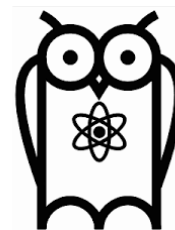




Miskolci Egyetem
Anyag és Vegyészmérnöki Kar
Tudományos Diákköri Tanács



**Aromás karbodiimid katalitikus előállítása és a reakció
kinetikájának vizsgálata**

**Catalytic synthesis of aromatic carbodiimide and
investigation of reaction kinetics**

Készítette:

Kondor Virág
I9KGUN

Konzulensek:

Prof. Dr. Viskolcz Béla – Kémiai Intézet igazgató, egyetemi tanár

Tóth Péter – Wanhua-BorsodChem Zrt. K+F junior mérnök

Dr. Boros Renáta Zsanett – Wanhua-BorsodChem Zrt. deputy manager

Kémiai Intézet
Anyag- és Vegyészmérnöki Kar
Miskolci Egyetem
Miskolc, 2023

Tartalomjegyzék

Rövidítésjegyzék	4
Absztrakt	5
Irodalmi bevezető	6
Célkitűzés	6
Az izocianátok	6
Izocianátok jelentősebb reakciói	7
A karbodiimidek	9
Karbodiimid szolvólízise, hidrolízise	11
Polimerizáció	11
Felhasznált anyagok és módszerek	12
Kísérleti módszerek [24]	12
Kinetikai mérés gázbürettával	13
Számítási kémiai módszer	14
Analitikai mérési módszerek	15
FTIR-ATR	15
HPLC MS-MS	16
Eredmények	17
Előkísérletek	17
Katalizátor kiválasztása	18
Oldószerhatás vizsgálata	19
A FIC kiindulási koncentrációjának hatása	22
Melléktermékek	23
A difenil-karbodiimid képződésének kinetikája	25
Kinetikai mérések	25
Elméleti kémiai vizsgálatok	29
Összefoglalás	32
Köszönetnyilvánítás	34
1. Melléklet	35
A katalizátorok	35
TTIP [33] [14]	35
MPPO [23]	35
2. Melléklet	36
Az oldószer	36
ODCB	36

Toluol.....	36
Acetonitril.....	36
3. Melléklet.....	37
4. Melléklet.....	38
Irodalomjegyzék.....	39

Rövidítésjegyzék

AcCN.....	acetonitril
CDI.....	difenil-karbodiimid
DCC.....	diciklohexil-karbodiimid
FIC.....	fenil-izocianát
MDI.....	metilén-difenil-diizocianát
MPPO.....	3-metil-1-etil-3-foszfórolén-1-oxid katalizátor
NCN.....	karbodiimid funkciós csoport
NCO.....	izocianát funkciós csoport
ODCB.....	orto-diklórbenzol
TDI.....	toluol-diizocianát
TTIP.....	titán(IV)-izopropoxid katalizátor
UTI.....	1,3-difenil-4-(fenilimino)-2-uretidinon, a FIC és a CDI uretonimin funkcióval rendelkező terméke

Absztrakt

A karbodiimideket elsősorban az izocianát-iparban használják modifikáló adalékanyagként. A dolgozatomban a difenil-karbodiimid fenil-izocianátból történő előállításának elméleti és kísérleti vizsgálatát mutatom be egy foszfor alapú organokatalizátor (MPPO) segítségével orto-diklór-benzol (ODCB) oldószerben. Vizsgáltam még egy fémalapú katalizátor (TTIP), illetve további oldószer hatását is a reakcióra nézve. Különböző analitikai módszerek segítségével detektáltam a reakció során keletkező melléktermékeket, illetőleg magát a difenil-karbodiimidet. Az elméleti rész a reakciómechanizmus részletes számítógépes DFT-elemzését foglalja magába, ω B97X-D/6-311++G(d,p) elméleti szint alkalmazásával, mind a gáz-, mind a folyadékfázisra vonatkozóan, az utóbbi esetében SMD oldószer-modellt használva. A sebességet meghatározó lépés az első átmeneti állapot kialakulása, amelynek energiahatára az entalpiadiagram szerint 53,6 kJ/mol az ODCB, és 67,7 kJ/mol a gázfázisú számítások szerint. A szintézis során szén-dioxid keletkezik, ezért ezt mérve, könnyen nyomon követhető a reakció, így a kinetika kísérleti úton is meghatározható. A méréseket öt különböző hőmérsékleten végeztem 313 K és 353 K között, és a reakció kinetikájának nyomon követésére a gáz térfogatmérése szolgált. A kísérleti aktiválási energiát Arrhenius-diagramból kaptam másodrendű kinetikával, ennek az értékét (55,8 kJ/mol) összehasonlítva a számítási értékkel, megállapítható, hogy az eredmények jó egyezést mutatnak. A karbodiimid katalitikus képződésének és a reakció mechanizmusának részletes vizsgálata hozzájárul az ipari alkalmazások mélyebb megértéséhez. Illetve kutatásom eredménye sokban befolyásolhatja az izocianát előállításához szükséges optimális paraméterek meghatározását, így javítva a termék minőségét, miközben az energiafelhasználás csökken.

Irodalmi bevezető

Célkitűzés

Napjaink egyik legelterjedtebb polimer anyagai a poliuretánok, amik változatos tulajdonságaiknak köszönhetően az élet szinte minden területén megtalálhatóak. Alkalmazzák ezeket az anyagokat lágyhabként a bútorgyártás során, illetve az autóiparban is ülészivacsok előállításához. A merev poliuretánhabok a világ egyik legenergiahatékonyabb szigetelőanyagát alkotják. A poliuretánok felhasználása a bevonatok, ragasztók, tömítőanyagok és elasztomerek piacán is széles teret hódít magának, éppen ezért a poliuretán az alkalmazások és előnyök széles és növekvő spektrumát kínálja.[1]

A poliuretánok fő alapanyagai az aromás izocianátok. A legnagyobb volumenben gyártott izocianátok az MDI és a TDI, amik a Wanhua-BorsodChem Zrt. vegyipari vállalat által is gyártott alapanyagok. Az 1949-ben alapított gyár az 1990-es években bővült, ekkor kezdték meg az izocianátok gyártását. Először az MDI gyártásába kezdtek, ezt követte a 2000-es években a TDI termelése, így jelent meg a poliuretánok alapanyagául szolgáló termékcsalád termékpalettán. [2]

Az izocianátok gyártásuk közben spontán, illetve a termékek felhasználása előtt tervezett módon funkcionálizálódhatnak karbodiimidekké. A karbodiimidek keletkezhetnek termikus és katalitikus úton. Ezen vegyület módosítja a belőle képződő poliuretán jellemző fizikai tulajdonságait. [3]

A modifikált MDI a monomer MDI-ből képződött karbodiimid-uretonimin csoportot tartalmazó izocianát. A modifikálás célja a termék kezelhetőségének javítása és/vagy új tulajdonságokkal rendelkező poliuretánok előállítása. [3]

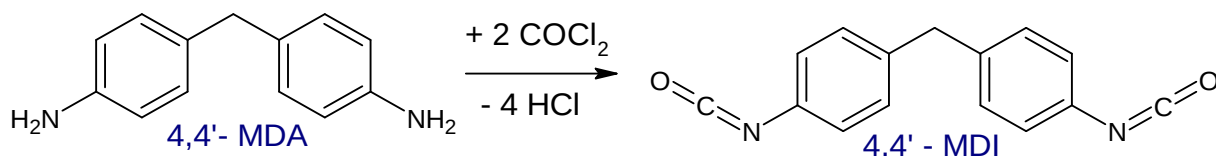
A karbodiimid katalitikus képződésének és a reakció mechanizmusának részletes vizsgálata hozzájárul az ipari alkalmazások mélyebb megértéséhez, ezáltal az alkalmazások lehetőségeit bővítve.

Az izocianátok

Az izocianátok a poliuretángyártás legfontosabb alapanyagai. Az izocianát megnevezés, olyan szerves vegyületeket foglal magába, melyek NCO funkciós csoporttal rendelkeznek. Két NCO csoport esetén diizocianátokról beszélünk. Diizocianátok közül a legnagyobb ipari jelentőséggel az MDI és a TDI bírnak. Főként ezeknek az alapanyagoknak az izomerjeiből készítik a poliuretánokat. Léteznek alifás oldallánccal rendelkező, 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. Emiatt az izocianátok jellemzően nagy reaktivitásúak, önmagukkal és vízzel (illetve más nukleofilekkel) is reakcióba lépnek, ezért különösen nagy odafigyelést igényel az izocianátokkal történő munkavégzés. [4]

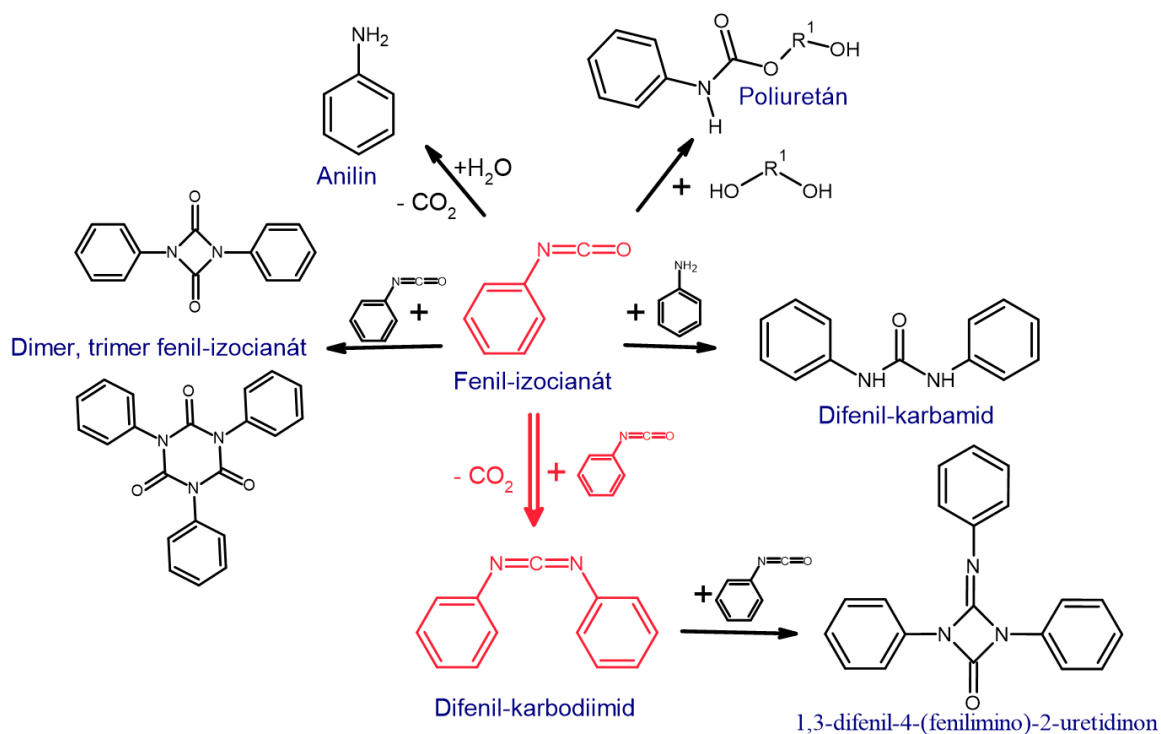
Izocianát előállítása több módon is történhet, de a legelterjedtebb technológia alkil-, vagy aromás amin foszgenézése:



1. ábra: MDI izomer előállítása [5]

Izocianátok jelentősebb reakciói [6]

Az izocianátok nukleofil addíciója széles körben alkalmazott reakciótípus. Az izocianát szerves funkciós csoport nagy reaktivitású. Jelentősebb reakcióit az alábbi ábrán foglaltam össze:

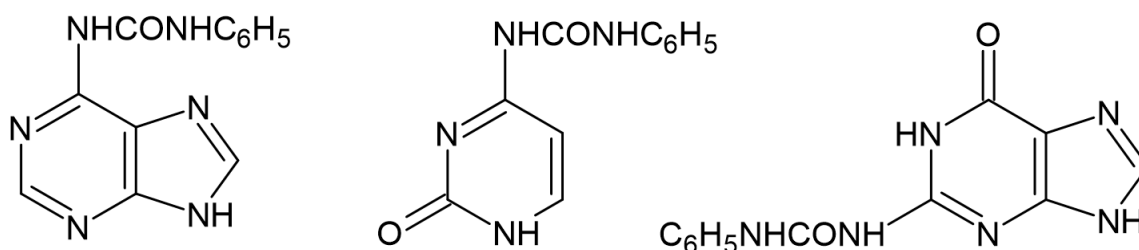


2. ábra: Fenil-izocianát reaktivitásának áttekintő ábrája

Reakció primer vagy szekunder aminnal

Számos primer és szekunder amin és amid reagál izocianátokkal, de a bázikusabb vegyületek reakcióképesebbek. A reakciók mindegyike karbamidhoz vezet (2. ábra: Fenil-izocianát reaktivitásának áttekintő ábrája). [4]

Az izocianát a DNS-ben pontmutációt tud okozni, emiatt olyan erős a toxicitása ezeknek az anyagoknak. A fenilizocianát reakciója adeninnel, citozinnal, és guaninnal 4-N-fenil-karbamiladenint (1), 6-N-fenil-karbamil-citozint (2) és 2-N-fenil-karbamilguanint (3) eredményez. Ezeket a vegyületeket szemlélteti a 3. ábra. [6] Az uracil nem reagál izocianáttal. Megállapítható, hogy az izocianátok jelentősen karcinogén anyagok, ennek ismerete elengedhetetlen ahhoz, hogy a későbbiekben elvégzett kísérletek során megfelelő felkészültséggel bánjak az anyaggal. A FIC esetén fokozott veszélyt jelent az anyag illékonyága is, ezért mindig elszívó fülke alatt szükséges dolgozni.



