

Я. Д. Самуилов, Н. Н. Шишкина, А. Я. Самуилов

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РЕАКЦИЙ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ДИМЕТИЛКАРБАМАТА 4,4'-ДИФЕНИЛМЕТАНДИИЗОЦИАНАТА

Ключевые слова: карбаматы, изоцианаты.

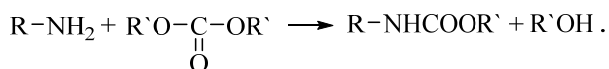
Квантово-химическим методом B3LYP/6-311++G(df,p) определены полные термодинамические характеристики (энтальпии, энтропии, свободные энергии Гиббса, константы равновесия) всех стадий процесса термического распада диметилкарбамата 4,4'-дифенилметандиизоцианата с образованием дифенилметандиизоцианата и метанола. Определены температурные интервалы, обеспечивающие равновесный выход дифенилметандиизоцианата, равный 95÷99%.

Keywords: carbamates, isocyanates.

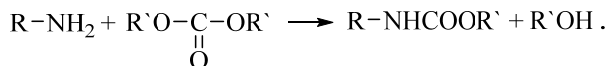
By B3LYP/6-311++G(df,p) quantum-chemical method complete thermodynamic characteristics (enthalpies, entropies, total Gibbs energies, equilibrium constants) were evaluated for separate stages of the thermal decomposition of dimethyl 4,4'-methylenebis(4,1-phenylene)dicarbamate with the formation of diphenylmethandiisocyanate and methanol. The temperature ranges providing the equilibrium yield of diphenylmethandiisocyanate equal to 95–99% were estimated. Principal possibility of obtaining practically pure diphenylmethandiisocyanate while decomposing the dimethyl 4,4'-methylenebis(4,1-phenylene)dicarbamate due to the regulation of temperature of the process was shown.

Введение

Термическое разложение карбаматов, протекающее в соответствии с уравнением:



является перспективным, экологически безопасным методом получения изоцианатов [1-3]. Получение же карбаматов осуществляется взаимодействием первичных аминов с диалкилкарбонатами, главным образом, диметилкарбонатом [4-6]:



Приведенные выше превращения лежат в основе бесфосгенного способа получения изоцианатов, который удовлетворяет всем требованиям «зеленой» химии [7].

Дифенилметандиизоцианат (МДИ) являются одними из наиболее крупнотоннажных промышленных изоцианатов, которые находят широкое применение в индустрии полиуретанов [8]. Обоснованный подход к разработке условий их разложения на изоцианаты и метанол требует знания термодинамических параметров этих реакций. В настоящее время в литературе отсутствуют эти данные. Данная работа посвящена квантово-химическому определению термодинамических параметров распада диметилкарбамата 4,4'-дифенилметандиизоцианата с образованием МДИ и метанола.

Экспериментальная часть и квантово-химические расчеты

Квантово-химические расчеты проводились с использованием программы Gaussian 09 [9]. Оптимизация геометрических параметров всех молекулярных структур, проводилась с использованием трехпараметрического обменно-корреляционного функционала B3LYP и базисом

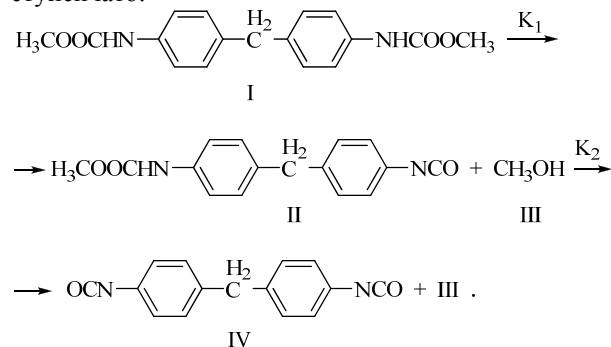
наборе 6-311++G(d,p). Для подтверждения того, что структуры являются минимумами на поверхности потенциальной энергии, и для определения энергии нулевых колебаний, на том же теоретическом уровне были проведены расчеты колебательных частот.

