

**36. OTDK
KÉMIAI ÉS VEGYIPARI SEKCIÓ**



Uretánkötés katalitikus képződésének elméleti és kísérleti vizsgálata

OTDK dolgozat

Szerző: Csécsi Marcell Dániel

Vegyésszmérnök BSc 3. évf.

Témavezető: Dr. Viskolcz Béla¹

¹Egyetemi tanár, intézetvezető, Kémiai Intézet

Konzulensek: Dr. Viskolcz Béla¹, Dr. Fejes Zsolt²

¹Egyetemi tanár, intézetvezető, Kémiai Intézet

²Egyetemi docens, Kémiai Intézet

Lezárva: 2022. szeptember 27.

Tartalomjegyzék

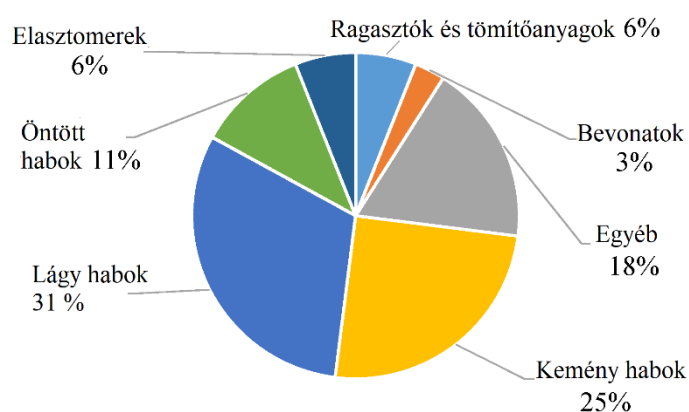
Rövidítések jegyzéke	3
1. Bevezetés	4
2. Résztvevő anyagok	5
2.1. Izocianát	5
2.2. Alkohol	5
2.3. Katalizátorok	6
2.4. Melléktermékek	7
3. Elméleti számolások	8
3.1. Reakciómechanizmus	8
3.2. Az energiadiagram	11
4. Kísérleti eredmények	13
4.1. Kísérleti elrendezés	13
4.2. Termékanalízis	14
4.3. Analitikai eredmények	15
4.4. Kinetikai kiértékelés	16
5. Diskusszió	21
6. Összefoglalás	23
7. Irodalomjegyzék	24
8. Függelék	26

Rövidítések jegyzéke

PU	poliuretán
PhNCO	fenil-izocianát
BuOH	bután-1-ol
ACN	acetonitril
MDI.....	metilén-difenil-diizocianát
TDI.....	toluilén-diizocianát
DABCO	1,4-diazabicyclo[2.2.2]oktán (diamino-bicyclooktán, TEDA, trietilén-diamin)
DMCHA	dimetil-ciklohexilamin
DMI	1,2-dimetil-imidazol
NMI.....	<i>N</i> -metil-imidazol
DMP	1,4-dimetil-piperazin
DMAEE	<i>bisz</i> (2-dimetilaminoetil)-éter
DMEE	2-[2-(dimetilamino)-etoxi]-etanol
NEM	<i>N</i> -etil-morfolin
DMDEE	4,4'-(oxidi-2,1-etándiil)-bismorfolin (dimorfolin-dietiléter)
DBU	1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-én
DFT	Density Functional Theory, sűrűségfüggvény elmélet
RC	reaktáns komplex (reactant complex)
TS	átmeneti állapot (transition state)
PC	termékkomplex (product complex)
IM	intermedier, köztitermék
HPLC	High Performance Liquid Chromatography, nagyteljesítményű folyadékkromatográfia

1. Bevezetés

Az uretánkötés a poliuretánokban jellemzően előforduló kötéstípus. A poliuretánt (PU vagy PUR) 1937-ben Otto Bayer és munkatársai fedezték fel a német Leverkusenben. [1] A mindennapi életben kiemelt jelentőségük van a különféle poliuretánoknak. De mik is ezek az anyagok? Kétféle alapvető csoportját különböztetjük meg: az elasztomereket, mint például a termoplasztikus poliuretánt, illetve a habokat. A haboknak több típusa létezik: lágyhabok, félkeményhabok, keményhabok, integrálhabok, melyek mind más-más felhasználási területen fordulnak elő az építőipartól az egészségiparig. [2] 2020-ban a világ éves poliuretán termelése 24 millió tonna volt, ahol 6 %-át adták az elasztomerek, 67 %-át pedig a habok. [3] A leírásból is látható, hogy a poliuretánok nélkülözhetetlenek a mindennapokban.

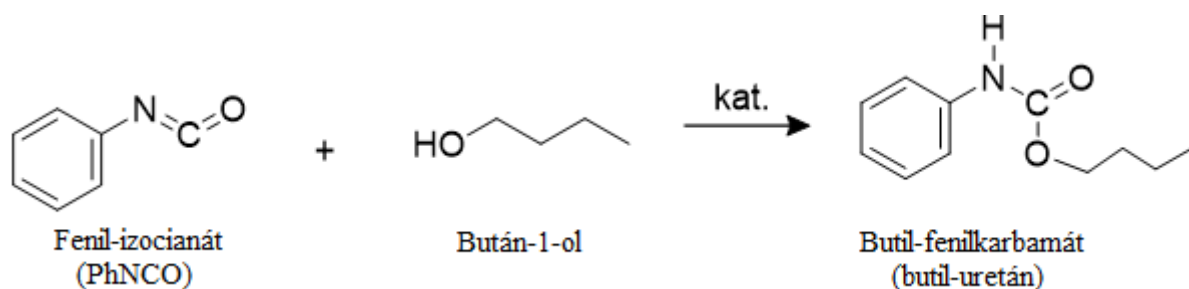


1. ábra – A világ PU-termelésének megoszlása (2016) [3]

A poliuretánok gyártásához kétféle fő alapanyag szükséges, izocianát és alkohol. A diizocianátok a hosszú láncú polioloikkal uretánkötést képeznek és lépcsős polimerizációban poliuretán keletkezik. A reakció során alkalmaznak segédanyagokat is, melyek a kívánt minőségű termék elérésében segítenek. Ilyenek a felületaktív anyagok, a fizikai és kémiai habosítószer, antioxidánsok, stabilizátorok, valamint kiemelt jelentőségűek a katalizátorok. Többféle katalizátort használnak az iparban, általában valamilyen keverék formájában. A termelésoptimalizálás elsődleges feltétele egy kiválóan összeállított recept. Ennek egyik ága lehet egy jól megválasztott, gyors katalizátor, amely a katalizátorok egyéni tulajdonságain alapszik. A szervetlen katalizátorok mellett jellemzően szerves katalizátorokat alkalmaznak.

Kutatásomban célt volt tercier amin típusú katalizátorok hatékonyságát megvizsgálni egy monoizocianát és egy monoalkohol, a fenil-izocianát és a bután-1-ol egymással való reakciójában acetonitril oldószer alkalmazva. Számítógépes módszerekkel modelleztem az uretánkötés keletkezési mechanizmusát, majd valós kísérleti körülmények között különböző hőmérsékleteken analitikusan meghatároztam a reakció sebességét. A formális kinetikai eredmények alapján egy katalizátor hatékonysági sort is terveztem felállítani.

2. Résztvevő anyagok



2. ábra – Az alapreakció

Az alapreakció a fenil-izocianát és a bután-1-ol molekulák katalitikus kölcsönhatásán alapszik. Ennek eredményeként keletkezik a butil-fenilkarbamát (vagy a továbbiakban: butil-uretán)

2.1. Izocianát

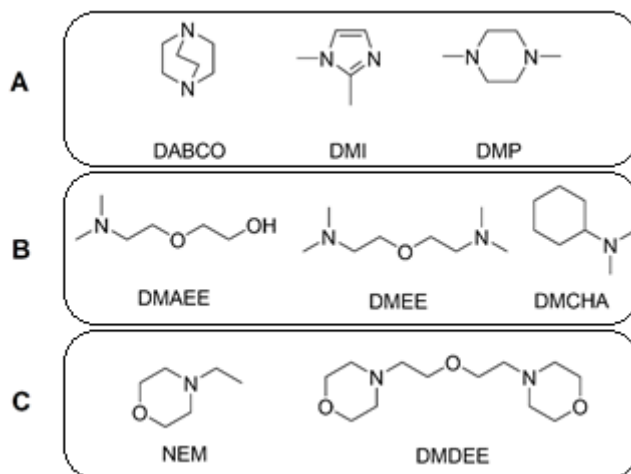
A poliuretángyártás legfontosabb alapanyaga az izocianát, mely egy gyűjtőfogalom az NCO funkciós csoporttal rendelkező szerves vegyületekre. Két NCO csoport esetén diizocianátokról beszélhetünk. Ezek, mint a TDI (toluilén-diizocianát) és az MDI (metilén-difenil-diizocianát) bírnak ipari jelentőséggel, hiszen főként ezek izomerjeiből készítik a poliuretánokat. Léteznek alifás oldallánccal rendelkezők, ciklusos, policiklusos izocianátok is. Az NCO-csoportban kumulált kettős kötések vannak, ahol a nitrogén és az oxigén elektronszívó hatása miatt a szénatom parciálisan pozitív töltésű lesz, így jó célpont nukleofil támadó csoportok számára. [1] Éppen emiatt az izocianátok jellemzően nagy reaktivitásúak, önmagukkal és vízzel is reakcióba lépnek, ezért különösen nagy odafigyelést igényelnek. A dolgozatomban az uretánkötés képződésének vizsgálatához azonban egy egyszerűbb vegyülettel, a fenil-izocianáttal (PhNCO) dolgoztam.

2.2. Alkohol

A poliuretángyártás másik kiindulási anyaga az alkohol, pontosabban poliols. Kétféle csoportjuk van, léteznek poliészter- és poliéter-típusú poliolkok. A poliészter típusúak általában glikolok és karbonsavak közötti polikondenzációs reakcióban keletkeznek. [1] Ilyen például a dietilénglikol és az apidinsav reakciójában keletkező polimer, melyet lágyhabok gyártására használnak. [4] Az ilyen típusú poliolkoknál a végső PU termék minőségének szempontjából meghatározó a térhálósűrűség, illetve a polimer molekulatömege. A kevés keresztkötéssel rendelkező, nagy molekulatömegű, hosszú láncú poliolkok a lágy PU-nak kedveznek. A poliéter-típusú poliolkokat etilén- vagy propilén-oxid és alkohol vagy amin reakciójában gyártják sav- vagy bázis katalizátor jelenlétében. Amellett, hogy olcsóbb, mint a PEP, a poliéter-poliolkokból készült PU nagyobb nedvességáteresztő képességgel és alacsonyabb üvegesedési hőmérséklettel rendelkezik. [1] Ilyen vegyület például a poli-etilénglikol. [4] A gyakorlatban mindig

valamilyen poliol keveréket használnak. Méréseimben azonban egy monoalkohol, a bután-1-ol (BuOH) reakcióképességét vizsgáltam.

