

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК: 544.43 + 544.47 + 544.32 + 544.142.4

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТАТЕЗИС N-МЕТИЛФОРМАМИДА
С ДИМЕТИЛКАРБОНАТОМ АССОЦИАТАМИ СПИРТОВ

© 2019 г. А. Я. Самуилов^а, Д. Р. Алекбаев^а, Я. Д. Самуилов^{а,*}

^а Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

* e-mail: ysamuilov@yandex.ru

Поступила в редакцию 08.02.2019 г.

После доработки 08.02.2019 г.

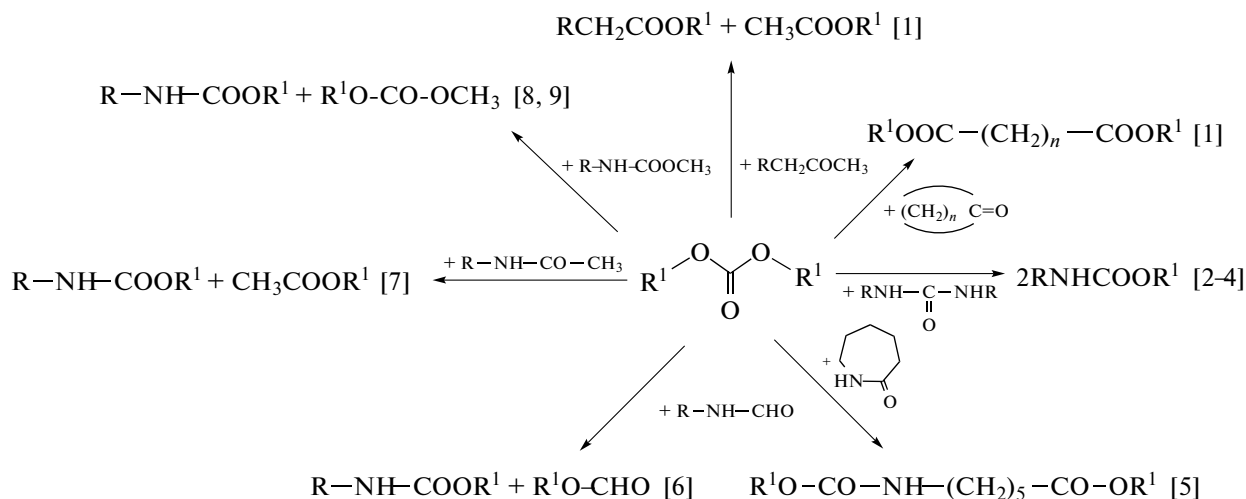
Принята к публикации 12.03.2019 г.

Квантово-химическим методом ВЗЛур/6-311++G (df, p) изучен механизм метатезиса N-метилформамида с диметилкарбонатом, приводящий к образованию N,O-диметилкарбамата. Реакция включает три стадии: превращение формамида в иминол; присоединение диметилкарбоната по азометиновой связи иминола; распада образующегося продукта на карбамат и метилформиат. Вторая стадия лимитирует скорость взаимодействия. Все стадии протекают через согласованные циклические переходные состояния, и все они эффективно катализируются мономером и димером метанола.

Ключевые слова: термодинамика превращений, метатезис, механизм, катализ ассоциатами спиртов

DOI: 10.1134/S0044453719120240

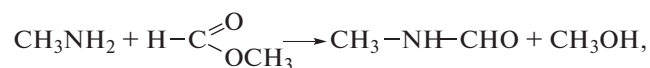
Органические карбонаты вступают с карбонильными соединениями различного строения в реакции метатезиса, которые приводят к новым функционализированным соединениям:

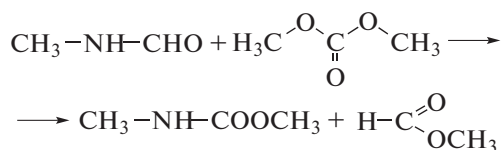


Катализаторами этих процессов выступают карбонат калия [1, 8, 9], силикагель [2], фенол [6], окислы лантана [4, 10], кальция, магния, алюминия, циркония [10], метилат натрия [11] и др. Эти взаимодействия могут протекать и в отсутствие каких-либо катализаторов [12–15].