Применение метода B3LYP наиболее целесообразно для исследования большинства органических реакций [10, 11].

Значения стандартных энтальпий образования и свободных энергий Гиббса в газовой фазе ($T=298,15$ К, $p=1$ атм) рассчитаны с учетом энергии нулевых колебаний, а также соответствующих термических поправок к электронной энергии.

Термодинамические параметры реакции термического разложения диметилкарбамата 4,4'-дифенилметандиизоцианата

Термическое разложение диметилкарбамата 4,4'-дифенилметандиизоцианата может протекать ступенчато:



Нами квантово-химическим методом B3LYP/6-311++G(df,p) были рассчитаны термодинамические параметры образования всех приведенных выше участников превращений, и на их основе в дальнейшем определены термодинамические параметры обсуждаемых реакций.

В таблице 1 приведены энтальпии и энтропии реакций обсуждаемых превращений. Общие энтропии реакций ($\Delta S_{\text{общ.}}$) вычислялись как сумма поступательных ($\Delta S_{\text{пост.}}$), вращательных ($\Delta S_{\text{вращ.}}$) и колебательных ($\Delta S_{\text{кол.}}$) энтропий:

$$\Delta S_{\text{общ.}} = \Delta S_{\text{пост.}} + \Delta S_{\text{вращ.}} + \Delta S_{\text{кол.}}$$

Таблица 1 - Энтальпии ($\Delta H_{\text{р-ии}}$, кДж/моль), общие ($\Delta S_{\text{общ.}}$), поступательные ($\Delta S_{\text{пост.}}$), вращательные ($\Delta S_{\text{вращ.}}$) и колебательные ($\Delta S_{\text{кол.}}$) энтропии (Дж/К·моль) реакций распада дикарбамата (I) на изоцианат (IV) и метанол (III) при 298К в газовой фазе

Реакция	$\Delta H_{\text{р-ии}}$	$\Delta S_{\text{общ.}}$	$\Delta S_{\text{пост.}}$	$\Delta S_{\text{вращ.}}$	$\Delta S_{\text{кол.}}$
I→II+III	73.9	174.9	150.6	76.3	-52.0
II→IV+III	75.4	171.8	150.6	76.1	-54.9

Из приведенных в таблице 1 данных следует, что все рассматриваемые превращения являются эндотермическими. Первая стадия разложения бис-карбамата (I) с образованием изоцианаткарбамата (II) характеризуется меньшей величиной энтальпии реакции по сравнению с энтальпией второй стадии – образованием диизоцианата (IV).

Все рассматриваемые реакции характеризуются большими положительными величинами энтропий. В ходе превращений происходит возрастание поступательных и вращательных степеней свободы движения. В соответствии с этим изучаемые процессы характеризуются положительными величинами поступательных и вращательных энтропий (таблица). Отрицательными величинами характеризуются колебательные энтропии реакций. Однако их вклад в общие энтропии взаимодействия перекрывается вкладом поступательных и вращательных энтропий.

Условия разложения диметилкарбамата 4,4'-дифенилметандиизоцианата на МДИ и метанол исходя из термодинамических данных

Приведенные в таблице 1 данные позволяют рассчитать стандартные величины свободных энергий Гиббса реакций. Из этих величин далее можно вычислить константы равновесия превращения. В химических технологиях целесообразно достижения выходов продуктов реакций, находящихся в интервале от 95 до 99%. С целью определения величин констант равновесия, обеспечивающих указанные выходы, мы для модельной реакции:



рассчитали их значения в зависимости от начальной концентрации вещества A (рис. 1).

Если термическому разложению будут подвергаться чистый бис-карбамат, то их начальные концентрации не будут превышать концентрацию 5 моль/л. Из рис. 1 следует, что выход продуктов

модельной реакции, находящийся в интервале от 95 до 99% при данной концентрации, обеспечивают константы равновесия, величины которых находятся в интервале от 90 до 490. Если начальная концентрация вещества будет меньше 5 моль/л, что возможно при разложении бис-карбаматов в растворе, то указанные выходы могут быть достигнуты при меньших величинах констант равновесия (рис. 2).

