, содержащими OH- и SH-группы, и различными аминами^{51, 62, 64, 65}. Образование таких комплексов существенно поляризует OH- и SH-связи, что проявляется в увеличении дипольных моментов, причем поляризация растет монотонно с увеличением основности амина⁵¹. Нередко образование водородных связей увеличивает реакционную способность гидроксилсодержащих соединений⁶⁶.

До последнего времени против схемы (Д) говорило отсутствие прямой корреляции между основностью амина и его каталитической активностью. Хотя большей частью с ростом основности амина его каталитическое действие растет, однако известен ряд случаев, когда амин малой основности обладает высокой активностью и наоборот. По данным работы⁵⁹ зависимость между константой скорости реакции PhNCO с 2-этилгексанолам в бензоле от рK_a ряда аминов линейна. Однако пентаметилгуанидин обладает на порядок меньшей, а 1,4-дiazобиккло-[2, 2, 2]-октан в пять раз большей скоростью, чем следует из их основности. Высокую каталитическую активность триэтилендиамина (1,4-дiazобиккло-[2, 2, 2]-октан) связывают с его структурой, делающей оба атома азота доступными для атаки изоцианатом:



С другой стороны, диэтиланилин, имеющий близкую основность, практически не активен из-за того, что этильные группы сильно экранируют атом азота. Подобное несоответствие между основностью амина и его каталитической активностью наблюдается при катализе реакций ацилирования хлорангидридами⁵⁷. Специальными опытами было показано, что в этих случаях играют важную роль стерические затруднения при подходе амина-катализатора к хлорангидриду. С другой стороны, в работе⁵⁹ установили, что активность аминов в отношении реакции полимеризации PhNCO меняется строго в порядке их основности (табл. 11), что говорит об отсутствии стерических помех при сближении амина с изоцианатом. Если действительно активным комплексом, образующимся в первой стадии каталитической реакции (схема Г), является комплекс амин—изоцианат, то стерические затруднения должны возникать только при атаке спиртом молекулы комплекса.

Против механизма (Д), по мнению Флинна и Ненортаса⁵⁹, говорит рост изотопного эффекта в реакции PhNCO с 2-этилгексанолам с увеличением основности амина. Эти авторы считают, что в случае такого ме-

ТАБЛИЦА 11

Относительная активность ряда аминов в полимеризации PhNCO и при образовании уретана в реакции PhNCO и 2-этилгексанолам и изотопный эффект в последней реакции в сопоставлении с основностью амина⁵⁹

Амин	рK _a	Активность в полимере	Активность при образовании уретана	k _c ^H /k _c ^D
1,4-Диазо-бицикло-[2,2,2]-октан	8,7	4	2	1,48
2-(N-фенилкарбамил)-1,1,3,3-тетраметилгуанидин	10,4	3	3	1,79
Пентаметилгуанидин	15,6	2	4	1,96
Гептаметилизобугуанидин	17,1	1	1	2,5

ханизма с ростом основности амина увеличивается «отрыв» водорода от спирта, что должно способствовать уменьшению роли изотопного эффекта в противоположность полученным данным*.

Во всех работах, где проводилось сопоставление активности амина-катализатора с его основностью, за меру последней берут значение pK_a , измеренное в водном растворе, несмотря на то, что реакция проводится в неводных средах. Переход от одного растворителя к другому может изменить не только абсолютное значение основности, но и последовательность расположения аминов в ряду⁶⁸. Действительно, при сопоставлении скорости каталитической реакции фенилизоцианата с 2-этилгексаноном в этилацетате Фаркас и Штром⁶² нашли корреляцию между значениями константы скорости k_c и параметром $E_{1/2}$ *, характеризующим основность аминов в этом неводном растворителе (табл. 12).

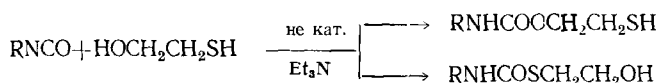
ТАБЛИЦА 12

Сопоставление каталитической активности, величины pK_a и основности в этилацетате ($E_{1/2}$) для ряда аминов в реакции фенилизоцианата с 2-этилгексаноном⁶²

Амин	k_{c2} , г/моль·сек	Относительная активность	pK_a	$E_{1/2}$
Триэтилендиамин	5600	1	8,60	124
2-Метил-1,4-диазо-бицикло[2,2,2]-октан	5130	0,92	8,86	168
Триэтиламин	500	0,19	10,64	186
N-Этилморфолин	315	0,05	7,15	291

Поэтому авторы⁶² в соответствии с результатами и других исследований^{60, 61} отдают предпочтение схеме (Д) в катализе аминами. Как видно из табл. 12, корреляция между k_c и pK_a отсутствует.

