

УДК 547.493 + 547.261 + 544.476

КАТАЛИЗ МЕТИЛАТОМ НАТРИЯ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ ДИЭТИЛКАРБОНАТА МЕТАНОЛОМ

© 2019 г. А. Я. Самуилов*, М. В. Коршунов, Я. Д. Самуилов

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,
420015, Россия, г. Казань, ул. К. Маркса 68
*e-mail: ysamuilov@yandex.ru

Поступила в редакцию 11 марта 2019 г.
После доработки 4 апреля 2019 г.
Принята к публикации 23 апреля 2019 г.

Квантово-химическим методом B3LYP исследован механизм катализа метилатом натрия переэтерификации диэтилкарбоната метанолом с образованием диметилкарбоната. Замещение этоксильных групп протекает последовательно с образованием интермедиатов с тетракоординированным атомом углерода, которые претерпевают β -распад. Метилат натрия с карбонатами образует предреакционные комплексы, в которых катион натрия ассоциирован с фрагментом карбоната. Они обладают повышенной электронодонорностью метоксильного фрагмента, и повышенной электроноакцепторностью карбонатного фрагмента. Эти явления способствуют более быстрому протеканию превращений.

Ключевые слова: диметилкарбонат, переэтерификация, метилат натрия, катализ, механизм.

DOI: 10.1134/S051474921909012X

Диэтилкарбонат в настоящее время стал крупнотоннажным промышленным продуктом. Существует ряд методов его получения: этанолиз мочевины [1], этилкарбамата [2], окислительное карбонилирование этанола, переэтерификация циклических карбонатов этанолом и др. [3]. Диэтилкарбонат находит применение как растворитель [4, 5], чему способствует его низкая токсичность [6]. Он используется как электролит в литий-, натрий-, калий-ионных аккумуляторах [7–9], реагент в химических превращениях [10–14], экстрагент [15, 16], высокооктановая добавка к топливам [17].

Переэтерификация органических карбонатов спиртами в условиях основного катализа является широко распространенным методом получения новых симметричных и несимметричных эфиров угольной кислоты [18–21]. Взаимодействием диэтилкарбоната с α,ω -диолами в присутствии этилата натрия получают алифатические поликарбонаты [22]. Алкоголиз поликарбонатов широко используется в их вторичной переработке [23–25].

Несмотря на широкую применимость реакций алкоголиза органических карбонатов в присутствии оснований механизм этих превращений

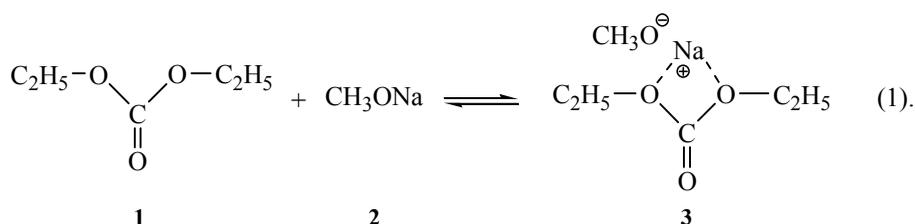
остается неизученным. Предполагают, что взаимодействия могут включать образование тетраэдрических анионных интермедиатов [26], либо же они протекают по механизму нуклеофильного замещения S_N2 у карбонильного атома углерода [27]. С целью выяснения механизма переэтерификации органических карбонатов нами квантово-химическим методом была изучена модельная реакция – взаимодействие диэтилкарбоната с метанолом в присутствии метилата натрия.

Взаимодействие диэтилкарбоната (**1**) с метилатом натрия (**2**) на первой стадии приводит к образованию предреакционного комплекса **3** (схема 1).

Реакция (1) характеризуется изменением энтальпии при 298 К, равной -60.3 кДж/моль, и энтропии -126.8 Дж/К·моль. Эти величины термодинамических параметров обеспечивают величину константы равновесия образования комплекса **3** при 298 К, равной $8.8 \cdot 10^3$. Таким образом, реакция (1) является практически необратимой.

Экспериментально образование комплексов катиона натрия с рядом органических карбонатов методами ИК, Раман-, масс-, ^{17}O и ^{23}Na ЯМР-спектроскопии показано в работе [28].

Схема 1.



