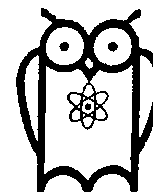




MISKOLCI EGYETEM
MŰSZAKI ANYAGTUDOMÁNYI KAR
TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI DOLGOZAT



AZ ANILIN-NITROBENZOL RENDSZER MELLÉKREAKCIÓINAK ELMÉLETI ÉS KÍSÉRLETES VIZSGÁLATA

THEORETICAL AND EXPERIMENTAL INVESTIGATION
ON THE SIDE REACTIONS OF ANILINE AND NITROBENZENE SYSTEMS

Készítette: HORVÁTH Tamás, III. éves vegyészmérnök BSc hallgató

Konzulens: Dr. SZŐRI Milán, egyetemi docens

.....
szerző aláírása

.....
konzulens aláírása

Miskolc

2021.

Tartalomjegyzék

Absztrakt	3
Bevezetés	4
Célkitűzés	6
Az alkalmazott módszerek bemutatása	7
Kísérleti módszerek	7
UV-látható spektrofotometria (UV/VIS spektroszkópia).....	7
Gázkromatográfia (GC)	8
Alkalmazott számítógépes kémiai módszerek	10
Kvantumkémiai alapok	10
Belső reakciókoordináta (IRC) számítása	11
Oldószer modell.....	11
Elméleti szint	12
Vertikális gerjesztési spektrum számítás	13
Az eredmények.....	14
Anilin és nitrobenzol elegye szobahőmérsékleten tárolva	14
Anilin és nitrobenzol reakciójának vizsgálata UV-látható fény spektrofotometriás módszerrel.....	15
A megfelelő koncentráció meghatározása.....	15
Vertikális gerjesztési energia meghatározása	17
Kísérleti eredmények.....	19
Anilin és nitrobenzol reakciójának vizsgálata gázkromatográfiás módszerrel	20
Kvantumkémiai számítások	22
Képződési entalpia meghatározása	22
A számított reakciómechanizmusok bemutatása	25

Salétromossav eliminációs mechanizmus.....	26
Savkatalizált salétromossav eliminációs mechanizmus	27
Vízeliminációs mechanizmus	28
Savkatalizált vízeliminációs reakció	29
További mechanizmusvizsgálatok.....	30
Összefoglaló	32
Irodalomjegyzék	34

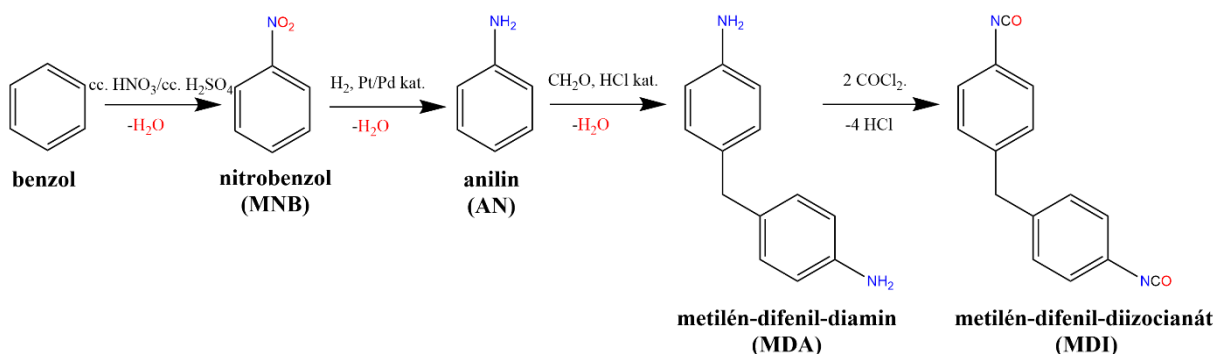
Absztrakt

Az anilin a szerves vegyipar egyik legmeghatározóbb alapanyaga, az izocianát, ezen keresztül a poliuretángyártás kiindulópontja. Az anilin (fenil-amin) előállítása nitrobenzol katalitikus hidrogénezésével történik, palládium vagy platina katalizátoron keresztül. A gyártás során felmerülhet annak a lehetősége, hogy ezen kiindulási nitrobenzol és a termék (anilin) reakcióba lép egymással például a katalizátor kimerülése után. A kísérleti eredmények alapján elmondható, hogy a két komponens között szobahőmérsékleten is, hosszabb idő elteltével (20 nap) lejátszódnak kémia reakciók, hiszen a gázkromatográfiás mérések során jelentős mennyiségű melléktermékek képződését detektáltuk. Az előállított anilin tisztaságára vonatkozó standardok alapján a nitrobenzol koncentrációja nem haladhatja meg az 5 ppm-et. Kémiai minőségükről mérésekből jelenleg kevés információ áll rendelkezésre. Kvantumkémiai módszerekkel viszont feltérképezhető az anilin és a nitrobenzol reakcióinak lehetséges mechanizmusai és termékei is. TDK dolgozatomban az általam végzett elméleti és kísérleti vizsgálatok eredményeit mutatom be. A számítógépes kémiai vizsgálatokat a Gaussian09 programcsomagon keresztül végeztem a G3MP2B3 kompozit modell segítségével, amely különböző ab initio számításokat ötvöz empirikus korrekciókkal kiegészítve. A kísérletek nyomon követésére kétféle analitikai módszert, az UV spektrofotometriát, valamint a gázkromatográfiát választottam, amelyek segítségével a kiindulási anyagok koncentrációcsökkenését, illetve a keletkező termékek koncentrációnövekedését kívántam monitorozni. A kísérleteimet többfajta hőmérsékleten (30, 50, 70 és 100 Celsius fokon), először oldószeres (2-propanol), majd oldószermentes közegben is elvégeztem. Az elért eredmények alapján elmondható, hogy a számított reakciógátak a kísérleti vizsgálatok során is megmutatkoztak. Hosszabb idő elteltével azonban játszódhatnak le mellékreakciók, amelyek megértése rendkívül fontos az anilinyártás hatékonyságának növelése érdekében.

Bevezetés

A nitrobenzol a legegyszerűbb aromás nitrovegyület. Színtelen, vagy enyhe sárga színű, keserű mandula szagú, mérgező folyadék, olvadáspontja 6°C, forráspontja 210°C.[1] 1834-ben egy német vegyész, Eilhardt Mitscherlich állította elő benzol nitrálásával (1. ábra, első reakciólépés), azóta is ezt a módszert alkalmazzák a vegyiparban. Az anilingyártás alapanyaga, megközelítőleg az előállított nitrobenzol 95%-a erre fordítódik, ezáltal a metilén-difenil-diizocianát (MDI) és a poliuretángyártás kiindulópontja.

Az anilin az aminok csoportjába tartozó, nitrogéntartalmú aromás szerves vegyület. Jellegzetes szagú, vízben rosszul oldódik (3,6 g/100 ml víz), olvadáspontja -6°C, forráspontja 184°C, rendkívül mérgező, színtelen folyadék.[1] Levegőn lassan oxidálódó, gyenge bázis ($pK_b=4,63$). A világ éves anilin termelése 2005-ben már elérte a 3,6 millió tonnát, a műanyagok iránti fokozatos többletigények miatt termelésének további felfutása várható.[2] Az anilin 75-85 százalékából a poliuretán gyártáshoz szükséges MDI prekuzort, metilén-difenil-diamint (MDA) állítanak elő. Ahogy azt az 1. ábra harmadik reakciólépése mutatja, a nitrobenzoból előállított anilint formaldehiddel savas közegben (HCl), 60-110°C-os hőmérsékleten reagáltatva kialakul az MDA.[3] Ezután az MDA foszgéneezése következik, amely során keletkezik az MDI. Az utolsó két lépés reakciómechanizmusát tisztázta nemrégiben a Miskolci Egyetem Számítási Kémiai Kutatócsoportja.[4], [5]



1. ábra. Metilén-difenil-diizocianát előállításának teljes reakciósémája.

Anilint ugyan fenol aminálásával is állítottak elő, azonban ezt a módszert gazdasági okokból a 30-as évektől már nem alkalmazzák, így a nitrobenzoból kiinduló katalitikus hidrogénezési eljárás jelenleg a legkorszerűbb anilin előállítási módszer, ezt tartalmazza az 1. ábra is. A nitrobenzol katalitikus hidrogénezése rendkívül exoterm (544 kJ/mol a reakcióval járó hőfelszabadulás), hidrogénfelesleget alkalmaznak a gáz és a kondenzált fázisú reakcióban

egyaránt. A hidrogéngáz tisztasága nagyban befolyásolja a reaktor, valamint a kompresszor méretét. Az anilingyártás fix-, és fluidágyas reaktorokban is kivitelezhető. Az előbbi Bayer és Allied dolgozták ki, akik 300-475°C-on nikkel-szulfid katalizátorral végezték a hidrogénezést. Ebben az esetben az anilin szelektivitása 99%. A katalizátor aktivitása lassan csökken, a korom lerakódás miatt. A regenerálás levegőn történik 250-350°C-on, hidrogéngázzal történő kezeléssel. Fluidágyas katalizátort alkalmaz a BASF vegyipari vállalat, az általuk használt katalizátor réz-, króm-, bárium-, és cink-oxid keveréke SiO₂-ágyon. A reakció 270-290°C-on történik, 1-5 bar nyomáson, feleslegben alkalmazva a hidrogént. A nagy mennyiségben felszabaduló hőenergiát a fluidágyba épített hűtőrendszer vonja el. A katalizátor rendszeres regenerálása szükséges, az anilin szelektivitása 99,5%, a módszerrel nagyjából 500 kg anilint képesek előállítani óránként[6]. A fluidágyas reaktorban nagymennyiségű gázbuborék is megtalálható, így a buborék belsejében lévő nitrobenzol nincs közvetlen kontaktban a katalizátorral, amit tovább ronthat a katalizátor részecskék és a gázok turbulens áramlása a reaktorban [7]. Ahogy azt az 1. ábra is mutatta, az anilin az MDI intermediere, a végtermék minősége erősen függ az intermedierek minőségétől, ezért a gyártás során az előállított anilintól elvárt a nagy tisztaság, a nitrobenzol koncentrációja az anilin termékben nem haladhatja meg az 5 ppm-et a desztilláció után.[8] Ennek oka az, hogy a további lépésekben elkerülhető legyen a nemkívánt melléktermékek képződése, mint például a nitrobenzol és az anilin reakciójának termékei.

Célkitűzés

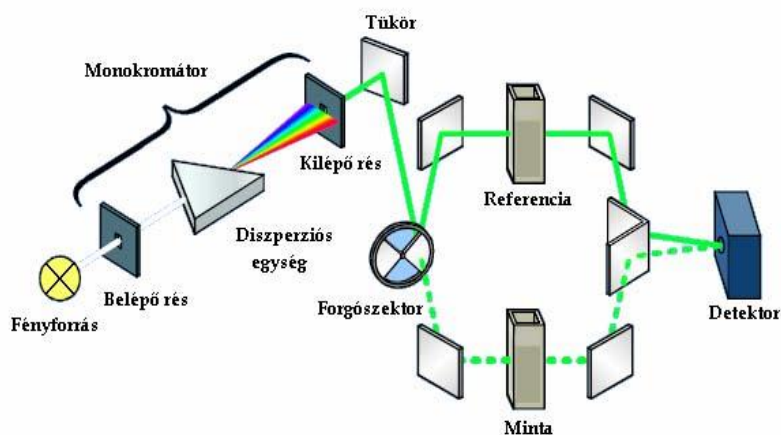
A poliuretángyártás utóbbi évekbeli ugrásszerű növekedése eredményeképpen az éves szinten előállított anilinmennyiség is jelentősen növekedett. A kutatásom során az volt a célom, hogy az anilin és a nitrobenzol rendszer mellékreakcióiról kísérleti információkat gyűjtsek, és megállapíthassam a lehetségesen képződő szennyezőket. A meghatározott és feltételezett termékek képződéséhez felderítsem a reakciómechanizmusokat, a termékeket és a reaktánsokat jellemezzem termokémiai és spektroszkópai szempontból. Az anilin és nitrobenzol között lejátszódó reakciókról nem sokat tudunk, eddig kevés tanulmány jelent meg a témával kapcsolatban, így első lépésként a reakciók vizsgálatához szükséges analitikai körülmények meghatározásával, majd kvantumkémiai módszerekkel négy reakciómechanizmus vizsgálatát végeztem el.

