

УДК 547.495.1+66.097.1

Р.Р. Дашкин, О.С. Кудынюк, П.А. Нефёдов, С.Н. Мантров*

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 2
* e-mail: mantrovsn@yandex.ru

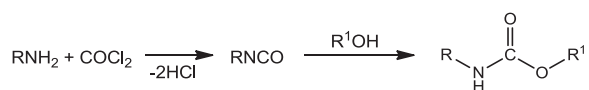
ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ КАРБАМАТОВ ИЗ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА, АМИНОВ И СПИРТОВ НА ПРИМЕРЕ N-(2-ФЕНИЛЭТИЛ)-О-МЕТИЛКАРБАНАТА

Показано, что одностадийный метод синтеза карбаматов путем одновременного взаимодействия алифатических аминов, спиртов и углекислого газа является перспективным с точки зрения промышленной реализации. Метод характеризуется высокой селективностью по целевому продукту, простотой выделения и отсутствием побочных продуктов

Ключевые слова: карбамат; гетерогенный катализ; one-pot реакция

Эфиры карбаминовых кислот – карбаматы, находят широкое применение в различных отраслях производства. Представители данного класса химических соединений проявляют биологическую активность, благодаря чему используются как лекарственные средства и средства защиты растений (гербициды и инсектициды) [1]. Однако наибольшее распространение карбаматы получили в полимерной промышленности в виде полиуретанов, которые, в зависимости от структуры, используются для изготовления разнообразных уплотнений, эластичных форм, защитных покрытий, лакокрасочных изделий, клеев, герметиков, деталей маломощных машин (валов, роликов, пружин и т. п.), изоляторов, имплантатов и прочих изделий [2].

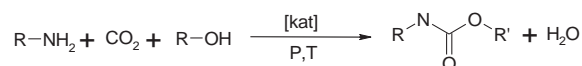
На данный момент основным способом получения карбаматов является взаимодействие изоцианатов со спиртами. Как известно, исходные изоцианаты синтезируют по реакции фосгена с аминами:



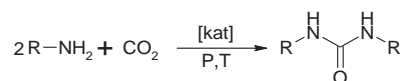
Главный недостаток метода обусловлен применением высокотоксичного фосгена ($\text{LCt}_{50} = 3,2 \text{ мг} \cdot \text{мин/л}$), который, кроме того, вызывает коррозию реакционной аппаратуры, а образование хлороводорода, как побочного продукта фосгенирования, приводит к непроизводительному расходу хлора. Отмеченные проблемы требуют поиска более безопасных и эффективных вариантов промышленного синтеза карбаматов.

Один из таких методов – это получение карбаматов из аминов и спиртов с использованием углекислого газа. Его достоинствами являются

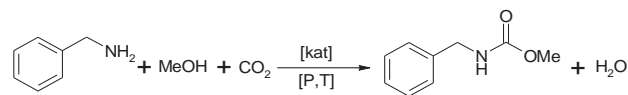
отсутствие высокотоксичных соединений, а также образование воды в качестве второго продукта реакции:



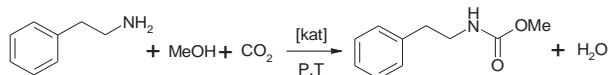
Возможен так же побочный процесс:



Изучению данного пути синтеза карбаматов и посвящена настоящая работа. Анализ литературы показывает, что исследуемый метод практически не описан, а из всех вариантов получения карбаматов по представленной схеме, лишь один может претендовать на промышленный. Он предложен японскими учеными [3], которые изучали гетерогенно-каталитический процесс синтеза N-бензил-О-метилкарбамата в жидкофазных условиях:



Реакцию проводили под давлением углекислого газа в присутствии катализатора – оксида церия (IV). Авторами была показана высокая каталитическая активность оксида, однако не указано чем был обусловлен его выбор и не приведено никаких сравнительных данных с другими катализаторами. В связи с этим данное исследование было взято нами за основу, а цель работы состояла в подборе селективного гетерогенного катализатора в ряду оксидов металлов. В качестве модельного амина для изучаемой реакции нами был предложен 2-фенилэтиламин (ФЭА):



Наличие ароматического кольца в структуре молекулы позволило применить наиболее простой, оперативный и точный метод анализа реакционной массы – ВЭЖХ с УФ-детектированием. Следует отметить, что, на наш взгляд, бензиламин не очень подходит на роль модельного алифатического амина. Это обусловлено близким расположением ароматического кольца и особыми свойствами СН₂-группы, расположенной между амино-группой и ароматическим ядром. Вместе с тем из-за удаленности аминогруппы от ароматического кольца 2-фенилэтиламин по сравнению с бензиламином, имеет большее сходство с обычными алифатическими аминами.

