

Полная исследовательская публикация Тематический раздел: Квантово-химические исследования.
Идентификатор ссылки на объект – RO1: jbc-01/19-59-8-32 Подраздел: Физическая органическая химия.
Публикация доступна для обсуждения в рамках функционирования постоянно действующей интернет-конференции “Бутлеровские чтения”. <http://butlerov.com/readings/>
УДК 544.431:544.18. Поступила в редакцию 24 августа 2019 г.

Исследование механизма сульфирования карбамида олеумом методом теории функционала плотности

© Дегтярев*⁺ Андрей Александрович и Тришина Александра Викторовна

Кафедра «Химия и химические технологии». Тамбовский государственный технический университет.

ул. Советская, 106. г. Тамбов, 392000. Россия. Тел.: (4752) 63-44-44

E-mail: ad.dycost@gmail.com, koroleva_tambov@mail.ru

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: сульфирование, механизм реакции, энергия активации, DFT, COSMO, олеум, карбамид, сульфаминовая кислота.

Аннотация

В работе исследуется механизм реакции сульфирования карбамида олеумом, применяющийся при синтезе сульфаминовой кислоты. Кроме сульфаминовой кислоты в процессе выделяется также углекислый газ. Методом теории функционала плотности было проведено моделирование реакции сульфирования при использовании в качестве истинного сульфорирующего агента сульфурилий-катиона (HSO_3^+). Механизм образования сульфурилий-катиона не рассматривался.

Определены все элементарные акты, интермедиаты и переходные состояния реакции. Рассчитаны энергии активации и тепловые эффекты стадий. Определено 6 возможных комплексов карбамида и сульфурилий-катиона, из которых реакционноспособными являются два, образованные через связь атома азота карбамида и серы сульфурилий-катиона. Самый стабильный комплекс образован через связь атома кислорода карбамида и серы сульфурилий-катиона, от реакционноспособных комплексов его отделяет активационный барьер в 149.86 кДж/моль, т.ч. его образование инактивирует исходные реагенты и возврат их в реакционноспособное состояние возможен только через взаимодействие с отрицательно заряженными частицами.

Первым устойчивым интермедиатом процесса является изоциановая кислота. В дальнейшем изоциановая кислота реагирует с серной по двум механизмам: образование уретаноподобной структур $\text{NH}_2\text{COOSO}_3\text{H}$ или карбаминовой кислоты. Второй механизм является предпочтительным, т. к. требует гораздо более мягких условий.

Используя континуальные модели D-PCM и COSMO исследовано влияние растворителя на механизм реакции. В качестве растворителя принималась 100% серная кислота.

Максимальная энергия активации элементарных стадий по первому механизму составила: 167.37 (COSMO) кДж/моль, 169.77 (D-PCM), без растворителя 180.38 кДж/моль. По второму механизму: 57.38 (COSMO) кДж/моль, 59.91 (D-PCM), без растворителя 91.15 кДж/моль. Число элементарных актов равно 6 для первого механизма и 7 для второго.