

Теоретическое исследование реакции разложения *N,O*-диметилкарбамата на метилизоцианат

© Самуилов^{1*} Яков Дмитриевич, Исламов² Динар Робертович,
Тухватуллин³ Антон Ильдусович, Самуилов¹⁺ Александр Яковлевич

¹ Кафедра технологии синтетического каучука. Казанский национальный исследовательский технологический университет. ул. К. Маркса, 68. г. Казань, 420015. Республика Татарстан. Россия.

Тел.: +7 (843) 231-42-12. E-mail: ysamuilov@yandex.ru

² АО «Химтраст». Территория Промзона, здание 13Б, корпус 3.

г. Нижнекамск, 423570. Республика Татарстан. Россия.

³ АО «ТАИФ-НК». ОПС-11, а/я 20. г. Нижнекамск, 423570. Республика Татарстан. Россия.

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: диметилкарбонат, изоцианаты, водородные связи, карбаматы, катализ.

Аннотация

Некаталитический и катализируемый фенолом и метилатом цинка процесс разложения метилкарбамата на метилизоцианат был изучен методами ВЗЛР/6-311++G(df,p) и РВЕ0/6-311++G(df,p). Некаталитическое превращение протекает по мономолекулярному пути через четырехчленное переходное состояние. При катализе фенолом образуются водородносвязанные предреакционные комплексы, а реакция протекает через шестичленное переходное состояние. Некаталитическое превращение имеет большой активационный барьер, обусловленные энтальпийной составляющей и поэтому неосуществимо. Катализ фенолом незначительно снижает активационный барьер. Рассчитанная константа скорости катализируемой фенолом реакции при 298К в $7.7 \cdot 10^6$ раза превосходит константу скорости некатализируемой реакции и в 17 раз при 473К. Некаталитическое и катализируемое фенолом превращение являются одностадийными. При катализе метилатом цинка реакция протекает через две стадии. Первая стадия связана с отщеплением метанола и образованием интермедиата – метокси((метоксикарбонил)-(метил)амино)цинка. Вторая стадия заключается в его разложении на метилизоцианат и регенерации метилата цинка. Вторая стадия является лимитирующей. Реакция образования метокси((метокси-карбонил)(метил)амино)цинка при катализе фенолом характеризуется меньшим активационным барьером, чем взаимодействие без участия фенола. Рассчитанная константа скорости катализируемой фенолом реакции при 298К в $2.4 \cdot 10^3$ раза превосходит константу скорости реакции, протекающей без участия фенола, но при 473К наблюдается противоположная картина. Константа скорости реакции, протекающей без участия фенола в 5.4 раза превосходит константу скорости реакции с участием фенола. Стадия разложения метокси((метоксикарбонил)(метил)амино)-цинка является лимитирующей и в отличие от первой стадии протекает с повышением энергии. Активационный барьер обусловлен только энтальпийной составляющей. Наибольшее снижение активационного барьера наблюдается при катализе метилатом цинка.

Выходные данные для цитирования русскоязычной печатной версии статьи:

Самуилов Я.Д., Исламов Д.Р., Тухватуллин А.И., Самуилов А.Я. Теоретическое исследование реакции разложения *N,O*-диметилкарбамата на метилизоцианат. *Бутлеровские сообщения*. 2023. Т.75. №7. С.1-11. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/23-75-7-1

Выходные данные для цитирования русскоязычной электронной версии статьи:

Самуилов Я.Д., Исламов Д.Р., Тухватуллин А.И., Самуилов А.Я. Теоретическое исследование реакции разложения *N,O*-диметилкарбамата на метилизоцианат. *Бутлеровские сообщения А*. 2023. Т.6. №3. Id.1. DOI: 10.37952/ROI-jbc-RA/23-6-3-1.