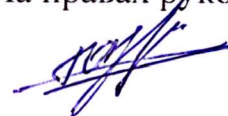


На правах рукописи



**Гордеев Дмитрий Алексеевич**

**БЕСФОСГЕННЫЙ СИНТЕЗ  
АЛИФАТИЧЕСКИХ КАРБАМАТОВ И ИЗОЦИАНАТОВ  
НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕНКАРБОНАТА**

05.17.04 – Технология органических веществ

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва 2017

Работа выполнена на кафедре химии и технологии органического синтеза Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университета имени Д. И. Менделеева» и в лаборатории №14/2 Государственного научного центра РФ Акционерного общества «Государственный Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений».

Научный руководитель: Кандидат химических наук, доцент  
**Мантров Сергей Николаевич**,  
доцент кафедры химии и технологии органического синтеза Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева

Официальные оппоненты: Доктор химических наук  
**Куткин Александр Валерьевич**,  
начальник научно-исследовательского отделения инновационных исследований и разработок Государственного научно-исследовательского института органической химии и технологии  
Кандидат химических наук  
**Носков Юрий Геннадьевич**,  
заведующий лабораторией оксопродуктов ООО «Объединенный центр исследований и разработок»

Ведущая организация: **Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Нижегородский государственный технический университет имени Р. Е. Алексеева»**

Защита состоится «22» сентября 2017 г. в 11<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.02 при РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047, Москва, А-47, Миусская пл., д. 9) в ауд. 443 (конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре и на сайте РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2017 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
Д 212.204.02

Староверов Д.В.

## Общая характеристика работы

**Актуальность проблемы.** Эфиры N-замещенных карбаминовых кислот – карбаматы или уретаны представляют интерес как вещества, обладающие разнообразной биологической активностью (наркотические и антихолинэстеразные средства, консерванты, инсектициды, фунгициды и др.), а полиуретаны относятся к весьма востребованным полимерным материалам. С другой стороны, карбаматы можно рассматривать как полупродукты органического синтеза, поскольку их термолиз приводит к изоцианатам, широко используемым в различных отраслях химического производства.

Основные методы получения карбаматов и изоцианатов базируются на использовании фосгена, само применение которого затруднено в связи с его высокой токсичностью и сложностью транспортировки. Кроме того, главным побочным продуктом фосгенирования выступает хлороводород, который также высоко токсичен и чрезвычайно коррозионно активен. В связи с этим, применение фосгена вынуждает увеличивать затраты не только на охрану труда и защиту окружающей среды, но и на аппаратное оформление.

Разработка альтернативного бесфосгенного экологичного и экономически целесообразного метода синтеза карбаматов остро стоит перед человечеством уже несколько десятилетий. Наиболее подходящим на данную роль методом выглядит аминолиз простейшего циклического эфира угольной кислоты – этиленкарбоната, получаемого в промышленности исключительно бесфосгенным методом. В литературе представлены противоречивые сведения о механизме данного процесса, а дальнейшие превращения полученных карбаматов: термолиз с получением изоцианатов и переэтерификация, позволяющая заменить O-2-гидроксиэтильный фрагмент в уретане на любой другой, практически не освещены.

В связи с этим изучение кинетических закономерностей аминолиза этиленкарбоната различными алкиламинами, переэтерификация полученных O-2-гидроксиэтилкарбаматов и их термолиз представляются актуальными как с теоретической, так и с практической точки зрения.

**Цель работы.** Целью данной работы является разработка альтернативного метода синтеза широкого набора карбаматов и изоцианатов по бесфосгенной технологии на основе этиленкарбоната.

**Научная новизна и практическая ценность работы.**

- Впервые детально изучены кинетические закономерности аминолитиза этиленкарбоната различными алкиламинами. Показано наличие каталитического и автокаталитического путей реакции, предложены механизмы данных взаимодействий. Получены корреляционные зависимости, связывающие реакционную способность алкиламинов с их строением, а также изучено влияние природы апротонных растворителей на процесс.

- Впервые исследованы кинетические и термодинамические закономерности переэтерификации О-2-гидроксиэтилкарбаматов в присутствии алколютов спиртов, предложен механизм реакции. Получены корреляционные зависимости, связывающие реакционную способность спиртов с их строением.

- Созданы лабораторные установки по непрерывному синтезу и термолизу О-2-гидроксиэтил-*N-n*-бутилкарбамата. Показано, что предложенный бесфосгенный вариант получения карбаматов и изоцианатов является перспективным для промышленного использования.

**Апробация работы.** По материалам диссертации представлено 2 доклада на научных конференциях: Двенадцатом Международном Конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2016»; VII Молодежной конференции ИОХ РАН.

**Публикации.** Основные результаты работы опубликованы в 3 статьях и тезисах 2 докладов на конференциях.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, технологической части, выводов, списка литературы. Материалы работы изложены на 150 страницах машинного текста, включая 41 таблицу и 21 рисунок, список литературы включает 194 ссылки.

## **Основное содержание работы**

### **1 Обзор литературы**

Обзор литературы состоит из трех разделов, в которых обобщены сведения о методах получения О-алкил-N-алкилкарбаматов, кинетике и механизме аминолита органических карбонатов, а также термолизе карбаматов с получением изоцианатов.

