

## Прогнозирование реакционной активности сульфорирующих агентов олеума при сульфировании карбамида

© Дегтярев\*<sup>†</sup> Андрей Александрович, Осетров Александр Юрьевич  
и Ростова Дария Павловна

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, ksanset@list.ru, rostova.dariya@yandex.ru

\*Ведущий направление; <sup>†</sup>Поддерживающий переписку

**Ключевые слова:** молекулярное моделирование, SO<sub>3</sub>, HSO<sub>3</sub><sup>+</sup>, COSMO, олеум, индексы реакционной способности.

### Аннотация

В работе проведено исследование реакционной активности сульфорирующих агентов олеума при сульфировании карбамида. В качестве сульфорирующих агентов были выбраны сульфурилий-катион и триоксид серы в мономерной, димерной и тримерной формах. Моделирование осуществлялось методами функционала плотности (DFT/B3LYP5/aug-cc-pVDZ) и теории возмущений Меллера-Плессета второго порядка (MP2/aug-cc-pVDZ). Было проведено моделирование в вакууме и полярном растворителе, в качестве которого была принята 100% серная кислота, учет растворителя проводился по континуальной модели COSMO.

Оценку реакционной активности сульфорирующих агентов осуществляли на основании молекулярного моделирования сульфорирующих агентов и карбамида. В качестве критериев реакционной активности были выбраны индексы реакционной способности, такие как: энергии и расположение верхней занятой и нижней вакантной молекулярных орбиталей, заряды на атомах, молекулярный электростатический потенциал, абсолютная жесткость и индекс электрофильности.

Было определено, что карбамид является достаточно жестким основанием Льюиса, абсолютная жесткость в вакууме – 6.072, в растворителе – 6.635, т.ч. для реакции его сульфирования предпочтителен зарядовый контроль.

На основании этого, наибольшее предпочтение при анализе индексов реакционной способности было уделено зарядам на атомах и молекулярному электростатическому потенциалу.

По результатам анализа выявлено, что наибольшей активностью из исследованных сульфорирующих агентов обладает сульфурилий-катион, как имеющий наибольшие частичные заряды на атомах (+3.29 в вакууме, +3.38 в растворителе), обладающий наибольшей электрофильностью (13.45 в вакууме, 5.35 в растворителе) и не имеющий стерических затруднений при контакте молекулой карбамида. Из форм триоксида серы предпочтение можно отдать как мономерной (наибольшая активность, но имеются стерические затруднения) так и тримерной (наименьшие стерические затруднения).