Особое внимание привлекает взаимодействие формамидов с органическими карбонатами, приводящими к образованию карбаматов. Эта реак-

ция позволяет легко получать из первичных аминов и органических карбонатов в присутствии эфиров муравьиной кислоты карбаматы бесфосгенным способом. В этом случае превращения приобретают автокаталитический характер, например:

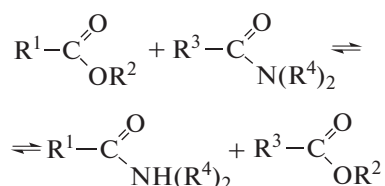




Доступность реагентов делает этот способ привлекательным для получения карбаматов. Карбаматы являются мономерами для получения бесфосгенных полиуретанов [16, 17]. Ряд карбаматов проявляет высокую биологическую активность [18–20]. На их термическом разложении основан бесфосгенный метод получения изоцианатов [21, 22].

Формамиды являются простейшей моделью пептидов. Поэтому понимание механизмов протекания реакций с их участием представляет интерес для биохимии, химии окружающей среды.

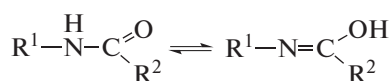
Рассматриваемая реакция является частным случаем взаимобмена между сложными эфирами и амидами карбоновых кислот:



Эти превращения широко используются в химии полимеров [23–27].

До настоящего времени остаются неизвестными механизм и термодинамические параметры реакций органических карбонатов с амидами карбоновых кислот. С целью выяснения механизма этих реакций, нами проведено квантово-химическое изучение взаимодействия N-метилформамида с диметилкарбонатом.

Формамида, N-монозамещенные амиды карбоновых кислот существует в виде двух таутомеров [28–32]:



Принципиально возможно рассматривать реакции диметилкарбоната с N-метилформамидом как с участием его амидной формы, так и иминой. Однако, как свидетельствуют экспериментальные данные, диметилкарбонат не взаимодействует с N,N-дизамещенными амидами карбоновых кислот, в которых невозможна амид-иминольная таутомерия. Они могут быть использованы как растворители при проведении реакций с участием органических карбонатов [33–37]. Поэтому наиболее вероятным является путь превращения с участием иминой формы N-ме-

тилформамида. Экспериментальные данные указывают на то, что по азотинной связи действительно легко присоединяются соединения со связями углерод – гетероатом с неподеленной парой электронов [38–43].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

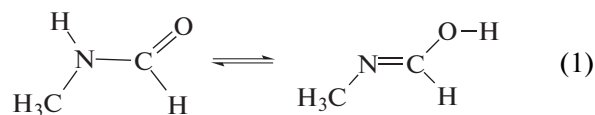
Квантово-химические расчеты проводились методом функционала плотности B3LYP/6-311++G (df, p) [44–48]. Был использован пакет прикладных программ Gaussian 09 [49]. В вычислениях проводилась полная оптимизация геометрии реагентов, промежуточных продуктов, переходных состояний и конечных соединений.

Поиск переходных состояний производили по первой отрицательной частоте колебания в матрице Гесса. Истинность переходных состояний определяли спуском от точек переходных состояний в обе стороны с помощью процедуры IRC с последующей оптимизацией геометрии полученных пред- и послереакционных комплексов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Стадии взаимодействия N-метилформамида с диметилкарбонатом и их термодинамические параметры

Проведенные вычисления показали, что взаимодействие N-метилформамида с диметилкарбонатом протекает в три стадии. Первая стадия реакции заключается в превращении *цис*-формы N-метилформамида в иминол:



На второй стадии происходит присоединение *цис*,*цис*-диметилкарбоната (наиболее устойчивого конформера [50, 51]) по π -связи иминола с образованием N,O-диметил-N-[(гидрокси)(метокси)метил]карбамата:

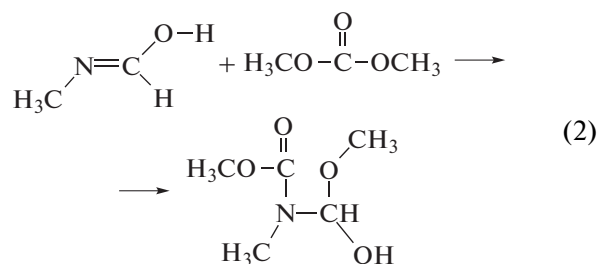


Таблица 2. Термодинамические параметры активации реакций (4)–(6) в газовой фазе при 298 К

Реакция	ΔG^\ddagger , кДж/моль	ΔH^\ddagger , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$, Дж/(моль К)
4	183.8	182.8	3.5
5	88.3	37.9	169.1
6	68.0	4.5	212.8

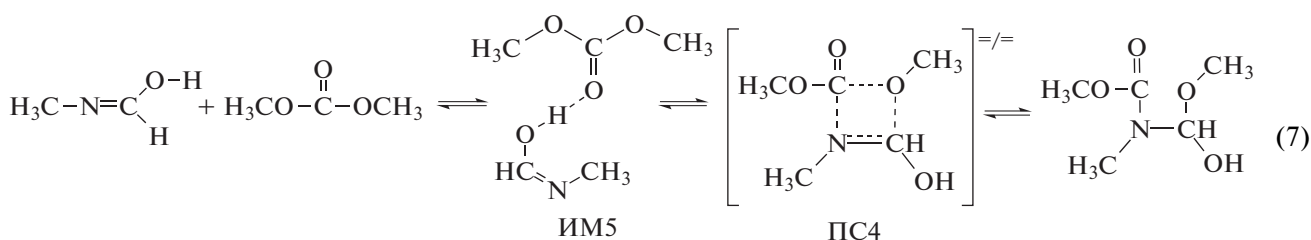
В табл. 2 приведены термодинамические параметры активации реакций (4)–(6).

Из данных табл. 2 следует, что некаталитическая реакция (4) имеет большой энтальпийный барьер на пути превращения. В катализируемых мономером, димером метанола этот барьер резко

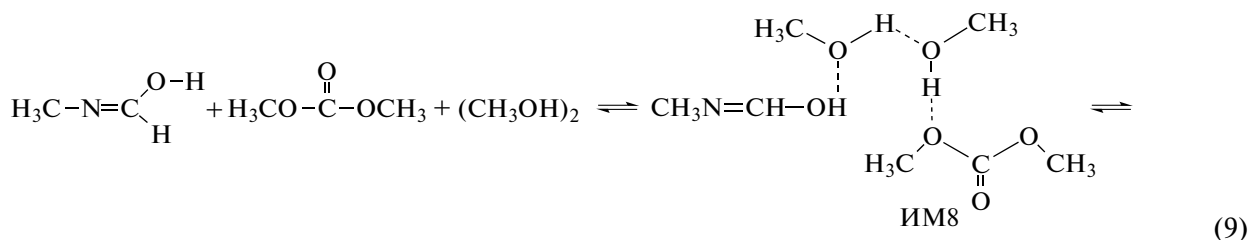
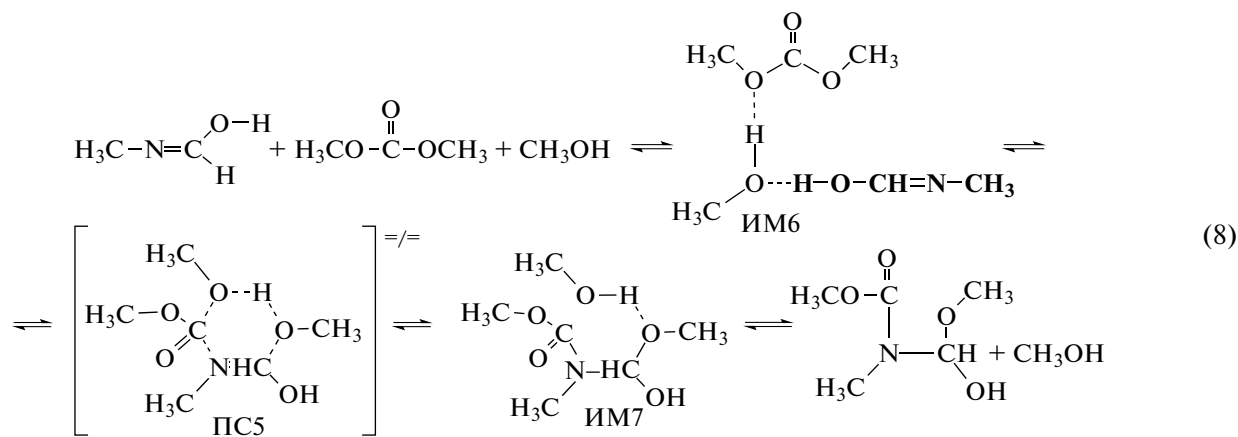
снижается. Каталитические реакции (5), (6) имеют малые величины энтропий активации. Тем не менее, барьер свободной энергии в каталитических превращениях значительно меньше, чем в некаталитической реакции (4). Эти данные указывают на то, что спирты являются эффективными катализаторами амид-иминольной таутомерии.