### **2 Экспериментальная часть**

В экспериментальной части приводятся методы получения и очистки растворителей, исходных реагентов и стандартных образцов; методики кинетических экспериментов и анализа проб; методики получения О-2-гидроксиэтил-N-алкилкарбаматов и их переэтерификации; методика непрерывного синтеза О-2-гидроксиэтил-N-н-бутилкарбамата и его термолиза.

### **3 Обсуждение результатов**

Обсуждение результатов состоит из четырех разделов. Первый раздел посвящен разработке методов анализа реакционной массы, содержащей исходные реагенты и продукты аминолита этиленкарбоната алкиламинами, второй – описанию кинетических закономерностей аминолита. Третий раздел посвящен разработке методов анализа реакционной массы переэтерификации О-2-гидроксиэтил-N-алкилкарбаматов, а четвертый – описанию кинетических закономерностей данного процесса.

#### **3.1 Анализ реакционной массы аминолита этиленкарбоната**

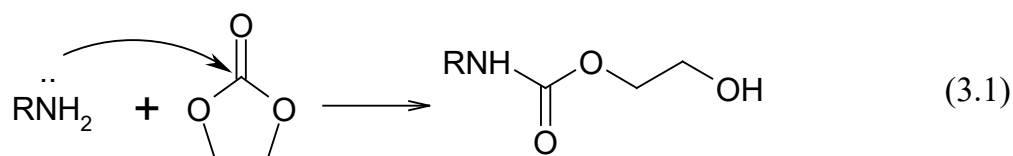
Кинетические закономерности аминолита этиленкарбоната исследовали методом ВЭЖХ с УФ-детектированием по убыли исходного реагента – алкиламина, который дериватизировали 4-хлорфенилизотиоцианатом с образованием N-алкил-N'-(4-хлорфенил)мочевины. Указанный метод анализа позволяет, во-первых, останавливать протекание реакции за счет связывания алкиламина, а во-вторых – использовать систему ВЭЖХ, оснащенную УФ-детектором, за счет наличия в получаемой мочеvine ароматического фрагмента.

Были подобраны оптимальные условия как пробоподготовки, так и хроматографирования для всех используемых в работе алкиламинов.

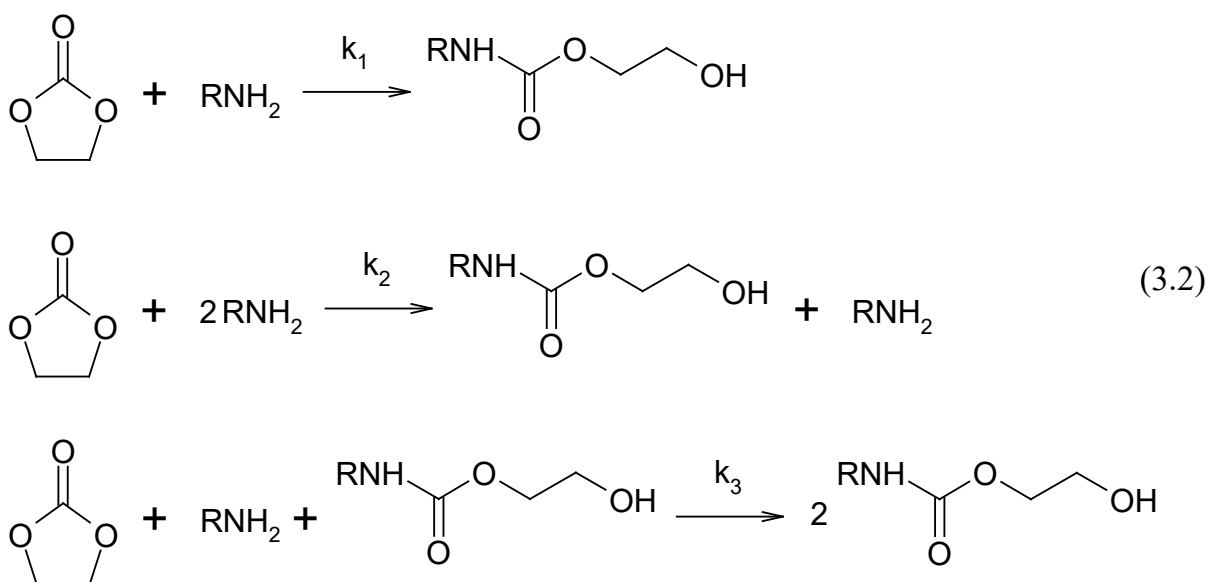
## 3.2 Кинетические закономерности аминолиза этиленкарбоната

### 3.2.1 Кинетика и механизм реакции аминов с этиленкарбонатом

Синтез О-2-гидроксиэтил-N-алкилкарбаматов аминолизом этиленкарбоната может быть представлен следующей схемой:



Исходя из литературы, аминолиз может быть описан тремя параллельными маршрутами – бимолекулярным, катализируемым амином и автокаталитическим:



Опираясь на схему 3.2 и с учетом псевдонулевого порядка по этиленкарбонату, достигаемого за счет не менее чем 20-кратного его избытка по отношению к амину, можно составить уравнение скорости расходования амина:

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k'_1 C_A + k'_2 C_A^2 + k'_3 C_A C_K, \quad (3.3)$$

где  $r_A$  – скорость реакции по алкиламину;  $k'_1$ ,  $k'_2$  и  $k'_3$  – наблюдаемые константы скорости бимолекулярного, катализируемого амином и автокаталитического взаимодействия алкиламина с этиленкарбонатом, соответственно;  $C_A$  и  $C_K$  – концентрация алкиламина и О-2-гидроксиэтил-N-алкилкарбамата, соответственно.

