

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ N,O-ДИМЕТИЛКАРБАМАТА С МОНОМЕРом И ДИМЕРом МЕТИЛАМИНА

© 2025 г. А. Я. Самуилов^а, Е. П. Кожанова^а, Я. Д. Самуилов^{а, *}

^аКазанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

*e-mail: ysamuilov@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.04.2024 г.

После доработки 26.04.2024 г.

Принята к публикации 18.07.2024 г.

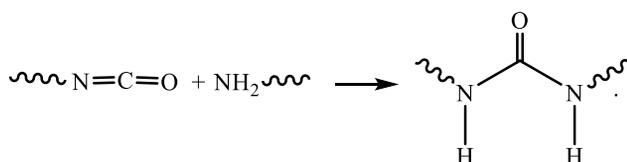
Квантово-химическими методами V3LYP и M06 изучены реакции N,O-диметилкарбамата с мономером и димером метиламина как модели получения полимочевин. Рассмотрены как одностадийный механизм взаимодействия, так и двухстадийный маршрут с образованием интермедиата, содержащего тетракоординированный атом углерода. Последний путь маловероятен, так как образование интермедиата характеризуется малыми величинами констант равновесия. Кинетически и термодинамически реакции с участием димера метиламина более благоприятны. Кинетическая предпочтительность реакций с участием димера метиламина обусловлена его повышенными донорными и кислотно-основными свойствами по сравнению с мономером. Термодинамическая предпочтительность взаимодействия с димером метиламина обусловлена большей энтропией превращения по сравнению с реакцией с мономером.

Ключевые слова: мочевины, термодинамика, механизмы реакций, гомоассоциаты метиламина, потенциалы ионизации, кислотно-основные свойства

DOI: 10.31857/S0044453725020052, **EDN:** DEEWIP

Полимочевины в настоящее время, благодаря высокой устойчивости к ударам, истиранию, высокой эластичности, адгезии к разным материалам, свето- и погодостойкости, стойкости к различным растворителям, термостойкости, несущим свойствам, отсутствию токсичности, находят широкое применение в строительстве [1], военном деле в баллистической защите (бронезилеты, взрывозащищающие покрытия, экраны) [2]. Широкое применение находят полимочевинные аэрогели [3]. Ценным качеством полимочевинных изделий является их способность к самозалечиванию [4, 5], что расширяет сферы их использования.

Существуют различные методы получения полимочевин [6]. Ряд из них основан на использовании в качестве реагентов изоцианатов. Взаимодействие ди- и полиизоцианатов с первичными ди- и полиаминами приводит к образованию полимочевин:



Реакции аминов с изоцианатами протекают с очень большими скоростями [7] и являются диффузионно-контролируемыми [8]. Это создает препятствия для формования изделий из полимочевин. Изоцианаты являются высокотоксичными соединениями [9, 10]. Указанные обстоятельства накладывают ограничения на широкое использование этого метода для получения полимочевин, и они стимулировали развитие безизоцианатных методов синтеза, которые могли бы протекать с меньшими скоростями. Среди таких методов рассматривается карбаматный метод получения полимочевин [6, 11]:



Необходимые карбаматы получают взаимодействием первичных аминов с диметилкарбонатом, проявляющим крайне низкую токсичность [12]:



Рассмотрение реакций карбаматов с первичными аминами осложняется тем обстоятельством,

что ароматические, алифатические амины образуют гомотомплексы с водородной связью [13–16]. Например, метиламин в газовой фазе образует линейные димер и тример и циклический тример [17–19]. Жидкий метиламин, по данным рассеяния нейтронов, в основном представлен димерами [20]. Доля мономерных молекул в жидком метиламине не превышает 5.2% [21]. В химические превращения могут вступать как мономерные молекулы метиламина, так и его димеры. Целью настоящей работы являлось изучение различий в термодинамических параметрах реакций и активации превращений N,O-диметилкарбамата с мономером и димером метиламина. Это взаимодействие является моделью получения полимочевин карбаматным способом.

Комплексы с водородными связями не могут быть выделены в индивидуальном виде. Поэтому для решения поставленной цели использовался квантово-химический подход.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вычисления проводили методом функционала плотности с использованием пакета прикладных программ GAUSSIAN09 [22]. Полная оптимизация геометрий всех участников превращений проводилась с использованием гибридных методов функционала плотности B3LYP [23–25] и M06 [26]. В обоих подходах использовался базисный набор функций 6-311++G(df, p).

Функционал B3LYP позволяет с высокой точностью описывать свойства многих молекул [27]. Функционал M06 приводит к лучшим результатам при расчете систем с нековалентными системами, например с водородными связями [28]. Использование в наших расчетах этих двух методов преследовало цель установить, что наблюдаемые тенденции в изменениях энергетических характеристиках изучаемых реакций не зависят от вида используемого функционала.

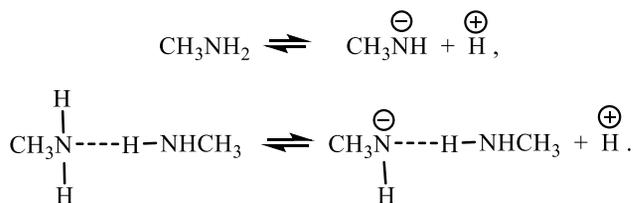
Оптимизированные структуры переходных состояний характеризовались наличием одной мнимой частоты. Истинность переходных состояний контролировалось спуском по координате реакции от переходного состояния в долину продуктов и реагентов.