Анализ занятых молекулярных орбиталей (МО) комплекса **3** показал, что не существует ни одной заселенной МО, которая обеспечивала бы связь между ионом натрия и фрагментом карбоната (**1**). Это указывает на то, что взаимодействие катиона натрия с карбонатом **1** обусловлено Ван-дер-ваальсовыми и электростатическими силами. К такому же выводу пришли авторы работы [29], в которой изучено взаимодействие катиона натрия с рядом органических карбонатов, в частности, с диметил-, диэтил-, метилэтилкарбонатом. На рис. 1 приведены геометрические параметры комплекса **3**, распределение молекулярного электростатического потенциала в нем и структуры ВЗМО и НСМО.

Длина связи О–Na в метилате **2** составляет 1.95 Å. В комплексе **3** это расстояние увеличивается до 2.01 Å (рис. 1а). Отрицательный заряд в комплексе **3** практически полностью сосредоточен на атоме кислорода метоксильного фрагмента (рис. 1б). ВЗМО в комплексе **3** локализована на метоксильном фрагменте (рис. 1в), а НСМО – на фрагменте карбоната (рис. 1г). Комплекс **3** обладает асимметрией. Взаимодействие атома натрия с одним из атомов кислорода карбоната **1** явно преобладает над другим (рис. 1а).

Дальнейшее развитие взаимодействия предполагает внутримолекулярную атаку в комплексе **3**

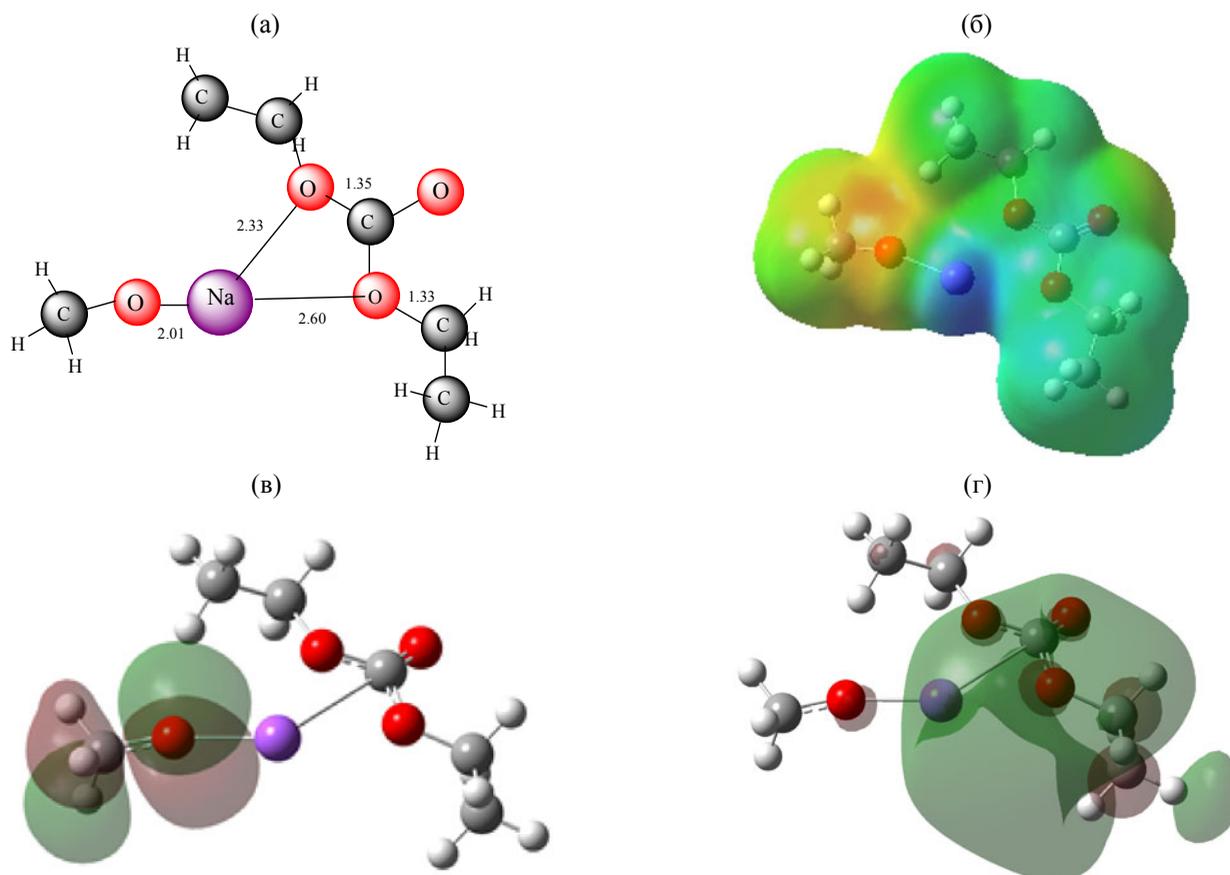
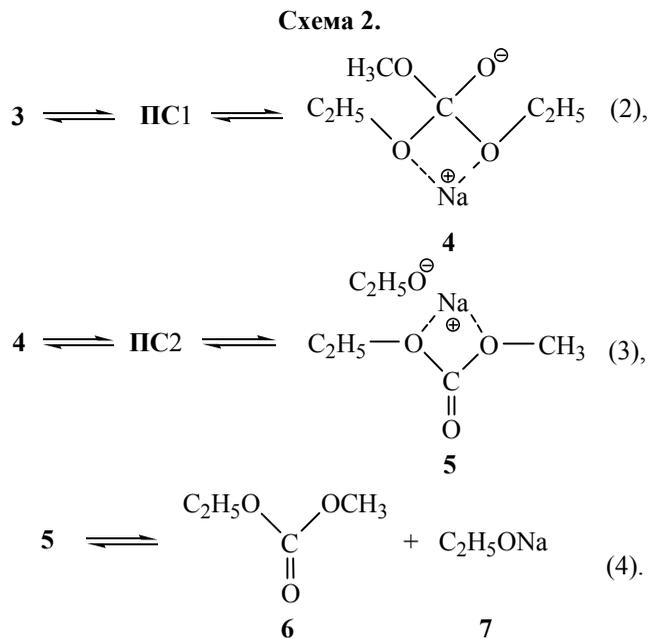