Для исследования реакции были выбраны следующие гетерогенные катализаторы:

Оксид алюминия (Al₂O₃) – как один из наиболее часто используемых катализаторов, участвующих в процессах, сопровождающихся дегидратацией;

Оксид церия(IV) (CeO₂) был выбран, так как ранее показал удовлетворительные результаты на бензиламин, хотя последние и не соответствовали данным, представленным в литературе;

Оксид неодима(III) (Nd₂O₃) был выбран, как оксид одного из представителей лантаноидов, к которым относится и церий;

Оксид олова(IV) (SnO₂) был выбран, так как соединения олова широко применяют в реакциях образования карбаматов;

Оксид циркония(IV) (ZrO₂), оксид титана(IV) (TiO₂) и оксид марганца(IV) (MnO₂) не активированный были предложены исходя из валентности металла в оксиде равной четырем.

Оксид кобальта(III) (Co₂O₃) был выбран как один из доступных оксидов d-элементов.

Реакция проводили в стальном автоклаве объемом 100 мл, снабженным манометром (до 25 МПа) и игольчатым вентилем. В него загружали расчетное количество метанола, ФЭА и катализатора. Автоклав подключали к баллону с СО₂, включали перемешивание и нагрев. Процесс проходил в течении 2-х часов и на всем его протяжении в реакторе поддерживалось давление 5 Мпа и температура 140°С. После прохождения синтеза, нагревание снимали, а автоклав охлаждали. После охлаждения сбрасывали давление с помощью игольчатого вентиля, мерили объем реакционной массы и отделяли катализатор на мембранном фильтре. Полученный фильтрат анализировали. Результаты исследования представлены в таблице 1.

Таким образом, согласно полученным данным, наилучшей каталитической активностью обладает оксид олова(IV). Также было обнаружено, что в данных условиях не образуется N,N'-

дифенилэтилмочевина, но получаются побочные продукты не установленной структуры.

Таблица 1.
Зависимость конверсии 2-фенилэтиламина (ФЭА), селективности и выхода N-(2-фенилэтил)-О-метилкарбамата (ФЭМК) от катализатора

Катализатор	Конверсия ФЭА, %	Селективность по ФЭМК, %	Выход ФЭМК, %
Оксид церия(IV)	52,49	51,90	27,24
Оксид неодима(III)	48,27	6,07	2,92
Оксид олова(IV)	70,34	72,86	51,25
Оксид циркония(IV)	56,71	52,50	29,77
Оксид титана(IV)	14,06	29,93	4,21
Оксид алюминия	0,465	0,108	5,01
Оксид марганца(IV)	0,431	0,124	5,37
Оксид кобальта(III)	0,501	0,231	11,54
n(ФЭА) = 0,005 моль; n(МеОН) = 0,5 моль; T = 413,15 К; P(CO ₂) = 5,2 МПа; τ = 2 ч			

Тем не менее, основными компонентами реакционной массы в случае оксида олова (IV) выступают исходный амин и карбамат. Было сделано предположение, что не полная конверсия амина обусловлена недостаточным временем протекания процесса. В связи с этим было предложено изучить реакцию при увеличении времени. Результаты для лучшего катализатора – оксида олова(IV) и для рекомендуемого японскими авторами катализатора – оксида церия(IV) представлены в таблице 2 и рис. 1-3.

Таблица 2.
Зависимость конверсии ФЭА, селективности и выхода ФЭМК от времени реакции и катализатора

Катализатор	Время, ч	Конверсия ФЭА, %	Селективность по ФЭМК, %	Выход ФЭМК, %
Оксид церия(IV)	2	52,49	51,90	27,24
	4	54,30	53,28	28,93
	6	55,48	55,50	30,79
Оксид олова(IV)	2	70,34	72,86	51,25
	4	76,91	71,77	53,99
	6	79,22	68,15	55,20
n(ФЭА) = 0,005 моль; n(МеОН) = 0,5 моль; T = 413,15 К; P(CO ₂) = 5,2 МПа; 0,001 моль катализатора.				