2.3. Katalizátorok



3. ábra – A vizsgált katalizátorok

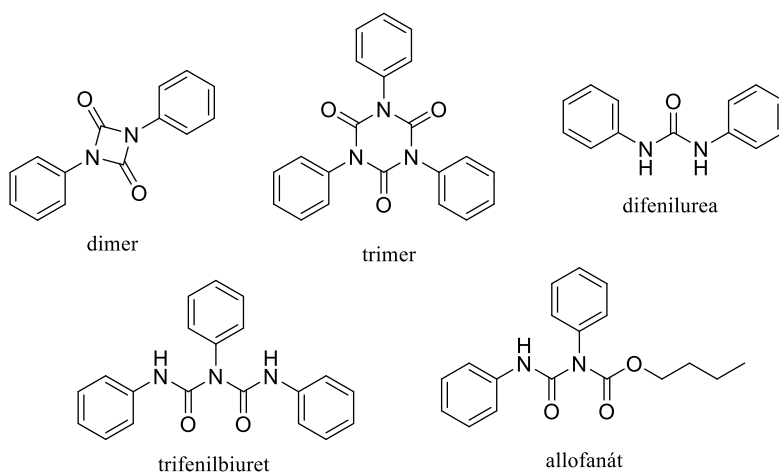
Az ipari PU gyártáskor előforduló segédanyagok közül kiemelkedő jelentőséggel bírnak a katalizátorok. Habár a reakció az izocianát és az alkohol között önmagában is végbemegy, a katalizátorok jelentősen gyorsítják a reakciót. Az alkalmazott katalizátoraink leggyakrabban aminok, többnyire tercier aminok, mivel korábban azt találták, hogy minél magasabb rendű egy amin, annál reaktívabb. Valamint az OH-csoportok elektronszívó hatásuk miatt csökkentik ezt a hatékonyságot. [5] Látható, hogy egyes katalizátorokban található étercsoport nyílt láncban és gyűrűs formában egyaránt. Ezek hatásáról nem áll rendelkezésre irodalmi adat. Egyes katalizátorok a poliuretánok gélesedésénél, míg mások a hab emelkedésében, felfújásában segítenek. [5] A DABCO molekulájában a nitrogén szterikus gátlása kisebb, ezzel magyarázható a nagyobb reaktivitása. [5] Az aminok mellett azonban egyes fémorganikus vegyületek, alkáli sók, karbonsavak és sóik és fenolok is katalizálhatják a reakciót. [1][6] Ilyen fémorganikus, ón alapú katalizátor például a dibutil-ón-dilaurát (DBTDL), mely ugyan nem illékony az aminokhoz képest. Ezek a fémtartalmú vegyületek azonban eltérő mechanizmus szerint katalizálják a reakciót, az izocianát és az alkohol O-atomjait támadják, képeznek átmeneti komplexet, melyből alakul ki az uretánkötés; szemben az aminokkal, amik az NCO-csoport elektrofil szénatomját támadják. [1]

A katalizátoraimat 3 csoportba osztottam. Az 'A' csoportba kerültek azok a tercier aminok, amelyekben két nitrogén a gyűrű részét képezi, mint a DABCO, a DMI és a DMP. A 'B' csoportba kerültek az alifás oldallánccal rendelkező tercier aminok: a DMAEE, a DMEE és a DMCHA. A 'C' csoportba pedig a morfolingyűrűt tartalmazó NEM és DMDEE kerültek. A dimetil-imidazolt (DMI) csak kísérletekben

vizsgáltam, a számolások tekintetében viszont az egy metilcsoportot tartalmazó *N*-metil-imidazollal (NMI) foglalkoztam. Ennek a csoportosításnak a diszkusszió részben lesz jelentősége.

A katalizátorok hatékonyságának jellemzésére a legegyszerűbb mód azonos reakciókörülmények között a sebességi állandók összehasonlítása, illetve azok arányosítása a nem katalizált reakcióhoz. Korábban történt próbálkozás a katalitikus hatékonyság (CE, catalytic efficiency) meghatározására, mely összefüggésében szerepel a katalizátorral elért konverzió, a katalizátor szelektivitása, működési ideje (amíg képes katalitikus feladatot ellátni), egy referenciára vonatkoztatva. [7] A katalitikus aktivitást kifejezhetjük a „forgalmi számmal” (turnover number, TON), amely egyenlő a reaktáns molekulák percenként, katalitikus helyenként átalakított számával. Ehhez hasonló mennyiség a TOF (turnover frequency) is, mely a TON és az idő hányadosa. Ezeket a mennyiségeket azonban inkább az enzim-, illetve heterogén katalízisben használják. [8][9]

2.4. Melléktermékek



4. ábra – A reakcióban előforduló melléktermékek

Az izocianátok nagy reaktivitásuk miatt igen hajlamosak különféle mellékreakeciókba lépni, melyekkel a főtermék hozamát csökkentik. Ezek a hatások nem jelentős mértékűek, és a reakció alatt a mennyiségük is kvázi-stacionárius (közel állandó). A 4. ábrán láthatóak a figyelembe vett, leggyakoribb melléktermékek. Ezek mind az izocianát nagy reaktivitására vezethetők vissza. A kiindulási izocianátban a fenil-izocianát molekula reagál önmagával és többféle oligomerek képződnek. A két számottevő a ciklikus dimer (1,3-difenil-1,3-diazetidín-2,4-dion), illetve a ciklikus trimer (trifenil-izocianurát). Mivel az izocianát a vízzel is reagál, ezért – feleslegben lévő izocianát esetén – karbaminsav közttiterméken keresztül 1,3-difenilureát is kaphatunk. Ezért kell biztosítani a kiindulási anyagok és a reakció vízmentességét, melyet az acetonitril oldószer alkalmazásával érünk el. Előfordulhat az is, hogy az izocianát újabb reakcióba lép a keletkezett

difenilureával; ennek eredménye az 1,3,5-trifenilbiuret. Könnyen látható, hogy még egy addíció árán triurethez jutnánk. A reakció főtermékeként keletkező butil-uretán is képes reagálni az izocianáttal, melyből az allofanátot (butil-difenilallofanát / butil-fenil(fenilkarbamoil)-karbamát) kapjuk. [1][10] Lehetséges reakció a katalizátorral is, ez azonban elhanyagolható annak mennyiségét tekintve, illetve hogy a kísérlet során nem közvetlenül érintkezik az izocianáttal (hanem először az alkohollal). Két izocianát reakciójában, katalizátor és enyhe melegítés hatására keletkezhet még ún. karbodiimid és ebből uretonimin is; ezek előállítását kívánt cél modifikált MDI gyártásakor. [4][11]

3. Elméleti számolások

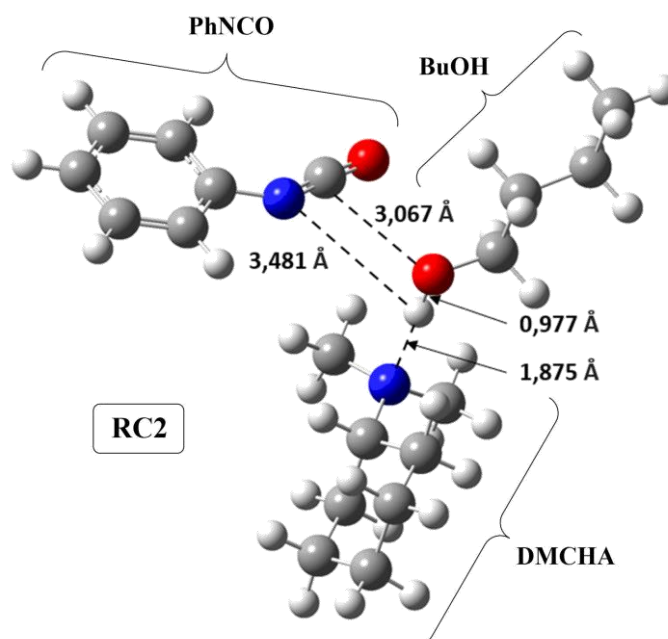
A számítógépes kémiai számolásokhoz a Gaussian 09W [12][13], illetve a GaussView 6.0 [14] nevű programokat használtam. Utóbbi molekulák megjelenítésére és készítésére alkalmas, míg előbbivel kvantumkémiai számolásokat lehet lefuttatni. A Schrödinger-egyenletet analitikusan a hidrogénatomnál nagyobb rendszerekre nagyon nehezen vagy egyáltalán nem lehet megoldani. Ezért közelítéseket vezettek be, melyek különböző matematikai módszereket foglalnak magukban. [15] A számolási módszerek közül a sűrűségfukcionál elméletet (DFT) [16][17], azon belül is a BHandHLYP (Becke-Half-and-Half-LYP) hibrid módszert [18] és a 6-31G(d) [19] kiindulási paramétert (basis set) használtam, alkalmaztam még az SCRF implicit oldószer modellt is acetonitrilre [20], mindezt 298,15 K-en és 1 atm nyomáson. A DFT az elektronok térbeli elhelyezkedésének, azok helyi sűrűségének, illetve egymással való kölcsönhatásainak vizsgálatán alapszik. A program által alkalmazott matematikai algoritmus segítségével megkaphatjuk az adott molekulá(k)ra vonatkozó különféle energia-, entalpia-, entrópia- stb. értékeket, melyek az összehasonlítások alapját fogják képezni.

Alapvetően kétféle számolási módszert különböztet meg attól függően, hogy milyen energiára vagyunk kíváncsiak. A molekulaoptimalizálás során a kiindulási szerkezetben található atomok kötéstávolságainak változtatásával igyekszik megtalálni a rendszer energiaminimumát. A másik módszer átmeneti állapotok számolására alkalmas, ahol az előzővel ellentétes módon éppen az energia maximumát keresi meg a program. Ezeket a stacionárius pontokat (maximum vagy minimum) frekvenciaszámolásokkal határoztam meg.