3. ábra: sorrendben 4-N-fenil-karbamiladenin , 6 N fenil-karbamil-citozin és 2-N-fenil-karbamilguanin [6]

Reakció alkohollal, fenollal

A karbamátok izocianátokból történő képzése alapvető fontosságú reakció a poliuretánipar számára. Az eljárás már régóta ismert, de folyamatos kutatások továbbra is zajlanak ezzel kapcsolatban. A folyamat során fontos lépés a katalizátor-izocianát komplex vagy a katalizátor-alkohol komplex képződés.[6]

Reakció vízzel

Az izocianátok vízzel nagyon hevesen elreagálnak, emiatt figyelmet kell fordítani bizonyos oldószerek víztartalmára, mielőtt alkalmaznánk izocianát oldására. Az izocianát-csoport vízzel való reakcióját egykomponensű, nedvességgel keményedő bevonatokban, ragasztókban vagy tömítőanyagokban használják a keményedési folyamat indukálására. Izocianát végcsoporttal rendelkező prepolimereket állítanak elő. Ezeket a polimereket száraz körülmények között kell tárolni, és nedvesség jelenlétében keményednek. Ha a filmek túl vastagok vagy a nedvességtartalom magas, ezek a rendszerek a gázképződés hatására habosodhatnak, mely nem kontrollált körülmények között szintén balesetveszélyes lehet. [4][7]

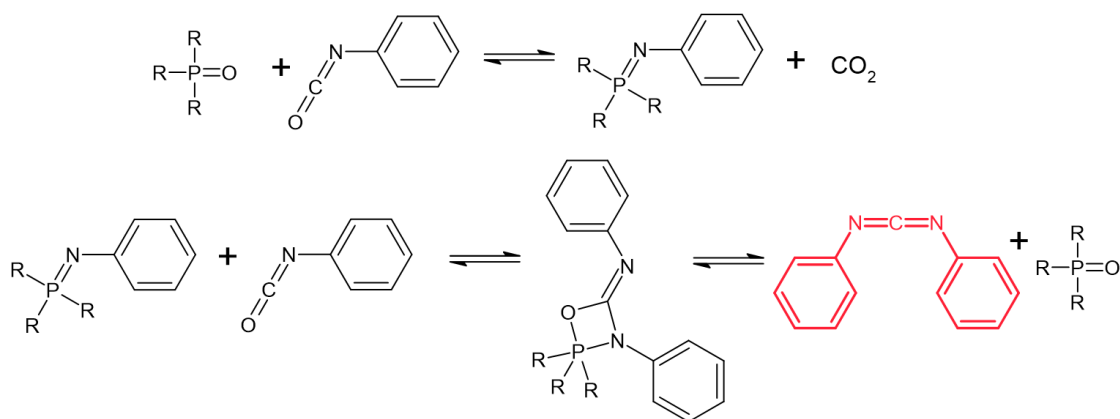
Dimerizáció, trimerizáció [7]

A tiszta MDI-t védeni kell a nedvességtől, különben idővel lassan dimerizálódik. A dimerizáció bekövetkezése fagyáspont csökkenést okoz. Nem megfelelő tárolás esetén világszerte mintegy 7 millió tonna/év MDI dimerizálódik el. A dimerizáció ipair tapasztalaton

alapuló sebessége 316,15 K hőmérsékleten a legalacsonyabb.[8] A dimer kis mennyisége (0,6-0,8%) jelentősen nem befolyásolja sem a termék minőségét, sem a tulajdonságait. Szobahőmérsékleten a 4,4'-MDI megszilárdul, de az ipari felhasználás során olvadt állapotban tartják a szivattyúzás megkönnyítése és a dimerképződés minimalizálása érdekében. A fenil-izocianát báziskatalizált dimerizációját (1,3-difenil-2,4-uretidindion) 1858-ban fedezték fel.[9] Azok az izocianátok, amik aromás gyűrűjén mindkét orto-helyzetben csak hidrogének helyezkednek el, képesek trimereket vagy tetramereket is képezni.

CDI képződés

A difenil-karbodiimid előállítása fenil-izocianátból történik, általában katalizátorral. A reakció során szén-dioxid szabadul fel (4. ábra: Karbodiimidek előállítása izocianátból foszfor-oxid alapú katalizátorral[12]), ami mérhető, ezzel a kísérlet könnyen nyomon követhető. Ebben a reakcióban sztöchiometriai mennyiségben képződő CO₂ mennyiségét fogom mérni az idő függvényében így lehetőségem nyílik a reakció kinetikai vizsgálatára. [10] A foszfor-oxid alapú katalizátorokkal az izocianát a következő ábrázolt mechanizmus szerint alakít ki karbodiimidet:[11]



4. ábra: Karbodiimidek előállítása izocianátból foszfor-oxid alapú katalizátorral[12]

UTI képződés

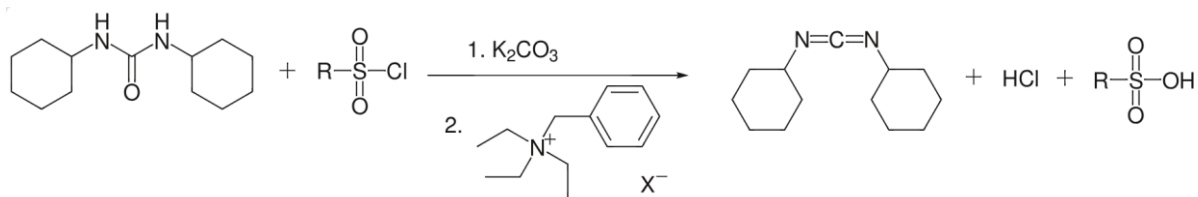
A karbodiimid szintézise során az uretonimin, mint melléktermék jelenik meg a reakcióelegyben. A karbodiimid a feleslegben levő fenil-izocianáttal spontán módon reagál, ám ez az egyensúlyi reakció könnyen eltolható a karbodiimid irányába, ezáltal megakadályozva az uretonimin megképződését. Az uretonimin szerkezete a feszült gyűrű miatt nem stabil, így könnyen bomlik. [13][14]

A karbodiimidek

A karbodiimidek olyan R₁-N=C=N-R₂ szerkezetű vegyületek, amelyeket különböző vegyipari eljárások során alkalmaznak. Főként a polimeriparban alapvető fontosságúak, hiszen

a karbodiimidek felhasználásának jelentős része a gyártott polimerek (pl. poliuretánok) jobb mechanikai tulajdonságainak és hőstabilitásának elérése érdekében történik.[15]A poliuretánok képzésekor a 4,4'-MDI-t katalitikusan előállított karbodiimiddel módosítják. [16][17]

A karbodiimideket a textil-, kozmetikai- és élelmiszeriparban is használják térhálósító szerként, hogy javítsanak a termékek tartósságán, vízállóságán.[15] Emellett nagy jelentőségük van a gyógyszeriparban is, mivel irányított peptid- és fehérjeszintézisekhez aktiválócsoportként használják. [18][19] A legelterjedtebb ilyen karbodiimid a diciklohexil-karbodiimid (5. ábra), ami olyan szerves vegyület, melyet aminosavak összekapcsolására használnak, mesterséges peptidszintézis során. [20]



5. ábra: A diciklohexil-karbodiimid előállítása [20]

A gyógyszeripari köztes termékeken kívül a mezőgazdasági vegyszerekben is jelen vannak ezek a molekulák. Összességében tehát a karbodiimidek számos ipari területet érintenek, és számos jelentős ipari módszerben és technikában vannak jelen.

A CDI-ről 70 évvel ezelőtt megjelent első ismertetést (Khorana [11]) számos könyv, áttekintés vagy szabadalom követte, amelyek a téma egyre részletesebb és mélyebb megértését eredményezték.

A karbodiimidképzés kémiai reakciói megkülönböztethetők a kiindulási molekulák típusa alapján, mint például tiokarbamidok, karbamidok, izocianátok, izotiocianátok, tetrazolok, másrészt a folyamatban használt katalizátorok alapján. [15][19] Az izocianát karbodiimiddé történő átalakítására különböző típusú katalizátorok ismertek, köztük fémorganikus vagy foszfor alapú organokatalizátorok. Foszfolének, foszfolánok, ezek oxidjai és szulfidjai, valamint egyszerű foszfin-oxidok (pl. tributil-, trifenil-) szintén ilyen katalitikus hatást biztosítanak.[11][10][19] Emellett megfigyelték, hogy bármely ötértékű foszforvegyület, amely kovalens kötással rendelkezik a foszfor- és az oxigénatom között, katalizálja az átalakulási reakciót, és a katalitikus aktivitás függ foszforil-kötés polaritásától és a foszforatom körüli szterikus akadályozottságtól. [21] Monagle és kutatótársai a 3-metil-1-etil-3-foszfórolén-1-oxidot (MPPO) tartják a leghatékonyabb katalizátornak. Az oldószerhatást tekintve az orto-diklórbenzol az aromás oldószerek közül megfelelőnek bizonyult. [19][21][12]

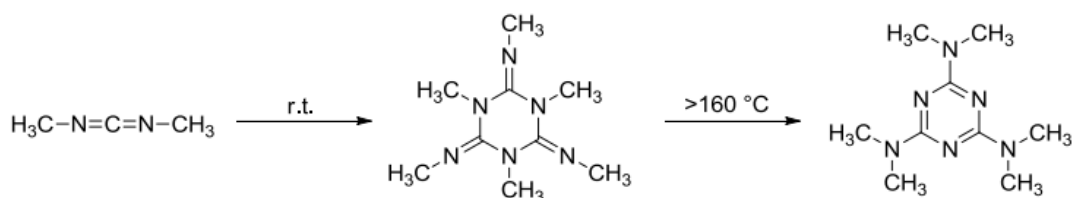
Kísérleteim során én is ezt a katalizátort és oldószert alkalmaztam.

Karbodiimid szolvólízise, hidrolízise

A CDI semleges közegben rosszul hidrolizál. Ahhoz, hogy a CDI is elreagáljon a víz jelenlétében, sav- vagy lúgkatalizált reakcióra volna szükség. Katalizátor hiányában a CDI alkohollal csak lassan reagál. Az MPPO katalizátor képes lenne katalizálni ezt a szolvólízist, de a CDI polimerizációját is meglehetősen támogatná. [19] Katalizált körülmények között a difenil-karbodiimid etanollal addicionál, és etil-N,N'-difenil-izokarbamidot képez.

Polimerizáció

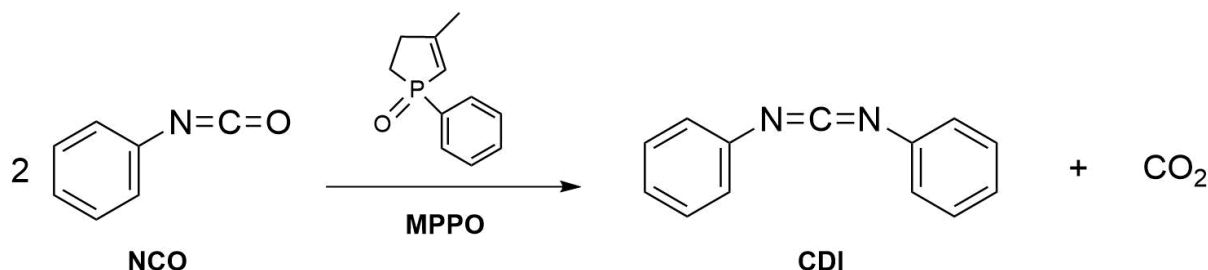
Az alifás CDI-k trimerizációja jóval könnyebb, mint az aromás CDI-ké. A reaktív dimetil-karbodiimid szobahőmérsékleten, katalizátor nélkül trimerizálódik. Az aromás karbodiimidek trimerizációja általában magasabb hőmérsékletet igényel. A difenil-karbodiimid N-metilhexametil-diszilazán jelenlétében egy izomelamin-származékot ad. Emellett megfigyelték az oligomer és polimer CDI-k térhálósodási reakcióit 200-250 °C-on, amelyeket kezdeti dimerizáció és trimerizáció előz meg (6. ábra). [22] [23]



6. ábra: Karbodiimid aggregációja[6]

Felhasznált anyagok és módszerek

A 7. ábrán bemutatott CDI előállításának kinetikai vizsgálatához felhasznált reagenseket, katalizátorokat, oldószereket, a *Mellékletek*ben sorolom fel. A reakcióegyenletben szereplő anyagok tisztaságát és származási helyét is szintén az említett *Melléklet*ben mutatom be. Az ábra szerint, a reakcióban sztöchiometrikusan képződő szén-dioxid gáz alkalmas a reakció időbeni lefutásának követésére.



7. ábra: CDI képzés reakcióegyenlete

Kísérleti módszerek [24]

A 7. ábrán szereplő egyenlet kinetikájának meghatározásához, a klasszikus kezdeti sebességek módszerét alkalmaztam. A képződő termékek közül a CO₂ mennyiségét (koncentrációját) mértem az időben. A reakcióselektivitás biztosított, csak ezen reakció alapján termelődik CO₂ az elegyben. A reakcióegyenlet alapján feltételeztem, hogy a CDI képződése az FIC-re vonatkoztatva másodrendű kinetikát fog követni. A másodrendű kinetika sebességi egyenlete alapján, az izocianát-koncentrációk figyelembe vételével meghatározható a reakciósebesség a mintavételi időpillanatok függvényében. Természetesen a hőmérséklet értékeknél Kelvin, az időnél pedig másodperc adatokkal számítottam, de diagramokon a könnyebb leolvashatóság végett percosztás és °C fok szerepel. A differenciál sebességi egyenlet a következő módon néz ki jelen reakcióra nézve:

$$-\frac{1}{2} \frac{d[FIC]}{dt} = k[FIC]^2 \quad (1)$$

ahol **k** a másodrendű sebességi állandó, a **[FIC]** a fenil-izocianát koncentrációját jelöli.

Ennek az egyenletnek a primitív függvénye a kiindulási és az aktuális állapot határán az integrálást követően ilyen alakú lesz:

$$\frac{1}{2[FIC]} = \frac{1}{2[FIC]_0} + kt \quad (2)$$

Ezek alapján a koncentráció felének a reciproka lineáris függvénye az időnek. Ezt az összefüggést grafikusán ábrázolva az egyenes iránytangenséből kapjuk a reakciósebességi

állandót (k). A kezdeti $[FIC]_0$ koncentráció pedig a függőleges tengely metszéspontjából számítható.

