

АВТОИНГИБИРОВАНИЕ В ПРОЦЕССАХ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА О-ФЕНИЛКАРБАМАТОВ С ОБРАЗОВАНИЕМ ИЗОЦИАНАТОВ

Самуилов Александр Яковлевич

канд. хим. наук, доцент, Казанский национальный исследовательский технологический университет, РФ, г. Казань

Алекбаев Дамир Равилевич

аспирант, Казанский национальный исследовательский технологический университет, РФ, г. Казань

Хризанфоров Дмитрий Николаевич

магистрант, Казанский национальный исследовательский технологический университет, РФ, г. Казань

Самуилов Яков Дмитриевич

д-р хим. наук, профессор, Казанский национальный исследовательский технологический университет, РФ, г. Казань

Autoinhibition in the processes of thermal decomposition of O-phenylcarbamates with the formation of isocyanates

Alexander Samuilov

candidate of Science, associate Professor, Kazan National Research Technological University, Russia, Kazan

Damir Alekbayev

postgraduate, Kazan National Research Technological University, Russia, Kazan

Dmitry Khrizanforov

graduate student, Kazan National Research Technological University, Russia, Kazan

Yakov Samuilov

professor, Kazan National Research Technological University, Russia, Kazan

Аннотация. Квантово-химическим гибридным методом функционала плотности V3LYP/6-311++G(df, p) рассмотрен термический распад N-метил-О-фенилкарбамата с

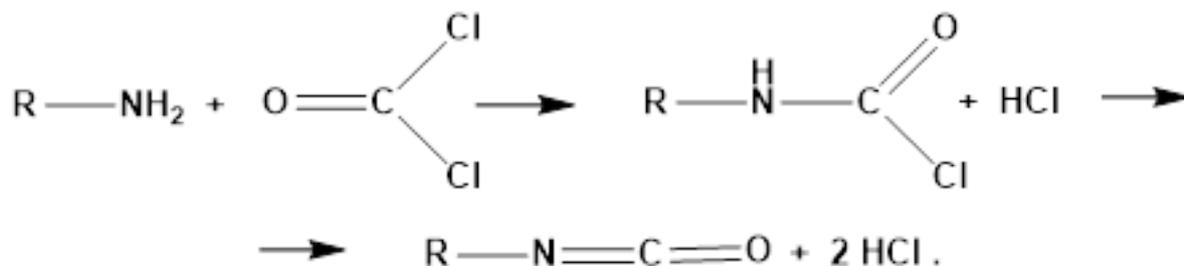
образованием метилизоцианата. Эта реакция является моделью экологически безопасного бесфосгенного способа получения изоцианатов. Обнаружено, что выделяющийся в ходе реакции фенол вызывает резкое уменьшение константы равновесия. Метод получения изоцианатов термическим разложением O-фенилкарбаматов должен предусматривать непрерывное удаление фенола из реакционной среды.

Abstract. The thermal decomposition of N-methyl-O-phenylcarbamate to form methylisocyanate is considered by the quantum-chemical hybrid method of density functional B3LYP/6-311++G(df, p). This reaction is a model of an environmentally friendly, phosgene-free process for producing isocyanates. It was found that phenol released during the reaction causes a sharp decrease in the equilibrium constant. The method for producing isocyanates by thermal decomposition of O-phenylcarbamates should provide for the continuous removal of phenol from the reaction medium.

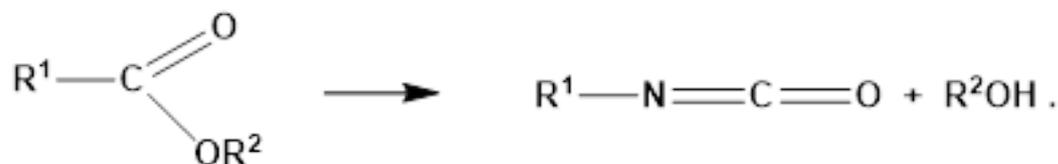
Ключевые слова: карбаматы бесфосгенные изоцианаты; автоингибирование.

