

УДК 541.64:547.239.1

АЦИЛАЗИДЫ КАК СКРЫТЫЕ ИЗОЦИАНАТЫ

© 2004 г. Р. П. Тигер

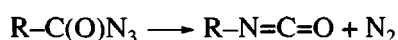
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Термическая перегруппировка ацилазидов по Курциусу – один из простейших способов бесфосгенного получения изоцианатов. В обзоре на основе имеющихся в литературе количественных данных обсуждаются кинетические закономерности процесса, влияние строения ацилазидов, среды, катализаторов на скорость перегруппировки и современные представления о механизме реакции.

ВВЕДЕНИЕ

Используемый в промышленности классический способ получения изоцианатов основан на реакции фосгенирования первичных аминов [1]. И хотя этот метод достаточно хорошо освоен, то обстоятельство, что он требует использования высокотоксичного фосгена, в известной мере сдерживает расширение производства этих мономеров, являющихся основным сырьем для полиуретанов. Вопрос об исключении стадии фосгенирования при синтезе изоцианатов стал особенно актуальным в связи с возрастающими требованиями к защите окружающей среды. Учитывая это, уже довольно давно предпринимаются попытки заменить реакцию фосгенирования аминов процессами их окислительного карбонилирования или каталитического карбонилирования нитросоединений, но эти методы синтеза изоцианатов до сих пор не вышли за рамки опытных производств.

Известны, однако, и другие пути получения изоцианатов, не требующие применения фосгена. Среди них такие классические реакции органической химии, как перегруппировка азидов кислот по Курциусу (термическая или фотохимическая), амидов кислот по Гофману и гидроксамовых кислот по Лоссену. Наиболее удобным из этих методов представляется способ, основанный на термической перегруппировке Курциуса



Термораспад ацилазидов протекает с выходом изоцианатов, близким к 100%, при сравнительно

невысоких температурах (обычно 60–80°C), тогда как перегруппировки Гофмана и Лоссена, а также фотохимическая перегруппировка Курциуса идут, как правило, с образованием побочных продуктов, что осложняет выделение изоцианатов с необходимым выходом.

Получение изоцианатов из ацилазидов значительно расширяет сырьевую базу для синтеза этих мономеров и позволяет увеличить их ассортимент за счет привлечения таких доступных исходных соединений, как карбоновые кислоты. Сами азиды легко получают из галоидангидридов кислот путем обмена с азидом натрия при обычных температурах в водно-органических средах. Недавно разработан также удобный синтез ацилазидов непосредственно из карбоновых кислот с использованием цианурхлорида с последующей реакцией образующихся эфиров с азидом натрия [2].

Имеется и второй важный аспект, определяющий перспективность термической перегруппировки Курциуса как метода получения изоцианатов. Он вытекает из недостатка классической двухкомпонентной технологии производства полиуретанов, предполагающей раздельное введение в реакцию изоцианата и гидроксилсодержащего олигомера (если необходимо, то с катализатором). Одним из путей создания однокомпонентных систем является использование так называемых “блокированных” или скрытых изоцианатов. Такие блокирующие агенты, как фенолы и некоторые ароматические амины, взаимодействуют с изоцианатами с образованием аддуктов, которые в обычных условиях (20–40°C) не реагируют с полиолами. Для осуществления уретанообразова-

E-mail: tiger@chph.ras.ru (Тигер Рональд Павлович).

ния необходимо “деблокирование” изоцианатов, требующее значительного повышения температуры (до 150–200°C). Процесс осложняется также необходимостью удаления и улавливания токсичных блокирующих агентов (фенолов, аминов), и это обстоятельство часто сводит на нет преимущества существующих однокомпонентных полиуретановых систем.

Применение азидов органических кислот в качестве скрытых изоцианатов открывает новые возможности создания однокомпонентных составов для производства полиуретанов. Композиции, содержащие ацилазиды, лишены недостатков, свойственных системам на основе “блокированных” изоцианатов. Для ацилазидов характерны сравнительно невысокие температуры распада, а отсутствие токсичных продуктов делает композиции на их основе безупречными в экологическом отношении. Перспективными такие системы могут оказаться, в частности, для производства уретановых пен, поскольку при распаде ацилазидов происходит газовыделение.

Имеются и чисто “кинетические” преимущества того факта, что образующийся при распаде ацилазида мономер вступает в реакцию уретанообразования непосредственно *in situ*. Это приводит к S-образной кинетике накопления продукта, более медленному нарастанию вязкости, что особенно важно при полимеризации крупных блоков, в том числе и наполненных систем, когда бывает необходимо успеть осуществить тщательное перемешивание композиции и ее заливку в форму до того, как вязкость системы достигнет значений, осложняющих эти операции.

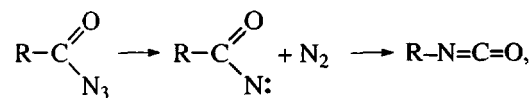
Использование ацилазидов в качестве скрытых изоцианатов в химии полиуретанов требует знания количественных закономерностей их термического распада в зависимости от строения реагентов, среды, температуры, наличия в системе катализатора. Весьма разрозненные сведения по этим вопросам в литературе имеются, но до настоящего времени не существовало попытки их обобщения с позиций современных представлений о механизме перегруппировки Курциуса, основанных на экспериментальных данных и квантово-химических расчетах пути реакции. Настоящий обзор призван заполнить этот пробел и послужить основой для выбора оптимальных условий осуществления термической перегруппи-

ровки еще не изученных ацилазидов в соответствующие изоцианаты, представляющие интерес для химии полиуретанов.

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ МЕХАНИЗМА ТЕРМОРАСПАДА АЦИЛАЗИДОВ

Несмотря на то, что сама реакция термической перегруппировки ацилазидов по Курциусу известна давно и достаточно широко используется в органическом синтезе в препаративных целях, ее механизм до сих пор не ясен. Основная проблема механизма этой реакции сводится к вопросу о том, является ли перегруппировка Курциуса стадийной или же она протекает в один акт, при котором образование изоцианата осуществляется синхронно с разрывом азидной группировки и выделением молекулы азота. Bertho [3] в старом обзоре работ Курциуса, посвященных реакциям азидов, разделил органические азиды на два класса: “мягкие” азиды – соединения, содержащие ацилазидные группировки CON_3 , и “жесткие” азиды, такие как алкил- или арилазиды RN_3 . Ацилазиды характеризуются склонностью к перегруппировке Курциуса, в то время как “жесткие” азиды не способны к такой перегруппировке. К последним были отнесены алифатические и ароматические сульфонилазиды RSO_2N_3 , а также соединения, в которых группа CON_3 присоединена к атому кислорода или азота. В дальнейшем, правда, было показано [4], что производные карбаминной кислоты – карбамоилазиды являются исключением и подвержены перегруппировке Курциуса, давая соответствующие изоцианаты типа $\text{R}_2\text{N}-\text{NCO}$.