Интересно, что при реакции изоцианата с 2-меркаптоэтаноном некаталитическая реакция протекает с образованием только О-уретана, а S-уретан образуется при введении в реакционную среду амина-катализатора:



Объяснение этого факта, по мнению авторов⁶⁰, заключается в предпочтительном взаимодействии амина с более кислой SH-группой с образованием промежуточных соединений типа $R_3N\text{---}H\text{---}SCH_2\text{CH}_2\text{OH}$ и последующей ионизацией тиоспирта. Поскольку $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{S-}$ основнее $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, реакция в присутствии катализатора идет с образованием S-уретана. Следует отметить, что в концепции катализа за счет активации связи OH или SH при образовании водородной связи остается неясным, почему каталитическими свойствами должны обладать только амины, а не имеющие высокую донорную способность некоторые кислородные соединения: тетрагидрофуран, диоксан, простые эфиры. Как правило, в зависимости между константами основности веществ и способностью веществ к образованию водородных связей отсутствует качественное различие между азот- и кислородсодержащими

* Соображения Флина и Ненортаса далеко не очевидны. Например, известно, что при реакции тритиевой и простой воды с трифенилсиланом, катализируемой основанием, рост основности при переходе от пиридина к водноспиртовой щелочи приводит к повышению k_c^H / k_c^D в 2, 3 раза⁶⁷.

** По Холлу⁶⁹, мерой основности амина в неводной среде является положение точки перегиба на кривой потенциометрического титрования хлорной кислотой (72% HClO_4 в диоксане), выраженное в милливольтгах — $E_{1/2}$.

соединениями⁷⁰, которые просто располагаются друг за другом в ряду основностей. Тем не менее известно, что при переходе от углеводородных растворителей к эфирам, диоксану, тетрагидрофурану²⁸ происходит резкое снижение скорости реакции, которое явно вызвано образованием водородных связей.

В последнее время начали широко применять в качестве катализаторов в реакциях изоцианатов металлоорганические соединения и соли металлов. К ним относятся, например, алкилкарбоксилаты, алкилгалогениды Sn^{IV} (дибутилдиацетат олова, дибутилдихлорид олова и т. д.), октоаты, стеараты и нафтенаты Cr^{III} , Ni^{II} , Zn^{II} , Bi^{II} , Fe^{III} , Sn^{II} и др.; ацетилацетонаты Fe^{III} , Pb^{II} , Cu^{II} , Mn^{III} , Co^{II} и др.

Анализ имеющихся в литературе данных достаточно полно дан в работах Фаркаса и Миллса⁴ и Робинса⁷¹. В табл. 13 приведены для

ТАБЛИЦА 13

Сравнение активности катализаторов триэтиламина и ди-*n*-бутилдиацетата олова в реакции PhNCO с CH_3OH (растворитель — диоксан) (см. 4, стр. 421)

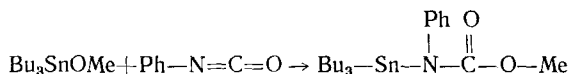
Катализатор	Мол. % катализатора	$k \cdot 10^4 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$
Нет	—	0,51
Триэтиламин	1	6,7
Ди- <i>n</i> -бутилдиацетат олова	0,009	118,0

сравнения относительные каталитические активности двух типичных катализаторов разных классов.

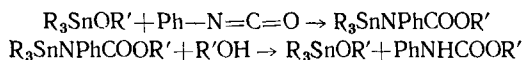
Металлоорганические соединения в 10^2 — 10^4 раз более активны, чем средние по активности аминные катализаторы. Несмотря на то, что в литературе описано большое число металлоорганических катализаторов^{72–74}, до сих пор нет единой точки зрения на природу

их каталитического действия. Опять-таки дискутируется возможность образования комплекса с изоцианатом⁷⁵, со спиртом⁷⁶ и с обоими компонентами вместе^{71, 72, 77}. Опубликованы данные об изменении спектральных характеристик изоцианатов и спиртов при добавлении в систему металлсодержащих катализаторов. Например, стеарат кобальта⁷⁷ и каприлат кобальта⁷⁵ образуют с фенилизотиоцианатом комплексы, проявляющиеся в ИК и УФ спектрах. Более того, каталитическая активность каприлата кобальта возрастает при выдерживании его смеси с фенилизотиоцианатом в толуоле в течение десятков минут⁷⁵, что говорит о медленном образовании активного продукта.

Согласно последним данным⁷⁸, соединения олова, содержащие связь Sn—O , например $\text{R}_3\text{SnOR}'$ легко присоединяются к изоцианатам и изотиоцианатам с образованием карбаматов олова:



На основании того, что эти соединения легко реагируют со спиртами с образованием уретанов, Блудворт и Дэвис предлагают механизм катализа оловоорганическими соединениями реакции изоцианатов со спиртами. В первой стадии любое соединение Sn^{IV} дает с присутствующим в системе спиртом $\text{R}'\text{OH}$ или фенолом алкоксид олова $\text{R}_3\text{SnOR}'$. Затем протекают следующие реакции:



Однако отсутствие количественных данных, на основании которых можно было бы провести сопоставление скоростей известных каталитических реакций и реакций, предлагаемых в работе⁷⁸, не дает возможности принять или отвергнуть этот механизм.

