

Квантово-химическое исследование некаталитического метанолиза диэтилкарбоната

© Коршунов Максим Витальевич, Куршев Никита Игоревич,
Самуилов*⁺ Александр Яковлевич, Прохорова Елена Дмитриевна
и Самуилов Яков Дмитриевич

Кафедра синтетического каучука. Казанский национальный исследовательский технологический университет». ул. К. Маркса, 68. Казань, 420015. Россия. E-mail: ysamuilov@yandex.ru

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: комплексы с водородными связями, потенциалы ионизации, средство к электрону, поликарбонаты, алкоголиз.

Аннотация

Квантово-химическим методом B3LYP/6-311++G(df,p) исследованы механизм и термодинамические параметры активации и реакции модельной реакции, лежащей в основе химического рециклинга поликарбонатов – некаталитической переэтерификации диэтилкарбоната метанолом. Проведена детальная характеристика двух возможных механизмов протекания превращений – механизма нуклеофильного замещения у карбонильного атома углерода и механизма “присоединения – отщепления”, включающего первоначальное присоединение метанола по карбонильной группе диэтилкарбоната с образованием тетраэдрического интермедиата и его последующим распадом с образованием новой молекулы карбоната и спирта. Второе направление в стадии, лимитирующей скорость реакции, характеризуется меньшими барьерами свободной энергии. Тем не менее, оно является проблематичным. Это обусловлено тем, что образование тетраэдрических интермедиатов характеризуется очень малыми величинами констант равновесия.

В реакциях могут принимать участие как мономеры, так и димеры метанола. Взаимодействия с участием димера метанола являются кинетически более предпочтительными, чем с мономером, как при протекании реакций по механизму нуклеофильного замещения у карбонильного атома углерода, так и по механизму «присоединения-отщепления». Этому способствуют более высокие донорно-акцепторные и кислотно-основные свойства димера метанола по сравнению с мономером. Все реакции протекают через циклические согласованные переходные состояния.