Вопрос о том, протекает ли образование изоцианата путем синхронной перегруппировки атомов и связей в ацилазиде при его термолитическом распаде или перегруппировка Курциуса является стадийной реакцией, долгое время оставался открытым. Предположение о том, что перегруппировка Курциуса может включать стадию образования бирадикала – карбонилнитрена



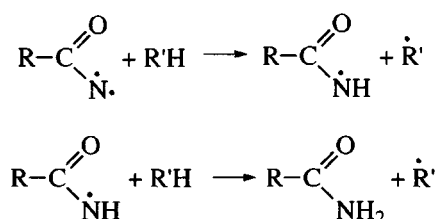
было впервые высказано Stieglitz [5], и до сих пор нет единого мнения по этому вопросу. Некоторые исследователи [6] разделяют, хотя и не безо-

говорочно, механизм, предложенный Stieglitz, другие [7–9] отдают предпочтение синхронному механизму. Предполагается также возможность сосуществования указанных механизмов в определенных условиях проведения реакции [10].

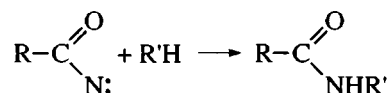
То, что при фотохимическом распаде ацилазидов происходит образование карбонилнитренов, в настоящее время сомнений не вызывает [6], как и нитренов при распаде “жестких” азидов типа RN_3 . Но все же остается неясным, являются ли карбонилнитрены предшественниками изоцианатов даже при фотолизе, не говоря уже о термолизе $RCON_3$, или процесс их образования осуществляется параллельно.

Характерными реакциями карбонилнитренов являются:

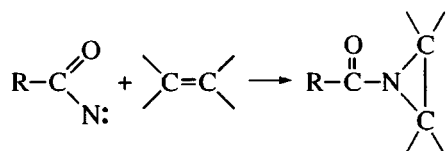
а) отрыв атома водорода от растворителя (для триплетных нитренов), приводящий к первичным и вторичным аминам



б) внедрение в связи C–H (в основном для синглетных нитренов)



в) присоединение к двойным связям (синглетные нитрены взаимодействуют стереоспецифично, а триплетные – не стереоспецифично) с образованием азиридинов



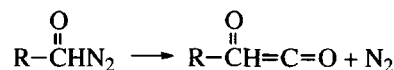
Результатом фотолиза ацилазидов также являются изоцианаты, но реакция осложняется появлением ряда других продуктов, состав которых зависит от природы растворителя. Поскольку при фотораспаде ацилазидов никогда не удается достичь 100%-ного выхода изоцианатов (в большинстве случаев он не превышает 50%), этот

процесс не представляет большого интереса для химии полиуретанов, и в настоящей статье мы почти не будем его касаться. Представления о механизме фотолиза ацилазидов достаточно подробно обсуждаются в работах [11–13].

При термическом разложении “жестких” азидов, таких как азидоформиаты, все же образуются соответствующие нитрены в качестве промежуточных частиц, что было обнаружено по наличию в системе продуктов их присоединения к двойным связям и внедрения в связи C–H растворителей [14]. В то же время при термолизе других ацилазидов получаются только изоцианаты, а продуктов реакций нитренов не наблюдается [7, 15, 16].

То, что перегруппировка ацилазидов в изоцианаты может протекать параллельно с появлением в системе ацилнитренов, косвенно следует из данных работы [17] по исследованию распада пивалоилазида (*трет*- $C_4H_9CON_3$). Независимо от природы растворителя, способного выступать в качестве “ловушки” нитреновых частиц, выход соответствующего изоцианата оставался неизменным (~40%). Аналогичные данные получены и для фотолиза бензоилазида [8]. При термолизе *трет*- $C_4H_9CON_3$ в циклогексане и 2-метилбутане при 28°C вообще не было обнаружено продуктов реакций превращения нитренов, тогда как при фотолизе при –10°C такие продукты возникали в больших количествах. Маловероятно, чтобы разница температур в ~40° устраняла захват нитреновых частиц, если бы они возникали в системе при термолизе. Отсюда следует, что перегруппировка ацилазида в изоцианат может не включать промежуточную стадию образования ацилнитрена.

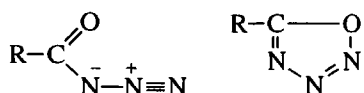
Между тем лишь на этом основании стадийный механизм термической перегруппировки Курциуса не может, конечно, быть полностью отвергнут. Для подобной курциусовской перегруппировки Вульфа



доказано экспериментально [18] и теоретически [19, 20], что процесс не является одностадийным, а протекает через образование кетокарбена $R-C(=O):$ в качестве промежуточной частицы.

Проблема относительной устойчивости и реакционной способности потенциальных промежуточных продуктов перегруппировки Курциуса достаточно эффективно исследовалась методами квантовой химии, которые в большинстве своем вполне адекватно описывают строение исходных ацилазидов и конечных изоцианатов.

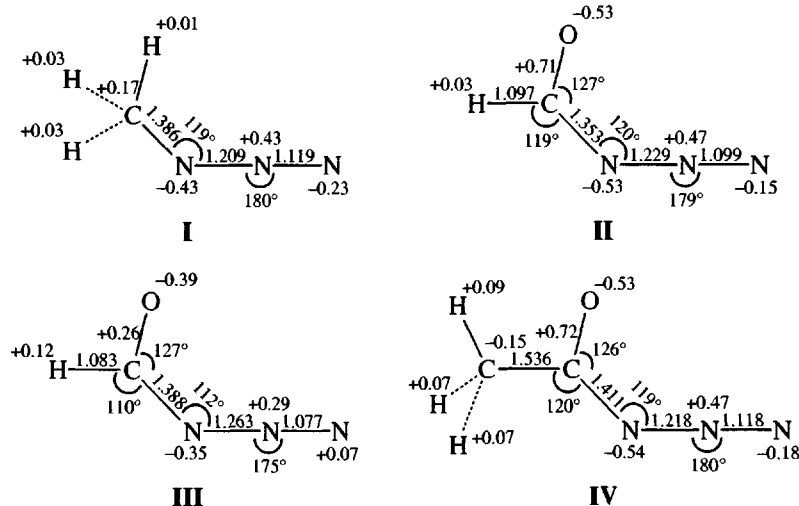
Из данных ИК-спектроскопии известно [21], что ацилазидная группа имеет линейное, а не циклическое, как предполагалось ранее строение. Недавно с помощью неэмпирических расчетов в базисе 6-31G было показано [22], что открытая и циклическая формы



находятся в таутомерном равновесии, причем формилазид и ацетилазид на 75 и 96 кДж/моль соответственно устойчивее своих циклических таутомеров – оксатриазолов. Экспериментальных исследований геометрического строения ацилазидов нет, но строение простейших алкилазидов

RN_3 известно из данных электронной дифракции и микроволновой спектроскопии [23–25]. Это обстоятельство позволяет проверить применимость различных расчетных схем к описанию геометрии кумулированной системы связей $\text{N}=\text{N}=\text{N}$. В табл. 1 расчетные данные по геометрической структуре метилазида сопоставлены с экспериментальными. Видно, что квантово-химический расчет в рамках полуэмпирического метода ППДП в параметризации Бойда и Уайтхеда (ППДП/БУ) [26] дает вполне адекватные результаты [27]; геометрия азидной группировки передается хорошо, и лишь длина связи $\text{C}-\text{N}_1$ на 0.08 Å меньше экспериментальной. Здесь следует отметить, что и неэмпирический расчет формилазида в базисе 6-31G и ему подобных также дает для связи $\text{C}-\text{N}$ расстояние, равное 1.39 Å [22], т.е. больше экспериментального значения.

