

Тематическое направление: Химия изоцианатов. Часть II.

МЕХАНИЗМ НЕКАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ИЗОЦИАНАТОВ СО СПИРТАМИ.

© Самуилов Александр Яковлевич,⁺ Зенитова Любовь Андреевна,*
Палютин Феликс Маратович и Самуилов Яков Дмитриевич*

Кафедра технологии синтетического каучука. Казанский государственный технологический университет.
Ул. К. Маркса, 68. г. Казань 420015. Республика Татарстан. Россия. E-mail: samuil@mi.ru

⁺Ведущий направление; ^{*}Поддерживающий переписку

Ключевые слова: изоцианаты, механизм некаталитической реакции со спиртами, квантово-химический расчет.

Резюме

Различие в активности изоцианатных групп в 2,4-толуилендиизоцианата в некатализируемых реакциях со спиртами определяется их разницей в энергиях 1,2-локализации, что служит указанием на синхронный механизм присоединения. Показана трансформация граничных орбиталей при согласованном присоединении спиртов к изоцианатам. Определяющими при этом являются взаимодействие орбитали НЭП атома кислорода спирта и НСМО изоцианата с одной стороны, и НСМО НО-связи спирта и ВЗМО изоцианата – с другой. Возрастание электроноакцепторного характера заместителей в арилизоцианатах при их взаимодействиях со спиртами приводит к возрастанию кулоновских, межорбитальных донорно-акцепторных взаимодействий и уменьшению энергий 1,2-локализации изоцианатов. Существующие кинетические экспериментальные данные по некатализируемым взаимодействиям изоцианатов со спиртами полностью согласуются с согласованным механизмом присоединения.