3. Механизм взаимодействия диметилкарбоната с иминомолем с образованием *N,O*-диметил-*N*-[(гидрокси)(метокси)метил]карбамата

Некаталитическое взаимодействие диметилкарбоната с иминомолом протекает через согласованное четырехчленное переходное состояние:



Как оказалось, эта стадия реакции также может катализироваться ассоциатами спиртов:



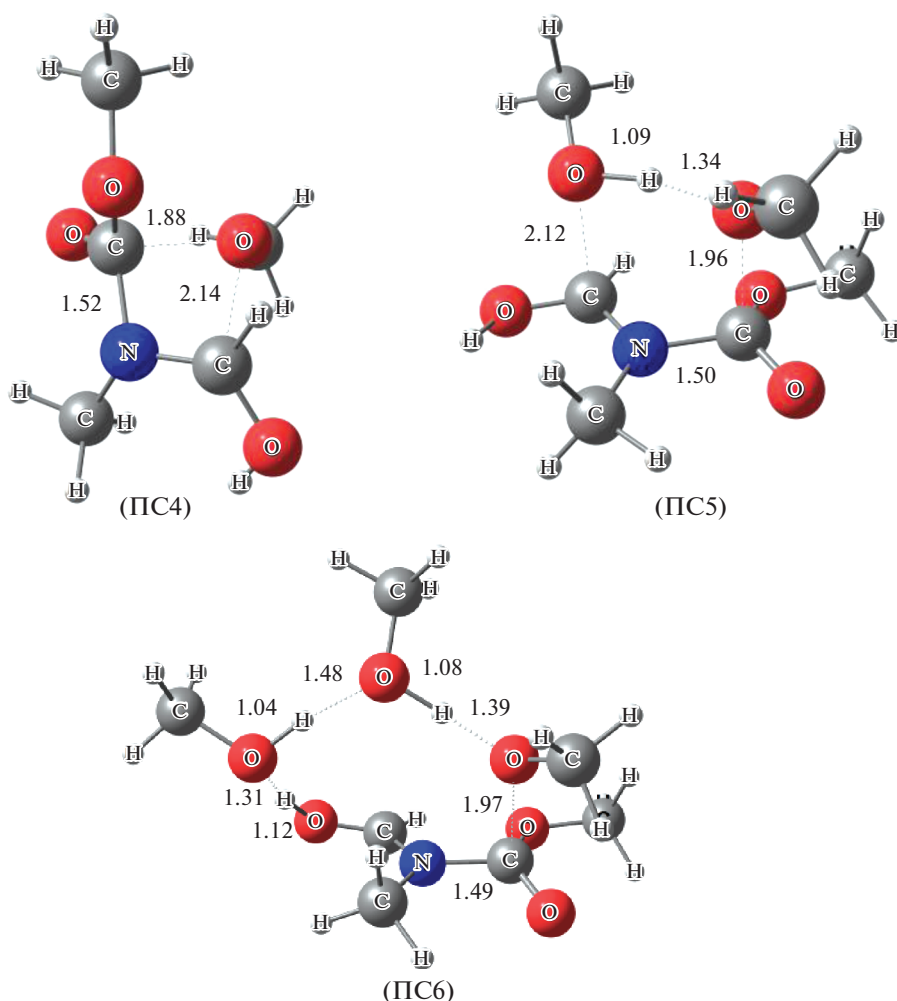


Рис. 1. Шаростержневые модели переходных состояний ПС4 – ПС6. Данные расчета методом B3LYP/6-311++(df, p). Указаны длины связей в Å.

На рис. 1 приведены шаростержневые модели переходных состояний ПС4–ПС6.

Превращения (7)–(9) протекают через согласованные циклические переходные состояния. В табл. 3 приведены термодинамические параметры активации реакций (7)–(9).

