

Механизм реакций дифенилкарбоната с метиламином под действием кислотно-основных и металлосодержащих катализаторов

© Амран Абдуллах Гилан Али, Самуилов*⁺ Александр Яковлевич,
Самуилов Яков Дмитриевич

Кафедра 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: комплексы с водородными связями, поликарбонаты, деполимеризация, рециклинг, аминолиз, катализ, переработка полимеров.

Аннотация

Квантово-химическим методом B3LYP/6-31++G(d,p) исследован механизм и вычислены термодинамические параметры активации и реакции взаимодействия дифенилкарбоната с мономером метиламина катализируемых различными соединениями: муравьиной кислотой, ацетатом цинка, 1,4-дiazобисцикло[2.2.2]октаном (DABCO) и гидроксидом калия. Выявлено два конкурирующих механизма превращений: механизм нуклеофильного замещения и механизм "присоединения-отщепления". Для каждого типа катализатора был определен преобладающий путь реакции и рассчитаны соответствующие энергетические барьеры. В случае кислотного катализа (муравьиная кислота) реакция протекает через образование водородносвязанных комплексов, где кислота выполняет роль бифункционального катализатора. Ацетат цинка как кислота Льюиса преимущественно координируется с карбонильным кислородом, что приводит к значительной поляризации связи C=O и облегчает нуклеофильную атаку. Гидроксид калия показал исключительную эффективность, обеспечивая самые низкие энергии активации среди всех изученных систем (20.3 кДж/моль для первой стадии). Это объясняется его способностью одновременно активировать метиламин за счет депротонирования и стабилизировать переходное состояние за счет координации с феноксильными группами. В отличие от этого, каталитическая система на основе DABCO оказалась менее эффективной, что связано с особенностями пространственной организации переходных состояний. Реакции в газовой фазе характеризуются меньшими энергетическими барьерами по сравнению с реакциями в растворе. Это объясняется меньшей стабилизацией полярных переходных состояний в неполярных средах, что подтверждает важность выбора условий для оптимизации каталитических процессов. Кинетический анализ позволил рассчитать константы скоростей для всех изучаемых процессов в широком температурном диапазоне (298-373 K). Наибольшие значения констант скоростей наблюдались для системы с гидроксидом калия ($1.75 \cdot 10^9$ при 298 K), что подтверждает его высокую каталитическую активность. Для некоторых каталитических реакций константы скоростей превышают значения для некаталитических реакций на 9-10 порядков.

Выходные данные для цитирования русскоязычной печатной версии статьи:

Амран Абдуллах Гилан Али, Самуилов А.Я., Самуилов Я.Д. Механизм реакций дифенилкарбоната с метиламином под действием кислотно-основных и металлосодержащих катализаторов.

Бутлеровские сообщения. 2025. Т.84. №10. С.1-24. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-84-10-1

Выходные данные для цитирования русскоязычной электронной версии статьи:

Амран Абдуллах Гилан Али, Самуилов А.Я., Самуилов Я.Д. Механизм реакций дифенилкарбоната с метиламином под действием кислотно-основных и металлосодержащих катализаторов.

Бутлеровские сообщения А. 2025. Т.11. №4. Id.1. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-84-10-1/ROI-jbc-RA/25-11-4-1

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

Amran Abdullah Ghilan Ali, Alexander Ya. Samuilov, Yakov D. Samuilov. The mechanism of reactions of diphenyl carbonate with methylamine under the action of acid-base and metal-containing catalysts.

Butlerov Communications A. 2025. Vol.11. No.4. Id.1. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-84-10-1/ROI-jbc-A/25-11-4-1