В начальный момент времени концентрация продукта равна нулю, и уравнение 3.3 может быть представлено в виде:

$$\frac{r_{A0}}{C_{A0}} = k'_1 + k'_2 C_{A0}, \quad (3.4)$$

где  $r_{A0}$  – начальная скорость реакции по алкиламину;  $C_{A0}$  – начальная концентрация алкиламина.

Полученное выражение позволяет однозначно определить порядок реакций 1 и 2 на схеме 3.2 по амину. Исходя из этого, была проведена серия экспериментов с использованием в качестве субстрата *n*-бутиламина. Полученные экспериментальные данные позволили оценить значения наблюдаемых констант скоростей:  $k'_1 = -0.20 \pm 1.46 \times 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$ ,  $k'_2 = 3.88 \pm 0.42 \times 10^{-4} \text{ моль л}^{-1} \text{ сек}^{-1}$ . Отрицательное значение константы первого порядка и соизмеримость ее величины с ошибкой определения говорят о том, что бимолекулярное взаимодействие амина с этиленкарбонатом является несущественным. Таким образом, основной вклад в процесс вносит взаимодействие этиленкарбоната с двумя молекулами амина.

Для проверки возможности автокатализа были исследованы закономерности аминолита этиленкарбоната *n*-бутиламином в условиях ненулевой начальной концентрации продукта реакции – О-2-гидроксиэтил-*N-n*-бутилкарбамата. Если пренебречь бимолекулярным взаимодействием, то выражение 3.3 может быть представлено в виде:

$$\frac{r_{A0}}{C_{A0}^2} = k'_2 + k'_3 \frac{C_{K0}}{C_{A0}} \quad (3.5)$$

По результатам проведенных экспериментов была обнаружена линейная зависимость (3.5), что подтверждает наличие автокаталитической реакции. Таким образом, в системе протекают два параллельных взаимодействия и кинетика аминолита этиленкарбоната в условиях избытка последнего описывается уравнением:

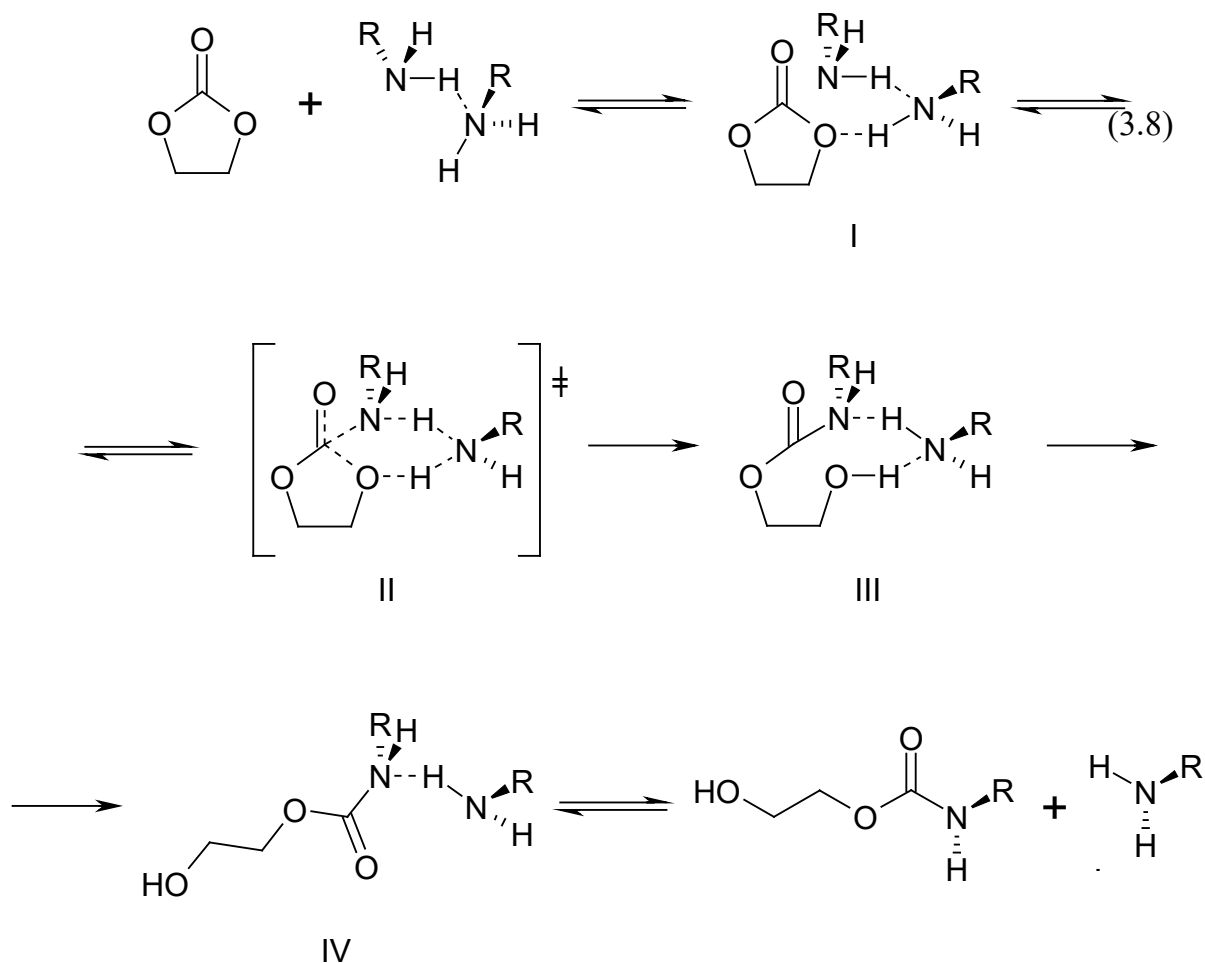
$$-\frac{dC_{BA}}{dt} = k'_2 C_{BA}^2 + k'_3 C_{BA} C_K \quad (3.6)$$