Az alkalmazott módszerek bemutatása

Kísérleti módszerek

UV-látható spektrofotometria (UV/VIS spektroszkópia)

A spektrofotométer olyan optikai berendezés, amellyel a λ hullámhosszú monokromatikus fény egy adott mintán bekövetkező fényintenzitás változását nagy pontossággal mérni lehet. Az UV-VIS spektrofotometria híg oldatok esetén alkalmazható mind minőségi, mind mennyiségi analízis elvégzésére. Napjaink spektrofotométerei kompakt berendezések, az oldószer spektrumával való gyors, egyszerű korrekció érdekében két fényúttal rendelkeznek. Egyik fényútba kerül a tiszta oldószert tartalmazó kuvetta (referencia), míg a másikba a minta homogén oldatát tartalmazó kuvetta (**2. ábra**). A sugárforrásból kilépő fényt két fényútra bontják fel, amelyekből az egyik a referenciaoldaton, a másik a mintán halad keresztül. Így gyakorlatilag a két fényintenzitás azonos időben mérhető, használata rendkívül gyors. UV-VIS meréseim során egy SHIMADZU UV-1800-as készüléket használtam (**3. ábra**).



2. ábra A spektrofotométer vázlata



3. ábra Shimadzu UV-1800 UV-vis spektrofotométer

A bemenő ($I_0(\lambda)$) és mintán átjutó ($I(\lambda)$) fény intenzitásából kapott abszorbancia-értékekből ($A(\lambda) = \lg(I_0/I)$) a *Lambert-Beer törvény* segítségével az elnyelést okozó komponens koncentrációja meghatározható. A Lambert-Beer-törvény egy optikai tapasztalati összefüggés, amely a fény abszorpciója és azon közeg tulajdonságai között teremt kapcsolatot, melyben a fény terjed. Az abszorbancia felírható az elnyelő közeg ε moláris abszorpciós együtthatójának, az abszorbeáló részecskék c koncentrációjának és a fény által a mintában megtett úthossz (l) szorzataként [9]:

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \cdot l \cdot c$$

Amennyiben az abszorbancia koncentráció adatpárok rendelkezésre állnak egy adott oldott anyag és oldószer párra, az úthossz ismeretében a moláris abszorpciós együttható meghatározható.

Gázkromatográfia (GC)

Széles körben alkalmazható analitikai módszer a gázkromatográfia, mely termikusan stabil, illékony vegyületek elválasztására szolgáló eljárás. Előnyei közé tartozik a hatékonysága, szelektivitása, kicsiny mintaigénye és egyszerűsége. A módszer működésének alapja az, hogy a mozgófázisba kevert mintaelegyet szoros kapcsolatba hozzuk egy azzal nem elegyedő fázissal (állófázis). A mintaelegy komponensei az állófázissal való kölcsönhatásuk különböző mértékének megfelelően elkülönülnek egymástól, így azok különböző időpontokban érkeznek

a detektorra, ezáltal a detektor külön-külön érzékelni képes a mintában lévő több komponenst. A detektorjel idő függvényében való ábrázolásakor a mintakomponenseket reprezentáló csúcscsoportot észlelhetünk, amit kromatogramnak nevezünk.[10] Az általam használt eszköz egy Shimadzu GC-2010 Plus gázkromatográf volt **(4. ábra)**.



4. ábra SHIMADZU GC-2010 Plus gázkromatográf

Az analíziséhez a mintatartóba 2 ml mintát helyeztem és az automata adagoló 1 μ l térfogatot juttatott az injektorba, amelynek hőmérséklete jóval a komponensek forráspontja fölött volt (320°C), a split arány 20-nak lett választva. Az elválasztást 60 m hosszú és 0,32 mm átmérőjű ZEBRON-1 típusú kapillárkolonna végezte, melynek filmvastagsága 5 μm volt. A gázáram lineáris sebessége az oszlopon 45 cm/másodperc. A komponensek mennyiségi meghatározására 321°C -os lángionizációs detektort (FID) használtam, kiegészítőgázként 30,0 ml/perc áramú nitrogén szolgált. A láng fenntartásához szükséges hidrogén és levegő áramok térfogati sebessége 40 és 400 ml/perc-re lettek beállítva.

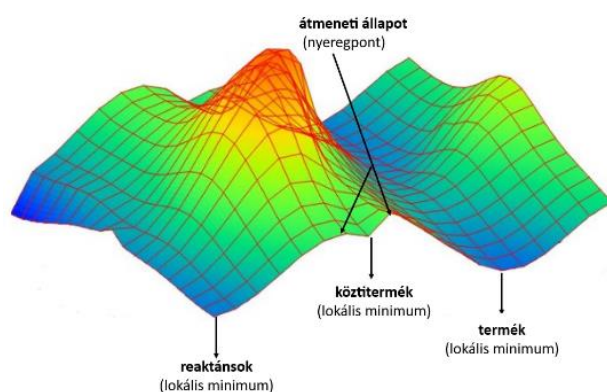
Alkalmazott számítógépes kémiai módszerek

Kvantumkémiai alapok

A komplex molekuláris rendszerek tulajdonságait meghatározhatjuk kvantumkémiai modelleken alapuló számítógépes szimulációkkal. A modellezés segítségével kiegészíthetjük kísérleti eredményeinket, akár instabil köztitermékeket és átmeneti állapot szerkezeteket is meghatározhatunk. Az E energiájú molekuláris rendszer állapotát az időfüggetlen Schrödinger-egyenlettel írhatjuk le, ahol $\hat{H}$ a Hamilton-operátor, Ψ pedig a mikrorendszer hullámfüggvénye.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Az egyenlet megoldásához a legtöbb esetben az adiabatikus és Born-Oppenheimer közelítéseket kell alkalmaznunk. Ennek köszönhetően a molekuláris Schrödinger-egyenlet bizonyos további közelítésekkel, rögzített magkonfigurációk esetén megoldható. Az atommagok távolságának változtatásával és a fenti közelítések felhasználásával, minden pontban közelítve az elektronikus Schrödinger egyenlet megoldását, a molekula potenciálgörbéje számítható. A mag-mag távolság potenciális energiája egy bizonyos pontban minimális, ez az egyensúlyi magtávolság és tulajdonképpen a potenciális energiaminimumhoz rendelt szerkezetet nevezzük molekulának. Többatomos, nemlineáris molekula esetén, N atommagnak $3N-6$ szabadsági foka van, így a különböző magkonfigurációk a $3N-6$ dimenziós tér felületét adják. Ezt nevezzük potenciális energia felületnek (PES) (5. ábra).



5. ábra. Egy sematikus potenciális energia felület (PES)

A potenciálgörbe legalacsonyabb pontjának energiaértékét ($E_{\min}$) egy molekula sem veheti fel a valóságban, hiszen a Born-Oppenheimer közelítés alapján, az a molekula atommagjainak mozdulatlanságát feltételezi. Ezzel ellentétben az egyensúlyi magtávolság körül az atomok

legalább zérus ponti rezgést (ZPVE) végeznek. A magmozgás leírásához újabb közelítést alkalmazunk, az úgynevezett harmonikus oszcillátor modell. A modell segítségével az E_{min} energiát a magok kinetikus energiájával (zérus ponti energiakorrekció) korrigálhatjuk. Tehát 0 K hőmérsékleten, a molekula energiája egyenlő lesz a zérus ponti rezgéssel korrigált energia értékével (E_0):

$$E_0 = E_{min} + ZPVE$$

A potenciális energia lokális minimumain túl, az elsőfajú nyeregpontoknak is van kémiai jelentéstartalma. Ezen magkonfigurációkat átmeneti állapot szerkezetnek (TS, transition state) nevezzük, és tulajdonképpen maximumok a minimális energiaútvonal mentén, amelyek összekötik a reaktánsokhoz tartozó lokális minimumokat a termékekével. Amennyiben az egyik közeli minimum energiája nagy, akkor a hozzátartozó molekulát köztiterméknek, intermediérnek nevezzük (**5. ábra**).

Belső reakciókoordináta (IRC) számítása

Ahhoz, hogy megismerjük az előbb említett modellek által optimalizált átmeneti állapot szerkezetek természetét, ki kell számítanunk a potenciálfelületen a kiindulási anyagokból, a végtermékekhez vezető teljes utat. A lehetséges reakcióutak közül megkülönböztetjük azt a belső reakció koordinátát (intrinsic reaction coordinate, azaz IRC), amely mellett a klasszikus részecske a potenciális energia maximális gradiense mentén mozogva megtesz a két minimumot összekötő nyeregpontról az egyes minimumokig. Az IRC számítása nagy segítség lehet annak eldöntésében, hogy az adott nyereg pont megegyezik-e a keresett átmeneti állapottal. Ennek megítélésére a legegyszerűbb módszer az, ha az IRC-t a két minimum (kiindulási és végállapot) felé számítjuk.

Oldószer modell

A legtöbb ipari fontosságú reakció kondenzált fázisban, illetve oldószeres közegben játszódik le. A rendszer energiája nagy mértékben változik, ha a komponensek kölcsönhatnak a környezetük molekuláival. Kvantumkémiai számításaim során univerzális, bármilyen töltéssel rendelkező, vagy semleges molekulára alkalmazható SMD kontinuum szolvatációs modellt[11] használtam. A modell alapja az oldott anyagra számított kvantummechanikai töltéssűrűség, amely kölcsönhat a szomszédos molekulákat reprezentáló elektromos kontinuummal. Ennek köszönhetően nem szükséges leírunk az oldószer molekuláris tulajdonságait, elegendő a vizsgált rendszerrel való kölcsönhatásait figyelembe vennünk. Tehát a modellben az oldószer

nem explicit jelenik meg, hanem egy az oldószer és oldott anyag határfelületén, atomi „felületi feszültséggel” rendelkező, dielektromos közegként. Ennek köszönhetően elegendő az oldószer dielektromos állandóját (ϵ) ismernünk a modell felépítéséhez, amely megmutatja az oldószer kémiai polaritását. A számításaimat anilin, valamint nitrobenzol oldószeres közegben végeztem el. A kísérletek során használt izopropanol oldószer dielektromos állandója az anilin és a nitrobenzol értékei közé esik (**1. táblázat**), a kis eltérések okán nem végeztük el a számításokat ebben a közegben. Az oldószeres permittivitás értékeit az alábbi táblázat (**1. táblázat**) mutatja be. Az SMD solvatációs modell átlagos eltérése semleges molekulák esetén a kísérleti solvatációs energiáktól 2,5-4 kJ/mol.[11]

1. táblázat. Releváns oldószeres dielektromos állandói (20°C-on)

Oldószer	Dielektromos állandó (ϵ)
anilin	7,3
nitrobenzol	35,7
2-propanol	18,3

Elméleti szint

A munkám során a G3MP2B3 kompozit modellt[12] alkalmaztam a molekulák optimált szerkezeteinek és termokémiai tulajdonságainak meghatározására. A módszer sűrűség funkcionál alapú B3LYP/6-31G(d) elméleti szinten hajtja végre a geometriák optimalizálását. A B3LYP/6-31G(d) egy viszonylag gyors számítási mód a molekulászerkezet meghatározásához a többi elméleti szinthez képest, ennek ellenére a legtöbb esetben jó egyezést mutat a magasabb elméleti szintű számítási eredményekkel, valamint a kísérleti értékekkel is. Hasonló megállapítás tehető a skálázott B3LYP/6-31G(d) rezgési frekvenciákra is. A pontos kvantumkémiai eredmények kulcsa az elektronikus energia megfelelő számítása, ehhez a G3MP2B3 három energiatagot használ fel, az elektronkorrelációs tagnál ezt egy alacsonyabb szintű kvantumkémiai számítás (MP2) és egy magasabb QCISD(T) [13] közötti energiakülönbség számításával érjük el 6-31G(d) bázisfüggvény felhasználásával. A bázisfüggvényt az elektronpályák közelítéséhez kell kiválasztanunk, és mivel a 6-31G(d) viszonylag kevés közelítőfüggvényt tartalmaz, a második energiatag a bázisfüggvénykorrekciót végzi el MP2 szinten. A bázisfüggvény korrekcióhoz a korábban már említett 6-31G(d) báziskészletet használtam, valamint a nagyobb GTMP2Large báziskészletet. A G3MP2B3 modell nagymértékű pontossága a nagyszámú kísérleti termodinamikai eredményekhez

illesztett magasabb rendű, általános, nem rendszerspecifikus korrekciós tagnak (HLC, higher level correction) is köszönhető. A módszer pontosságát megalkotói egy 299 részecskét tartalmazó termokémiai adatbázison tesztelték[12] és azt találták, hogy a módszer átlagos abszolút eltérése 5,2 kJ/mol. Az eredmények ettől is jobbak, amennyiben a számomra relevánsabb alcsoportra, a szerves molekulákra végezzük el a tesztet (3,1 kJ/mol). Ez a kémiai pontosság körüli érték feltételezhető a nitrobenzol és az anilin reakciójában résztvevő részecskékről is.