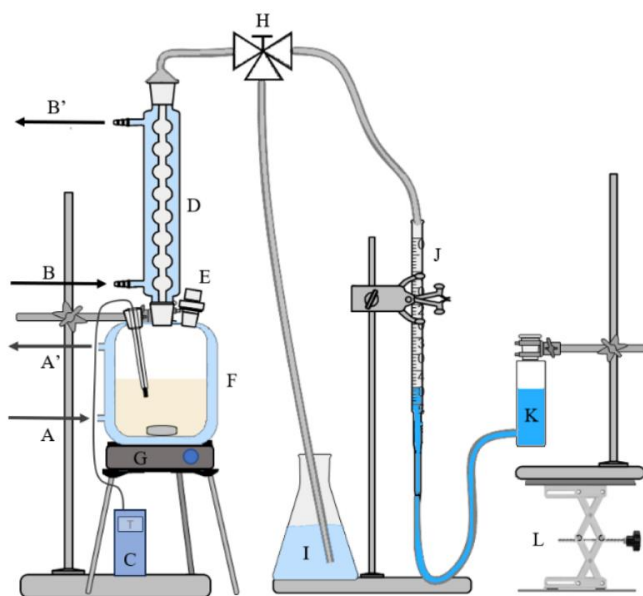
A kezdeti sebességek módszere azon alapszik, hogy a reakció kezdeti sebességét különböző kiindulási koncentrációnál, vagy azonos koncentrációnál, de eltérő kísérleti hőmérsékleten határozzák meg. Én az utóbbit alkalmaztam, így a megfigyelt hőmérsékleteken végzett mérések arányos sebességállandókat adnak, ebből az aktiválási energia (E_a) az Arrhenius-egyenlettel számítható ki. A reakciósebességi állandó hőmérsékletfüggését az Arrhenius egyenlet írja le:

$$k = A \cdot e^{\frac{-\Delta E_a}{RT}} \quad (3)$$

ahol az E_a aktiválási energia és az A preexponenciális tényező meghatározása a kísérleteim célja.

Kinetikai mérés gázbürettával

A kinetikai mérések elve azon alapszik, hogy számos reakciót végzek el azonos kiindulási fenil-izocianát koncentrációjú reakcióelegyből, csupán a reakció hőmérsékletét változtatva. A reakció sebességi állandójának és aktiválási energiájának kísérleti meghatározása a reakció gázfejlődésének mérése alapján történik, gázbüretta segítségével. Ehhez szükség volt egy precíz kísérleti berendezés összeszerelésére, melynek elrendezését a 8. ábra szemlélteti.



8. ábra: A kinetikai kísérleti berendezés: A – a köpenyes reaktor termosztátja, B – a refluxhűtő termosztátja, C – hőmérő, D – visszafolyó golyóshűtő, E – szeptum, mögötte N_2 bemenet, F – duplikált falú reaktor, G – mágneses keverő, H – T-szelep, I – nyomástartó edény, J – gázbüretta, K – nívóedény, L – emelő

A pontos kinetika meghatározása érdekében, nem a fenil-izocianát oldatot melegítem a reaktorban, hanem az összes oldószerben oldott MPPO katalizátort, majd amikor elérte az oldat a kívánt reakcióhőmérsékletet, a szeptumon keresztül fecskendő segítségével adagolom be az izocianátot.

A kísérlet menetének pontos leírása:

Az elkészített MPPO katalizátor oldatot a köpenyes reaktorba öntöttem (F), majd kevertetés mellett elkezdtem melegíteni. Mivel a kinetikai mérések érzékenyek a reakcióhőmérséklet változására, emiatt precíziós termosztátot alkalmaztam (A), melyben etilén-glikolt áramoltattam, így a reakcióelegyet mindig pontosan a kívánt hőmérsékletre tudtam melegíteni: 40, 50, 60, 70 és 80°C. A visszafolyó golyóshűtőt (D) termosztált vízárammal láttam el, annak érdekében, hogy a fejlődő gáz állandó hőmérsékleten tudjon áramolni, és ne okozzon mérési hibát a gáz hőtágulása. A reakcióelegy kevertetése és melegítése közben, bevezettem a nitrogénáramot a rendszer átöblítéséhez, ekkor a T-szelep mindhárom útja nyitott volt. A nitrogén elzárását követően, fecskendővel bejuttattam 1 g FIC-et a szeptumon keresztül (E), majd a nyomás kiegyenlítődése után (I), elfordítottam a T-csapot, hogy a fejlődő gáz csak a bűretta irányába tudjon áramolni. Ekkor indítottam a stoppert a reakció idejének méréséhez. A hőmérsékletet folyamatosan ellenőriztem egy digitális hőmérő segítségével (C). A reakció során keletkező szén-dioxid gáz mennyiségének leolvasásához, a nivóedényben (K) lévő folyadékot egy szintbe állítottam (L) a bűrettában lévő folyadékkal (J). A zárófolyadék telített Na_2SO_4 oldat, metilén-kékkel megszínezve, a leolvashatóság megkönnyítése érdekében. A kísérleteket minden hőmérsékleten három ismétléssel végeztem el, majd a kapott adatokat összevettem.

Számítási kémiai módszer

Az elméleti számításokat a Gaussian 09 programcsomag [25] segítségével végeztem. A reakciómechanizmus szerkezeteit, beleértve a reaktánsokat, a termékeket, a köztitermékeket és az átmeneti állapotokat, sűrűségfunkcionál-elméleti (DFT) módszerekkel optimalizáltam. Az előzetes geometriaoptimalizáláshoz B3LYP/6-31G* elméleti szintet alkalmaztam SMD oldószer modellel [26] kombinálva az ODCB-re ($\epsilon_r = 9,9949$). Továbbá a számítások pontosságának javítása érdekében végül ω B97X-D hosszútávú korrekciós funkcionált [27] használtam 6-311++G(d,p) báziskészlettel, korábbi tapasztalatok alapján. [28] Amikor a normál átmeneti állapot számítások nem eredményezték a megfelelő szerkezetet, a QST3 módszert alkalmaztam a megfelelő kritikus nyeregpontra megtalálásához.

A reakciómechanizmus potenciális energiafelületét (PES) és termodinamikai tulajdonságait is elemeztem.

Analitikai mérési módszerek

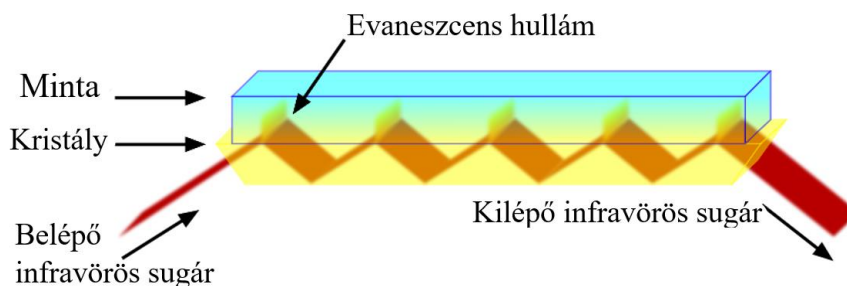
FTIR-ATR

Az infravörös spektroszkópia egy analitikai módszer, amely az anyagban található funkciós csoportok detektálása által ad minőségi információt a vizsgált mintáról. Az IR fény jellemzően a polarizált kötésekkel lép kölcsönhatásba, így az adott vegyület kötései más-más rezonanciafrekvencián fognak gerjesztődni. Ezeket a kötésre jellemző frekvenciákat vegyértékrezgésnek nevezzük. Az IR spektrumon a vegyértékrezgésekre a forgási átmenetek is szuperponálódnak. Ezt az IR foton-anyag kölcsönhatást egy detektor segítségével követjük, így összemérhető a kibocsátott és a visszaérkezett energiák differenciája, ami az adott kötésekre jellemző lesz. Adott funkciós csoportokra eltérő vegyértékrezgések a jellemzőek, ez megfigyelhető a 9. ábrán látható táblázatban.

Funkciós csoport	Jellemző rezonanciafrekvencia hullámhossza
N=C=O (ízocianát)	$\sim 2250 \text{ cm}^{-1}$
N=C=N (karbodiimid)	$\sim 2120 \text{ cm}^{-1}$
C=O (karbonil)	$\sim 1750 \text{ cm}^{-1}$
UTI (uretonimin)	$\sim 1720 \text{ cm}^{-1}$

9. ábra: Vizsgált funkcióscsoportokra jellemző vegyértékrezgések

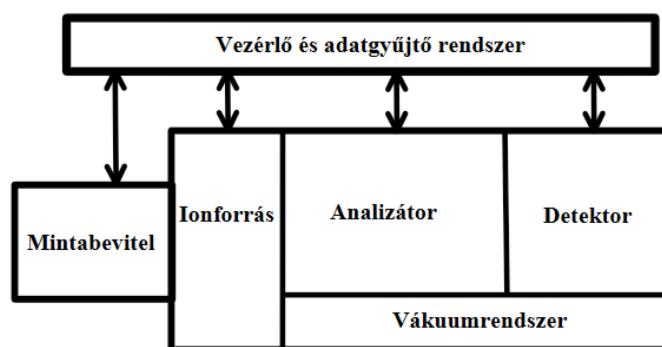
Az ATR a „attenuated total reflection” kifejezés rövidítése, ami annyit tesz: gyengített teljes visszaverődés (10. ábra). Ez egy olyan IR feltét, ami lehetővé teszi a folyékony minták közvetlen spektroszkópai vizsgálatát. Gyors és könnyen alkalmazható módszer az összetétel detektálására. [29]



10. ábra: ATR működési elve: A fény többszörös belső visszaverődésen megy keresztül a sárgával jelölt magas törésmutatójú kristályban. A minta ezzel a kristállyal érintkezik. [30]

HPLC MS-MS

A szerkezetfelfedezésben a HPLC-MS/MS bevett nagyműszeres analitikai technika, hiszen nagy a szelektivitása, univerzális, illetve nyomnyi mennyiségek esetén is alkalmazható. A kísérleti elegyet ennek a segítségével analizáltam, hogy meggyőződjek róla, hogy valóban az általam feltételezett reakció játszódik le. Ez a módszer a folyadékkromatográfia és a tömegspektrometria összekapcsolódása.



11. ábra: Egy tömegspektrométer általános felépítése[31]

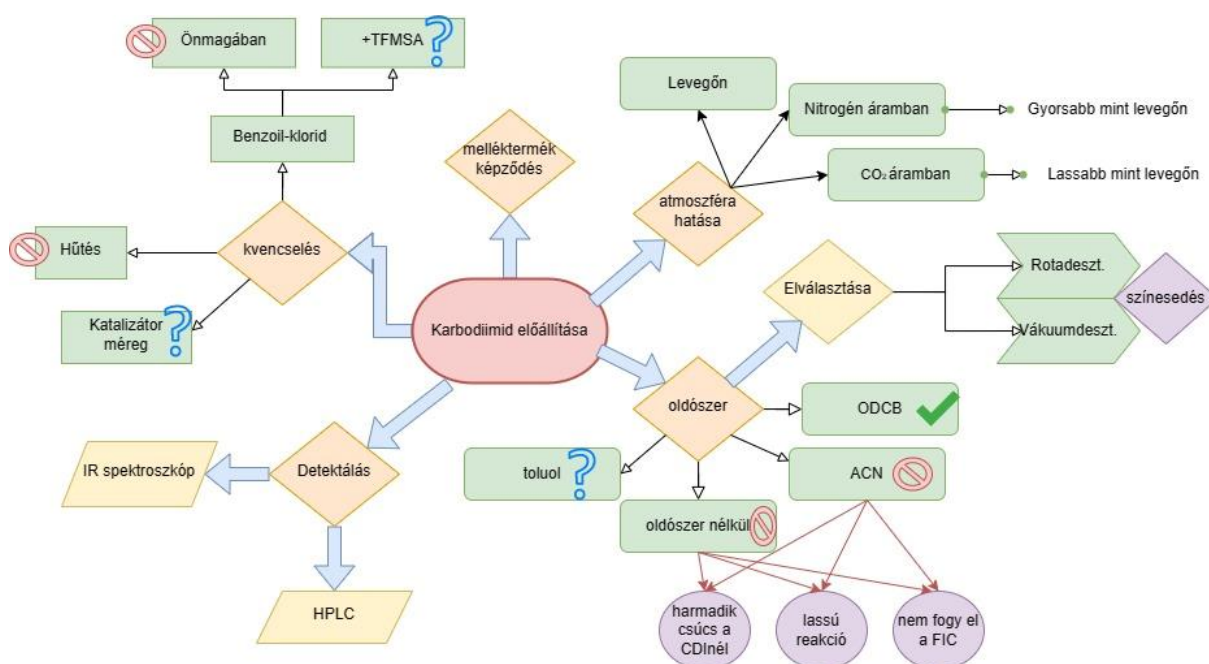
A mintabevitel a HPLC folyadékkromatográfias módszer alapján történik. Az ionforrás segítségével történik az oldószer eltávolítása a mintáról, és a töltött, gázfázisú ionok előállítása, mindez általában légköri nyomáson. Erre teremt lehetőséget az egyik legelterjedtebb ionizációs mód, az elektronspray ionizáció. Az analizátor végzi a töltött ionok tömeg/töltés (m/z) szerinti elválasztását. Az ionok szétválasztása dinamikus, az anyag részecskéi tehát a tömegspektrométerben mozgásban vannak. A mozgásban lévő ionokra elektromágneses tér hat, a részecskék ezen külső erő hatására különülnek el, a detektor pedig felfogja az érkező ionokat. Az analizátor és a detektor egysége vákuum alatt működik, annak érdekében, hogy megképzett ionok ne rekombináldjanak, így az ionok szabad úthossza a lehető legnagyobb legyen. Az egész rendszer vezérlését számítógéppel végezzük, amely segítségével az adatokat is gyűjtjük, kiértékeljük. [31]

Eredmények

Ebben a fejezetben bemutatom, milyen körülmények között állítottam elő a difenil-karbodiimidet. A reakció kísérleti és elméleti úton meghatározott kinetikája is szemléltetésre, illetve összehasonlításra kerül a továbbiakban.

Előkísérletek

Az irodalomkutatót számos előkísérlet követte. Az irodalomban talált receptúrák alkalmazása és módosítása során kialakult az a saját receptúra, amit a kinetikai mérésorozatok esetén is alkalmaztam. Az elővizsgálatok és előkísérletek során a 12. ábrán bemutatott stratégiát követtem. Az alábbiakban a szisztematikus kinetikai mérésekhez szükséges legfontosabb előkísérletek eredményeit mutatom be.



12. ábra: Szisztematikus kísérlettervezéshez szükséges kísérletek, amelyek segítségével összeállítottam a kinetikai mérőberendezést és a kinetikai mérés pontos paramétereit

Elsőkörben kiválasztottam, mely katalizátor lenne az optimálisabb, ezt követően az oldószerhatást, majd pedig a kiindulási reakcióelegyben lévő fenil-izocianát koncentrációjának hatását vizsgáltam. A katalizátort minden esetben az irodalomban talált arányban alkalmaztam. A reakció végbemenetelét nyomon követtem ODCB-s, toluolos, acetonitriles, és oldószermentes közegben is. Az oldószerhatás vizsgálatokor az összes kísérletet azonos körülmények között, azonos hőfokon végeztem, különbséget csupán az oldószer módosítása okozott. A kiindulási izocianát-koncentrációnak a hatását is vizsgáltam. Végeztem számos

kísérletet FIC-re nézve 10 m/m%, 25 m/m%, és 50 m/m% elegyben. Majd összevettem a légköri atmoszférán és a nitrogénáramban végzett kísérletek termékeit. Ezekkel a kísérletsorozatokkal jutottam el a kinetikai mérésekhez használt receptúrához, most ezeket szeretném bemutatni.

