

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИЗА В РЕАКЦИИ N,O-ДИМЕТИЛКАРБАМАТА С МЕТИЛАМИНОМ

© 2025 г. А. Я. Самуилов¹, Е. П. Кожанова¹, Я. Д. Самуилов^{1,*}

¹ Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, 420015 Россия

*e-mail: ysamuilov@yandex.ru

Поступило в редакцию 10 января 2025 г.

После доработки 20 января 2025 г.

Принято к печати 22 января 2025 г.

Квантово-химическими гибридными методами функционала плотности M06 и B3LYP изучены некаталитическая и катализируемые ацетатом цинка и метилатом натрия реакции N,O-диметилкарбамата с метиламином. Все взаимодействия протекают через согласованные циклические переходные состояния. Некаталитическая и катализируемая ацетатом цинка реакции характеризуются большим барьером свободной энергии активации. Катализируемое метилатом натрия превращение характеризуется отрицательной энтальпией активации и малой величиной свободной энергии активации.

Ключевые слова: катализ, карбаматы, мочевины, квантово-химический расчет

DOI: 10.31857/S0044460X25010036, **EDN:** ANPUPQ

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важных гетероцепных классов высокомолекулярных соединений являются полимочевины [1]. Высокая механическая [2], ударная прочность [3], эластичность [4], термостойкость [5], стойкость как к полярным, так и неполярным растворителям [6] обуславливает их широкое применение в самых различных отраслях промышленности. Возможность получения из полимочевин изделий, способных к самовосстановлению (живых) [7], расширяет их круг использования.

Распространенным методом получения полимочевин является взаимодействие диизоцианатов с бисаминами (схема 1) [1, 8].

Взаимодействие изоцианатов с аминами протекает с большими скоростями [9]. Реакция сопровождается резким повышением температуры. Поэтому при получении полимочевин этим методом необходимо использовать технику реакционного формования. Кроме того, изоцианаты относятся к высокотоксичным соединениям [10]. Эти недостатки данного способа привели к необходимости поиска неизоцианатных методов получения полимочевин [11–13]. Одним из важных методов получения полимочевин безизоцианатным методом является карбаматный путь. Сущность подхода заключается в первоначальном получении взаимодействием ди-

Схема 1.

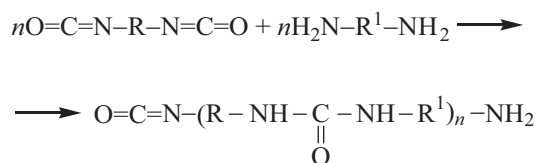


Схема 2.

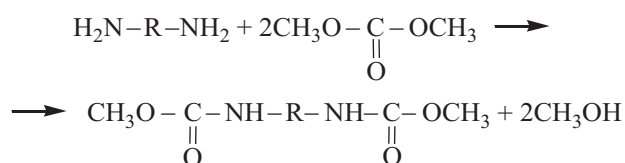
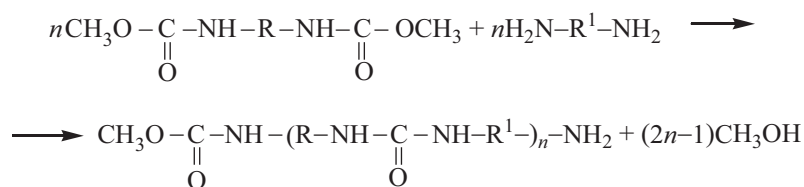


Схема 3.



аминов с алкиловыми эфирами угольной кислоты (как правило, с диметилкарбонатом) бискарбаматов [14, 15] (схема 2).

Механизм этой стадии подробно рассмотрен в работах [16, 17]. Вторая стадия заключается в реакции бискарбаматов с диаминами [18, 19] (схема 3).

Реакции нуклеофильного замещения алкоксильных групп в карбаматах катализируются едкими щелочами [20], алкоголями [21], кислотами Льюиса [22]. До настоящего времени отсутствуют данные по квантово-химическому изучению этих реакций.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

