

## Теоретическое исследование аминолиза мочевины метиламинном по механизму нуклеофильного замещения

© Кожанова<sup>1</sup> Екатерина Павловна, Александрова<sup>1</sup> Дарья Андреевна,  
Елпашев<sup>1</sup> Алексей Сергеевич, Исламов<sup>2</sup> Динар Робертович,  
Самуилов<sup>1+</sup> Александр Яковлевич, Самуилов<sup>1\*</sup> Яков Дмитриевич

<sup>1</sup> Кафедра технологии синтетического каучука. Казанский национальный исследовательский технологический университет. ул. К. Маркса, 68. г. Казань, 420015. Республика Татарстан.

Россия. Тел.: +7 (843) 231-42-12. E-mail: ysamuilov@yandex.ru

<sup>2</sup> АО «Химтраст». Территория Промзона, здание 13Б, корпус 3. г. Нижнекамск, 423570. Республика Татарстан. Россия.

\*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

**Ключевые слова:** мочевины, полимочевина, водородные связи, катализ.

### Аннотация

Методом функционала плотности B3LYP исследованы механизмы и термодинамические параметры активации и реакции некаталитической и катализируемых фенолом и *n*-толуолсульфокислотой реакций мочевины с метиламином. Показано, что взаимодействие протекает ступенчато с промежуточным образованием *N*-метил-мочевины. Некаталитическое взаимодействие с участием мономера метиламина протекает через образование предреакционных комплексов, циклических переходных состояний и характеризуется большим активационным барьером. При участии димера метиламина активационный барьер снижается, но, тем не менее, остается большим. Реакции взаимодействия мочевины с метиламином при катализе фенолом так же протекают по механизму нуклеофильного замещения S<sub>N</sub>2 у карбонильного атома углерода. Реакции сопровождаются образованием предреакционных тройных комплексов, которые через согласованные переходные состояния трансформируются первоначально в *N*-метилмочевину, а затем в *N,N'*-диметилмочевину. В некаталитических реакциях мочевины с метиламином и при катализе фенолом наблюдается перенос заряда на фрагмент мочевины и *N*-метилмочевины в переходном состоянии. При катализе *n*-толуолсульфокислотой наблюдается противоположное явление. В переходном состоянии наблюдается перенос заряда с фрагмента мочевины и *N*-метилмочевины. Реакции, катализируемые *n*-толуолсульфокислотой характеризуются значительно меньшими значениями энтальпии активации, по сравнению с превращениями, катализируемыми фенолом, что приводит к значительному снижению свободноэнергетического барьера. Рассчитанное значение константы скорости реакции мочевины с мономером метиламина, катализируемой *n*-толуол-сульфокислотой, превосходит константу скорости некаталитической реакции в 3.1·10<sup>23</sup> раза, а реакции катализируемую фенолом в 2.73·10<sup>13</sup> раза. На стадии взаимодействия *N*-метилмочевины с мономером метиламина наблюдается аналогичная ситуация. Константа скорости реакции катализируемой *n*-толуолсульфокислотой, превосходит константу скорости некаталитической реакции в 1.3·10<sup>26</sup> раза, а реакции катализируемую фенолом в 2.3·10<sup>16</sup> раза.

### Выходные данные для цитирования русскоязычной печатной версии статьи:

Кожанова Е.П., Александрова Д.А., Елпашев А.С., Исламов Д.Р., Самуилов А.Я., Самуилов Я.Д., Теоретическое исследование аминолиза мочевины метиламинном по механизму нуклеофильного замещения. *Бутлеровские сообщения*. 2023. Т.74. №6. С.1-12. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/23-74-6-1

### Выходные данные для цитирования русскоязычной электронной версии статьи:

Кожанова Е.П., Александрова Д.А., Елпашев А.С., Исламов Д.Р., Самуилов А.Я., Самуилов Я.Д., Теоретическое исследование аминолиза мочевины метиламинном по механизму нуклеофильного замещения. *Бутлеровские сообщения А*. 2023. Т.5. №2. Id.18. DOI: 10.37952/ROI-jbc-RA/23-5-2-18.