Интегрирование которого имеет вид:

$$t = \frac{\ln\left(1 - \frac{k'_3}{k'_2} + \frac{k'_3 C_{BA0}}{k'_2 C_{BA}}\right)}{k'_3 C_{BA0}} \quad (3.7)$$

Рассмотрим предполагаемый механизм аминолита этиленкарбоната на примере линейного самоассоциата алкиламина (Схема 3.8). У такого ассоциата имеется три несвязанных протона, один из которых на первой стадии образует водородную связь с атомом кислорода этиленкарбоната (I). После чего осуществляется нуклеофильная атака карбонильного атома углерода этиленкарбоната с образованием шестичленного переходного состояния (II). Затем происходит согласованный перенос протонов с одновременным образованием связей и, вероятно, промежуточного комплекса (III), который быстро раскрывается до линейного гетероассоциата амин-карбамат (IV).

Механизм аминолита этиленкарбоната гетероассоциатом алкиламин-карбамат аналогичен вышеописанному. Очевидно, он проходит через те же самые стадии (I-IV на схеме 3.8), но с участием молекулы карбамата в ассоциате с молекулой амина.





### 3.2.2 Влияние природы инертного растворителя на скорость каталитической и автокаталитической реакции этиленкарбоната с *n*-бутиламином

Для уточнения механизма взаимодействия было изучено влияния характера среды на скорость аминолита этиленкарбоната *n*-бутиламином. Была поставлена серия опытов, в которой варьировались растворители. Количественное описание влияния свойств инертного растворителя на константы скорости аминолита осуществлялось с помощью уравнения Пальма-Коппеля. В итоге было установлено, что связь константы скорости каталитической реакции  $k_2$  со свойствами среды удовлетворительно описывается двухпараметрическим уравнением:

$$\lg(k_2) = -(5.86 \pm 0.34) + (4.61 \pm 1.01)P + (0.000771 \pm 0.00023)V \quad (3.9)$$

Константа скорости автокаталитической реакции  $k_3$  также зависит от двух параметров, характеризующих среду, и описывается уравнением:

$$\lg(k_3) = -(5.81 \pm 0.14) + (1.51 \pm 0.19)Y + (0.0840 \pm 0.0083)E \quad (3.10)$$

Следует отметить, что в настоящей работе исследовалось влияние на скорость аминолита лишь апротонных растворителей и уравнения 3.9 и 3.10 применимы только для данных сред. Для протонных растворителей возможно образование собственных ассоциатов с реагентами и продуктами реакции, влияющих на протекающие процессы.

По результатам экспериментов было обнаружено, что обе константы аминолита слабо зависят от характера растворителя. Возможно, это связано с проведением эксперимента при температуре, близкой к изокинетической. Другое объяснение наблюдаемого явления может состоять в не идеальности раствора смесового растворителя – вряд ли можно считать, что в исследуемых системах есть равномерное распределение молекул соразтворителей. Молекула этиленкарбоната сильнополярна, поэтому взаимодействие, скорее всего, проходит в его сольватационной оболочке и варьирование растворителей мало сказывается на скорости реакции.