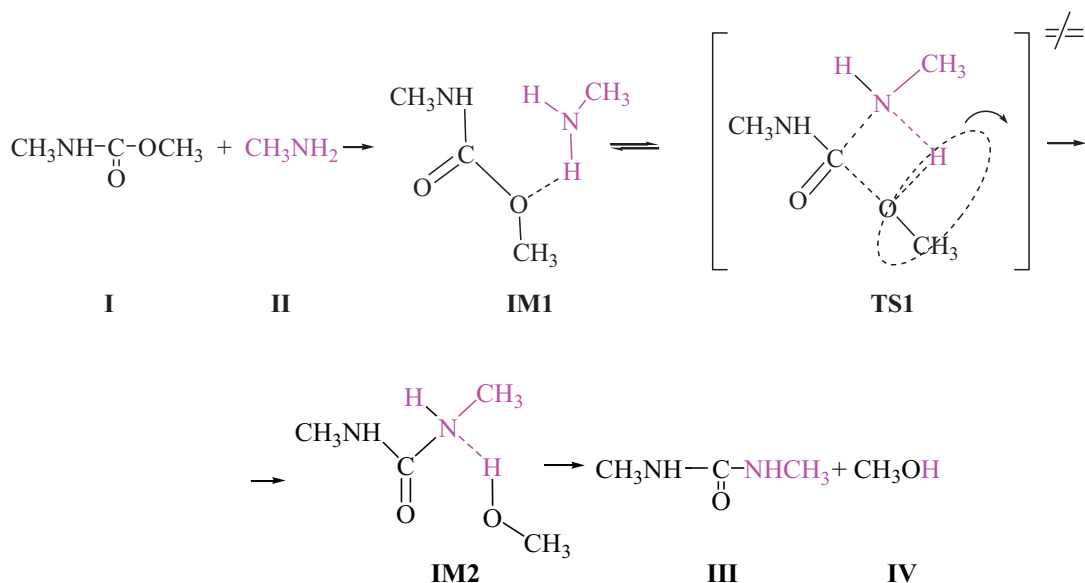
Нами квантово-химическими гибридными методами функционала плотности (B3LYP и M06) рассмотрена модельная некаталитическая и катализируемая ацетатом цинка и метилатом натрия реакция N,O-диметикарбамата с метиламином, приводящая к N,N¹-диметилмочевине (схема 4).

Взаимодействие N,O-диметикарбамата с метиламином на первой стадии приводит к образованию предреакционного интермедиата (IM1), который

Схема 4.



Схема 5.



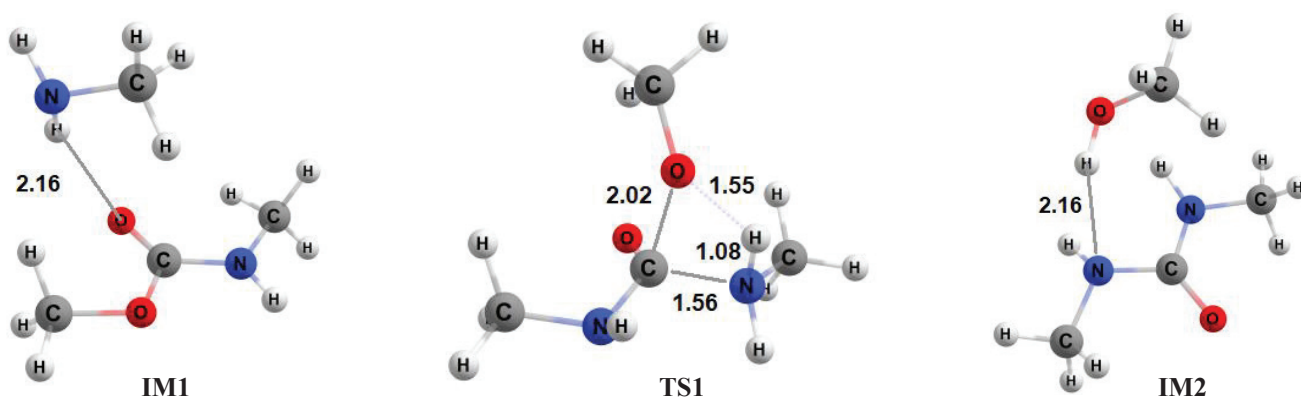


Рис. 1. Шаростержневые модели интермедиатов **IM1**, **IM2** и переходного состояния **TS1** в реакции N,O-диметилкарбамата с метиламином. Данные расчета M06/6-311++G(df, p).

является комплексом с водородной связью. Интермедиат (**IM1**) через синхронное переходное состояние (**TS1**) превращается в послереакционный комплекс (**IM2**), представляющий комплекс с водородной связью N,N¹-диметилмочевины с метанолом. Последний распадается с образованием молекул N,N¹-диметилмочевины и метанола (схема 5).

На рис. 1 приведены шаростержневые модели интермедиатов и переходного состояния рассматриваемого превращения.

В табл. 1 приведены термодинамические параметры элементарных стадий данного превращения. Как следует из таблицы, оба использованных метода приводят к сходным изменениям термодинамиче-

Таблица 1. Свободные энергии, энтальпии и энтропии элементарных стадий реакции N,O-диметилкарбамата с метиламином с образованием N,N¹-диметилмочевины и метанола в газовой фазе при 298 К.

Стадия	M06/6-311++G(df, p)			B3LYP/6-311++G(df, p)		
	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(К·моль)	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(К·моль)
I + II → IM1	23.8	−18.2	−140.9	25.3	−7.9	−111.3
IM1 → TS1	202.4	189.9	−41.9	208.9	187.2	−72.8
TS1 → IM2	−201.5	−189.0	42.0	−206.7	−189.4	58.1
IM2 → III + IV	−17.9	23.7	139.6	5.6	16.3	120.6

Таблица 2. Свободные энергии (ΔG^\ddagger), энтальпии (ΔH^\ddagger), энтропии (ΔS^\ddagger) активации, свободные энергии (ΔG), энтальпии (ΔH) и энтропии (ΔS) реакций N,O-диметилкарбамата с метиламином с образованием N,N¹-диметилмочевины и метанола в газовой фазе при 298 К.

