

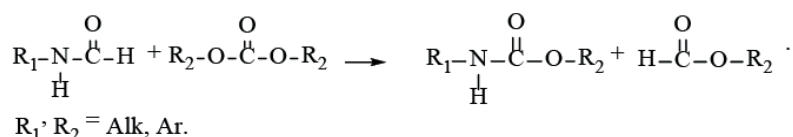
**МЕХАНИЗМ МЕТАТЕЗИСА N-МЕТИЛФОРМАМИДА
С ДИМЕТИЛКАРБОНАТОМ С УЧАСТИЕМ 6-СВЯЗЕЙ**

Самуилов А.Я., Алекбаев Д.Р., Самуилов Я.Д.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, Казань, К.Маркса, 68
e-mail: samuilov.alex@yandex.ru*

Эфиры карбаминовой кислоты - карбаматы - имеют очень широкий спектр применения. Они используются при получении безизоцианатными методами крупнотоннажных полимеров – полиуретанов. Ряд карбаматов проявляют свойства пестицидов, инсектицидов и гербицидов. Термическое разложение карбаматов является одним из перспективных бесфосгенных методов получения изоцианатов.

Наиболее широко известным методом получения карбаматов с хорошим выходом является реакции спиртов с изоцианатами, которые получают фосгенированием аминов. Данный процесс имеет несколько существенных недостатков, поэтому методы получения карбаматов продолжают совершенствоваться. Одним из перспективных методов получения карбаматов является метатезис N-алкил- и N-арилформамидов и органических карбонатов:



Ни механизм, ни термодинамические параметры реакций метатезиса диметилкарбоната с формамидами пока остаются неизвестными. С целью выяснения этих вопросов нами методом функционала плотности B3LYP/6-311++G(df,p) проведено рассмотрение механизма метатезиса N-метилформамида с диметилкарбонатом с участием 6-связей, приводящим к образованию N,O-диметилкарбамата. Реакция может протекать как бимолекулярное взаимодействие, и как катализируемое спиртами (мономерами и димерами) превращение. Катализируемые метанолом реакции могут развиваться по двум различным направлениям. Одно из этих направлений характеризуется по сравнению с бимолекулярным взаимодействием существенно меньшими энтальпиями активации. Однако все реакции с участием метанола и его димером характеризуются по сравнению с бимолекулярным превращением значительно меньшими энтропиями активации. Это приводит к бóльшим барьерам свободной энергии на их пути по сравнению с бимолекулярным превращением.

Все реакции протекают через циклические согласованные переходные состояния, в которых разрушение старых и образование новых химических связей происходит одновременно.