Рис. 1. Геометрические параметры (а), распределение молекулярного электростатического потенциала (б), и структуры ВЗМО (в) и НСМО (г) комплекса (**3**).



атомом кислорода метоксильного аниона карбонильного атома углерода. С позиций орбитальных взаимодействий оно заключается в перекрывании ВЗМО и НСМО комплекса **3**. Этому взаимодействию способствуют как структуры граничных орбиталей, так и различия в их энергиях. Энергия ВЗМО метилата **2** составляет -4.52 эВ, а комплекса **3** $-(-4.37)$ эВ. Энергия НСМО карбоната **1** равна -0.27 эВ, а комплекса **3** $-(-0.97)$ эВ. Комплекс **3** является более электродонорным, и более электроакцепторным, чем реагенты **1**, **2**. Различие между энергиями ВЗМО и НСМО в комплексе **3** на 0.85 эВ меньше по сравнению с разницей между энергиями этих орбиталей в реагентах **1**, **2**. Чем меньше различие в энергиях взаимодействующих орбита-

лей, тем и выше реакционная способность [30–32]. Метилат **2** в данной реакции проявляет себя не только как нуклеофильный агент, но и повышает электрофильность карбонатного фрагмента.

Комплекс **3** через переходное состояние (ПС1) переходит в интермедиат с тетракоординированным атомом углерода **4**, который претерпевает β -распад, и через переходное состояние (ПС2) превращается в послереакционный комплекс **5**. Он распадается на метилэтилкарбонат (**6**) и этилат натрия (**7**) (схема 2).

В переходном состоянии (ПС1) новая связь С–О образована в незначительной степени. Ее длина составляет 1.82 \AA , в соединении **4** ее длина равна