3.1. Reakciómechanizmus

Korábbi vizsgálatok azt mutatták, hogy az aromás izocianátok alkoholokkal való reakciója során az átlagos aktiválási energia 17-54 kJ/mol között van. [21] Máshol, diizocianátok vizsgálat során megállapították, hogy az N–C kötésre való alkohol-addíció energiája alacsonyabb, mintha a C–O kötésre történt volna az

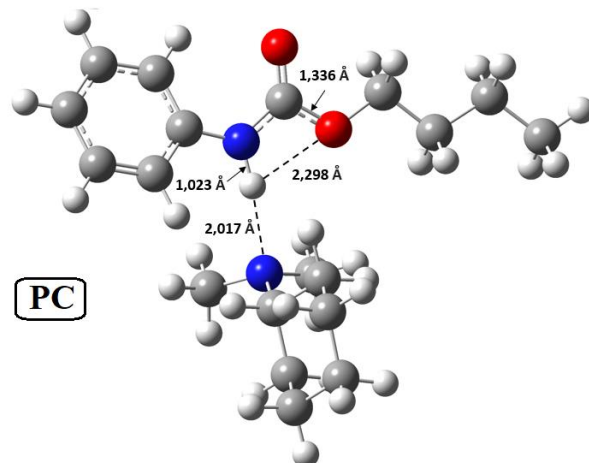
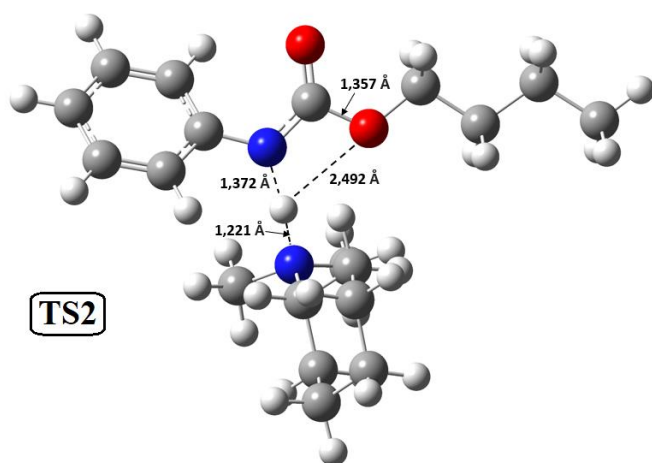
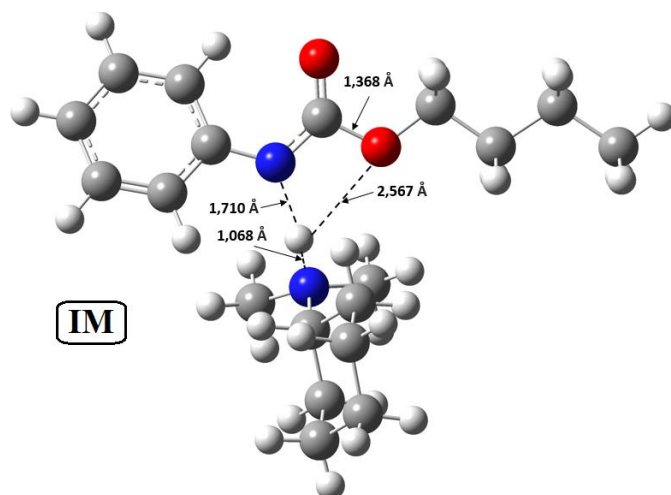
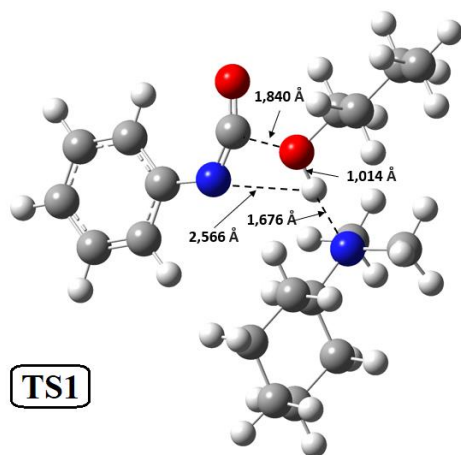
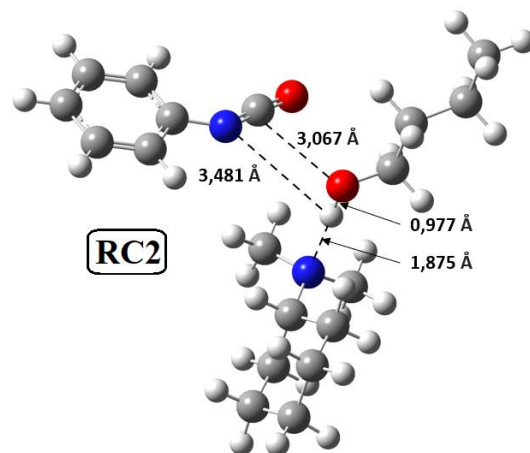
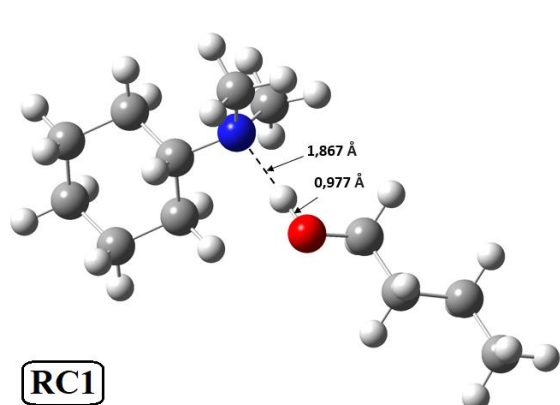
addíció [22][23]. Számolásaim során is az előbbi reakcióutat vizsgáltam. A reakció feltételezett, molekuláris szintű lejátszódását szemlélteti a 6. ábra, a második lépést szemléletes módon pedig az 5. ábra.



5. ábra – Az RC2 állapot a résztvevő molekulák megnevezésével

A kötéstávolságok összehasonlításával különféle következtetéseket is levonhatunk. Ezeket Ångström egységben fejeztem ki, mely egy megfelelő mértékegység ilyen kis hosszúságok esetén. ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$) Összesen 4 darab köztiterméket és 2 átmeneti állapotot különböztettem meg.

Az első az RC1 (reactant complex) vagy kiindulási komplex, melyben az alkohol és a katalizátor között erős hidrogénkötés alakul ki. Ez – tehát, hogy ez a két anyag még az izocianát előtt reagál – mint később látni fogjuk, energetikailag és gyakorlati szempontból is előnyösebb. A második szerkezet az RC2 vagy valós kiindulási komplex (5. ábra), ebben a szerkezetben már megtalálható a fenil-izocianát is, az RC1-komplex mellett. Itt dipól-dipól jellegű kölcsönhatás alakul ki az alkohol parciálisan negatív töltésű oxigénje és az izocianát pozitív jellegű szénatomja között. Ez energetikailag még kedvezőbb az RC1-nél. Emellett megfigyelhető a N-H kötés kicsiny mértékű megnyúlása is. A reakció két átmeneti állapoton keresztül játszódik le, melyből a legelső a TS1. Ennél már jól megfigyelhető az atomok orientációja: a hidrogén a katalizátor és az NCO nitrogénje felé, míg az oxigén a szén felé közelít. Ez egy meglehetősen stabil 4 atom alkotta gyűrűt eredményez. Két átmeneti állapot között található egy IM, intermediér köztitermék, ahol a butoxi csoport már hozzákötődött az izocianáthoz, létrejött a részleges uretánkötés. A második átmeneti állapotban (TS2) a katalizátor N és a H közötti kötés megnyúlik, lejátszódik a H-transzfer az izocianát között teljessé téve az uretánkötés kialakulását. A termékkomplexben (PC, product complex) a termék, valamint a deprotonált katalizátor között megmarad a hidrogénkötés.

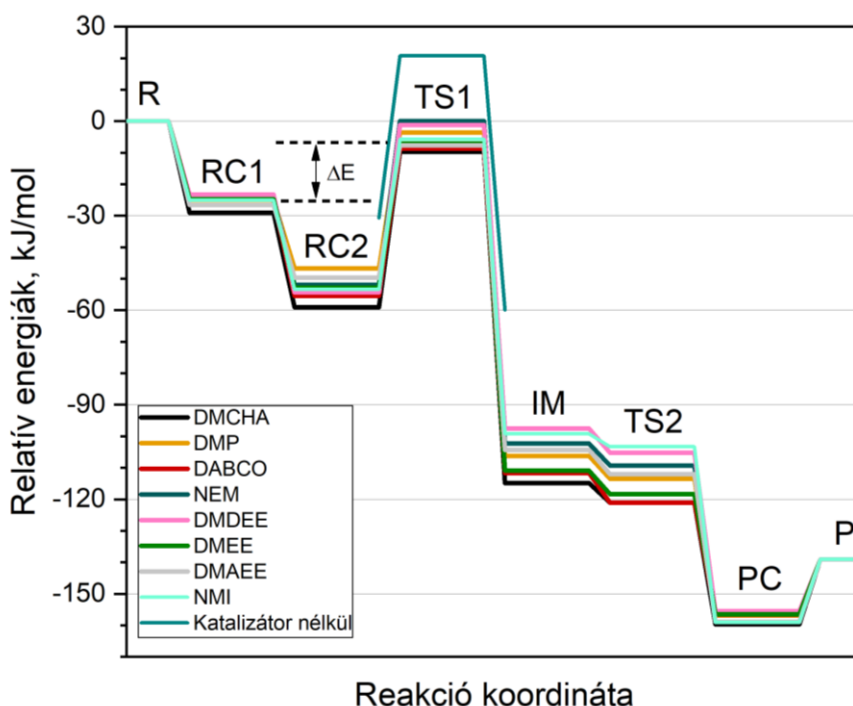


6. ábra – A reakció mechanizmusa blokkos formában, illetve lépésenként DMCHA katalizátor esetében

Ezek alapján elmondható, hogy a reakció mechanizmusa alapján valójában két komponens vesz részt a reakcióban egyidejűleg, ezek az RC1 alkohol-katalizátor komplex és az izocianát. Ennek a kinetikus meghatározásnál lesz jelentősége.

3.2. Az energiadiagram

A 6. ábrán látható a reakció energiadiagramja katalizátoronként különböző színekkel. A relatív energiákat a katalizátor 0 K-en mért, ún. zérus ponti energiájára viszonyítottam. Ezek az értékek minden egyes lépésben katalizátoronként összehasonlíthatók. Például a TS1-nél a legnagyobb energiájú a NEM (számszerűleg 0,03 kJ/mol), a legkisebb a DMCHA (-9,68 kJ/mol). Megállapítható, hogy valamennyi esetben azonos jellegű energetikai görbét kaptunk. A TS1 esetén jelöltem egy korábban számított gátmagasságot, amely a nem katalizált reakcióra vonatkozik. Itt G4MP2 elméleti szinten tetrahydrofuran oldószerben számoltak propán-1-ol esetében. ([21], Figure 3) Jól látható, hogy mintegy 20 kJ/mol energiával magasabb a katalizált reakciókhoz képest. Ez jó összehasonlítási alapot ad a katalizált reakciókkal elérhető energiacsökkenés mértékére. Az egyes energiaszintekhez tartozó értékek táblázatos formában a függelékben található. A P-vel jelölt (product, termék) állapot mindegyik esetben ugyanakkora, mivel ez egyedül a butil-uretán energiáját mutatja meg.



