

Квантово-химическое исследование метанолиза диэтилкарбоната при катализе кислотами и основаниями Льюиса

© Самуилов Александр Яковлевич, Коршунов Максим Витальевич,
Куршев Никита Игоревич, Аглиуллина Алия Ринатовна
и Самуилов*⁺ Яков Дмитриевич

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

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: поликарбонаты, алкоголиз, катализ, механизм.

Аннотация

Методом функционала плотности B3LYP исследованы механизмы реакций переэтерификации диэтилкарбоната метанолом с образованием диметилкарбоната при катализе метилатом натрия и ацетатом цинка. Переэтерификация протекает ступенчато с промежуточным образованием метилэтилкарбоната.

Реакции диэтил- и метилэтилкарбоната с метилатом натрия протекают по механизму «присоединения-отщепления» и сопровождаются образованием предреакционных комплексов, в которых атом натрия удерживается у карбонатного фрагмента ван-дер-ваальсовыми и электростатическими силами. В этих комплексах происходит увеличение нуклеофильных и электронодонорных свойств метоксильного фрагмента и увеличение электроноакцепторных свойств карбонатного фрагмента. Предреакционные комплексы через низкие барьеры свободной энергии трансформируются в биполярные ионы, в которых карбонильный атом углерода карбонатов приобретает тетраэдрическое строение. Эти интермедиаты в результате β -распада превращаются либо в метилэтилкарбонат, либо диметилкарбонат. При катализе метилатом натрия стадией, определяющей скорость реакций, является стадия образования биполярного интермедиата. Барьер свободной энергии на этой стадии полностью обусловлен энтропийным членом. Энтальпии активации этой стадии отрицательны.

Реакции метанолиза диэтил- и метилэтилкарбоната при катализе ацетатом цинка протекают по механизму нуклеофильного замещения S_N2 у карбонильного атома углерода. Реакции сопровождаются образованием предреакционных тройных комплексов, которые через согласованные переходные состояния трансформируются в метилэтил или диметилкарбонат. Сопоставление термодинамических параметров активации показывает, что катализ метилатом натрия переэтерификаций является намного более предпочтительным, чем катализ ацетатом цинка.