Как показывают результаты, увеличение времени реакции не приводит к значительному увеличению конверсии ФЭА и выхода ФЭМК. Это может свидетельствовать об установлении равновесия в системе или дезактивации катализатора, за счет его обводнения.

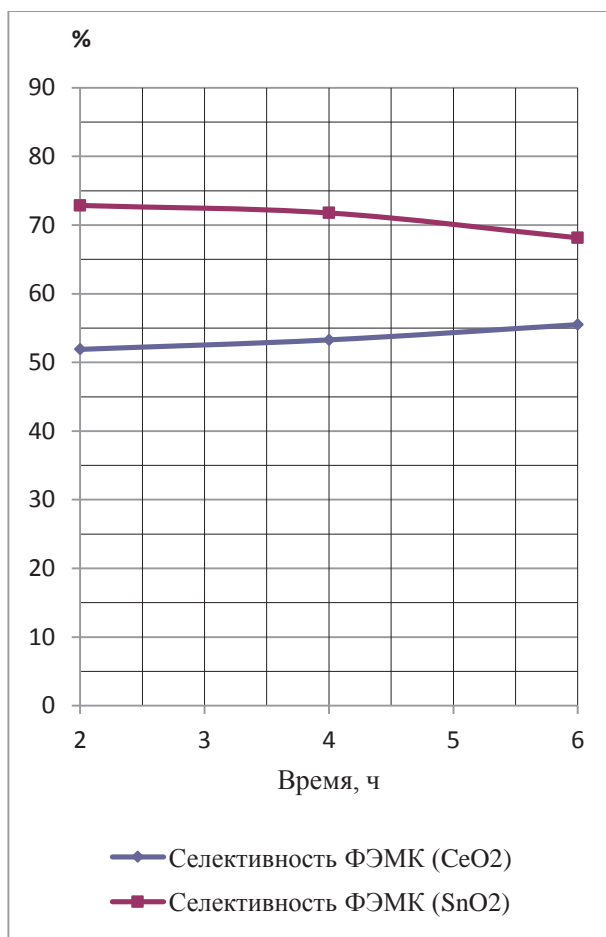


Рис. 1. Зависимость селективности ФЭМК от времени реакции и катализатора

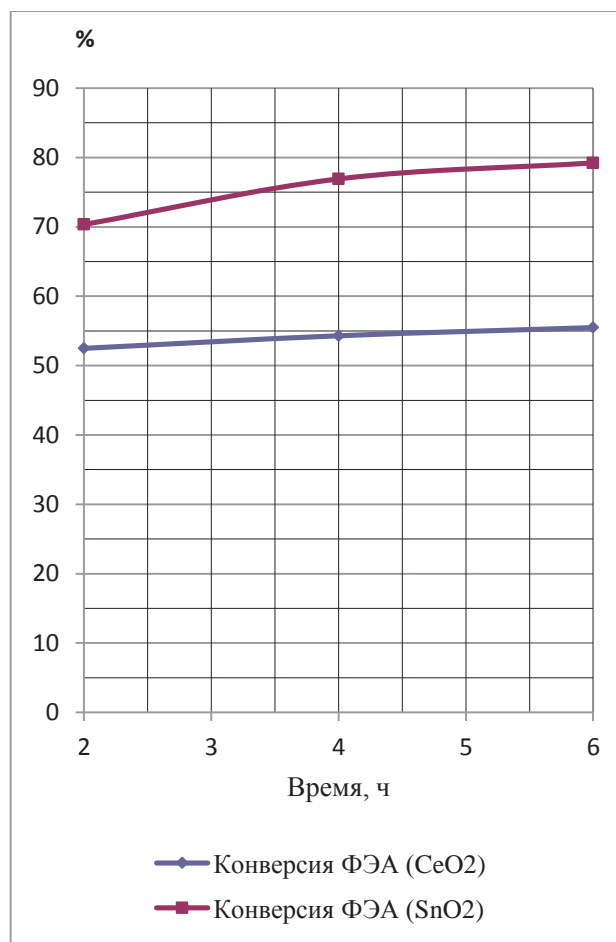


Рис. 3. Зависимость конверсии ФЭА от времени реакции и катализатора

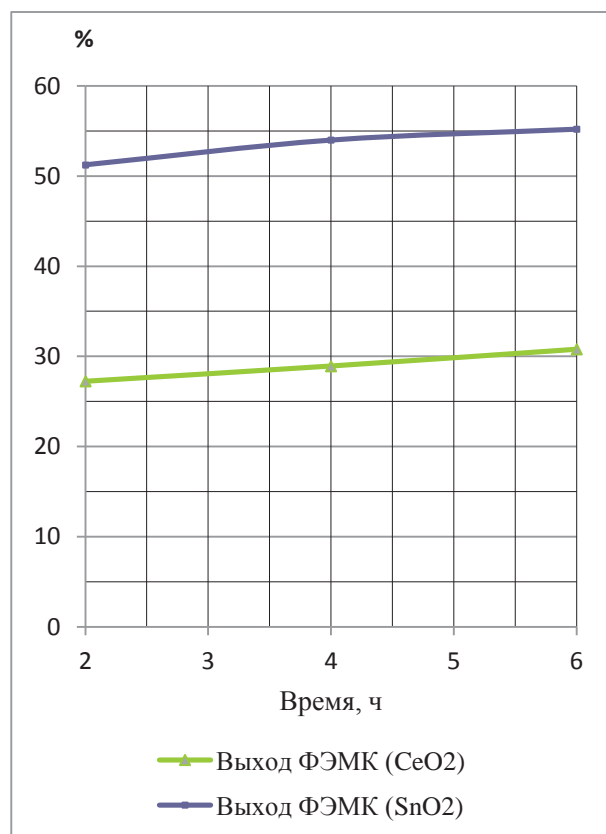


Рис. 2. Зависимость выхода ФЭМК от времени реакции и катализатора

Для проверки влияния воды на скорость реакции, было проведено два опыта с обычным, промышленным метанолом (марка А по ГОСТ 2222-95 – содержание CH_3OH 99,93%, воды не более 0,05%) и со специально высушенным над гидридом кальция. Опыт был проведен с оксидом церия(IV) в качестве катализатора и осушенным метанолом. Результаты приведены в таблице 3.

Как отмечалось выше, увеличение выхода карбамата с использованием осушенного метанола может быть связано с тем, что наличие воды в спирте влияет на равновесие в данной реакции, а так же это может быть связано с тем, что вода приводит к дезактивации катализатора.

Таблица 3.

Зависимость конверсии ФЭА, селективности и выхода ФЭМК от наличия воды в метаноле

Метанол	Время, ч	Конверсия ФЭА, %	Селективность по ФЭМК, %	Выход ФЭМК, %
Промышленный	2	52,49	51,90	27,24
Высушенный	2	53,90	70,05	37,76

$n(\text{ФЭА}) = 0,005 \text{ моль}; n(\text{MeOH}) = 0,5 \text{ моль};$
 $T = 413,15 \text{ К};$
 $P(\text{CO}_2) = 5,2 \text{ МПа}; 0,001 \text{ моль CeO}_2$

