



**POLIOLOK ÉS DIIZOCIANÁTOK REAKCIÓINAK VIZSGÁLATA
FOLYADÉKKROMATOGRÁFIÁS ÉS TÖMEGSPEKTROMETIRÁS
MÓDSZEREKKEL**

Egyetemi doktori (PhD) értekezés

Juhász Anett

Témavezető: Dr. Kéki Sándor

DEBRECENI EGYETEM

Természettudományi és Műszaki Tudományi Doktori Tanács

Kémiai Tudományok Doktori Iskola

Debrecen, 2025.

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem Természettudományi és Műszaki Tudományi Doktori Tanács, Kémiai Tudományok Doktori Iskola Makromolekuláris és felületi kémia (K/4) programja keretében készítettem a Debreceni Egyetem természettudományi (PhD) fokozatának elnyerése céljából.

Nyilatkozom arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét.

Debrecen, 20.

.....
a jelölt aláírása

Tanúsítom, hogy Juhász Anett doktorjelölt 2018-2025 között a fent megnevezett Doktori Iskola K/4 programjának keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Nyilatkozom továbbá arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét.

Az értekezés elfogadását javasolom.

Debrecen, 20..

.....
a témavezető aláírása

**POLIOLOK ÉS DIIZOCIANÁTOK REAKCIÓINAK VIZSGÁLATA
FOLYADÉKKROMATOGRÁFIÁS ÉS TÖMEGSPEKTROMETIRÁS
MÓDSZEREKKEL**

Értekezés a doktori (Ph.D.) fokozat megszerzése érdekében
a Kémia tudományágban

Írta: Juhász Anett okleveles vegyész

Készült a Debreceni Egyetem Kémiai Tudományok doktori iskolája
(K/4 programja) keretében

Témavezető: Dr. Kéki Sándor

Az értekezés bírálói:

Dr.

Dr.

A bírálóbizottság:

elnök:

Dr.

tagok:

Dr.

Dr.

Dr.

Dr.

Az értekezés védésének időpontja: 20...

Köszönetnyilvánítás

Legnagyobb hálámat szeretném kifejezni témavezetőmnek *Dr. Kéki Sándor* egyetemi tanárnak, az Alkalmazott Kémiai Tanszék vezetőjének, hogy elsőként támogatott a doktori tanulmányaimban, mindvégig türelemmel és megértéssel segítette munkámat. Köszönöm a hasznos szakmai tanácsokat és azt, hogy bármikor fordulhattam hozzá kérdéseimmel.

Köszönettel tartozom *Dr. Nagy Lajos* egyetemi docensnek a szakmai és gyakorlati segítségért, a tanácsokért, amelyek nagymértékben hozzájárultak a dolgozatom elkészítéséhez.

Szeretném megköszönni az *Alkalmazott Kémia Tanszék* valamennyi munkatársának támogatását, kiemelve *Dr. Vadkerti Bencének* a laboratóriumi munkában nyújtott segítségét.

Hálával tartozom *Dr. Rágyanszki Anitának* és *Dr. Farkas Ödönnek* azért, hogy bevezettek az elméleti kémia különleges világába és a nap bármely szakaszában kereshettem őket kérdéseimmel.

Köszönetemet fejezem ki *Purzsa Tamás Vice President* Úrnak, hogy munkám mellett lehetővé tette számomra a PhD fokozat megszerzését.

I would like to thank Zhao Nan Deputy Chief General Engineer for his support.

Honorable the opportunity provided by Wanhua-BorsodChem to conduct my PhD Study.

Külön szeretném megköszönni *Bódi Tibornak* és *Timkó Attilának* azt, hogy annak idején elindítottak ezen az úton, biztattak és támogattak. Nélkülük nem lett volna merszem hozzá.

Köszönöm kollégáimnak, barátnőimnek és barátaimnak, *Jozinak*, *Emesének*, *Fanninak*, *Mariannak* és *Bélának*, nagynénémnek *Ancikának* és *Anitának*, hogy végig követték tanulmányaimat, izgultak értem és bátorítottak a könnyebb és nehezebb időkben egyaránt.

Nagyon szépen köszönöm drága barátnőmnek, *Marcsinak*, hogy előttem példát mutatva biztatott és támogatott, mindig mindenben számíthattam rá.

Hálás szívvel köszönöm drága szüleimnek és testvéremnek, *Melindának*, hogy minden feltételt megadtak tanulmányaimhoz, nyugodt, szeretetteljes, kiegyensúlyozott légkört teremtettek.

El nem múló hálával köszönöm imádott férjemnek, *Istinek* és kislányomnak, *Lizának* a kitartását, támogatását és szeretetét. Köszönöm, hogy minden egyéb terhet levettek a vállamról.

Szeretettel gondolok a mennybe elköltözött *nagyszüleimre*, akik minden egyetemi vizsgám előtt imádsággal bátorítottak, tudom, hogy most nagyon büszkék lennének rám.

Köszönöm az anyagi támogatást a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal (NKFI) FK-128783 számú pályázatnak, valamint a TKP2021-EGA-20 számú projekt Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Alapból biztosított támogatásnak, amely a TKP2021-EGA pályázati program finanszírozásában valósult meg.

Tartalomjegyzék

Az értekezésben leggyakrabban előforduló rövidítések magyarázata.....	3
1. BEVEZETÉS.....	4
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS.....	6
2.1 Poliuretánok kémiája.....	6
2.1.1 Poliolkok	7
2.1.2 Izocianátok	8
2.1.3 Katalizátorok	10
2.1.4 Poliuretánok előállítása	11
2.2 A poliuretánok gyártásához leggyakrabban használt izocianátok.....	13
2.2.1 Metilén-difenil-diizocianát (MDI) és toluilén-diizocianát (TDI).....	13
2.2.2 Egyéb izocianátok (HDI, XDI, IPDI, HMDI)	16
2.2.3 Diizocianátok reaktivitásának összehasonlítása	19
2.2.4 Diizocianátok fényállóságának összehasonlítása	19
2.3 A tömegspektrometria alapjai.....	20
2.3.1 Ionforrások	21
2.3.2 Tömeganalizátorok.....	22
2.4 Nagy teljesítményű folyadékkromatográfia (HPLC)	22
2.5 Kvantumkémiai vizsgálatok	24
3. KÍSÉRLETI KÖRÜLMÉNYEK.....	26
3.1 Xililén diizocianát és primer alkoholok reakcióinak kinetikája	26
3.1.1 Felhasznált anyagok	26
3.1.2 Alkalmazott reakciókörülmények	26
3.1.3 HPLC vizsgálatok.....	26
3.1.4 DFT vizsgálatok	27
3.2 Alifás diizocianátok katalizált és nem katalizált uretán képződési reakciója butanollal	28
3.2.1 Felhasznált anyagok	28
3.2.2 Alkalmazott reakciókörülmények	28
3.2.3 ESI-MS vizsgálatok.....	29
4. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK	30
4.1 Xililén-diizocianát és primer alkoholok reakcióinak kinetikája ¹⁰³	30
4.1.1 Az 1,3-XDI reakciója különböző hosszúságú alkiláncú alkoholokkal.....	31
4.1.2 Az 1,3-XDI és a metoxilált PEG (mPEG) reakciója	37
4.1.3 Az 1,3-XDI és a politetrahydrofuran (PTHF) reakciója.....	38
4.1.4 Az 1,3-XDI alkoholokkal és poliolkokkal való reakciójának javasolt mechanizmusa	41
4.2 Alifás diizocianátok katalizált és nem katalizált uretán képződési reakciója butanollal ¹¹⁵	42
4.2.1 HDI, HMDI és IPDI és bután1-ol nem katalizált reakciói	43
4.2.2 HDI, HMDI és IPDI és bután1-ol nem katalizált reakciói különböző hőmérsékleteken	49
4.2.3 HDI, HMDI és IPDI és bután1-ol katalizált reakciói ön-bisz (2-etil-hexanoát)-tal	56

4.3	Különböző diizocianátok (XDI, HDI, HMDI, IPDI) bután-1-ollal történő reakcióinak kvantumkémiai vizsgálata	58
4.3.1	Az uretán-képződés reakciómechanizmusa	59
4.3.2	Az optimált geometriákhoz számított termokémiai adatok	62
4.3.2.1	XDI és bután-1-ol reakciója	65
4.3.2.2	HDI és bután-1-ol reakciója	66
4.3.2.3	HMDI és bután-1-ol reakciója.....	67
4.3.2.4	IPDI és bután-1-ol reakciója.....	68
5.	ÖSSZEFOGLALÓ	70
6.	SUMMARY	73
7.	IRODALOMJEGYZÉK	76
8.	FÜGGELÉK.....	84

Az értekezésben leggyakrabban előforduló rövidítések magyarázata

ΔH	relatív entalpia
ΔG	relatív szabadentalpia
A_{app}	látszólagos preexponenciális tényező
ADI	alifás diizocianátok
DEGME	dietilén-glikol-monometiléter
DFT	sűrűségfüggvény-elmélet
$E_{a,app}$	látszólagos aktiválási energia
ESI	elektroporlasztásos ionizáció
IM	intermedier
IPDI	izoforon-diizocianát
HDI	hexametilén-diizocianát
HMDI	4,4-diciklohexil-metán-diizocianát (hidrogénezett MDI)
HPLC	nagyteljesítményű folyadékkromatográfia
k_{app}	látszólagos sebességi együttható
MALDI	mátrix segített lézer deszorpció és ionizáció
MDA	metilén-difenil-diamin
MDI	metilén-difenil-diizocianát
mPEG	metoxilált polietilén-glikol
MS	tömegspektrometria
ODCB	orto-diklór-benzol
PC	termék komplex
PEG	polietilén-glikol poliol
PPG	polipropilén-glikol poliol
PTHF	politetrahidrofurán
PU	poliuretán
RC	reaktáns komplex
TS	átmeneti állapot
TDI	toluol-diizocianát
XDI	m-xililén-diizocianát

1. BEVEZETÉS

A műanyagok felhasználása rendkívül szerteágazó, jelen vannak életünk szinte minden területén: a háztartásokban, az elektronikában, a járművekben, az egészségügyben, valamint az űrkutatásban is. A poliuretán (PU) típusú műanyagok a világpiacon a legsikeresebb, legsokoldalúbban felhasználható termékek közé tartoznak. A metilén-difenil-diizocianát (MDI) alapú poliuretánokat széles körben használják pl. építőiparban, háztartási gépekben, autóiparban, továbbá ragasztóanyagokhoz, tömítésekhez, bevonatokhoz és különféle elastomerekhez, hőre lágyuló poliuretánok előállításához. A toluilén-diizocianát (TDI) legnagyobb felhasználási területe a lágy habok gyártása, amelynek két fő piaca a bútór- és autóipar. A világ legkeresettebb nyersanyagai közé tartozik az MDI és TDI.