На приведенных ниже диаграммах представлены данные по распределению зарядов в молекулах простейших азидов – метилазида (CH_3N_3), формилазида (HCON_3) и ацетилазида (CH_3CON_3) и геометрии этих молекул:



Структуры I, II, IV рассчитаны полуэмпирическим методом ППДП/БУ [27], структура III – неэмпирическим методом в базисе 6-31G [22]. Следует отметить, что результаты расчета распределения зарядов в CH_3N_3 методом ППДП/БУ с оптимизацией геометрии находятся в согласии с результатами, полученными в работе [28] с помощью другого полуэмпирического метода – ППДП/2 с использованием экспериментальной геометрии метилазида. Значения q_{N_1} , q_{N_2} и q_{N_3} в

азидной группировке соответственно равны -0.295 , -0.397 и -0.152 [28]. Все методы указывают на примерно линейное строение азидной группы.

Сопоставление расчетных данных о строении метилазида и ацетилазида показывают, что геометрия и распределение зарядов в кумулированной группировке $\text{N}=\text{N}=\text{N}$ мало различаются. Если предположить, что термораспад ацилазидов протекает аналогично распаду алкил- или арилази-

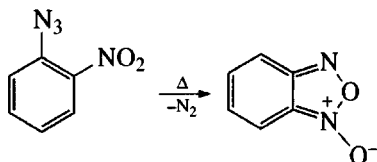
Таблица 1. Расчетные и экспериментальные данные по геометрической структуре метилазида $\text{CH}_3\text{-N}_1\text{-N}_2\text{-N}_3$

Длина связи l , Å			Угол, град		Дипольный момент	Метод*	Литература
C-N ₁	N ₁ -N ₂	N ₂ -N ₃	CN ₁ N ₂	N ₁ N ₂ N ₃			
1.386	1.209	1.12	119°	180°	2.7	ППДП/БУ	[27]
1.47	1.24	1.12	120°	180°	–	ЭД	[23]
1.46	1.24	1.12	117°	180°	2.2	МВС	[24]
1.468	1.216	1.13	117°	180°	–	ЭД	[25]

* ЭД – электронная дифракция, МВС – микроволновая спектроскопия.

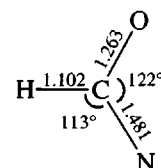
дов, т.е. включает в качестве лимитирующей стадии образование соответствующих нитренов, то следовало бы ожидать близких значений энергий активации E_a обсуждаемых реакций. Однако это не так: например, энергия активации распада метилазида в газовой фазе равна 169.3 кДж/моль [29], а энергия активации термораспада его аналога – ацетилазида в инертном гептане (данных в газовой фазе в литературе нет) много ниже и составляет 113 кДж/моль.

Столь большая разница в энергиях активации может быть связана лишь с различием в механизмах перегруппировки алкил- и ацилазидов и наводит на мысль о возможности реализации синхронного (“концертного”) механизма при распаде ацилазидов, предполагающего одновременное перемещение всех атомов молекулы, принимающих участие в акте превращения карбонилазидной группы в изоцианатную. Аналогичное изменение в энергиях активации наблюдается при переходе от фенилазида PhN_3 к *o*-нитрофенилазиду: в первом случае энергия активации термораспада 133.8 кДж/моль и образуются соответствующие продукты взаимодействия фенилнитрена с компонентами среды, во втором – 108.7 кДж/моль и наряду с выделением N_2 возникают циклические продукты типа фуроксанов:



Вопрос о механизме перегруппировки Курциуса непосредственно связан с проблемой относительной стабильности ацилнитренов как потенциальных промежуточных частиц при термораспаде ацилазидов. В работе [30], посвященной квантово-химическому исследованию простейшего из ацил-

нитренов – формилнитрена (HCON:), показано, что основным состоянием этого бирадикала является триплет, а первым возбужденным – синглет. Каких-либо данных о величине энергетического барьера, разделяющего синглетный нитрен от изоцианата, в статье не приводится. С использованием оптимизированной геометрии нитрена [30]



в работе [27] методом ППДП/БУ рассчитана электронная структура формил- и ацетилнитрена. Оказалось, что ацилнитрены являются неустойчивыми частицами и самопроизвольно перегруппировываются в соответствующие изоцианаты. Эти данные совпадают с неэмпирическими расчетами группы Pople [31] в соответствии с которыми формилнитрен действительно является неустойчивой частицей. Позже было показано [32], что и ацетилнитрен нестабилен, тогда как гидроксикарбонилнитрен (HOCON:) устойчив и отделен от изоцианата, по-видимому, небольшим энергетическим барьером.

На последний факт следует обратить особое внимание, так как он свидетельствует о том, что квантово-химические методы при современном их состоянии обладают достаточной предсказательной силой, и, опираясь на них, действительно можно объяснить некоторые, казалось бы противоречивые, экспериментальные факты. Так, квантовая химия предсказывает, что гидроксацилнитрен устойчив, и действительно при термоллизе этоксиацилазида (аналога гидроксацилнитрена) образуются характерные продукты реакций нитреновых частиц [7, 14]. С другой стороны,

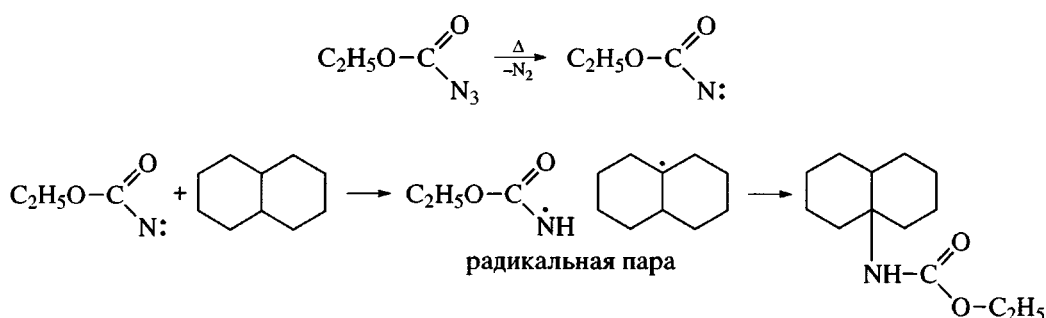
ацетилнитрен неустойчив, и в случае термоллиза алифатических ацилазидов продуктов реакций нитреновых частиц не наблюдается [7, 15, 16].

Здесь целесообразно привести результаты прямого экспериментального исследования возможности образования ацилнитренов в качестве промежуточных продуктов термораспада ацилазидов. В его основе лежит метод химической поляризации ядер (ХПЯ). В реакциях с участием радикалов возможны ситуации, когда по тем или иным причинам, обусловленным особенностями механизма их превращения, происходит нарушение проекции ядерного спина радикала, что приводит к нарушению равновесной населенности ядерных зеемановских подуровней [33]. Послед-

нее проявляется в аномальных (эмиссия вместо поглощения) спектрах ЯМР.

Опубликованная в 1973 г. работа Brinkman [34], в которой изучался термоллиз этоксиацетилазида ($C_2H_5OCON_3$) в декалине, интересна в том отношении, что в ней впервые в прямом эксперименте была установлена возможность образования промежуточных нитренов при термораспаде ацилазидов, в частности азидоформатов.