7. ábra – A reakció energiadiagramja BHandHLYP/6-31G(d) elméleti szinten különböző katalizátorok esetén

Az aktiválási energiákat az RC2-TS1 gátmagassága fogja adni az egyes reakciókban, ez a számunkra érdekes adat. Később látni fogjuk, hogy ez valóban így van. Ezek azonban csak a 0 K-re vonatkozó adatok.

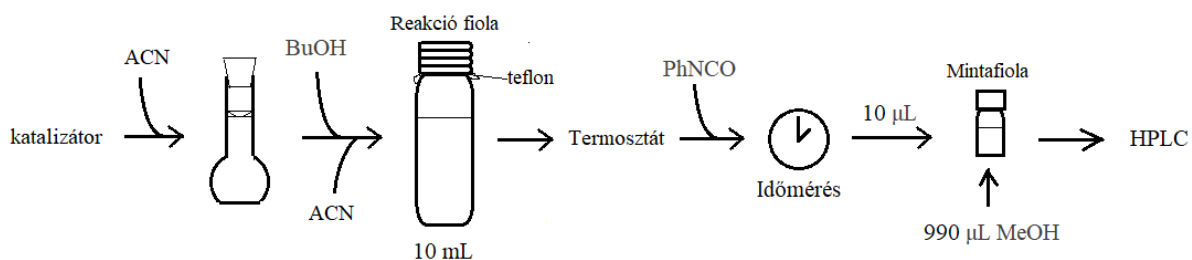
Ehhez hozzáadódik az ún. termális korrekció, mely a program által biztosított adat. Ezzel egy belső energia jellegű mennyiséget kapunk, melyet ha átszámolunk entalpiára, akkor a $E_a = \Delta H + 2RT$ képlet [24] használatával valós aktiválási energia értékeket kapunk. Ezeket az átszámolt végső számokat a diszkusszió részben soroltam fel.

Megfigyelhető, hogy érdekes módon a két átmeneti állapot közötti IM értéke minden esetben magasabb a TS2-nél. Ez annak tudható be, hogy mivel a TS2-ben a mozgó hidrogén közelebb van az uretánhoz, mint az IM-ben, jobb az elektroneloszlás és stabilabb a komplex. Ez egy optimálisabb, kisebb energiájú szerkezetnek felel meg. Ennek a gátmagasságnak az értéke nem számottevő mértékű.

4. Kísérleti eredmények

A kutatás második felében a fenil-izocianátot és a butanolt vízmentes acetonitril oldószerben reagáltattam egymással a megfelelő koncentrációkban és kis mennyiségű katalizátor jelenlétében. Termosztált körülmények között megadott időközönként mintát vettem a reakcióelegyből, majd HPLC-vel analizáltam a minta összetételét. A komponensek koncentrációinak változása alapján kiszámoltam a reakciósebességi állandókat, majd a hőmérsékletfüggést felhasználva az aktiválási paramétereket határoztam meg. A kísérletek végén összehasonlítottam az egyes katalizátorokat.

4.1. Kísérleti elrendezés



8. ábra – Az oldatkészítés és a mintavételezés folyamatábrája

A katalizátorból és a butanolból pontos beméréssel előkészítettem a reakcióelegyet. Legelső lépésben a kiválasztott katalizátorból analitikai mérlegen (folyadék esetén automata pipettával) kimértem a szükséges mennyiséget, majd vízmentes acetonitrillel egy kis mérőlombikban oldatot készítettem. Ebből átpipettáztam egy Headspace-fiolába. Ebben fog zajlani a reakció. A kupak és a fiola közé teflonszalagot tettem a magasabb hőmérsékleten jobban jelentkező párolgás okozta anyagveszteség minimalizálására. Ezután hozzáadtam a számolt mennyiségű BuOH-t és a maradék ACN-t, és a reakcióelegy ezáltal 10 ml lesz. Homogenizálás után a fiolát egy „Julaba 13” nevű átfolyós vízmelegítőbe helyeztem termosztálás céljából.

A kísérleteket négy hőmérsékleten: 30, 40, 50 és 60 °C-on végeztem minden katalizátor esetében. Így a komponensek koncentrációi a következők lettek: 0,25 mol/dm³ izocianát, 0,25 mol/dm³ butanol, 0,005 mol/dm³ katalizátor.

A hozzáadás pillanatában elkezdődött az időmérés, és egy másik fecskendővel 1, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 60, 90, 120 percenként (lassabb katalizátoroknál esetleg ritkábban is) a fiolából 10 µl-es mintákat vettem. Ezeket külön-külön előzetesen előkészített, 990 µl metanolt tartalmazó „mintafiolákba” adagoltam. Ennek célja, hogy a még elreagálatlan, szabad izocianát reakcióba lépjen a feleslegben lévő metanollal, mely a továbbiakban így már nem fog tudni reagálni a butanollal (hiszen elfogyott), így gyakorlatilag

befagyasztható (quenching) a reakció adott időpillanatban ezzel a módszerrel. Az így kapott vegyület a metil-uretán, a reakció főterméke pedig a butil-uretán, tehát a kiértékelés során e két komponens aránya a meghatározó, azonban fontos megjegyezni, hogy az egyértelműség érdekében a metil-uretánra több esetben NCO-ként vagy izocianátként hivatkozom, amikor a kiindulási anyagnak az időbeli változásáról van szó.

Előkísérleteket is végeztem annak érdekében, hogy egy viszonylagos képet kapjak a katalizátorok egymáshoz viszonyított gyorsaságáról. Ennek során először hígabb oldatokkal próbálkoztam, illetve nagyobb időközönként vettem mintát, valamint még nem volt termosztálva a rendszer. A 60 perchez tartozó konverziós értékek szerint osztályozást is készítettem, melyet az 1. táblázat mutat. Emellett egy próbakísérlet keretében 0,25 M vizet tartalmazó reakcióelegyet is vizsgáltam. Ennek a mérésnek a végén fehér színű csapadék kiválását tapasztaltam, mely nagy mennyiségű, kis oldhatóságú difenilurea jelenlétét igazolta.

1. táblázat – Előzetes katalizátor sorrend

DABCO DMCHA	Gyors
DMI DMP DMAEE	Közepes
DMEE NEM DMDEE	Lassú

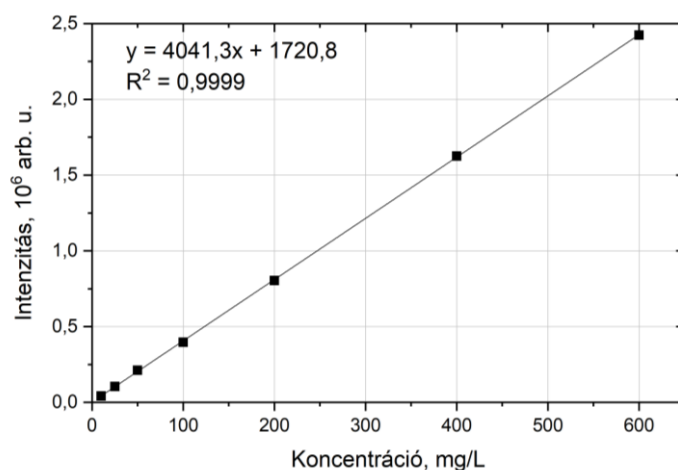
4.2. Termékanalízis

A mintafiolákat ezután a nagyteljesítményű folyadékkromatográfiás (HPLC) berendezéshez vittem. Ez egy Shimadzu gyártmányú, több részegységből álló gép, mely a következőket tartalmazza: oldószer gáztalanító egység, nagynyomású pumpa, automatikus mintavevő, detektor és kolonnafűtés, illetve a kiértékeléshez szükséges számítógép. A mintafiolákat a „SIL-20AC” jelű mintavevő rekeszbe helyeztem. A fűtött oszlopon szilikagél álló fázis található, melyen acetonitril eluens áramlik a mintával együtt, nagy nyomáson. Az oszlop 40 °C-os, az ACN 0,5 ml/perc sebességgel áramlott, a kezdeti nyomás pedig 180 bar volt. A detektor egy UV-látható tartományban működő „SPD-M20A” fotodiódás spektrofotométer, mely segítségével adott retenciós időnél található anyag koncentrációja meghatározható. [25] Azt találtuk, hogy 246 nm hullámhosszon a legnagyobb ezen minták fényabszorpciója, így a kiértékelés is az ehhez tartozó

kromatogramok alapján történt. Egy minta mérése 10 percig tart, ennyi idő alatt jelenik meg az összes komponens.