Адиабатические потенциалы ионизации (I) вычисляли как разницу между энтальпиями образования оптимизированных структур радикал-катионов и электронейтральных соединений при 298 К [29]:

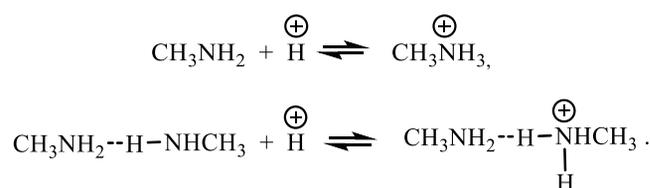
$$I = \Delta H_f^\circ(A^+) - \Delta H_f^\circ(A).$$

Свободные энергии и энтальпии кислотной диссоциации в газовой фазе при 298 К мономера

и димера метиламина определяли из превращений, протекающих в соответствии с уравнениями:



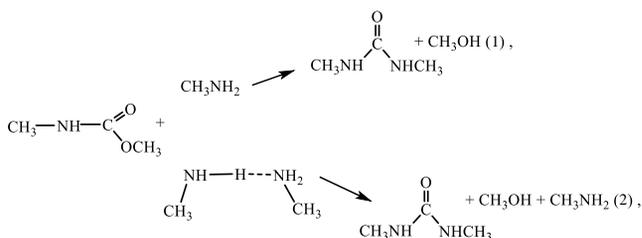
Газофазную основность (средство к протону) при 298 К мономера и димера метиламина определяли как свободные энергии (энтальпии), взятые с обратным знаком, превращений, протекающих в соответствии с уравнениями [30]:



ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Термодинамические характеристики реакций N,O-диметилкарбамата с мономером и димером метиламина

С целью выяснения термодинамических различий реакций N,O-диметилкарбамата с мономером и димером метиламина:



были вычислены энтальпии и энтропии этих превращений.

Метильные группы в димере метиламина относительно водородной связи могут находиться в *s-цис*- и *s-транс*-положениях. В работах [31, 32] показано, что более устойчивым является *s-цис*-изомер. Поэтому в наших вычислениях рассматривалась только *s-цис*-структура димера метиламина. Полученные данные по термодинамическим параметрам реакций (1) и (2) приведены в табл. 1.

Оба использованных метода приводят к сходным результатам. Рассматриваемые реакции протекают эндотермично. Взаимодействие с мономером метиламина характеризуется небольшой отрицательной величиной энтропии реакции.

Превращение же с димером метиламина протекает с большим увеличением энтропии. Это обусловлено тем, что в этом превращении из двух частиц образуются три частицы. По сравнению с реакцией с мономером метиламина взаимодействие с его димером сопровождается появлением дополнительных трех поступательных и трех вращательных степеней свободы движения.

Используя данные табл. 1, были вычислены константы равновесия данных превращений при разных температурах (рис. 1).

Из данных рис. 1 следует, что для реакции N,O-диметилкарбамата с мономером метиламина наблюдаются малые величины констант равновесия, которые незначительно зависят от температуры. Взаимодействие же с димером метиламина характеризуется большими константами равновесия, что обусловлено относительно большой энтропией реакции. В этом случае константы равновесия возрастают с увеличением температуры. Равновесие реакции с мономером метиламина в широком интервале температур сдвинуто в сторону реагентов. Реакция с димером метиламина должна протекать практически необратимо. С позиций термодинамики реакция N,O-диметилкарбамата с димером метиламина, приводящей к образованию N,N¹-диметилмочевины, является намного более благоприятной, чем с мономером.

Различия в электронодонорных и кислотно-основных свойствах мономера и димера метиламина

Аминолиз сложных эфиров с образованием амидов кислот может протекать как по синхронному механизму через одно переходное состояние, так и ступенчатому механизму, включающему образование тетраэдрического интермедиата [33, 34]. В работе [35] квантово-химическими методами изучен аминолиз метилового эфира фенилдиформилсуксусной кислоты мономером и димером метиламина, и показано, что реакции с димером при протекании взаимодействий по обоим механизмам являются более предпочтительными. Кинетическое изучение реакций циклокарбонатов с бутиламином привело к заключению, что взаимодействия протекают по двум параллельным маршрутам — с участием мономера и димера бутиламина [36]. Квантово-химическое изучение реакции этиленкарбоната с мономером и димером метиламина показало, что при реализации обоих механизмов димер метиламина является более реакционноспособным, чем мономер [37]. Структура реагентов способна оказывать существенное влияние на возможность протекания реакций нуклеофильного замещения у карбонильного атома углерода по одностадийному или двухстадийному маршрутам [38, 39].

Таблица 1. Энтальпии (ΔH) и энтропии (ΔS) реакций N,O-диметилкарбамата с мономером (1) и димером (2) метиламина в газовой фазе при 298K

Параметр	V3LYP	M06
Реакция (1)		
ΔH , кДж моль ⁻¹	6.2	6.4
ΔS , Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	-5.4	-1.2
Реакция (2)		
ΔH , кДж моль ⁻¹	12.7	19.2
ΔS , Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	88.1	126.6

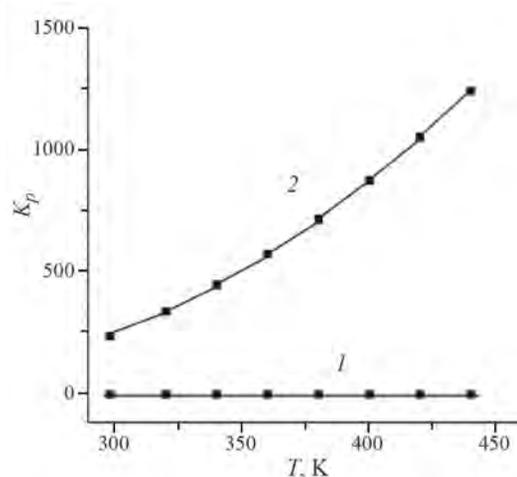


Рис. 1. Зависимости констант равновесия (K_p) превращений N,O-диметилкарбамата с мономером (1) и димером (2) метиламина в газовой фазе от температуры (T). Использованы результаты расчета методом V3LYP.