Katalizátor kiválasztása

A katalizátorok kiválasztásához kialakítottam egy egyszerű kísérleti berendezést. Egy gömblombikban végeztem ezeket a kísérleteket, amire visszafolyó golyóshűtőt szereltem. A refluxhűtőt egy buborékszámológó követte, mivel a karbodiimid képződés szén-dioxid fejlődéssel járó reakció, így könnyen meggyőződhetünk a reakció lejátszódásáról. Ezek mellett szükség volt egy mágneses fűtőlapra, valamint mágneses keverőre is. A fenil-izocianátot ODCB-ben oldva a lombik belsejében melegítettem a kívánt hőmérsékletre, majd csepegtetőn adtam hozzá a szintén oldott állapotban lévő katalizátort. A reakcióelegyek 10 m/m%-osak voltak a FIC-re nézve. A katalizátor koncentrációja irodalmi adatok alapján lett meghatározva.

Első körben a titán alapú, TTIP katalizátort alkalmaztam. ODCB-ben oldva adagoltam, a teljes reakcióelegynek a 0,25-0,30 m/m% -át adó katalizátoroldatot. A kísérlet vizsgálati időtartama 4-6 óráig terjedt, a reakciót végig 120°C-on tartva. IR-en követtem nyomon a kísérletet, köztes mintavételek segítségével. A tapasztalat az volt, hogy az idő előrehaladtával az oldat színe folyamatosan sötétedett. A kiindulási, egy sárga színű elegy, ami a kísérlet végére vörössé vált, mint ahogyan ez a 13. ábrán is látható. Ennek a színesedésnek utánajárva az irodalom arra enged következtetni, hogy a keletkező TiO_2 szolosodás volt az oka a színjelenségnek.[32][33]



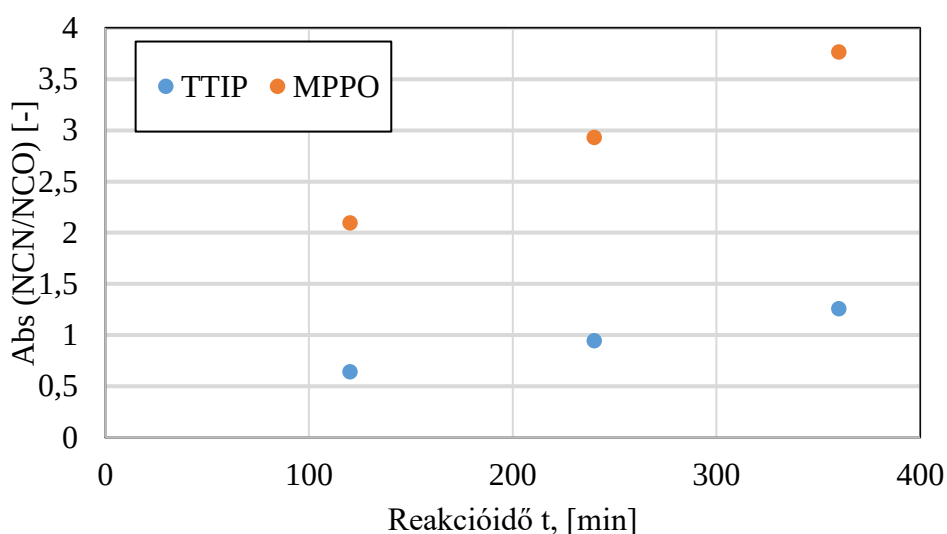
13. ábra: CDI képzés TTIP katalizátorral kiindulási reakcióelegy; majd 1 óra után

Az MPPO katalizátorral végzett kísérleteket azonos berendezésben végeztem. Ebben az esetben a katalizátor arányt úgy határoztam meg, hogy a reakció lefutásának az ideje lehetővé

tegye majd a gázbüretta pontos leolvasását. Az így kapott arány: $1 \text{ g FIC} \rightarrow 20 \text{ mg MPPO}$ Ezzel a kinetikai mérésnél az időfelbontás perces tartományba esik, ezért az időskálát minden diagramon percben adom meg.

Ennek a katalizátornak az alkalmazásakor a reakcióelegy nem mutatott jelentős színváltozást, feltételezhetően kevesebb volt a keletkező melléktermékek aránya a titán alapú katalizátorral szemben. Valamint a felsorolt előnyök mellett az sem elhanyagolható tény, hogy az MPPO egy organokatalizátor, így az alkalmazása során nem kerül felhasználásra nemesfém, azaz a termék sem fog fémet tartalmazni. Az MPPO a vízdoldhatósága révén, vizes extrakcióval könnyen elválasztható a terméktől, aminek a hidrolízise semleges körülmények között meglehetősen lassú folyamat. A vizes extrakció abban az esetben lehetséges, amennyiben a reakcióhoz használt oldószer vízzel nem elegyedik.

A két katalizátor hatékonyságát a tapasztalatok mellett számszerűsítve is összevettem. A mintavételek IR spektrumairól az NCO, és az NCN vegyértékrezgésnél leolvasott abszorbancia értékek arányát ábrázoltam a reakcióidő függvényében 14. ábra diagramján.



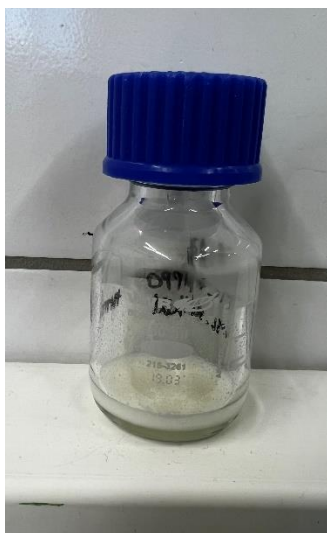
14. ábra: Katalizátorok hatékonyságának összevetése

Jól megfigyelhető az ábrán, hogy a TTIP alkalmazása esetén a kísérlet 6 óra reakcióidő után sem érte el azt az arányt, amit az MPPO-val már 2 óra reagálás után megkaptunk. Az általam vizsgálat szempontok (organo/fémkatalizátor, melléktermékek száma, színhatás, reaktivitási hatékonyság) alapján egyértelműen az MPPO a hatékonyabb katalizátor, így ezzel fogom végezni a továbbiakban a kísérleteket, és magát a kinetikai mérést is.

Oldószerhatás vizsgálata

A megfelelő katalizátor kiválasztása után a kísérleti körülmények egy következő fontos paraméterét szerettem volna optimálisan meghatározni, ami nem más mint a reakcióközeg, az

oldószer. Négy különböző esetet vizsgáltam: amikor a közeg oldószermentes, illetve az oldószer ODCB, toluol, vagy acetonitril. Először oldószer nélkül végeztem el a kísérletet, azt vizsgálva, hogyan viselkedik a fenil-izocianát, ha hozzáadom a katalizátort. A tiszta fenil-izocianáthoz adagoltam megfelelő tömegarányban a katalizátort, ami ebben az esetben is 1:0,02=FIC:MPPO arány volt, és együtt kevertetés mellett 50°C-ra melegítve ment a kísérlet 3 órán keresztül. Az oldószer nélkül végzett kísérletek reakcióelegye pár nap állási idő után sűrű, viszkózus fehér eleggyé vált, majd megszilárdult, mint ahogyan ezt a 15. ábra is szemlélteti.

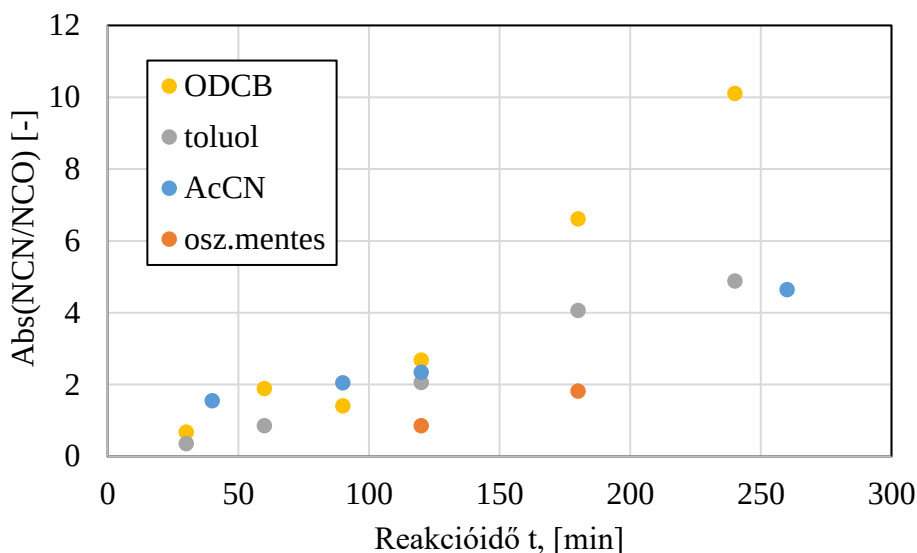


15. ábra: FIC + MPPO oldószer nélkül

Az MPPO katalizátor nem csupán a CDI megképződési reakcióját katalizálja, hanem annak dimer-, trimer-, és polimerizációját is. [23] Éppen ezért a CDI szintézisét követően szükséges a katalizátort elválasztani a terméktől. Ehhez egy vízzel nem elegyedő oldószer választása előnyös, mivel az extrakció jóval energiahatékonyabb, mint egy oldószermentes mintáról vákuumdesztillálni a difenil-karbodiimidet, aminek a forráspontja 326,8°C. Ebből adódóan apoláros oldószerre van szükség. Ez az elvárás, a reakció könnyebb kezelhetősége, az irodalomban talált, korábban már alkalmazott oldószerek, valamint az egyes oldószerek dielektromos állandói vezettek oda, hogy a kísérletet elvégeztem toluolban és ODCB-ben is, illetve az eltérő forráspontjuk is közrejátszott a döntésben. Emellett a kísérletet elvégeztem acetonitrilben is, hogy legyen összehasonlítás az aprotikus poláris és aprotikus apoláris vegyszerek közt.

Mindegyik oldószer alkalmazása esetén a körülmények azonosak voltak. Azonos kiindulási FIC koncentráció (25 m/m%), azonos reakcióhőmérséklet, és azonos reakcióidő. Eltérést csak az oldószerek változtatása okozhatott. Mindegyik reakciót ezesetben is IR spektroszkóp segítségével követtem nyomon, és azonos időközönkénti mintavételek alapján hasonlítottam össze a spektrumokat. (3. Melléklet) A spektrumokról leolvasott NCN/NCO

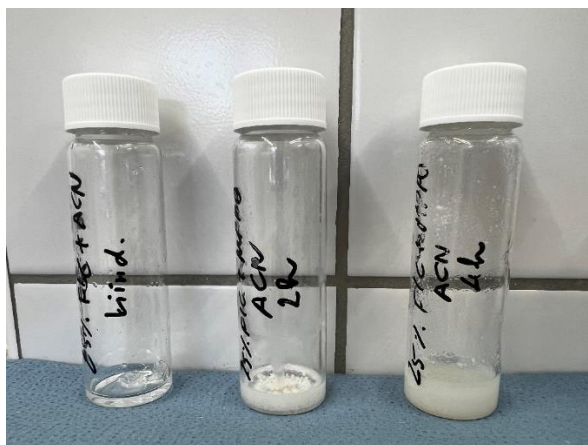
abszorbancia arányok alapján megállapítottam, hogy oldószer nélkül, illetve acetonitrilben nehezen ment végbe a reakció. Még toluolban sem volt olyan hatékony a kísérlet, mint ODCB-ben. Az optimális reakcióidő elérése érdekében, az ODCB a legalkalmasabb oldószer ehhez a reakcióhoz. Ez a megállapítás egyértelműen kirajzolódik a 16. ábra: Oldószerhatás vizsgálata diagramján.



16. ábra: Oldószerhatás vizsgálata

Az acetonitrilben végzett kísérlet mintáiban idővel szemcsés, szilárd anyag jelent meg. A kiindulási reakcióelegyben az izocianát kikristályosodott, a 2 órás, illetve a 4 órás mintában a karbodiimid polimer, valamint az uretonim származék képzett fehér kiválást (17. ábra). Ezek ODCB, és toluol alkalmazása esetén nem voltak tapasztalhatóak ilyen mértékben.

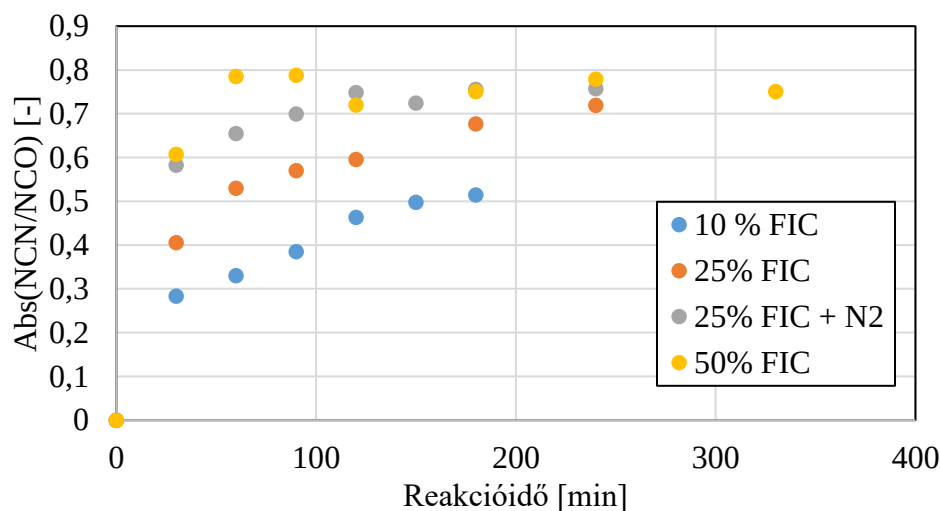
Ezekből a kísérletekből megállapítható, hogy az ODCB az az oldószer amiben a legrövidebb reakcióidő alatt a legtisztábban játszódik le a karbodiimid szintézise, ugyanis ebben az oldószerben a leglassabb a dimerizáció, ill. polimerizáció foka, valamint az uretonimin képződése. A továbbiakban ezt az oldószert fogom alkalmazni.