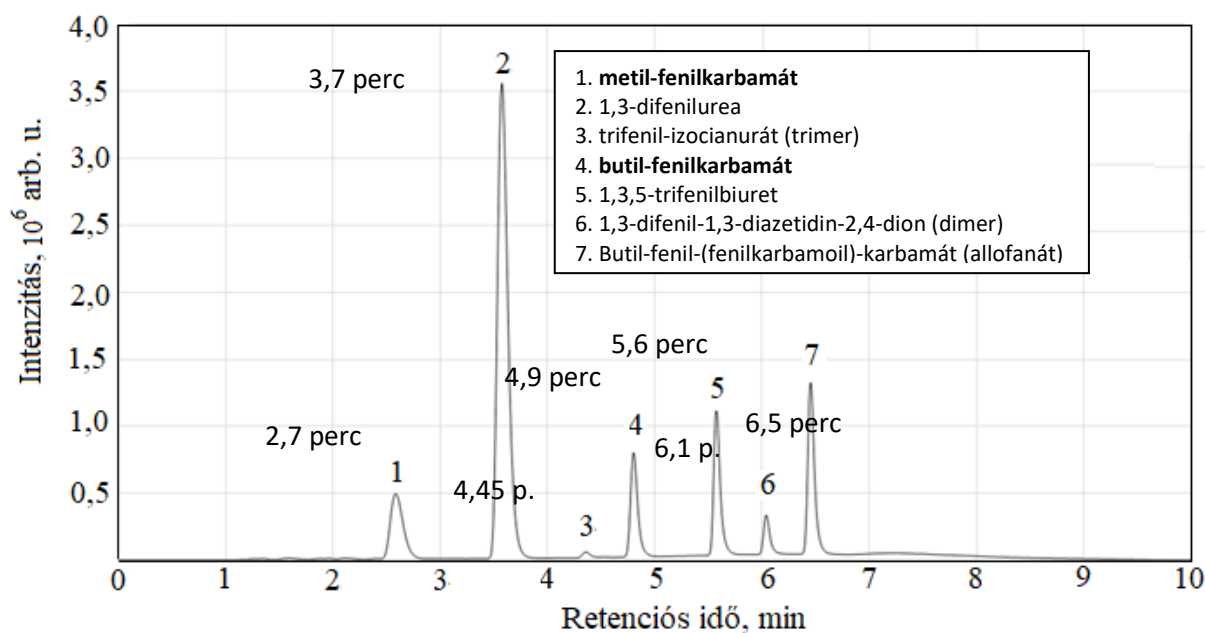
4.3. Analitikai eredmények

Előállítottuk az összes előforduló komponenst külön-külön, és különböző, ismert koncentrációs oldatok formájában kerültek a HPLC-re. Ilyen módon megtudtuk, hogy az adott vegyületnek mennyi a retenciósideje, hiszen koncentrációtól függetlenül azonos időnél jelennek meg a kromatogramon. Mivel a csúcs alatti terület arányos az anyag koncentrációjával, így a terület, azaz intenzitásérték megállapításához a görbét először ki kell integrálni. Az integrálást én a gép segédprogramján belül manuálisan végeztem, mivel az automatikus integrálás nem mindig követi az alapvonal változását, ennek kivonása után pedig megint csak nem mindig ad pontos értéket. Ezúton adott koncentrációhoz tudunk kapcsolni egy intenzitásértéket és elkészíthető a kalibrációs egyenes minden egyes anyagra. Ennek segítségével a különböző időpillanatokból vett ismeretlen mintákban található komponensek koncentrációi meghatározhatók és elvégezhető a számolás. A metil-uretán kalibrációs egyenesét mutatja a 9. ábra. A többi kalibráló diagram a függelékben kapott helyet.



9. ábra – Metil-uretán kalibrációs egyenese

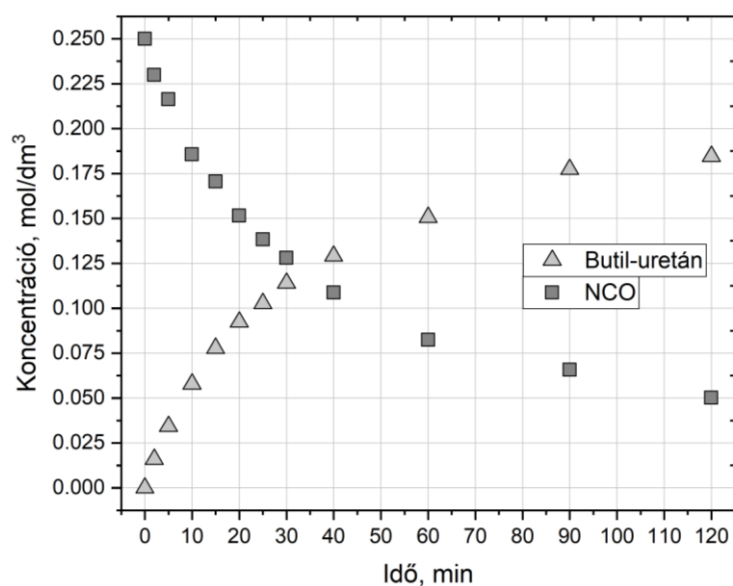
A 10. ábra egy minta HPLC-kromatogramját mutatja a retencióidővel, illetve az anyagok megnevezéseivel. A mérés szempontjából az 1. és a 4. csúcs a legfontosabb ezek mutatják a butil-uretánt és a metil-uretánt. Szembetűnő azonban a 2. csúcs mérete. Ez a vegyület a difenilurea, és nagy mennyisége azt mutatja, hogy ebben a mintában sok víz volt, így az izocianát ezzel is reakcióba lépett.



10. ábra – Egy tetszőleges minta kromatogramja

4.4. Kinetikai kiértékelés

A kromatogram kiértékelése után rendelkezésre állnak koncentrációadatok komponensenként. Ezekből két komponens a mérvadó, a butil-uretán és a metil-uretán. Mindkettő koncentrációjának változása követhető az időben, így kapjuk a reakciókinetikai diagramokat (11. ábra). Jól megfigyelhető, hogy míg a termék (butil-uretán) koncentrációja növekszik, addig a kiindulási izocianát mennyisége csökken. Mindkét komponens koncentráció változásával lehetne számolni, azonban a továbbiakban csak az izocianát fogyására vonatkozó adatokat vettem figyelembe.

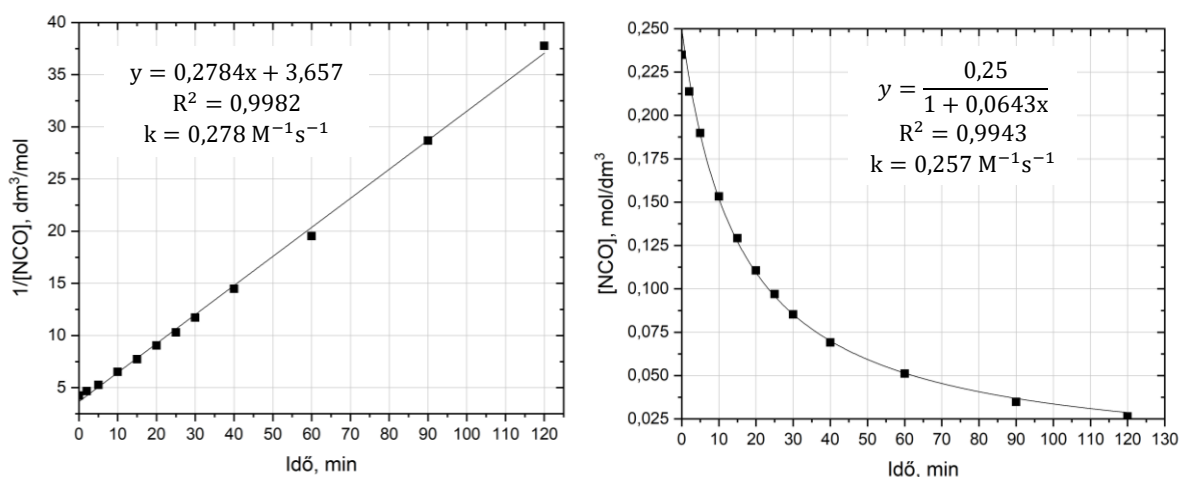


11. ábra – A két fő komponens koncentrációjának időbeli változása DMCHA katalizátor esetén 30 °C-on

2. táblázat – A vizsgálatok során használt kinetikai- és Arrhenius-összefüggések

Elsőrendű	Másodrendű	Arrhenius-egyenlet
$[A] = [A]_0 \cdot e^{-kt}$	$[A] = \frac{[A]_0}{1 + [A]_0 kt}$	$k = A \cdot e^{-\frac{\Delta E_a}{RT}}$
$\ln[A] = -kt + \ln[A]_0$	$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$	$\ln k = -\frac{\Delta E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A$

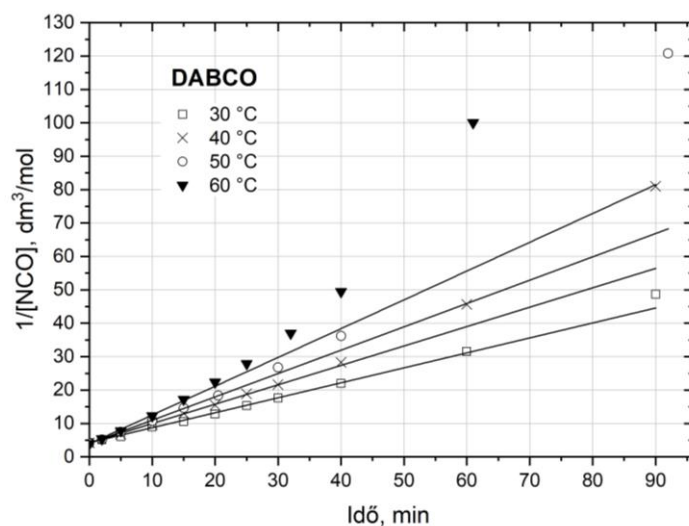
A reakció bruttó rendjének megállapítása érdekében az NCO koncentrációját először elsőrendű kinetika szempontjából vizsgáltam. Az adatpontokra lineáris és nemlineáris regressziót végeztem, azonban azt tapasztaltam, hogy nem igazán illeszkednek jól a görbék. Ezután másodrendű közelítést alkalmaztam. A 12. ábra mutatja a másodrendű közelítéssel kapott mintagörbéket. Látható az R-négyzet értékeiből, valamint a k sebességi állandók viszonylagos egyezőségéből, hogy a reakció nagyon jól követi a másodrendű kinetikát.



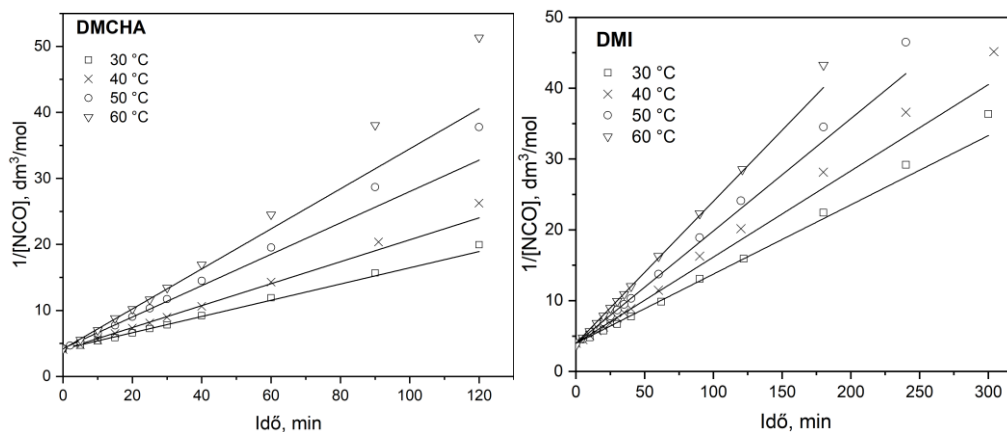
12. ábra – Linearizált és nem linearizált másodrendű közelítések az izocianát mennyiségére vonatkozóan DMCHA katalizátorral 50 °C-on

