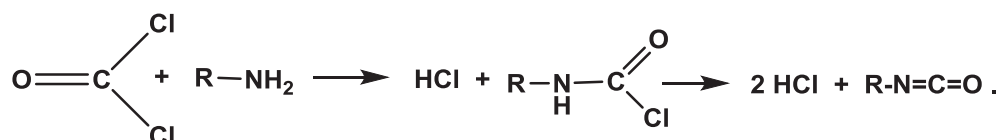
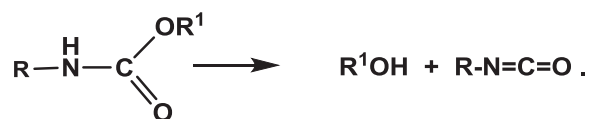


## СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЛУЧЕНИЯ МЕТИЛОВЫХ И ФЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ КАРБАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ

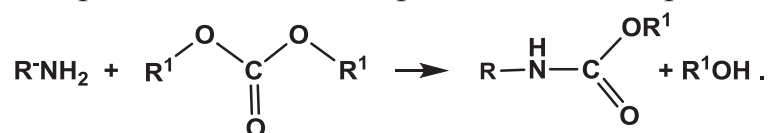
Ди- и полиизоцианаты являются мономерами для получения полиуретанов. Их мировое производство достигло 16 млн. тонн в год и имеет тенденцию к постоянному возрастанию. Расширению производства полиуретанов препятствует то, что существующий основной способ получения изоцианатов не отвечает требованиям зеленой химии. Их синтезируют взаимодействием первичных аминов с фосгеном:



Фосген относится к крайне токсичным соединениям, вызывающим отек легких. В ходе реакции, как промежуточные продукты образуются не менее токсичные хлорангидриды карбаминовых кислот. Процесс сопровождается большим выделением хлористого водорода, который необходимо утилизировать. Эти недостатки фосгенного способа получения стимулировали поиск бесфосгенных способов получения изоцианатов, среди которых наиболее привлекательными являются методы термического разложения эфиров карбаминовых кислот [1



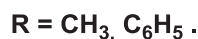
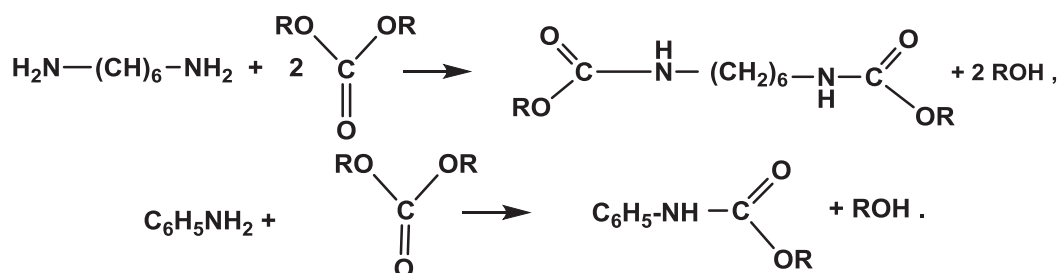
Бесфосгенный способ получения карбаматов основан на взаимодействии первичных аминов с органическими карбонатами:



В России крупнотоннажно производят диметил- и дифенилкарбонат (ПАО «Казаньоргсинтез», Казань). Поэтому если ориентироваться на бесфосгенный способ получения изоцианатов в России, то появляется возможность использования этих карбонатов

для получения эфиров карбаминовых кислот. При этом возникает вопрос, какой из этих карбонатов наиболее целесообразно использовать для получения эфиров карбаминовых кислот?

С целью выяснения этого вопроса нами были изучены реакции 1,6-гексаметилендиамина (пример алифатического амина) и анилина (пример ароматического амина) с диметил- и дифенилкарбонатами:



Строение полученных продуктов устанавливали методом хромато-масс-, ИК-, <sup>1</sup>H-ЯМР-спектроскопии, элементным анализом.

Полученные экспериментальные данные позволили выявить следующие различия в реакционной способности диметил- и дифенилкарбонатов, которые приведены в таблицах 1 и 2.

Диметилкарбонат демонстрирует значительно меньшую реакционную способность по сравнению с дифенилкарбонатом.

Таблица 1 – Отличия в условиях получения 1,6-гексаметилен-бис(О-метилкарбамата) и 1,6-гексаметилен-бис(О-фенилкарбамата)

Карбонат	
Диметилкарбонат	Дифенилкарбонат
Превращения протекают только в присутствии сильных оснований, например, метилата натрия	Необходимости в использовании катализаторов нет.
Для достижения высокого выхода бис-карбамата необходимо использовать не менее, чем 10-кратный избыток карбоната.	Количественный выход бис-карбамата достигается при эквивалентных количествах реагентов.
Взаимодействие протекает при 130÷140°C в автоклаве в течение 14 часов.	Взаимодействие протекает с количественным выходом при комнатной температуре при атмосферном давлении за 4 часа.

Таблица 2 – Отличия в условиях получения N-фенил-O-метилкарбамата и N,O-дифенилкарбамата

Карбонат	
Диметилкарбонат	Дифенилкарбонат
В реакции используется не менее, чем 10-кратный избыток карбоната	В реакции используется эквимолярное соотношение реагентов.
Реакция протекает при 130÷140°C при повышенном давлении в автоклаве.	Реакция проводится при 75°C при атмосферном давлении.
Продолжительность реакции составляет не менее 14 часов.	Через 4 часа карбамат образуется с практически количественным выходом.
Как катализаторы используются кислоты Льюиса, например, ацетаты цинка, свинца. Их отделение от карбамата требует использования комплексонов.	В реакции используются как катализаторы карбоновые кислоты, легко отделяемые от карбамата промывкой водой.

Приведенные в таблицах 1 и 2 данные приводят к заключению, что получение эфиров карбаминовых кислот с целью последующего получения из них изоцианатов наиболее целесообразно вести взаимодействием первичных аминов с дифенилкарбонатом.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Chemistry Beyond Chlorine / Eds. P. Tundo, L.-N. He, E. Lokteva, C. Mota. Springer. 2006. 608 p.
2. 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.
3. Duan C.W., You J., Liu B., Ma J. L. Zhou H. P., Zhang H.B., Zhang J. 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.
4. Sheri M., 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. 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.