Параметр	M06/6-311++G(df, p)	B3LYP/6-311++G(df, p)
ΔG^\ddagger , кДж/моль	226.2	234.2
ΔH^\ddagger , кДж/моль	171.7	179.3
ΔS^\ddagger , Дж/(К·моль)	−182.8	−184.1
ΔG , кДж/моль	6.8	7.8
ΔH , кДж/моль	6.4	6.2
ΔS , Дж/(К·моль)	−1.2	−5.4

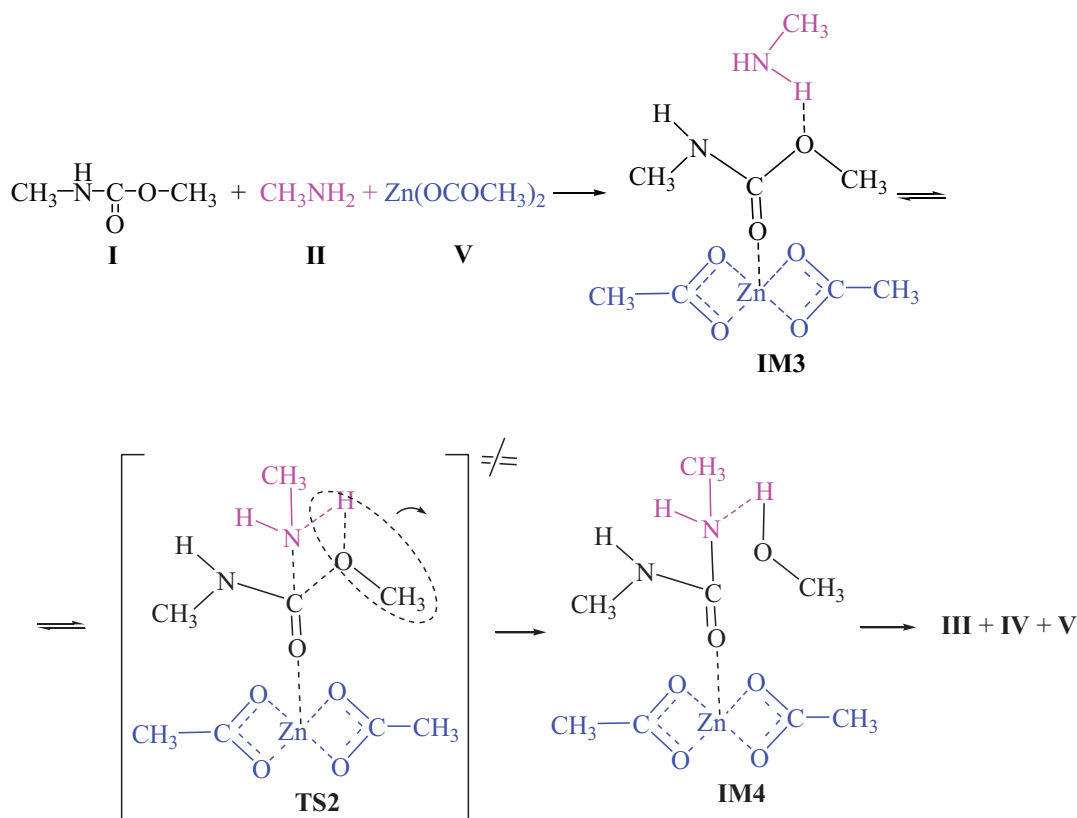
ских параметров. Образование интермедиата **IM1** протекает экзотермично. Однако этот процесс сопровождается потерей трех поступательных и трех вращательных степеней свободы движения. Это приводит к большой отрицательной величине энтропии, что обуславливает положительную величину свободной энергии образования интермедиата **IM1**. Распад интермедиата **IM2** протекает эндотермично, но уже сопровождается ростом энтропии. В табл. 2 приведены термодинамические параметры активации и реакции рассматриваемого процесса.

Оба использованных квантово-химических подхода дают близкие значения термодинамических параметров реакции. Величина константы скорости реакции второго порядка взаимодействия N,O-диметилкарбамата с метиламином, вычисленная с использованием активационных параметров, полученных методом M06 при 298 К составляет величину $2.25 \cdot 10^{-40}$, а при 423 К – $1.77 \cdot 10^{-31}$ л/(моль·с). Эти данные указывают на крайне медленное протекание некаталитической реакции.

В дальнейшем была рассмотрена катализируемая ацетатом цинка реакция N,O-диметилкарбамата с метиламином. Ацетат цинка, как кислота Льюиса, используется в качестве катализатора в большом количестве реакций [23]. Катализируемая реакция представлена на схеме 6.