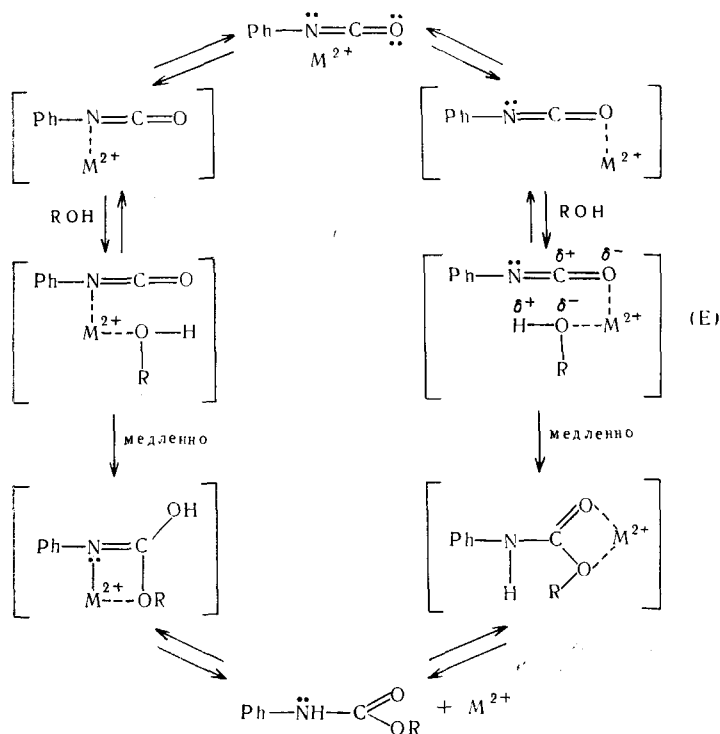
Известны также наблюдения за активирующим воздействием металлосодержащего катализатора на спиртовую компоненту реакционной смеси. Например, Благоднарова, Левкович и Пронина⁷⁶ установили, что предварительная обработка β-оксиэтилового эфира адипиновой кислоты окисью цинка, его ацетатом и ацетатами ряда металлов активирует диол за счет образования алко-голятов. При этом наблюдается ряд активности, приведенный в табл. 14.

ТАБЛИЦА 14
Сравнение каталитической активности ацетатов различных металлов⁷⁶

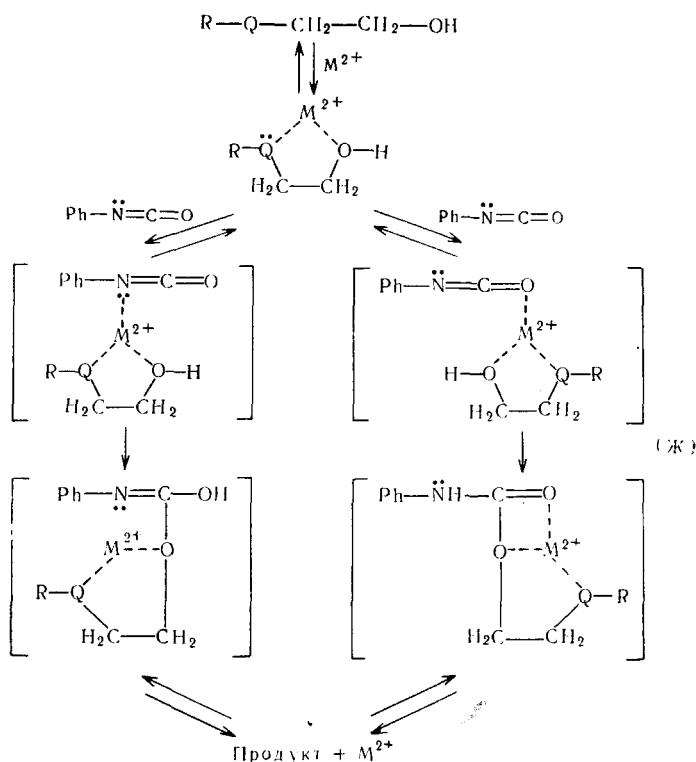
Ацетат	Активность катализатора	Ацетат	Активность катализатора
K	3,45	Cu	0,90
Na	2,49	Ca	0,64
Co	1,20	Mg	0,53
Zn	1,00		

Об образовании комплекса между металлоорганическими катализаторами и спиртами говорят также исследования спектров протонного резонанса. По данным Фриша с сотрудниками⁴⁷, дибутилдилауринат олова (концентрация от 0,05 до 0,855 моль/л) вызывает существенный химический сдвиг (δ от 2,56 до 3,99 ppm) протона гидроксила в 1-метокси-2-пропанол, растворенном в четыреххлористом углероде (конц. 0,54 моль/л), причем величина δ пропорциональна концентрации Sn^{IV}; близкие результаты были получены нами с Забродиным⁷⁹ при исследовании спектров протонного резонанса растворов метилового спирта в CCl₄ в присутствии ди-*n*-бутилдиацетата и ди-*n*-бутилдилаурината олова.

Ряд авторов^{71, 72, 77} приходит к выводу, что активным в реакции является тройной равновесный комплекс, включающий катализатор, изоцианат и спирт. Робинс⁷¹ предлагает две схемы образования тройного комплекса, активного в реакции. Схема (Е) для случая простых спиртов:



Для случая, когда спирт имеет в α -, β - или γ -положении к ОН-группе донорную «активную» группу Q, схема реакции выглядит следующим образом:



Оба приведенных механизма, по сути дела, не имеют строгих доказательств и основаны лишь на общих сведениях о структуре реагентов и о качественных данных активности серии катализаторов, содержащих атомы или ионы металлов по отношению к изоцианатам и спиртам различного строения.

