

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 базисном 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 ($T=298,15\text{ K}$, $p=1\text{ атм}$) 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 ($DS_{\text{общ.}}$) вычислялись как сумма поступательных ($DS_{\text{пост.}}$), вращательных ($DS_{\text{вращ.}}$) и колебательных ($DS_{\text{кол.}}$) энтропий: $DS_{\text{общ.}} = DS_{\text{пост.}} + DS_{\text{вращ.}} + DS_{\text{кол.}}$. Таблица 1 - Энтальпии ($DH_{\text{р-ии}}$, кДж/моль), общие ($DS_{\text{общ.}}$), поступательные ($DS_{\text{пост.}}$), вращательные ($DS_{\text{вращ.}}$) и колебательные ($DS_{\text{кол.}}$) энтропии (Дж/К•моль) реакций распада дикарбамата (I) на изоцианат (IV) и метанол (III) при 298K в газовой фазе Реакция $DH_{\text{р-ии}}$ $DS_{\text{общ.}}$ $DS_{\text{пост.}}$ $DS_{\text{вращ.}}$ $DS_{\text{кол.}}$ 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 А (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 А ($[A]_0$). Кривая 1 соответствует равновесному 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 (Т) 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 ($289 \div 352^\circ\text{C}$), которые обеспечивают равновесное разложение изоцианаткарбамата (II) с выходом диизоцианата (IV) $95 \div 99\%$. 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 $95 \div 99\%$. Показана принципиальная возможность получения практически чистого дифенилметандиизоцианата из диметилкарбамата 4,4'-дифенилметандиизоцианата за счет регулирования температуры процесса.