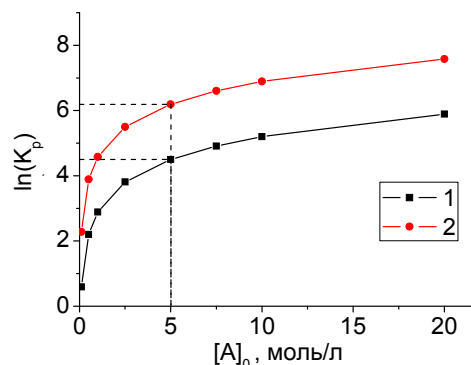


Рис. 1 - Зависимость логарифмов констант равновесия $\ln(K_p)$ модельной реакции $A \rightleftharpoons B + C$ от начальных концентраций вещества A ($[A]_0$). Кривая 1 соответствует равносному выходу продуктов реакции 95%, кривая 2 – 99%

Полученные величины предельных величин констант равновесия позволяют определить интервал температур, при которых достигаются указанные величины констант равновесия при разложении бис-карбамата (I).

На рис. 2 приведены температурные зависимости констант равновесия обсуждаемых превращений, рассчитанных из данных, приведенных в таблице 1.

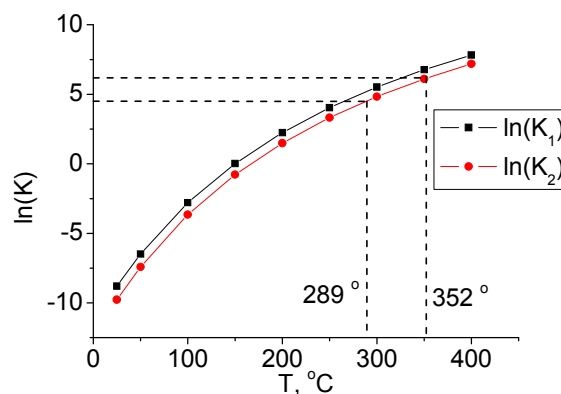


Рис. 2 - Зависимость логарифмов констант равновесия $\ln(K)$ от температуры (T) для элементарных стадий разложения бис-карбамата (I) на диизоцианат (IV) и метанол (III)

Как следует из данных рис. 2, константы равновесия для распада бис-карбамата (I) незначительно выше, чем для соединения (II).

При разложении бис-карбамата (I) термодинамически менее благоприятной является вторая стадия – распад изоцианаткарбамата (III) на

диизоцианат (IV). Поэтому температурные условия разложения должны определяться из условия достижения необходимых констант равновесия в этих наиболее термодинамически неблагоприятных стадиях. Для распада бис-карбамата (I) термодинамически наиболее неблагоприятной стадией является превращение изоцианаткарбамата (II) в диизоцианат (IV) и метанол. На рис. 2 проведены линии, параллельные оси абсцисс. Нижняя линия соответствует константе равновесия, равной 90. Верхняя линия соответствует константе равновесия, равной 490. Из точек пересечения этих линий с кривой, описывающей температурную зависимость константы равновесия K_2 , на ось абсцисс опущены перпендикуляры. Их пересечения с осью абсцисс позволяет определить интервал температур (289÷352°C), которые обеспечивают равновесное разложение изоцианаткарбамата (II) с выходом диизоцианата (IV) 95÷99%. Эти данные соответствуют имеющимся экспериментальным данным по термическому разложению бис-карбамата (I) с образованием диизоцианата (IV) [12].

Таким образом целенаправленно изменяя температуру процесса можно получить практически чистый диизоцианат.

Заключение

Квантово-химическим методом B3LYP/6-311++G(df,p) дана полная термодинамическая характеристика процессов распада диметилкарбамата 4,4'-дифенилметандиизоцианата с образованием дифенилметандиизоцианата и метанола по отдельным стадиям.