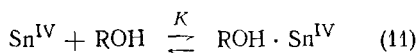
В соответствии с приведенными схемами Робинс формулирует следующие требования к металлоорганическому катализатору, которые могут представить определенный интерес: а) он должен обладать некоторой минимальной способностью к комплексообразованию для поддержания достаточной концентрации тройного комплекса; б) он не должен подавлять нуклеофильный характер кислорода спирта, во всяком случае не настолько, чтобы сделать реакцию маловероятной; в) кроме того, он не должен давать с продуктами реакции прочный комплекс, который делает уход иона металла из зоны реакции маловероятным.

Для получения количественных данных по реакции спирт — изоцианат, катализированной соединениями Sn^{VI} нами недавно была подробно изучена кинетика реакции метилового спирта с *p*-хлорфенилизоцианатом в гептане в присутствии ряда соединений олова (ди-*n*-будилди-ацетат, ди-*n*-бутилдилауринат и ди-*n*-бутилдихлорид олова) ⁷⁹⁻⁸².

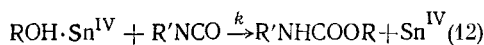
Было показано (рис. 2), что скорость каталитической реакции пропорциональна концентрации комплекса спирт — катализатор, независимо измеренной спектральным путем.

Из опытов по изучению термодинамики комплексообразования спирт — катализатор найдено, что комплекс имеет состав 1:1. Определены константы равновесия, теплоты и энтропии комплексообразования.

Уравнение реакции, выведенное из предположения о наличии установившегося равновесия:



и медленного бимолекулярного взаимодействия комплекса с изоцианатом:



удовлетворительно описывает кинетические данные, полученные в широком интервале температур и концентраций:

$$w_{\text{кат}} = k_c C_{\text{R}'\text{NCO}} C_{\text{Sn}^{\text{IV}}} \quad (13)$$

где $w_{\text{кат}}$ — скорость каталитической реакции, а

$$k_c = C_{\text{ROH}} k K / (1 + K C_{\text{ROH}}) \quad (14)$$

По уравнению (14) видно, что из построения в координатах $[1/k_c, 1/C_{\text{ROH}}]$ можно одновременно определить значения k и K . Найденные из кинетических данных константы комплексообразования K в пределах ошибки измерения совпадают с измеренными прямым путем.

В табл. 15 представлены значения k и K :

ТАБЛИЦА 15

 Зависимость k и K от температуры

$T, ^\circ\text{C}$	$k \cdot 10^{-3}, \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$ $p\text{-ClPhNCO}$	$K, \text{ л/моль}$ $p\text{-ClPhNCO}$	$K, \text{ л/моль}$ PhNCO	$K, \text{ л/моль}$ $m\text{-ClPhNCO}$
25	1,26	5,9	5,9	5,6
35	1,76	5,5	—	—
45	2,56	5,1	—	—

Из температурной зависимости k и K были найдены значения $E = 6,7 \pm 0,5 \text{ ккал/моль}$ и $\Delta S^\ddagger = -23,7 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$, а также теплота и энтропия комплексообразования $\Delta H_{\text{комп}} = -1,3 \pm 0,5 \text{ ккал/моль}$, $\Delta S_{\text{комп}} = -3,2 \pm 1,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$. Последние величины в пределах ошибки опыта близки к величинам, найденным непосредственно из спектрофотометрических данных по комплексообразованию дибутилдилаурината олова с метанолом: $\Delta H_{\text{комп}} = -0,9 \pm 0,5 \text{ ккал/моль}$, $\Delta S_{\text{комп}} = -1,2 \pm 1,0 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$.

Полученные результаты показывают, что введение катализатора приводит к увеличению константы скорости акта взаимодействия изоцианат — спирт примерно в 10^6 раз по сравнению с некаталитической реакцией. Сопоставление кинетических параметров некаталитической и каталитической реакции $p\text{-ClPhNCO}$ с метанолом показывает, что уменьшение энергии активации с $E_{\text{некат}} = 8,2 \text{ ккал/моль}$ до $E_{\text{кат}} =$

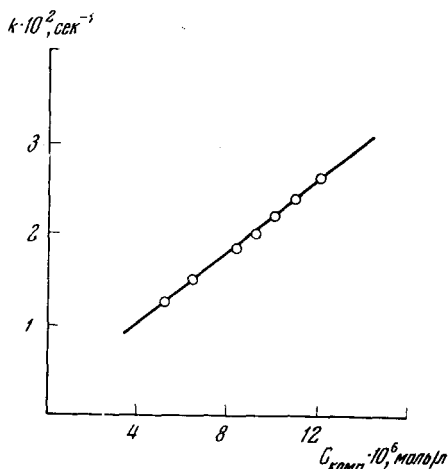


Рис. 2. Зависимость константы скорости реакции p -хлорфенилизотиоцианата с метанолом в гептане в присутствии ди- n -бутилдилаурината олова при 25° от концентрации комплекса спирт — катализатор

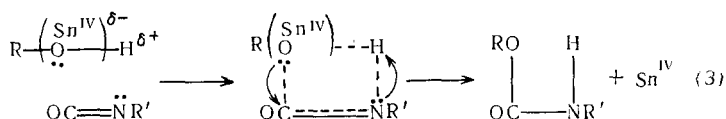
$=6,7$ ккал/моль приводит к увеличению скорости примерно в 10 раз, а основное ускорение процесса (в 10^5 раз) происходит за счет резкого снижения отрицательной энтропии активации с $\Delta S^\ddagger_{\text{некат}} = -44,5$ кал/моль·град до $\Delta S^\ddagger_{\text{кат}} = -23,7$ кал/моль·град, т. е. становятся менее строгими структурные требования при подходе реагентов друг к другу в реакционном акте. Благодаря тому, что реакционной средой в наших опытах является *n*-гептан, роль сольватационных явлений в изменении ΔS^\ddagger мала, и все определяется структурой активированного комплекса. В некаталитической реакции при образовании в один акт четырехчленного активированного комплекса на взаиморасположение молекул изоцианата и спирта накладываются жесткие ограничения, что находит отражение в большом отрицательном значении энтропии активации.

