

УДК 547.442.3

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ СИНТЕЗА 2-БУТИЛАЦЕТОУКСУСНОГО ЭФИРА

© Умарова А.С., Зарубин Ю.П.

Самарский национальный исследовательский университет
имени академика С.П. Королева, г. Самара, Российская Федерация

e-mail: super.sonyak@ya.ru

Целью работы является теоретическое исследование реагентов, интермедиатов и продуктов реакции в синтезе 2-бутилацетоуксусного эфира с использованием методов компьютерной химии. Для осуществления поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

- анализ и обобщение литературных данных о синтезе и условиях получения 2-бутилацетоуксусного эфира;
- исследовать возможный постадийный механизм реакций синтеза 2-бутилацетоуксусного эфира с использованием квантовохимического полуэмпирического метода PM5 в программе Scigress Modeling 3.1.4 и определить их термодинамические параметры.

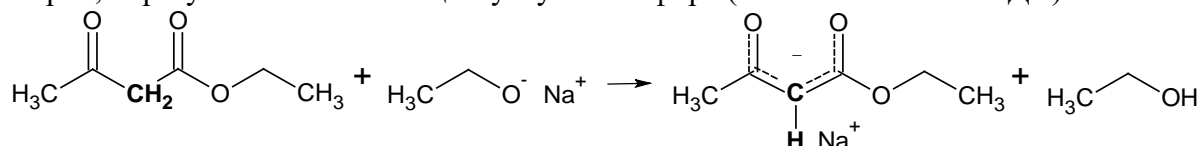
Реакция синтеза 2-бутилацетоуксусного эфира в среде безводного этанола является примером реакции Клайзена, в которой создается новая С–С-связь [1]. Благодаря этой реакции возможно получение различных функциональных производных углеводородов с разветвленной алкильной цепью.

Постадийный квантовохимический расчет реакций синтеза 2-бутилацетоуксусного эфира был проведен в программе Scigress Modeling 3.1.4 [2] с использованием полуэмпирического метода PM5. Было показано, что основная реакция образования 2-бутилацетоуксусного эфира при взаимодействии С-2-аниона ацетоуксусного эфира с 2-бромбутаном должна протекать по механизму S_N1 с формированием новой С–С-связи. Лимитирующей стадией в такой реакции будет образование 2-бутилкатиона и бромид-иона из 2-бромбутана.

Были получены значения энтальпий реагентов, интермедиатов и продуктов реакции.

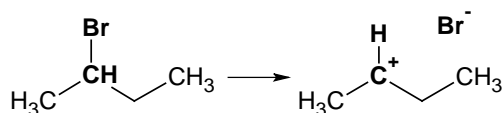
Рассчитаны энтальпии для молекул 2-бромбутана и ацетоуксусного эфира ($\Delta H^{298} = 98.1156$ кДж и $\Delta H^{298} = -576.18863$ кДж соответственно).

На первой стадии происходит реакция ацетоуксусного эфира с этоксидом натрия, образуется С-2-анион ацетоуксусного эфира ($\Delta H^{298} = -1020.674$ кДж):

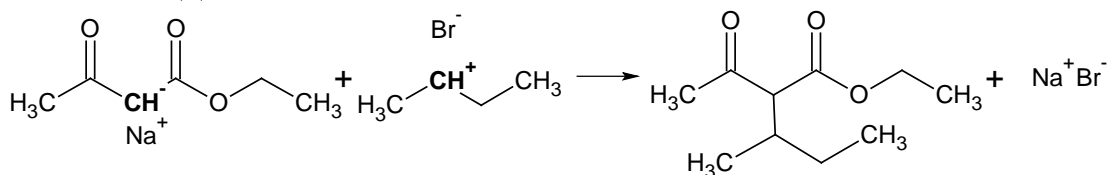


Реакция образования С-2-аниона ацетоуксусного эфира с этоксидом натрия ($\Delta H^{298} = -910.06310$ кДж) является энергетически выгодным процессом, так как величина изменения его энтальпии меньше нуля: $\Delta H^{298}(\text{anion}) = -67.6514$ кДж.

На второй стадии сначала происходит образование вторичного карбокатиона (2-бутилкатиона) из молекулы 2-бромбутана путем гетеролитического разрыва связи С–Br. Энтальпия диссоциированной молекулы 2-бромбутана $\Delta H^{298} = 96.0056$ кДж, изменение энтальпии при диссоциации 2-бромбутана на 2-бутилкатион и бромид-ион $\Delta H^{298}(\text{cation}) = -2.1100$ кДж.



Энергия образования 2-бутилацетоуксусного эфира из С-2-аниона ацетоуксусного эфира и 2-бутилкатиона имеет отрицательное значение: $\Delta H^{298} = -407.3140$ кДж.



Выводы

1. Построены структуры для реагентов, интермедиатов и продуктов реакций, исходя из предполагаемых стадий механизма протекания реакций синтеза 2-бутилацетоуксусного эфира.
2. Проведен постадийный квантовохимический расчет реакций синтеза 2-бутилацетоуксусного эфира полуэмпирическим методом PM5. Рассчитаны структуры и значения энтальпий для реагентов, интермедиатов и продуктов реакций.
3. Показано, что образование С-2-аниона ацетоуксусного эфира из ацетоуксусного эфира, 2-бутильного катиона из 2-бромбутана, 2-бутилацетоуксусного эфира являются энергетически выгодными процессами с $\Delta H^{298} < 0$.
4. Полученные результаты квантовохимических расчетов согласуются с экспериментальными данными по синтезу 2-бутилацетоуксусного эфира.

Библиографический список

1. Голодников Г.В., Низовкина Т.В., Рыскальчук А.Т. Практикум по органическому синтезу. Л.: Изд-во ЛГУ, 1957. 188 с.
2. URL: <https://www.fqs.pl/en/chemistry/products/scigress>.