Особенностью спектра ЯМР реакционной смеси является наличие сигнала протонов связи N–H продукта (сигнала ХПЯ), что интерпретировалось авторами, исходя из следующей схемы процесса, предусматривающей образование в ходе реакции радикальной пары, предшествующей продукту – амиду:



Попытка воспроизвести результаты работы [34] в тех же условиях (термоллиз в *транс*-декалине при 115°C, проведение реакции непосредственно в датчике ЯМР-спектрометра) с заменой этоксикарбонилазида на бензоилазид оказалась неудачной: сигнал ХПЯ обнаружен не был [27]. Отсутствие сигнала ХПЯ в случае термораспада бензоилазида является указанием на то, что соответствующий ацилнитрен в данном случае либо вообще не образуется и перегруппировка бензоилазида в фенилизотиоцианат протекает одностадийно, либо время жизни ацилнитрена настолько мало, что он не успевает оторвать атом водорода от молекулы декалина и превратиться в радикальную пару, рекомбинирующую в амид, сигналы протонов которого проявляются в спектрах ЯМР.

С учетом уже отмечавшихся данных о том, что алкоксикарбонилнитрены устойчивы [7, 14], а не содержащие донорного атома в радикале частицы нестабильны, следует интерпретировать отсутствие сигнала ХПЯ в случае термоллиза

$PhCON_3$ как свидетельство в пользу представлений о синхронном (“концертном”) механизме распада этой молекулы. Дополнительные доказательства синхронного механизма термической перегруппировки Курциуса представлены в заключительной части обзора на основе результатов квантово-химического моделирования пути реакции и расчетов колебательного спектра ацилазида.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА АЦИЛАЗИДОВ

Сведения о кинетике перегруппировки Курциуса в различных условиях представляют существенную важность для использования этой реакции в химии полиуретанов и органической химии вообще. Некоторые особенности кинетики могут быть полезны также при выяснении определенных деталей механизма процесса термического разложения ацилазидов.

Таблица 2. Активационные параметры термической перегруппировки моно- и ди-ацилазидов в *n*-гептане, диоксане и *n*-бутаноле

Ацилазид	Растворитель	Метод	E_a , кДж/моль	$\lg A$	Литература
Моноазид*	Гептан	М	132.1	15.6	[35]
	Гептан	С	133.3 ± 2.1	15.8 ± 0.3	[27]
	Диоксан	М	117.0	13.9	[35]
Диазид**	Диоксан	С	117.9 ± 3.8	14.0 ± 0.5	[27]
	<i>n</i> -Бутанол	С	100.7 ± 3.8	11.7 ± 0.6	[27]
	<i>n</i> -Бутанол	М	99.9 ± 3.6	11.8 ± 0.5	[27]

Примечание. М – манометрический, С – спектрофотометрический методы наблюдения за кинетикой реакции.

* Бензоилазид.

** Гексафторизопропилиден-*n,n'*-дифенилдиацилазид.

Почти все имеющиеся в настоящее время в литературе кинетические данные относятся к термораспаду модельных соединений, содержащих одну азидную группу в молекуле. Будучи мономолекулярной реакцией, перегруппировка Курциуса в растворах протекает строго по первому порядку до глубоких степеней превращения. Энергии активации E_a , как правило, лежат в интервале 90–130 кДж/моль [9, 27, 35], что на 40–60 кДж/моль ниже энергий активации термораспада алкил- и арилазидов RN_3 [36]. Алифатические ацилазиды разлагаются с константами скорости порядка 10^{-3} – 10^{-2} мин $^{-1}$ в интервале 25–45°C, ароматические – 50–80°C, азидоформилаты и сульфонилазиды – 100–130°C, арилазиды – 140–170°C, алкилазиды – 180–200°C [9]. Столь сильное отличие в температурах разложения является следствием особенностей электронного строения ацил- и алкилазидов и, вообще говоря, может свидетельствовать о разном механизме реакции.

Данные об объемах активации термической перегруппировки ацилазидов (для термолита бензоилазида, например, это +2 см 3 /моль в водно-спиртовых смесях и +5 см 3 /моль в лигроине [37]) указывают лишь на то, что переходное состояние реакции неполярно, но не могут служить критерием выбора между “нитреновым” (стадийным) и “концертным” (синхронным) механизмами термораспада.

Большинство кинетических данных по термораспаду ацилазидов получено манометрическим методом по измерению скорости выделения азота в ходе реакции. При этом концентрация ацилазидов, как правило, составляла 10^{-2} – 10^{-1} моль/л. В работах [27, 38] впервые использован спектрофо-

тометрический метод изучения кинетики перегруппировки Курциуса. Высокие коэффициенты экстинкции ($\epsilon \sim 10^5$ л/моль см) ацилазидов в УФ-области спектра позволяют менять концентрацию последних в интервале $(1-7) \times 10^{-5}$ моль/л. Оба метода при столь широком варьировании концентрации дают практически совпадающие значения констант скорости, подтверждая тем самым строго мономолекулярный закон термораспада ацилазидов. В табл. 2 в качестве примера приведены активационные параметры термораспада бензоилазида в гептане и диоксане и фторсодержащего диацилазида, полученные с помощью спектрофотометрического [27] и манометрического [35] методов измерения кинетики реакции.

Константы скорости распада алифатических ацилазидов $C_nH_{2n+1}CON_3$ несколько выше, чем ароматических, а энергии активации ниже. В интервале 40–80°C ази́ды с $n = 1, 2$ распадаются со скоростью в ~5 раз меньшей, чем ази́ды с $n = 5, 9, 18$ [27]. Данные об активационных параметрах перегруппировки $C_nH_{2n+1}CON_3$ в инертном гептане приведены в табл. 3.

Таблица 3. Влияние длины цепи на константу скорости ($T = 50^\circ\text{C}$) и активационные параметры термораспада алифатических ацилазидов $C_nH_{2n+1}CON_3$

n	$k \times 10^4, \text{c}^{-1}$	E_a , кДж/моль	$\lg A$
1	0.50	112.8	14.0
2	0.54	114.0	14.2
5	2.60	103.9	13.2
9	2.71	102.2	13.0
18	2.60	105.5	13.5

Таблица 4. Константы скорости и энергии активации термической перегруппировки бензоилазида в различных растворителях

Растворитель	Константа скорости $k \times 10^2, \text{ч}^{-1}$			$E_a, \text{кДж/моль}$
	55°C	65°C	75°C	
Анилин	19.2	57.9	172.8	106.2
Уксусная кислота	13.5	49.7	129.9	106.2
Ацетонитрил	11.6	40.1	129.3	114.1
<i>n</i> -Пропанол	8.4	32.8	118.8	125.8
Нитрометан	—	36.2	114.5	112.4
Пиридин	7.8	22.2	76.5	109.9
<i>n</i> -Бутанол	6.5	22.7	70.7	112.6
Диоксан	5.6	20.3	66.0	117.0
Этилацетат	5.3	17.9	62.5	116.6
Бензол	4.6	15.5	46.9	110.3
Без растворителя	3.7	—	48.1	121.2
Хлорбензол	3.6	14.5	45.7	120.8
Триэтиламин	2.7	8.5	32.4	118.3
<i>n</i> -Гептан	1.3	5.5	21.3	132.1