Катализируемая реакция на первой стадии приводит к образованию тройного предреакционного комплекса **IM3**, который через переходное состояние **TS2** переходит в послереакционный комплекс **IM4**. Последний распадается на N,N'-диметилмочевину **III**, метанол **IV** и ацетат цинка **V**. В предреакционном комплексе **IM3** происходит смещение электронной плотности с карбонильного атома кислорода карбамата **I** на атом цинка, что должно было облегчать нуклеофильную атаку атомом азота метиламина **II** на карбонильный атом углерода карбамата **I**. На рис. 2 приведены шаростержневые структуры пред- и послереакционных комплексов и переходного состояния. В табл. 3 приведены термодинамические параметры отдельных стадий катализируемой ацетатом цинка реакции.

Схема 6.



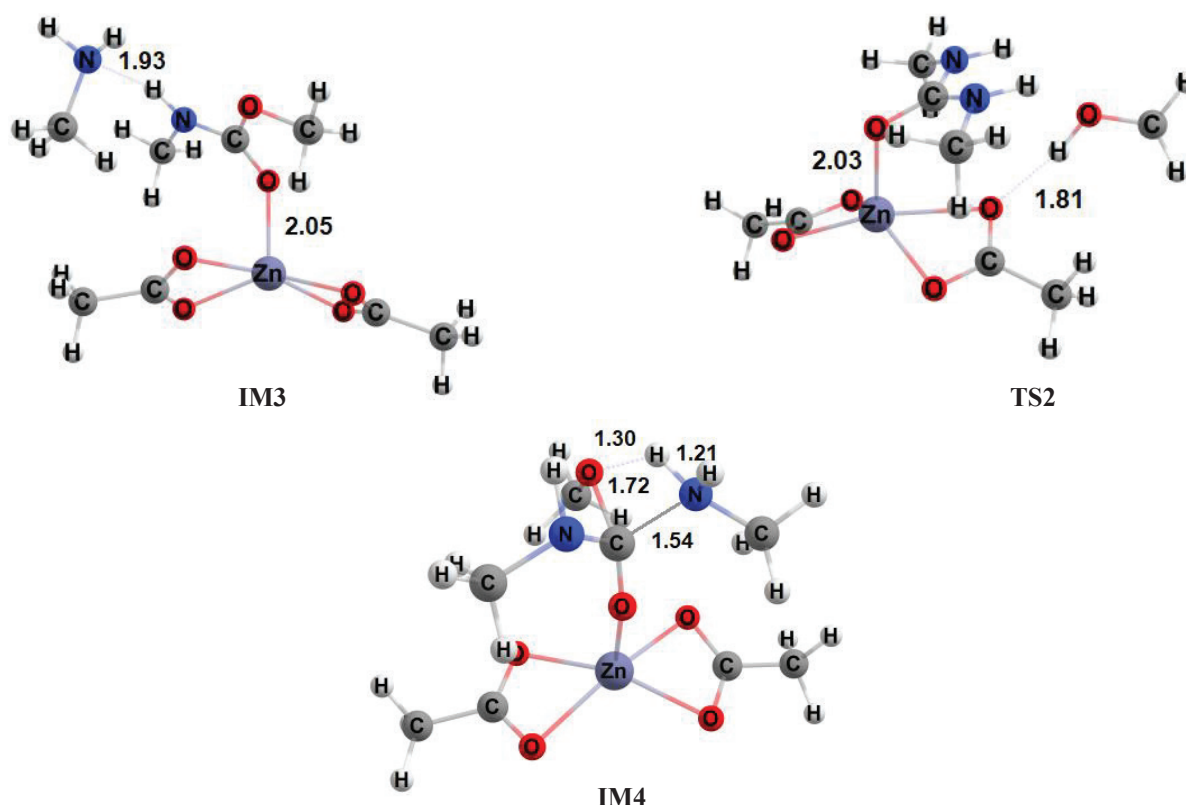


Рис. 2. Шаростержневые модели интермедиатов **IM3**, **IM4** и переходного состояния **TS2** в катализируемой ацетатом цинка реакции N,O-диметилкарбамата с метиламином. Данные расчета M06/6-311++G(df, p).

Оба использованных квантово-химических метода приводят к сходным тенденциям изменений термодинамических параметров. Образование предреакционного комплекса протекает с большим экзотермическим эффектом. Хотя эта стадия характеризуется сильным понижением энтропии, тем не менее, свободная

энергия ее отрицательна. Распад послереакционного комплекса сопровождается большим возрастанием энтропии. Но этот процесс эндотермичен, что приводит к положительной величине свободной энергии. В табл. 4 приведены термодинамические параметры катализируемой ацетатом цинка реакции.

Таблица 3. Свободные энергии (ΔG , кДж/моль), энтальпии (ΔH , кДж/моль) и энтропии (ΔS , Дж/К·моль) элементарных стадий катализируемой ацетатом цинка реакции N,O-диметилкарбамата с метиламином с образованием N,N¹-диметилмочевина в газовой фазе при 298 К.