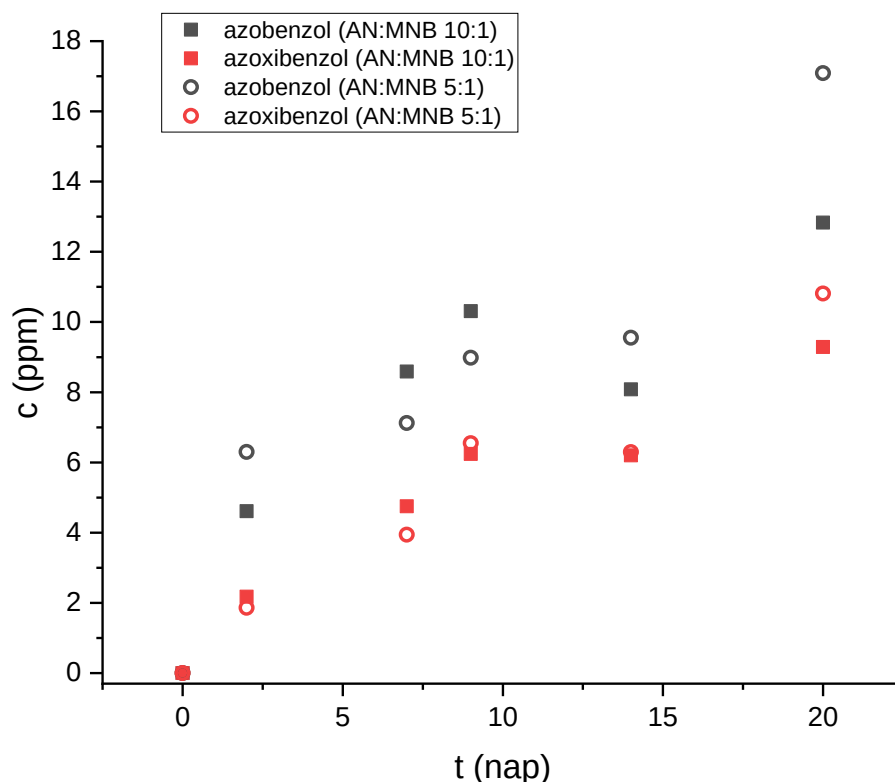
Vertikális gerjesztési spektrum számítás

Az UV vagy látható fény tartományban egy foton elnyelésével járó vertikális gerjesztés során az alapállapotú elektron gerjesztett állapotba kerül. Azonban az elektronátmenet több nagyságrenddel gyorsabb folyamat, mint a molekularezgések, ennél fogva az elektrongerjesztés során a molekulageometria nem képes pillanatszerűen lekövetni a változást. Tehát az alapállapothoz tartozó potenciálfelületről vertikálisan jutunk el a gerjesztett állapot potenciáljához, amelynél a molekulageometria nem, csak a részecske energiája és elektronsűrűség-eloszlása változik. Ezt nevezik *Franck-Condon* elvnek.[14] A kísérletek során megfigyelt elektronikus energiaátmenetek olyan molekulákból indulnak ki, amelyek különböző rezgési állapotokban vannak (alap-, és gerjesztett állapot), így a spektrumon az elektronikus gerjesztés sávvá szélesedik annak függvényében, hogy melyik állapot, milyen mennyiségben van jelen. Az elektronikus gerjesztésekre történő számítások szintén a Gaussian09 programcsomagba implementáltak és felhasználásával a gerjesztési spektrumok prediktálhatók.

Az eredmények

Anilin és nitrobenzol elegye szobahőmérsékleten tárolva

Az anilinyártás során a katalizátor kimerülésével, valamint fluidágyas reaktorok esetében a buborékképződéssel és a lamináris áramlással nitrobenzol maradhat vissza. Az anilin tárolás közben reakcióba léphet a nitrobenzollal. Ezen viselkedés vizsgálatához két eltérő tömegarányú, tiszta anilin-nitrobenzol elegyet tároltunk szobahőmérsékleten. Az elegyeket gázkromatográfiás módszerrel vizsgáltuk, terméketektálás érdekében. Két nap elteltével ppm koncentrációkban megjelentek azonosított melléktermékek is, nevezetesen azobenzol, valamint feltételezhetően azoxibenzol. 20 nap után már 10 ppm körüli mennyiségű ezen termékek koncentrációja **(6. ábra)**. Összességében elmondható, hogy hosszabb idő elteltével, szobahőmérsékleten tárolva a komponensek kölcsönhatásba lépnek és termékképződést tapasztalhatunk.

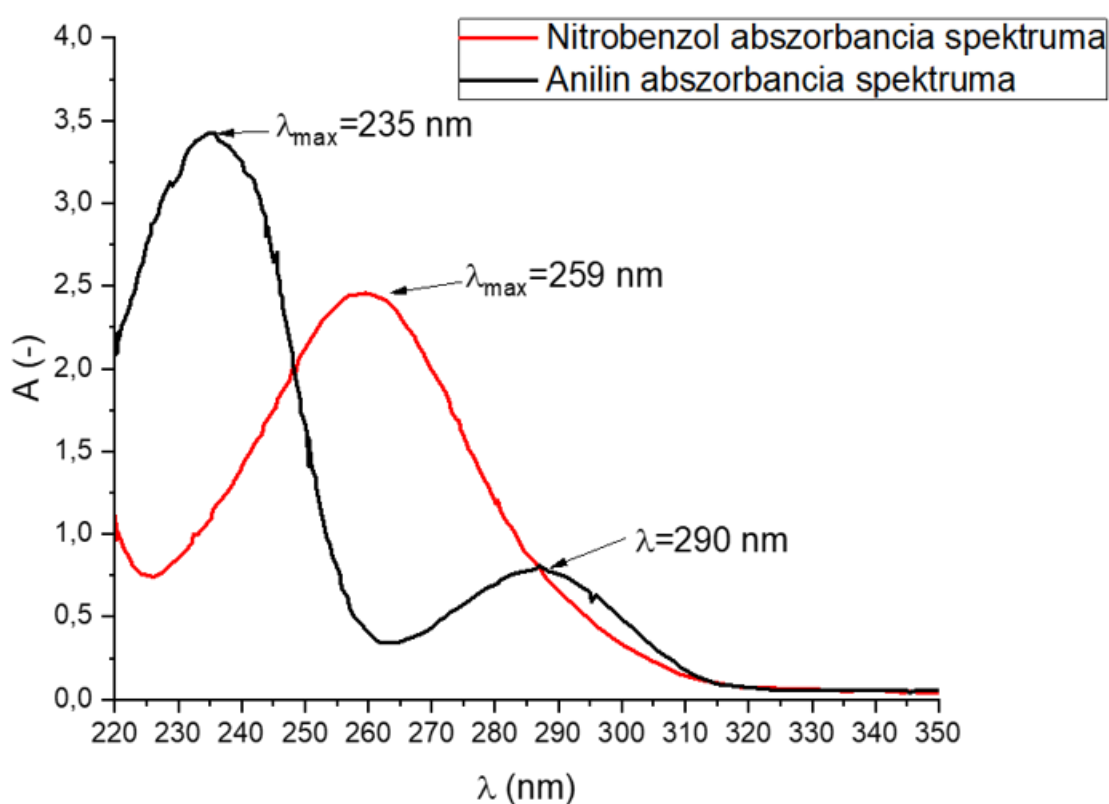


6. ábra Termékek képződésének időfüggése az anilin-nitrobenzol rendszerben (szobahőmérsékleten)

Anilin és nitrobenzol reakciójának vizsgálata UV-látható fény spektrofotometriás módszerrel

A megfelelő koncentráció meghatározása

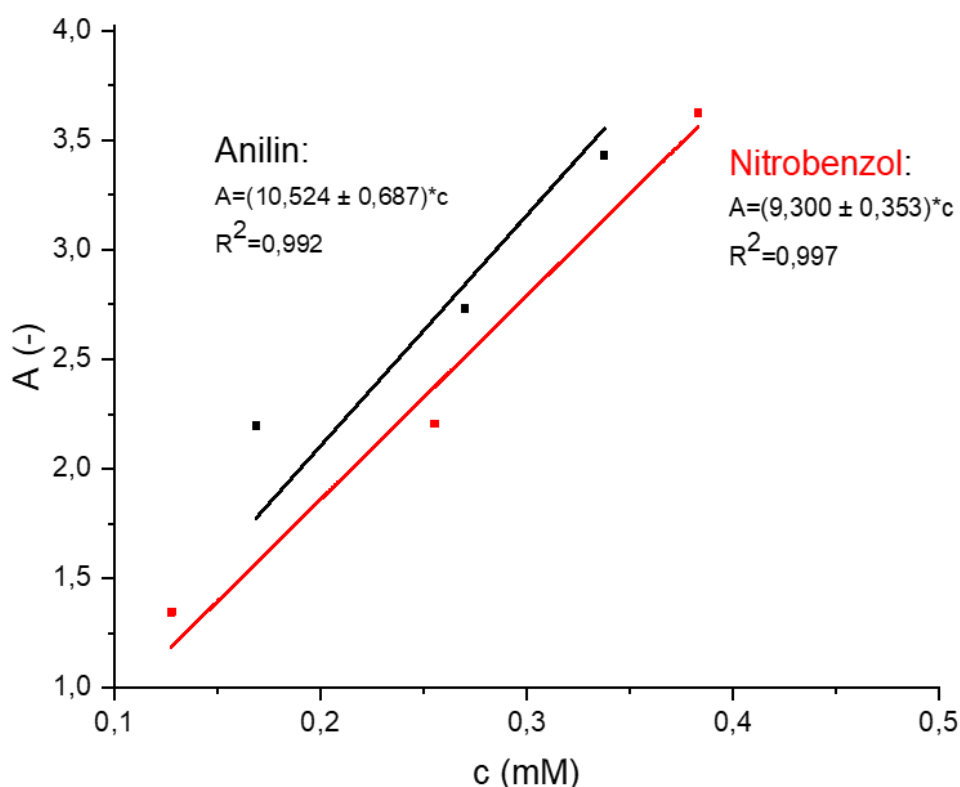
A GC-s anilin nitrobenzol meghatározás mellett a BorsodChemnél rendszeresen használt analitikai eljárás az UV-VIS spektrofotometria és a nagynyomású folyadékkromatográfia (HPLC). Az analitikai vizsgálatokhoz én az előbbi kettőt használtam. Felvettem mindkét reaktáns izopropanolos mintájának UV spektrumát (**7. ábra**).