Az alifás diizocianátok (ADI) olyan izocianátok, amelyeknél az izocianát funkciós csoport alifás szénláncához kapcsolódik. Legfőbb képviselői közé tartozik a hexametilén-diizocianát (HDI), az izoforon-diizocianát (IPDI), 4,4-diciklohexil-metán-diizocianát (HMDI) és a xililén-diizocianát (XDI) is. Az alifás izocianátok reaktivitása jóval kisebb az aromás izocianátokénál, ebből adódóan pedig a belőlük készült poliuretán termékekre kiváló időjárásállóság, fényállóság, magas hőmérséklet-állóság, alacsony sárgulási index a jellemző. Ezen tulajdonságaik hasznosítására felhasználási területei közé tartozik az ilyen típusú igényekkel rendelkező repülőgépipar, űripar, napenergia-ipar és egyéb csúcskategóriás vasúti és autóipari berendezések gyártása.

A Wanhua Chemical és a BorsodChem Zrt. széles körben felhasznált és kiváló minőségű vegyipari anyagokat gyárt számos iparág részére. A világ legnagyobb MDI gyártója a 2,65 millió tonna/éves termelésével, emellett évi 900 000 tonna TDI és 130 000 tonna ADI előállítását végzik különböző telephelyeiken (Yantai, Ningbo, Kazincbarcika, Fuzhou).¹

A PU termékek a kiindulási anyagok és segédanyagok megválasztásától függően rendkívül változatos összetétellel, valamint nagyon különböző mechanikai tulajdonságokkal rendelkezhetnek. Előállításuk poliizocianátok és poliolkok poliaddíciós reakciójával történik. A reakcióelegyek általában térhálósító szereket, lánchosszabbítókat, habosító anyagokat, vízmegkötő szereket, égésgátlókat is tartalmaznak az előállítandó végterméktől függően. A kémiai felépítés változtatásával hőre keményedő, illetve hőre lágyuló PU termékek egyaránt szintetizálhatók.

Jelenleg a piacon egyre több vevő olyan alapanyag beszállítókat keres, amelyek teljes PU rendszert tudnak biztosítani a megfelelő technikai szervizszolgáltatás mellett.

Ez azt jelenti, hogy úgynevezett rendszerben értékesíti a gyártó az izocianátot a megfelelő poliól kombinálásával, adott tulajdonságú poliuretán előállítására alkalmas összetétellel, lehetővé téve a személyre szabott anyagok gyártását.

Ezeknek a rendszereknek a fejlesztéséhez fontos információkkal szolgál a különböző izocianátok és poliolok között lejátszódó reakciók kinetikájának és mechanizmusának pontos ismerete. Az így szerzett tapasztalatok segítségével a PU rendszer összetétele a vevőknél használt gyártási technológia és körülmények figyelembevételével készíthető el.

Célul tűztük ki az alifás és cikloalifás diizocianátok közül a HDI, IPDI, HMDI, XDI és alkoholok, valamint poliolok közötti reakciók vizsgálatát. Az alkoholok közül kis molekulatömegű alkoholokat (propanol, butanol, pentanol, hexanol), dietilénglikol-monometilétert (DEGME) és metoxilált polietilén-glikolt (mPEG) használtunk a kísérletekhez. A reakciókat különböző hőmérsékleteken végeztük el, a kapott eredményekből pedig aktiválási energiákat számoltunk. A reakciók követésére tömegspektrometriás és folyadékkromatográfiás módszereket használtunk, melyek a termékeloszlásról minőségi és mennyiségi információt adtak. Kísérleti eredményeink alátámasztására és a reakciómechanizmus mélyebb megismerése érdekében elméleti (kvantumkémiai) számításokat végeztünk.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1 Poliuretánok kémiája

A poliuretán (PU) világhódító útja 1937-ben indult Otto Bayer németországi laboratóriumából.²⁻⁴ A Nylon⁵ sokoldalúságát és praktikusságát igyekeztek megidézni az újonnan szintetizált polimerrel. Eleinte alifás diizocianát és diamin reakciójából képződő polikarbamidra⁶ összpontosítottak, mindaddig, amíg fel nem ismerték az alifás diizocianátból és glikolból⁷ nyert PU figyelemreméltó tulajdonságait. Az ezt követő években elindult a PU kereskedelmi méretű gyártása toluol-diizocianátból (TDI)⁸⁻¹⁰ és poliészter-poliolokból¹¹. A továbbiakban a poliészter polioloikat felváltották a poliéter polioloik, mivel számos előnyük van az előbbiekkal szemben, mint például az alacsony költség, a könnyű kezelhetőség és a jobb hidrolitikus stabilitás¹². A következő mérföldkő az volt, amikor a Dupont megkezdte a Lycra nevű Spandex-szálnak a gyártását poli(tetrametilénéter)glikol (PTMG), metilén-difenil-diizocianát (MDI)¹³ és etiléndiamin reakciójával.¹⁴

A poliuretánok a polimerek egyik legfontosabb osztályába tartoznak.¹⁵ A poliuretánok közé tartoznak azok a polimerek, amelyek a molekuláris láncban több uretán csoportot tartalmaznak, függetlenül a lánc többi részének kémiai összetételétől. Egy jellemző poliuretán az uretán kötésekén kívül tartalmazhat alifás és aromás szénhidrogéneket, észtereket, étereket, amidokat, karbamidokat és izocianurát csoportokat.

A poliuretánokat meglepően sokféle kereskedelmi alkalmazásban használják: autóiparban¹⁶ (ülések, elasztomerek); építőiparban (ragasztók, szigetelőlemezek)¹⁷; bútoriparban és további egyéb felhasználási területeken (formázott habok, merev habok, reaktív fröccsöntés (RIM) stb.).¹⁸

Az uretánok kémiája¹⁹ szerves izocianátok és aktív hidrogéneket tartalmazó vegyületek reakcióit jelenti. Az izocianát csoport reagálva a poliol hidroxil-csoportjaival ismétlődő uretán kötést hoz létre. Az ismétlődő uretán kötés az alapja a poliuretán gyűjtőnévnek.

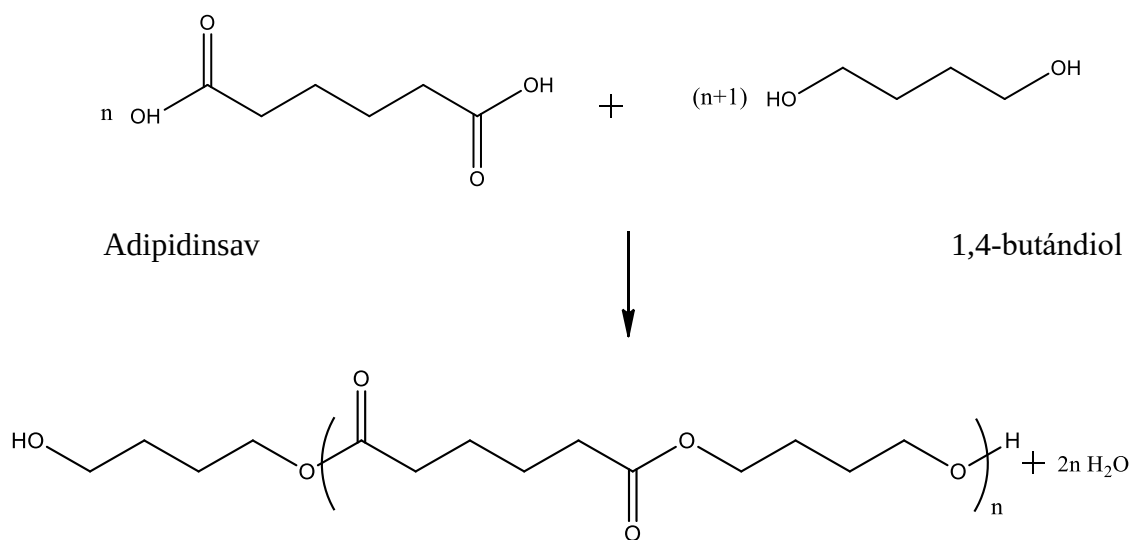
2.1.1 Poliolkok

A több hidroxil-csoportot tartalmazó anyagokat poliolkoknak nevezzük. A hidroxil-csoportok mellett észter-, éter-, amid- és egyéb funkciós csoportok is előfordulhatnak a polimer láncban.² A poliolkok alkotják a legtöbb olyan kiindulási anyagot, amelyekből szintetizálva különböző tulajdonságú poliuretánok tervezhetők. A poliolkok molekulatömege, funkcionalitása és jellege befolyásolja a poliuretánok tulajdonságait.²⁰

A poliéter poliolkokat etilén- vagy propilén-oxidok (EO, illetve PO) vízzel történő reakciójával, lúgos katalizátor jelenlétében állítják elő és így polietilén-glikolt (PEG) vagy a gyakrabban használt polipropilén-glikolt (PPG) kapnak.