Катализ мономером, димером метанола и в этом случае приводит к резкому снижению энтальпийного барьера на пути реакций. Изменения свободных энергий активации контролируются энтальпийным членом.

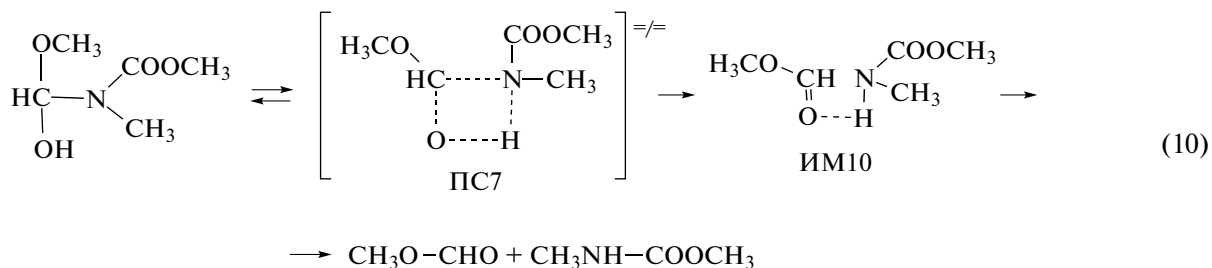
Рассматриваемая реакция протекает как реакция метатезиса с участием σ -связи диметилкарбоната и π -связи иминола. Известно большое количество реакций метатезиса с участием σ -связей [55–57]. Однако описанные превращения, как правило, протекают при каталитическом содействии металлов. Уникальность рассматриваемой реакции метатезиса заключается в том, что она не требует участия соединений металлов.

4. Механизм распада N,O-диметил-N-[(гидрокси)(метокси)метил]карбамата на N,O-диметилкарбамат и метилформиат