7. ábra Anilin és nitrobenzol abszorbanciaspektruma

A két minta koncentrációja 40 ppm (parts per million by mass) volt. Az anilin abszorbancia spektrumán két eltérő abszorbancia maximum van, egy jelentősebb 235 nm-en, illetve egy kisebb 290 nm-nél. A nitrobenzol spektrumának 259 nm-en van csak maximuma, amely sáv viszonylag széles és nagy átfedést mutat az anilin kisebb abszorbanciájú csúcsával, amely így módon nem alkalmas mennyiségi meghatározásra. Viszont 235 nm-en és 259 nm-en a két komponens egymás mellett detektálhatónak tűnik, hiszen az anilin spektrumának egyik minimuma egybeesik a nitrobenzol maximumának pozíciójával. A kapott abszorbancia-

értékekből a Lambert-Beer törvény segítségével koncentrációt számolhatunk. Ehhez meg kellett megtaláljam azt a koncentrációt, ahol mind az anilin, mind a nitrobenzol abszorbancia maximuma mérési tartományban van, azaz a mintáim kémiai analízise elvégezhető. Az általam használt Shimadzu UV-1800 UV-VIS spektrofotométer **(3. ábra)** -4 és 4 közötti tartományban képes mérni az abszorbanciát.[15] A célom az volt, hogy ezen tartomány számtani közepéhez konvergáljanak a mérési eredményeim, de a hígított elegyek koncentrációja se legyen túl kicsi. A kalibrációhoz 5, 20, 30, 40, 60, 80 és 100 ppm-es anilin-etanol, valamint nitrobenzol-etanol elegyeket készítettem és megmértem az abszorbanciájukat (A). Az alábbi táblázat **(2. táblázat)** alapján jól látható, hogy 60 és 100 ppm közötti koncentrációk esetén, már a műszer méréshatárán tartózkodunk, az abszorbancia koncentráció görbe ellaposodik, ezért ebben a tartományban az UV-Vis spektrofotométer alkalmatlan a pontos mennyiségi analízisre. A 20-40 ppm közötti sávban azonban, viszonylag nagy pontossággal mérhetünk, köszönhetően az origóba mutató abszorbancia-koncentráció adatok lineáris viselkedésének.



8. ábra Anilin és nitrobenzol kalibrációs görbéje

Ez egyúttal alkalmas a moláris abszorpciós együttható meghatározására is mindkét komponens izopropanolos elegyének esetében, az anilin esetében ez az érték $10,524 \pm 0,687 \text{ mM}^{-1}\text{cm}^{-1}$, míg a nitrobenzol esetében $9,300 \pm 0,353 \text{ mM}^{-1}\text{cm}^{-1}$ -nek adódott.

2. táblázat Különböző koncentrációjú anilin és nitrobenzol oldatok abszorbancia értékei

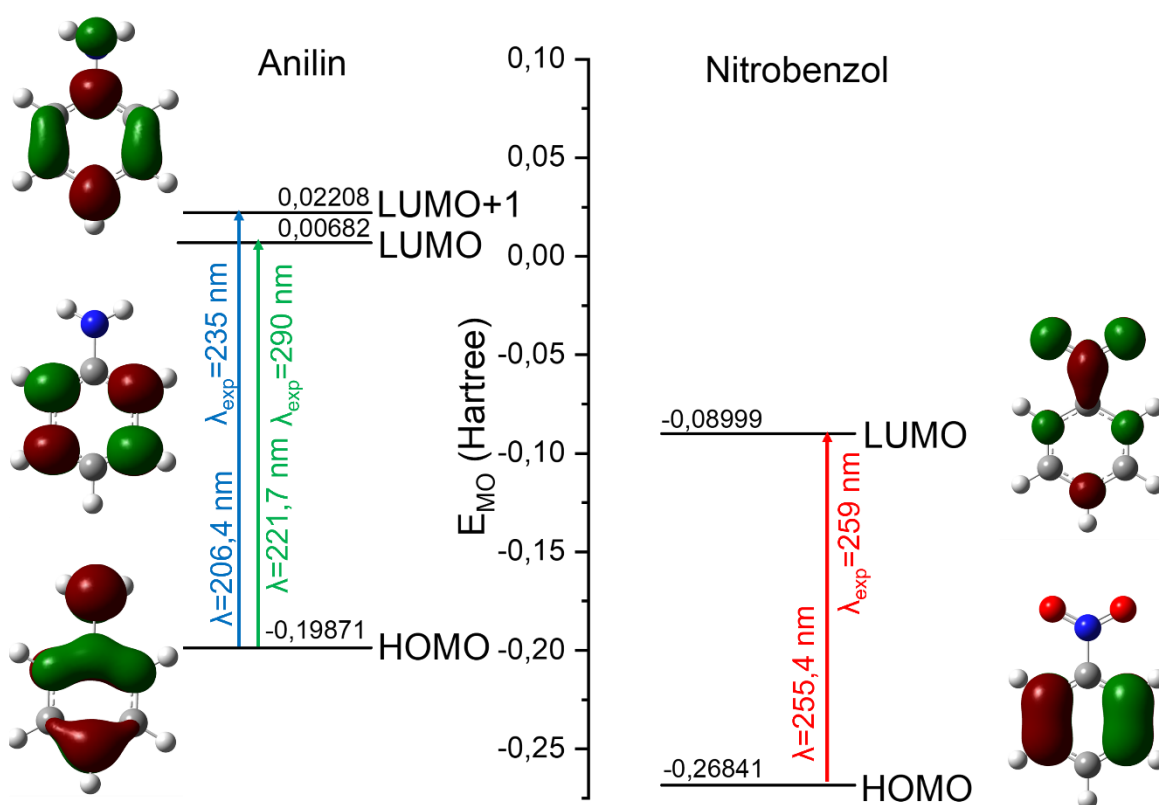
Minta	c (ppmm)	c (mM)	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$	A (-)
anilin	100	0,844	202	3,871
	80	0,675	228	3,687
	60	0,506	236	3,591
	40	0,338	235	3,431
	32	0,270	235	2,294
	20	0,169	235	2,197
nitrobenzol	100	0,638	248	4,000
	80	0,511	252	3,978
	60	0,383	256	3,623
	40	0,255	259	2,206
	20	0,128	259	1,345

A mintáim töménysége miatt (50 m/m%-os anilin-oldat), a kalibrálósorhoz hígítanom kellett azokat, hogy az UV-VIS spektrofotométeren mérhessem őket. Ehhez először 0,01 g-ot mértem ki a mintából, majd 5 g oldószert adtam hozzá, így 1000 ppm koncentrációjú anilin oldatot kapva. Végül ezt az 1000 ppm-es oldatot tovább hígítottam, úgy, hogy 0,1 g-ot vettem ki az oldatból és 3 g oldószert adtam hozzá, így kapva például a 32 ppmm-es anilines oldatot.

A reaktánsok vertikális gerjesztési energiájának meghatározása

A mérés molekuláris hátterének értelmezéséhez elvégeztem az anilin és a nitrobenzol esetében vertikális gerjesztési energia meghatározását kvantumkémiai módszerek segítségével. Az UV–VIS tartományba eső fotonenergia hatására az alapállapotú anilin, vagy nitrobenzol molekula a legnagyobb energiájú betöltött molekulapályáján (HOMO) lévő egyik

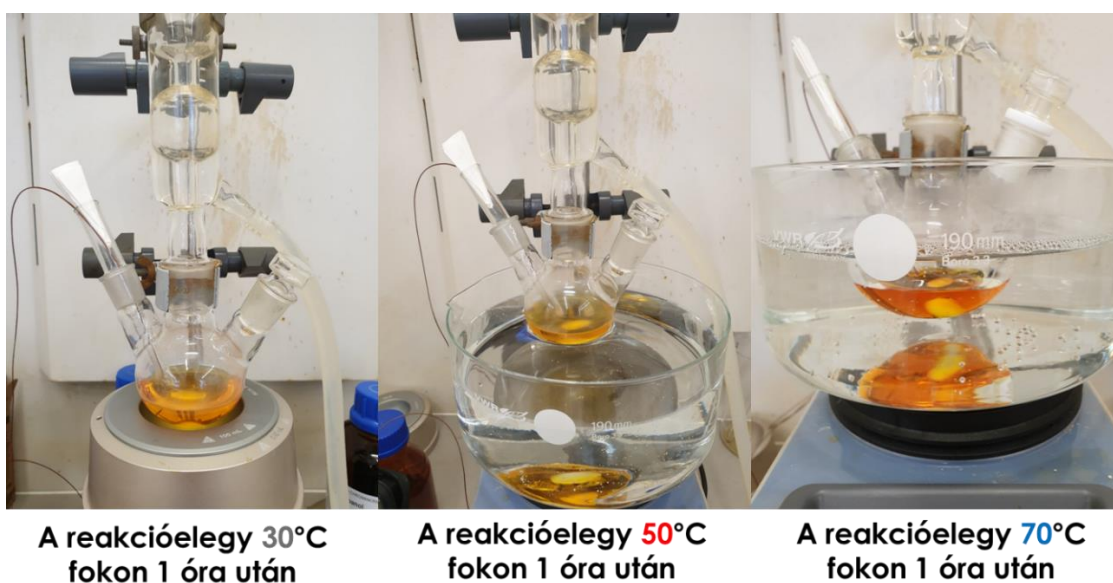
elektron a legalacsonyabb energiájú betöltetlen molekulapályára (LUMO) kerül, ezáltal a molekula elektronikusan gerjesztett állapotú lesz. Amennyiben a foton energiája elegendő, akkor további molekulapályák is elérhetővé válnak a HOMO-pályán lévő elektron számára (pl. LUMO+1). A B3LYP/6-31G(d) szintű vertikális gerjesztési energia számításokból a nitrobenzol első gerjesztés energiája ($E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$) 255,4 nm-nek adódott, ami alig tér el a mért abszorpciós maximum hullámhosszától ($\lambda_{\text{exp}} = 259 \text{ nm}$). Az elektronátmenethez tartozó molekulapályákat a **9. ábra** mutatja, a HOMO pálya a gyűrűn, míg a LUMO a nitrocsoporton lokalizálódik. Viszonylag jó egyezés volt tapasztalható az anilin második vertikális elektrongerjesztési energiájára is, amely a B3LYP/6-31G(d) számítás során 206 nm adódott, míg a kísérleti abszorpciós maximum 235 nm-en helyezkedik el. A számítás jelentősen túlbecsüli az anilin első gerjesztési energiáját, mivel az 221,7 nm-nek adódott miközben a mért sáv maximuma 290 nm-nél volt.