Для изучения влияния структуры алифатического амина на скорость аминолита была проведена серия опытов с различными алкиламинами. Так были получены корреляционные зависимости по Тафту, для катализируемой амином реакции:

$$\lg(k_2) = -(3.24 \pm 0.15) - (3.55 \pm 0.32)\sigma^* + (1.46 \pm 0.16)E_s^c \quad (3.11)$$

и для автокаталитической реакции:

$$\lg(k_3) = -(4.23 \pm 0.12) - (1.18 \pm 0.21)\sigma^* + (0.76 \pm 0.12)E_s^c \quad (3.12)$$

Полученные данные показывают, что строение амина в два-три раза сильнее влияет на процесс, катализируемый амином, нежели на автокаталитическое взаимодействие. Следует также отметить, что утроенное значение электронной составляющей в уравнении Тафта для константы  $k_2$  по сравнению с этой составляющей для  $k_3$  говорит о том, что нуклеофильные свойства амина в димерах заметно повышаются. Это способствуют не только атаке этиленкарбоната, но и согласованному переносу протона в переходном состоянии (Схема 3.8).

### 3.3 Анализ реакционной массы переэтерификации

#### О-2-гидроксиэтил-N-алкилкарбаматов

Кинетические закономерности переэтерификации О-2-гидроксиэтил-N-алкилкарбаматов исследовали на примере О-2-гидроксиэтил-N-фенэтилкарбамата методом ВЭЖХ. Наличие ароматического фрагмента, как в исходном, так и в конечном карбамате, позволяет исследовать не только выход целевого карбамата, но и селективность данной реакции.

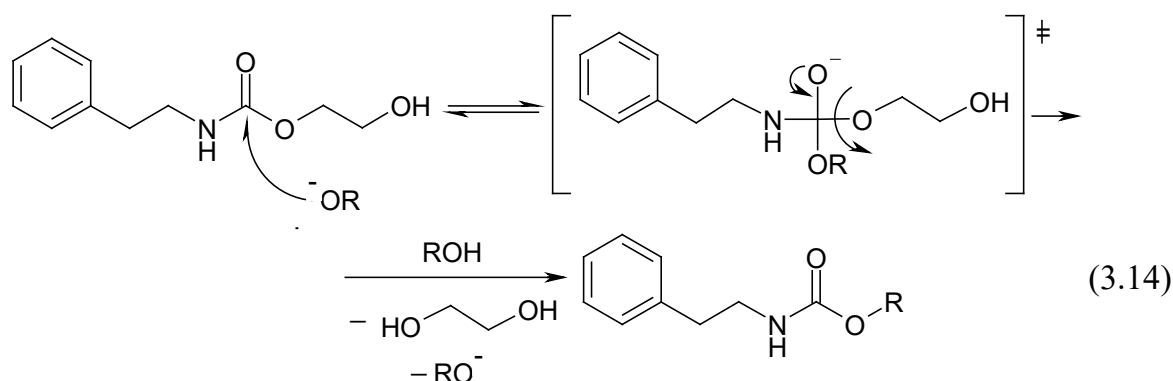
### 3.4 Кинетические закономерности переэтерификации

#### О-2-гидроксиэтил-N-алкилкарбаматов

Механизм переэтерификации включает в себя нуклеофильную атаку алкоголят-анионом карбонильного атома углерода исходного карбамата с образованием тетраэдрического переходного состояния и дальнейшим уходом этиленгликоля в виде аниона (Схема 3.14). Исходя из этого скорость расщепления О-2-гидроксиэтил-N-фенэтилкарбамата может быть представлена выражением:

$$r_{ГЭ} = -\frac{dC_{ГЭ}}{dt} = k_1 C_{ГЭ} C_{КАТ} - k_{-1} C_{АЛК} C_{ЭГ}, \quad (3.13)$$

где  $r_{ГЭ}$  – скорость реакции по О-2-гидроксиэтил-N-фенэтилкарбамату;  $k_1$  и  $k_{-1}$  – константы скорости прямой и обратной реакции, соответственно;  $C_{ГЭ}$ ,  $C_{КАТ}$ ,  $C_{АЛК}$  и  $C_{ЭГ}$  – концентрация О-2-гидроксиэтил-N-фенэтилкарбамата, алкоголята, О-алкил-N-фенэтилкарбамата и 2-гидроксиэтилата, соответственно.



При условии проведения реакции в исходном спирте как растворителе, можно принять концентрации алкоголятов других спиртов, присутствующих в системе – этиленгликоля и О-2-гидроксиэтил-N-фенэтилкарбамата – ничтожно малыми. Тогда второе слагаемое в правой части уравнения 3.13 становится равным нулю, а значительный избыток исходного спирта позволяет принять концентрацию его алкоголята постоянной и равной начальной. В итоге она может быть внесена в константу скорости  $k_1$ , и при этом скорость расходования О-2-гидроксиэтил-N-фенэтилкарбамата будет описываться реакцией первого порядка:

$$r_{ГЭ} = -\frac{dC_{ГЭ}}{dt} = k_1' C_{ГЭ}, \quad (3.15)$$

где  $k_1'$  – наблюдаемая константа скорости прямой реакции.

Если предложенное выражение верно и в системе нет побочных процессов, то константы скоростей накопления продукта и расходования исходного карбамата должны совпадать. Для проверки этого обстоятельства были проведены модельные эксперименты. Их осуществляли в среде *n*-пропанола при температуре 80 °С. В качестве катализатора-реагента использовали *n*-пропилат натрия, взятый в эквивалентном мольном соотношении с исходным карбаматом.