Из табл. 15 видно, что переход от *p*-хлорфенилизотиоцианата к фенил- и *m*-хлорфенилизотиоцианатам не изменил величины, определенной из кинетических данных, константы *K*. Этот факт служит еще одним подтверждением того, что в активном при катализе комплексообразовании участвует только спирт.

Судя по тому, что специфика действий соединений четырехвалентного олова заключается именно в возможности образования донорно-акцепторных комплексов, можно предположить, что активный промежуточный продукт в каталитической реакции изоцианат — спирт образуется за счет вакантных 5 *d*-орбит олова и неподеленной пары электронов основного кислорода спирта. Видимо, главным результатом взаимодействия спирта с оловоорганическим катализатором, оказывающим ускоряющее действие на реакцию, является изменение свойств ОН-группы. Во-первых, возрастает дипольный момент связи за счет перераспределения электронной плотности при комплексообразовании, причем это перераспределение может быть следствием не только образования связи О—Sn, но и наличия сопряжения свободной 2*s*-электронной пары кислорода спирта, не участвующей в образовании связи О—Sn, с вакантными 5*d*-оболочками олова. Во-вторых, происходит удлинение ОН-связи из-за уменьшения плотности облака валентных электронов.

Сейчас еще рано конкретизировать механизм реакции между комплексом спирт — катализатор и изоцианатом, однако можно представить себе два вероятных пути взаимодействия.

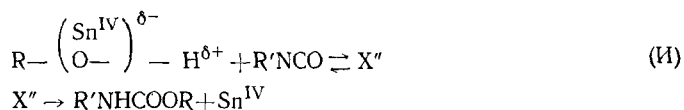
1. Реакция идет в один акт с синхронной передачей неподеленной пары электронов от азота изоцианата к протону спирта, с одной стороны, и от кислорода спирта к углероду изоцианата, — с другой (см., например, работы^{18–20}).



При таком механизме реакции удлинение ОН-связи и приближение ее размеров к длине С=N-связи в изоцианатной группе (1,18 Å) должно существенно облегчить образование четырехчленного активированного комплекса и снизить абсолютное значение отрицательной энтропии активации.

2. Реакция идет стадийно. В первой стадии находящийся в комплексе спирт атакует своим протоном изоцианат с образованием промежуточного продукта *X''* ионной или полярной природы. За счет возникно-

вения связи NCO-группы с протоном комплекса спирт — катализатор карбонильный углерод продукта X'' существенно активирован появлением на нем дефицита электронной плотности и отсюда доли положительного заряда. Кислород спирта все еще прочно связан с оловом катализатора. Во второй стадии в результате отрыва кислорода спирта от олова и перехода его к углероду изоцианата, уже присоединившего протон, промежуточный продукт X'' превращается в уретан с освобождением молекулы катализатора:



Энтропия активации в случае такого двухстадийного механизма, идущего через образование линейных активированных комплексов, должна быть значительно менее отрицательна, чем в случае некаталитической реакции.

Пока что трудно сказать, какая из рассмотренных схем осуществляется в ходе реакции. Однако из рассмотрения любой из них можно сделать весьма интересный вывод о зависимости константы скорости реакции от константы равновесия промежуточного комплекса. В рассмотренных случаях реакционная активность водорода спирта должна возрастать с прочностью комплекса. С другой стороны, увеличение прочности комплекса будет снижать неуклеофильность кислорода, и тем самым уменьшать его реакционную активность по отношению к углероду изоцианата. Если эти представления о механизме реакции справедливы, то как значительное усиление прочности комплекса, так и значительное ее ослабление должно сказаться на снижении константы скорости каталитической реакции. Наиболее активными должны быть катализаторы, образующие оптимальные по своей прочности комплексы, характеризующиеся определенными значениями константы равновесия.

Наличие максимума активности в изученном ряду катализаторов (рис. 3) является еще одним подтверждением предложенной нами гипотезы о природе каталитического действия оловоорганических соединений в реакции взаимодействия изоцианатов со спиртами.

Комплексообразование оловоорганического соединения со спиртом приводит к росту подвижности водорода гидроксильной группы и увеличению его электрофильной активности в отношении NCO-группы.

Видимо, в случае каталитической реакции такого типа следует ожидать изменения механизма присоединения от нуклеофильного к электрофильному. Такое изменение должно сопровождаться уменьшением абсолютной величины параметра $\rho > 0$ в уравнении Гамметта при переходе от некаталитической реакции к каталитической. На рис. 4 представлена зависимость $\lg(k/k_0)$ от σ для ряда замещенных фенилизотиоцианатов. Как видно, действительно для каталитической реакции в присутствии ди-*n*-бутилдилаурината олова $\rho = 0,9$, что существенно меньше $\rho = 3,3$ для некаталитической реакции.

