

Характеристика термодинамических параметров реакций мочевины с ассоциатами метанола квантово-химическим методом функционала плотности

© Куршев Никита Игоревич, Хризанфоров Дмитрий Николаевич,
Валиуллова Танзиля Амировна, Долгушева Маргарита Александровна,
Самуилов Александр Яковлевич и Самуилов*[†] Яков Дмитриевич
Казанский национальный исследовательский технологический университет.
ул. К. Маркса, 68. Казань, 420015. Россия. E-mail: ysamuilov@yandex.ru

*Ведущий направление; [†]Поддерживающий переписку

Ключевые слова: диметилкарбонат, алкоголиз, мочевины.

Аннотация

Квантово-химическим методом функционала плотности M06/6-311++G(df,p) вычислены свободные энергии, энтальпии и энтропии реакций мочевины с мономером, линейными димером и тримером метанола с последовательным образованием *O*-метилкарбамата и диметилкарбоната.

Первая стадия взаимодействия мочевины с мономером метанола протекает экзотермично, вторая стадия – эндотермично. Энтальпии и энтропии на каждой стадии превращения увеличиваются с возрастанием степени ассоциации метанола. Относительные изменения свободных энергий определяются энтропиями реакций. На стадии взаимодействия мочевины с метанолом с образованием *O*-метилкарбамата, и на стадии образования ДМК, термодинамически реакции с ассоциатами метанола являются более предпочтительными, чем превращения с участием мономера метанола.

Константы равновесия реакции мономера метанола с мочевиной существенно уменьшаются с увеличением температуры. Константы равновесия реакции с участием димера метанола велики, и они обеспечивают практическую необратимость процесса. Еще большими константами равновесия характеризуются превращения тримера метанола с мочевиной. В этом случае константы равновесия увеличиваются с ростом температуры.

Реакции *O*-метилкарбамата с димером и тримером метанола обладают большими константами равновесия, которые возрастают с увеличением температуры. Величины констант равновесия реакций *O*-метилкарбамата с димером и тримером метанола обеспечивают практически необратимое протекание взаимодействий даже при умеренных температурах.