Определены температурные интервалы, обеспечивающие равновесный выход дифенилметандиизоцианата, равный 95÷99%.

Показана принципиальная возможность получения практически чистого дифенилметандиизоцианата из диметилкарбамата 4,4'-дифенилметандиизоцианата за счет регулирования температуры процесса.

Литература

1. Wang, Y. Catalytic synthesis of toluene-2,4-diisocyanate from dimethyl carbonate / Y. Wang, X. Zhao, F. Li, Sh. Wang, J.

Zhang // Chem. Technol. Biotechnol. 2001. – Vol. 76. - Iss. 8. – P. 857-861.

2. Uriz, P. A new and efficient catalytic method for synthesizing isocyanates from carbamates / P. Uriz, M. Serra., P. Salagre, S. Castillon, C. Claver, E. Fernandez // Tetrahedron Lett. 2002. – Vol. 43. – Iss. 9. – P. 1673-1676.
3. Dai, Y. Phosgene-free Synthesis of Phenyl Isocyanate by Catalytic Decomposition of Methyl N-Phenyl Carbamate Over Bi₂O₃ Catalyst / Y. Dai, Y. Wang, J. Yao, Q. Wang, L. Liu, W. Chu, G. Wang // Catal. Lett. 2008. – Vol. 123. – Iss. 3-4. – P. 307-316.
4. Wang, G.R. Kinetic and Technological Analysis of Dimethyl Toluene-2,4-Dicarbamate Synthesis / G.R. Wang, Y.T. Wang, X.Q. Zhao // Chem. Eng. Technol. 2005. – Vol. 28. – Iss. 12. – P. 1511-1517.
5. Guo, X. Zinc Carboxylate Functionalized Mesoporous SBA-15 Catalyst for Selective Synthesis Methyl-4,4'-di(phenylcarbamate) / X. Guo, Z. Qin, W. Fan, G. Wang, R. Zhao, Sh. Peng, J. Wang // Catal. Lett. 2008. – Vol. 128. – Iss. 3-4. – P. 405-412.
6. Carafa, M. Synthesis of Organic Carbamates without Using Phosgene: Carbonylation of Amines with Carbic Acid Diesters / M. Carafa, E. Quaranta // Mini-rev. Org. Chem. 2009. – Vol. 6. – Iss. 3. – P. 168-183.
7. Арико, Ф. Диметилкарбонит – современный «зеленый» реагент и растворитель / Ф. Арико, П. Тундо // Усп. Химии. 2010. – Т. 89. – Вып. 6. – С. 532-543.
8. Allport, D.C. Mdi and TDI: Safety, Health and the Enviroment. A Source Book and practical Guide / D.C. Allport, D.S. Gilbert - Chichester: Wiley, 2003. – 438 p.
9. Gaussian 09, Revision A.01, M.J. Frisch at all, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
10. Шамсутдинов, Т. Ф. Теоретическое изучение механизма газофазного элиминирования азотистой кислоты из алифатических С- и О-нитросоединений/ Т. Ф. Шамсутдинов, Д. В. Чачков, Е. В. Николаева, А. Г. Шамов, Г. М. Храпковский// Вестник Казанского технологического университета. 2003. - № 2. – С.27-33.
11. Гимадеев, А. А. Эмпирический и неэмпирический расчет энтальпий образования стандартных аминокислот/ А. А. Гимадеев, Д. В. Чачков, Е. В. Сагадеев, В. П. Барабанов// Вестник Казанского технологического университета. 2009. - № 3. – С.7-10.
12. Li, F. Progress in non-phosgene synthesis of 4,4'-diphenylmethane diisocyanate/ F. Li, Y. Wang, Y. Miao, X. Zhao // Huaxue Gongye Yu Gongcheng. 2006. - № 5. - P. 458-462.

© Я. Д. Самуилов – д-р хим. наук, проф. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ, ysamuilov@yandex.ru;
Н. Н. Шишкина – канд. хим. наук, асс. той же кафедры; А. Я. Самуилов – канд. хим. наук, доц. той же кафедры samuilov.alex@yandex.ru.