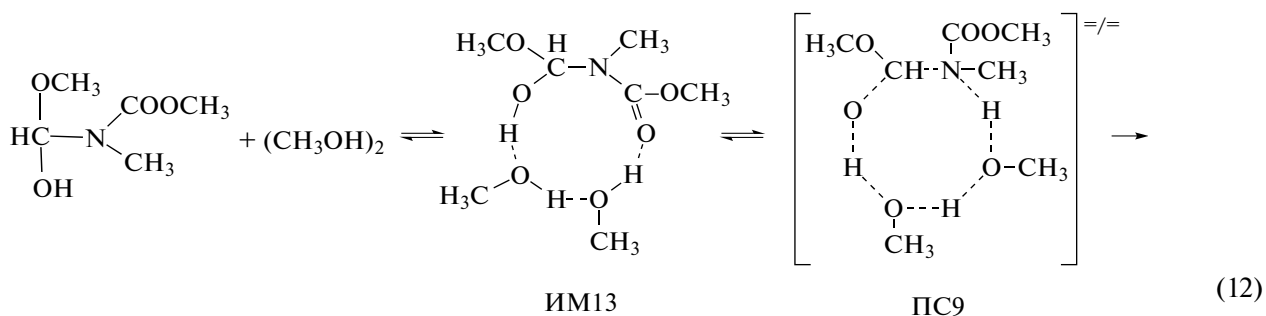
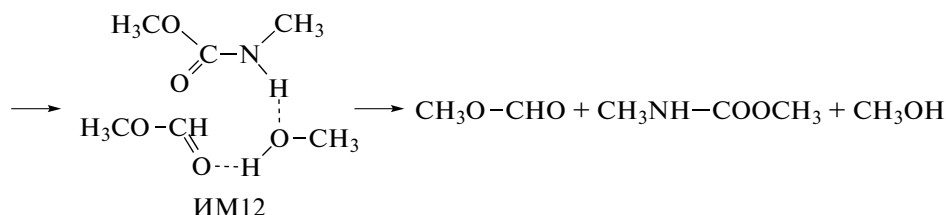
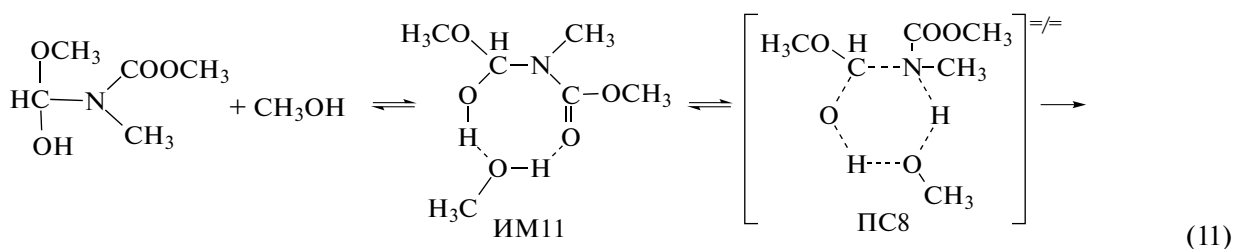
Некатализируемый распад N,O-диметил-N-[(гидрокси)(метокси)метил]карбамата с образованием N,O-диметилкарбамата и метилформиата протекает через четырехчленное согласованное переходное состояние:

Таблица 3. Свободные энергии, энтальпии и энтропии активации реакций (7)–(9) в газовой фазе при 298 К

Реакция	ΔG^\ddagger , кДж/моль	ΔH^\ddagger , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$, Дж/(моль К)
(7)	264.6	209.3	185.8
(8)	248.3	145.9	343.5
(9)	179.8	66.3	380.9



Эта стадия реакции также катализируется мономером и димером метанолом:



Реакции (10)–(12) протекают через циклические согласованные переходные состояния. Они сопровождаются образованием пред- и послереакционных комплексов (ИМ11–ИМ14), которые представляют собой комплексы с водородными связями.

В табл. 4 приведены термодинамические параметры активации реакций (10)–(12).

Как следует из данных табл. 4, катализируемые метанолом превращения имеют существенно бо-

лее низкий энтальпийный и свободноэнергетический барьер на пути взаимодействий. Как и в других случаях, каталитический эффект димера метанола более значительный, чем мономера.