Keywords: carbamates; phosgene-free isocyanates; autoinhibition.

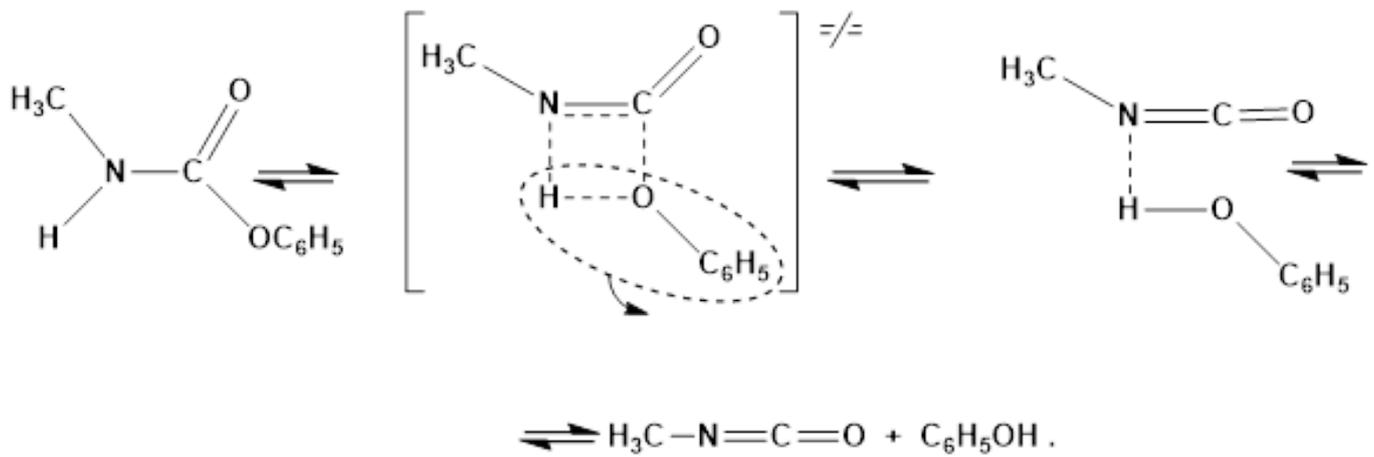
Изоцианаты являются мономерами для получения полиуретанов. Мировое производство полиуретанов, которые пронизывают все стороны народного хозяйства, достигло 16 млн. тонн в год. Основным методом получения изоцианатов является взаимодействие первичных аминов с фосгеном:



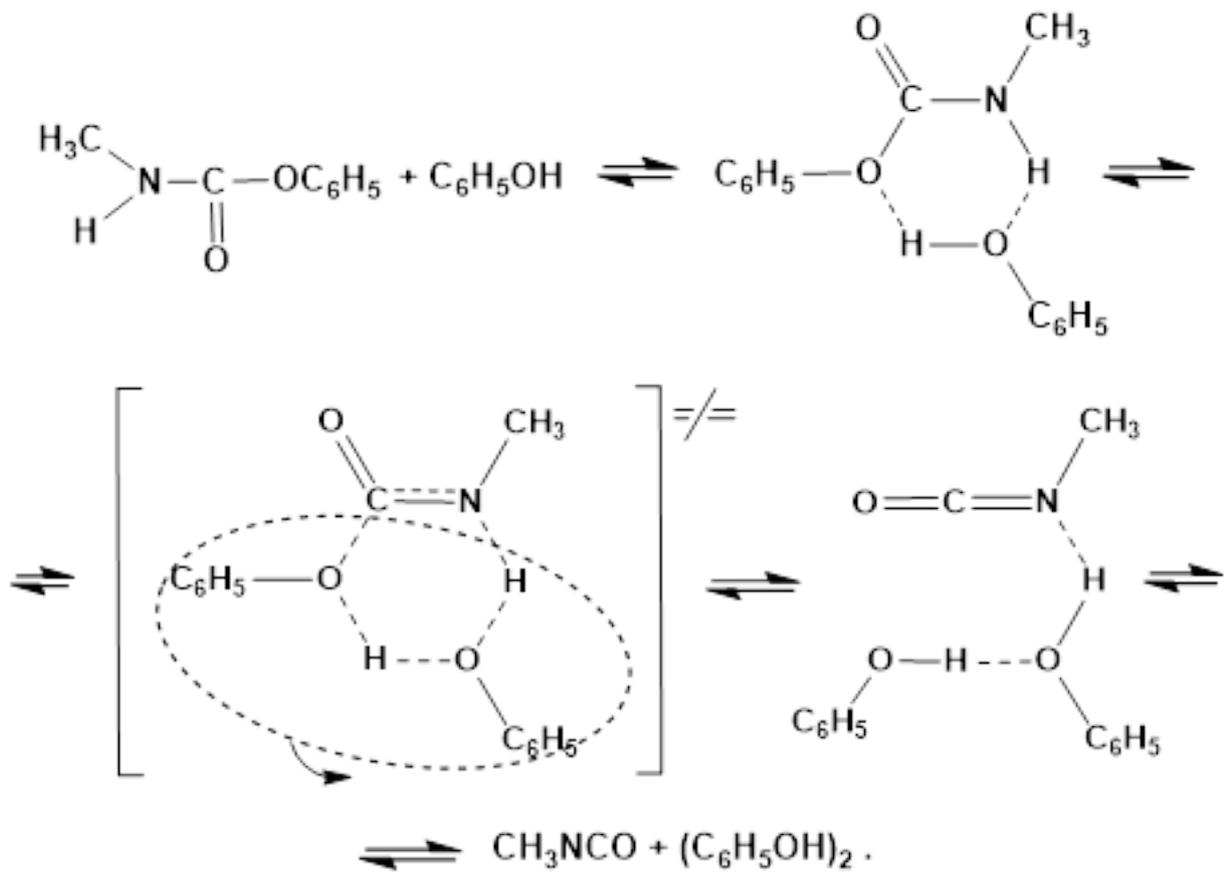
Фосген является боевым отравляющим веществом. В ходе указанного взаимодействия выделяется много хлористого водорода, который необходимо утилизировать. Фосгенный способ получения изоцианатов не удовлетворяет требованиям "зеленой" химии. Поэтому, как альтернатива этому методу, ведется поиск бесфосгенных методов получения изоцианатов [1-3]. Среди таких подходов рассматривается термический распад эфиров карбаминовой кислоты (карбаматов) [4, 5]:



Ни механизм этих превращений, ни термодинамические параметры активации и реакций этих реакций до настоящего времени неизвестны. Мы квантово-химическим гибридным методом функционала плотности B3LYP/6-311++G (df, p) исследовали механизм термического распада модельной реакции - N-метил-O-фенилкарбамата. Реакция протекает через циклическое согласованное переходное состояние с образованием послереакционного комплекса, который распадается на метилизоцианат и фенол:



Как оказалось, выделяющийся фенол способен принимать участие в термическом распаде (автокатализ):



Катализируемое фенолом превращение включает образование предреакционного водородно связанного комплекса, который через согласованное переходное, превращается в послереакционный водородно связаный комплекс димера фенола с метилизоцианатом. Последний распадается с образованием димера фенола и метилизоцианата. В таблице 1 приведены термодинамические параметры активации и реакций рассматриваемых превращений.

Таблица 1.