Таблица 3.1

|   | Расходования О-2-гидроксиэтил-N-фенэтилкарбамата<br>(коэфф. корр.) | Образования О- <i>n</i> -пропил-N-фенэтилкарбамата<br>(коэфф. корр.) |
|---|--|--|
| $k_1 \times 10^3$ ,<br>л моль <sup>-1</sup> сек <sup>-1</sup> | 3.109±0.090 (0.996)  | 3.100±0.058 (0.998)  |
| $r_0 \times 10^5$ ,<br>моль л <sup>-1</sup> сек <sup>-1</sup> | 4.300±0.275 (0.995)  | 5.061±0.182 (0.998)  |

Из полученных результатов (Таблица 3.1) видно, что интересующие константы практически равны, а начальные скорости расходования исходного карбамата и образования продукта довольно близки по значениям. Следовательно, предложенная кинетическая модель позволяет исследовать переэтерификацию О-2-гидроксиэтил-N-фенэтилкарбамата в рамках простой реакции первого порядка.

Стоит отметить, что получаемые в результате эксперимента константы скоростей являются наблюдаемыми, поскольку содержат в себе концентрацию второго реагента (катализатора) – алкоголята натрия, которая остается постоянной на протяжении всего опыта. Для подтверждения предположения о том, что значение наблюдаемой константы прямо пропорционально концентрации алкоголята был проведен ряд экспериментов по переэтерификации О-2-гидроксиэтил-N-фенэтилкарбамата при различных концентрациях катализатора в среде метанола. Оказалось, что экспериментальные точки укладываются на прямую, выходящую из начала координат, что подтверждает предложенную ранее зависимость:

$$k_1' = k_1 C_{КАТ} \quad (3.16)$$

Для оценки влияния заместителя в молекуле спирта на скорость реакции, были проведены исследования по переэтерификации О-2-гидроксиэтил-N-фенэтилкарбамата различными спиртами при нескольких температурах. Следует отметить, что это влияние определяется двумя факторами. Во-первых, поскольку переэтерификация проводится в спирте, который выступает растворителем, то изменение его структуры приводит к изменению свойств среды, обеспечивающей реакцию. Во-вторых, изменение строения спирта приводит к изменению нуклеофильности сопряженного с ним алкоголята, который является атакующей частицей и от силы которого зависит скорость реакции. Таким образом, изменение заместителя при ОН-группе спирта приводит к одновременному изменению двух параметров системы. Тем не менее, опираясь на литературные данные, было сделано предположение, что основной вклад вносится фактором нуклеофильности, а не среды. Это позволило осуществлять корреляцию между параметрами заместителей в молекуле спирта и скоростью переэтерификации с помощью уравнения Тафта. В результате обработки экспериментальных данных было обнаружено, что наблюдается хорошая корреляция между константой скорости реакции и индукционной

константой Тафта, при этом влияние стерического фактора несущественно (Таблица 3.2). Согласно полученным результатам, значения константы реакционной серии  $\rho^*$  сильно отрицательны, что отлично согласуется с предложенным механизмом и исключительной ролью нуклеофильности алкоксид-аниона в переэтерификации карбаматов.

Поскольку переэтерификацию спиртов изучали при нескольких температурах, были оценены активационные параметры взаимодействий, которые представлены в Таблице 3.3 и найдена изокINETическая температура ( $149.3 \pm 37.7$  °C).

Таблица 3.2

| Заместитель             | $\sigma^*$ | lg(k) при температуре |                    |                    |
|-------------------------|------------|-----------------------|--------------------|--------------------|
|                         |            | 60 °C                 | 70 °C              | 80 °C              |
| Метил                   | 0.000      | -4.406                | -3.936             | -3.485             |
| Этил                    | -0.100     | -3.527                | -3.168             | -2.729             |
| <i>n</i> -Пропил        | -0.115     | -3.394                | -2.938             | -2.509             |
| Изопропил               | -0.190     | -2.838                | -2.554             | -2.217             |
| Циклогексил             | -0.150     | -3.092                | -2.629             | -2.359             |
| 2-(2-Метоксиэтокси)этил | –          | -4.841                | -4.332             | -3.948             |
| $\rho^*$                |            | $-8.383 \pm 0.284$    | $-7.698 \pm 0.767$ | $-6.906 \pm 0.707$ |
| Коэфф. корр.            |            | 0.998                 | 0.985              | 0.985              |

Полученные отрицательные значения энтропий активации хорошо согласуются с предложенным бимолекулярным маршрутом взаимодействия (Таблица 3.3).