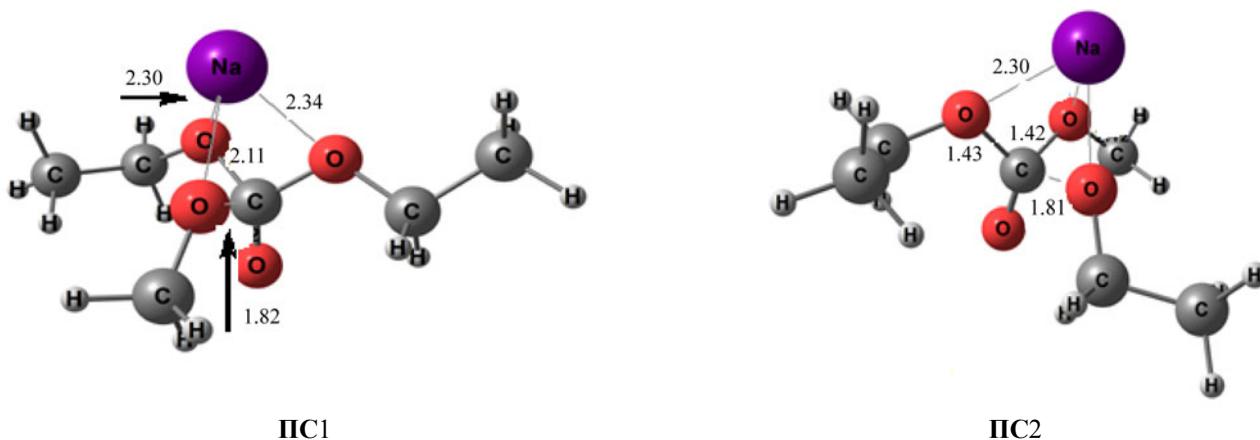


Рис. 2. Шаростержневые модели структур переходных состояний ПС1 и ПС2. Указаны длины связей в Å .

Таблица 1. Термодинамические параметры активации и реакций процессов (2–4) при 298 К в газовой фазе. (ΔG и ΔH – в кДж/моль, ΔS – в Дж/моль К).

Реакция	ΔG^\ddagger	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger	ΔG	ΔH	ΔS
2	53.3	33.9	-64.9	42.7	24.8	-60.0
3	12.3	9.5	-9.6	-43.4	-26.4	57.0
4	–	–	–	21.6	59.5	127.0

1.50 Å. В то же время старая связи С–О между тетракоординированном атомом углерода и атомом кислорода в уходящей этокси-группе претерпевают значительное удлинение. Ее длина возросла до 2.11 + с 1.35 + в комплексе **6**.

В переходном состоянии (ПС2) новая связь С–О полностью сформирована. Разрыв связи между тетракоординированным атомом углерода и атомом кислорода этокси-группы происходит в значительной мере.

В табл. 1 приведены термодинамические параметры активации и реакций обсуждаемых процессов.

Лимитирующей скоростью превращений является реакция (2). Тем не менее, она является быстрой. Вычисленная из приведенного в таблице 1 значения свободной энергии активации, константа скорости реакции первого порядка при 298 К составляет $2.8 \cdot 10^3 \text{ сек}^{-1}$. Вычисленная из данных таблицы 1 константа равновесия при 298 К для реакции (2) составляет $3.2 \cdot 10^{-8}$.

Реакция (3) является практически необратимой. Вычисленная величина константы равновесия при 298 К для реакции (3) равна $4.0 \cdot 10^7$. Это обстоятельство способствует смещению равновесия реакции (2) в сторону продукта **4**. Реакция (3) характе-

ризуется малыми величинами энтальпии и свободной энергии активации (табл. 1). Вычисленная константа скорости для реакции (3) при 298 К составляет $5.5 \cdot 10^{10} \text{ сек}^{-1}$.

Распад комплекса **5** на карбонат **6** и этилат **7** (реакция 4) характеризуется большой энтропией, но является эндотермичным процессом. Последнее обстоятельство приводит к положительной величине свободной энергии реакции (4). Вычисленная константа равновесия этого процесса при 298 К равна $1.6 \cdot 10^{-4}$. Устойчивости комплексов **3** и **5** близки.

Регенерация метилата **2** может происходить в результате обменной реакции (схема 3).

Метилат **2** при взаимодействии с карбонатом **6** дает новый предреакционный комплекс.

Реакция (5) характеризуется при 298 К изменением энтальпии, равной -59.3 кДж/моль , и энтропии, равной $-126.4 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$ (схема 4). Вычисленная из этих термодинамических параметров константа равновесия равна $6.1 \cdot 10^3$. Реакция (5) является практически необратимой. Возможен путь образования комплекса **8**, включающий алкоксидный обмен в комплексе **5**.

Реакция (6) характеризуется энтальпией, равной -4.4 кДж/моль , и энтропией, равной $-11.4 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$

Схема 3.



Схема 4.