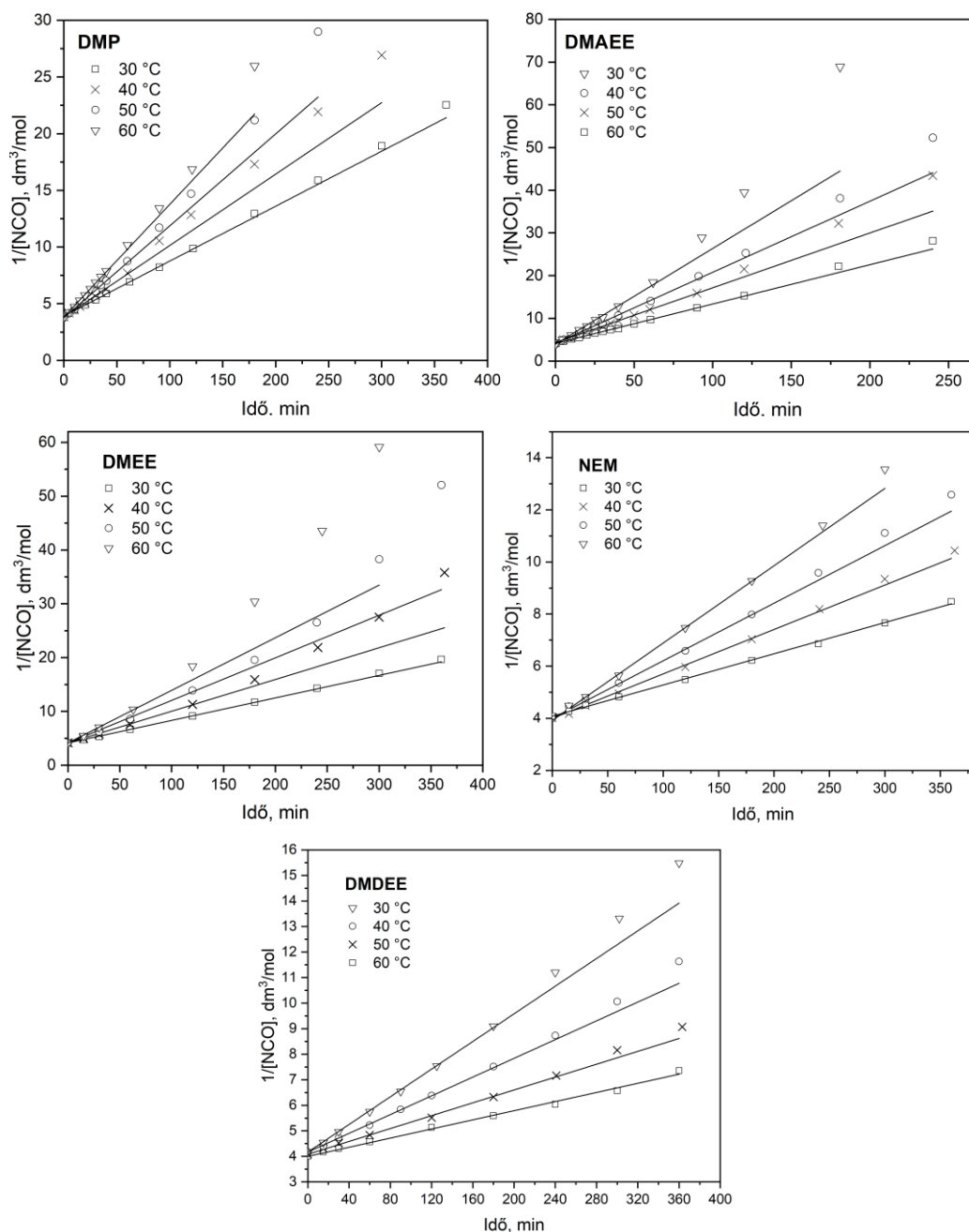
Az elméleti részben leírtam, hogy két komponens vesz részt a reakcióban egyidejűleg. A kísérletek másodrendű kinetikája ezúton jól bizonyítja ezt az állítást is. Meg kell említeni azonban, hogy az adott példánál ugyan jól illeszkednek a görbék, de a legtöbb esetben az idő előrehaladtával az adatpontok kezdenek eltérni a másodrendű kinetikától (lásd 13. ábra). Ennek oka lehet, hogy a két reaktáns nem mindig egyenlő arányban vesz részt a reakcióban. Ennek kapcsán azonban nem végeztem szisztematikus összehasonlítást. Másrészt viszont a katalizátor a melléktermékek képződését is katalizálja, melyek

koncentrációja az idővel nő, az izocianátból egyre több anyag alakul a mérés szempontjából haszontalan melléktermékké és ezáltal egyre inkább eltér a másodrendű reakciótól. Több adatsor kiértékelése során a látványosan kiugró adatok nem kerültek bele a görbe illesztésébe. A leírtak alapján megállapítható, hogy a mérés elején, kis hőmérsékleten a reakció másodrendű kinetikát követ, így az eredményeket is ennek megfelelően készítettem.



13. ábra – A DABCO katalizátor linearizált kinetikai görbéi. Látható, hogy 60 °C-on 40 és 60 percnél jelentősen kiugróak az adatok, éppen ezért csak az első 5-6 pontra vannak illesztve az egyenesek

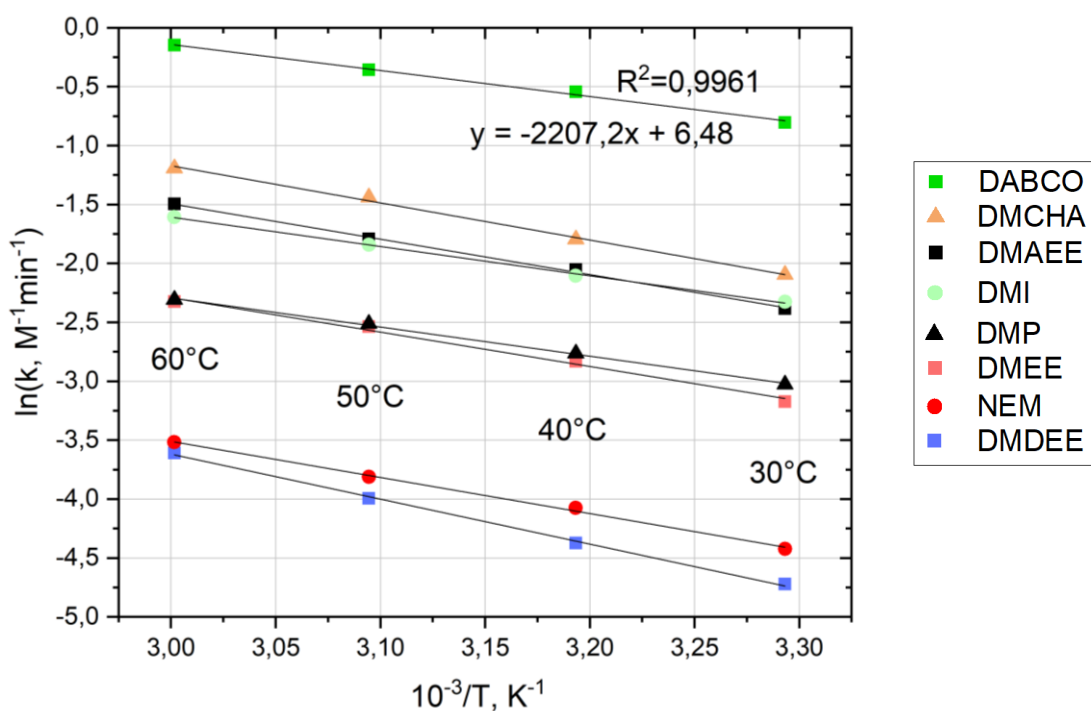




14. ábra – A katalizátorok linearizált kinetikai görbéi hőmérsékletenként

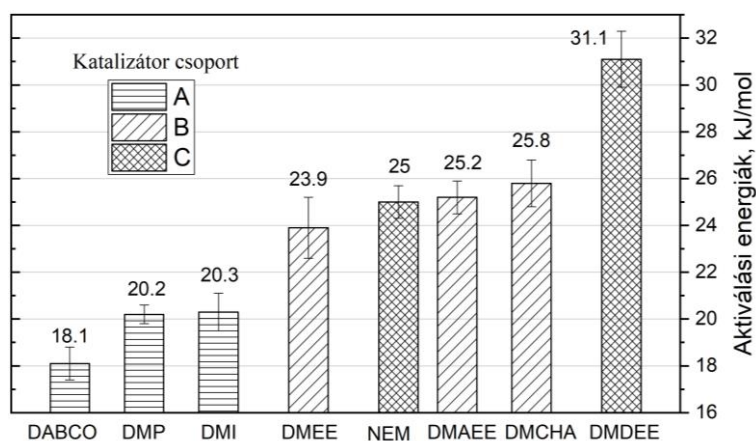
A diagramokat az OriginPro 2018 [26] függvényábrázoló és -elemző program segítségével készítettem. A nemlineáris illesztések alapján megkaptam a reakciósebességi állandók értékeit katalizátoronként a szórás határok figyelembevételével. Ezeket a függelékben található 5. táblázatban foglaltam össze. Fontos megjegyezni, hogy ugyan a sebességi állandók $\text{M}^{-1} \text{min}^{-1}$ egységben vannak megadva, de az aktiválási energiák számításánál nem szükséges ennek átváltása $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ -be, az eredmények szempontjából ez lényegtelen.

A 4 hőmérsékleti adatot felhasználva, az Arrhenius-összefüggés segítségével meg tudjuk határozni a reakciók aktiválási energiáit is. Ez az egyenlet a sebességi állandók hőmérsékletfüggését fogalmazza meg. Minél magasabb a hőmérséklet, annál gyorsabb a reakció. A meghatározás ennek linearizált formulája alapján történt. A 14. ábrán egy kiértékeléshez használt Arrhenius-görbe látható. A kapott egyenes meredeksége megfelel a képletben a $-\Delta E_a/R$ hányadosnak, ha tehát a függvény alapján kapott meredekséget megszorozzuk $(-R)$ -rel, akkor megkapjuk az aktiválási energiákat. Hasonló módon számolható az egyenletből az A preexponenciális tényező.



15. ábra – Összesített Arrhenius-diagram katalizátoronként

5. Diszkusszió



16. ábra – A kísérleti hatékonysági sorrend

A véglegesen kiszámolt aktiválási energiák értékei alapján a fenti oszlopdiagramot készítettem el. A dolgozat elején tettem egy csoportosítást a katalizátorok szerkezete szerint. Megfigyelhető, hogy az azonos csoportban lévő katalizátorok a NEM kivételével az eredeti sorrendnek megfelelően állnak.