Таблица 3.3

| Спирт   | Энергия активации<br>$E_a$ , кДж/моль | Энтальпия активации<br>$\Delta H^\ddagger$ , кДж/моль | Энтропия активации<br>$\Delta S^\ddagger$ , Дж/(моль·К) |
|---------|---------------------------------------|---|---|
| 1       | 2                                     | 3   | 4   |
| Метанол | $101.78 \pm 1.21$                     | $98.90 \pm 1.24$                                      | $-(52.29 \pm 0.43)$                                     |
| Этанол  | $97.53 \pm 5.66$                      | $94.65 \pm 5.63$                                      | $-(49.05 \pm 5.35)$                                     |

| 1                                    | 2           | 3           | 4              |
|--------------------------------------|-------------|-------------|----------------|
| <i>n</i> -Пропанол                   | 92.20±4.15  | 89.40±4.13  | -(60.67±5.42)  |
| Изопропанол                          | 70.43±2.03  | 67.63±2.02  | -(116.51±8.61) |
| Циклогексанол                        | 83.53±4.86  | 80.73±4.83  | -(81.32±10.10) |
| Метилловый эфир<br>моноэтиленгликоля | 105.92±4.30 | 103.03±4.29 | -(29.24±2.14)  |

#### 4 Технологическая часть

##### 4.1 Синтез О-2-гидроксиэтил-N-*n*-бутилкарбамата в непрерывном режиме

Представленные выше данные по аминолизу этиленкарбоната показывают, что метод подходит для промышленного синтеза широкого набора О-2-гидроксиэтил-N-алкилкарбаматов в непрерывных условиях. Поэтому дальнейшее исследование взаимодействия аминов с этиленкарбонатом проводилось в термостатируемом реакторе вытеснения при температуре 50 °С. В качестве модельного амина был рассмотрен *n*-бутиламин. Время пребывания реакционной массы варьировали путем изменения длины реактора (20-68 см). Результаты проведенных экспериментов представлены в Таблице 4.1.

В результате экспериментов было показано, что аминолиз этиленкарбоната может быть успешно проведен в реакторе вытеснения. Причем, для пространственно незатрудненных аминов без электроноакцепторных заместителей время пребывания может составлять всего несколько десятков минут при температуре 50 °С. При более высоких температурах, время пребывания и вовсе может быть снижено до нескольких минут. А данный метод может быть рекомендован к промышленному применению для синтеза широкого набора О-2-гидроксиэтил-N-алкилкарбаматов.

Таблица 4.1

| Длина реактора, см | Время пребывания, мин | Степень превращения<br><i>n</i> -бутиламина |
|--------------------|-----------------------|---|
| 1                  | 2                     | 3   |
| 20.3               | 5.6                   | 0.730                                       |
| 29.8               | 8.2                   | 0.848                                       |

| 1    | 2    | 3     |
|------|------|-------|
| 39.4 | 10.9 | 0.875 |
| 48.9 | 13.5 | 0.912 |
| 58.4 | 16.1 | 0.932 |
| 67.9 | 18.7 | 0.973 |

## 4.2 Термолиз *N-n*-бутилкарбаматов

Получаемые аминализом этиленкарбоната *O*-2-гидроксиэтил-*N*-алкилкарбаматы представляют интерес как полупродукты органического синтеза – они могут быть подвергнуты термолизу с целью синтеза изоцианатов. Термическое разложение *O*-2-гидроксиэтил-*N*-алкилкарбаматов исследовалось ранее только в периодическом режиме и с применением катализатора. Выходы изоцианата при этом составляли – 23-64%. Для рассмотрения возможности использования *O*-2-гидроксиэтил-*N*-алкилкарбаматов в качестве прекурсоров в синтезе алкилизоцианатов, необходимо исследовать их термолиз в непрерывном, или близком к нему, режиме без использования катализатора.

Поэтому термолиз *N-n*-бутилкарбаматов проводился в насадочной колонне при температурах 200-450 °С и времени пребывания около 20 секунд. Для обеспечения испарения разлагаемого карбамата в колонну подавали газ-носитель, что позволяло менять парциальное давление реагента. При термическом разложении *O*-метил-*N-n*-бутилкарбамата, взятого для сравнения, наблюдался количественный выход изоцианата уже при 300°С, в то время как для *O*-2-гидроксиэтил-*N-n*-бутилкарбамата максимальный выход наблюдался в температурном диапазоне 300-400 °С и составил около 65%. На основании полученных данных и результатах анализа состава побочных продуктов, был сделан вывод, что снижение выхода у *O*-2-гидроксиэтил-*N-n*-бутилкарбамата в сравнении с *O*-метил-*N-n*-бутилкарбаматом, обусловлено плохим испарением первого и, как следствие, частичным протеканием реакции в жидкой фазе. В связи с этим, для облегчения испарения карбамата было снижено его парциальное давление с 32 до 0.83 мм рт. ст.. В результате проведенного эксперимента удалось увеличить выход *n*-бутилизоцианата до 90.1±6.2%. Важно отметить, что вышеописанные результаты были достигнуты при некаталитическом

термолизе карбаматов, в то время как в литературе зачастую приводится именно каталитический вариант проведения термолиза. Для сравнения эффективности каталитического термолиза с некаталитическим была проведена серия экспериментов по разложению *O*-2-гидроксиэтил-*N*-*n*-бутилкарбамата, содержащего 1 мольный % катализатора – дибутилолова дилаурата. В итоге было обнаружено, что катализ приводит к снижению выхода в два раза. Это обусловлено ускорением побочных процессов, происходящих в жидкой фазе, например, тримеризации образующегося продукта.

