

Полная исследовательская публикация Тематический раздел: Квантово-химические исследования.
Идентификатор ссылки на объект – ROI-jbc-01/20-62-4-38 Подраздел: Органическая химия.
Цифровой идентификатор объекта – DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/20-62-4-38
Публикация доступна для обсуждения в рамках функционирования постоянно действующей интернет-конференции “*Бутлеровские чтения*”. <http://butlerov.com/readings/>
УДК 544.18 + 544.4 + 544.43 + 544.424. Поступила в редакцию 11 апреля 2020 г.

Теоретическое исследование получения диметилкарбоната алкоголизом мочевины

© Куршев Никита Игоревич, Дашкевич Ксения Сергеевна,
Хризанфорова Валентина Яковлевна, Самуилов Александр Яковлевич
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: диметилкарбонат, алкоголиз, катализ, механизм, мочевины.

Аннотация

Методом функционала плотности M06 исследованы механизмы некаталитической реакции переэтерификации мочевины метанолом с образованием диметилкарбоната, а также при катализе оксидом и ацетатом цинка. Переэтерификация протекает ступенчато с промежуточным образованием метилкарбамата.

Некаталитический процесс переэтерификации мочевины метанолом протекает по механизму нуклеофильного S_N2 замещения и сопровождается образованием предреакционных комплексов, которые через синхронные переходные состояния превращаются в послереакционные комплексы, распадающиеся на аммиак и метилкарбамат на первой стадии и диметилкарбонат на второй. Установлено, что в данных реакциях могут принимать участие ассоциаты метанола. Их участие предпочтительно как кинетически, так и термодинамически. Анализ констант равновесия реакции мочевины с метанолом при различных температурах показал, что в широком температурном их значения остаются большими на первой стадии – образования метилкарбамата и становятся значительно обратимыми на второй – превращения метилкарбамата в диметилкарбонат.

Реакции с участием ацетата и оксида цинка протекают через те же самые стадии, что и некаталитические взаимодействия. При катализе ацетатом цинка в случае участия в реакции мономера метанола реакция образования метилкарбамата имеет более низкий активационный барьер, по сравнению с реакцией превращения метилкарбамата в диметилкарбонат. В случае участия в реакции димера метанола обе реакции имеют практически равный активационный барьер. При катализе оксидом цинка реакций с участием димера метанола обнаружено не было.

Участие катализатора приводит к существенному снижению активационных барьеров, причем более значительное снижение происходит в случае катализа оксидом цинка. Причиной разной каталитической активности, по нашему мнению, являются различия в зарядах на атоме углерода мочевины в предреакционных комплексах.