Таким образом, реакция метатезиса N-метилформамида с диметилкарбонатом протекает в три стадии: таутомеризации N-метилформамида; присоединения диметилкарбоната по азотинной связи иминола с образованием N,O-диметил-N-[(гидрокси)(метокси)метил]карбамата; распа-

Таблица 4. Свободные энергии, энтальпии, энтропии активации распада N,O-диметил-N-[(гидрокси)(метокси)метил]карбамата с образованием N,O-диметилкарбамата и метилформиата

Реакция	ΔG^\ddagger , кДж/моль	ΔH^\ddagger , кДж/моль	ΔS^\ddagger , Дж/(мольК)
(10)	131.9	132.9	3.2
(11)	92.3	44.0	-161.9
(12)	84.0	20.9	-211.5

да карбамата с образованием N,O-диметилкарбамата и метилформиата. Вторая стадия является лимитирующей. Все стадии катализируются мономерами и ассоциатами спиртов, и они протекают через согласованные циклические переходные состояния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Selva M., Marque C.A., P. Tundo P.* // *Cazz. Chim. Ital.* 1993. V. 123. P. 515.
2. *Gupte S.P., Shivarkar A.B., Chaudhari R.V.* // *Chem. Commun.* 2001. Iss. 24. P. 2620.
3. *Shivarkar A.B., Gupte S.P., Chaudhari R.V.* // *J. Mol. Catal. A.* 2004. V. 223. P. 85.
4. *Guo X., Shang J., Li J. et al.* // *Synthet. Commun.* 2011. V. 41. P. 1102.
5. *Duong T., Prager R.H., Ward A.D., Kerr D.I.B.* // *Aust. J. Chem.* 1976. V. 29. P. 2651.
6. *Mason R.W.* Non-phosgene route to the manufacture of organic isocyanates. US Pat. N 6781010.
7. *Romano U., Tesesi R.* Method for preparing aromatic urethans. US Pat. N 4100351.
8. *Kébir N., Benoit M., Legrand C., Burel F.* // *Europ. Polym. J.* 2017. V. 96. P. 87.
9. *Kébir N., Benoit M., Burel F.* // *Ibid.* 2018. V. 107. P. 155.
10. *Wu D., Fu X., Xiao F., Li J., Zhao N., Wei W. Sun Y.* // *Catal. Commun.* 2008. V. 9. P. 680.
11. *Gao J.J., Li H.Q., Zhang Y.* // *Chin. Chem. Lett.* 2007. V. 18. P. 149.
12. *Gattiglia E., Turturro F., Lamantia F.P., Valenza A.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1992. V. 46. P. 1887.
13. *Transreactions in Condensation Polymers* // Ed. S. Fakirov. Weimheim: Wiley-VCH. 1999. 485 p.
14. *Costa D. A., Marize C., Oliveira F.* // *Int. J. Polym. Mater.* 2002. V. 51. P. 393.
15. *Reactive Extrusion. Principles and Applications* // Eds. G. Beyer, Ch. Hopmann. Weimheim: Wiley-VCH. 2018. 414 p.
16. *Sardon H., Pascual A., Mecerreyes D. et al.* // *Macromolecules.* 2015. V. 48. P. 3153.
17. *Maisonneuve L., Lamarzelle O., Rix E. et al.* // *Chem. Rev.* 2015. V. 115. P. 12407.
18. *Simon J.Y.* The Toxicology and Biochemistry of Insecticides. Boca Raton: CRC Press. 2015. 380 p.
19. *Ghosh A.K., Brindisi M.* // *J. Med. Chem.* 2015. V. 58. P. 2895.
20. *Cheong J.E., Zaffagni M., Chung I. et al.* // *Europ. J. Med. Chem.* 2018. V. 144. P. 372.
21. *Аруко Ф., Тундо П.* // *Успехи химии.* 2010. Т. 79. С. 532
22. *Wang P., Liu Sh., Deng Y.* // *Chin. J. Chem.* 2017. V. 35. P. 821.
23. *Pillon L.Z., Utracki L.A.* // *Polym. Eng. Sci.* 1984. V. 24. P. 1300.
24. *Ho J.-Ch., Wei K.-H.* // *J. Polym. Sci., Part B.* 2000. V. 38. P. 2124.
25. *Pai F.-Ch., Lai S.-M., Chu H.H.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2013. V. 130. P. 2563.