Указывая на повышенную реакционную способность гомоассоциатов аминов в реакциях нуклеофильного замещения у карбонильного атома углерода, авторы вышеприведенных работ не анализируют причины этого явления. С позиций межорбитальных донорно-акцепторных взаимодействий скорости этих реакций должны возрастать с увеличением электронодонорных свойств нуклеофила [40], количественной мерой которых являются потенциалы ионизации. Многие химические реакции можно рассматривать как результат кислотно-основных взаимодействий [41]. Поэтому появлялась необходимость в характеристике электронодонорных и кислотно-основных свойств мономера и димера метиламина. Мы вычислили величины потенциалов ионизации и параметры газовой кислотности и основности мономера и димера метиламина (табл. 2).

Таблица 2. Адиабатические потенциалы ионизации (I), газофазная кислотность ($\Delta G_{\text{дисс.}}$), энтальпии диссоциации ($\Delta H_{\text{дисс.}}$), газофазная основность (GB) и сродство к протону (PA) мономера и димера метиламина. Данные расчета методом B3LYP/6-311++G(df, p)

Параметр	CH_3NH_2	$(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2$
I , эВ	8.90* 8.90 [42]	7.60
$\Delta G_{\text{дисс.}}$, кДж/моль	1642 1651 [43]	1595
$\Delta H_{\text{дисс.}}$, кДж/моль	1674 1682 [43]	1620
GB , кДж/моль	859 864 [44]	946
PA , кДж/моль	890 899 [44]	989

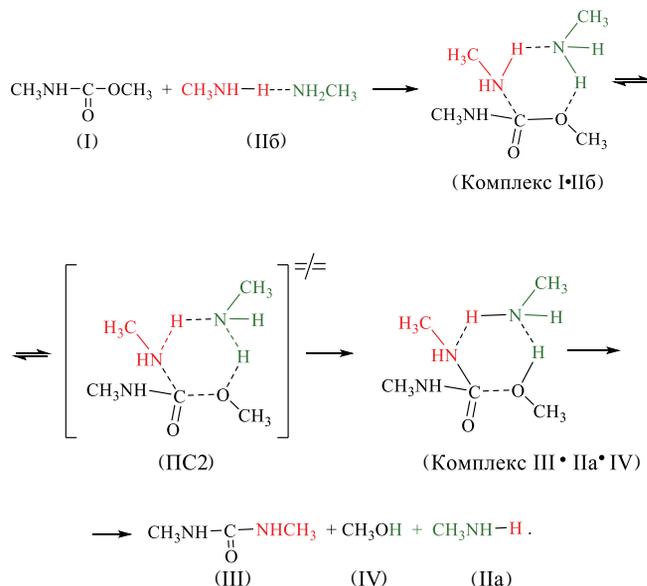
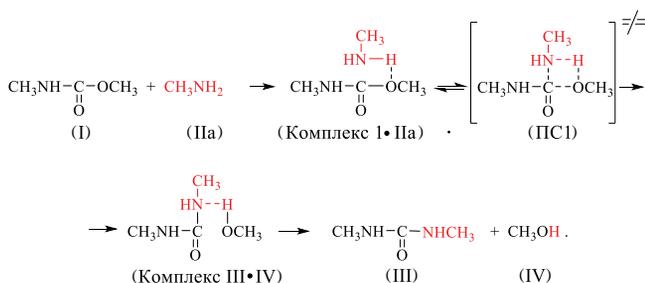
* Первая строка соответствует расчетным данным, вторая – экспериментальным величинам.

Как следует из данных табл. 2, вычисленные и экспериментальные величины находятся в хорошем соответствии друг с другом. Димер метиламина по сравнению с мономером, имеет меньший потенциал ионизации и проявляет повышенные кислотно-основные свойства. Это создает предпосылки для того, что в реакциях с участием метиламина его димер должен проявлять большую реакционную способность по сравнению с мономером.

Квантово-химическое изучение механизма взаимодействия N,O-диметилкарбамата с мономером и димером метиламина

Нами были рассмотрены как одностадийный, так и двухстадийный пути взаимодействия N,O-диметилкарбамата с мономером и димером метиламина.

Одностадийные превращения включают образование предреакционных комплексов, которые через переходные состояния превращаются в послереакционные комплексы, распадающиеся с образованием продуктов реакции. Схема превращений приведена ниже:



В приведенных реакциях мономер и димер метиламина выступают как бифильные кислотно-основные соединения. Они одновременно выступают и как кислоты, и как основания Бренстеда–Лаури.

На рис. 2 приведены шаростержневые структуры переходных состояний реакций с мономером (ПС1) и димером (ПС2) метиламина.

В переходном состоянии ПС2 старая связь С–О разорвана в большей степени, чем в переходном состоянии ПС1. Новая связь С–N в переходном состоянии ПС2 образована в большей степени, чем в переходном состоянии ПС1.

В табл. 3 приведены термодинамические параметры элементарных стадий рассматриваемых превращений.

И метод B3LYP, и метод M06 приводят к сходным изменениям термодинамических параметров. В табл. 4 приведены термодинамические параметры активации изучаемых превращений.

Из табл. 4 следует, что оба использованных квантово-химических метода приводят к близким результатам. Барьер свободной энергии в реакции с димером метиламина меньше, чем в реакции с мономером. Эти различия обусловлены меньшей энтальпией активации в реакции с димером. Таким образом, при протекании реакций N,O-диметилкарбамата с метиламином его димер является более реакционноспособным, чем его мономер.