Литература

- [1] B.C. Gibb. Plastics are forever. *Nat. Chem.* **2019**. Vol.11. P.394-395. DOI: 10.1038/s41557-019-0260-7
- [2] Global Plastics Outlook: Economic Drivers, Environmental Impacts and Policy Options. *Paris: OECD Publishing.* **2022**. DOI: 10.1787/de747aef-en
- [3] X. Zhao, M. Korey, K. Li, K. Copenhaver, H. Tekinalp, S. Celik, K. Kalaitzidou, R. Ruan, A.J. Ragauskas, S. Ozcan. Plastic waste upcycling toward a circular economy. *Chem. Eng. J.* **2022**. Vol.428. P.131928. DOI: 10.1016/j.cej.2021.131928
- [4] X. Chen, Y. Wang, L. Zhang, Recent Progress in the Chemical Upcycling of Plastic Wastes. *ChemSusChem.* **2021**. Vol.14. P.4137-4151. DOI: 10.1002/cssc.202100868
- [5] R. Balu, N.K. Dutta, N. Roy Choudhury. Plastic Waste Upcycling: A Sustainable Solution for Waste Management, Product Development, and Circular Economy. *Polymers.* **2022**. Vol.14. P.4788. DOI: 10.3390/polym14224788
- [6] J. Choi, I. Yang, S.-S. Kim, S.Y. Cho, S. Lee, Upcycling Plastic Waste into High Value-Added Carbonaceous Materials. *Macromol. Rapid Commun.* **2022**. Vol.43. P.2100467. DOI: 10.1002/marc.202100467
- [7] K. Takeuchi. 5.16-Polycarbonates. In K. Matyjaszewski, M. Möller, Polymer science: a comprehensive reference, Eds. *Elsevier: Amsterdam.* **2012**. P.363-376.
- [8] E.V. Antonakou, D.S. Achilias. Recent Advances in Polycarbonate Recycling: A Review of Degradation Methods and Their Mechanisms. *Waste and Biomass Valorization.* **2013**. Vol.4. P.9-21. DOI: 10.1007/s12649-012-9159-x
- [9] F. Elmaghor, L. Zhang, R. Fan, H. Li. Recycling of polycarbonate by blending with maleic anhydride grafted ABS. *Polymer.* **2004**. Vol.45. P.6719-6724. DOI: 10.1016/j.polymer.2004.07.022
- [10] G. Montaudo, S. Carroccio, C. Puglisi. Thermal and thermoxidative degradation processes in poly(bisphenol A carbonate). *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* **2002**. Vol.64. P.229-247. DOI: 10.1016/S0165-2370(02)00034-7
- [11] B. Nam Jang, C.A. Wilkie, The thermal degradation of bisphenol A polycarbonate in air, *Thermochim Acta.* **2005**. Vol.426. P.73-84. DOI: 10.1016/j.tca.2004.07.023.
- [12] C. Puglisi, L. Sturiale, G. Montaudo. Thermal decomposition processes in aromatic polycarbonates investigated by mass spectrometry. *Macromolecules.* **1999**. Vol.32. P.2194-2203. DOI: 10.1021/ma981238z
- [13] B. Nam Jang, C.A. Wilkie. A TGA/FTIR and mass spectral study on the thermal degradation of bisphenol A polycarbonate, *Polym Degrad Stab.* **2004**. Vol.86. P.419-430. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2004.05.009
- [14] Y.M.N. Al-Hakami, M.A. Wahab, E. Yildirim, F. Ates. Thermal degradation kinetics, thermodynamics and pyrolysis behaviour of polycarbonate by TGA and Py-GC/MS. *Journal of the Energy Institute.* **2024**. Vol.113. P.101499. DOI: 10.1016/j.joei.2023.101499
- [15] R. Petrus, D. Bykowski, P. Sobota, Solvothermal Alcoholysis Routes for Recycling Polylactide Waste as Lactic Acid Esters. *ACS Catal.* **2016**. Vol.6. P.5222-5235. DOI: 10.1021/acscatal.6b01009
- [16] S. Yang, S. Du, J. Zhu, S. Ma, Closed-loop recyclable polymers: from monomer and polymer design to the polymerization-depolymerization cycle. *Chem.Soc.Rev.* **2024**. Vol.53. P.9609-9651. DOI: 10.1039/D4CS00663A
- [17] O. Guselnikova, O. Semyonov, E. Sviridova, R. Gulyaev, A. Gorbunova, D. Kogolev, A. Trelin, Y. Yamauchi, R. Boukherroub, P. Postnikov. "Functional upcycling" of polymer waste towards the design of new materials. *Chem.Soc.Rev.* **2023**. Vol.52. P.4755-4832. DOI: 10.1039/D2CS00689H
- [18] G. Xu, Q. Wang. Chemically recyclable polymer materials: polymerization and depolymerization cycles. *Green Chem.* **2022**. Vol.24. P.2321-2346. DOI: 10.1039/D1GC03901F
- [19] H. Abedsoltan. Concentrated Sulfuric Acid as a Catalyst for Chemical Recycling of Polycarbonate in Water, *Waste and Biomass Valorization.* **2024**. Vol.15. P.2793-2806. DOI: 10.1007/s12649-023-02326-x
- [20] K. Ikenaga, K. Higuchi, S. Kohri, K. Kusakabe. Depolymerization of polycarbonate by methanol under pressurized microwave irradiation. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2018**. Vol.458. P.12037. DOI: 10.1088/1757-899X/458/1/012037
- [21] E. Quaranta, E. Mesto, M. Lacalamita, C. Malitesta, E. Mazzotta, E. Scelsi, E. Schingaro. Using a natural chlorite as catalyst in chemical recycling of waste plastics: Hydrolytic depolymerization of poly-[bisphenol A carbonate] promoted by clinocllore. *Waste Manag.* **2021**. Vol.120. P.642-649. DOI: 10.1016/j.wasman.2020.10.031
- [22] E. Quaranta, D. Sgherza, G. Tartaro, Depolymerization of poly(bisphenol A carbonate) under mild conditions by solvent-free alcoholysis catalyzed by 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene as a recyclable organocatalyst: a route to chemical recycling of waste polycarbonate. *Green Chem.* **2017**. Vol.19. P.5422-5434. DOI: 10.1039/C7GC02063E
- [23] F. D'Anna, G. Raia, G. Di Cara, P. Cancemi, S. Marullo. Task-specific ionic liquids and ultrasound irradiation: a successful strategy to drive the alcoholysis of polycarbonate. *RSC Sustain.* **2025**. Vol.3. P.580-591. DOI: 10.1039/D4SU00301B