26. *Gug J., Sobkowicz M.J.* // *Ibid.* 2016. V. 133. P. 43350.
27. *Fakirov S.* // *Prog. Polym. Sci.* 2018. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.09.003>
28. *Guo J.-X., Ho J.-J.* // *J. Phys. Chem. A.* 1999. V. 103. P. 6433.
29. *Allegretti P.E., Milazzo C.B., Castro E.A. et al.* // *J. Mol. Struct. (Theochem)* 2002. V. 589–590. P. 161.
30. *Hazra M.K., Chakraborty T.* // *J. Phys. Chem. A.* 2005. V. 109. P. 7621.
31. *Guzmán-Angel D., Inostroza-Rivera R., Gutiérrez-Oliva S. et al.* // *Theor. Chem. Acc.* 2016. V. 135. P. 37.
32. *Vichiatti R.M., da Silva A.B.F., Haiduke R.L.A.* // *Molec. Astrophys.* 2018. V. 10. P. 1.
33. *Gadge S.T., Mishra A., Gajengi A.L. et al.* // *RSC Adv.* 2014. V. 4. P. 50271.
34. *Bouhadir K.H., Abramian L., Ezzeddine A. et al.* // *Molecules.* 2012. V. 17. P. 13290.
35. *Marsault E., Hoveyda H.R., Peterson M.L. et al.* // *J. Med. Chem.* 2006. V. 49. P. 7190.
36. *Wen-Chung Shieh W.-Ch., Dell S., Bach A. et al.* // *J. Org. Chem.* 2003. V. 68. P. 1954.
37. *James A. Cella J.A., Bacon S.W.* // *J. Org. Chem.* 1984. V. 49. P. 1122.
38. *Burgstahler A.W.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1951. V. 73. P. 3021.
39. *Bredereck H., Simchen G., Goknel E.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1964. V. 3. P. 704.
40. *Ulrich H., Sayigh A.A.R.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1966. V. 6. P. 844.
41. *Yeap G.-Y., Mohammad A.-T., Osman H.* // *Mol. Cryst. Lig. Cryst.* 2012. V. 552. P. 177.
42. *Mohammad A.-T., Yeap G.-Y., Osman H.* // *J. Mol. Struct.* 2015. V. 1087. P. 88.
43. *Mohammed I.A., Ahmed M., Ikram R. et al.* // *Lat. Am. J. Pharm.* 2018. V. 37. P. 540.
44. *Tsuneda T.* Density Functional Theory in Quantum Chemistry. Tokyo, Heidelberg, New York, Dordrecht, London: Springer, 2014. 200 p.
45. *Sahni V.* Quantal Density Functional Theory. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2016. 413 p.
46. *Becke A.D.* // *J. Chem. Phys.* 1992. V. 96. P. 2155.
47. *Becke A.D.* // *Ibid.* 1992. V. 97. P. 9173.
48. *Becke A.D.* // *Ibid.* 1993. V. 98. P. 5648.
49. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V.,*

- Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J.* Gaussian 09, Revision A.1, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009.
50. Reddy S.K., Balasubramanian S. // *J. Phys. Chem., B.* 2012. V. 116. P. 14892.
51. Gontrani L., Russina O., Marincola F.C. // *J. Chem. Phys.* 2009. V. 131. P. 244503.
52. Guzmán-Angel D., Inostroza-Rivera R., Gutiérrez-Oliva S. et al. // *Theor. Chem. Acc.* 2006. V. 135. P. 37.
53. Hazra M.K., Chakraborty T. // *J. Phys. Chem. A.* 2005. V. 109. P. 7621.
54. Samuilov A.Ya., Balabanova F.B., Samuilov Ya.D. et al. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. V. 85. P. 1806.
55. Rory Waterman R. *Organometallics.* 2013. V. 32. P. 7249.
56. Bauer H., Alonso M., Färber Ch. et al. // *Nature Catal.* 2018. V. 1. P. 40.
57. Yadav S., Dixit R., Vanka K. et al. // *Chem. Europ. J.* 2018. V. 26. P. 1269.