В дальнейшем мы изучили возможность протекания реакций по двухстадийному механизму с промежуточным образованием тетракоординированного интермедиата. Взаимодействия протекают в соответствии со следующими уравнениями:

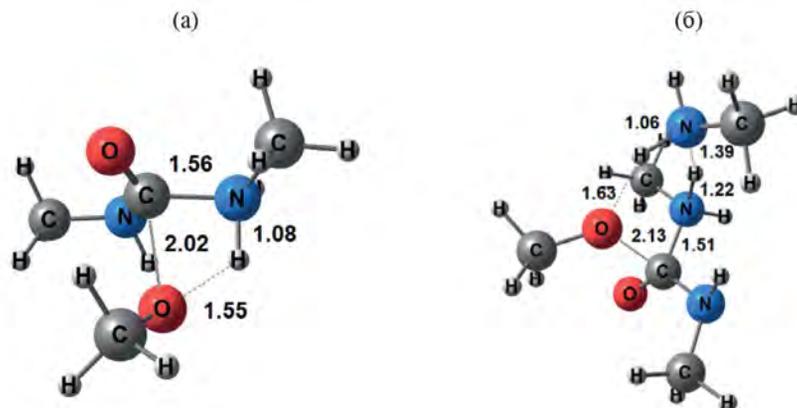
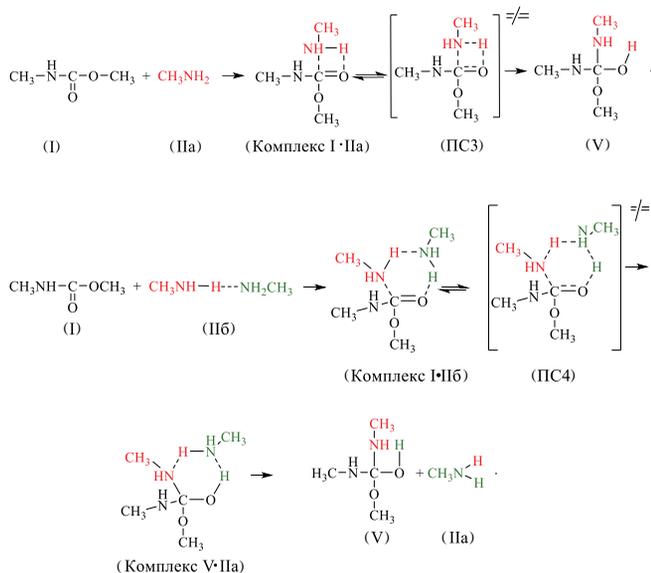
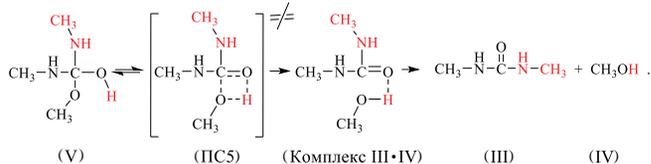


Рис. 2. Шаростержневые модели переходных состояний реакций N,O-диметилкарбамата с а – мономером (ПС1) и б – димером (ПС2) метиламина, протекающих по одностадийному пути. Указаны длины связей в Å. Данные расчета методом M06/6-311++G(df, p).



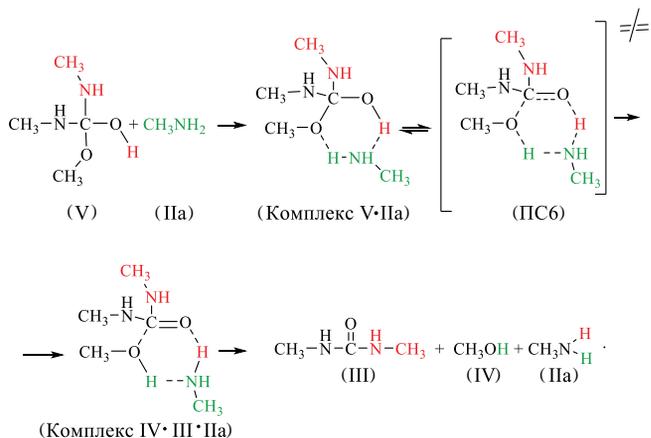
интермедиата (V) является сильно эндотермическим процессом, и оно характеризуется большими отрицательными величинами энтропии реакции. Все это приводит к крайне малым величинам констант равновесия. С увеличением температуры они возрастают, однако продолжают оставаться малыми.

Трансформация интермедиата (V) в N, N¹-диметилмочевину может протекать как мономолекулярный процесс:



Процесс сопровождается образованием послереакционного комплекса.

Был рассмотрен также катализируемый мономером метиламина процесс образования N, N¹-диметилмочевины. Он протекает в соответствии со схемой:



В реакциях образуются пред- и послереакционные комплексы, которые представляют собой комплексы с водородными связями. На рис. 3 приведены шаростержневые модели переходных состояний ПС3 и ПС4.

В табл. 5 приведены термодинамические параметры элементарных стадий образования интермедиата (V).

В табл. 6 приведены термодинамические параметры активации и реакций и константы равновесия образования интермедиата (V) во взаимодействии N,O-диметилкарбамата с мономером и димером метиламина.