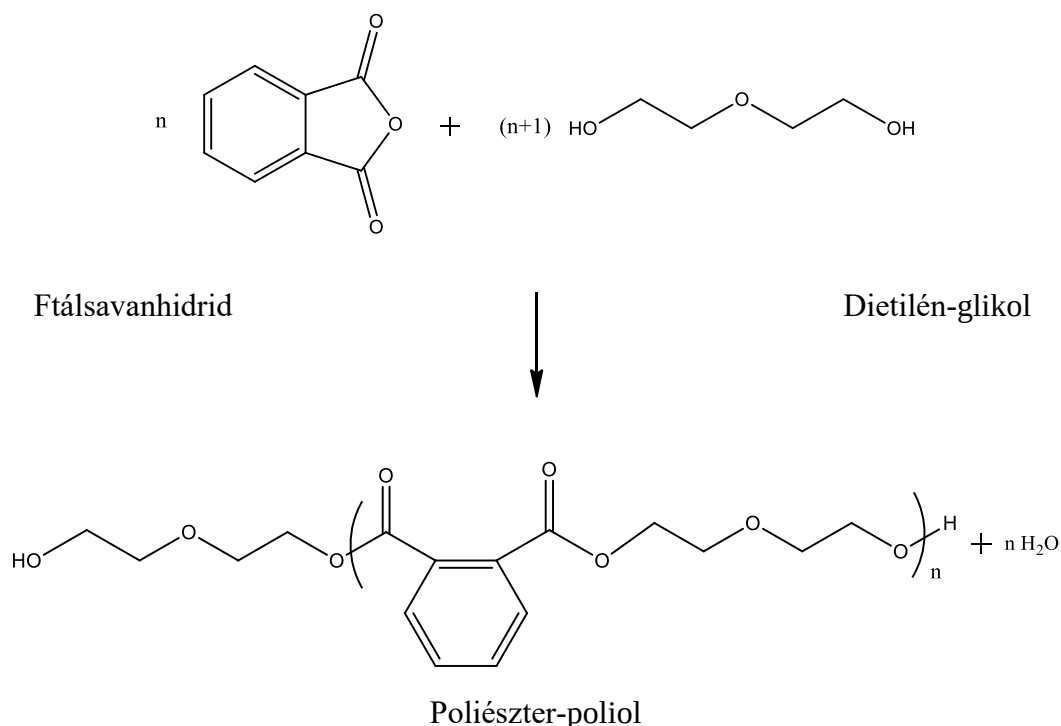
A PPG poliolkok 15 °C-on többnyire alacsony viszkozitású folyadékok, így szobahőmérsékleten könnyen feldolgozhatók. A PEG poliolkok környezeti hőmérsékleten többnyire viaszos szilárd anyagok, alacsony olvadási hőmérséklettel. A poliéter poliolkok általában magas funkcionalitásúak (3-8), kis molekulatömegűek (150-1000 g/mol) és általában flexibilis habok és elasztomerek előállítására használják.

A poliészter-pioliokokat dikarbonsavak észterei vagy anhidridjei és monomer diolkok kondenzációs reakciójával állítják elő. Legtöbbször savkomponensként adipinsavat használnak. Az 1. ábra az adipinsav reakcióját mutatja 1,4-butándiollal.²¹ Melléktermékként víz képződik, amit ha folyamatosan eltávolítanak, akkor az egyensúly az észterképződés irányába tolódik el.



1. ábra Poliészter-pioliolkok előállítása

Kisebb mennyiségben használatos savként a ftálsavanhidrid.²² A 2. ábrán a ftálsavanhidrid és dietilén-glikol reakciója követhető végig.



2. ábra Ftálsavanhidrid és dietilén-glikol reakciója

Speciális poliészter polioloikat, úgynevezett CAPA polioloikat²³ állítanak elő ϵ -kaprolakton és egy kisebb moláris tömegű diol (etilénglikol) vagy triol (glicerin) reakciójával. A CAPA alapú poliuretán a többi poliuretánhoz képest nagyobb kristályosságot és alacsonyabb hőstabilitást mutat.

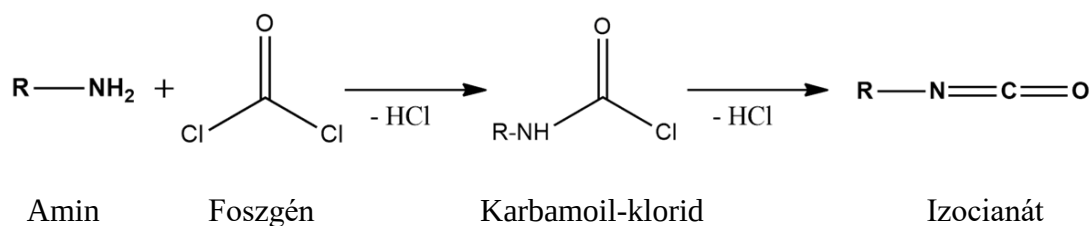
Alifás poliészter-polioloikat elasztomerek, ragasztók és néhány rugalmas hab előállítására, aromás poliészter-polioloikat a nagyobb merevségük miatt pedig lángálló, merev habok gyártására használják.

A polikarbonát polioloik rendelkeznek mind a poliéter, mind a poliészter polioloik előnyös tulajdonságaival, például a hidrolízis állósággal.²¹ Előállításukhoz számos szintézismódszert alkalmaznak; a legelőnyösebb közülük a diolok átészterezése karbonátokkal (pl. difenil-karbonáttal), valamint diolok foszgénnel történő polikondenzációs reakciója.

2.1.2 Izocianátok

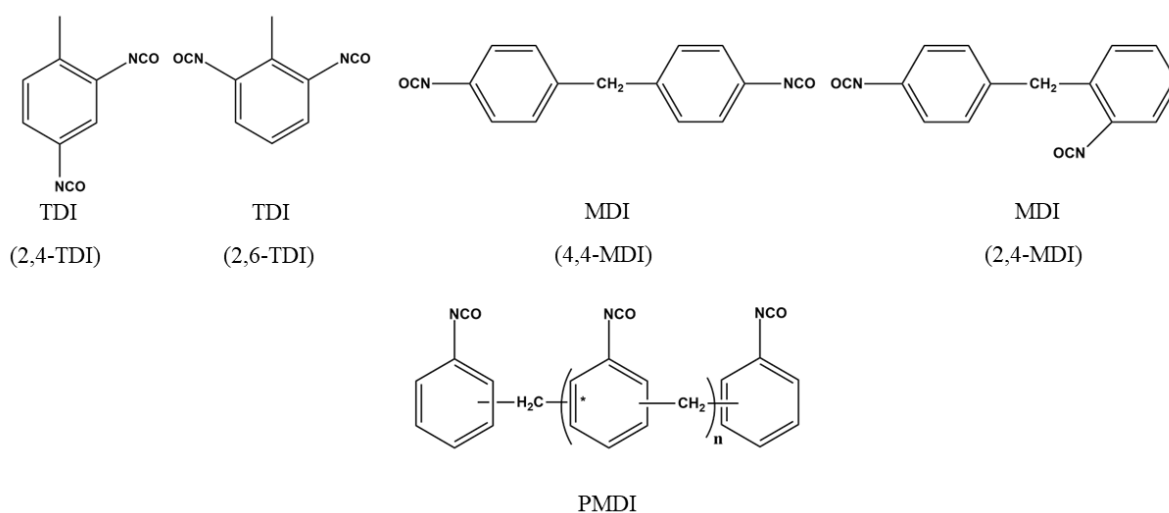
Az izocianátok olyan vegyületek, amelyek kumulált kettős kötést tartalmaznak és nagyon könnyen reakcióba lépnek aktív hidrogéntartalmú vegyületekkel vagy önmagukkal is.²⁴

A legtöbb izocianátot a megfelelő primer amin foszgénezésével állítják elő. A reakcióban köztitermékként karbamoil-klorid típusú vegyület képződik (3. ábra).



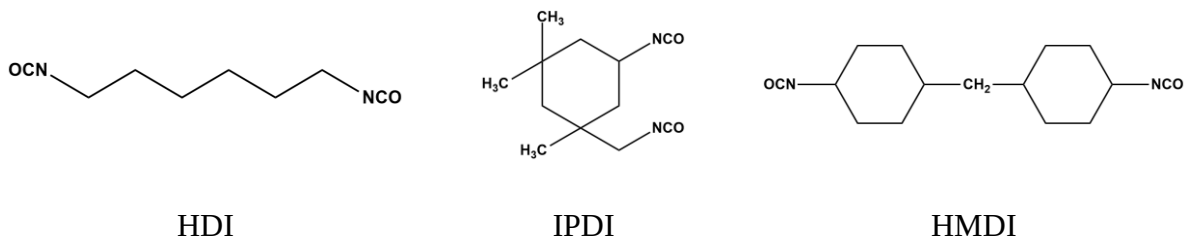
3. ábra Izocianát előállítása primer aminból

Poliuretánok előállításához leggyakrabban diizocianátokat vagy polifunkciós izocianátokat használnak, amelyek lehetnek alifás vagy aromás típusú vegyületek is. A legfontosabb aromás izocianátok közé tartozik a toluilén-diizocianát (TDI)²⁵, metilén-difenil-diizocianát (MDI)²⁶, illetve a polimer MDI (pMDI) (4. ábra).²⁷ A pMDI általában MDI és oligomer MDI keveréke, viszonylag magasabb a funkcionalitása (>2), mint az MDI-nek és TDI-nek.



4. ábra Legismertebb aromás izocianátok

Legismertebb alifás izocianátok közé tartozik a hexametilén-diizocianát (HDI)²⁸, az izoforon-diizocianát (IPDI)²⁹ és a diciklohexil-diizocianát (HMDI, hidrogénezett MDI)³⁰ (5. ábra).



5. ábra Legismertebb alifás izocianátok

Az izocianátok reaktivitása elsősorban az izocianát-csoport szénatomjának pozitív töltésétől függ. Egy elektronvonzó szubsztituens növeli az szénatom pozitív töltését, egy elektrondonor szubsztituens pedig ezzel ellentétben csökkenti. Ebből adódóan az aromás izocianátok lényegesen nagyobb reaktivitást mutatnak, mint az alifás izocianátok.

A sztérikus gátlás szintén hatással van az izocianátok reakcióképességére. Például a 2,4-TDI para-helyzetű izocianát csoportja sokkal reaktívabb, mint az orto-helyzetű. Ezeket az aromás izocianátokat legtöbbször poliuretán habok, az alifás izocianátokat pedig poliuretán bevonatok előállítására használják.

