

## Теоретическое и экспериментальное исследование некаталитической и катализируемой муравьиной кислотой аминолиза дифенилкарбоната

© Самуилов<sup>1</sup> Александр Яковлевич, Исламов<sup>1</sup> Динар Робертович,  
Паль<sup>2</sup> Виктория Александровна, Федецов<sup>2</sup> Семен Юрьевич,  
Самуилов<sup>1\*</sup> Яков Дмитриевич

<sup>1</sup> Кафедра синтетического каучука. Казанский национальный исследовательский технологический университет. ул. К. Маркса, 68. г. Казань, 420015. Россия. E-mail: ysamuilov@yandex.ru

<sup>2</sup> АО «Химтраст». Территория Промзона, здание 13Б, корпус 3. г. Нижнекамск, 423570. Республика Татарстан. Россия.

\*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

**Ключевые слова:** изоцианаты, полиуретаны, диненилкарбонат, катализ.

### Аннотация

Квантово-химическим методом ВЗLYP/6-311++G(df,p) был рассмотрен распад модельных соединений – *N,O*-диметилкарбамата и *N*-метил-*O*-фенилкарбамата. Энтальпии и энтропии распада на *N,O*-диметилкарбамата на метилизоцианат и метанол равны 83.3 кДж/моль и 190.5 Дж/К·моль. Для термического распада *N*-метил-*O*-фенилкарбамата на метилизоцианат и фенол эти величины соответственно равны 50.7 кДж/моль и 163.9 Дж/К·моль. Обе реакции характеризуются положительными величинами энтропий, что связано с возрастанием поступательных и вращательных степеней свободы движения в ходе превращений. Энтальпии распада обоих соединений положительные величины, однако разложение *N*-метил-*O*-фенилкарбамата протекает менее экзотермично, чем распад *N,O*-диметилкарбамата. Константы равновесия термического распада *N,O*-диметилкарбамата существенно меньше, чем константы равновесия распада *N*-метил-*O*-фенилкарбамата. При температурах выше 200 °С распад *N*-метил-*O*-фенилкарбамата становится практически необратимым. Квантово-химическими методами ВЗLYP/6-311++G(df,p) и PBE0/6-311++G(df,p) был изучен механизм некаталитического и катализируемого муравьиной кислотой реакций модельного соединения – метиламина с дифенилкарбонатом. Катализируемая муравьиной кислотой реакция по сравнению с некатализируемым превращением характеризуется резко пониженным значением энтальпии активации. Катализируемая реакция имеет по сравнению с некаталитическим взаимодействием меньшие величины энтропии активации. При переходе от некаталитической реакции к катализируемому превращению изменения свободной энергии активации контролируются энтальпийным членом. Изменения в свободных энергиях таковы, что они приводят к тому, что при 25 °С каталитическая реакция должна протекать по сравнению с некаталитической в  $3 \cdot 10^8$  раз быстрее, чем некаталитическая, а при 200 °С – в 113 раз. Полученные теоретические выводы в дальнейшем были проверено экспериментально. Была изучена реакция диаминодифенилметана с дифенилкарбонатом с образованием дифенилового эфира 4,4'-дифенилметилена-1,1'-дикарбаминовой кислоты в присутствии и отсутствии муравьиной кислоты. В присутствии муравьиной кислоты с выходом 61.5% был получен дифениловый эфир 4,4'-дифенилметилена-1,1'-дикарбаминовой кислоты. В отсутствие муравьиной кислоты взаимодействие не протекало.

### Выходные данные для цитирования русскоязычной печатной версии статьи:

Самуилов А.Я., Исламов Д.Р., Паль В.А., Федецов С.Ю., Самуилов Я.Д. Теоретическое и экспериментальное исследование некаталитической и катализируемой муравьиной кислотой аминолиза дифенилкарбоната. *Бутлеровские сообщения*. 2025. Т.81. №3. С.15-23. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-81-3-15

### Выходные данные для цитирования русскоязычной электронной версии статьи:

Самуилов А.Я., Исламов Д.Р., Паль В.А., Федецов С.Ю., Самуилов Я.Д. Теоретическое и экспериментальное исследование некаталитической и катализируемой муравьиной кислотой аминолиза дифенилкарбоната. *Бутлеровские сообщения А*. 2025. Т.10. №1. Id.11. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-81-3-15/ROI-jbc-RA/25-10-1-11

### The output for citing the English online version of the article:

Alexander Ya. Samuilov, Dinar R. Islamov, Yakov D. Samuilov. Theoretical and experimental study of non-catalytic and formic acid-catalyzed aminolysis of diphenyl carbonate. *Butlerov Communications A*. 2025. Vol.10. No.1. Id.11. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-81-3-15/ROI-jbc-A/25-10-1-11