17. ábra: kísérlet AcCN-ben: kiind, 2h, 4h minta

A FIC kiindulási koncentrációjának hatása

A megfelelő katalizátor és a megfelelő oldószer megtalálását, az optimális kiindulási izocianát-koncentráció meghatározása követte. A 100% kiindulási koncentrációt, azaz az oldószermentes közeget már elvettem, így vizsgáltam a FIC-re nézve 10-25-50 $\text{m/m}\%$ -os kiindulási reakcióelegyek átalakulását. Mindhárom koncentráció esetén a megfelelő mennyiségű FIC-et ODCB-ben oldottam, majd elkezdtem melegíteni. Amint az elegy elérte az 50°C fokot, csepegtetőn hozzáengedtem a szintén ODCB-ben oldott katalizátor oldatot. Minden esetben az izocianát-koncentráció az teljes reakcióelegyre számítva lett megállapítva. A mintákat ebben az esetben is FTIR-ATR segítségével követtem nyomon, így detektálva a jelenlevő komponenseket. A komponensek abszorbanciájának az arányát a reakcióidő függvényében ábrázoltam (18. ábra), így könnyen összehasonlíthatóak az átalakulások a koncentrációktól függően.



18. ábra: Az izocianát karbodiimiddé alakulása

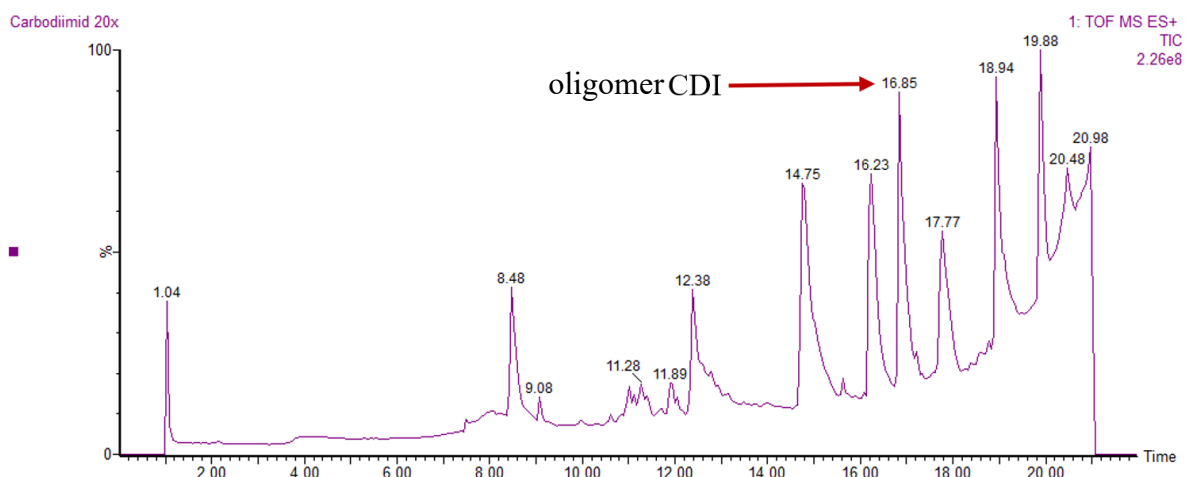
Ez a diagram segített meghatározni a teljes átalakuláshoz szükséges reakcióidőt is, ugyanis jól látható mikor történik a görbe telítődése, viszont a kinetikai vizsgálatok szempontjából elegendő a reakció kezdeti szakaszának vizsgálata. Az adott koncentrációk IR spektrumait összehasonlítva jutottam arra a következtetésre, hogy a leghígabb rendszerben fogok dolgozni, a mellékreakciók visszaszorítása érdekében, mivel minél töményebb a kiindulási oldat, feltehetőleg annál nagyobb az esély az uretonimin képződésére.

Az eddig elvégzett kísérletek mind légköri atmoszférán készültek, de a 25 tömeg% FIC oldatból végeztem próbakísérletet nitrogén atmoszférán is, vizsgálva az inert gáz áramoltatásának hatását. A karbodiimid képződés egyensúlyi reakció, melynek termékoldalán CO_2 keletkezik, emiatt a rendszerbe CO_2 -t vezetve visszaszorítható a termékképződést, így lassítva a reakció végbemenetelét. Viszont egy inert gáz, a nitrogén áramoltatásakor a rendszerből elvezetem a megkeletkezett CO_2 -öt, így támogatva a további képződését, ezáltal gyorsítva a reakció végbemenetelét. Az elmélet megállta a helyét, a nitrogén áramban végzett kísérlet hamarabb lejártsódott és magasabb konverziót adott, mint ahogyan ez a diagramon is látható (18. ábra).

Melléktermékek

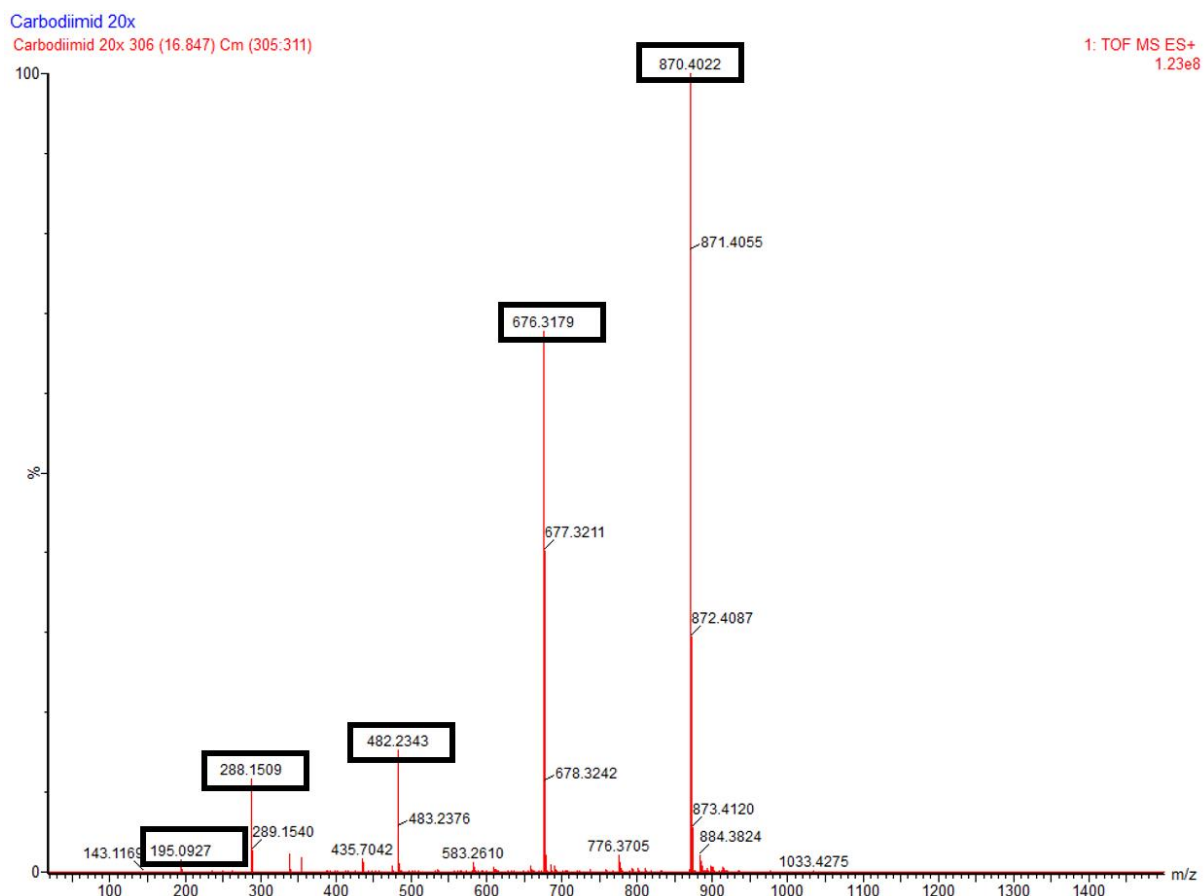
Az elvégzett kísérletek során sikerült feltérképezni számos mellékterméket, amik az IR spektrumokon megjelentek. A reakcióban keletkezik bizonyos mértékben CDI dimer, illetve trimer, valamint uretonimin. Ha a reakcióelegyben karbodiimid már nem keletkezik, de az izocianát mennyisége továbbra is fogy, az uretonimin képződésre enged következtetni, és az UTI mennyiségét az izocianát fogyásából lehet számítani.

A karbodiimid polimerizációjának alátámasztása érdekében a végső reakcióelegy összetételét megvizsgáltam HPLC-MS/MS készüléken, egy hét állási idő elteltével. Ennek ismerete azért nagyon fontos számomra, mert a jövőben további kísérleteket tervezek a megképzett karbodiimid alkalmazásával, így fontos az elkészült terméknek a tárolása is. A vizsgált minta kromatogramja a következőképp alakult:



19. ábra: Difenil-karbodiimid végső reakcióelegy kromatogramja 1 hét állási idő után

A kromatogramon a 16,85-ös retenciós időnél a karbodiimid oligomer jelentkezik. Ennek a csúcsnak a tömegspektrumát vizsgálva a talált irodalmakat alátámasztó következtetések vonhatóak le. A 20. ábrán az adott fragmentcsúcsok fölött feliratozva szerepelnek azoknak a tömegei a töltésre vonatkoztatva. A CDI molekulatömege 194 g/mol. A 870-676-482-288 csúcsok között pontosan 194 a különbség. (20. ábra) Ez az észrevétel enged minket arra következtetni, hogy az előállított karbodiimid polimerizálódik. Ahhoz, hogy a tárolás közbeni polimerizációt megakadályozzuk, szükséges az MPPO katalizátor eltávolítása az elegyből. Ehhez a terméket tartalmazó reakcióelegy vizes extrakciója vezet.



20. ábra: Az előző ábrán látható 16,85 retenciós időnél jövő csúcs (CDI) fragmensei

Az előkísérletekből kiderült, hogy az MPPO organokatalizátor hatékonyabb, mint a fémorganikus TTIP. Egyértelművé vált az oldószer alkalmazásának szükségessége, valamint a vizsgált oldószerek közül az ODCB bizonyult a leghatékonyabbak. Az uretonimin melléktermékképződés visszaszorításának érdekében a leghígabb elemzett rendszert, a 10^m/m%-os kiindulási FIC koncentrációjú rendszert fogom alkalmazni. A kinetikai kísérlet megkezdése előtt kiszámoltam, mennyi lehet a maximális bemért izocianát tömege, ha az alkalmazandó gázbüretta 110 ml térfogatú. Ebből a számításból jutottam arra a döntésre, hogy a pontos receptúra a következő: 1 g FIC, 20 mg MPPO, 8,98 g ODCB.

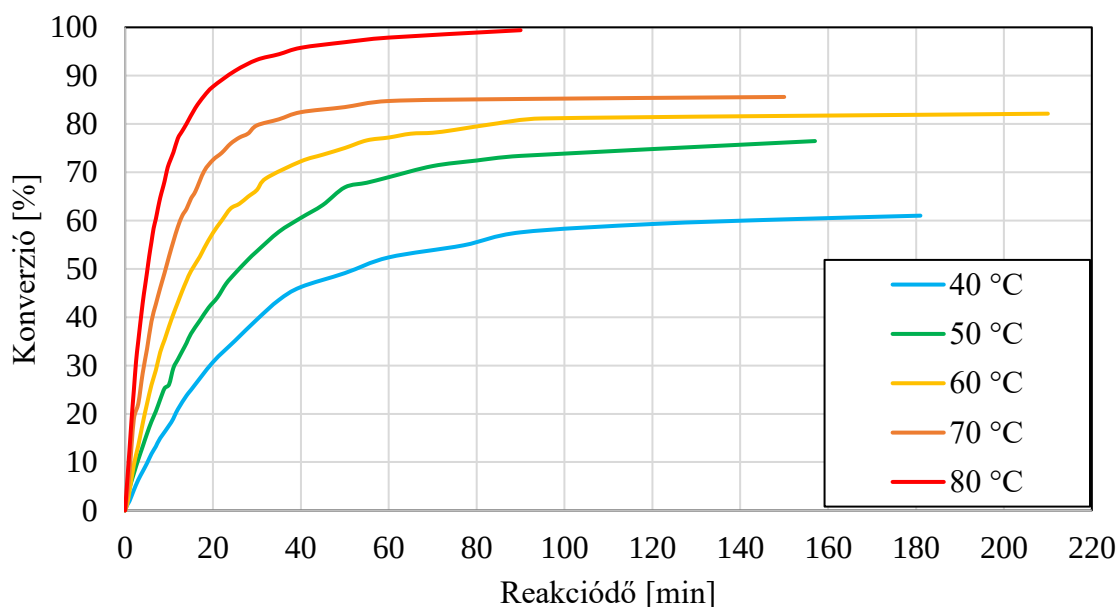
A difenil-karbodiimid képződésének kinetikája

Kinetikai mérések

A gázbürettás mérések során, az adott időpillanatokhoz rendelt fejlődő gázmennyiség térfogatát kaptam meg különböző reakcióhőmérsékleteken. Ezeket a reakció során kapott gázmennyiségek először mólokká alakítottam, majd a reakcióegyenlet (7. ábra)

sztoichiometriája alapján kiszámítottam az elreagált FIC mennyiségét mólban. Az egyenlet szerint: $2 \text{ mol FIC} \rightarrow 1 \text{ mol CO}_2$. A kinetikai vizsgálat kiértékeléséhez az egyik legfontosabb adat az [FIC] izocianát-koncentráció. Ahhoz, hogy ezt megkapjam szükséges az aktuális reakciótérfogat meghatározása is, minden időpillanatra. Ezt a következő módon számítottam:

A kiindulási reakcióelegy tömegéből folyamatosan kivonom a kilépő CO_2 tényleges tömegét, és az így kapott értéket elosztom az elegy sűrűségével. A sűrűséget egy modelloldat visszaméréséből kaptam meg. A kiindulási reakcióelegy sűrűsége $1,275 \text{ g/cm}^3$, és a sűrűség hőmérsékletfüggését elhanyagoltam. Az izocianát átalakulásának a mértékét az elreagált és a kezdeti NCO mólarányával megadva a 21. ábra szemlélteti az idő függvényében.