Особенностью кинетики перегруппировки ароматических ацилазидов по Курциусу является слабая зависимость скорости реакции от строения и несоблюдение уравнения Гаммета в едином ряду *мета*- и *пара*-замещенных бензоилазида [35, 39]. В то же время введение *орто*-заместителей приводит к 50–200-кратному увеличению скорости термораспада бензоилазида и его *мета*- и *пара*-замещенных. Особенно сильный эффект на скорость реакции оказывают объемистые *орто*-заместители. Так, при переходе от незамещенного бензоилазида к 2-метил-, 2-изопропил-, 2-трет-бутил-, 2,6-диметил-производным отношения констант скорости термораспада в нитробензоле составляют 1 : 71 : 256 : 1310 : 6733 [40]. Энергия активации в этом ряду падает от 119.1 до 91.5 кДж/моль, а логарифм предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса от 14.2 до 13.7. Несомненно, что это явление связано с самим механизмом распада: увеличение скорости реакции происходит из-за того, что *орто*-заместители выводят ацилазидную группировку CON_3 из плоскости бензольного ядра. Если же в силу своей специфики *орто*-заместитель стабилизирует плоскую структуру ArCON_3 , скорость реакции резко падает. Примером служат данные по реакционной способности *орто*-гидроксibenзоилазида $o\text{-HO-C}_6\text{H}_4\text{CON}_3$, в котором реализуется внутримолекулярная водо-

родная связь между группами OH и CON_3 : отношение $k_{o\text{-OH}}/k_{\text{H}} = 0.025$ [40].

Характерной особенностью термической перегруппировки Курциуса является наличие компенсационного эффекта между энергией E_a и энтропией активации ΔS_a (предэкспонентом A). Он отмечался как при варьировании строения ацилазидов [27, 39, 40], так и при изменении природы растворителя [35]. Следствием компенсационного эффекта является, в частности, слабая чувствительность константы скорости термической перегруппировки ацилазидов к изменению свойств среды (табл. 4). Только в растворителях, обладающих ярко выраженным кислотным характером, наблюдается увеличение скорости реакции в 5–7 раз [35]; в остальных же растворителях (инертных углеводородах, электронодонорных, ароматических, гидроксилсодержащих) константы скорости слабо различаются.

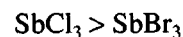
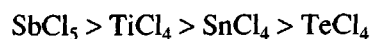
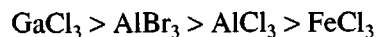
Компенсационный эффект между энергией и энтропией активации или предэкспонентом – широко распространенное явление в жидкофазной кинетике [41, 42], до сих пор не получившее должной интерпретации. Одной из причин компенсационного эффекта является специфика коллективной перестройки молекул растворителя в процессе элементарного акта реакции [42, 43]. Однако маловероятно, что геометрические, элект-

тронные и энергетические параметры переходного состояния при распаде ацилазидов могут сильно зависеть от строения заместителя или длины цепи, поэтому реорганизация растворителя при переходе от исходного к переходному состоянию должна происходить одинаковым образом в случае ацилазидов разного строения. Изменение предэкспоненциального множителя и энергии активации с ростом длины цепи при распаде алифатических ацилазидов $C_nH_{2n+1}CON_3$ и возникающий при этом компенсационный эффект нашли объяснение в работе [44] при теоретическом рассмотрении динамики нелинейных колебаний модельной углеводородной цепи в зависимости от ее длины. Была установлена возможность возникновения вблизи концевой связи C–X устойчивых волновых пакетов – солитонов, в результате перемещения которых вдоль цепи происходят специфические биения с периодичностью, зависящей, в частности, от длины цепи и энергии, прилагаемой к ней для того, чтобы произошел разрыв связи C–X. Рассчитанные значения предэкспоненциальных множителей и энергий активации реакции диссоциации концевой группы для цепей различной длины линейно связаны между собой, демонстрируя наличие компенсационного эффекта между ними, обнаруженного экспериментально при термораспаде алифатических ацилазидов $C_nH_{2n+1}CON_3$.

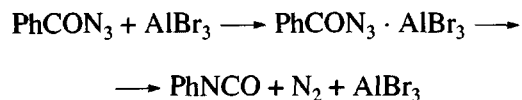
В ряде работ по кинетике перегруппировки Курциуса делались попытки найти эффективные катализаторы этой реакции с целью снижения температуры термораспада. Определенного ускорения реакции можно добиться путем классического кислотного катализа [45, 46] или катализа под действием кислот Льюиса [47–49]. Предполагается, что в результате протонизации ацилазида по атому азота при карбонильном углероде происходит активация ацилазида в условиях кислотного катализа [45]. В серной и уксусной кислотах, их смесях и смесях, содержащих хлорид лития, реакция с участием протонизованной формы протекает по первому порядку вплоть до превращения 80% [45].

В работе [47] изучали кинетику разложения бензоилазида в бензоле и нитробензоле в присутствии различных галоидных солей. Было показано, что в зависимости от природы солей перегруппировка Курциуса характеризуется разными кинетическими законами, благодаря которым ис-

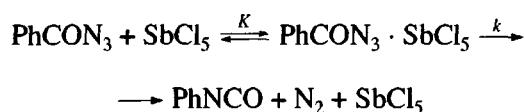
пользуемые в качестве катализаторов соли оказались возможным разделить на три типа и установить порядок изменения их активности:



Бензоилазид с соединениями первой группы быстро образует стойкий комплекс, разложение которого лимитирует скорость реакции



В присутствии соединений второй группы наблюдается первый порядок по ацилазиду и катализатору, что является следствием протекания разложения по схеме



$$w = k[PhCON_3 \cdot SbCl_5] = Kk[PhCON_3][SbCl_5]$$

Галоидные соединения сурьмы (третья группа катализаторов) в ароматических растворителях практически полностью димеризованы, причем димерная форма является неактивной в реакции. Следствием димеризации катализатора является изменение порядка реакции по его концентрации до величины, равной 0.5, при первом порядке по ацилазиду.

Такие кислоты Льюиса, как хлористый и бромистый мышьяк, треххлористый и пятихлористый фосфор не оказывают заметного влияния на скорость разложения бензоилазида, в то время как галоидные соединения бора достаточно активны [47–49]. Так, бензоилазид и его замещенные реагируют с трехфтористым и треххлористым бором при $-60^\circ C$ в толуоле с образованием аддуктов, разлагающихся до изоцианата при $-20-0^\circ C$ [48, 49]. ИК-спектры аддуктов свидетельствуют о том, что молекула BX_3 присоединяется к карбонильной группе, а не к азидной:

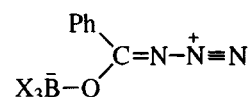


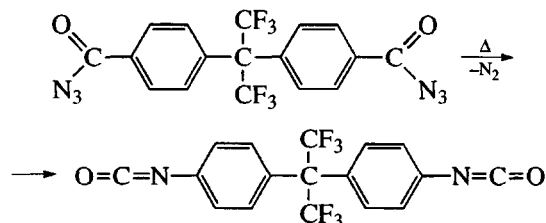
Таблица 5. Константы скорости при 75°C и активационные параметры термического распада гексафторизопропилиден-*n,n'*-дифенилдиацилазида в различных растворителях, конечном продукте – диизоцианате и расплаве исходного диацилазида

Растворитель	$k \times 10^4, \text{с}^{-1}$	$E_a, \text{кДж/моль}$	$\lg A$
Диоксан	2.16	114.1	13.4
<i>n</i> -Пропанол	3.10	117.9	14.2
<i>n</i> -Бутанол	3.32	100.7	11.7
Нитробензол	4.08	—	—
<i>n</i> -Ксилол	3.14*	—	—
Диизоцианат	1.23*	112.9	13.1
Расплав диацилазида	3.82*	—	—

* $T = 85^\circ\text{C}$.