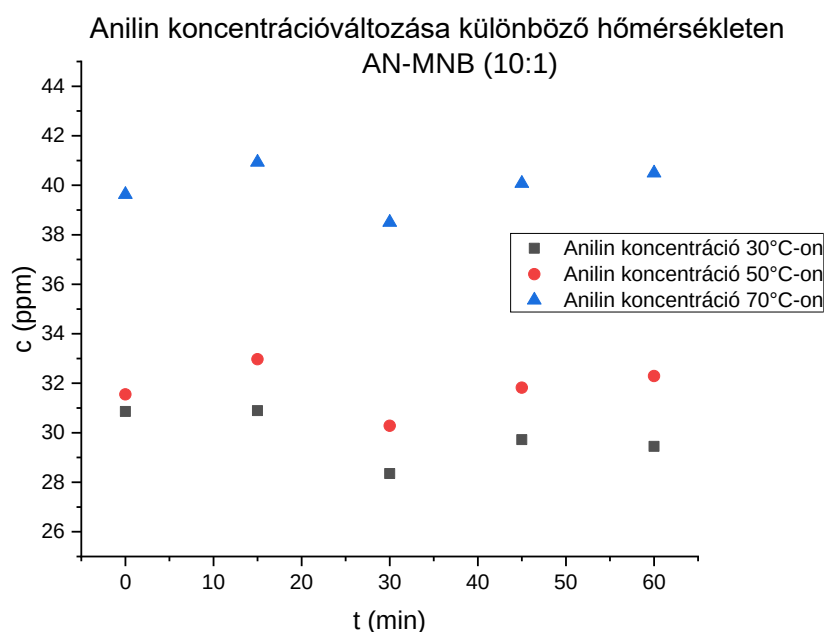
9. ábra Anilin és Nitrobenzol gerjesztési energiái

Kísérleti eredmények

Kísérleteimet 30, 50 és 70°C fokon végeztem (**10. ábra**). 10:1 tömegarányú anilin-nitrobenzol elegyeket reagáltattam izopropanol jelenlétében. Egy háromnyakú gömblombikba 20 gramm anilint, 20 gramm izopropanolt és 2 gramm nitrobenzolt mértem. Mágneses keverőn folyamatos kevertetés és melegítés (50 és 70 fokon vízfürdőt alkalmaztam) mellett 1 órán keresztül futott a reakció. Mindhárom kísérlet esetében 15 percenként mintát vettem. A kísérletek során nem tapasztaltam hőmérsékletingadozást, színváltozást vagy gázfejlődést.



10. ábra Fotók a kísérletekről



11. ábra Anilin koncentráció változása különböző hőmérsékleteken az idő előre haladtával

A mintákat megfelelő koncentrációtartományúra hígítottam és a spektrofotométeren megmértem. Az alábbi diagramban **(11. ábra)** összegezve az eredményeket, jól látható, hogy az 1 órás reakció során az anilin koncentrációja közel azonos maradt.

Anilin és nitrobenzol reakciójának vizsgálata gázkromatográfiás módszerrel

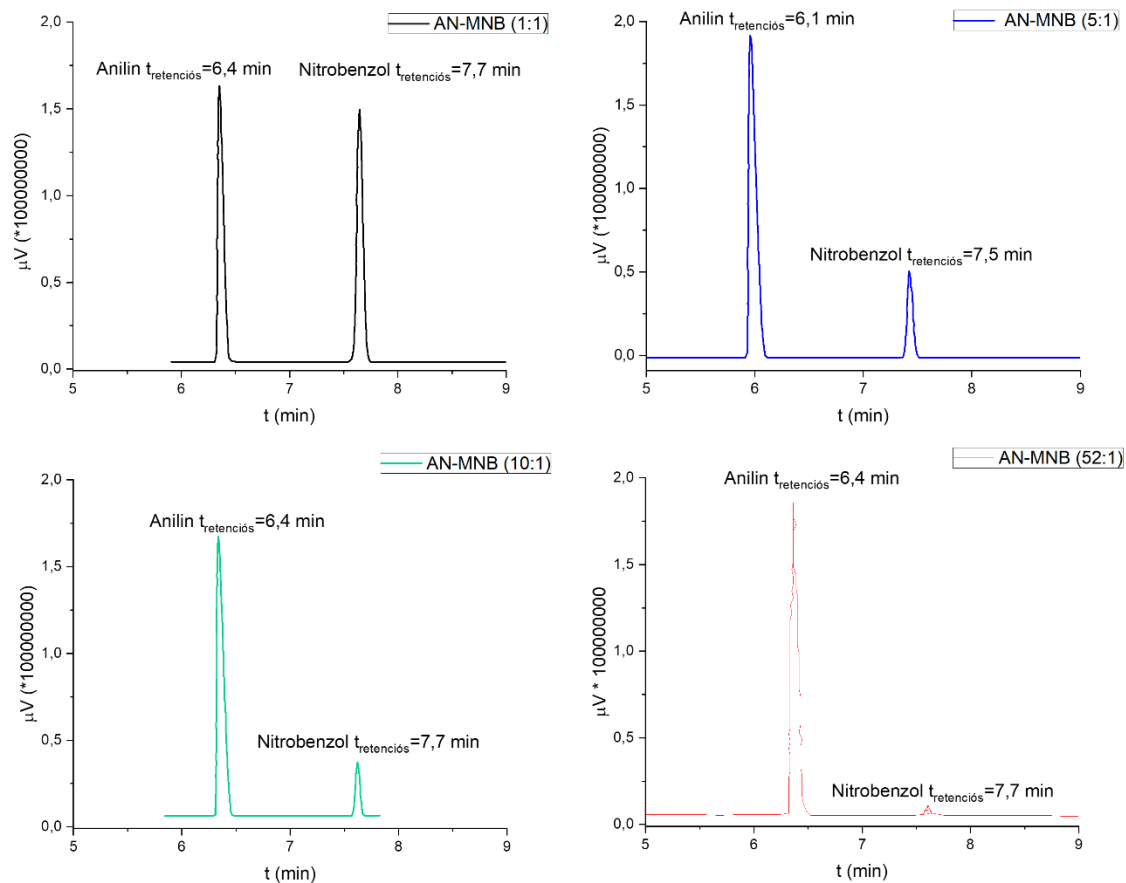
A kiindulási komponensek koncentrációcsökkenése spektrofotométeres vizsgálatokkal nem alátámasztható, ezért áttértünk a gázkromatográf használatára. Ennek köszönhetően oldószermentesen 100 Celsius fokon is elvégezhetjük a kísérletet. Különböző tömegarányú anilin-nitrobenzol (AN-MNB) elegyeket készítettünk **(12. ábra)**, majd 100 Celsius fokos szárítószekrénybe tettük őket. Kettő, négy és 24 óra elteltével mértük a mintákat GC-vel. A kromatogramok anilin és nitrobenzol koncentrációját mutatják be az idő előrehaladtával. Jól látható, hogy mind a négy elegy esetében közel azonos volt a kiindulási és a 24 órás minták anilin és nitrobenzol tartalma.



1:1 5:1 10:1 52:1

AN-MNB tömegarány

12. ábra Különböző tömegarányú anilin-nitrobenzol elegyek



13. ábra Különböző AN-MNB tömegarányú minták kromatogramja

A kromatogramok egyik esetben sem mutatnak termékmegjelenést, még a 24 órás minták esetében sem.

Kvantumkémiai számítások

Egyrésről a fentiek alapján nem várható gyors reakció, viszont az idő előrehaladtával elindul a termékminőséget befolyásoló termékek képződése. Mivel a lejátszódó reakciókról nem áll rendelkezésre szakirodalmi információ, kvantumkémiai számításokat végeztünk.

A kvantumkémiai számítási eredmények bemutatása előtt a kiválasztásra kerülő elméleti szint validálását is el kell végezni, ehhez az anilin és a nitrobenzol képződési entalpia számítását használtam fel, mivel ez esetben állt rendelkezésemre nagy pontosságú kísérleti adat.

Képződési entalpia meghatározása

Egy anyag képződési entalpiája ($\Delta_f H^0$) az adott vegyület egy móljának, stabilis állapotú elemeiből való képződésével járó standard reakcióentalpia-változást jelenti. Mértékegysége kJ/mol. Megállapodás szerint az elemek képződési entalpiája 0 kJ/mol, minden hőmérsékleten. A molekulák képződési entalpiájának meghatározása történhet atomizációs sémával, ennek köszönhetően az adatbázisokban található kísérleti értékek és a számítási eredmények összevethetővé válnak. Az atomizációs séma lépéseit az anilinre kapott eredményeken (298,15 K-en) keresztül mutatom be. Először az anilint felépítő atomok kölcsönhatás nélküli rendszerhez viszonyított standard entalpia értékei kerülnek számításra G3MP2B3 szinten, majd a sztöchiometriának megfelelően összeadjuk őket, ahol az elemek vegyjele mellett a bal felső index az alapállapotú elem spinmultiplicitását jelenti.

$$H_{\text{calc}}(^3\text{C}(\text{g})) = -37,788425 \text{ Hartree}$$

$$H_{\text{calc}}(^2\text{H}(\text{g})) = -0,499780 \text{ Hartree}$$

$$H_{\text{calc}}(^4\text{N}(\text{g})) = -54,524582 \text{ Hartree}$$

$$\Delta_{f,298,15\text{K}} H_{\text{atomok}}(\text{C}_6\text{H}_7\text{N}(\text{g})) = 6 \times H_{\text{calc}}(^3\text{C}(\text{g})) + 7 \times H_{\text{calc}}(^2\text{H}(\text{g})) + 1 \times H_{\text{calc}}(^4\text{N}(\text{g}))$$

$$\Delta_{f,298,15\text{K}} H_{\text{atomok}}(\text{C}_6\text{H}_7\text{N}(\text{g})) = -284,753592 \text{ Hartree}$$

Ezt követően az anilin kölcsönhatás nélküli rendszerhez viszonyított entalpia-értékét határozzuk meg, amelyet szintén a G3MP2B3-as számításból kapunk meg. Ezután a kapott értékből kivonjuk a kiszámított atomizációs standard entalpia-értéket ($\Delta_{f,298,15K}H_{\text{atomok}}(\text{C}_6\text{H}_7\text{N}(\text{g}))$).

$$H_{\text{calc}}(\text{C}_6\text{H}_7\text{N}(\text{g})) = -287,120062 \text{ Hartree}$$

$$\Delta H(\text{C}_6\text{H}_7\text{N}(\text{g})) = -287,120062 - (-284,753592) = -2,36647 \text{ Hartree} = -6213,167 \text{ kJ/mol}$$

Következő lépésként kiszámítjuk a kísérleti atomizációs entalpiát, amelyet a felépítő atomok sztöchiometriának megfelelő entalpia összegéből kapunk meg. Az atomok pontos kísérleti képződési entalpiáját (298,15 K-en) a Ruscic-féle termokémiai adatbázisból[16] gyűjtöttem ki:

$$\Delta_{f,298,15K}H_{\text{exp}}(^3\text{C}(\text{g})) = 716,88 \pm 0,055 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_{f,298,15K}H_{\text{exp}}(^2\text{H}(\text{g})) = 217,998 \pm 0,000 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_{f,298,15K}H_{\text{exp}}(^4\text{N}(\text{g})) = 472,43 \pm 0,024 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_{\text{atomok}}H_{\text{exp}} = 6 \times \Delta_{f,298,15K}H_{\text{exp}}(^3\text{C}(\text{g})) + 7 \times \Delta_{f,298,15K}H_{\text{exp}}(^2\text{H}(\text{g})) + 1 \times \Delta_{f,298,15K}H_{\text{exp}}(^4\text{N}(\text{g}))$$

$$\Delta_{\text{atomok}}H_{\text{exp}} = 6299,696 \text{ kJ/mol}$$

Az anilin 298,15K-en vett képződési entalpiáját (G3MP2B3 elméleti szinten) a kísérleti és elméleti atomizációs entalpia összegeként kapjuk meg.

$$\Delta_{f,298,15K}H^{\circ}(\text{C}_6\text{H}_7\text{N}(\text{g})) = \Delta H(\text{C}_6\text{H}_7\text{N}(\text{g})) + \Delta_{\text{atomok}}H_{\text{exp}} = -6213,167 + 6299,696 = 86,5 \text{ kJ/mol}$$

Az irodalmi érték, melyet a CCCBDB adatbázisból gyűjtöttem[17], a következő: **87,03** kJ/mol. Az eltérés a G3MP2B3 és az irodalmi érték között 0,5 kJ/mol. Hasonlóan elvégezve a képződés entalpia számítását nitrobenzol esetében az eltérés 5,5 kJ/mol-nak adódik, azaz nagyjából a G3MP2B3 átlagos abszolút eltéréseivel egyezik meg itt is az abszolút hiba. Felhasználva ezt, lehetőség nyílik a később részletesen bemutatott mechanizmus-vizsgálatokban meghatározott termékek (pl. azoxibenzol) standard gázfázisú képződési entalpiájának becslésére. Az atomizációs sémával meghatározott 298,15 K-en vett képződési entalpia-értékeit (G3MP2B3 elméleti szinten) a **3. táblázat** foglalja össze.