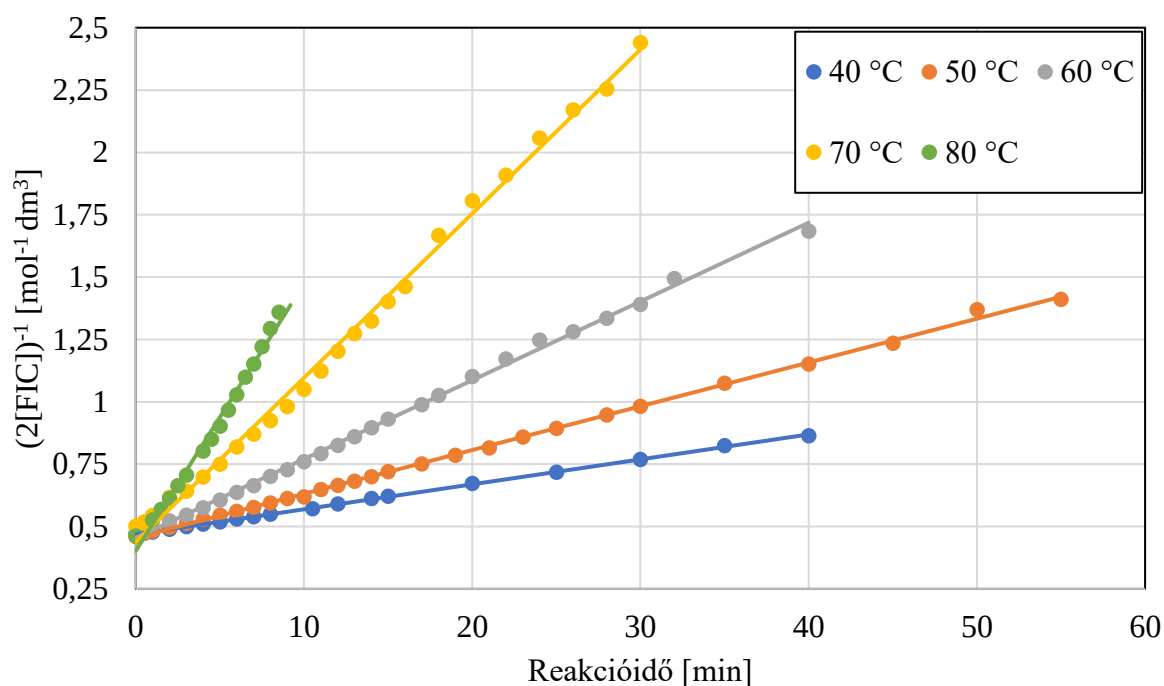


21. ábra: A FIC átalakulásának mértéke egyes hőmérsékleteken

Ez a diagram a szelektivitás miatt, csak a karbodiimid képződésére, és nem a melléktermékek termelődésére vonatkozik. Jól szemlélteti azt, hogy a hőmérséklet emelésével növekszik a CDI konverzió is, és alacsonyabb hőmérsékleten több időre van szükség ahhoz, hogy a konverziós görbe telítésbe forduljon, emellett az azonos kiindulási koncentrációknak köszönhetően megállapítható, hogy emeltebb hőmérsékleten nem csak gyorsabb, de magasabb hozama is van a reakciónak. Ennek az az oka, hogy alacsonyabb hőmérsékleti tartományban az uretonimin-melléktermék képződése kedvezményezettebb, így nem tud az összes FIC CDI-vé alakulni, hisz folyamatosan elreagál a megképződött CDI a meglévő FIC-el, ezzel UTI-t képezve. (2. ábra: Fenil-izocianát reaktivitásának áttekintő ábrája) Míg 40°C-on kb. 100 perc

kellett az egyensúlyi CDI koncentráció eléréséhez, ami 60 %-os konverzióknak felelt meg, addig 80°C-on már 80 perc után szinte 100% az izocianát karbodiimddé történő konverziója. Ebből a tapasztalatból az a következtetés vonható le, hogy az UTI magasabb hőmérsékleten széttesve, visszaadja a karbodiimid képzéshez szükséges kezdeti FIC állományt, így emeltebb hőmérséklet alkalmazásával megakadályozható az uretonimin melléktermék keletkezése. Ezen konverziós görbék alapján meghatározható, hogy az optimális reakcióhőmérséklet 80°C és 1,5 óra elég a reakció teljes lejátszódásához ODCB oldószerben, hiszen ezen a ponton már nem kell a melléktermék képződéssel számolnunk, kvantitatívan az összes FIC CDI-vé alakul, így elérve a maximális CO₂ térfogat is.

A reakció másodrendű kinetikát követ, ezért a reakció sebességet jellemző differenciálegyenlet az (1) egyenlet formájában írható fel. Ennek az egyenletnek a linearizált formája az a primitív függvény lesz, amit az aktuális és a kiindulási koncentráció határán integrálunk (2). Ebből az egyenletből jól látható, hogy az aktuális koncentráció felének a reciproka lineáris függvénye az időnek. Ezt az összefüggést ábrázolva minden hőmérsékleten elvégzett kísérlet esetén, az egyenesek iránytangenséből megkapjuk az adott kísérletek reakciósebességi állandóit. (22. ábra: Mérési pontok és a másodrendű kinetika alapján illesztett egyenesek)

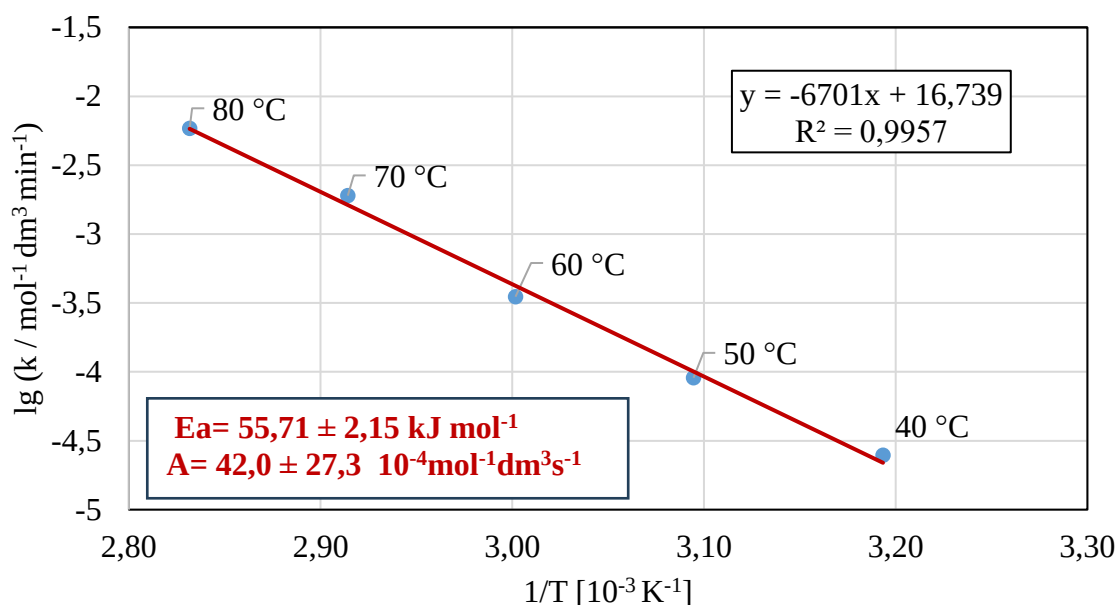


22. ábra: Mérési pontok és a másodrendű kinetika alapján illesztett egyenesek

A kezdeti sebességek módszerét alkalmazva, a reakciók kezdeti szakaszát ábrázoltam a diagramon (22. ábra), ugyanis a melléktermékek képződése miatt a reakció a továbbiakban eltér a másodrendű kinetikától. A vizsgált hőmérsékleten végzett mérések arányos sebességi állandókat adnak (23. ábra), így Arrhenius-egyenlet segítségével kiszámítható az aktiválási energia (E_a).

Hőmérséklet [°C]	Sebességi állandó k [$10^{-4}\text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1}$]	Illesztett egyenes egyenlete	R^2 értékek
40	$1,67 \pm 0,00724$	$y = 0,01x + 0,4691$	$R^2 = 0,9997$
50	$2,93 \pm 0,0181$	$y = 0,0176x + 0,4556$	$R^2 = 0,999$
60	$5,27 \pm 0,0447$	$y = 0,0316x + 0,4545$	$R^2 = 0,9982$
70	$11,0 \pm 0,141$	$y = 0,0658x + 0,4383$	$R^2 = 0,9962$
80	$17,9 \pm 0,475$	$y = 0,1071x + 0,4026$	$R^2 = 0,9902$

23. ábra: A sebességi állandók meghatározása



24. ábra: CDI képződés Arrhenius-diagramja

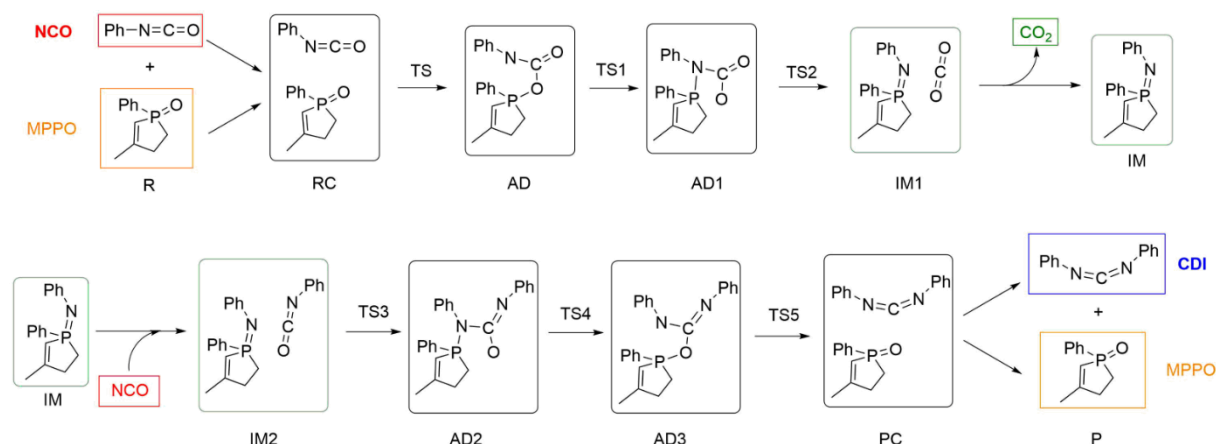
Ezen a diagramon a számított sebességi együtthatók tízes alapú logaritmusának az értéke van ábrázolva a hőmérséklet Kelvinben kifejezett reciprokának a függvényében. Ez az Arrhenius diagram. Az ábrázolt pontokra illesztett egyenes meredekségének az értékéből számítható az aktiválási energia, melynek értéke: $55,71 \pm 2,15 \text{ kJ/mol}$. Ez az érték jó egyezést mutat az irodalomban talált adatokkal. [34]

Elméleti kémiai vizsgálatok

A pontos reakciómechanizmus feltárása érdekében elméletikémiai számításokat végeztem amelyek keretében meghatároztam a reaktánsok, a közti termékek, átmeneti komplexek és átmeneti állapotok szerkezeteit és a szerkezetekhez tartozó energiaértékeket.

A számításokhoz választott elméleti modell: ω B97X-D/6-311++G(d,p). A számításokat elvégeztem gázfázisban és folyadékfázisban, a kísérleti oldószernek megfelelő ODCB oldószer alkalmazásával, SMD oldószer-modell segítségével. A reakciómechanizmus feltérképezésekor 6 elemi lépést feltételeztem, 8 átmeneti komplexet és 6 átmeneti állapotot, amint az a 25. ábra: A CDI mechanizmusa MPPO katalizátorral ábrán látható, melyekből 2 átmeneti állapot nem számítható. A számítások során megállapítottam termodinamikai adatokat (entalpia, Gibbs-féle szabad energia, elektron- és nullponti energia összege) és a potenciális energiafelületeket.

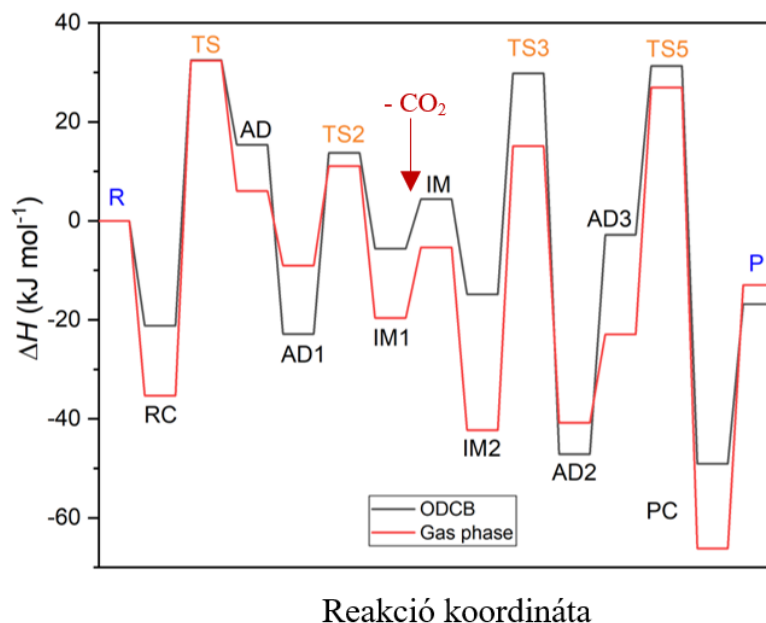
A mechanizmusra térve a P=O kötés hatására csökken az aktiválási energia, és a katalizátor új, alacsonyabb energiagáttakkal rendelkező reakcióutat nyit meg. A mechanizmus az alábbi módon megy végbe:



25. ábra: A CDI mechanizmusa MPPO katalizátorral

A feltételezett mechanizmus a következő módon játszódik le: (25. ábra: A CDI mechanizmusa MPPO katalizátorral) Az MPPO katalizátor a fenil-izocianáttal egy (RC) reaktánskomplexet képez, ami egy másik fenil-izocianáttal adja a nulladik átmeneti állapotot (TS) keresztül a nulladik adduktot (AD). Ebből keletkezik az első addukt, a TS1 átmeneti állapotot keresztül. A TS2-n át jut el a molekula az első intermedier szerkezetéhez, ahonnan megtörténik a CO₂ kilépése. Az IM közti termék egy újabb fenil-izocianáttal reagálva jut az IM2 intermedier szerkezetéhez. A TS3 átmeneti állapotot keresztül érinti a molekula az AD2, majd TS4-en keresztül az AD3 adduktok szerkezeti állapotait. Az utolsó TS5 átmeneti állapot

után jut el a reakció a termékkomplexekhez, amikből létrejön a difenil-karbodiimid az MPPO katalizátor molekula leválásával.