Таким образом, предложенный и исследованный бесфосгенный метод получения алкилизотиоцианатов может быть успешно использован в промышленном органическом синтезе. Однако важно понимать, что *O*-2-гидроксиэтилкарбаматы имеют довольно высокие температуры кипения, а их разложение следует проводить исключительно в паровой фазе. Этот факт следует учитывать при подборе технологических параметров – температуры колонны и расхода газа-носителя для каждого карбамата отдельно.

### Выводы

1. Исследованы кинетические закономерности аминолита этиленкарбоната *n*-бутиламином в среде различных растворителей. Показано, что аминолит адекватно описывается двумя параллельными реакциями, одна из которых представляет собой автокаталитическое взаимодействие, другая – бимолекулярный, относительно амина, процесс. Обнаружено, что скорость аминолита в апротонных растворителях слабо зависит от параметров среды. Количественная оценка обоих маршрутов может быть представлена двухпараметровыми уравнениями Пальма-Коппеля.
2. Изучено влияние структуры амина на скорость его взаимодействия с этиленкарбонатом. Для обоих путей аминолита в уравнениях Тафта необходимо использовать стерические параметры заместителей, учитывающие гиперконъюгационную составляющую. Наблюдается значительное влияние структуры амина на процесс, катализируемый амином, по сравнению с автокаталитическим процессом.



3. Предложен возможный механизм параллельного взаимодействия алкиламинов с этиленкарбонатом, согласно которому оба маршрута аминолитза являются тримолекулярными, нуклеофильная атака осуществляется бимолекулярным ассоциатом (амин-амин, амин-карбамат), а переходное состояние представляет собой шестичленный цикл.
4. Показана принципиальная возможность получения широкого набора О-алкил-*N*-алкилкарбаматов по реакции переэтерификации О-2-гидроксиэтил-*N*-алкилкарбаматов в присутствии алколюлятов спиртов. В значительном избытке спиртов процесс высокоселективен и является простой реакцией псевдопервого порядка.
5. Исследовано влияние структуры реагирующего спирта на скорость переэтерификации при различных температурах на примере О-2-гидроксиэтил-*N*-фенэтилкарбамата. Показано, что определяющим параметром является индукционная постоянная Тафта. Константа реакционной серии отрицательна и имеет высокие значения по абсолютной величине.
6. Показана принципиальная возможность проведения аминолитза этиленкарбоната различными алкиламинами в реакторе вытеснения. Данный метод может быть рекомендован к промышленному применению для синтеза широкого набора О-2-гидроксиэтил-*N*-алкилкарбаматов.
7. Создана лабораторная установка термического разложения карбаматов в непрерывном режиме. На примере термолизза О-2-гидроксиэтил-*N*-*n*-бутилкарбамата с получением *n*-бутилизоцианата показана перспектива синтеза алифатических изоцианатов по бесфосгенной технологии в промышленных условиях. При определенных условиях получен *n*-бутилизоцианат с выходом около 90%.

### Основные результаты изложены в следующих работах:

1. Кинетика и механизм аминоллиза этиленкарбоната *n*-бутиламиноном в среде ацетонитрил-этиленкарбонат / Д. А. Гордеев, П. А. Стороженко, С. Н. Мантров, Р. Р. Дашкин // Бутлеровские сообщения. – 2016. – Т. 46, № 4. – С. 54-60.
2. Гордеев Д. А., Мантров С. Н. Влияние природы растворителя и строения алифатического амина на скорость аминоллиза этиленкарбоната // Бутлеровские сообщения. – 2016. – Т. 48, № 11. – С. 27-34.
3. Кинетика и механизм переэтерификации *O*-2-гидроксиэтилкарбаматов / Д. А. Гордеев, М. Ю. Комарицких, С. Н. Мантров // Бутлеровские сообщения. – 2017. – Т. 49, № 3. – С. 1-11.
4. Кинетические закономерности аминоллиза этиленкарбоната алифатическими аминами на примере *n*-бутиламина / Д. В. Зимин, Д. А. Гордеев, С. Н. Мантров // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2016. – Том XXX, № 11 (180). – С. 58-59.
5. Количественные закономерности переэтерификации *O*-2-гидроксиэтилкарбаматов / М. Ю. Комарицких, Д. А. Гордеев, С. Н. Мантров // VII Молодежная конференция ИОХ РАН: 17-18 мая 2017 г., Москва: Сборник тезисов докладов. – М.: МАКС Пресс, 2017. – С. 106.

*Выражаю огромную благодарность своему научному руководителю Мантрову Сергею Николаевичу за неоценимый вклад в мою диссертационную работу, за плодотворные дискуссии, доброту и отзывчивость! Благодарю Нефёдова Павла Андреевича и Дашкина Ратмира Ринатовича за ценные советы в области технологии и финансовую поддержку! Благодарю сотрудников кафедры ХТОС РХТУ им. Д.И. Менделеева во главе с заведующим кафедрой Попковым Сергеем Владимировичем за разнообразную помощь на протяжении всей научной работы! Благодарю Логинова Сергея Витальевича и лабораторию №14/2 ГНЦ РФ АО ГНИИХТЭОС во главе с Лебедевым Анатолием Викторовичем за финансовую поддержку!*