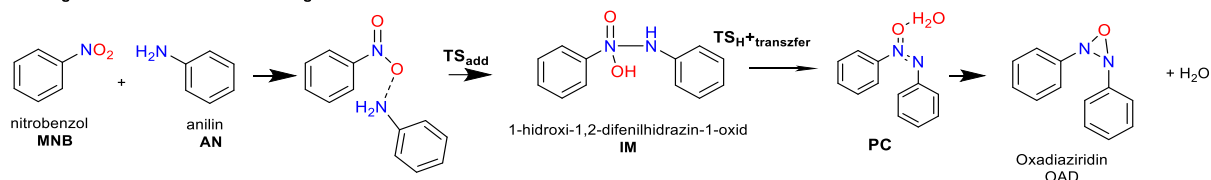
3. táblázat. A vizsgált reakciók reaktánsainak és termékeinek képződési entalpia-értékei.

Elnevezés	$\Delta_{f,298,15K}H^\circ(g)$ (kJ/mol)	
	G3MP2B3	CCCBDB
anilin (C_6H_7N)	86,5	$87,03 \pm 0,88$
nitrobenzol ($C_6H_5NO_2$)	60,1	$65,60 \pm 1,60$
difenil-amin (DPA) ($C_{12}H_{11}N$)	210,5	
oxadiazirin (OAD) ($C_{12}H_{10}N_2O$)	524,7	
AOBH ⁺ ($C_{12}H_{11}N_2O$)	988,5	
DPAH ⁺ ($C_{12}H_{12}N$)	838,2	

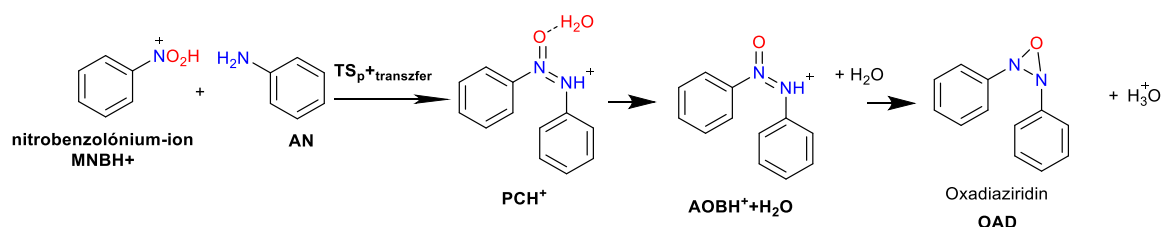
A számított reakciómechanizmusok bemutatása

Dolgozatom ezen szakaszának célja, hogy bemutassam az általam feltételezett anilin és nitrobenzol között lejátszódó reakciók lehetséges mechanizmusait. Összességében négyféle reakciómechanizmus vizsgálatát végeztem el, ezek közül kettő semleges és kettő savkatalizált mechanizmus, amelyek vázlata az alábbi ábrán látható.

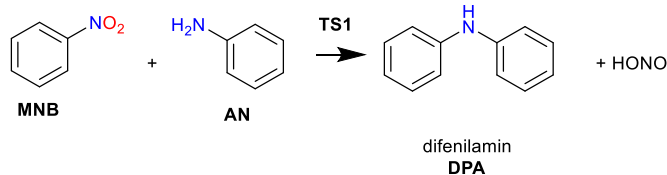
Semleges mechanizmus Oxadiaziridin végtermék



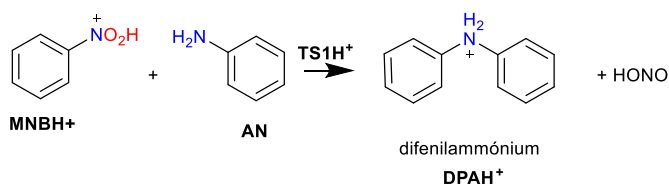
Savkatalizált mechanizmus Oxadiaziridin végtermék



HONO elimináció (Semleges mechanizmus)



HONO elimináció (Savkatalizált mechanizmus)

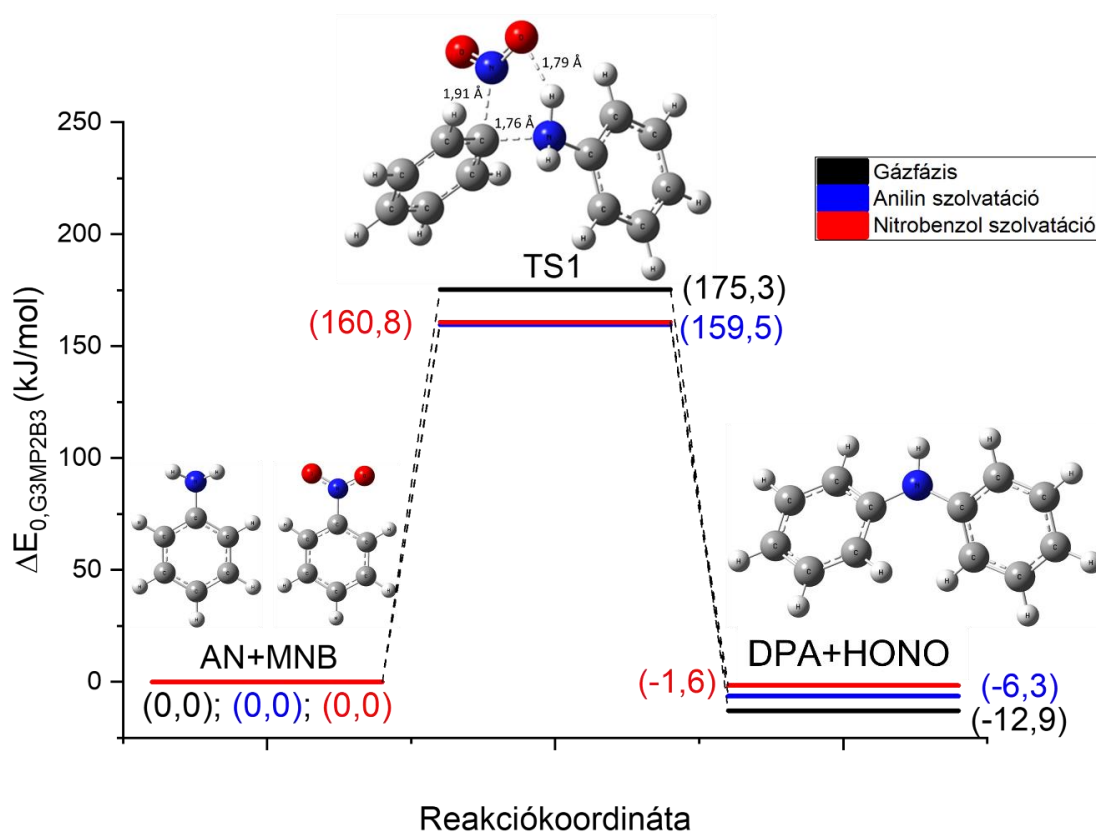


14. ábra A számított reakciómechanizmusok ismertetése

G3MP2B3 számítási módszert alkalmaztam a mechanizmusok kivizsgálására, először gázfázisú rendszerekkel dolgozva, majd SMD modellben az oldószer hatást meghatároztam. Az energiadiagramokon feketével a gázfázis, kékkel az anilin, pirossal nitrobenzol solvatáció eredményeit jelölöm.

Salétromossav eliminációs mechanizmus

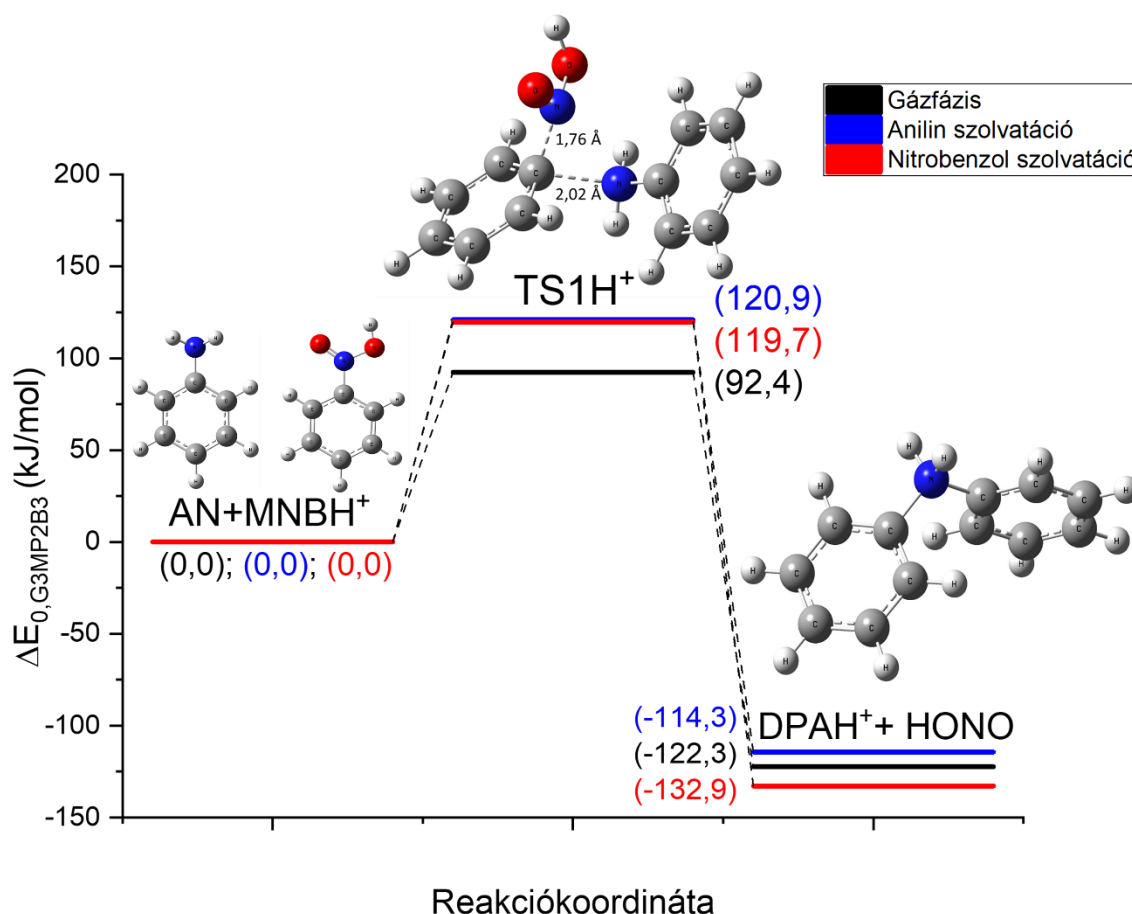
Anilin és nitrobenzol direkt reakciójának vizsgálatokor elsősorban a fenil-gyűrűkön található erősen elektronszívó funkciós csoportokra fókuszáltunk. Az átmeneti állapot IRC eredményeit megtekintve elmondhatjuk, hogy a nitrobenzol ipso-szénjét támadja meg az anilin nukleofil (nemkötő elektronpárral rendelkező) nitrogén-atomja (Mulliken töltése: -0,764), miközben a kilépő nitro-csoport leszakít egy protont az amin-csoportról, ezzel salétromossavat (HONO) és difenil-amint (DPA) eredményezve. Az átmeneti állapot szerkezet (TS1) N-N kötéstávolsága 2,12 Å, míg a kialakuló H-O kötés távolsága 1,92 Å. Az átmeneti állapot öttagú gyűrűs szerkezetű, nagy energiagáttal (175,3 kJ/mol) rendelkezik, amely részben magyarázható a gyűrű atomjai közötti kis távolságokkal. A végtermék difenil-amin (DPA), valamint a már említett salétromossav képződése enyhén exoterm (-12,9 kJ/mol). Az oldószerhatás megvizsgálásának érdekében elvégeztem a számításokat anilin, valamint nitrobenzol szolvatáció esetére is, azonban a TS1 zérus ponti energiával korrigált relatív energiája (ΔE_0) csak kis mértékben csökkent (15 kJ/mol-lal), valamint a termék képződésének exotermizitása is csökkent.