Реакция с участием димера метиламина и в этом случае требует преодоления меньшего энергетического барьера по сравнению с взаимодействием с мономером метиламина. Образование

Таблица 3. Энтальпии (ΔH , кДж/моль), энтропии (Дж/(К моль)) элементарных стадий реакций N,O-диметилкарбамата с мономером и димером метиламина, протекающих по одностадийному пути. Данные расчета методами ВЗLYP/6–311++G(df, p) и M06/6–311++G(df, p). Газовая фаза, 298 К

Стадия	ВЗLYP		M06	
	ΔH	ΔS	ΔH	ΔS
I + IIa → Комплекс I·IIa	–7.9	–111.3	–18.2	–140.9
Комплекс I·IIa → ПС1	187.2	–72.8	189.9	–41.9
ПС1 → Комплекс III·IV	–189.4	58.1	–189.0	42.0
Комплекс III·IV → III + IV	16.3	120.6	23.7	139.6
I+IIб → Комплекс I·IIб	–28.9	–161.8	–45.8	–171.5
Комплекс I·IIб → ПС2	181.7	–79.2	178.8	–38.5
ПС2 → Комплекс III·IIa·IV	–195.8	78.8	–172.3	38.1
Комплекс III·IIa·IV → III+IIa+IV	55.7	250.3	58.5	298.5

Таблица 4. Свободные энергии (ΔG^\ddagger), энтальпии (ΔH^\ddagger), энтропии (ΔS^\ddagger) активации реакций N,O-диметилкарбамата с мономером и димером метиламина в газовой фазе, протекающих по одностадийному пути

Параметр	Мономер метиламина		Димер метиламина	
	ВЗLYP	M06	ВЗLYP	M06
ΔG^\ddagger_{298} , кДж/моль	234.2	226.2	224.6	195.6
ΔH^\ddagger , кДж/моль	179.3	171.7	152.8	133.0
ΔS^\ddagger , Дж/(К моль)	–184.1	–182.8	–241.0	–210.0

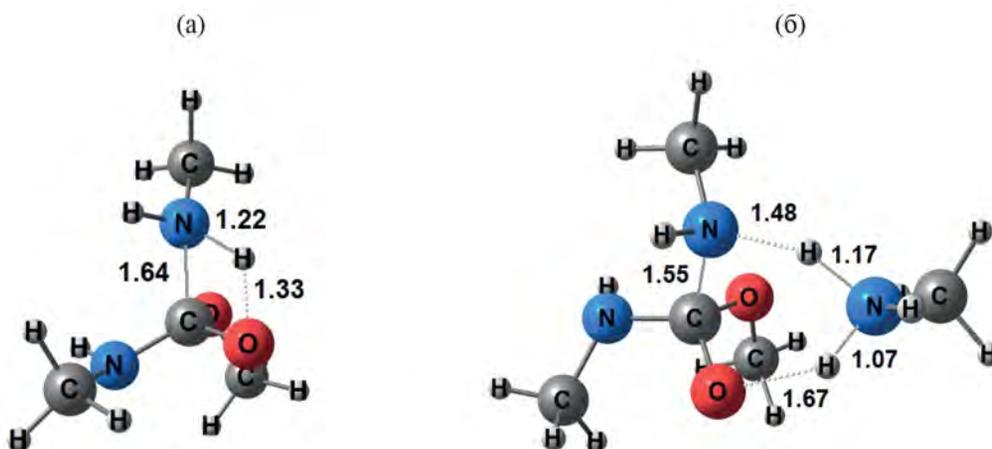


Рис. 3. Шаростержневые модели переходных состояний реакций N,O-диметилкарбамата с а – мономером (ПС3) и б – димером (ПС4) метиламина, приводящих к образованию тетраординированного интермедиата (V). Указаны длины связей в Å. Данные расчета методом M06/6–311++G(df, p).

В ходе реакции образуются пред- и послереакционные комплексы. Метиламин в этом случае проявляет себя как бифильный кислотно-основной катализатор. Он одновременно выступает и как кислота, и как основание Бренстеда–Лаури.

На рис. 4 приведены шаростержневые модели переходных состояний этих превращений.

В табл. 7 приведены термодинамические параметры элементарных стадий обсуждаемых превращений.

Таблица 5. Энтальпии (ΔH , кДж/моль), энтропии (Дж/(К моль)) элементарных стадий реакций N,O-диметилкарбамата с мономером и димером метиламина, протекающих образованию интермедиата (V). Данные расчета методами V3LYP/6-311++G(df, p) и M06/6-311++G(df, p). Газовая фаза, 298 К

Стадия	V3LYP		M06	
	ΔH	ΔS	ΔH	ΔS
I+IIa → Комплекс I·IIa	-8.7	-117.3	-18.5	-140.9
Комплекс I·IIa → ПС3	221.7	-76.6	208.4	-43.2
ПС3 → V	-115.5	-3.3	-125.4	-11.8
I+IIб → Комплекс I·IIб	-14.9	-145.4	-30.1	-162.5
Комплекс I·IIб → ПС4	155.5	-128.8	137.6	-75.4
ПС4 → Комплекс V·IIa	-57.3	29.2	-64.0	18.9
Комплекс V·IIa → V+IIa	20.8	141.3	33.7	150.9

Таблица 6. Свободные энергии (ΔG), энтальпии (ΔH), энтропии (ΔS) активации и реакций взаимодействия N,O-диметилкарбамата с мономером и димером метиламина с образованием интермедиата (V) в газовой фазе и константы равновесия ($K_{\text{равн.}}$) образования интермедиата (V)

Параметр	Мономер метиламина		Димер метиламина	
	V3LYP	M06	V3LYP	M06
$\Delta G_{298}^{\ddagger}$, кДж/моль	270.8	244.8	222.3	178.4
ΔH^{\ddagger} , кДж/моль	213.0	189.9	140.6	107.5
ΔS^{\ddagger} , Дж/(К моль)	-193.9	-184.1	-274.2	-237.9
ΔG_{298} , кДж/моль	153.3	122.9	135.0	97.5
ΔH , кДж/моль	97.5	64.5	104.1	77.2
ΔS , Дж/(К моль)	-197.2	-195.9	-103.7	-68.1
$K_{\text{равн.}}$ (298 К)	1.34×10^{-27}	2.86×10^{-22}	2.17×10^{-24}	8.13×10^{-18}
$K_{\text{равн.}}$ (423 К)	4.56×10^{-23}	6.33×10^{-19}	5.34×10^{-19}	8.11×10^{-14}