- [24] D. Parida, A. Aerts, L. Vargas Perez, C. Marquez, S. Vloemans, K. Vanbroekhoven, E. Feghali, K. Elst. Boosting methanolysis of polycarbonate (PC) for bisphenol A recovery from end-of-life PC and PC/ABS blend. *Chem. Eng. J.* **2024**. Vol.97. P.154390. DOI: 10.1016/j.cej.2024.154390
- [25] C. Alberti, S. Eckelt, S. Enthaler. Ruthenium-catalyzed hydrogenative depolymerization of end-of-life poly(bisphenol a carbonate). *Chemistry Select.* **2019**. Vol.4. P.12268-12271. DOI: 10.1002/slct.201903549
- [26] C. Alberti, E. Fedorenko, S. Enthaler. Hydrogenative depolymerization of end-of-life polycarbonates by an iron pincer complex. *Chemistry Open.* **2020**. Vol.9. P.818-821. DOI: 10.1002/open.202000161
- [27] A.Y. Samuilov, A.G.A. Amran, Y.D. Samuilov. DFT insights into non-catalytic aminolysis of polycarbonates. *Journal of Physical Organic Chemistry.* **2025**. Vol.38. P.e70001. DOI: 10.1002/poc.70001
- [28] S. Liu, L. Hu, J. Liu, Z. Zhang, H. Suo, Y. Qin. Zinc Catalyst for Chemical Upcycling of PLA Wastes: Novel Industrial Monomer Resource toward Poly (ester-amide). *Macromolecules.* **2024**. Vol.57. P.4662-4669. DOI: 10.1021/acs.macromol.4c00360
- [29] B. Shojaei, M. Abtahi, M. Najafi. Chemical recycling of PET: A stepping-stone toward sustainability. *Polymers for Advanced Technologies.* **2020**. Vol.31. P.2912-2938. DOI: 10.1002/pat.5023
- [30] E. Barnard, J.J.R. Arias, W. Thielemans. Chemolytic depolymerisation of PET: a review. *Green Chem.* **2021**. Vol.23. P.3765-3789. DOI: 10.1039/D1GC00887K
- [31] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox. *Gaussian 09. Revision A.1. Gaussian, Inc., Wallingford CT.* **2009**.
- [32] A.D. Becke. Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction. *J. Chem. Phys.* **1992**. Vol.96. P.2155-2160. DOI: 10.1063/1.462066
- [33] A.D. Becke. Density-functional thermochemistry. II. The effect of the Perdew-Wang generalized-gradient correlation correction. *J. Chem. Phys.* **1992**. Vol.97. P.9173-9177. DOI: 10.1063/1.463343
- [34] A.D. Becke. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**. Vol.97. P.5648-5652. DOI: 10.1063/1.464913
- [35] J.P. Foster, F. Weinhold. Natural hybrid orbitals. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**. Vol.102. P.7211-7218. DOI: 10.1021/ja00544a007.
- [36] W.F.K. Wynne-Jones, H. Eyring. The absolute rate of reactions in condensed phases. *The Journal of Chemical Physics.* **1935**. Vol.3. P.492-502. DOI: 10.1063/1.1749713
- [37] A.V. Marenich, C.J. Cramer, D.G. Truhlar. Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions. *The Journal of Physical Chemistry B.* **2009**. Vol.113. P.6378-6396. DOI: 10.1021/jp810292n
- [38] Ed. H. Yamamoto. *Lewis Acids in Organic Synthesis.* Weinheim: Wiley-VCH. **2002**. 522p.
- [39] A.Ch. Shekhar, A.R. Kumar, G. Sathaiah, V.L. Paul, M. Sridhar, P.Sh. Rao. Facile N-formylation of amines using Lewis acids as novel catalysts. *Tetrahedron Lett.* **2009**. Vol.50. P.7099-7101. DOI: 10.1016/j.tetlet.2009.10.006
- [40] D.K. Jangid. DABCO as a Base and an Organocatalyst in Organic Synthesis: A Review. *Current Green Chemistry.* **2020**. Vol.7. P.146-162. DOI: 10.2174/2213346107666191227101538
- [41] M. Grdadolnik, B. Zdovc, A. Drinčić, O.C. Onder, P. Utroša, S.G. Ramos, E.D. Ramos, D. Pahovnik, E. Žagar. Chemical recycling of flexible polyurethane foams by aminolysis to recover high-quality polyols. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering.* **2023**. Vol.11. P.10864-10873. DOI: 10.1021/acssuschemeng.3c02311
- [42] M. NiyazáKhan. Kinetics and mechanism of aminolysis of phthalimide and N-substituted phthalimides. Evidence for the occurrence of intramolecular general acid-base catalysis in the reactions of ionized phthalimides with primary amines. *Journal of the Chemical Society. Perkin Transactions 2.* **1990**. P.435-444. DOI: 10.1039/P29900000435
- [43] C. Reichardt, T. Welton. Solvents and solvent effects in organic chemistry. Weinheim: John Wiley & Sons. **2010**. 718p.
- [44] B. Kirchner. Theory of complicated liquids: Investigation of liquids, solvents and solvent effects with modern theoretical methods. *Physics Reports.* **2007**. Vol.440. P.1-111. DOI: 10.1016/j.physrep.2006.11.005