2.1.3 Katalizátorok

Az izocianátok nagy reakciókészsége miatt a poliuretánok képződési reakciója normál körülmények mellett is lejátszódhat, viszont katalizátorok alkalmazásával sokkal irányítottabbá tehetők a folyamatok.³¹ A reakció során a katalizátor olyan reakcióutat nyit meg, hogy az izocianát kémiaiilag összekapcsolódjon az aktív hidrogént tartalmazó vegyületekkel.¹⁵ Ez a reakcióút úgy valósul meg, hogy a reakciópartnerekkel aktivált komplex képződik. A komplex képződésének sebességét és mértékét nagymértékben a katalizátor kémiai és fizikai tulajdonságai határozzák meg. Az alkalmazott katalizátorok kémiaiilag két csoportra oszthatók: tercier aminok és fémkatalizátorok.

Tercier aminok

A tercier aminok definíció szerint három szubsztituens csoporttal rendelkező nitrogéntartalmú vegyületek.³² A tercier aminok katalizálják az izocianát-hidroxil és az izocianát-víz reakciókat, továbbá az izocianát-trimerizációs reakciókat is, amelyeket általánosan poliizocianurát reakciónak (PIR)³³ neveznek. Reaktivitásukat befolyásoló legfontosabb paraméterek a bázicitás és a sztérikus gátlás a nitrogén atom közelében.

A katalitikus aktivitás általában nő, ha a bázicitás nő, a sztérikus gátlás pedig csökken. A hidrogénkötések kialakításának képessége és az aktív helyek közötti térbeli elválasztás szintén befolyásolja katalizátor szelektivitását.

A leggyakrabban használt tercier amin katalizátorok közé tartoznak az 1,4-diazabiciklo [2,2,2,2] oktán (DABCO)³⁴ és a 2,2-bisz-(dimetil-aminoetiléter) (BDMAEE), az N-alkilmorfolinok és a szubsztituált piperazinok.³⁵

Fémkatalizátorok

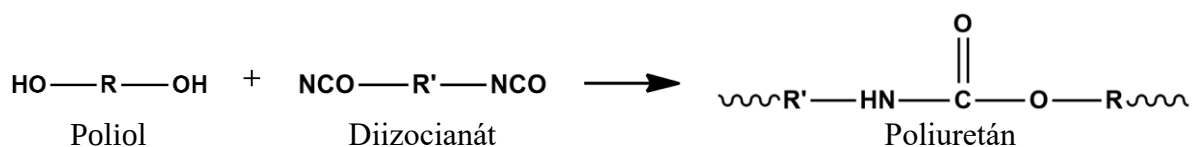
Fémorganikus vegyületek, fémsók katalizátorként való használata szintén elterjedt a poliuretán kémiában.³⁶ A legtöbb közülük ónalapú szerves vegyület, például ón-oktoát, dibutil-ón-dilaurát vagy ónmerkaptidok.¹⁵ Mindemellett a gyakorlatban ólom-, higany- és antimon-sók felhasználása is elfordul. A tercier aminokkal ellentétben, amelyek illékony tulajdonságuk miatt elpárolognak, az ónkatalizátorok a termékben maradnak és kémiai változásokon mehetnek keresztül.

A fémsók katalitikus hatása összetettebb, mint a tercier aminoké. Az ón és más fémkatalizátorok a poliolt és az izocianátot is aktiválják, egy összetettebb mechanizmus játszódik le.

Bizonyos rendszerekben együttesen is alkalmazzák az amin és az ón katalizátorokat. A mechanizmus alapján azt láthatjuk, hogy az ón hatása háttérbe szorítja az amint az izocianát-hidroxil reakcióban. Ezekben az esetekben az amin kizárólag azért van jelen a reakcióelegyen, hogy katalizálhassa az izocianát reakcióját a vízzel, a habzáshoz szükséges CO₂ előállításának érdekében.

2.1.4 Poliuretánok előállítása

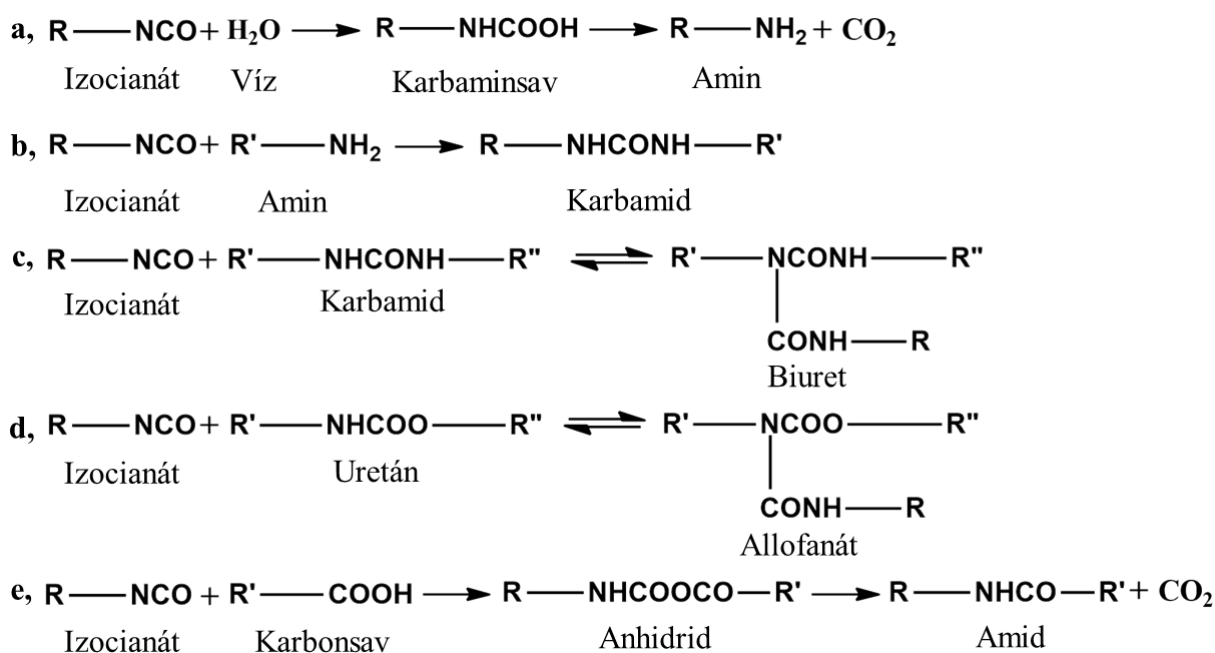
A poliuretánok uretán kötést (-NHCOO-) tartalmazó vegyületek, amik poliolok és izocianátok (di- és poliizocianát) poliaddíciós reakciójában keletkeznek (6. ábra).³⁷



6. ábra Poliuretán szintézis

A poliuretán gyártás során további mellékreakciók is beindulhatnak, ilyen pl. az izocianátok reakciója vízzel, aminnal, uretánnal, karbamiddal és karbonsavval.²⁴ (7. ábra)

Magasabb hőmérsékleten (>100 °C) az izocianátok reagálhatnak karbamiddal vagy uretánnal. Az előbbi reakcióban biuret (c), míg az utóbbiban allofanát (d) a termék. Reakcióba lépnek még a karbonsavak is az izocianátokkal a megfelelő anhidrid képződése közben (e). Ezek a vegyületek viszont instabilak, savamidra és szén-dioxidra bomlanak.³⁸



A poliuretánok attól függően, hogy milyen az izocianát és alkohol funkcionalitása lehetnek lineárisak vagy térhálósak. Lineáris poliuretánok³⁹ képződnek, ha a poliól és az izocianát tartalmaz két funkciós csoportot, térhálós poliuretánok⁴⁰ pedig akkor, amikor vagy a poliól vagy az izocianát tartalmaz három vagy több funkciós csoportot.

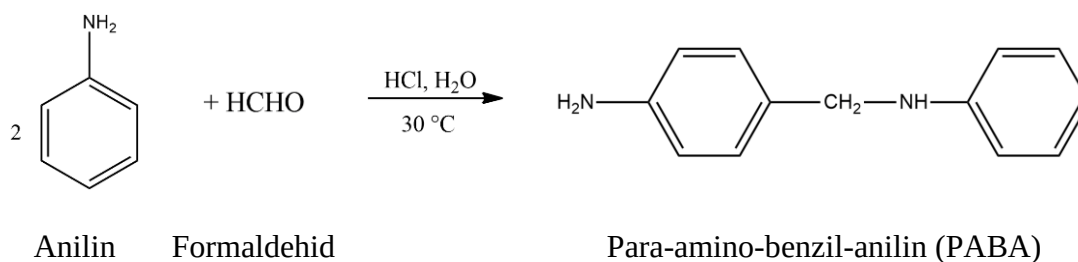
12

2.2 A poliuretánok gyártásához leggyakrabban használt izocianátok

2.2.1 Metilén-difenil-diizocianát (MDI) és toluilén-diizocianát (TDI)

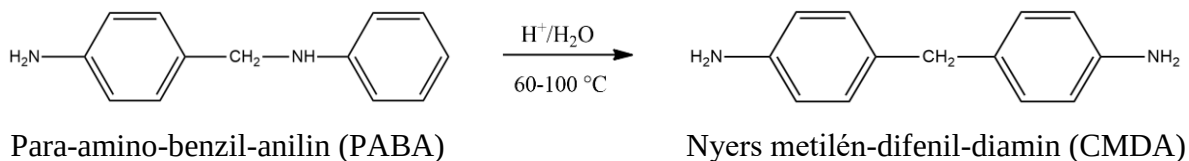
A metilén-difenil-diizocianát (MDI) széles körben használt monomer, legjellemzőbb felhasználási területe pedig a poliuretán (PU) termékek gyártása.⁴² Az MDI-t különböző kereskedelmi minőségekben állítják elő. Az MDI monomerként (mMDI, a tiszta izomer vagy az izomerek keveréke) illetve mMDI és magasabb homológok keveréként (MDI oligomerek) kapható a piacon. A kereskedelemben ezeket a keverékeket gyakran polimer vagy oligomer MDI-nek nevezik, attól függően, hogy a keverékben mennyi mMDI van jelen. Az mMDI nagy részét (>80%) bevonatok, ragasztók, tömítőanyagok és elasztomerek előállításához használják.⁴³ A pMDI nagy részéből keményhabokat (szórt és táblás szigetelés, kb. 60%) és kompozit fatermékeket (kötőanyagok, kb. 25%) gyártanak. A szimmetrikus szerkezetű 4,4'-MDI 38 °C-os olvadáspontjának megfelelően könnyen kikristályosodik, ami akadályozza a használatát bizonyos alkalmazásokban. Ennek a problémának a kiküszöbölésére napjainkban számos MDI-gyártó izomer-keveréket kínál.⁴⁴ 4,4'-MDI és 2,4-MDI különböző arányban (a legtöbb esetben általában az izomerek 50/50 arányú keveréke, ez az úgynevezett MDI-50), amely szobahőmérsékleten folyékony halmazállapotú és pl. hőre lágyuló műanyagok, elasztomerek, festékek, ragasztók és bevonatok előállítására használják. Továbbá, az MDI-50 jobb folyási tulajdonságokkal rendelkezik a műanyag-feldolgozáshoz, fröccsöntéséhez.