Стадия	M06/6-311++G(df, p)			B3LYP/6-311++G(df, p)		
	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(К·моль)	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(К·моль)
I + II + V → IM3	–25.5	–101.7	–255.6	–4.2	–72.6	–229.4
IM3 → TS2	223.1	196.5	–89.4	229.0	204.8	–81.3
TS2 → IM4	–249.5	–236.2	44.5	–244.1	–235.3	29.5
IM4 → III + IV + V	58.7	147.9	299.4	27.0	109.2	275.9

Таблица 4. Свободные энергии (ΔG^\ddagger), энтальпии (ΔH^\ddagger) и энтропии (ΔS^\ddagger) активации катализируемой ацетатом цинка реакции N,O-диметилкарбамата с метиламином с образованием N,N¹-диметилмочевины в газовой фазе при 298 К.

Параметр	M06/6-311++G(df, p)	B3LYP/6-311++G(df, p)
ΔG^\ddagger , кДж/моль	197.6	224.8
ΔH^\ddagger , кДж/моль	94.8	132.2
ΔS^\ddagger , Дж/(К·моль)	–345.0	–310.7
$-T\Delta S^\ddagger$, кДж/моль	102.8	92.6

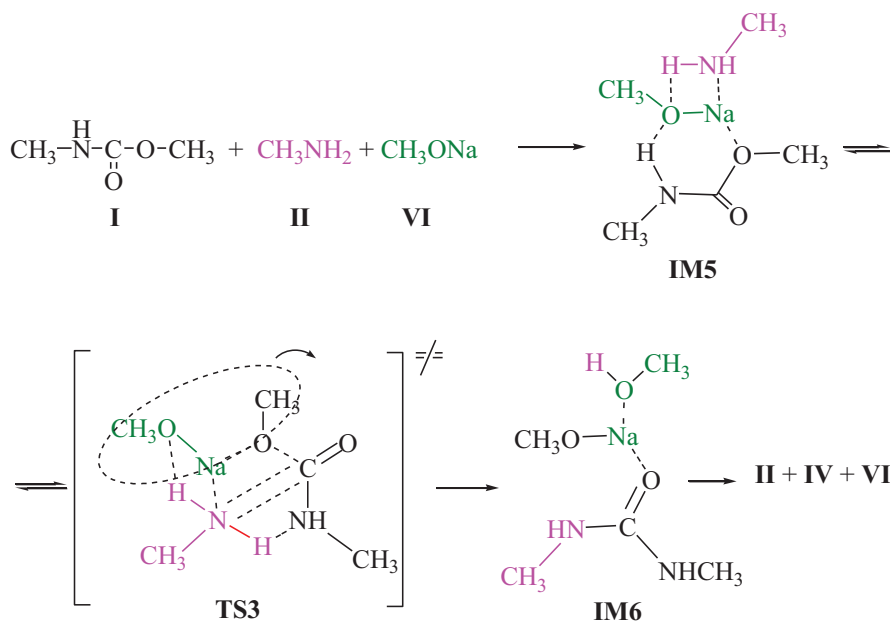
В катализируемой ацетатом цинка реакции происходит резкое снижение энтальпии активации, но эта реакция характеризуется существенно меньшей энтропии активации. Как следует из табл. 4, вклад энтропийного члена в свободную энергию активации большой. Вычисленная с использованием данных табл. 4 константа скорости катализируемой ацетатом цинка реакции равна при 298 К $9.0 \cdot 10^{-22}$, а при 423 К – $1.0 \cdot 10^{-16}$ л/(моль·с). Таким образом, ацетат цинка позволяет ускорить реакцию. Тем не менее, константы скорости реакции остаются малыми.

На следующем этапе мы изучили возможность катализа реакции N,O-диметилкарбамата с метиламином основанием – метилатом натрия. Это взаимодействие протекает в соответствии со схемой 7.

В ходе реакции образуется тройной пред-реакционный комплекс **IM5**. Метилат натрия в нем

проявляет бифильные кислотно-основные свойства. Атом натрия за счет своих вакантных атомных орбиталей взаимодействует как с неподеленной парой электронов атома азота метиламина, так и с неподеленной парой электронов атома кислорода метокси-группы карбамата. Атом кислорода метилата натрия координируется с атомами водорода при атомах азота метиламина и карбамата. Комплекс **IM5** через синхронное переходное состояние **TS3** переходит в послереакционный комплекс **IM6**, который распадается на N,N¹-диметилмочевину, метанол и метилат натрия. На рис. 3 приведены шаростержневые модели пред- и послереакционных комплексов **IM5**, **IM6** и переходного состояния **TS3**. В табл. 5 приведены термодинамические параметры элементарных стадий катализируемой метилатом натрия реакции.

Схема 7.