Термодинамические параметры активации и реакций некаталитической (реакция 1) и автокаталитической (реакция 2) реакций термического распада N-метил-O-фенилкарбамата в газовой фазе

Параметр	Реакция 1	Реакция 2
ΔH^\ddagger , кДж/моль	187.4	114.2

ΔS^\ddagger , Дж/К·моль	5.1	-169.0
$\Delta H_{p-цп}$, кДж/моль	50.7	36.2
$\Delta S_{p-цп}$, Дж/К·моль	163.9	61.7

Из данных таблицы 1 следует, что на пути автокаталитической реакции энтальпийный барьер существенно ниже, чем на у некаталитической реакции. В тоже время автокаталитическая реакция характеризуется большой отрицательной величиной энтропии активации. В некаталитическом превращении энтропия активации практически не влияет на барьер свободной энергии. Обе реакции протекают эндотермически. С позиций энтальпий реакций автокаталитическая реакция является более предпочтительной. Однако это превращение характеризуется существенно меньшей энтропией по сравнению с некаталитической реакцией.

В таблице 2 приведены величины в различиях в свободных энергиях активации автокаталитической и некаталитической реакций термического распада N-метил-O-фенилкарбамата и константы равновесия некаталитической и автокаталитической реакций при разных температурах.

Таблица 2.

Различие в свободных энергиях активации автокаталитической и некаталитической реакций термического распада N-метил-O-фенилкарбамата ($\Delta G^\ddagger_{\text{автокатал.}} - \Delta G^\ddagger_{\text{некатал.}}$, кДж/моль) и константы равновесия некаталитической ($K_{p \text{ некатал.}}$) и автокаталитической ($K_{p \text{ автокатал.}}$) реакций в газовой фазе

Параметр	Температура, °C			
	50	100	150	200
$\Delta G^\ddagger_{\text{автокатал.}} - \Delta G^\ddagger_{\text{некатал.}}$	-16.9	-8.3	-0.5	9.1
$K_{p \text{ некатал.}}$	2.3	28.9	200.0	917.1
$K_{p \text{ автокатал.}}$	$2.3 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^{-2}$	$5.6 \cdot 10^{-2}$	$1.7 \cdot 10^{-1}$

Из этих данных следует, что с кинетических позиций автокаталитическая реакция по сравнению с некаталитическим превращением является предпочтительной при пониженных температурах. При этих температурах скорости распада карбамата малы. В то же время автокаталитическая реакция в широком интервале температур характеризуется малыми величинами констант равновесия. В некаталитической реакции константы равновесия резко возрастают с увеличением температуры.

Полученные данные приводят к заключению, термический распад O-фенилкарбаматов с целью получения изоцианатов необходимо проводить при повышенных температурах. Технологическая схема должна предусматривать непрерывное и полное удаление образующегося фенола из реакционной среды.

Рассматриваемый метод, в отличие от фосгенного способа получения изоцианатов является безотходным. Образующийся в ходе реакции фенол может быть использован для получения дифенилкарбоната, которые далее может быть использован для синтеза O-фенилкарбаматов.

Список литературы:

1. Cao Y., Chi Y., Muhammad A., He P., Wang L., Li H. Non-phosgene synthesis of hexamethylene-1,6-diisocyanate from thermal decomposition of hexamethylene-1,6-dicarbamate over Zn-Co bimetallic supported ZSM-5 catalyst. Chin. J. Chem. Eng. 2019. Vol. 27. N 1. P. 549-555.

2. Duan C.W., You J., Liu B., Ma J. L. Zhou H. P., Zhang H.B., J. Zhang. Ionic liquid-mediated solvothermal synthesis of 4,4'-methylenediphenyl diisocyanate (MDI): an efficient and environment-friendly process. *New J. Chem.* 2018. Vol. 42. P. 12243-12255.
3. *Chemistry Beyond Chlorine*. Eds. P. Tundo, L.-N. He, E. Lokteva, C. Mota. Springer. 2006. 608 p.
4. Sheri M., Dr. Choudhary U., Grandhee S., Emrick T. Fluoride-Catalyzed Deblocking: A Route to Polymeric Urethanes. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018. Vol. 57. N 17. P. 4599-4602.
5. Kim H.-K., Lee A. One-pot synthesis of carbamates and thiocarbamates from Boc-protected amines. *Tetrahedron Lett.* 2016. Vol. 57. N 44. P. 4890-4892.