

Теоретическое исследование переэтерификации диметилкарбоната этанолом

© Самуилов Александр Яковлевич, Кожанова Екатерина Павловна,
Елпашев Алексей Сергеевич, Самуилов*⁺ Яков Дмитриевич

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

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: диметилкарбонат, метил-трет-бутиловый эфир, катализ.

Аннотация

Методом функционала плотности B3LYP исследованы механизмы и термодинамические параметры активации и реакции некаталитического и катализируемого кислотой Льюиса и основаниями процесса переэтерификации диметилкарбоната этанолом. Показано, что переэтерификация протекает ступенчато с промежуточным образованием метилэтилкарбоната. Некаталитическое взаимодействие с участием мономера этанола протекает через образование предреакционных комплексов, циклических переходных состояний и характеризуется большим активационным барьером. При участии димера этанола активационный барьер снижается, но, тем не менее, остается большим. Реакции переэтерификации диметил- 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 первоначально в метилэтилкарбонат, а затем в диэтилкарбонат. Реакции диметил- и метилэтилкарбоната с этилатом 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. Предреакционные комплексы через низкие барьеры свободной энергии трансформируются в биполярные ионы, в которых карбонильный атом углерода карбонатов приобретает тетраэдрическое строение. Эти интермедиаты в результате распада превращаются либо в метилэтилкарбонат, либо диэтилкарбонат. При катализе этилатом натрия стадией, определяющей скорость реакции, является образование биполярного интермедиата. Барьер свободной энергии на этой стадии полностью обусловлен энтропийным членом. Энтальпии активации этой стадии отрицательны. Взаимодействие диметилкарбоната с этанолом при катализе 1,4-диазабицикло[2.2.2]октаном протекают по механизму нуклеофильного замещения S_N2 у карбонильного атома углерода. Активационный барьер данных превращений обусловлен в равной мере энтальпийной и энтропийной составляющими.

Выходные данные для цитирования русскоязычной версии статьи:

Самуилов А.Я., Кожанова Е.П., Елпашев А.С., Самуилов Я.Д. Теоретическое исследование переэтерификации диметилкарбоната этанолом. *Бутлеровские сообщения*. 2022. Т.71. №7. С.109-122. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/22-71-7-109

или

Alexander Ya. Samuilov, Ekaterina P. Kozhanova, Alexey S. Elpashev, Yakov D. Samuilov. Theoretical study of transesterification of dimethyl carbonate with ethanol. *Butlerov Communications*. 2022. Vol.71. No.7. P.109-122. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/22-71-7-109. (Russian)