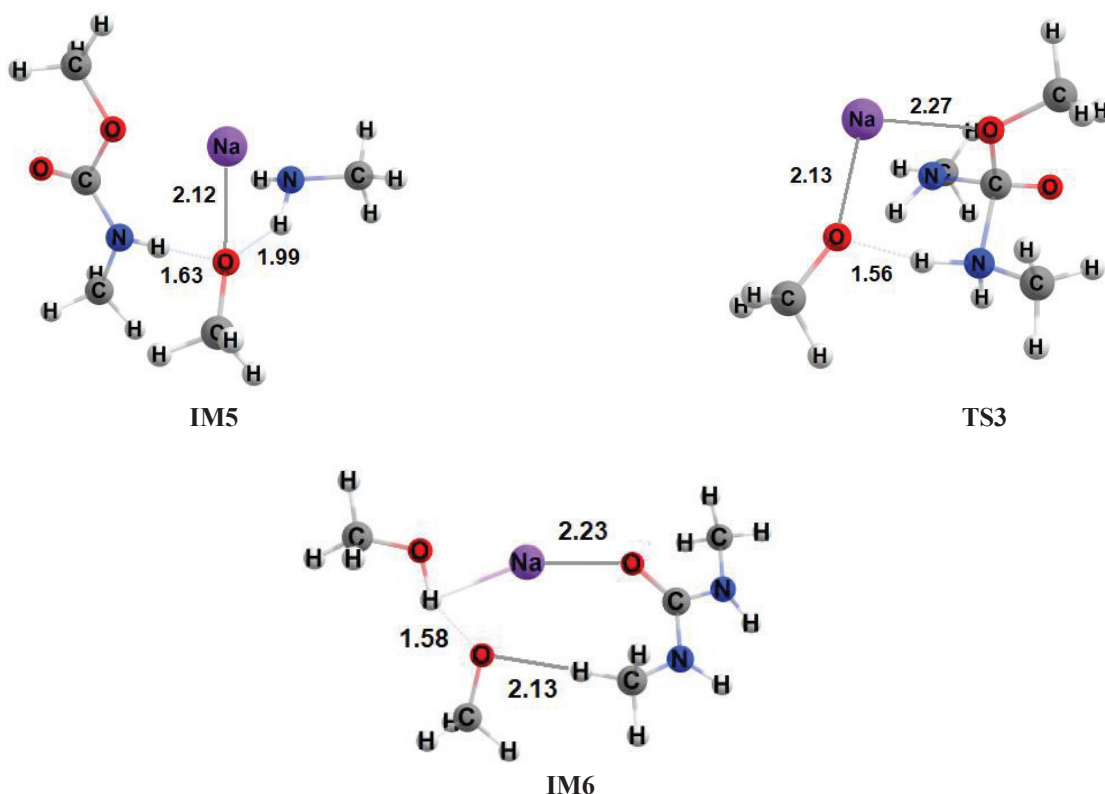


Рис. 3. Шаростержневые модели интермедиатов **IM5**, **IM6** и переходного состояния **TS3** в катализируемой метилатом натрия реакции N,O-диметикарбамата с метиламином. Данные расчета M06/6-311++G(df, p).

Таблица 5. Свободные энергии, энтальпии и энтропии элементарных стадий катализируемой метилатом натрия реакции N,O-диметилкарбамата с метиламином с образованием N,N¹-диметилмочевины в газовой фазе при 298 К.

Реакция	M06/6-311++G(df, p)			B3LYP/6-311++G(df, p)		
	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(К·моль)	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(К·моль)
I + II + VI → IM5	–67.2	–154.2	–292.1	–61.4	–146.4	–285.3
IM5 → TS3	131.9	111.9	–67.0	154.4	134.6	–66.4
TS3 → IM6	–154.8	–126.3	95.8	–178.4	–152.9	85.5
IM6 → II + IV + VI	97.0	175.1	262.2	93.1	170.8	260.9

Таблица 6. Свободные энергии (ΔG^\ddagger), энтальпии (ΔH^\ddagger) и энтропии (ΔS^\ddagger) активации катализируемой метилатом натрия реакции N,O-диметилкарбамата с метиламином с образованием N,N¹-диметилмочевины в газовой фазе при 298 К.

Параметр	M06/6-311++G(df, p)	B3LYP/6-311++G(df, p)
ΔG^\ddagger , кДж/моль	64.7	93.0
ΔH^\ddagger , кДж/моль	–42.3	–11.8
ΔS^\ddagger , Дж/(К·моль)	–359.1	–351.7
$–T\Delta S^\ddagger$, кДж/моль	107.0	104.8

Оба использованные квантово-химические подходы приводят к сходным изменениям термодинамических параметров. Образование предреакционного комплекса **IM5** характеризуется большой отрицательной величиной энтропии, но эта стадия сильно экзотермична. Распад послереакционного комплекса **IM6**, напротив, сильно эндотермичен. Но энтропия этой стадии большая положительная величина. Свободные энергии и стадии образования комплекса **IM5**, и распада комплекса **IM6** контролируются энтальпийными эффектами. В табл. 6 приведены термодинамические параметры активации катализируемой метилатом натрия реакции N,O-диметилкарбамата с метиламином.