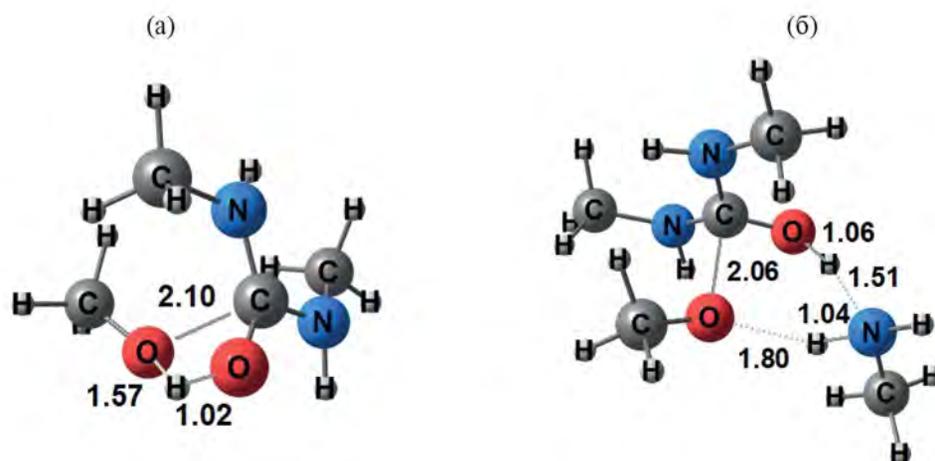


Рис. 4. Шаростержневые модели переходных состояний а – мономолекулярного (ПС5) и б – катализируемого мономером метиламина (ПС6) перехода интермедиата (V) в N, N¹-диметилмочевину. Указаны длины связей в Å. Данные расчета методом M06/6-311++G(df, p).

Таблица 7. Энтальпии (ΔH , кДж/моль), энтропии (Дж/(К моль)) элементарных стадий трансформации интермедиата (V) в N, N¹-диметилмочевину. Данные расчета методами B3LYP/6-311++G(df, p) и M06/6-311++G(df, p). Газовая фаза, 298 К

Стадия	B3LYP		M06	
	ΔH	ΔS	ΔH	ΔS
V → ПС5	61.9	9.1	76.9	7.9
ПС5 → Комплекс III·IV	-189.7	50.8	-179.4	49.4
Комплекс III·IV → III + IV	31.3	128.4	40.2	132.4
V+IIa → Комплекс V·IIa	-33.6	-127.9	-42.3	-147.7
Комплекс V·IIa → ПС6	51.7	-19.9	62.7	3.4
ПС6 → Комплекс IV·III·IIa	-158.7	76.4	-156.4	66.0
Комплекс IV·III·IIa → IV+III+IIa	44.1	259.7	73.7	268.0

Таблица 8. Свободные энергии (ΔG), энтальпии (ΔH), энтропии (ΔS) активации и реакций мономолекулярного и катализируемого мономером метиламина распада интермедиата (V) в N, N¹-диметилмочевину и константы равновесия ($K_{\text{равн.}}$) процесса

Параметр	Мономолекулярный распад		Катализ мономером метиламина	
	B3LYP	M06	B3LYP	M06
$\Delta G_{298}^{\ddagger}$, кДж/моль	59.2	74.5	62.1	63.4
ΔH^{\ddagger} , кДж/моль	61.9	76.9	18.1	20.4
ΔS^{\ddagger} , Дж/(К моль)	9.1	7.9	-147.8	-144.3
ΔG_{298} , кДж/моль	-152.6	-118.8	-152.6	-118.8
ΔH , кДж/моль	-96.5	-62.3	-96.5	-62.3
ΔS , Дж/(К моль)	188.3	189.7	188.3	189.7
$K_{\text{равн.}}$ (298 К)	5.65×10^{26}	6.76×10^{20}	5.65×10^{26}	6.76×10^{20}
$K_{\text{равн.}}$ (423 К)	5.66×10^{21}	4.01×10^{17}	5.66×10^{21}	4.01×10^{17}

Как следует из табл. 7, оба использованных метода приводят к одинаковым тенденциям изменений термодинамических параметров элементарных стадий. В табл. 8 приведены термодинамические параметры активации и реакций мономолекулярного и катализируемого мономером метиламина распада интермедиата (V) в N, N¹-диметилмочевину.

Мономолекулярный распад характеризуется небольшой энтальпией активации и малой положительной величиной энтропии активации. Барьер свободной энергии активации в этом существенно меньше, чем в первой стадии. Реакция протекает экзотермично и с возрастанием энтропии. Это приводит к большим константам равновесия этой стадии.

Катализ мономером метиламина оказался эффективным — происходит резкое снижение энтальпийного барьера на пути реакции. Однако каталитическая реакция характеризуется большой отрицательной величиной энтропии. Это приводит

к тому, что барьеры свободной энергии некаталитической и каталитической реакции мало отличны друг от друга.

При двухстадийном протекании реакции первая стадия характеризуется крайне малой величиной константы равновесия. Поэтому основным маршрутом образования N, N¹-диметилмочевины в этом превращении, на наш взгляд, является одностадийное взаимодействие N, O-диметилкарбамата с димером метиламина.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное квантово-химическое рассмотрение показывает, что реакции N, O-диметилкарбамата с димером метиламина кинетически и термодинамически являются более предпочтительными, чем превращения с мономером.