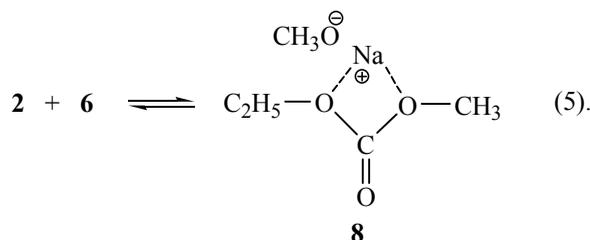
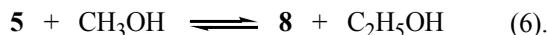


Схема 5.



Важное значение приобретает образование в рассматриваемых реакциях предреакционных комплексов, образующихся в результате взаимодействия метилата натрия с карбонатами. В этих комплексах алкоксидная группа приобретает повышенную нуклеофильность и электронодонорность, а фрагмент карбоната – повышенную электрофильность и электроноакцепторность. Эти электронные изменения способствуют более быстрому образованию интермедиатов с четырехкоординированным атомом углерода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Квантово-химические вычисления проводили методом функционала плотности B3LYP/6-311++G (df,p) с использованием пакета прикладных программ GAUSSIAN 09 [37] с полной оптимизацией структуры всех участников превращений. Седловинные точки на поверхности потенциальной энергии, соответствующие переходным состояниям, определяли по первой отрицательной частоте колебания в матрице Гесса. От седловинных точек осуществляли спуск по обе стороны (опция IRC) к структурам пред- и послереакционных комплексов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shukla K., Srivastava V.Ch. *Fuel Process. Technol.* **2017**, *161*, 116. doi 10.1016/j.fuproc.2017.03.004
2. Ma Y., Wang H., Wang L., Li H. *J. Envir. Manag.* **2019**, *232*, 952. doi 10.1016/j.jenvman.2018.12.013
3. Shukla K., Srivastava V.Ch. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 32624. doi 10.1039/C6RA02518H
4. Kerton F. M., Marriott R. *Alternative Solvents for Green Chemistry*. Cambridge: RSC. **2013**, 350.
5. Schäffner B., Schäffner F., Verevkin S. P., Armin B. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4554. doi 10.1021/cr900393d
6. Brown D., Gaunt I.F., Hardy J., Kiss I.S., Butterworth K.R. *Toxicology.* **1978**, *10*, 291. doi 10.1016/0300-483X(78)90079-3.
7. Giorgini M.G., Futamatagawa K., Torii H., Musso M., Cerini S. *Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 3296. doi 10.1021/acs.jpcclett.5b01524
8. Lei Y., Qin L., Liu R., Lau K.Ch., Wu Y., Zha D., Li B., Kang F. *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *1*, 1828. doi 10.1021/acsaem.8b00214
9. Song X., Meng T., Deng Y., Gao A., Nan J., Shu D., Yi F. *Electrochim. Acta.* **2018**, *281*, 370. doi 10.1016/j.electacta.2018.05.185
10. Jiang Z., Liu Ch., Xie W., Gross R.A. *Macromolecules.* **2007**, *40*, 7934. doi 10.1021/ma070665m
11. Gu J., Gao Y., Xu X., Wu J., Yu L., Xin Z., Sun Sh. *Fuel.* **2018**, *216*, 781. doi 10.1016/j.fuel.2017.09.081
12. Winkler Ch.K., Clay D., Davies S., O'Neill P., McDaid P., Debarge S., Steflík J., Karmilowicz M., Wong J.W., Faber K. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 1525. doi 10.1021/jo302484p
13. Gandi V.R., Lu Y. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 16188. doi 10.1039/C5CC06197K
14. Soman Sh.S., Soni J.N., Patel T.B. *Med. Chem. Res.* **2014**, *23*, 3803. doi 10.1007/s00044-014-0961-9
15. Ding J., Guan W., Wan P., Wang L., Wan H., Guan G. *J. Chem. Eng. Data.* **2016**, *61*, 3724. doi 10.1021/acs.jced.6b00085
16. Marrufo B., Pla-Franco J., Lladosa E., Loras S. *J. Chem. Eng. Data.* **2017**, *62*, 1355. doi 10.1021/acs.jced.6b00905
17. He M., Wang Ch., Chen J., Liu X., Xin N., Zhang Y. *Fluid Phase Equil.* **2018**, *471*, 17. doi 10.1016/j.fluid.2018.04.021
18. Wang S., Wang J., Sun P., Xu L., Okoye P.U., Li S., Zhang L., Guo A., Zhang J., Zhang A. *J. Clean. Prod.* **2019**, *211*, 330. doi 10.1016/j.jclepro.2018.11.196
19. Shi Y., Chen T., Chen R., Tank Z., Wang G. *Chem. Lett.* **2018**, *47*, 1135. doi 10.1246/cl.180460
20. Iida H., Kawaguchi R., Okumura K. *Catal. Commun.* **2018**, *108*, 7. doi 10.1016/j.catcom.2018.01.019
21. Fiorani G., Perosa A., Selva M. *Green Chem.* **2018**, *20*, 288. doi 10.1039/C7GC02118F
22. Zhou R., Liu J., Jia L., Lü X., Song Z. *Inorganic. Chem. Commun.* **2018**, *90*, 57. doi 10.1016/j.inoche.2018.02.007
23. Jie H., Ke H., Qing Z., Lei C., Yongqiang W., Zhibin Z. *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, *91*, 2307. doi 10.1016/j.polymdegradstab.2006.04.012
24. Liu F., Li Z., Yu S., Cui X., Ge X. *J. Hazar. Mater.* **2010**, *174*, 872. doi 10.1016/j.jhazmat.2009.09.007
25. Nikje M.M.A. *Polimery.* **2011**, *56*, 381.
26. Song Z., Subramaniam B., Chaudhari R.V. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57*, 14977. doi 10.1021/acs.iecr.8b03837
27. Murugan C., Bajaj H. C. *Fuel Process Technol.* **2011**, *92*, 77. doi 10.1016/j.fuproc.2010.08.023
28. Cresce A.V., Russell S.M., Borodin O., Allen J.A., Schroeder M.A., Dai M., Peng J., Gobet M.P., Greenbaum S.G., Rogers R.E., Xu K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 574. doi 10.1039/C6CP07215A
29. Shakourian-Fard M., Kamath G., Smith K., Xiong H., Sankaranarayanan S. K. R. S. *J. Phys. Chem. C.* **2015**, *119*, 22747. doi 10.1021/acs.jpcc.5b04706