Возможно, и ускорение распада ацилазидов в кислых средах связано с протонизацией по карбонильному кислороду, а не по атому азота, связанному с карбонилем, как это предполагалось в работе [45].

Пока единственным примером кинетического исследования термического распада диацилазидов, приводящего к диизоцианатам – мономерам, реально используемым в химии полиуретанов, являются работы по изучению распада фторсодержащего диацилазида в массе и в растворах [27, 38]



Полиуретаны, основанные на использовании диизоцианата, полученного из гексафторизопропилиден-*n,n'*-дифенилдиацилазида, обладают рядом ценных свойств, таких как повышенная химическая и термическая (до 300°C) стойкость, лучшая по сравнению с обычными уретанами растворимость и т.д. [50, 51].

Реакционная способность ацилазидных групп в этом мономере одинакова, о чем свидетельствуют закономерности его термораспада. Наличие в молекуле диацилазида двух групп CON_3 , отделенных друг от друга бензольными кольцами, расположенными по обе стороны группировки $\text{C}(\text{CF}_3)_2$, не сказывается на формальной кинетике его распада: первый порядок соблюдается на всем протя-

жении реакции, что было установлено при изучении кинетики перегруппировки в растворе спектрофотометрическим и манометрическим методами. Реакция изучена в различных растворителях, в растворе конечного продукта – диизоцианата и расплаве ацилазида. Константы скорости при 60–90°C лежат в интервале 10^{-3} – 10^{-5}с^{-1} при энергиях активации 100–117 кДж/моль и $A = 10^{12}$ – 10^{14}с^{-1} (табл. 5). Видно, что по формально-кинетическим признакам и значениям активационных параметров распад диацилазидов в растворе и расплаве, как и следовало ожидать, ничем не отличается от распада модельных моноацилазидов. Другой вопрос – возможность проявления различной реакционной способности ацилазидных групп при термическом распаде диацилазидов в том случае, если последние имеют несимметричное строение. Однако данных о кинетике перегруппировки таких диацилазидов пока еще нет.

Термораспад фторсодержащего диацилазида, представляющего собой кристаллическое вещество при температурах разложения (60–90°C), является достаточно редким примером реакции, начинающейся в твердой фазе и завершающейся в жидкой – расплаве диизоцианата. В отличие от реакций в растворе и расплаве кинетика термораспада в твердой фазе имеет S-образный характер [38]. По мере протекания реакции диацилазид растворяется в диизоцианате, и процесс идет параллельно в двух фазах. Количественное описание такой кинетики и расчет соответствующих констант представляет собой самостоятельную задачу. С использованием развитой для такого случая модели [52] в работе [38] проведены соответствующие расчеты и показано, что наблюдаемые константы скорости разложения диацилазида в твердой фазе меньше соответствующих констант жидкофазного процесса. Так, при 60°C константа скорости в твердой фазе в 230 раз меньше, чем в растворе диизоцианата.

При термораспаде диацилазида в твердой фазе не соблюдается уравнение Аррениуса (рис. 1), что часто встречается в процессах термического разложения твердых тел [53]. Можно дать по крайней мере два объяснения наблюдаемой особенности термораспада диацилазида в массе. Выделяющийся в ходе реакции азот может удерживаться в кристаллической решетке, что приводит к уменьшению наблюдаемой на опыте скорости реакции, измеряемой по изменению давления N_2 в системе.

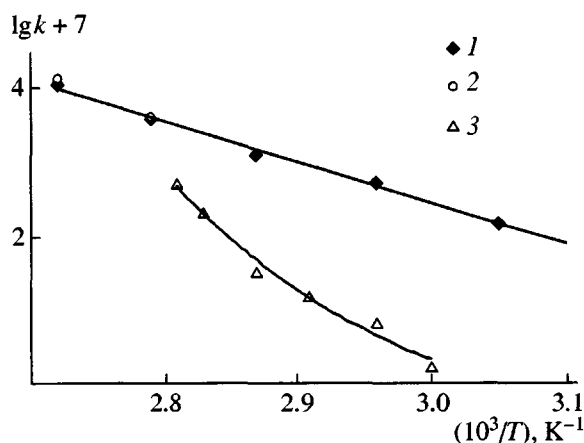


Рис. 1. Температурные зависимости констант скорости термического распада гексафторизопропилиден-*n,n'*-дифенилдиацилазида в расплаве (1), в растворе конечного диизоцианата (2) и в твердой фазе (3).

Другое объяснение основано на предположении о том, что данная реакция, как и многие твердофазные процессы, имеет топохимический характер и протекает лишь в определенных местах кристаллической решетки. В этом случае изменение температуры может сказаться на концентрации реакционных центров в системе и, как следствие, привести к нарушению закона Аррениуса.

В заключение данного раздела следует отметить, что несмотря на ограниченный материал, имеющийся в литературе по кинетике термической перегруппировки Курциуса, он тем не менее вполне достаточен для постановки количественных исследований и подбора экспериментальных условий для получения разнообразных изоцианатов с использованием этой реакции.

СИНХРОННЫЙ МЕХАНИЗМ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕГРУППИРОВКИ КУРЦИУСА

В работе [27] с помощью квантово-химического расчета в рамках ПДП/БУ осуществлено моделирование перегруппировки формилазида как простейшего представителя алифатических ацилазидов. Реакция имитировалась растяжением связи N_1-N_2 от равновесного значения ее длины, равного 1.229 Å, до значения 2.6 Å, когда можно считать, что молекула азота полностью оторвана от остальной группы атомов. При этом по всем остальным координатам осуществлялась полная оптимизация геометрии. Ниже приведены данные по изменению относительной энергии системы (энер-

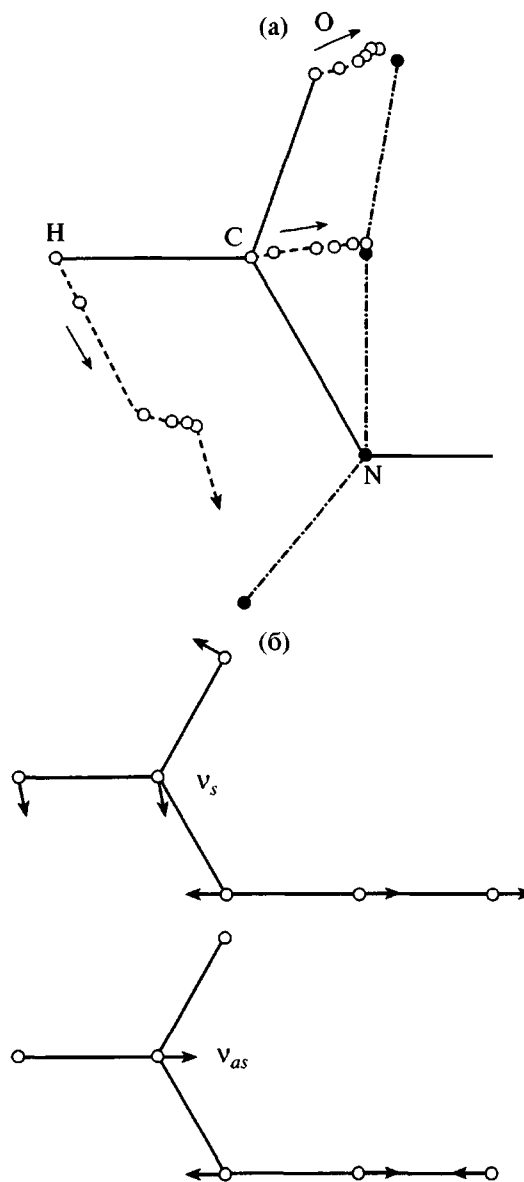


Рис. 2. Трансформация геометрической структуры формилазида (а) при отрыве молекулы азота (длина связи N_1-N_2 изменялась от 1.229 до 2.3 Å при полной оптимизации геометрии остальной части молекулы) и формы нормальных колебаний молекулы $HCON_3$ (б).