При переходе к более сильным акцепторам можно ожидать инверсии знака ρ .

Одной из важных, но очень плохо изученных проблем в случае реакций изоцианатов, является кислотно-основной катализ. Почти все известные работы по влиянию кислот и оснований на реакции изоцианатов приведены в обзоре⁴. Отсутствие количественных данных затрудняет обоснованные суждения о механизме. Наиболее полно качественная

картина влияния кислот и оснований на реакции изоцианатов освещена в работе Хайсса с соавторами⁵³. Они показали, что добавление основных реагентов ускоряет реакцию. Это касается добавок NaOH и КОН, фенолятов натрия, тринатрийфосфата, гидроокиси бензилтриметиламмония и др. Замедляющее действие малых добавок кислот к предварительно «очищенным» полиэфирдиолам, видимо, сводится к нейтрализации оставшихся следов оснований. Справедливость этого утверждения была доказана тем, что в случае идеально очищаемых от щелочи реагентов, например этиленгликоля и циклогексанола, замедляющего

действия кислоты не наблюдалось. При больших концентрациях HCl (более 10 микровалентов на грамм олигомера) наблюдается слабое ускоряющее действие. Слабое ускоряющее действие проявляет и эфират фтористого бора в реакции бутилового спирта с фенилизотиоцианатом.

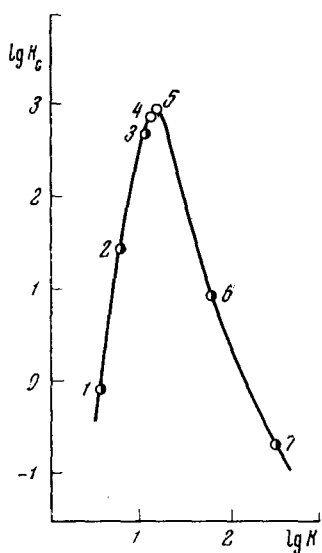


Рис. 3. Связь между каталитической активностью катализаторов и устойчивостью их комплексов с метанолом:
1 — $(C_2H_5)_4Sn$;

2 — $(C_2H_5)_3SnCl$;

3 — $(C_2H_5)_2 \cdot SnCl_2$;

4 — $(C_4H_9)_2Sn$;

• $(COOCH_3)_2$; 5 — $(C_4H_9)_2 \cdot$

• $Sn(COOC_{11}H_{23})_2$; 6 — $C_2H_5 \cdot$

• $SnCl_3$; 7 — $SnCl_4$

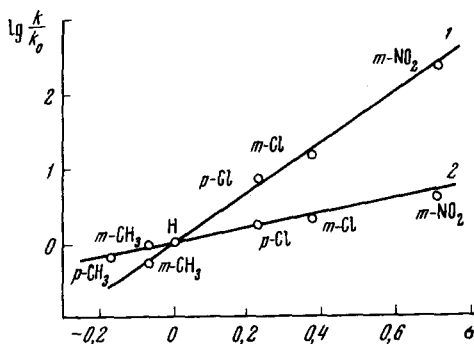


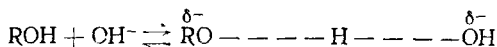
Рис. 4. Зависимость $\lg(k/k_0)$ от σ Хамметта для реакций производных фенилизотиоцианата с метанолом в гептане при 25°:

1 — каталитическая реакция,

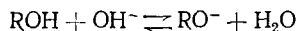
2 — в присутствии ди-*n*-бутилдилаурината олова

При переходе к нитрованным спиртам наблюдается резкое усиление каталитического действия BF_3 ⁴⁸ и хлористого цинка⁴⁹, которое можно понять с позиции предложенного выше механизма (3) — (И): сильный акцептор BF_3 дает с бутиловым спиртом настолько прочный комплекс, что связанный кислород с трудом может перейти к изоцианату [реакция (12), стр. 2197]. Существенное уменьшение основности при переходе к нитрованным спиртам способствует снижению прочности комплекса спирт — катализатор и «передвигает» реакционную систему в область более высокой каталитической активности (ср. рис. 3). То же можно сказать и о $ZnCl_2$.

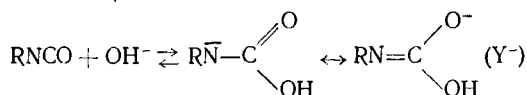
Каталитическое действие щелочей на реакцию спирта с изоцианатом может опять-таки заключаться или в активировании ОН-связи спирта путем наведения водородной связи:



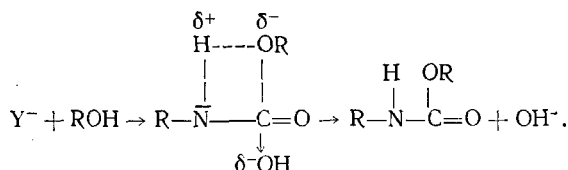
или даже в образовании алколят-иона:



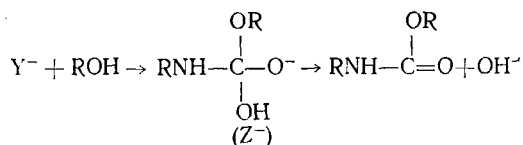
Возможно также активирование изоцианатной группы с образованием промежуточного иона (Y^-), аналогичного иону, предложенному в работе Заградника²⁴ для изотиоцианатов:



с последующей реакцией присоединения — замещения, идущей или в одну стадию

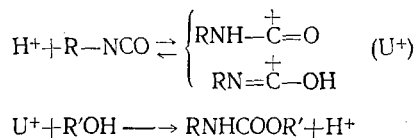


или в две стадии с образованием промежуточного иона Z^- :



Изучение катализа сильными кислотами осложнено наличием побочных реакций присоединения. Например, серная кислота с изоцианатом образует производные сульфамидных кислот⁸³ с выделением CO_2 . Однако с определенностью можно сказать, что спирт настолько основной изоцианата, что при малых концентрациях кислоты даже в неводных растворителях будет присутствовать только протонизованная форма спирта ROH_2^+ . Протонизация RNCO практически, будет отсутствовать. Поэтому можно предположить, что в описанных в литературе условиях^{4, 53} активной в реакции формой были ионы алкоксона.

В той области кислотностей, где начинается протонизоваться RNCO , практически весь спирт будет в ионной форме. Однако не исключено, что образование малых количеств весьма активных в реакции промежуточных протонизованных форм изоцианата (U^+) приведет к ускорению реакции



Так как в последней реакции должны принимать участие только не-протонизованные молекулы спирта, концентрация которых будет падать с ростом кислотности, должна наблюдаться экстремальная зависимость скорости от кислотности среды, которая будет тем более сдвинута в область высоких концентраций кислоты, чем менее основен спирт. В случае кислотно-каталитических реакций протонизации изоцианата будет способствовать нуклеофильный характер заместителя при NCO -группе и в кольце фенилизотиоцианата.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. H. Saunders, K. C. Frisch, *Polyurethanes: Chemistry and Technology. Part 1, Chemistry*, N. Y., 1962.
2. Н. И. Мельников, Ю. А. Баскаков, К. С. Бокарев, *Химия гербицидов и стимуляторов роста растений*, Госхимиздат, М., 1954.
3. M. Zlířovský, J. Myska, J. Zemánek, *Herbicides*, Praha, 1960.
4. A. Farkas, G. A. Mills, *Adv. Catalysis*, **13**, 393 (1962).
5. E. H. Eyster, R. H. Gillette, L. O. Brockway, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 3236 (1940).
6. R. F. Curl, мл., V. M. Rao, K. V. L. N. Sastry, J. A. Hodgeson, *J. Chem. Phys.*, **39**, 3335 (1963).
7. J. W. Linnet, *Nature*, **199**, 168 (1963).
8. L. H. Jones, J. N. Shoolery, R. G. Shulman, D. M. Yost, *J. Chem. Phys.*, **18**, 9902 (1950).
9. Л. Полинг, *Природа химической связи*, Госхимиздат, М., 1947, стр. 142.
10. Ю. А. Стрелихеев, Ю. И. Баранов, О. А. Бурмистрова, *Изв. ВУЗов, Химия*, **5**, 387 (1962).
11. T. L. Cottrell, *The strengths of chemical bonds*, London, Butterworths, 1958, стр. 270.
12. J. N. Shoolery, A. H. Sharbaugh, *Phys. Rev.*, **82**, 95 (1951).
13. О. А. Осипов, В. И. Мишкин, *Справочник по дипольным моментам*, «Высшая школа», М., 1965.
14. C. I. Beard, B. P. Dailey, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1437 (1950).
15. Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина, *Химическая связь и строение молекул*, Госхимиздат, М.—Л., 1946, стр. 250.
16. E. G. Lovering, K. J. Laidler, *Can. J. Chem.*, **40**, 26, 31 (1962).
17. См. ¹, стр. 208.
18. R. E. Dessy, G. F. Reynolds, Jin-Young Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2683 (1959).
19. L. H. Toporcer, R. E. Dessy, S. I. E. Green, Там же, **87**, 1236 (1965).
20. L. M. Stock, A. R. Spector, *J. Org. Chem.*, **28**, 3272 (1963).
21. О. В. Нестеров, С. Г. Энтелис, *Кинетика и катализ*, **6**, 178 (1965).
22. М. Бендер, *Механизмы катализа нуклеофильных реакций производных карбоновых кислот*, «Мир», М., 1964, стр. 30.
23. Д. Ф. Баннет, *Сб. Теоретическая органическая химия*, ИЛ, М., 1963, стр. 181.
24. R. Zahradník, *Coll. czech. chem. comm.*, **24**, 3678 (1959).
25. J. W. Baker, J. B. Holdsworth, *J. Chem. Soc.*, **1947**, 713.
26. J. W. Baker, J. Gaunt, Там же, **1949**, 9, 19, 27.
27. M. Sato, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3893 (1960).
28. G. P. Robertson, J. E. Stutchbury, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 4000.
29. Р. П. Тигер, С. Г. Энтелис, *Кинетика и катализ*, **6**, 544 (1965).
30. Р. П. Тигер, *Кандид. диссертация*, ИХФ АН СССР, М., 1966.
31. S. J. N. Greenshields, R. H. Peters, R. F. T. Stepo, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 5101.
32. S. Ephraim, A. E. Woodward, R. B. Mesrobian, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1326 (1958).
33. L. L. Ferstandig, R. A. Scherrer, Там же, **81**, 4838 (1959).
34. J. Burkus, C. F. Eckert, Там же, **80**, 5948 (1958).
35. W. Cooper, R. W. Pearson, S. Darke, *Ind. Chem.*, **36**, 121 (1960).
36. K. J. Rauterkus, W. Kern, *Chimia*, **16**, 114 (1962).
37. В. А. Пальм, *Усп. химии*, **30**, 1075 (1961).
38. M. Kaplan, *J. Chem. Eng. Data*, **6**, 272 (1961).
39. F. H. Brock, *J. Org. Chem.*, **24**, 1802 (1959); *J. Phys. Chem.*, **65**, 1638 (1961).
40. C. N. R. Rao, R. Venkataraghavan, *Tetrahedron*, **18**, 531 (1962).
41. L. C. Case, *J. Polymer Sci.*, **29**, 455 (1958); *Труды международного симпозиума по макромолекулярной химии*, М., 1960, том 2, стр. 513.
42. См. ¹, стр. 154—156.
43. A. A. Frost, W. C. Schwemer, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1268 (1952).
44. E. Dyer, H. A. Taylor, S. J. Mason, J. Samson, Там же, **74**, 4106 (1949).
45. H. G. Wissman, L. Rand, K. C. Frisch, *J. Appl. Polymer Sci.*, **8**, 2971 (1964).
46. L. Rand, B. Thir, S. L. Reegen, K. C. Frisch, Там же, **9**, 1737 (1965).
47. K. C. Frisch, S. L. Reegen, B. Thir, *International Symposium on Macromolecular Chemistry*, Prague, 1965, preprint 263.
48. J. R. Fischer, *Tetrahedron*, **19**, suppl. 1, 97 (1963).
49. Н. Солодова, *Кандид. диссертация*, Казанский химико-технол. ин-т им. С. М. Кирова, 1965.
50. Y. Iwakura, H. Okada, *Makromol. Chem.*, **66**, 91 (1963).

