

Теоретическое исследование механизма метатезиса *N*-метилформамида с диметилкарбонатом с участием σ -связей

© Хризанфоров Дмитрий Николаевич, Валиуллова Танзиля Амировна,
Долгушева Маргарита Александровна, 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, изоцианаты, карбаматы.

Аннотация

Методом функционала плотности B3LYP/6-311++G(df,p) проведено рассмотрение механизма метатезиса *N*-метилформамида с диметилкарбонатом с участием σ -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.

Бимолекулярный метатезис характеризуется большой величиной энтальпии активации и малой величиной энтропии активации. Все это приводит к появлению большого барьера свободной энергии на пути превращения. Реакции, протекающие по этому механизму, должны быть высокотемпературными. В рассматриваемой реакции происходит перенос атома водорода от формильной группы молекулы формамида на карбонильный атом углерода диметилкарбоната.

В первом каталитическом маршруте перенос атома водорода на карбонильный атом углерода диметилкарбоната происходит от гидроксильной группы мономера или димера метанола, а атом водорода при формильной группе *N*-метилформамида переносится на мономер или димер метанола.

Во втором каталитическом маршруте превращения, как и в бимолекулярной реакции атом водорода при формильной группе *N*-метилформамида переносится на карбонильный атом углерода диметилкарбоната. Отличие заключается в том, что новая связь С-О образуется за счет атаки атомом кислорода мономера или димера метанола на карбонильный атом углерода *N*-метилформамида.

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