15. ábra HONO eliminációs reakciómechanizmus energiadiagramja

Savkatalizált salétromossav eliminációs mechanizmus

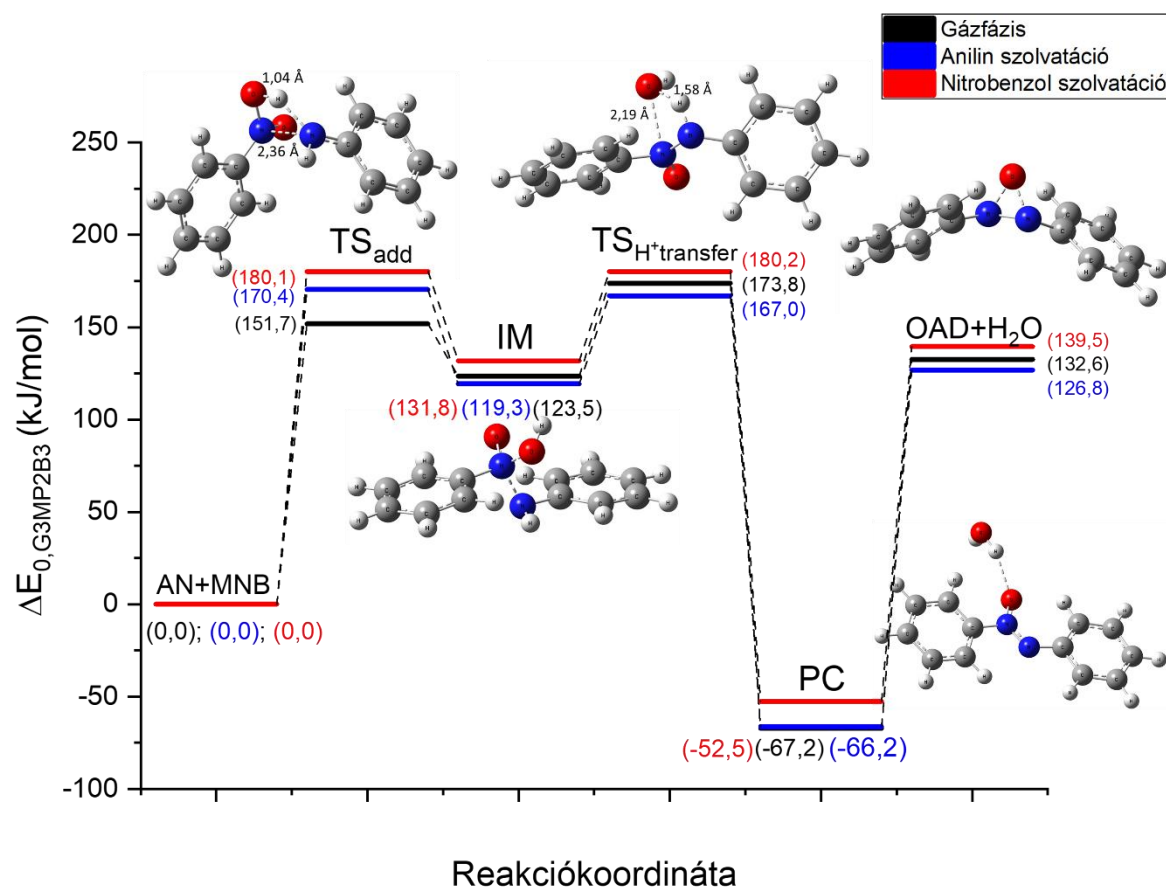
Az ipari eljárás során meg van annak az esélye, hogy a kiindulási anyagok savas közegbe kerülnek. Ebből kifolyólag megvizsgáltuk, hogy a fenti mechanizmus energiagátjai milyen mértékben csökken savkatalizált esetben (**16. ábra**). Protonált nitrobenzolt (MNBH^+) alkalmaztunk kiindulási pontként, ahogy eddig is, most is megvizsgáltuk a reakciót gázfázisban, valamint oldószeres közegben. Ebben az esetben az MNBH^+ molekula ipso állású szénatomja elektronban „szegény” (Mulliken töltése: +0,148) (elektrofil), ezért megközelíti az anilin nemkötőelektronpárral rendelkező nitrogén-atomját, miközben a funkciós csoport (protonált nitro-csoport) folyamatosan távolodik a benzol gyűrűtől. Az átmeneti állapot (TS1H^+) szerkezetén mért $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-N}_{\text{amino}}$ kötéstávolság 2,02 Å, a $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-N}_{\text{nitro}}$ kötéstávolság 1,76 Å. A ΔE relatív energia értékek jelentősen csökkentek az előző mechanizmushoz képest, az átmeneti állapot eléréséhez szükséges energia majdnem a felére csökkent a gázfázisú esetben. Az oldószeres közegű reakciók esetén, magasabb energiagátakat kapunk, a nitrobenzolos solvatáció esetében azonban exothermebb termékképződés látható.



16. ábra Savkatalizált HONO eliminációs reakciómechanizmus energiadiagramja

Vízeliminációs mechanizmus

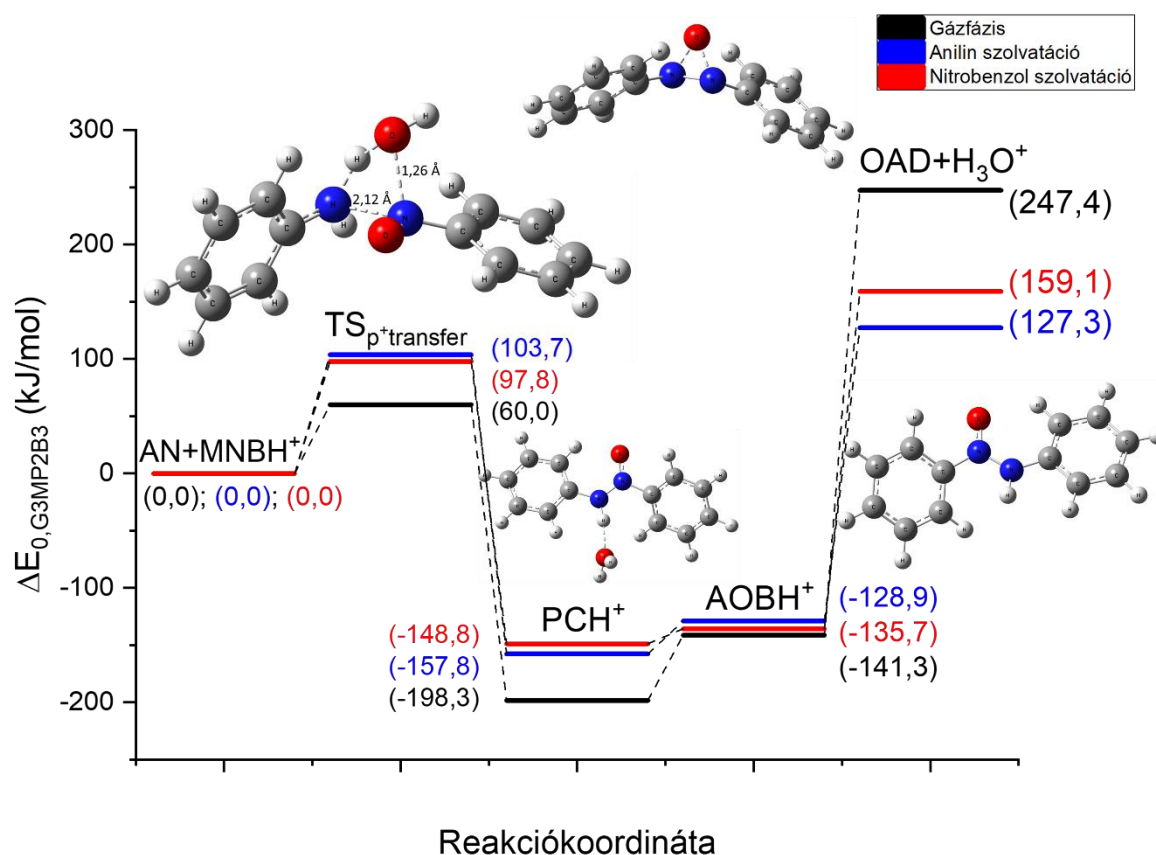
Egy másik lehetséges reakcióút a vízeliminációs reakció (**17. ábra**). Az alábbi mechanizmusban a bruttó folyamat már két elemi reakciólépésből tevődik össze. Első lépésben egy addíció játszódik le, mely során az anilin nukleofil (Mulliken töltés: -0,787) nitrogénatomja megtámadja a parciálisan pozitív töltésű (Mulliken töltés: +0,327) nitrobenzol ipso-szénatomját, miközben a nitro-csoport nemkötőelektronpárral rendelkező oxigénje leszakítja az amino-csoport egyik hidrogénjét. A N-N kötéstávolság ebben az esetben 2,36 Å, az nitro-csoportban található oxigén és az amino-csoport hidrogén atomja közti távolság pedig 1,04 Å-re csökkent. Az átmeneti állapot (TS_{add}) egy négytagú gyűrűs szerkezetű, ΔE relatív energiája magas (gázfázisban 150 kJ/mol), az oldószer negatív hatással van a kialakulásának termodinamikájára. A folyamat során egy nagy energiájú köztiterméket (IM) sikerült detektálni. A következő lépésben egy hidridtranszfer játszódik le, hiszen a nitrogénhez kapcsolódó elektronban gazdag, nukleofil (Mulliken töltése: -0,770) hidroxil-csoport leszakítja az imino-csoport hidrogénatomját. Az átmeneti állapot szerkezetben ($TS_{H^+transfer}$) a N-N távolság már 1,39 Å, az OH-csoport és a nitrogén közötti távolság megnőtt (2,19 Å). A $TS_{H^+transfer}$ energiagátja is magas, az anilines közeg csökkentette a gázfázishoz képesti energiákat, azonban csak csekély mértékben (6 kJ/mol-lal). A termékkomplex (PC) képződése exoterm, ennek ellenére a bruttó reakció endoterm, hiszen a végtermék képződéséhez szükséges energia 120 kJ/mol feletti, mind gázfázisban, mind oldószeres közegben. A PC szerkezete alapján azoxibenzol végtermék képződését várnánk, ellenben a szerkezet optimalása során az oxigénatom mindkét nitrogénhez egyszeres kötéssel kapcsolódott, mind gázfázisban, mind szolvatációs környezetben. A képződő termék neve 2,3-difenil-1,2,3-oxadiaziridin (OAD). Tehát a kettős kötés kialakítása helyett egy háromtagú gyűrűs szerkezet alakult ki az oxigén és a nitrogénatomok között. Az O-N, valamint a N-N kötéstávolságok azonosak (1,46 Å), azaz egy szabályos háromszög alakú szerkezet optimalódott.