Катализируемая метилатом натрия реакция протекает с отрицательной величиной энтальпии активации. Однако реакция характеризуется большой отрицательной величиной энтропии активации. Свободная энергия активации в этом процессе контролируется энтропийным эффектом. Вычисленная с использованием данных, полученных расчетом методом M06, константа скорости реакции, катализируемой метилатом натрия, составляет при 298 К $7.6 \cdot 10^3$, а при 423 К – 1.6 л/(моль·с). Таким образом, метилат натрия является эффективным катализатором реакций карбаматов с аминами. Полученные результаты согласуются с экспериментальными данными. На легко протекающий аминолиз карбаматов в присутствии метилата натрия указывается в работе [24]. Отмечается, что N-бутил-O-фенилкарбамат не реагирует с анилином в отсутствии катализаторов, но реакция легко протекает при введении оснований [25]. Аминирование сложных эфиров в присутствии метилата натрия протекает с высокими выходами в мягких условиях [26].

ВЫВОДЫ

Проведенное исследование показывает, что некаталитическая реакция характеризуется большим свободноэнергетическим активационным барьером. Константа скорости, вычисленная с использованием активационных параметров, полученных методом M06 при 298 К для некаталитической реакции, составляет равна $2.25 \cdot 10^{-40}$, а при 423 К – $1.77 \cdot 10^{-31}$ л/(моль·с). Катализ ацетатом цинка не приводит к существенному снижению активационного барьера. Константа скорости, катализируемой

ацетатом цинка реакции при 298 К равна $9.0 \cdot 10^{-22}$, а при 423 К – $1.0 \cdot 10^{-16}$ л/(моль·с). Наибольшее снижение активационного барьера наблюдается при катализе метилатом натрия. И каталитические и некаталитические реакции протекают через согласованные переходные состояния. Для катализируемой метилатом натрия реакции константа скорости при 298 К равна $7.6 \cdot 10^3$, а при 423 К – 1.6 л/(моль·с).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Квантово-химические расчеты проводили гибридными методами функционала плотности B3LYP/6-311++G(df, p) и M06/6-311++G(df, p) с использованием пакета прикладных программ Gaussian 09 [27]. Все расчеты проводились с полной оптимизацией геометрий реагентов, пред- и послереакционных комплексов, переходных состояний и продуктов. Высокая достоверность результатов, полученных в результате расчетов методом B3LYP, отмечена в работе [28]. Метод M06 рекомендован для расчета систем с нековалентными связями, например, водородными связями [29]. Использование двух разных функционалов преследовало цель получения более достоверных данных.

Переходные состояния имели одну мнимую частоту. Реагенты, продукты, интермедиаты мнимых частот не имели. Истинность переходных состояний проверялось спуском с вершины переходного состояния в долину реагентов и продуктов.

Энтальпии (энтропии) активации реакций вычисляли как разницу энтальпий полностью оптимизированных структур переходных состояний и сумм энтальпий (энтропий) полностью оптимизированных структур реагентов:

$$\Delta H_{\text{акт}} = \Delta H_{\text{TS}} - \sum \Delta H_{\text{реаг}},$$

$$\Delta S_{\text{акт}} = \Delta S_{\text{TS}} - \sum \Delta S_{\text{реаг}}.$$

Аналогичным образом вычисляли свободные энергии активации. Вычисления констант скоростей реакций проводили в соответствии с термодинамическим видом основного уравнения теории абсолютных скоростей реакций [30]:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}}.$$

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Самуилов Александр Яковлевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7763-8326>