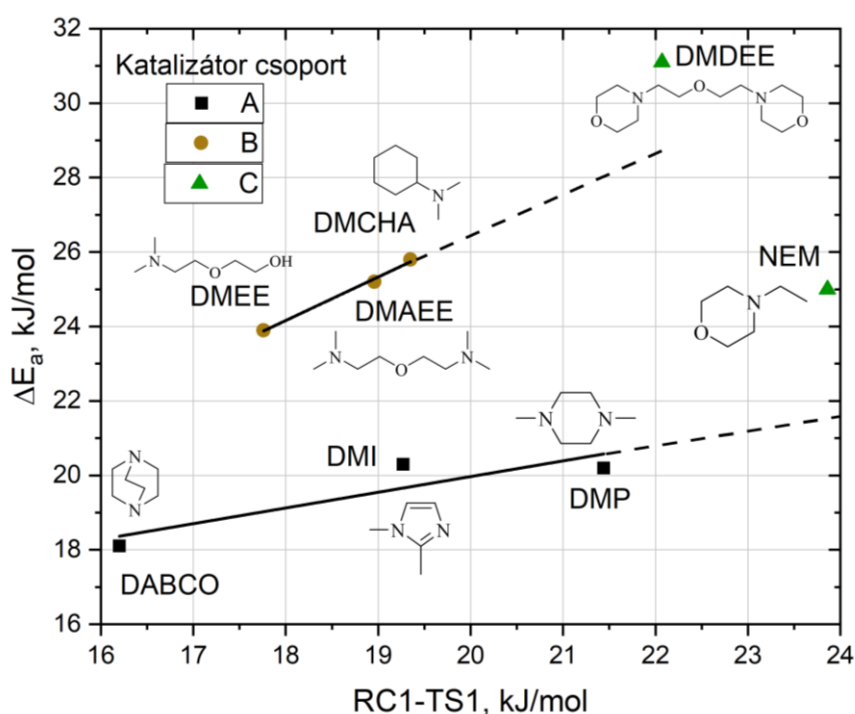
A 3. táblázatban foglaltam össze az eredményeimet. A táblázat első fele az elméleti számolások alapján, három kezdeti komplex energiáit mutatja a TS1-hez viszonyítva. Meg lehet figyelni az R és az RC2 esetében is ezeket az energiakülönbségeket, de a legjobb egyezést az RC1 (az alkohol és a katalizátor közötti komplex) értékei mutatják. Ez az alátámasztása a leírásban fent közölt RC2-TS1 különbségre való utalásnak. Az itt említett módon határoztam meg a „korrigált ΔH ” oszlopban található értékeket is. Az ily módon az aktiválási entalpiákból származtatott aktiválási energiák 5 kJ/mol határon belül reprodukálják a kísérleti eredményeket, mely kiemelkedően jó egyezésnek felel meg. Az utolsó oszlopban az Arrhenius-görbékből számolt preexponenciális tényezők értékei szerepelnek.

A 17. ábrán látható diagram a teljes kutatás összefoglalása. Megfigyelhető a két vizsgálati módszerrel kapott eredmények hasonlatossága. Jól látható, hogy az azonos csoportba sorolt katalizátorok pontjaira kiválóan illeszkedő egyeneseket lehet helyezni. A C csoport elemei, különösen a NEM eltér a többitől, azonban extrapolálással a DMDEE is közelít a meglévő egyenesekhez. Ez utalhat arra, hogy más jellemzők alapján is lehetne osztályozni a katalizátorokat. Az eredmények emellett viszont alátámasztják a [21] forrásban jelölt 17-54 kJ/mol aktiválási energia intervallumot is. Megemlítendő, hogy az előkísérletek során felállított sorrend a DMCHA kivételével szintén visszaadja az eredményeket.

3. táblázat – A sebességmeghatározó lépés átmeneti állapotának relatív energiái a reaktánsokra, az RC1-re és az RC2 komplexre viszonyítva BHandHLYP/6-31G(d) elméleti szinten számítva, összehasonlítva a kísérleti Arrhenius aktiválási paraméterekkel;

*Csak a kísérleti rész eredményei vonatkoznak a DMI-re, az elméleti számítások során az NMI energiáit kaptam

Katalizátor csoport	Katalizátor	Relatív energiák a TS1-hez (kJ/mol)			E _a (kJ/mol)		A (M ⁻¹ min ⁻¹) preexpon. tényező
		R	RC1	RC2	Korrigált ΔH alapján	Mért kísérletek alapján	
A	DABCO	-8,7	16,2	46,7	21,7	18,1	651,97
	DMI*	-5,8	19,3	47,6	24,3	20,3	349,18
	DMP	-3,6	21,4	43,1	25,4	20,2	167,83
B	DMAEE	-7,7	19,0	42,1	23,9	25,2	1844,6
	DMEE	-7,1	17,8	45,8	22,7	23,9	639,06
	DMCHA	-9,7	19,4	49,4	24,3	25,8	3944,2
C	NEM	0,03	23,9	52,0	29,8	25,0	291,78
	DMDEE	-1,2	22,1	53,1	27,0	31,1	2522,5



17. ábra – Az aktiválási energiák összehasonlítása

A melléktermékek reakcióbéli változásairól és mennyiségeiről a következőket lehet elmondani. Az izocianát trimer és a biuret mennyisége elhanyagolható volt, a dimer és az allofanát koncentrációja egyaránt $6 \cdot 10^{-4}$ M alatt volt, mely kevesebb, mint 0,5 %-os PhNCO konverzióknak felel meg. A vizet tartalmazó

minták közül a képződött difenilurea maximális koncentrációja $6 \cdot 10^{-3}$ M volt, mely 5 % alatti konverziónak felel meg. Általánosságban az is elmondható, hogy ezeknek az anyagoknak a mennyisége a reakció során állandó volt. Ezekből a számokból is látszik, hogy a melléktermékek képződése a termék konverziójához képest – ami katalizátortól, hőmérséklettől és időtől függően 44-98 % – elhanyagolható.

6. Összefoglalás

Kutatásomban meghatároztam az uretánkötés katalitikus képződését bután-1-ol és fenil-izocianát között acetonitril oldószerben 8 katalizátor esetén kétféle módon. Először számításos kémiai módszerekkel modelleztem a folyamatot, és felvázoltam a reakciólépéseket molekuláris szinten, illetve kiszámoltam a reakciódiagram alapján az aktiválási energiák értékeit is. A kísérleti szakaszban különböző hőmérsékletek alkalmazásával vizsgáltam a reakció kinetikáját. Megállapítottam, hogy a reakció kezdetén másodrendű mechanizmust követ, majd a kinetikai görbék vizsgálatával meghatároztam a reakciósebességi állandókat és a hőmérsékletfüggés alapján az aktiválási energiákat. A katalizátorokat csoportosítottam és azt tapasztaltam, hogy az azonos szerkezeti tulajdonságú molekulák hasonló hatékonysággal viselkednek. Az elméleti és a kísérleti eredmények jó egyezést mutatnak, mely mindenképpen egy pozitív eredmény. Elmondható az is, hogy a kísérletek leghatékonyabb katalizátora minden tekintetben a DABCO volt, mely alátámasztja az iparban való elterjedt használatát. A katalizátorok szerkezetének átfogóbb vizsgálatával a jövőben új csoportosítást lehet készíteni, és a kutatás még több különböző katalizátorra is kiterjeszthető. A szerkezet és a hatékonyság közötti megismert összefüggés lehetőséget ad megtervezni egy elvárásoknak megfelelő, ideális katalizátort is. A szerzett eredményeimet és tapasztalataimat a közeljövőben a habkészítés során is fel kívánom használni.

Szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Viskolcz Bélának a dolgozat elkészítésében nyújtott segítségéért és a kutatásban való elindításomért, Dr. Fiser Bélának és kutatócsapatának, köztük Hadeer Waleednek is a számításos kémiai részhez segítségül nyújtott eredményekért, külön köszönöm Dr. Fejes Zsoltnek a kísérleti szakasz megtervezését, kivitelezését és odaadó munkáját.

A DOLGOZAT AZ INNOVÁCIÓS ÉS TECHNOLÓGIAI MINISZTERIUM ÚNKP-21-1. KÓDSZÁMÚ ÚJ NEMZETI KIVÁLÓSÁG PROGRAMJÁNAK A NEMZETI KUTATÁSI, FEJLESZTÉSI ÉS INNOVÁCIÓS ALAPBÓL FINANSZÍROZOTT SZAKMAI TÁMOGATÁSÁVAL KÉSZÜLT.



7. Irodalomjegyzék

- [1] E. Sharmin and F. Zafar, *Polyurethane: An Introduction*, ISBN: 978-953-51-0726-2. InTech, 2012. DOI-szám: 10.5772/51663.
- [2] Polyurethane Applications. <https://www.americanchemistry.com/industry-groups/center-for-the-polyurethanes-industry-cpi/applications-benefits/polyurethane-applications> (Hozzáférés időpontja: 2021. okt. 9.).
- [3] N. V. Gama, A. Ferreira, and A. Barros-Timmons, Polyurethane Foams: Past, Present, and Future, *Materials (Basel)*, vol. **11**, no. *10*, p. 1841, (2018), DOI-szám: 10.3390/MA11101841.
- [4] G. Réka, MDI bázisú izocianát alapanyagok vizsgálata (Diplomamunka), (2017). <http://hdl.handle.net/2437/240264>
- [5] R. Van Maris, Y. Tamano, H. Yoshimura, and K. M. Gay, Polyurethane Catalysis by Tertiary Amines:, *J. Cell. Plast.*, vol. **41**, no. *4*, pp. 305–322, (2005), DOI-szám: 10.1177/0021955X05055113.
- [6] H. Sardon, A. Pascual, D. Mecerreyes, D. Taton, H. Cramail, and J. L. Hedrick, Synthesis of Polyurethanes Using Organocatalysis: A Perspective, *Macromolecules*, vol. **48**, no. *10*, pp. 3153–3165, (2015), DOI-szám: 10.1021/acs.macromol.5b00384.
- [7] T. Xiao *et al.*, The Catalyst Selectivity Index (CSI): A Framework and Metric to Assess the Impact of Catalyst Efficiency Enhancements upon Energy and CO₂ Footprints, *Top. Catal.* 2015 5810, vol. **58**, no. *10*, pp. 682–695, (2015), DOI-szám: 10.1007/S11244-015-0401-1.
- [8] S. Kozuch and J. M. L. Martin, “Turning Over” Definitions in Catalytic Cycles, *ACS Catal.*, vol. **2**, no. *12*, pp. 2787–2794, (2012), DOI-szám: 10.1021/CS3005264.
- [9] Turnover number - Wikipedia. https://en.wikipedia.org/wiki/Turnover_number (Hozzáférés időpontja: 2021. Nov. 17.).
- [10] A. Lapprand, F. Boisson, F. Delolme, F. Me'chinme'chin, and J.-P. Pascault, Reactivity of isocyanates with urethanes: Conditions for allophanate formation, *Polym. Degrad. Stab.*, vol. **90**, no. *2*, pp. 363–373, (2005), DOI-szám: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.01.045.
- [11] T. Savino and N. Lebedinski, Method of producing a uretonimine-modified isocyanate composition, US7790907B2, (2006. Jul. 21.) <https://patents.google.com/patent/US7790907B2/en> (Hozzáférés időpontja: 2021. nov. 5.).
- [12] M. J. Frisch *et al.*, Gaussian 09, Revision E.01. *Gaussian Inc.*, Wallingford CT (2016).
- [13] A. Tomberg, Gaussian 09W tutorial - An introduction to computational chemistry using G09W and Avogadro software. https://barrett-group.mcgill.ca/tutorials/Gaussian_tutorial.pdf (Hozzáférés időpontja: 2021. nov. 6.).
- [14] R. Dennington, T. A. Keith, and J. M. Millam, GaussView 6.0. *Semichem Inc.*, Shawnee Mission, KS (2016). <https://gaussian.com/gv6main/> (Hozzáférés időpontja: 2021. nov. 14.).
- [15] S. Milán, Telítetlen szénhidrogének gyökös reakcióinak elméleti vizsgálata (PhD értekezés), (2008). http://doktori.bibl.u-szeged.hu/id/eprint/1289/1/MyPhD_final.pdf (Hozzáférés időpontja: 2021. okt. 7.).