Az MDI előállításához anilint és formalint használnak alapanyagként.³¹ Ennek a két reaktánsnak a kondenzációs reakcióját követően egy magas hőmérsékleten végbemenő átrendeződési reakció eredményeként kapják a megfelelő amint, majd foszgénezési reakcióban előállítják az izocianátot. Első lépésben az anilin a 35%-os sósavoldat katalizátor jelenlétében 37%-os formaldehid oldattal reagál. A kondenzációs reakcióban 55°C-on köztiterméként para-amino-benzil-anilin (PABA) képződik. A folyamat során hűtésre van szükség, mivel a reakció exoterm.



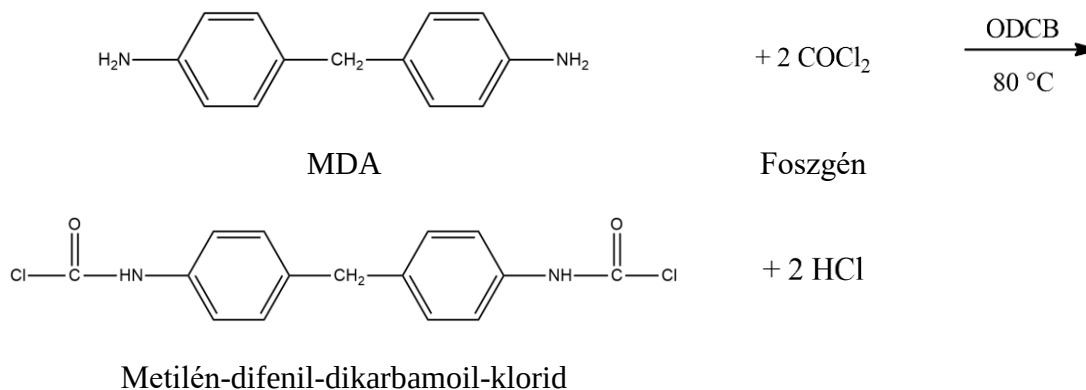
8. ábra MDI előállítás első lépése

Ezt követően megemelt hőmérsékleten végbemegy az átrendeződés, melynek során a PABA-ból metilén-difenil-diamin (MDA) keletkezik.



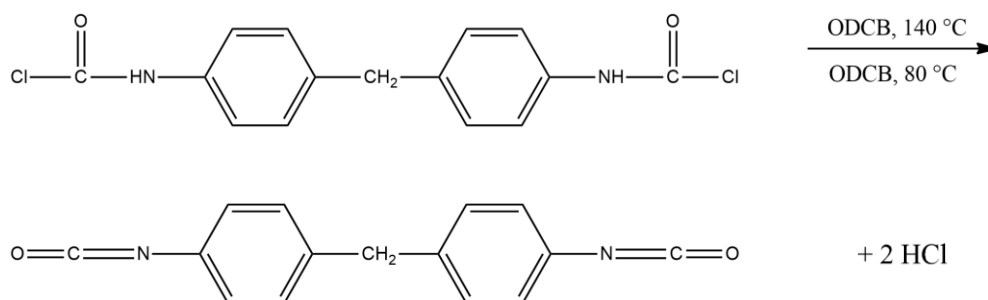
9. ábra A PABA átrendeződési reakciója

A katalizátorként használt hidrogén-klorid az MDA-val reagálhat és metilén-difenil-diamin-hidrokloridot képezhet. Ez kirakódásokat okozhat a gyártás során, ezért semlegesíteni szükséges. A foszgenézési reakció során MDA-ból egy karbamoil-klorid típusú köztitermék (metilén-difenil-dikarbamoil-klorid) képződik.



10. ábra Metilén-difenil-dikarbamoil-klorid képződése

A karbamoil-klorid nem stabil vegyület, hőmérséklet emelés hatására izocianátra és sósavra bomlik.

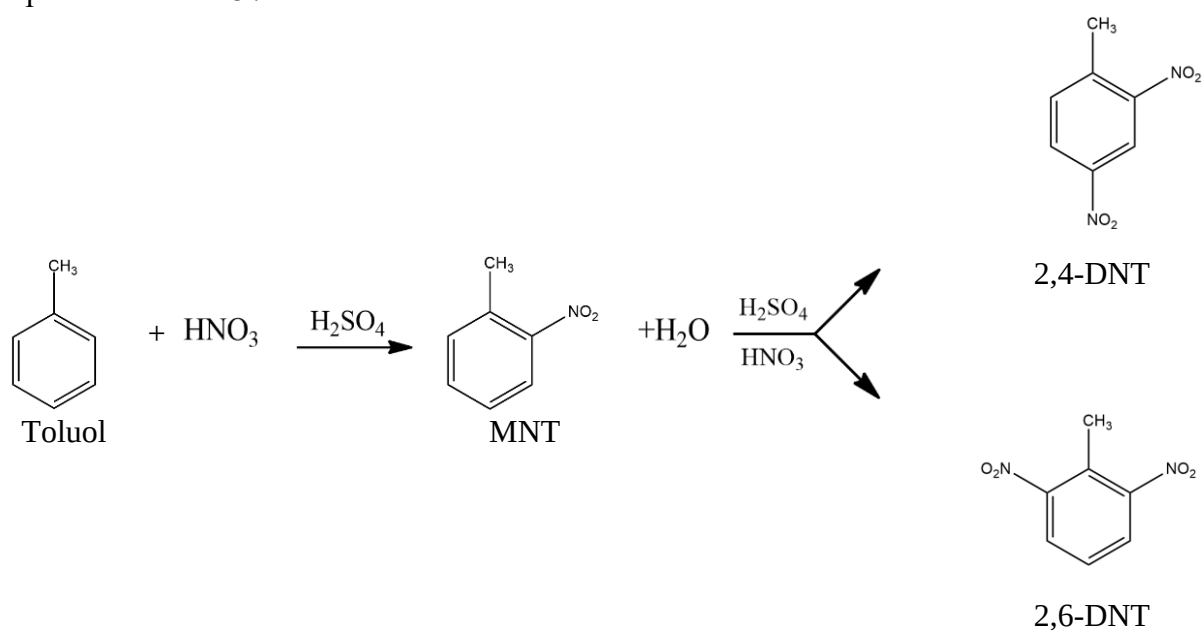


11. ábra Karbamoil-klorid bomlása, termékképződés

Ezután az MDI tisztítása és elválasztása következik. A különböző komponenseket forráspont -, esetenként olvadáspont különbség alapján választanak el. A forráspont különbség alapján történő elválasztást vákuumban szükséges végezni, mert nagyon magas hőmérsékleten karbodiimidek képződésére kell számítani.

A toluilén-diizocianátot általában két izomer keverékeként szállítják: 2,4-TDI és 2,6-TDI 80:20 (TDI 80) vagy 65:35 (TDI 65) arányban.⁴⁵ Ismert, hogy a diizocianát szerkezete nagymértékben befolyásolja a képződő poliuretán mechanikai tulajdonságait.

Megállapították, hogy az erős hidrogénkötés miatt a 2,6-TDI poliuretán termékekben való alkalmazása elősegíti a tömörebb kemény domének kialakulását ellentétben a 2,4-TDI-vel képzett doménekkel.⁴⁶

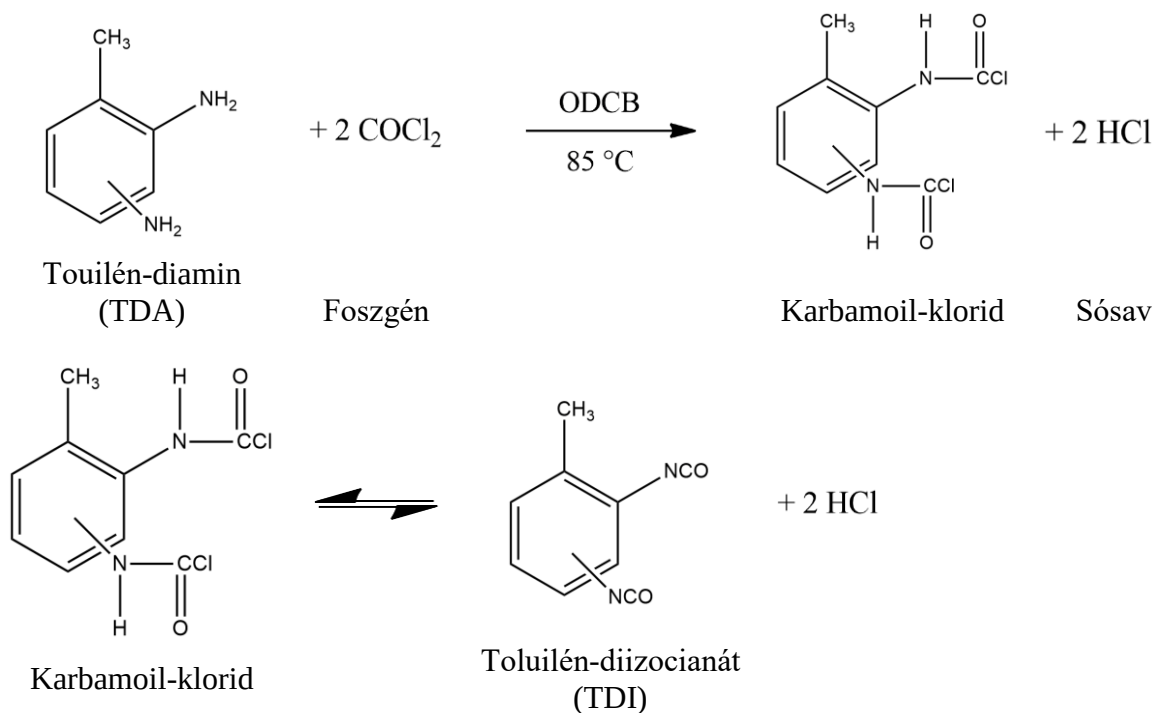


12. ábra A dinitro-toluol (DNT) előállítása

A TDI előállítása több lépcsőben történik.³¹ Az első lépésnél toluol nitrálása következik be, atmoszférikus nyomáson, kénsav jelenlétében (12. ábra).