Одностадийное протекание реакции N, O-диметилкарбамата с димером метиламина является наиболее вероятным. Препятствием протеканию

реакции по двухстадийному маршруту является то, что равновесие первой стадии реакции сильно смещено в сторону реагентов.

Повышенная реакционная способность димера метиламина по сравнению с мономером не является специфической особенностью изученной реакции. Кроме указанных выше примеров, существует еще много других превращений, где димеры аминов по сравнению с мономерами проявляют повышенную реакционную способность. Например, в реакции переаминирования мочевины, N-метилмочевины метиламином [45], взаимодействии с диметилкарбонатом [46, 47], β-лактамами [48], эпоксидами [49], диоксидом углерода [50] димер метиламина проявляет большую активность, чем мономер. В реакциях ароматического нуклеофильного замещения димерные комплексы аминов более активны, чем мономеры [51]. Димер аммиака в нуклеофильном присоединении к кетену является более активным, чем мономер [52].

Отмечая повышенную реакционную способность гомокомплексов с водородной связью аминов по сравнению с мономерами, авторы вышеприведенных работ не анализируют причины этого явления. Димерные молекулы аминов по сравнению с мономерными проявляют более высокие электронодонорные и кислотно-основные свойства. Это обстоятельство приводит к более высокой реакционной способности в самых различных реакциях.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Авторы заявляют, что работа не получала никакой финансовой поддержки.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shojaei B., Najafi M., Yazdanbakhsh A. et al. // Polym. Adv. Technol.* 2021. V.32. № 8. P. 2797. <https://doi.org/10.1002/pat.5277>
2. *Wang Y., Ding L., Lin J. et al. // Polymers.* 2024. V. 16. № 3. P. 440. <https://doi.org/10.3390/polym16030440>
3. *Leventis N. // Polymers.* 2022. V. 14. № 5. P. 969. <https://doi.org/10.3390/polym14050969>
4. *Zhang Z., Qian L., Cheng J. et al. // Chem. Mater.* 2023. V. 35. № 4. P. 1806. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c03782>
5. *Zhang Z., Qian L., Huang G. et al. // Adv. Funct. Mater.* 2024. V. 34. № 4. P. 2310603. <https://doi.org/10.1002/adfm.202310603>
6. *Polyurea: Synthesis, Properties, Composites, Production, and Applications / Eds. P. Pasbakhsh, D. Mohotti, K. Palaniandy et al. Amsterdam: Elsevier, 2023. 430 p.*
7. *Tripathi M., Parthasarathy S., Roy P.K. // J. Appl. Polym. Sci.* 2020. V. 137. № 16. P. 48573. <https://doi.org/10.1002/app.48573>
8. *Sonnenschein M.F. Polyurethanes: science, technology, markets, and trends. Hoboken: Wiley, 2021. 492 p.*
9. *Isocyanates: Sampling, Analysis, and Health Effects / Eds. J. Lesage, I. DeGraff, R. Danchik. West Conshohocken: ASTM Int., 2001. 133 p.*
10. *MDI and TDI: safety, health and the environment: a source book and practical guide / Eds. D.C. Allport, D.S. Gilbert, S.M. Outterside. Chichester: Wiley, 2003. 438 p.*
11. *Santana J.S., Cardoso E.S., Triboni E.R. et al. // Polymers.* 2021. V. 13. № 24. P. 4393. <https://doi.org/10.3390/polym13244393>
12. *Pyo S.H., Park J.H., Chang T.S. et al. // CRGSC.* 2017. V. 5. P. 61. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2017.03.012>
13. *Montero R., Lamas I., León I. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. V. 21. № 6. P. 3098. <https://doi.org/10.1039/C8CP06416D>
14. *Pérez C., León I., Lesarri A. et al. // Ang. Chem.* 2018. V. 130. № 46. P. 15332. <https://doi.org/10.1002/anie.201808602>
15. *Malloum A., Conradie J. // J. Mol. Liq.* 2021. V. 336. P. 116199. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116199>
16. *Brutschy B., Bisling P., Rühl E. et al. // Z. Phys. D – Atoms Molec. Clusters.* 1987. V. 5. P. 217. <https://doi.org/10.1007/BF01436927>
17. *Zhang B.B., Kong X.T., Jiang S.K. et al. // Chin. J. Chem. Phys.* 2017. V. 30. № 6. P. 691. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b08096>
18. *Mishra S., Nguyen H.Q., Huang Q.R. et al. // J. Chem. Phys.* 2020. V. 153. № 19. P. 194301. <https://doi.org/10.1063/5.0025778>
19. *Huang Q.R., Endo T., Mishra S. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021. V. 23. № 6. P. 3739. <https://doi.org/10.1039/d0cp05745b>
20. *Hayama S., Wasse J.C., Skipper N.T. et al. // J. Phys. Chem. B.* 2001. V. 106. № 1. P. 11. <https://doi.org/10.1080/00268970010020023>
21. *Kosztolányi T., Bakó I., Pálkás G. // J. Chem. Phys.* 2003. V. 118. № 10. P. 4546. <https://doi.org/10.1063/1.1543143>
22. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseira 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., Ishi-*