Кожанова Екатерина Павловна, ORCID: <https://orcid.org/0009-0004-6676-9629>

Самуилов Яков Дмитриевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5943-7448>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Polyurea: Synthesis, Properties, Composites, Production, and Applications / Eds. P. Pasbakhsh, D. Mohotti, K. Palaniandy, Sh. Ambarine, B. Auckloo. Amsterdam: Elsevier, 2023. 430 p.
2. Toader G., Rusen E., Teodorescu M., Diacon A., Stanescu P.O., Rotariu T., Rotariu A. // J. Appl. Polym. Sci. 2016. Vol. 133. N 38. P. 43967. doi 10.1002/app.43967
3. Zhang R., Huang W., Lyu P., Yan S., Wang X., Ju J. // Polymers. 2022. Vol. 14. N 13. P. 2670. doi 10.3390/polym14132670
4. Wu G., Wang X., Wang Y., Ji C., Zhao C. // Mater. Des. 2022. Vol. 224. P. 111371. doi 10.1016/j.matdes.2022.111371
5. Luo Y., Pu K., Gao J., Zhou Y., Wan J., Bai X. // J. Appl. Polym. Sci. 2024. Vol. 141. N 18. P. e55304. doi 10.1002/app.55304
6. Lai W., Qin B., Xu J.F., Zhang X. // J. Polym. Sci. 2024. Vol. 62. N 5. P. 900. doi 10.1002/pol.20230455
7. Luo J., Wang T., Sim C., Li Y. // Polymers. 2022. Vol. 14. N 14. P. 2808. doi 10.3390/polym14142808
8. Toader G., Diacon A., Axinte S.M., Mocanu A., Rusen E. // Polymers. 2024. Vol. 16. N 4. P. 454. doi 10.3390/polym16040454
9. Iqbal N., Kumar D., Roy P.K. // J. Appl. Polym. Sci. 2018. Vol. 135. N 40. P. 46730. doi 10.1002/app.46730
10. Isocyanates: Sampling, Analysis, and Health Effects / Eds. J. Lesage, I. DeGraff, R. Danchik. West Conshohocken: ASTM International, 2001. 133 p.
11. Shi R., Jiang S., Cheng H., Wu P., Zhang C., Arai M., Zhao F. // ACS Sust. Chem. Eng. 2020. Vol. 8. N 50. P. 18626. doi 10.1021/acssuschemeng.0c06911
12. Lin C., Xie K., Tang D. // J. Appl. Polym. Sci. 2022. Vol. 139. N 28. P. e52513. doi 10.1002/app.52513
13. Zheng L., Xi Q., Hu G., Wang B., Song D., Zhang Y., Liu Y. // Polymers. 2024. Vol. 16. N 7. P. 993. doi 10.3390/polym16070993
14. Tundo P., Arico F. // ChemSusChem. 2023. Vol. 16. N 23. P. e202300748. doi 10.1002/cssc.202300748
15. Verma K., Sharma A., Singh J., Badru R. // Sustain. Chem. Pharm. 2023. Vol. 33. P. 101117. doi 10.1016/j.scp.2023.101117
16. Самуилов А.Я., Алекбаев Д.Р., Самуилов Я.Д. // ЖОрХ. 2018. Т. 54. № 10. С. 1441; Samuilov A.Y., Alekbaev D.R., Samuilov Y.D. // Russ. J. Org. Chem. 2018. Vol. 54. N 10. P. 1453. doi 10.1134/S1070428018100032
17. Самуилов А.Я., Самуилов Я.Д. // ЖФХ. 2022. Т. 96. № 2. С. 205; Samuilov A.Y., Samuilov Y.D. // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2022. Vol. 96. N 2. P. 293. doi 10.1134/S0036024422020248
18. Ma S., Liu C., Sablong R.J., Noordover B.A., Hensen E.J., van Benthem R.A., Koning C.E. // ACS Catal. 2016. Vol. 6. N 10. P. 6883. doi 10.1021/acscatal.6b01673
19. Ban J.L., Li S.Q., Yi C.F., Zhao J.B., Zhang Z.Y., Zhang J.Y. // Chin. Polym. Sci. 2019. Vol. 37. P. 43. doi 10.1007/s10118-018-2165-0
20. Rhoné B., Semetey V. // Synlett. 2017. Vol. 28. N 15. P. 2004. doi 10.1055/s-0036-1588866
21. Zhao L., Semetey V. // ACS Omega. 2021. Vol. 6. N 6. P. 4175. doi 10.1021/acsomega.0c04855
22. Bakkali-Hassani C., Berne D., Ladmiral V., Caillol S. // Macromolecules. 2022. Vol. 55. N 18. P. 7974. doi 10.1021/acs.macromol.2c01184
23. Alam M.M., Varala R., Seema V. // Mini-Rev. Org. Chem. 2024. Vol. 21. N 5. P. 555. doi 10.2174/1570193X20666230507213511
24. Koženy V., Mindl J., Štěrbá V. // Chem. Pap. 1997. Vol. 51. N 1. P. 29.
25. Prachi R., Tanwar D.K., Gill M.S. // SynOpen. 2023. Vol. 7. N 4. P. 555. doi 10.1055/a-2157-5925
26. Ohshima T., Hayashi Y., Agura K., Fujii Y., Yoshiyama A., Mashima K. // Chem. Commun. 2012. Vol. 48. N 44. P. 5434. doi 10.1039/c2cc32153j
27. 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., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., 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 Ö., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J.* Gaussian 09. Revision A.1. Gaussian Inc, Wallingford, 2009.
28. *Sholl D.S., Steckel J.A.* Density Functional Theory: A Practical Introduction. Hoboken: John Wiley & Sons, 2023. 224 p.
29. Density Functional Theory: Modeling, Mathematical Analysis, Computational Methods, and Applications / Eds. E. Cancès, G. Friesecke. Cham: Springer, 2023. 580 p.
30. *Wynne-Jones W.F.K., Eyring H.* // J. Chem. Phys. 1935. Vol. 3. N 8. P. 492. doi 10.1063/1.1749713

Quantum-Chemical Study of Catalysis in the Reaction of *N,O*-Dimethyl Carbamate with Methylamine

A. Ya. Samuilov¹, E. P. Kozhanova¹, and Ya. D. Samuilov^{1,*}

¹ *Kazan National Research Technological University, Kazan, 420015 Russia*

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

Received January 10, 2025; revised January 20, 2025; accepted January 22, 2025

Non-catalytic and sodium acetate and sodium methoxide catalyzed reactions of *N,O*-dimethyl carbamate with methylamine were studied using quantum-chemical hybrid density functional methods M06 and B3LYP. All interactions proceed through concerted cyclic transition states. Non-catalytic and sodium acetate-catalyzed reactions are characterized by a large activation free energy barrier. The transformation catalyzed by sodium methoxide is characterized by a negative enthalpy of activation and a low free energy of activation.

Keywords: catalysis, carbamates, ureas, quantum chemical calculation