Ebben a reakcióban először mononitrotoluol (MNT) keletkezik, majd a második nitrálási lépésben a továbbiakban hidrogénezni kívánt vegyület, a dinitrotoluol (DNT) fog képződni. A DNT hidrogénezése egy speciális katalizátor alkalmazásával exoterm reakcióban történik. A TDA foszgéneezése orto-diklór-benzol (ODCB) oldószerben történik 85 °C hőmérsékleten. A reakcióban a megfelelő konverzió eléréséhez feleslegben kell alkalmazni a foszgént. A köztitermék bomlása 150 °C-on folytatódik tovább, amely még újabb sósav felszabadulást eredményez.

A TDI és különböző izomerjeinek ⁴⁷ képződése mellett még egyéb melléktermékek is előfordulhatnak a reakció eredményeképpen. Ahhoz, hogy a termék eladhatóvá váljon, különböző tisztítási folyamatokon kell keresztül mennie: oldószer eltávolítás, melléktermék mentesítés desztillálással, izomerek szétválasztása kristályosítással.



13. ábra TDA foszgéneezése

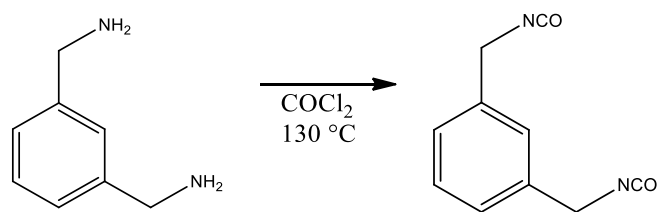
2.2.2 Egyéb izocianátok (HDI, XDI, IPDI, HMDI)

Xililén-diizocianát

Xililén-diizocianát (XDI) molekulája egyaránt tartalmaz aromás és alifás részeket is, így mindkét izocianát típus tulajdonságai jellemzőek lesznek rá. Az XDI-ből előállított poliuretánok kiváló hőstabilitást és optikai tulajdonságokat mutatnak.⁴⁸

Jellemzőjük, hogy kimagasló a különböző szennyeződésekkel szembeni ellenállásuk, valamint nagy polaritású és törésmutatójúak.

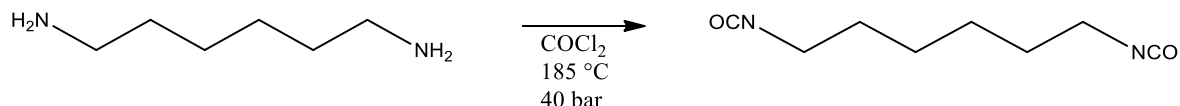
Az XDI-t felhasználják bevonatok, elasztomerek, műanyag lencsék, illetve különböző ragasztók és tömítőanyagok előállítására. Ezek a diizocianátok kiváló reaktivitást mutatnak, azonban sárgulási problémái miatt felhasználásukat tekintve bizonyos korlátokba ütköznek.⁴⁹ Az XDI előállítása történhet xililén-diamin foszgéneezésével, ODCB oldatban, 130 °C-on.⁵⁰



14. ábra M-xililén-diamin foszgénezése

Hexametilén-diizocianát

Hexametilén-diizocianátok felhasználása a nagyobb fényállósági igényeket kielégítő lakkok, filmek köré összpontosul, ugyanis az alifás diizocianátok fő építőkövei különböző poliuretán bevonatoknak.²⁸ Az aromás és az alifás típusú vegyületek között jelentős különbségek vannak. Az aromás diizocianátok sokkal reaktívabbak, mint az alifás diizocianátok. Aromás diizocianátokból készült poliuretán termékek az alifásokhoz képest könnyebben oxidálódnak, különösen UV-fény hatására. Ezáltal az alifás diizocianátokból előállított poliuretánok UV fény állósága sokkal jobb lesz, így alkalmasak lesznek olyan bevonatok előállítására, ahol fontos kritérium a fény- és a színtartás.⁵¹ Hexametilén-diizocianátot hexametilén-diamin foszgénezésével állítják elő monoklórbenzol oldatban, 185 °C-on. Ezzel a módszerrel 97 %-os konverzió érhető el.⁵²

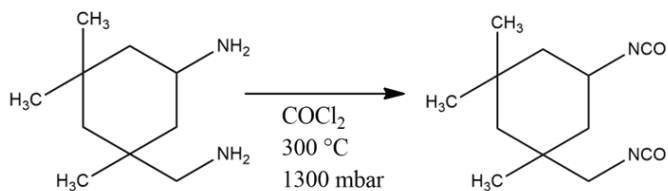


15. ábra Hexametilén-diizocianát szintézise

Izoforon-diizocianát

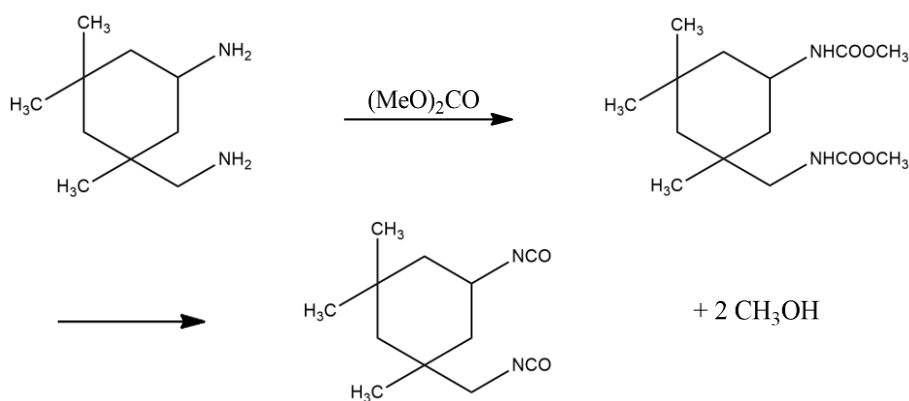
Az izoforon-diizocianátot (IPDI) széles körben használják különböző poliuretánok (bevonatok, gumik, töltőanyaganyagok és ragasztók) előállításához.⁵³⁻⁵⁴ Kiemelten alkalmazzák alapanyagként a vízbázisú vagy oldószermentes poliuretán-készítmények, sugárzásra keményedő uretán-akrilátok, izocianát-tartalmú prepolimerek, illetve blokkolt poliiizocianátok ipari gyártásához. Ez annak köszönhető, hogy az IPDI-t kiváló kompatibilitás jellemzi különböző oldószerekkel. Továbbá az IPDI-alapú termékek számos jó tulajdonsággal rendelkeznek, mint például fényállóság, mechanikai tulajdonságok és kémiai stabilitás. A molekula fő jellemzőit az alifás és cikloalifás izocianát csoportok jelenléte adja, amelyek különböző reakciókészséget mutatnak az uretán képződési reakciókban.

Az IPDI előállítása során izoforon-diamint reagáltatnak foszgénnel.⁵⁵ A reakció elég körülményes, butil-izocianátot és magát a terméket is használják segédanyagként.



16. ábra Izoforon-diizocianát előállítása

Karbonilező ágensként nemcsak foszgént használhatunk.⁵⁶ Első lépésként az izoforon-diamint hozzáadják dimetil-karbonáthoz bázikus körülmények között. Ezután karbamát típusú közttermék képződik, amely tovább bomlik mangán, molibdén, volfrám vagy cink katalizátor jelenlétében és a kívánt izocianát képződik belőle.



17. ábra Izoforon-diizocianát előállítása karbonilező ágenssel

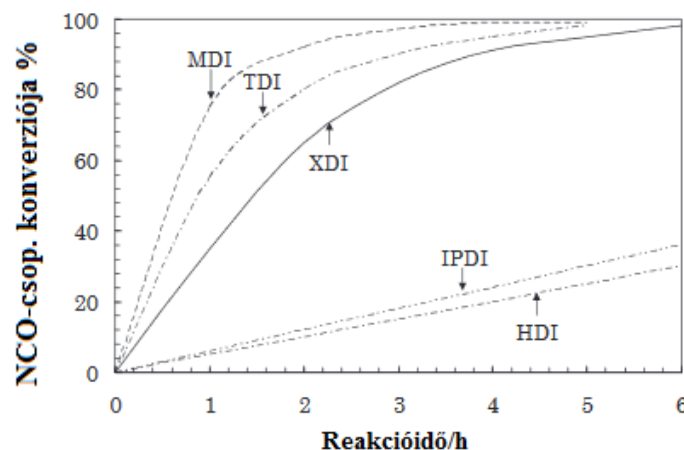
4,4'-diciklohexilmetán-diizocianát (H₁₂MDI)

Az alifás izocianátokra jellemző tulajdonságait kihasználva bevonatok, ragasztók, tömítőanyagok, valamint különböző prepolimerek előállítására használják az ún. hidrogénezett MDI-t.⁵⁷ Kereskedelmi forgalomba a Covestro cég hozta Desmodur W néven.

Előállítása történhet MDI hidrogénezésével továbbá 4,4'-diaminodiciklohexil-metán foszgénezési reakciójával.⁵⁸

2.2.3 Diizocianátok reaktivitásának összehasonlítása

Az aromás és az alifás diizocianátok között jelentős különbségek vehetőek észre, mint pl. az, hogy az aromás diizocianátok, sokkal reaktívabbak. Ennek bizonyítására bután-1-olt reagáltattak MDI-vel, TDI-vel, XDI-vel, IPDI-vel és HDI-vel.⁵⁹ A 18. ábrán a reakció idő függvényében az izocianát csoportok átalakulása figyelhető meg.