гия формилазида при равновесной геометрии принята равной нулю) вдоль “координаты реакции”:

$l_{N_1-N_2}, \text{Å}$	1.229	1.50	1.75	2.00	2.30	2.60
$E, \text{кДж/моль}$	0	84.0	140.9	135.8	126.2	120.4

Расчетное значение энергии активации ~140 кДж/моль близко к экспериментальным величинам (~120–130 кДж/моль), наблюдаемым для перегруппировки ацилазидов в инертной среде. На рис. 2а показан фрагмент $HC(O)N_1$ молекулы

Таблица 6. Вклад естественных координат в нормальные колебания ν_s и ν_{as} ацилазидной группы HCON_3

Частота ν , см^{-1}	Вклад в колебания связей и углов, %					
	$l_{\text{N}_1-\text{N}_2}$	$l_{\text{N}_2-\text{N}_3}$	$l_{\text{N}_1-\text{C}}$	$\angle \text{N}_2\text{N}_1\text{C}$	$\angle \text{N}_1\text{CH}$	$\angle \text{N}_1\text{CO}$
ν_s , 1163	+24	+5	-21	~ 0	-20	+30
ν_{as} , 2036	-31	+53	~ 1	+12	~ 1	~ 1

формилазида и изменение его геометрии, происходящее при постепенном отрыве молекулы азота (длина связи N_2-N_3 практически не изменяется: она равна 1.099 Å для формилазида и 1.098 Å для свободного азота). Стрелками показаны направления перемещений атомов водорода, углерода и азота (светлые кружки) при полной оптимизации геометрии этой системы, темными кружками – положение этих атомов в конечном продукте – изоциановой кислоте. Видно, что перегруппировка формилазида в изоциановую кислоту протекает синхронно с отрывом молекулы азота, т.е. происходит по “концертному” механизму, минуя стадию образования ацилнитрена.

Результаты расчета несколько обесцениваются тем, что энергия продуктов реакции ($\text{HNCO} + \text{N}_2$) оказывается больше энергии формилазида на ~120 кДж/моль (см. выше). При использовании полуэмпирических методов расчета часто случается, что при хорошем описании геометрии исследуемых молекул их относительные энергии передаются хуже. Параметризация метода ППДП/БУ в первую очередь направлена на хорошее отражение геометрической структуры соединений [26]. Именно поэтому не следует придавать серьезного значения отмеченному выше хорошему совпадению расчетной и экспериментальной величин энергии активации.

Дополнительные свидетельства “концертного” механизма термораспада ацилазидов и сведения об особенностях внутримолекулярной реорганизации молекулы RCON_3 вытекают из расчета колебательного спектра ацилазида. Известно [21, 40], что все ацилазиды в ИК-спектре имеют две характеристические частоты поглощения азидной группы: $\nu_s = 1160\text{--}1240 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{as} = 2115\text{--}2140 \text{ см}^{-1}$ (симметричные и антисимметричные колебания соответственно). Являются ли данные колебания характеристичными по форме или же они охватывают большие группы атомов, можно установить путем теоретического расчета колебатель-

ного спектра молекулы с использованием силовых постоянных соответствующих связей.

В работе [54] на основе изучения ИК-спектров алифатических азидов RN_3 определены силовые постоянные азидной группы. Эти значения были использованы для расчета колебательного спектра простейшего ацилазида – HCON_3 . Для остальных связей и углов были взяты силовые постоянные формамида из работы [55]. Использовалась геометрическая структура формилазида, установленная квантово-химическим путем (структура II). Расчет ограничивался определением только плоскостных колебаний молекулы формилазида.

На рис. 26 показаны формы нормальных колебаний молекулы HCON_3 , а в табл. 6 представлены расчетные данные о вкладах естественных координат в ν_s и ν_{as} . Обращает на себя внимание то, что в нормальные колебания ν_s вносят примерно равный вклад по крайней мере четыре естественные координаты: $l_{\text{N}_1-\text{N}_2}$, $l_{\text{N}_1-\text{C}}$, $\angle \text{N}_1\text{CH}$, $\angle \text{N}_1\text{CO}$, вклад же координаты $l_{\text{N}_2-\text{N}_3}$ очень мал и составляет всего 5%. Следует отметить, что смещения атомов при колебании ν_s (рис. 26) почти в точности соответствуют координатам смещения атомов формилазида при отрыве от него молекулы азота (рис. 2а). Такое совпадение свидетельствует о том, что фрагменты поверхности потенциальной энергии, полученные в результате квантово-химического расчета, и поверхность потенциальной энергии, определяемая набором силовых констант, являются практически одинаковыми вблизи положения равновесия и, по-видимому, хорошо отражают основные свойства молекулы формилазида. Таким образом, колебательный расчет подтверждает идею о “концертном” механизме перегруппировки Курциуса, в соответствии с которым при отрыве молекулы азота происходит синхронная реорганизация всей геометрии