- da 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.
23. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. № 3. P. 2155. <https://doi.org/10.1063/1.462066>
 24. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. № 12. P. 9173. <https://doi.org/10.1063/1.463343>
 25. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. № 7. P. 5648. <https://doi.org/10.1063/1.464913>
 26. Zhao Y., Truhlar D.C. // Theor. Chem. Acc. 2008. V. 120. P. 215. <https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>
 27. Sholl D.S., Steckel J.A. Density functional theory: a practical introduction / Hoboken: John Wiley & Sons. 2023. 224 p.
 28. Zhao Y., Truhlar D.C. // Acc. Chem. Res. 2008. V. 41. № 2. P. 157. <https://doi.org/10.1021/ar700111a>
 29. Keeler J., Wothers P. Chemical Structure and Reactivity: an Integrated Approach. Oxford: Oxford University Press. 2014. 877 p.
 30. Maksic Z.B., Kovacevic B., Vianello R. // Chem. Rev. 2012. V. 112. № 10. P. 5240. <https://doi.org/10.1021/cr100458v>
 31. Cabaleiro-Lago E.M., Rodríguez-Otero J. // J. Mol. Struct.: THEOCHEM. 2002. V. 586. № 1–3. P. 225. [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(02\)00068-4](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(02)00068-4)
 32. Mishra S., Nguyen H.Q., Huang Q.R. et al. // J. Chem. Phys. 2020. V. 153. № 19. P. 194301. <https://doi.org/10.1063/5.0025778>
 33. Zipse H., Wang L.H., Houk K.N. // Liebigs Ann. Chem. 1996. V. 1996. № 10. P. 1511. <https://doi.org/10.1002/jlac.199619961004>
 34. Wang L.H., Zipse H. // Liebigs Ann. Chem. 1996. V. 1996. № 10. P. 1501. <https://doi.org/10.1002/jlac.199619961003>
 35. Kakuchi R., Fukasawa K., Kikuchi M. et al. // Macromolecules. 2021. V. 54. № 1. P. 364. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c02078>
 36. Zabalov M.V., Levina M.A., Krasheninnikov V.G. et al. // Polymer Sci. Ser. B. 2023. V. 65. № 4. P. 467. <https://doi.org/10.1134/S1560090423701063>
 37. Zabalov M.V., Tiger R.P., Berlin A.A. // Russ. Chem. Bull. 2012. V. 61. № 3. P. 518. <https://doi.org/10.1007/s11172-012-0076-8>
 38. Fox J.M., Dmitrenko O., Liao L.A. et al. // J. Org. Chem. 2004. V. 69. № 21. P. 7317. <https://doi.org/10.1021/jo049494z>
 39. Lawal M.M., Govender T., Maguire G.E. et al. // J. Mol. Model. 2016. V. 22. P. 235. <https://doi.org/10.1007/s00894-016-3084-z>
 40. Costa P., Pilli R., Pinheiro S. et al. The Chemistry of Carbonyl Compounds and Derivatives. London: RSC, 2022. 814 p.
 41. Smith M.B. Organic Chemistry: An Acid-Base Approach. Boca Raton: CRC Press, 2023. 726 p.
 42. Aue D.H., Webb H.M., Bowers M.T. // J. Am. Chem. Soc. 1976. V. 98. № 2. P. 311. <https://doi.org/10.1021/ja00418a001>
 43. Radisic D., Xu S., Bowen Jr.K.H. // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 354. № 1–2. P. 9. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)01470](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)01470)
 44. Hunter E.P., Lias S.G. // JPCRD. 1998. V. 27. № 3. P. 413. <https://doi.org/10.1063/1.556018>
 45. Kozhanova E.P., Samuilov Y.D., Samuilov A.Y. // Theor. Chem. Acc. 2023. V. 142. № 12. P. 132. <https://doi.org/10.1007/s00214-023-03074-w>
 46. Samuilov A.Y., Balabanova F.B., Samuilov Y.D. // Comp. Theor. Chem. 2014. V. 1049. P. 7. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2014.09.010>
 47. Samuilov A.Y., Balabanova F.B., Samuilov Y.D. // Comp. Theor. Chem. 2015. V. 1067. P. 33. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2015.05.004>
 48. Díaz N., Suárez D., Sordo T.L. // Eur. J. Org. Chem. 2001. V. 2001. № 4. P. 793. [https://doi.org/10.1002/1099-0690\(20010102\)2001:4<793::AID-EJOC793>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/1099-0690(20010102)2001:4<793::AID-EJOC793>3.0.CO;2-Z)
 49. Ehlers J.E., Rondan N.G., Huynh L.K. et al. // Macromolecules. 2007. V. 40. № 12. P. 4370. <https://doi.org/10.1021/ma070423m>
 50. Said R.B., Kolle J.M., Essalah K. et al. // ACS omega. 2020. V. 5. № 40. P. 26125. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03727>
 51. Alvaro C.E.S., Nudelman N.S. // Int. J. Chem. Kinet. 2010. V. 42. № 12. P. 735. <https://doi.org/10.1002/kin.20523>
 52. Raspoet G., Nguyen M.T., Kelly S. et al. // J. Org. Chem. 1998. V. 63. № 26. P. 9669. <https://doi.org/10.1021/jo980642t>

QUANTUM CHEMICAL STUDY OF THE REACTION OF N,O-DIMETHYLCARBAMATE WITH METHYLAMINE MONOMER AND DIMER

A. Ya. Samuilov^a, E. P. Kozhanova^a, and Ya. D. Samuilov^{a, *}

^a*Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia*

**e-mail: ysamuilov@yandex.ru*

Abstract. Reactions of N,O-dimethylcarbamate with methylamine monomer and dimer as a model for the polyurea preparation are studied by B3LYP and M06 quantum-chemical methods. Both a one-step interaction mechanism and a two-step route with an intermediate formed containing a tetracoordinated carbon atom are considered. The latter route is unlikely since the formation of the intermediate is characterized by small values of the equilibrium constants. Reactions involving the methylamine dimer are more favorable kinetically and thermodynamically. Kinetic preference of reactions with methylamine dimer participation is due to its increased donor and acid-base properties as compared to its monomer. The thermodynamic preference of interaction with methylamine dimer is due to a higher entropy of transformation as compared to the reaction with its monomer.

Keywords: urea, thermodynamics, reaction mechanisms, methylamine homoassociations, ionization potentials, acid-base properties