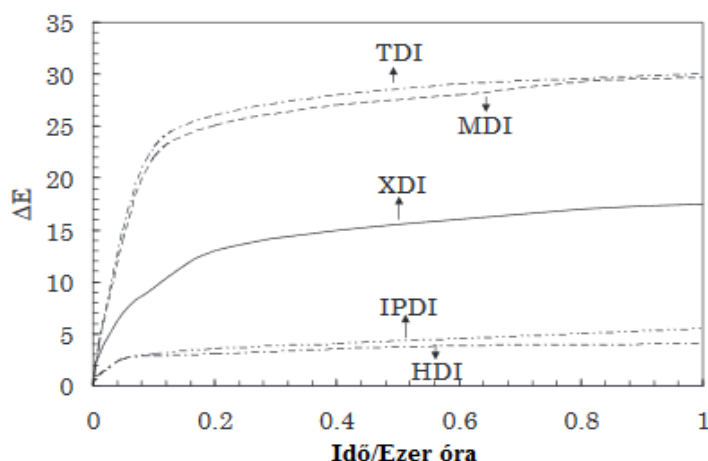
18. ábra Izocianát csoportok átalakulása a reakcióidő függvényében⁵⁹

Az eredményből egyértelműen látszik, minél aromásabb a diizocianát, annál gyorsabban reagál az alkohollal.

2.2.4 Diizocianátok fényállóságának összehasonlítása

Az alifás diizocianátok időjárás állóságát a 19. ábra szemlélteti. Különböző diizocianátokból előállított poliuretán bevonatokat sugároztak be nagyon erős UV-fénnyel és vizsgálták az ún. sárgulási indexüket^{60,61} az idő függvényében.

A sárgulási index (YI) kolorimetriai vagy spektrofotometriai adatokból egy adott eljárással kiszámított érték, amely azt jelzi, hogy a vizsgálati minta színe milyen mértékben tér el a színtelentől vagy a fehértől a sárga felé.⁶²



19. ábra Különböző izocianát monomerekből előállított PU bevonatok időjárás állósága⁵⁹

Az ábráról leolvasható, hogy 1000 órányi UV-fénynek az IPDI és a HDI sokkal jobban ellenáll, mint a többi aromás izocianát.

2.3 A tömegspektrometria alapjai

A tömegspektrometria az analitikai kémiában kiemelt jelentőségű módszer. Jellemzőihez sorolható a páratlan érzékenysége és kimutatási határa és a gyorsasága. Alkalmazzák gyógyszeriparban, élelmiszeriparban, növényvédőszer-iparban, műanyag iparban, törvényszéki tudományokban. Egyéb alkalmazásai közé tartozik az atomfizika, a reakciófizika, a reakciókinetika, a szerves kémiai analízis, a termodinamikai paraméterek meghatározása. A tömegspektrometriai elemzések első lépése a vegyület gázfázisú ionjainak előállítása. A továbbiakban rendszerint a molekulaion fragmentálódása történik. Mindezeket az ionokat a tömegspektrométerben tömeg/töltés arányuk szerint választják szét, és az intenzitásuk arányában detektálják, így a molekula tömegspektruma jön létre.⁶³⁻⁶⁴

A tömegspektrométerek három fő részből állnak: az ionforrásból, ahol a vizsgált anyagból gázfázisú ionok képződnek, a tömeganalizátorból, amely az ionokat az m/z arányuknak megfelelően szétválasztja és a detektorból, amely az ionok detektálására és intenzitásuk rögzítésére szolgál. A minta ionforráshoz történő bejuttatásához mintabevezető rendszerre van szükség, amelyben a vákuum-követelmény biztosított.

2.3.1 Ionforrások

Az alkalmazott ionizációs típusok két általános csoportra oszthatók. A kemény ionizációs technika esetében 70 eV elektron energiát használva állítják elő az ionizált molekulák jelentős részét. Mielőtt elhagyná az ionforrást a molekula a nagy energia hatására fragmentálódik.

Az így képződött a fragmens ionoknak a tömege adhat szerkezeti információkat az adott vegyületről. A lágy ionizációs technikák esetében nem, vagy csak minimális mértékű fragmentáció következik be, ami különösen előnyös például keverék vegyületek jellemzésénél.⁶⁵

Munkánk során a lágy ionizációs technikák közül az elektroporlasztásos ionizációt (ESI)⁶⁶ használtunk ionforrásként, a továbbiakban ezt ismertetem átfogóbban. Az elektroporlasztásos ionizációt (ESI) széles körben használják termikusan labilis, kis- és nagyméretű molekulák gázfázisú ionjainak fragmentáció nélküli előállítására. Az egyik legérzékenyebb analitikai módszer, amely a molekulák szerkezeti vizsgálatára szolgál.⁶⁷⁻⁶⁸

Az ESI elektromos energiát használ az ionok oldatból gázfázisba történő átvitelének elősegítésére. Ez a folyamat három lépésből áll: 1. töltött cseppek finom porlasztása; 2. az oldószer elpárolgása; 3. a gázfázisú ionok kialakulása a nagy töltésű cseppekből. Az ESI-ben a mintaoldatot egy rozsdamentes acél vagy kvarc kapillárison vezetik keresztül, amelyet nagy feszültségen (pl. 2,5-6,0 kV) tartanak. A kapilláris feszültségének a hatására azonos polaritású, nagy töltésű cseppekből álló aeroszol keletkezik. A mintaoldat porlasztásához nitrogén gázt használnak. Az ESI-ben keletkező töltött cseppek nyomás- és potenciál gradiens alapján haladnak a tömeganalizátor felé.⁶⁹⁻⁷⁰ A gázáram segítségével a töltött cseppek mérete az oldószer elpárolgása révén folyamatosan csökken, ami a felületi töltéssűrűség növekedéséhez és a cseppek sugarának csökkenéséhez, így az azonos töltésű ionok közötti taszító erő növekedéséhez vezet. Végül a töltött cseppekben az elektromos térerősség eléri azt a kritikus pontot, az ún. Rayleigh-határt, amikor a megnövekedett taszító erő következtében számos kisebb méretű töltött csepp keletkezik (kb. 8-10 nm-es méretig). Ekkor az ionpárolgási (ion evaporation) modell szerint a csepp felületéről ionok lépnek ki közvetlenül a gázfázisba (kisebb molekulák esetében ez a mechanizmus valószínű).⁷¹ Nagyméretű molekulák, pl. polimerek, fehérjék, poliszacharidok esetében, az oldószer folyamatos párolgásának eredményeképpen végül egy cseppben csak egy molekula marad vissza különböző számú töltéssel (Charge residue modell)⁷⁰. Az ESI ionizációs technika pozitív- és negatívion üzemmódban is működtethető.

Az emitteren lévő pozitív potenciál a pozitív töltésű ionokat hoz létre, ekkor például nátrium vagy kálium ionokkal képzett adduktokat láthatunk a tömegspektrumban.

A negatív potenciál negatív töltésű ionokat generál, ez esetben pedig deprotonált vagy például klorid-ionnal képzett addukt ionokat detektálhatunk.

Az ESI-t gyakran használják folyadékkromatográfiával (HPLC) kapcsolva. A HPLC/ESI-MS egy nagyon hatékony technika, amely képes a komplex biológiai mintákban lévő különböző polaritású kis és nagy molekulák elemzésére.⁷²

2.3.2 Tömeganalizátorok

A tömeganalizátorok funkciója az ionforrásban keletkező ionok szétválasztása tömeg/töltés arányuk (m/z) szerint.⁷³ Jelenleg számos tömeganalizátor áll rendelkezésre, de a legelterjedtebbek közé tartoznak a kvadrupol (Q)⁷⁴, a repülési idő (TOF)⁷⁵ analizátor, az ioncsapda (IT)⁷⁶ és az Orbitrap⁷⁷ konfigurációk. A Fourier-transzformációs ionciklotron-rezonancia (FTICR)⁷⁸ típusú készülékek a legnagyobb felbontásúak. Hátrányuk, hogy nagyon magas költségekkel jár üzemeltetésük, ezért nem általánosan elterjedtek.

A tömeganalizátoroknak különböző jellemzői vannak: a lefedhető m/z -tartomány, a tömegpontosság és az elérhető tömegfelbontás.

Méréseinkhez repülési idő analizátort (TOF) használtunk.⁷⁹ A TOF azon a tényen alapul, hogy az azonos kinetikus energiával rendelkező, de különböző tömegű ionok különböző sebességgel haladnak, így más-más időben érik el a detektort.

Az ionforrásban létrehozott ionokat egy elektrosztatikus mező gyorsítja fel azonos kinetikus energiát elérve, majd a repülési csőben haladnak a detektor felé.

