

Pályamunka aktualizálási megjegyzések

- 36. OTDK nevezési melléklet -

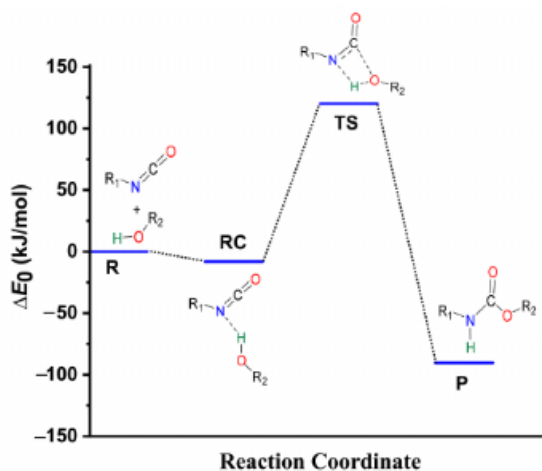
Készítette: Csécsi Marcell Dániel

Az OTDK-ra benyújtott pályamunkám témájából a helyi TDK-konferencia (2021.11.29.) óta több tudományos közlemény is megjelent Q1-es folyóiratokban, ahol társszerzőként szerepelek témavezetőmmel együtt. Ezeket a dokumentum végén MTMT-s publikációs lista formájában csatolom mint forráshivatkozás.

Irodalmi összefoglaló

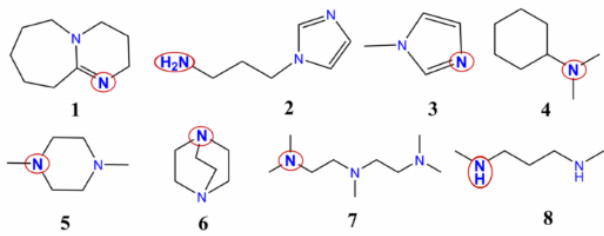
Az első cikkben a kvantumkémiai számolások vannak részletesen leírva fenil-izocianát és metanol reakciójára, nem katalizált, illetve katalizált esetekre.

A DFT (sűrűségfunkcionál elmélet) alkalmazásával a katalitikus uretánképződés leírható egy közvetlen addíciós reakcióként. Többféle elméleti módszert kipróbáltunk, mint a B3LYP, BHandHLYP vagy a wB97X-D, „basis set”-ként pedig „6-31G(d)”-t gázfázisban. Emellett az SMD implicit oldószer modellezés segítségével tetrahydrofuran és acetonitril oldószereket is számoltunk. A potenciális energiafelületen a vizsgált mechanizmus összes kritikus pontját csak a BHandHLYP/6-31G(d) elméleti szinten találtuk meg. A módszer pontosságának növelése érdekében azonban az eredményeket és a kiértékelést a G3MP2BHandHLYP kompozit módszerrel végeztük (mely a G3MP2 elektronkorrelációt is kezelő, másodrendű Møller-Plesset perturbációs, és a BHandHLYP hibrid funkcionálból áll). IRC (intrinsic reaction coordinate) számolásokat végeztünk arra vonatkozólag, hogy egy átmeneti állapot két oldalán (a potenciális energiafelületen) a megfelelő energiaminimumú komplexek vannak-e.



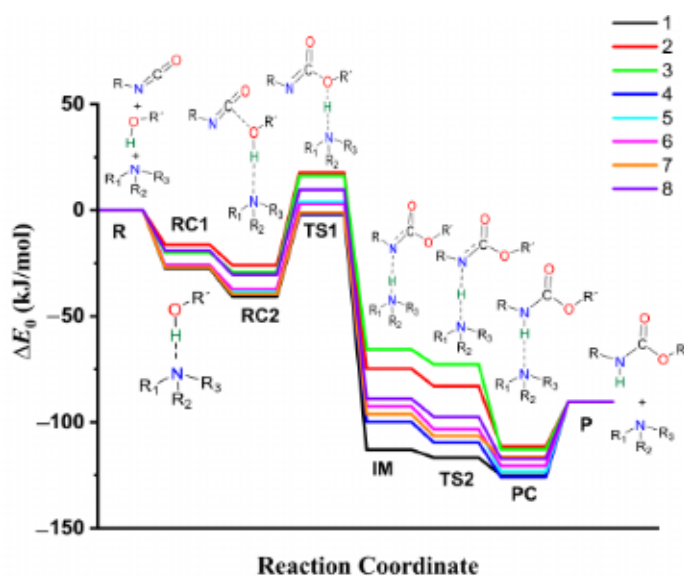
1. ábra - A fenil-izocianát és a metanol *nemkatalizált* reakciójának zérusponthoz korrigált energiaprofilja G3MP2BHandHLYP kompozit módszerrel számolva, acetonitrilben, SMD oldószer modell használatával, 298,15 K-en és 1 atm nyomáson [1]