26. ábra: Potenciális energiafelület diagram

A potenciális energiafelület diagram az egyes állapotokhoz tartozó gátmagasságokat ábrázolja. A termodinamikai számítások energetikai értékeit a fenti táblázat (27.ábra) foglalja magába. A táblázat tartalmazza a CDI képződés adott állapottaihoz tartozó relatív entalpia (ΔH , kJ/mol), Gibbs-szabadenergia (ΔG , kJ/mol), és az elektronenergia és a nullponti energia összegének (ΔE_0 , kJ/mol) értékeit, amelyeket a $\omega B97X-D/6-311++G(d,p)$ a elmélet szinten, 298,15 K-en és 1 atm-en belül számítottunk, a harmonikus oszcillátor merev rotor közelítésén belül gázfázis és folyadékfázis alkalmazásával. A reakció sebességét meghatározó lépés a $RC \rightarrow TS$ energiagát, ami megadja a reakció elméleti aktiválási energiáját számítva. Ennek értéke gázfázisra számítva: $\Delta H = 67,68$ kJ/mol, ami magasabb mint ODCB oldószer használata esetén

($\Delta H = 53,62$ kJ/mol). Ez a ténymegállapítás alátámasztja az oldószerhatás jelentőségét.

Az ODCB fázisú számítások összes átmeneti állapota hasonlóan nagy energiájú, gázfázisban viszont minden komplex stabilabb, mint az ODCB oldószerben. Ez azzal magyarázható, hogy a kapott négytagú gyűrű rendezettebb és stabilabb rendszert alkot az oldószerben. A termékek összesített energiája negatív értéket ad, -16,85 kJ/mol reakcióentalpia, ami exoterm folyamatot jelez, és a negatív Gibbs-energiák is azt mutatják, hogy termodinamikailag spontán, egyirányú reakcióról van szó.

Struktúrák	Gáz fázis			ODCB oldószer fázis		
	ΔH [kJ/mol]	ΔG [kJ/mol]	ΔE_0 [kJ/mol]	ΔH [kJ/mol]	ΔG [kJ/mol]	ΔE_0 [kJ/mol]
R	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
RC	-35,33	15,09	-37,39	-21,15	30,23	-23,01
TS	32,35	88,12	34,83	32,47	87,47	34,94
AD	6,01	66,61	8,49	15,36	74,93	17,84
AD1	-9,01	52,71	-6,53	-22,87	32,92	-20,39
TS2	11,06	67,25	13,54	13,72	72,64	16,20
IM1	-19,65	26,82	-17,17	-5,61	40,22	-3,13
IM	-5,39	5,20	-5,39	4,38	14,33	4,38
IM2	-42,27	18,51	-39,79	-14,85	40,65	-12,38
TS3	15,10	81,61	17,58	29,78	95,98	32,26
AD2	-40,79	29,38	-38,32	-47,13	22,86	-44,65
AD3	-22,91	50,67	-20,43	-2,81	69,49	-0,33
TS5	26,92	93,79	29,40	31,32	106,98	33,80
PC	-66,16	-1,30	-68,62	-49,04	15,50	-51,79
P	-12,98	-3,28	-12,98	-16,85	-4,96	-16,85

27.ábra: A CDI-képződés energiaértékei

A potenciálfelület diagramon az RC és a TS közötti távolság adja a számítások alapján a relatív aktiválási entalpiát: $\Delta^{\#} H^{\circ} = 21,15 + 32,47 = 53,62$ kJ/mol (27. táblázatból), melyből kaptam az aktiválási energia értékét az alábbi összefüggés szerint.[35]

$$E_a = \Delta^{\#} H^{\circ} + 2RT \quad (4)$$

A számított aktiválási energiaérték jó egyezést mutat a kísérleti úton meghatározottával:

$$E_{a(\text{kísérleti})} = 55,71 \text{ kJ/mol} \quad E_{a(\text{számított})} = 59,37 \text{ kJ/mol}$$

Az eltérést az oldószerhatás pontatlan figyelembevétele okozhatja. Ez az eredmény alátámasztja, hogy az általam feltételezett mechanizmus játszódik le az MPPO katalizátor használata során difenil-karbodiimid képzésekor.

Összefoglalás

A karbodiimid előállítását számos szempont alapján vizsgáltam. Összehasonlítottam egy fémorganikus (TTIP) és egy foszfor-oxid alapú organokatalizátort (MPPO). A TTIP katalizátort elvettem ugyanis használatával több UTI keletkezett a rendszerben, valamint TiO_2 szol vált ki. A két katalizátor hatékonyságának összevetését követően, az MPPO katalizátor bizonyult megfelelőnek. Használatával csökkent a reakcióidő, kevesebb ismeretlen eredetű csúcs jelent meg a spektrumokon, valamint a fémorganikusnál környezetkímélőbb az organokatalizátor.

A megfelelő katalizátor kiválasztása után vizsgáltam az oldószerhatást. Oldószermentes közegben az izocianát dimerizációja, és a karbodiimid polimerizációja elkerülhetetlen volt, ezt maga a katalizátor is indikálta. A polimerizáció visszaszorítása érdekében megállapítottam, hogy mindenképp szükséges a katalizátort a reakció végbemenetelét követően elválasztani, amihez előnyösebb oldószeres közeget alkalmazni. Acetonitrilben nem ment végbe a reakció a vizsgált idő alatt, valamint ez az oldószer nem alkalmas vizes extrakcióra. Toluolban ugyan lejártsódott a reakció, de az ODCB-s közegben volt ez a leggyorsabb. Az ODCB-s reakcióelegyben is megfigyeltem HPLC MS-MS mérés alkalmazásával az oligomerizációs jelenséget, mely tapasztalat szintén alátámasztotta a katalizátor elválasztásának szükségességét.

A kiindulási izocianát koncentrációk összehasonlításával megállapítottam, hogy minél hígabb a rendszer annál kevesebb mellékterméket azonosítottam és a reakció is elég gyorsan ment.

A reakciókinetika meghatározására gázvolumetriás mérést alkalmaztam. A különböző hőmérsékleten elvégzett kísérletekből származó CO_2 fejlődéseket ábrázoltam a reakcióidő függvényében, majd a kezdeti sebességek módszerével kiszámoltam a reakciósebességi együtthatókat. Ezek hőmérsékletfüggését alkalmazva elkészítettem az Arrhenius-diagramot, melyből az aktiválási energiát határoztam meg. A kísérleti aktiválási energia: $55,71 \pm 2,15$ kJ/mol.

A kapott eredmény és a feltételezett reakciómechanizmus valódiságának alátámasztása érdekében végeztem elméleti kémiai számításokat, melyek szerint a sebességhatározó lépés az izocianát-katalizátor reaktáns-komplex megképződése, melyből a reakció aktiválási energiája 59,37 kJ/mol. A számítások beigazolták a kísérleti mérésekből feltételezett másodrendű kinetikát, amit önmagában a potenciálfelületekből nem tudnánk meghatározni. Mind az irodalmi, mind a kísérleti, mind az elméleti számításban kapott aktiválási energia adatok jó egyezést mutatnak, mely alátámasztja a mérésem helyességét.

Kutatásom eredményei segíthetnek a karbodiimidek mélyebb megismerésében. Tanulmányom alapján laboratóriumi körülmények között könnyen preparálható a CDI molekula, amely számos további vizsgálati lehetőségnek nyit utat, ezáltal teret enged újabb poliuretán termékek jellemzőinek javítására. A kinetika pontos ismeretében csökkenthető a karbodiimidek izocianátokból történő ipari előállításakor felhasznált energiamennyiség, mely energia- és költséghatékony lehet a vállalat számára.

Jövőbeli terveim közt szerepel a difenil-karbodiimid molekula módosítása foszgénnel, valamint ennek a terméknek az izocianátra gyakorolt hatását vizsgálni. Kutatási terveim része aromás bifunkciós karbodiimidek vizsgálata, illetve ezek oligomerizációs és polimerizációs folyamatának feltérképezése.

Köszönetnyilvánítás

Mindenek előtt óriási köszönettel tartozom a Miskolci Egyetem felé a duális képzési formáért, hogy ezt lehetővé tették, hiszen így lehetőségem nyílt a kutatásaimat a Wanhua-BorsodChem Zrt.-vel együttműködve elkészíteni. Hálás vagyok Viskolcz Béla professzor, és intézetigazgató Úrnak a konzultációkért, a tudományos támogatásért, és az elméleti számításokban nyújtott sok segítségéért. Ő alapozta meg a fizikai-kémiai ismereteimet, melyeket a kutatás elvégzése során gyarapíthattam és kamatoztathattam. Köszönettel tartozom Váradi Csabának, aki készségesen segített a mintáim MS-MS mérésében. Nagy köszönet illeti Csécsi Marcell Dániel hallgatótársamat, aki mind a kinetikai mérésekben, mind az elméleti számításokban közreműködött.

Köszönöm a Wanhua-BorsodChem Zrt. vállalat Technológiai Támogatás Egységének, és Farkas Lászlónak, hogy láttak bennem potenciált, és a duális gyakorlati időszakom alatt végig ösztönöztek, így zavartalanul végezhettem náluk a kinetikai méréseket, ehhez minden eszközt, alapanyagot és körülményt maradéktalanul biztosítottak, illetve ha kérdésem merült fel, az sosem maradt megválaszolatlanul. Köszönöm Boros Renáta Zsanettnak is a lelkiismeretes és odaadó, segítőkész támogatását. Mérheterlen köszönettel tartozom Tóth Péter junior mérnök felé, aki az egész projektem alatt mentorált és segített mind a lexikális, mind a gyakorlati tudás, mind a mérnöki gondolkodásmód elsajátításában.

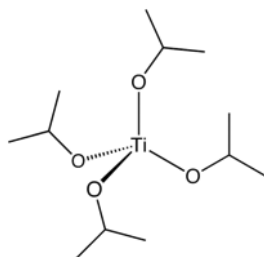
„A KULTURÁLIS ÉS INNOVÁCIÓS MINISZTERIUM ÚNKP-23-1 KÓDSZÁMÚ ÚJ NEMZETI KIVÁLÓSÁG PROGRAMJÁNAK A NEMZETI KUTATÁSI, FEJLESZTÉSI ÉS INNOVÁCIÓS ALAPBÓL FINANSZÍROZOTT SZAKMAI TÁMOGATÁSÁVAL KÉSZÜLT.”



1. Melléklet

A katalizátorok

TTIP [33] [14]



A kísérletek során alkalmazott fémorganikus katalizátor.

titán(IV)-izopropoxid, tetraizopropil-
ortotitanát

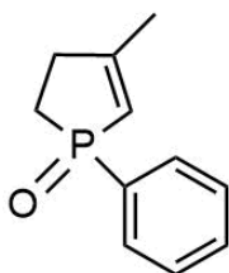
Lineáris képlet: $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$

CAS-szám: 546-68-9

Molekulatömeg: 284.22 g/mol

Forrás: Wanhua-BorsodChem Zrt.

MPPO [23]



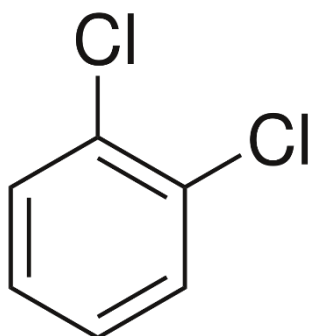
Az 1-etil-3-metil-3-foszfolén-oxid egy fehér, szilárd, por állagú katalizátor, amely higroszkópos jellege miatt légmentes tárolást igényel.

Forrás: Wanhua-BorsodChem Zrt.

2. Melléklet

Az oldószerek

ODCB



1,2-diklórbenzol; orto-diklórbenzol

Empirikus képlet: $C_6H_4Cl_2$

CAS-szám: 95-50-1

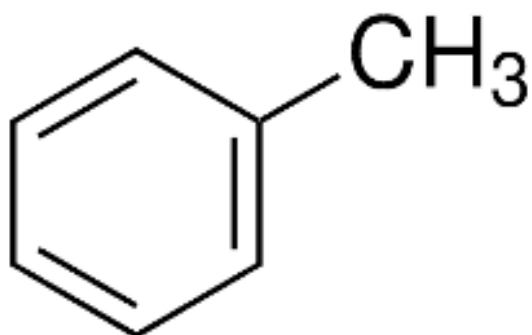
Molekulatömeg: 147 g/mol

Forráspont: 180-183°C

Standard körülmények közt színtelen, szúrós szagú folyadék.

Forrás: Wanhua-BorsodChem Zrt.

Toluol



Lineáris képlet: $C_6H_5CH_3$

CAS-szám: 108-88-3

Molekulatömeg: 92.14 g/mol

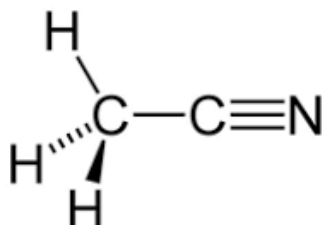
Forráspont: 110,6°C

Standard körülmények közt színtelen, erős szagú folyadék.

Apoláris oldószerként alkalmaztam a kísérletek során.

Forrás: Wanhua-BorsodChem Zrt.