51. А. И. Шатенштейн, Изотопный обмен и замещение водорода в органических соединениях, Изд. АН СССР, М., 1960, стр. 52, 268.
52. H. A. Hampton, *Färg och Lack*, **11**, 5 (1965).
53. H. L. Heiss, F. P. Combs, P. G. Gemeinhardt, J. H. Saunders, E. E. Hardy, *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 929 (1959).
54. См. ²², стр. 119.
55. См. ²², стр. 65, 48.
56. См. ²², стр. 81.
57. Л. М. Литвиненко, А. И. Кириченко, *Укр. хим. журн.*, **31**, 67 (1965).
58. J. Burkus, *J. Am. Chem. Soc.*, **26**, 779 (1961).
59. K. G. Flynn, D. R. Nenortas, *J. Org. Chem.*, **28**, 3527 (1963).
60. J. F. Smith, E. Friedrich, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 161 (1959).
61. Y. Iwakura, H. Okada, *Can. J. Chem.*, **38**, 2418 (1960).
62. A. Farkas, P. F. Strohm, *Ind. Eng. Chem., Fundamental*, **4**, 32 (1965).
63. M. Pestemer, D. Lauerer, *Angew. Chem.*, **72**, 612 (1960).
64. S. Nagakura, M. Goeterman, *J. Chem. Phys.*, **26**, 881 (1957).
65. M. D. Joester, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3817 (1962).
66. Д. Г. Кнорре, Н. М. Эмануэль, Сб. Вопросы катализа, химической кинетики и реакционной способности, М., Изд. АН СССР, 1955, стр. 106; *Усп. химии*, **24**, 275 (1955).
67. L. Kaplan, K. E. Wilzbach, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 6139 (1952); **77**, 1297 (1955).
68. Н. А. Измайлов, *Электрохимия растворов*, Изд. ХГУ, Харьков, 1959.
69. H. K. Hall, *J. Phys. Chem.*, **60**, 63 (1956).
70. См. ⁵¹, стр. 279, 283.
71. J. Robins, *J. Appl. Polymer Sci.*, **9**, 821 (1965).
72. J. W. Britain, P. G. Gemeinhardt, Там же, **4**, 207 (1960).
73. F. Hostettler, E. F. Cox, *Ind. Eng. Chem.*, **52**, 609 (1960).
74. L. B. Weisfeld, *J. Appl. Polymer Sci.*, **5**, 424 (1961).
75. И. А. Пронина, Ю. Л. Спириин, А. А. Благоднравова, С. М. Аретфьева, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, *ДАН*, **161**, 362 (1965).
76. А. А. Благоднравова, Г. А. Левкович, И. А. Пронина, Тр. междунар. симп. по макромолекулярной химии, М., 1960, том I, стр. 255.
77. H. A. Smith, *J. Appl. Polymer Sci.*, **7**, 85 (1963).
78. A. J. Bloodworth, A. G. Davies, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 5238.
79. С. Г. Энтелис, О. В. Нестеров, В. Б. Забродин, *Кинетика и катализ*, **7**, вып. 4 (1966).
80. О. В. Нестеров, С. Г. Энтелис, Там же, **7**, 464 (1966).
81. О. В. Нестеров, В. Б. Забродин, Ю. Н. Чирков, С. Г. Энтелис, Там же, **7**, вып. 5 (1966).
82. О. В. Нестеров, Кандид. диссертация, ИХФ АН СССР, М., 1966.
83. D. I. Bieber, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1405 (1953).

Институт химической физики
АН СССР, Москва