ацилазида, ведущая к образованию молекулы изоцианата.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленный в обзоре материал охватывает практически все работы, касающиеся механизма перегруппировки Курциуса, и большинство имеющихся в литературе данных о кинетических закономерностях термического превращения ацилазидов в изоцианаты. К сожалению, экономические аспекты данного способа производства изоцианатов по-настоящему еще не проработаны в отличие от классической технологии производства этих мономеров путем фосгенирования аминов. Однако возрастающие во всем мире требования к экологической безопасности химических производств могут, по мнению автора, уже в обозримые сроки заставить технологов обратиться к другим способам синтеза изоцианатов. Термическая перегруппировка ацилазидов по Курциусу – один из простейших путей бесфосгенного синтеза изоцианатов, ее механизм и закономерности достаточно хорошо изучены на модельных объектах, и уже сейчас они могут быть положены в основу выбора оптимальных режимов получения соответствующих мономеров для химии полиуретанов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Саундерс Дж., Фриш К. Химия полиуретанов. М.: Химия, 1968.
2. Bandgar B.P., Pandit S.S. // *Tetrahedron Lett.* 2002. V. 43. P. 3413.
3. Bertho A.J. // *J. Pract. Chem.* 1929. V. 89. P. 228.
4. Leiber E., Minnis R.L., Rao C.N.R. // *Chem. Rev.* 1965. V. 65. № 3. P. 377.
5. Stieglitz J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1896. V. 18. № 8. P. 751.
6. Lwowsky W. *Nitrenes*. New York: Interscience, 1970.
7. Hauser C.R., Kantor S.W. // *J. Am. Chem. Soc.* 1950. V. 72. № 9. P. 4284.
8. Hayashi Y., Swern D. // *J. Am. Chem. Soc.* 1973. V. 95. № 16. P. 5205.
9. L'Abbe C. // *Chem. Rev.* 1969. V. 69. № 3. P. 345.
10. Hine J. *Physical Organic Chemistry*. New York; San-Francisco; Toronto; London: McGraw-Hill Book Co., 1962.
11. Abramovitch R.A., Davis B.A. // *Chem. Rev.* 1964. V. 64. № 2. P. 149.
12. Lwowsky W. // *Angew. Chem.* 1967. V. 79. № 21. P. 922.
13. Горянова Т.Ф., Ершов Ю.А., Лившиц Р.М. // *Химия высоких энергий*. 1975. Т. 9. № 2. С. 99.
14. Lwowsky W., Mattingly T.M. // *J. Am. Chem. Soc.* 1965. V. 87. № 8. P. 1947.
15. Smith P.A.S. // *Molecular Rearrangements* / Ed. by de Mayo P. New York: Interscience, 1963. P. 528.
16. Clement R.A. // *J. Org. Chem.* 1962. V. 27. № 5. P. 1904.
17. Linke S., Tisue G.T., Lwowsky W. // *J. Am. Chem. Soc.* 1967. V. 89. № 24. P. 6308.
18. Fenwick J., Frater G., Ogi K., Strausz O.P. // *J. Am. Chem. Soc.* 1973. V. 95. № 1. P. 124.
19. Csizmadia J.G., Gunning H.E., Gosavi R.K., Strausz O.P. // *J. Am. Chem. Soc.* 1973. V. 95. № 1. P. 133.
20. Hopkinson A.C. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* 1973. № 6. P. 764.
21. Leiber E., Rao C.N.R., Thomas A.E., Oftedahl E., Minnis R., Nambury C.V.N. // *Spectrochim. Acta.* 1963. V. 19. № 7. P. 1135.
22. Abu-Eittah R.H., Moustafa H., Al-Omar A.M. // *Chem. Phys. Lett.* 2000. V. 318. P. 276.
23. Livingston R.L., Rao C.N.R. // *J. Phys. Chem.* 1960. V. 64. № 6. P. 756.
24. Salathiel W.M., Curl R.F. // *J. Chem. Phys.* 1966. V. 44. № 3. P. 1288.
25. Anderson D.W.W., Rankin D.W.H., Robertson A. // *J. Mol. Struct.* 1972. V. 14. № 3. P. 385.
26. Boyd R.J., Whitehead M.A. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1972. № 1. P. 73, 78, 81.
27. Тугер П.П. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1980.
28. Мельников В.В., Зачеславский С.А., Баева Л.Ф., Гудаснов Б.В. // *Журн. орган. химии*. 1972. Т. 8. № 9. С. 1805.
29. Ramsperger H.C. // *J. Am. Chem. Soc.* 1929. V. 51. № 7. P. 2134.
30. Harrison J.F., Shalhoub G.J. // *Am. Chem. Soc.* 1975. V. 97. № 15. P. 4172.
31. Poppinger D., Radom L., Pople J.A. // *J. Am. Chem. Soc.* 1977. V. 99. № 24. P. 7806.

32. *Poppinger D., Radom L.* // J. Am. Chem. Soc. 1978. V. 100. № 12. P. 3674.
33. *Бучаченко А.Л.* Химическая поляризация электронов и ядер. М.: Наука, 1974.
34. *Brinkman M.R., Rethell D., Hayes Z.J.* // Tetrahedron Lett. 1973. № 12. P. 989.
35. *Newman M.S., Lee S.H., Garrett A.B.* // J. Am. Chem. Soc. 1947. V. 69. № 1. P. 113.
36. *Багал Л.И.* Химия и технология инициирующих взрывчатых веществ. М.: Машиностроение, 1975.
37. *Brower K.R.* // J. Am. Chem. Soc. 1961. V. 83. № 21. P. 4372.
38. *Корсунский Б.Л., Тигер Р.П., Малюшкина Л.Н., Апина Т.А., Ливишиц Б.Р., Лосев В.В., Энтеллис С.Г.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. № 3. С. 520.
39. *Yukawa Y., Tsuno Y.* // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. № 23. P. 6346.
40. *Müller J.* Kinetic und Mechanismus der Curtius Umlagerung. Dissertation. University München, 1962.
41. *Энтеллис С.Г., Тигер Р.П.* Кинетика реакций в жидкой фазе. М.: Химия, 1973.
42. *Lefler J., Grunwald E.* // Rates and Equilibria of Organic Reactions. New York: Wiley, 1967.
43. *Лихтенштейн Г.И.* // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. № 8. С. 1913.
44. *Чуканов Н.В., Кумпаненко И.В., Лосев В.В., Энтеллис С.Г.* // Докл. АН СССР. 1981. Т. 261. № 1. С. 135.
45. *Newman M.S., Gildenhorn H.L.* // J. Am. Chem. Soc. 1948. V. 70. № 1. P. 317.
46. *Yukawa Y., Tsuno Y.* // J. Am. Chem. Soc. 1959. V. 81. № 8. P. 2007.
47. *Coleman R.A., Newman M.S., Garrett A.B.* // J. Am. Chem. Soc. 1954. V. 76. № 18. P. 4534.
48. *Fahr E., Neumann L.* // Angew. Chem. 1965. V. 77. № 13. P. 591.
49. *Fahr E., Neumann L.* // Ann. Chem. 1969. V. 721. P. 14.
50. *Малюшкина Л.Н., Тигер Р.П., Апина Т.А., Ливишиц Б.Р., Энтеллис С.Г.* // Пласт. массы. 1977. № 10. С. 67.
51. *Ливишиц Б.Р., Дымишиц Т.Х.* // Лакокрасоч. материалы и их применение. 1975. № 6. С. 24.
52. *Манелис Г.Б., Дубовицкий Ф.И.* // Докл. АН СССР. 1959. Т. 126. № 4. С. 813.
53. *Манелис Г.Б.* Проблемы кинетики элементарных химических реакций. М.: Наука, 1973. С. 93.
54. *Мельников В.В., Баева Л.Ф., Гидаснов Б.В.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1973. Т. 18. № 1. С. 87.
55. *Грибов Л.А.* Введение в молекулярную спектроскопию. М.: Наука, 1976.

Acyl Azides as Latent Isocyanates

R. P. Tiger

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia*

Abstract—The Curtius thermal rearrangement of acyl azides is a simple phosgene-free way of preparing isocyanates. Based on the quantitative data available in the literature, the survey concerns kinetic features of the process and effects of the structure of acyl azides, media, and catalysts on the rate of this rearrangement. Present-day ideas concerning the mechanism of the reaction under examination are also discussed.

Сдано в набор 21.01.2004 г.

Подписано к печати 26.03.2004 г.

Формат бумаги 60 × 88¹/₈

Офсетная печать

Усл. печ. л. 24.0

Усл. кр.-отт. 7.5 тыс.

Уч.-изд. л. 24.0

Бум. л. 12.0

Тираж 309 экз.

Зак. 8249

Учредители: Российская академия наук,
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Адрес издателя: 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90
Оригинал-макет подготовлен МАИК "Наука/Интерпериодика"
Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099 Москва, Шубинский пер., 6