- [16] Density Functional (DFT) Methods. <https://gaussian.com/dft/> (Hozzáfézés időpontja: 2021. Nov. 14.).
- [17] G. P. Robert and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, ISBN: 9780195092769. 1995. DOI-szám: 10.1093/oso/9780195092769.001.0001.
- [18] Density Functional Theory. <https://www.cup.uni-muenchen.de/ch/compchem/energy/dft1.html> (Hozzáfézés időpontja: 2021. okt. 9.).
- [19] M. M. Francl *et al.*, Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements, *J. Chem. Phys.*, vol. **77**, no. 7, pp. 3654–3665, (1982), DOI-szám: 10.1063/1.444267.
- [20] F. J. Luque, Y. Zhang, C. Alemán, M. Bachs, J. Gao, and M. Orozco, Solvent Effects in Chloroform Solution: Parametrization of the MST/SCRF Continuum Model, *J. Phys. Chem.*, vol. **100**, no. 10, pp. 4269–4276, (1996), DOI-szám: 10.1021/jp9529331.
- [21] W. Cheikh *et al.*, Urethane Formation with an Excess of Isocyanate or Alcohol: Experimental and Ab Initio Study, *Polymers (Basel)*, vol. **11**, no. 10, (2019), DOI-szám: 10.3390/POLYM11101543.
- [22] M. Çoban and F. A. S. Konuklar, A computational study on the mechanism and the kinetics of urethane formation, *Comput. Theor. Chem.*, vol. **963**, no. 1, pp. 168–175, (2011), DOI-szám: 10.1016/J.COMPTC.2010.10.017.
- [23] G. Raspoet, M. T. Nguyen, M. McGarraghy, and A. F. Hegarty, Experimental and Theoretical Evidence for a Concerted Catalysis by Water Clusters in the Hydrolysis of Isocyanates, (1998).
- [24] A. M. Donald and D. S. John, *Physical Chemistry - A molecular approach*, Sausalito, California: University Science Books, 1997, p. 1168.
- [25] High Performance Liquid Chromatography (HPLC) Basics. <https://www.ssi.shimadzu.com/products/liquid-chromatography/knowledge-base/hplc-basics.html> (Hozzáfézés időpontja: 2021. okt. 22.).
- [26] OriginPro, Version 2018. *OriginLab Corporation*, Northampton, MA, USA. <https://www.originlab.com/2018> (Hozzáfézés időpontja: 2021. nov. 14.)

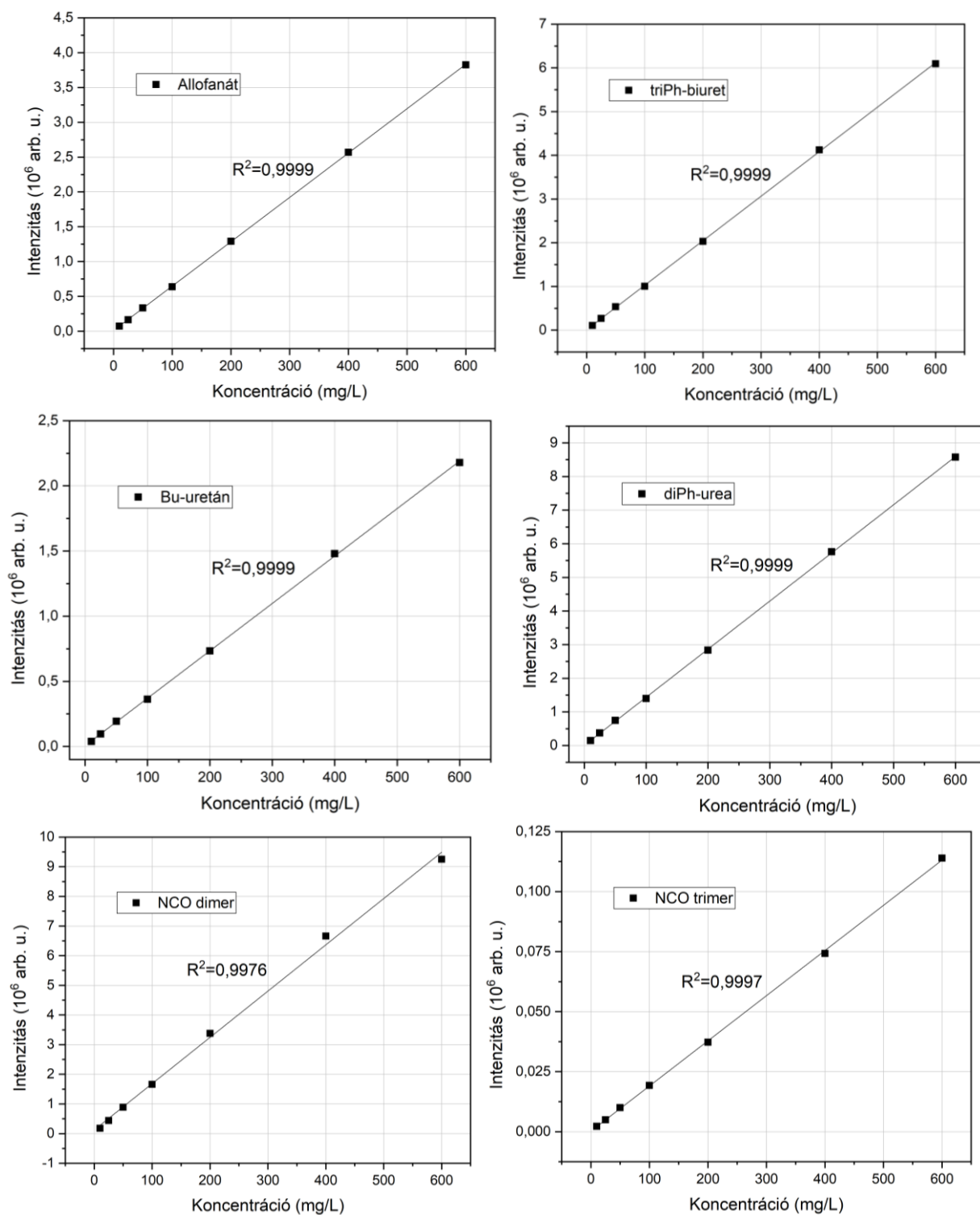
8. Függelék

4. táblázat – Az energiadiagram készítéséhez használt, a reaktánsok energiáihoz viszonyított relatív értékek katalizátoronként és köztitermékenként táblázatos formában

Katalizátor	ΔE_0 (kJ/mol)							
	R	RC1	RC2	TS1	IM	TS2	PC	P
NMI	0	-25,05	-53,37	-5,78	-99,25	-103,27	-159,06	-139,1
DMCHA	0	-29,03	-59,08	-9,68	-114,87	-121,03	-159,72	-139,1
DMP	0	-25,03	-46,71	-3,59	-106,2	-113,49	-156,82	-139,1
DABCO	0	-24,89	-55,39	-8,69	-111,69	-121,11	-156,6	-139,1
NEM	0	-23,83	-51,94	0,03	-102,33	-109,33	-155,98	-139,1
DMDEE	0	-23,29	-54,28	-1,22	-97,56	-105,2	-155,47	-139,1
DMEE	0	-24,81	-52,83	-7,05	-110,86	-118,39	-156,53	-139,1
DMAEE	0	-26,62	-49,71	-7,66	-104,27	-112,02	-158,84	-139,1

5. táblázat – A nemlineáris másodrendű illesztés alapján az izocianát kinetikai görbéjéből kapott sebességi állandók értékei katalizátoronként és hőmérsékletenként

Katalizátor	Sebességi állandók ($M^{-1} min^{-1}$)		Katalizátor	Sebességi állandók ($M^{-1} min^{-1}$)	
DABCO	303 K	$0,448 \pm 0,003$	DMEE	303 K	$0,0419 \pm 0,0002$
	313 K	$0,581 \pm 0,005$		313 K	$0,0590 \pm 0,0008$
	323 K	$0,699 \pm 0,005$		323 K	$0,073 \pm 0,001$
	333 K	$0,86 \pm 0,02$		333 K	$0,098 \pm 0,001$
DMCHA	303 K	$0,123 \pm 0,001$	DMAEE	303 K	$0,0921 \pm 0,0005$
	313 K	$0,166 \pm 0,002$		313 K	$0,1284 \pm 0,0005$
	323 K	$0,238 \pm 0,003$		323 K	$0,167 \pm 0,002$
	333 K	$0,303 \pm 0,003$		333 K	$0,224 \pm 0,004$
NEM	303 K	$0,0120 \pm 0,0001$	DMP	303 K	$0,0485 \pm 0,0002$
	313 K	$0,0170 \pm 0,0002$		313 K	$0,0630 \pm 0,0005$
	323 K	$0,0221 \pm 0,0003$		323 K	$0,0811 \pm 0,0008$
	333 K	$0,0297 \pm 0,0003$		333 K	$0,099 \pm 0,001$
DMDEE	303 K	$0,0089 \pm 0,0001$	DMI	303 K	$0,098 \pm 0,001$
	313 K	$0,0126 \pm 0,0002$		313 K	$0,122 \pm 0,001$
	323 K	$0,0184 \pm 0,0002$		323 K	$0,159 \pm 0,002$
	333 K	$0,0271 \pm 0,0002$		333 K	$0,201 \pm 0,002$



18. ábra A reakcióban előforduló komponensek HPLC kalibráló egyenesei