Дашкин Ратмир Ринатович инженер кафедры химии и технологии органического синтеза РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

Кудынюк Олег Сергеевич студент кафедры химии и технологии органического синтеза РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

Нефёдов Павел Андреевич аспирант кафедры химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

Мантров Сергей Николаевич к.х.н., доцент кафедры химии и технологии органического синтеза РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

Литература

1. Дж.Х. Саундерс, К.К. Фриш. Химия полиуретанов. — М.: Химия, 1968. 470 с.
2. Н.Н. Мельников. Пестициды. Химия, технология и применение. — М.: Химия, 1987. 712 с.
3. Honda M. Heterogeneous CeO₂ catalyst for the one-pot synthesis of organic carbamates from amines, CO₂ and alcohols / M. Honda, S. Sonehara, Y. Yoshinao, K. Tomishige, H. Yasuda // Green Chem. —2011. Vol. 13, №12.— P. 3406-3413.

*Dashkin Ratmir Rinatovich, Kudyniuk Aleh Sergeevich, Nefedov Pavel Andreevich, Mantrov Sergey Nikolaevich**

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

* e-mail: mantrovsn@yandex.ru

THE EFFECTIVE METHOD OF OBTAINING CARBAMATES FROM A CARBON DIOXIDE, AMINES AND ALCOHOLS ON THE EXAMPLE OF N-(2- PHENYLETHYL)-O-METHYLCARBAMATE

Abstract

It's shown that the one step method for the carbamates synthesis of simultaneous interaction of aliphatic amines, alcohols and carbon dioxide is perspective way for industrial application. High selectivity of main product, simplicity of extraction and lack of by-products are characterized of this method

Key words: carbamate, heterogeneous catalysis, one-pot reaction