- [45] Amran Abdullah Ghilan Ali, Alexander Ya. Samuilov, Yakov D. Samuilov. The mechanism of reactions of diphenyl carbonate with methylamine under the action of acid-base and metal-containing catalysts. *Butlerov Communications A*. **2025**. Vol.11. No.4. Id.1. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-84-10-1/ROI-jbc-A/25-11-4-1
- [46] Амран Абдуллах Гилан Али, Самуилов А.Я., Самуилов Я.Д. Механизм реакций дифенилкарбоната с метиламином под действием кислотно-основных и металлосодержащих катализаторов. *Бутлеровские сообщения А*. **2025**. Т.11. №4. Id.1. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-84-10-1/ROI-jbc-RA/25-11-4-1

The English version of the article have been published in the international edition of the journal

Butlerov Communications A

Advances in Organic Chemistry & Technologies

The Reference Object Identifier – ROI: jbc-A/25-11-4-1

The Digital Object Identifier – DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-84-10-1/ROI-jbc-A/25-11-4-1

**The mechanism of reactions of diphenyl carbonate with methylamine
under the action of acid-base and metal-containing catalysts**

© **Amran Abdullah Ghilan Ali, Alexander Ya. Samuilov,*⁺ Yakov D. Samuilov**

Kazan National Research Technological University. K. Marx St., 68. Kazan, 420015. Russia.

E-mail: ysamuilov@yandex.ru

*Supervising author; ⁺Corresponding author

Keywords: hydrogen-bonded complexes, polycarbonates, depolymerization, recycling, aminolysis, catalysis, polymer processing.

Abstract

The mechanism and thermodynamic parameters of activation and reaction of interaction of diphenyl carbonate with a methylamine monomer catalyzed by various compounds: formic acid, zinc acetate, 1,4-diazobicyclo-[2.2.2]octane (DABCO) and potassium hydroxide was studied at B3LYP/6-31++G(d,p) level. Two competing reaction pathways have been identified: the pathway of nucleophilic substitution and the pathway of "attachment-cleavage". The predominant reaction pathway was determined for each type of catalyst and the corresponding energy barriers were calculated. In the case of acid catalysis (formic acid), the reaction proceeds through the formation of hydrogen-bonded complexes, where the acid acts as a bifunctional catalyst. Zinc acetate, as a Lewis acid, is predominantly coordinated with carbonyl oxygen, which leads to significant polarization of the C=O bond and facilitates nucleophilic attack. Potassium hydroxide has shown exceptional efficiency, providing the lowest activation energies among all studied systems (20.3 kJ/mol for the first stage). This is due to its ability to simultaneously activate methylamine by deprotonation and stabilize the transition state by coordinating with phenoxyl groups. In contrast, the catalytic system based on DABCO turned out to be less efficient, which is due to the peculiarities of the spatial organization of the transition states. Reactions in the gas phase are characterized by lower energy barriers compared to reactions in solution. This is due to the lower stabilization of polar transition states in nonpolar media, which confirms the importance of choosing conditions for optimizing catalytic processes. Kinetic analysis made it possible to calculate the velocity constants for all the studied processes over a wide temperature range (298-373 K). The highest values of the velocity constants were observed for the system with potassium hydroxide ($1.75 \cdot 10^9$ at 298 K), which confirms its high catalytic activity. For some catalytic reactions, the rate constants exceed the values for non-catalytic reactions by 9-10 orders of magnitude.