30. Weinhold F., Landis C.R. *Discovering Chemistry With Natural Bond Orbitals*. Hoboken: Wiley. **2012**, 319.
31. Weinhold F., Landis C.R. *Valency and Bonding. A Natural Bond Orbital Donor–Acceptor Perspective*. Cambridge, N.-Y.: Cambridge University Press. **2005**, 749.
32. Heßelmann A., Jansen G., Schütz M. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 014103-1. doi 10.1063/1.1824898
33. Tabanelli T., Monti E., Cavani F., M. Selva M. *Green Chem.* **2017**, *19*, 1519. doi 10.1039/C6GC03466G
34. Crocellà V., Tabanelli T., Vitillo J.G., Costenaro D., Bisio Ch., Cavani F., Bordiga S. *Appl. Catal. B: Environ.* **2017**, *211*, 323. doi 10.1016/j.apcatb.2017.04.013
35. Fang Y.-J., Xiao W.-D. *Sep. Purif. Technol.* **2004**, *34*, 255. doi 10.1016/S1383-5866(03)00198-9
36. Holtbruegge J., Leimbrink M., Lutze P., Górák A. *Chem. Eng. Sci.* **2013**, *104*, 347. doi 10.1016/j.ces.2013.09.007
37. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C. Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M. Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. *Gaussian 09*, Revision A.1, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2009**.

Sodium Methylate Catalyzed Transesterification of Diethyl Carbonate with Methanol

A. Ya. Samuilov*, M. V. Korshunov, and Ya. D. Samuilov

Kazan National Research Technological University, 420015, Russia, Kazan, ul. K. Marksa 68

*e-mail: ysamuilov@yandex.ru

Received March 11, 2019; revised April 4, 2019; accepted April 23, 2019

The mechanism of sodium methoxide catalyzed transesterification of diethyl carbonate with methanol with the formation of dimethyl carbonate was investigated by B3LYP quantum-chemical method. The substitution of ethoxyl groups proceeds sequentially with the formation of intermediates with a tetracoordinated carbon atom, which undergo β -decay. Sodium methylate with carbonates forms pre-reaction complexes in which the sodium cation is associated with a carbonate fragment. They have an increased electron donation of the methoxyl fragment, and an increased electron acceptor of the carbonate fragment. These phenomena contribute to a more rapid course of transformation.

Keywords: dimethyl carbonate, transesterification, sodium methylate, catalysis, mechanism