

## Квантово-химическое исследование некаталитического аминолиза дифенилкарбоната

© Амран Абдуллах Гилан Али, Самуилов\*+ Александр Яковлевич,  
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, поликарбонаты, деполимеризация, рециклинг, аминолиз.

### Аннотация

Квантово-химическим методом ВЗLYP/6-31++G(d,p) исследован механизм и вычислены термодинамические параметры активации и реакции некаталитического взаимодействия дифенилкарбоната с мономером и димером метиламина. Некаталитический аминолиз поликарбонатов с позиций промышленной органической химии является более привлекательным, чем каталитический, поскольку при его использовании исчезают проблемы с отделением катализатора от продуктов реакции и его нейтрализации. Установлено, что исследуемая реакция может протекать по двум направлениям: по механизму нуклеофильного замещения и по механизму «присоединения-отщепления». Превращения по механизму нуклеофильного замещения у карбонильного атома углерода протекают через циклические синхронные переходные состояния. В случае участия мономера и в случае участия димера метиламина обе стадии превращения (последовательное замещение фенольных групп) протекают экзотермично и характеризуются отрицательными значениями свободной энергии. Стадия образования метилфенилкарбамата протекает более экзотермично и характеризуется более отрицательными значениями свободной энергии, чем стадия превращения метилфенилкарбамата в диметилмочевину и фенол. Реакции с участием мономера метиламина характеризуются меньшей энтропией реакции, чем превращения с участием димера метиламина. Второе направление – механизм “присоединения – отщепления” заключается в первоначальном присоединении метиламина по карбонильной группе дифенилкарбоната с образованием тетраэдрического промежуточного продукта и его последующим распадом с образованием молекулы метилфенилкарбамата и фенола. Замещение второй фенольной группы протекает по аналогичному маршруту. Образование тетраэдрических промежуточных продуктов протекает с повышением свободной энергии и характеризуется большим активационным барьером. Данная стадия является лимитирующей. Превращение тетраэдрических промежуточных продуктов в метилфенилкарбамат и диметилмочевину протекает с понижением свободной энергии и характеризуется значительно меньшими активационными барьерами. Реакции дифенилкарбоната и метилфенилкарбамата с димером метиламина характеризуются более низкими активационными барьерами, чем реакции с участием мономера метиламина при реализации обоих механизмов.

### Выходные данные для цитирования русскоязычной печатной версии статьи:

Амран Абдуллах Гилан Али, Самуилов А.Я., Самуилов Я.Д. Квантово-химическое исследование некаталитического аминолиза дифенилкарбоната. *Бутлеровские сообщения*. 2024. Т.78. №6. С.1-14. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/24-78-6-1

### Выходные данные для цитирования русскоязычной электронной версии статьи:

Амран Абдуллах Гилан Али, Самуилов А.Я., Самуилов Я.Д. Квантово-химическое исследование некаталитического аминолиза дифенилкарбоната. *Бутлеровские сообщения А*. 2024. Т.7. №2. Id.12. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/24-78-6-1/ROI-jbc-RA/24-7-2-12

### The output for citing the English online version of the article:

Amran Abdullah Ghilan Ali, Alexander Ya. Samuilov, Yakov D. Samuilov. Computational study of non-catalytic aminolysis of diphenyl carbonate. *Butlerov Communications A*. 2024. Vol.7. No.2. Id.12. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/24-78-6-1/ROI-jbc-A/24-7-2-12