Először a nemkatalizált reakció közttermékeit és átmeneti állapotait vizsgáltuk, melyre az 1. ábra szerinti energiadiagramot kaptuk eredményül, 120,18 kJ/mol-os aktiválási gátmagassággal. Az alkalmazott katalizátorok, a molekulák szerkezeti jellemzőinek összehasonlításával, és a segítségükkel előállítható habtípusok a 2. ábrán láthatók.

						
Cat.	Resulted Polyurethane Type	Structural Property of PU	Functional Groups			
			RNH ₂	R ₂ NH	R ₃ N	R ₂ C=N-R
1	Flexible foam	Cyclic			•	•
2	Rigid foam	Aromatic, Linear	•	•	•	
3	Rigid foam	Aromatic		•	•	
4	Rigid foam	Linear			•	
5	Semi-rigid	Cyclic			••	
6	Semi-rigid	Cyclic			••	
7	Semi-rigid	Linear			•••	
8	Other	Linear		••		

2. ábra – A cikkben felhasznált amin katalizátorok a dolgozatban alkalmazott rövidítésekkel: (1) DBU, (2) API, (3) NMI, (4) DMCHA, (5) DMP, (6) DABCO, (7) PMDETA, (8) DMPA

Ezután számoltuk a képződési mechanizmus során a vándorló proton affinitását, kötődését a katalizátor vagy az izocianát nitrogénjéhez, illetve az alkohol oxigénjéhez is, mely fontos szerepet játszik a reakció végbemenetelében. A legnagyobb energiájú az 1-es számmal jelölt DBU volt, ami a legjobb proton akceptorrá teszi.



3. ábra – A katalizált reakció zérusponthoz energiákkal korrigált energiaprofilja, a katalizátor molekulák sorszámainak feltüntetésével, G3MP2BHandHLYP kompozit módszerrel számolva, acetonnitrilben, SMD oldószer modell használatával, 298,15 K-en és 1 atm nyomáson [1]

A katalizált reakcióban a fent látható diagramot kaptuk, mely nagyon hasonlít az általam rajzoltra. A legjobb katalizátornál a legalacsonyabb TS1-energia -2,20 kJ/mol-nak adódott relatíve a kiindulási anyagok energiájához. Ezek az energiagátak jelentősen kisebbek, mely

összehasonlítva a számolt nemkatalizált reakcióval, jól láthatóan bizonyítja a katalízis hatékonyságát.

A cikk újdonsága a dolgozathoz képest éppen a nemkatalizált reakció diagramja és mechanizmusa, illetve a katalizátorok alaposabb szerkezeti csoportosítása.

A [2]-es cikkben kifejezetten alifás amin típusú katalizátorokat vizsgáltunk (DMCHA, DMEE és DMAEE), azonban itt már megjelentek a kísérletes kinetikai számolások eredményei is a fenil-izocianát és a bután-1-ol reakciójában, acetonitriles közegben. Új, részletes információk vonatkoznak a folyadékkromatográfiás berendezésre (HPLC-re). Shimadzu gyártmány (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan), részegységei: LC-20AD jelű nagynyomású szivattyú, SIL-20AC autosampler (automatikus mintavevő), DGU-20A3R kigázosító egység, CTO-20A kolonnafűtés és a SPD-M20A diódasoros detektor. Az alkalmazott szilikagéles elválasztó oszlop paraméterei: SunShell C8 column (2,6 mm, 150 × 3,0 mm; ChromaNik Technologies Inc., Osaka, Japan); ezt fűtöttük fel 40 °C-ra minden mérés előtt. A mintákból injektált mennyiség 1 µL volt. Az vivőfázis (eluens) ACN:H₂O elegye volt, melyek aránya az idővel változott: 45% ACN 0 percnél, 45–75% ACN 0–3 percnél, 75% ACN 3–5 percnél, 75–45% ACN 5–7 percnél és 45% ACN 7–10 percnél, mely áramlási sebessége 0,5 mL/min volt.