17. ábra Vízeliminációs reakciómechanizmus energiadiagramja

Savkatalizált vízeliminációs reakció

Hasonlóképpen a salétromosav eliminációs mechanizmushoz, ebben az esetben is elvégeztük a nitrobenzol proponálását (MNBH^+), az energiagátak csökkentése érdekében (**18. ábra**). Az IRC számítások alapján a reakció egy lépésben játszódik le, az anilin nukleofil nitrogén atomja (Mulliken töltése: -0,738) megközelíti (N-N kötéstávolság: 2,12 Å), miközben az elektronban gazdag hidroxil-csoport oxigénje és az amino-csoport hidrogénje közötti távolság 1,26 Å-re csökken. A gázfázisú reakció termodinamikailag kedvezőbb, a termék (AOBH^+) képződése rendkívül exoterm folyamat (legalább 120 kJ/mol energia szabadul fel mindhárom esetben). Az előbbi mechanizmusban is említett oxadiaziridin képződéséhez szükséges energia nagyon magas, azonban a megvizsgált oldószerek jelentősen csökkentették a ΔE relatív energiát, a képződő oxónium-ion (H_3O^+) folyadék fázisban lévő stabilitásának köszönhetően.



18. ábra Savkatalizált vízeliminációs reakciómechanizmus energiadiagramja

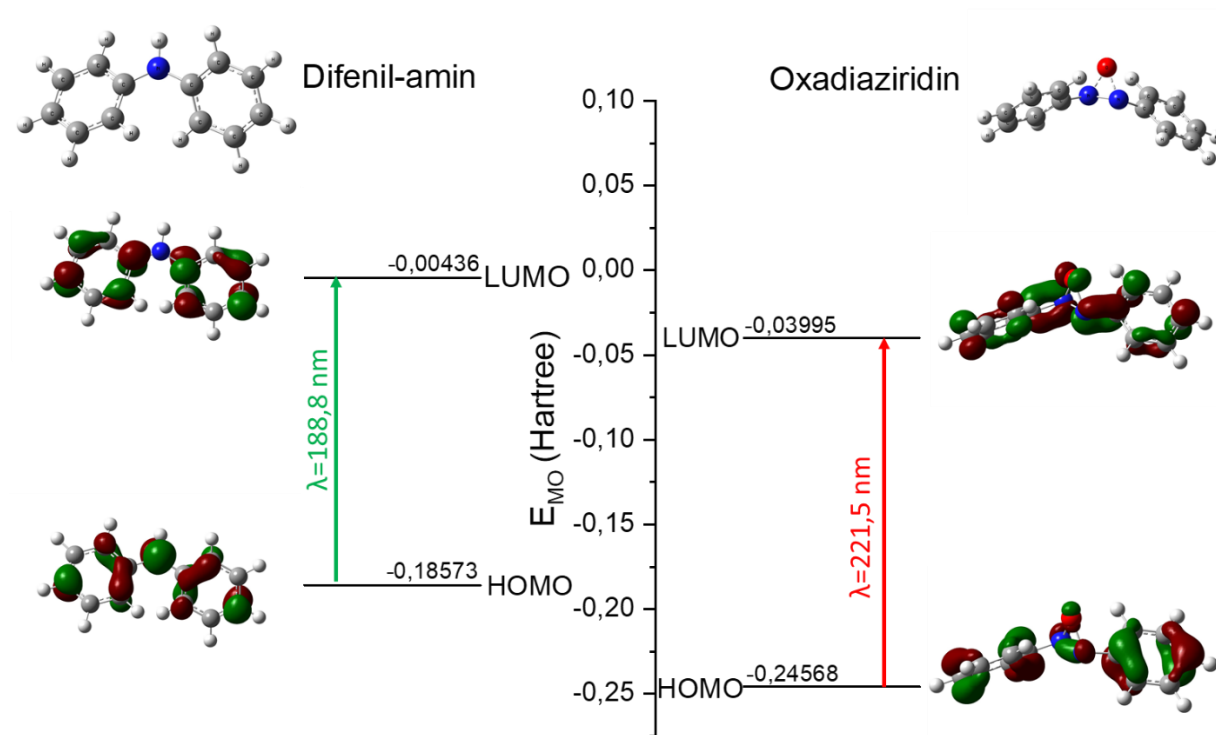
További mechanizmusvizsgálatok

Összeségében elmondhatjuk, hogy a savas közeg alkalmazása a reakciógátak csökkentésére megfelelőnek bizonyult. A jövőben a lúgos közegű reakció vizsgálatát is elvégezzük, valamint az iparban alkalmazott mennyiségek alapján, a trimolekulás rendszerek is relevánsak, ezen mechanizmusok számolását is megkezdtük.

A reakciómechanizmus termékeinek gerjesztési spektrum vizsgálata

A vertikális gerjesztési energiaszámolást (B3LYP/6-31G(d) szinten) elvégeztük a bemutatásra került reakciómechanizmusok **(14. ábra)** végtermékeire is, nevezetesen az oxadiazirinre (OAD), valamint a difenil-aminra (DPA). A két molekula szerkezetét, az elektronátmenetekhez tartozó molekulapályáikat, valamint a gerjesztési energiaértékeiket a **19. ábra** mutatja. A DPA gerjesztési energiája 188,8 nm volt, amelyet a méréseim során nem detektálhattam, hiszen 200 és 400 nm között hullámhosszon végeztem a kísérleteket. Az OAD esetében az első gerjesztési energia 221,5 nm-nek adódott, amely az anilin elméleti abszorpciós hullámhosszával közel azonos, valamint a kísérleti értékhez is nagyon hasonló, ami azt jelenti,

hogy az UV-spektroszkópiás mérések során a termék mennyiségi meghatározásra nem igazán alkalmas, hiszen az anilin spektruma átfedést mutat azzal.



19. ábra A mechanizmusok termékeinek gerjesztési energiája

Összefoglaló

Az anilin napjaink vegyiparának egyik legfontosabb alapanyaga, a poliuretángyártás kiindulópontja, ezáltal a hétköznapiaink meghatározó eleme. Előállításuk nitrobenzoltól történik, de a két anyag között esetlegesen fellépő melléreakciókról keveset tudunk. A dolgozatomban célja elsősorban az volt, hogy az ipari környezetben esetlegesen fellépő melléreakciókat molekuláris szinten megvizsgáljam, a folyamatok kezeléséhez szükséges információt megszerezze. Első lépésként anilin-nitrobenzol elegyeket tároltunk szobahőmérsékleten hosszabb időn keresztül, folyamatosan elemezve azok összetételét. Több nap elteltével jelentős mennyiségű melléktermék (azobenzol és azoxibenzol) detektáltunk. Ezek után számítási kémiai módszerekkel elkezdtem különféle reakciómechanizmusok feltérképezését G3MP2B3 kvantumkémiai módszert alkalmazva, mind gázfázisban, mind a releváns oldószeres közegben, valamint a reaktánsok és a termékek vertikális gerjesztési spektrumát is sikerült meghatározni. A semleges részecskéket tartalmazó mechanizmus magas reakciógátjaihoz képest csökkentés volt megfigyelhető savas közeg bevonásával, amely ipari szempontból is releváns lehet. Kísérleteket végeztünk el különböző hőmérsékleteken tömény oldatokban, majd oldószermentesen is. Az eredmények alapján elmondható, hogy jelentősebb termékkepződés csak több nap után figyelhető meg, és hogy a hőmérséklet emelésével sem növekszik a reakciósebesség egy napon belül detektálható mértékűre, viszont kimutattam, hogy hosszabb időablak esetén (3-20 nap) a leírt reakciómechanizmusok termékei ppm-es koncentrációban képződnek. A termékekre számított gerjesztési energiaértékek közül OAD esetében 221,5 nm-t számítottunk, amely mindkét csúccsal átfedő sávot jelez, így módon az UV-VIS-sel történő reakciókövetés nem lehetséges.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném megköszönni a témavezetőmnek és mentoromnak, Dr. Szőri Milánnak a belém fektetett bizalmat, valamint azt a rengeteg segítséget, amit ennek a dolgozatnak a megírásához tőle kaptam. Köszönettel tartozom Dr. Boros Renáta Zsanettnak, aki a kísérletes munkám elvégzésében segített, támogatott és hasznos tanácsokkal ellátott. Nélkülük ezen TDK dolgozat nem készülhetett volna el.

Irodalomjegyzék

- [1] "Material Safety Data Sheet," 1-800-521-8956, Mar. 19, 2014 Accessed: Nov. 17, 2021. [Online]. Available: sigma-aldrich.com
- [2] Z. Rappoport, "Patai Series: The Chemistry of Functional Groups-The chemistry of Anilines," 2007. Accessed: Nov. 17, 2021. [Online]. Available: <https://www.wiley.com/en-do/The+Chemistry+of+Anilines,+Part+1-p-9780470871713>
- [3] G. T. Perkins, "Process for the preparation of 4,4'-methylenedianiline (United States Patent Office)," 3,367,969, 1968 Accessed: Nov. 17, 2021. [Online]. Available: <https://patents.google.com/patent/US3367969A/en>
- [4] R. Z. Boros, L. Farkas, K. Nehéz, B. Viskolcz, and M. Szori, "An ab initio investigation of the 4,40-methylene diphenyl diamine (4,40-MDA) formation from the reaction of aniline with formaldehyde," *Polymers*, vol. 11, no. 3, Mar. 2019, doi: 10.3390/polym11030398.
- [5] R. Z. Boros *et al.*, "A theoretical study on the phosgenation of methylene diphenyl diamine (MDA)," *Chemical Physics Letters*, vol. 706, pp. 568–576, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.cplett.2018.06.024.
- [6] M. K. Lynch and L. P. Ryan, "Nitrobenzene/ Aniline/ MDI." 2012. [Online]. Available: www.chemsystems.com
- [7] S. Diao, W. Qian, G. Luo, F. Wei, and Y. Wang, "Gaseous catalytic hydrogenation of nitrobenzene to aniline in a two-stage fluidized bed reactor," *Applied Catalysis A: General*, vol. 286, no. 1, pp. 30–35, May 2005, doi: 10.1016/j.apcata.2005.02.026.
- [8] T. Nagata, K. Watanabe, Y. Kono, T. Kobayashi, and A. Tamika, "European Patent Office," EP0476404A2, Jan. 09, 1991
- [9] I. Fábián, "Spektrofotometria (Fábián István által összeállított szilabusz átdolgozott kiadása)," Debrecen, 2009. Accessed: Oct. 13, 2021. [Online]. Available: <https://docplayer.hu/3810866-Spektrofotometria-fabian-istvan-altal-osszeallitott-szilabusz-atdolgozott-kiadasa.html>

- [10] "Gázkromatográfia." <http://tamop412a.ttk.pte.hu/files/kemia7/www/ch07s02.html> (accessed Oct. 13, 2021).
- [11] A. v. Marenich, C. J. Cramer, and D. G. Truhlar, "Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 113, no. 18, pp. 6378–6396, May 2009, doi: 10.1021/jp810292n.
- [12] A. G. Baboul, L. A. Curtiss, P. C. Redfern, and K. Raghavachari, "Gaussian-3 theory using density functional geometries and zero-point energies," *Journal of Chemical Physics*, vol. 110, no. 16, pp. 7650–7657, Apr. 1999, doi: 10.1063/1.478676.
- [13] J. A. Pople, M. Head-Gordon, and K. Raghavachari, "Quadratic configuration interaction. A general technique for determining electron correlation energies," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 87, no. 10, pp. 5968–5975, 1987, doi: 10.1063/1.453520.
- [14] Veszprémi Tamás and Fehér Miklós, "A kvantumkémia alapjai és alkalmazása | Digitális Tankönyvtár." https://regi.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop425/2011_0001_531_kvantumkemia/ch14.html (accessed Oct. 15, 2021).
- [15] "Instruction Manual Operation Guide UV-1800 SHIMADZU SPECTROPHOTOMETER," Kyoto, 2008.
- [16] B. Ruscic and D. H. Bross, "Active Thermochemical Tables (ATcT) values based on ver. 1.122 of the Thermochemical Network (2021)." <https://atct.anl.gov/Thermochemical%20Data/version%201.122/> (accessed Nov. 14, 2021).
- [17] R. D. Johnson III, "NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database," Aug. 21, 2020. <http://cccbdb.nist.gov/> (accessed Nov. 14, 2021).