Acetonitril



Lineáris képlet: CH_3CN

Molekulatömeg: 41.05 g/mol

CAS-szám: 75-05-8

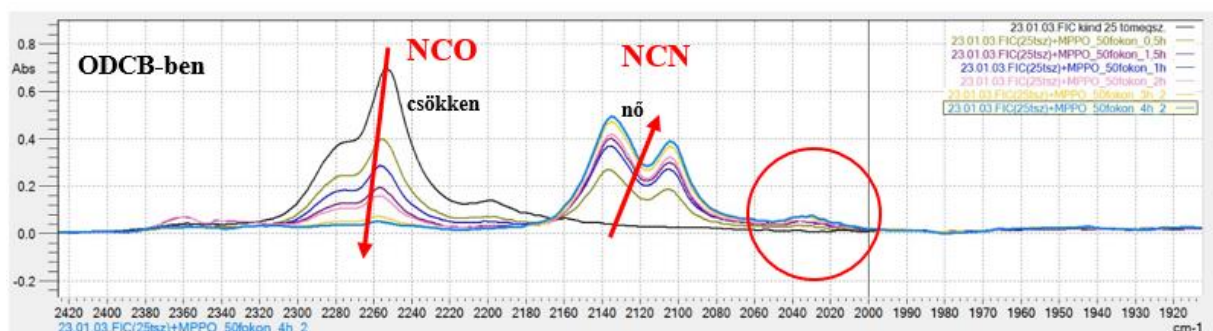
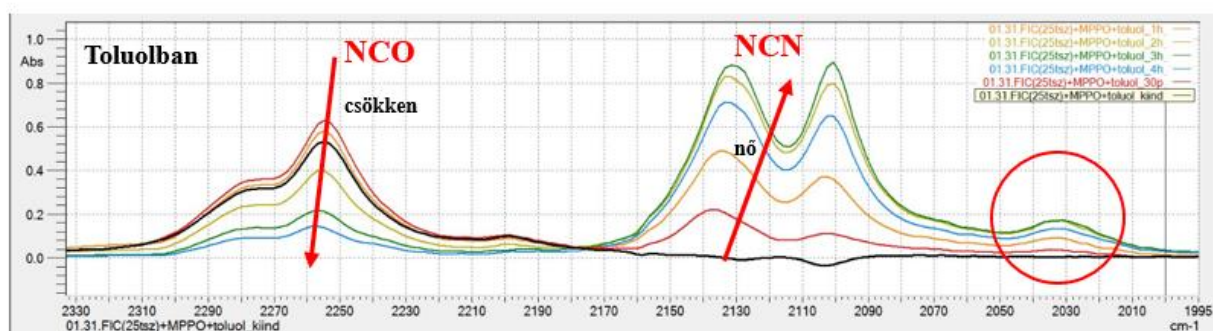
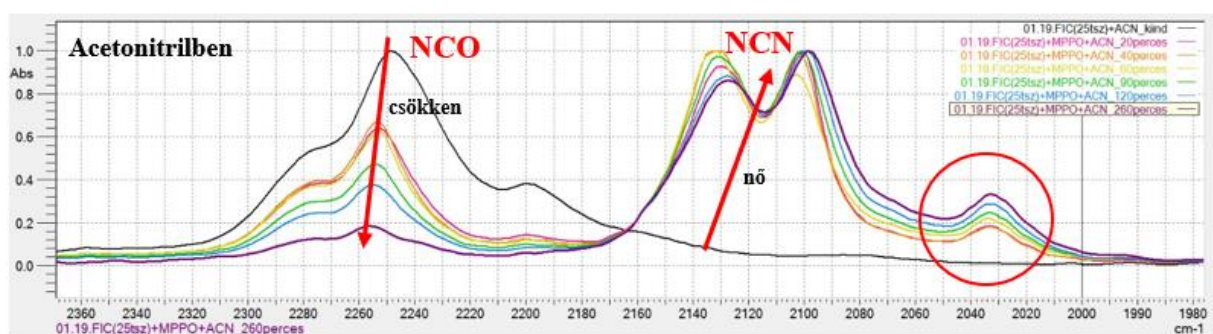
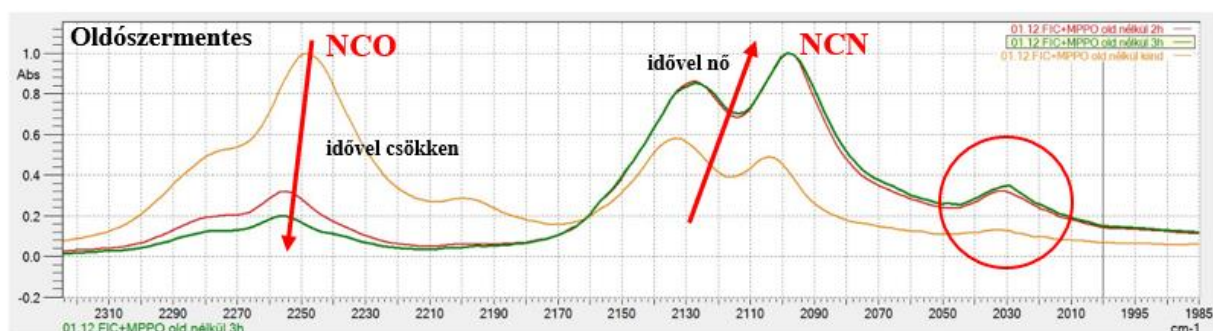
Forráspont: 82°C

Standard körülmények közt áttetsző, enyhe szagú folyadék.

Forrás: Wanhua-BorsodChem Zrt.

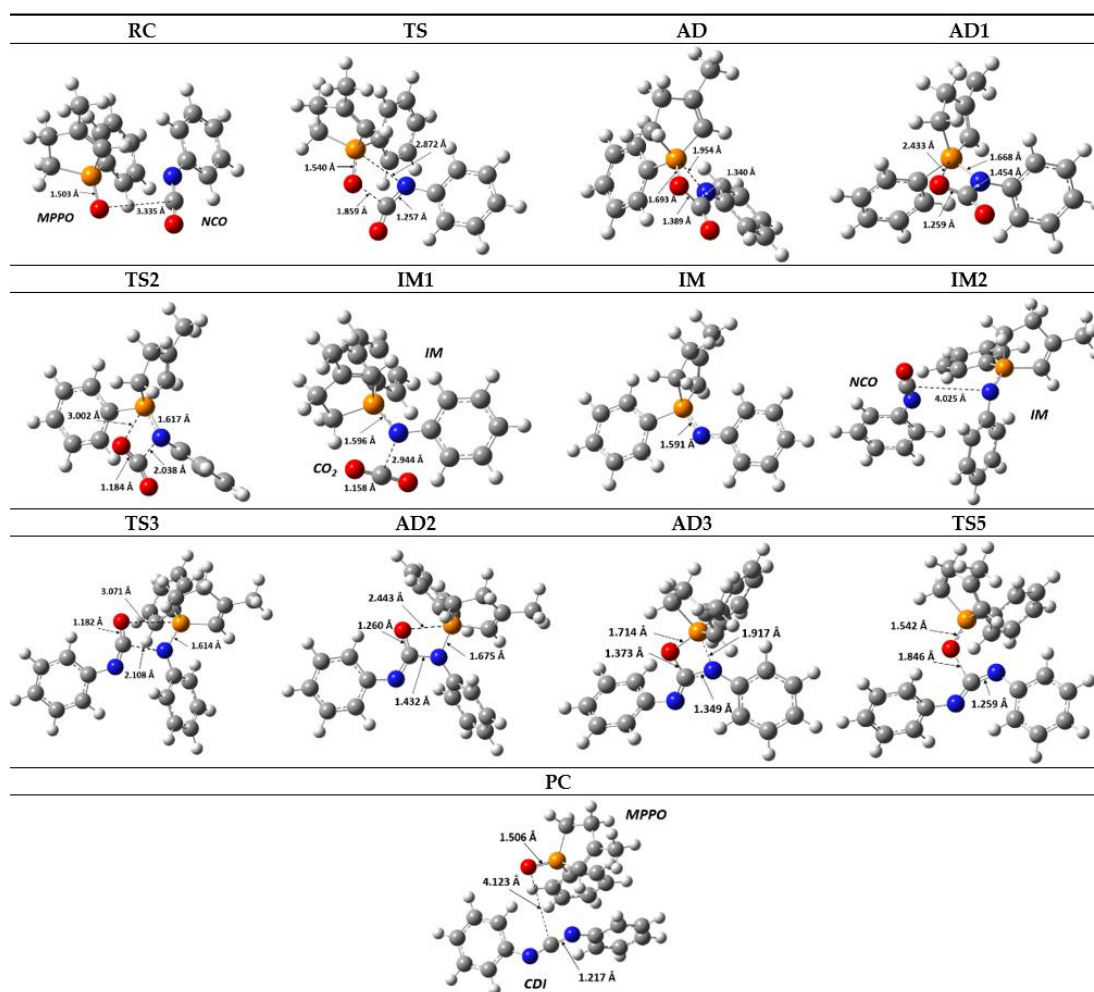
3. Melléklet

Oldószerhatás megállapításához szükséges IR spektrumok.



4. Melléklet

Az optimalizált szerkezeti struktúrák 3D ábrázolásai.



Irodalomjegyzék

- [1] "Polyurethane applications." <https://www.americanchemistry.com/industry-groups/center-for-the-polyurethanes-industry-cpi/applications-benefits/polyurethane-applications>
- [2] "BorsodChem története." <https://borsodchem.com/het-evtizedes-vegypari-tapasztalattal-a-fenntarthato-fejlodes-szolgالاتaban>
- [3] T. Vilaboy José, B. András, F. László, F. Károly, M. Andrea, and W. Li, "Aromás izocianát átalakítása karbodiimiddé," 2013.
- [4] E. Sharmin and F. Zafar, "Polyurethane: An Introduction," in *Polyurethane*, InTech, 2012. doi: 10.5772/51663.
- [5] Boros Renáta Zsanett, "Izocianát Gyártás Elemi Reakcióinak Tanulmányozása," 2019.
- [6] S. Ozaki, "RECENT ADVANCES IN ISOCYANATE CHEMISTRY," 1972.
- [7] R. Z. Boros *et al.*, "Industrial application of molecular computations on the dimerization of methylene diphenyl diisocyanate," *React. Kinet. Mech. Catal.*, vol. 124, no. 1, pp. 1–14, Jun. 2018, doi: 10.1007/s11144-018-1385-1.
- [8] D. C. Allport, D. S. Gilbert, and S. M. Outterside, *MDI and TDI: a safety, health and the environment : a source book and practical guide*.
- [9] R. E. Buckles and L. A. McGrew', "A Kinetic Study of the Dimerization of Phenyl Isocyanate."
- [10] H. G. Khorana, *The Chemistry of Carbodiimides*. 1953.
- [11] H. G. Khorana, "The chemistry of carbodiimides," *Chem. Rev.*, vol. 53, no. 2, pp. 145–166, Oct. 1953, doi: 10.1021/CR60165A001/ASSET/CR60165A001.FP.PNG_V03.
- [12] A. Williams and I. T. Ibrahim, "Carbodiimide Chemistry: Recent Advances Confenfs," 1981.
- [13] W. J. Farrissey, R. J. Ricciardi, and A. A. R. Sayigh, "Reactions of 1,3-Diphenyl-4-(Phenylimino)-2-uretidinone," *J. Org. Chem.*, vol. 33, no. 5, pp. 1913–1917, 1968, doi: 10.1021/jo01269a044.
- [14] K. S. Ershov, S. A. Kochubei, V. G. Kiselev, and A. V Baklanov, "Subscriber access provided by UNIVERSITY OF LEEDS Decomposition Pathways of Titanium Isopropoxide Ti(O i Pr) 4 : New Insights from UV-Photodissociation Experiments and Quantum Chemical Calculations," 2018. [Online]. Available: <http://pubs.acs.org>
- [15] H. Ulrich, "Chemistry and technology of carbodiimides," p. 294, 2007.
- [16] T. Savino S. Bananto, "United States Patent: URETONIMINE-MODIFIED

- SOCYANATE COMPOSITION AND METHOD OF FORMING THE SAME,” 2009.
- [17] V. A. Pankratov, “Polycarbodiimides,” *Russ. Chem. Rev.*, vol. 62, no. 12, pp. 1119–1138, 1993.
 - [18] D. V. Bax *et al.*, “Fundamental insight into the effect of carbodiimide crosslinking on cellular recognition of collagen-based scaffolds,” *Acta Biomater.*, vol. 49, pp. 218–234, Feb. 2017, doi: 10.1016/J.ACTBIO.2016.11.059.
 - [19] F. Kurzer and K. Douraghi-Zadeh, “Advances in the chemistry of carbodiimides,” *Chem. Rev.*, vol. 67, no. 2, pp. 107–152, 1967, doi: 10.1021/cr60246a001.
 - [20] “DCC szabadalom CN102408355A”.
 - [21] V. S. F. Tod W. Campbell, John J. Monagle, “Carbodiimides. I. Conversion of Isocyanates to Carbodiimides with Phospholine Oxide Catalyst,” *J. CHEM. SOC. PERKIN*, vol. 84, no. 19, pp. 3673–3677, 1962.
 - [22] L. Mu, “Novel Functionality of Carbodiimide Chemistry as Non-Isocyanate Solution for Addition Polymerization Dissertation,” Hamburg, 2020.
 - [23] Tod W. Campbell, Kenneth C. Smeltz, “Carbodiimides. IV. High Polymers Containing the Carbodiimide Repeat Unit,” *J. Org. Chem.*, vol. 28, no. 8, pp. 2069–2075, 1963, doi: <https://doi.org/10.1021/jo01043a029>.
 - [24] S. Prof and B. Sándor, “Fizikai kémia műszakiaknak”.
 - [25] M. J. Frisch, *Gaussian 09 Revision A. 2*. Wallingford CT, 2009.
 - [26] 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,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 113, no. 18, pp. 6378–6396, May 2009, doi: 10.1021/jp810292n.
 - [27] J. Da Chai and M. Head-Gordon, “Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 10, no. 44, pp. 6615–6620, 2008, doi: 10.1039/b810189b.
 - [28] E. Reizer, I. G. Csizmadia, K. Nehéz, B. Viskolcz, and B. Fiser, “Theoretical investigation of benzo(a)pyrene formation,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 772, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.cplett.2021.138564.
 - [29] J. Franck, M. Wisztorski, J. Stauber, M. Elayed, and M. Salzert, “FTIR-ATR Application Note,” p. 6512, 2007.
 - [30] Wikipedia, “Attenuated total reflectance.”
 - [31] Ö. R. Tibor and H. Viola, “Folyadékkromatográfia – kapcsolt tandem tömegspektrometria (HPLC-MS / MS) alkalmazása a bioanalitikában Tananyag és leírát

a laboratóriumi gyakorlathoz,” 2002.

- [32] D. Thorpe, A. Chemistry, H. J. Twitchett, and D. Division, “Insertion reactions of titanium alkoxides with isocyanates and carbodiimides,” no. 132, pp. 132–135, 1970.
- [33] R. Ghosh and A. G. Samuelson, “Catalytic metathesis of carbon dioxide with heterocumulenes mediated by titanium isopropoxide,” *Chem. Commun.*, no. 15, pp. 2017–2019, Apr. 2005, doi: 10.1039/b417713d.
- [34] J. O. Appleman and V. J. DeCarlo, “The Conversion of Isocyanates into Carbodiimides with Isopropyl Methylphosphonofluoridate as Catalyst. Kinetic Studies,” *J. Org. Chem.*, vol. 32, no. 5, pp. 1505–1507, 1967, doi: 10.1021/jo01280a044.
- [35] Donald A. McQuarrie, John D. Simon, *Physical chemistry - A molecular approach*.