Konklúzióként itt leírják, hogy kb. 24 kJ/mol-os érték körül mozgott az összes vizsgált katalizátor által biztosított energiagát. Emellett kiemelik, hogy a reakció nagy izocianát konverziónál (70% felett) és magasabb hőmérsékleten (50 °C felett) eltér a másodrendű kinetikától, emiatt a mért aktiválási értékek csak a reakció kezdeti szakaszán igaz. Összevetették a komputációs kompozit módszerrel számolt energiákkal, és azt kapták, hogy a differencia a két meghatározási mód között kevesebb, mint 2 kJ, amely kifejezetten jó eredmény!

A [3]-as cikkben szintén az elméleti-kísérleti kombinált vizsgálatokat írtuk le, ezúttal ciklusos amin típusú katalizátorokra, a DABCO, 1,2-DMI és NEM esetére. Végeredményben itt is hasonlóan jó eredményeket kaptunk, a legnagyobb eltérés a két módszerrel kapott értékek között 8,8 kJ/mol volt.

A [4]-es írás egy egyetemi kiadványban jelent meg, még a TDK-konferencia évének végén. Ebben kizárólag a DBU-ról esik szó, mely egy szekunder ketimin típusú vegyület, annak is a komputációs számításairól B3LYP/3-21G elméleti szinten, a fenil-izocianát és a metanol reakciójában, tetrahidrofurán oldószerben, illetve gázfázisban. Én a dolgozatomból kihagytam ezt a molekulát, mivel a HPLC-s meghatározás során problémákba ütköztünk, azonban elméleti módszerekkel ezzel szemben kiválóan számolható volt.

Csécsi Marcell Dániel közleményei (2022.10.01)

2022

- [1.] [Waleed, H.Q.](#) ; [Csécsi, M.](#) ; [Hadjadi, R.](#) ; [Thangaraj, R.](#) ; [Pecsmány, D.](#) ; [Owen, M. C.](#) ; [Szőri, M.](#) ; [Fejes, Z.](#) ; [Viskolcz, B.](#) ; [Fiser, B.](#)
[Computational study of catalytic urethane formation](#)
POLYMERS 14 : 1 Paper: 8 , 11 p. (2022)
[DOI](#) [WoS](#) [Scopus](#)
Közlemény:32578549 Egyeztetett Forrás Idéző Folyóiratcikk (Szakcikk) Tudományos
Nyilvános idéző összesen: 2 | Független: 0 | Függő: 2 | Nem jelölt: 0 | WoS jelölt: 2 | Scopus jelölt: 2 |
WoS/Scopus jelölt: 2 | DOI jelölt: 2
[Q1](#)
DOI: 10.3390/polym14010008
- [2.] [Waleed, Hadeer Q](#) ; [Csécsi, Marcell](#) ; Konyhás, Vivien ; Boros, Zsanett R ; Viskolcz, Béla ;
Fejes, Zsolt ; Fiser, Béla [Aliphatic Tertiary Amine Catalysed Urethane Formation – A Combined
Experimental and Theoretical Study](#) PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS (2022)
[DOI](#) [Egyéb URL](#)
Közlemény:33042031 Nyilvános Forrás Folyóiratcikk (Szakcikk) Tudományos
[Q1](#)
DOI: 10.1039/D2CP00728B
- [3.] [Waleed, Hadeer Q.](#) ; [Pecsmány, Dániel](#) ; [Csécsi, Marcell](#) ; [Farkas, László](#) ; [Viskolcz, Béla](#) ; [Fejes, Zsolt](#) ; [Fiser, Béla](#) [Experimental and Theoretical Study of Cyclic Amine Catalysed Urethane Formation](#)
POLYMERS 14 : 14 Paper: 2859 , 11 p. (2022)
[DOI](#) [WoS](#) [Scopus](#) [Egyéb URL](#)
Közlemény:32946786 Egyeztetett Forrás Idéző Folyóiratcikk (Szakcikk) Tudományos
[Q1](#)
DOI: 10.3390/polym14142859

2021

- [4.] [H. Q., Waleed](#) ; [M., Csécsi](#) ; [R., Hadjadj](#) ; [R., Thangaraj](#) ; [M., Owen](#) ; [M., Szőri](#) ; [Z., Fejes](#) ; [B., Viskolcz](#) ; [B., Fiser](#) [The Catalytic Effect of DBU on Urethane Formation – A Computational Study](#)
MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING: A PUBLICATION OF THE UNIVERSITY OF MISKOLC
46 : 1 pp. 70-77. , 8 p. (2021)

Közlemény:32785146 Admin láttamozott Forrás Folyóiratcikk (Szakcikk) Tudományos