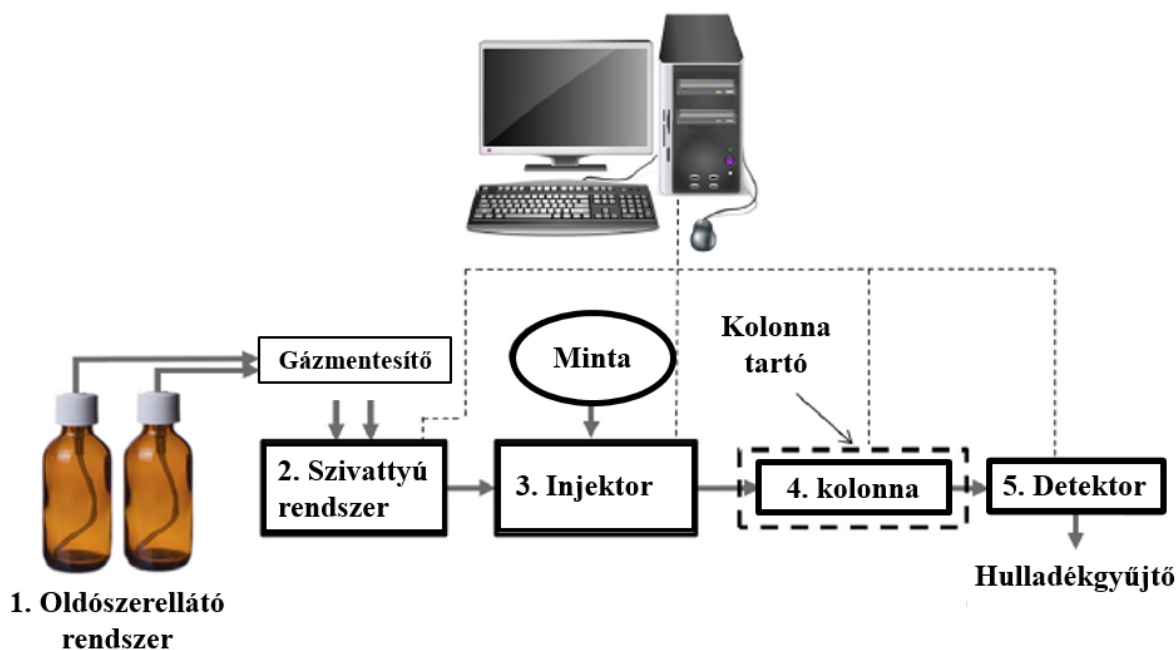
A könnyebb ionok a nehezebbek előtt érkeznek meg. Az ionok repülési idejének mérése lehetővé teszi tömeg-töltés arányuk meghatározását. A TOF tömeganalizátorok előnyei közé tartozik az egyszerűség, a robusztusság, a nagy pásztázási sebesség, az elméletileg korlátlan tömegtartomány és a Q vagy IT tömeganalizátoroknál nagyobb felbontás.

2.4 Nagy teljesítményű folyadékkromatográfia (HPLC)

A nagy teljesítményű folyadékkromatográfia (HPLC) az elválasztástechnikai módszerek egyik típusa, ahol az elválasztás egy mozgó fázis (az oldószer) és egy állófázis (az oszlop töltete) között történik.⁸⁰⁻⁸³ Az elválasztásért a két fázis közötti adszorpció és a megoszlásos kölcsönhatások a felelősek. A HPLC rendszer a következő részekből áll: 1. oldószerellátó rendszer (oldószer tartályok és gázmentesítő); 2. nagynyomású szivattyúrendszer; 3. injektor, automatikus mintaváltó; 4. kromatográfiás oszlop, kolonna; 5. detektor; 6. a műszer vezérlő és adatfeldolgozó egysége (jellemzően egy számítógép dedikált programokkal).

A modern HPLC-műszerekben az egész rendszert egy adatgyűjtésre és -feldolgozásra is alkalmas számítógépes rendszer vezérli.⁸⁴

A minta különböző komponensei a mozgófázissal (eluens) áramlanak egy állófázison (oszlop) keresztül (20. ábra).



20. ábra A HPLC készülék felépítése⁸⁴

Az állófázis a rögzített fázis, ezért azok az oldott anyagok, amelyek erősebb kölcsönhatásban vannak az állófázissal, általában lassabban mozognak, amelyeknek pedig kisebb vagy semmilyen kölcsönhatásuk nincs az állófázissal, általában gyorsabban haladnak. Ebből adódóan a komponensek elválasztása a fázisokkal való kölcsönhatásainak erősségétől függ. A vegyületek az oszlopon különböző idők (retenciós idő) alatt haladnak át és érik el a detektort. Az adatok feldolgozása után az eredmények kromatogramok formájában jelennek meg, amelyek tartalmazzák a detektor által szolgáltatott információkat.⁸⁵ A HPLC detektorok ideális jellemzői közé tartozik a nagy érzékenység, a jó stabilitás, a linearitás, a rövid válaszidő, a megbízhatóság, a roncsolásmentesség, a könnyű kezelhetőség és a kis holtterfogat. Néhány detektor típus a teljesség igénye nélkül: UV-VIS, törésmutató index (RI), fluoreszcenciás, elektrokémiai, vezetőképességi detektor, MS detektálás. A HPLC-detektorok sorban is használhatók egymással, lehetővé téve több detektálási technika alkalmazását egyetlen analízis során.⁸⁶

HPLC típusai közé sorolható a normál fázisú és fordított fázisú kromatográfia. Normál fázisú módszer (NP) poláris állófázist és nem poláris mozgófázist használ közepesen poláris molekulák elválasztására. A fordított fázisú módszer (RP) a legelterjedtebb technika és nagyon sokféle vegyület elválasztását teszi lehetővé. Ennél a módszernél nem poláris állófázison, poláris mozgó fázissal végezzük a mérést.

A mozgófázis összetétele az elválasztás során állandó vagy módosítható is lehet. Az állandó összetételű eluens mellett végzett mérést izokratikus, míg a változó összetételű mozgó fázissal történő elválasztást gradiens módszernek nevezzük. A gradiens módszer lehetővé teszi a mozgó fázis polaritásának és/vagy pH-értékének változtatását az elválasztás során, ez pedig jelentősen növeli a HPLC sokoldalúságát.⁸⁷

2.5 Kvantumkémiai vizsgálatok

A kvantumkémiai számítások alapja az elektronok hullámfüggvényének a leírása. A számítási módszerek közül a Hartree-Fock⁸⁸, mint *ab initio*-s módszer egy konfiguráció alapján épül fel, egy determináns leírásával. Fizikai állandókon kívül egyéb paramétereket nem tartalmaz. A módszernek jelentős korlátai vannak, emiatt újfajta elméleti közelítés vált szükségessé a kvantumkémiai számításokhoz. A sűrűség-funkcionál elmélet (DFT elmélet)⁸⁹ a hullámfüggvény helyett az elektronsűrűség használatával számítja ki a kémiai reakciók jellemzőit. Az elektron hullámfüggvénye $3n$ változótól függ: az egyes elektronok x , y és z koordinátáitól.⁹⁰ Ebből a szempontból sajnos meglehetősen bonyolult és nehezen értelmezhető. A teljes elektronsűrűség $\rho(r)$ viszont csak három változótól függ: az x , y és z térbeli pozícióktól. Az elektronsűrűség $\rho(r)$ egyszerűbb, mint a hullámfüggvény ebből adódóan pedig közvetlenebb módot adhat a molekuláris energia meghatározására. A Hohenberg-Kohn-tétel éppen ezt bizonyítja.⁹¹

$$E[\rho(r)] = E_{elec} \quad (1)$$

E_{elec} : pontos elektronenergia

Továbbá bizonyították, hogy az elektronsűrűségre érvényes a variációs elv. Ez azt jelenti, hogy adott elektronsűrűség esetén annak energiája nagyobb vagy egyenlő lesz a pontos energiával. Ez a két tétel képezi a sűrűségfukcionál-elmélet (*density functional theory*, DFT) alapját. A hagyományos *ab initio* módszerekkel szemben a DFT előnye az, hogy sokkal hatékonyabb a korrelációs energia megadásában. A DFT esetében viszont számolnunk kell azzal, hogy hiába bizonyítja a Hohenberg-Kohn-tétel az elektronsűrűséget az energiával összefüggésbe hozó funkcionál létezését, nem ad útmutatást ezen funkcionál formájára vonatkozóan.

További probléma, hogy a csere-korrelációs tag (E_{XC}) levezetésére nincs egzakt mód, egy sor különböző funkcionált javasoltak, ami sok különböző DFT-módszerhez vezetett.

Az egyik, legszélesebb körben használt DFT módszer a hibrid B3LYP-funkcionál.⁹²⁻⁹³ Eredményeinek pontossága összemérhető a másodrendű perturbációs tagot tartalmazó MP2-módszerrel, de számítási igénye a HF-módszerhez hasonló.⁹⁴ Számítások gyakorlati megvalósíthatósága és pontossága nagymértékben függ a használt báziskészlettől, ami általában atomokon centrált atomi bázisfüggvényeket jelent. Gyakorlatilag minden kettőnél több atomot tartalmazó *ab initio* számítás Gauss-típusú báziskészletet használ.⁹³⁻⁹⁵

A reakciómechanizmus felderítése során a reakció egyes lépéseit vizsgáljuk a potenciálfelület mentén a kiindulási anyagoktól a végtermékig vezető reakcióúton.

A belső reakciókoordináta (intrinsic reaction coordinate IRC)⁹⁶ az a hipotetikus út, amit egy részecske a két minimumot összekötő nyeregpontról az adott minimumokig megtesz infinitézimálisan kicsi sebességgel az atommagok gyorsulása mentén. A két minimum felé történő IRC számítás segítségével eldönthető, hogy a nyeregpont ténylegesen megegyezik-e az adott átmeneti állapottal. Az IRC összességében betekintést nyújt a résztvevő molekulák geometriájának időbeli változásába a feltételezett reakcióút mentén.⁹⁰

A kémiai reakciók nagy része oldószerben játszódik le, nem pedig gáz fázisban. Ebből adódóan szükség volt egy olyan modell kifejlesztésére, amely az oldószerből származó hatásoknak jelentős részét képes leírni. Az oldószer hatás kvantumkémiai figyelembevételének hatékony, széles körben elterjedt módszere a folytonos szolvatációs modell. A polarizálható folytonos szolvatációs modell (PCM)⁹⁷ pontos leírást adhat az oldószer oldott anyagra gyakorolt hatásáról. Az oldószer egy folytonos közeg, amelyet dielektromos állandója jellemez és kölcsönhatásba lép az oldott anyag molekulájával. A közeg belsejébe egy üres üreget lehet kialakítani az oldott anyag befogadására, így meghatározva az oldott anyag-oldószer határfelületet az üreg felületeként.

Disszertációmban a vegyületek geometriai és termokémiai tulajdonságainak vizsgálatát, valamint a reakciómechanizmus felderítését B3LYP^{90,92} módszerrel, 6-31+G(d) báziskészlettel^{98,99} végeztük. Az átmeneti állapotok szerkezetein belső reakciókoordináta (IRC)^{96,100} számításokat folytattunk. A kritikus pontok meghatározása után a kritikus pontok milyenségét a második deriváltak számításával ellenőriztem. A minimumok esetében a Hesse-mátrixnak nem volt negatív saját értéke. Az IRC számítások elvégzése mellett ellenőriztem vizuálisan az átmeneti állapotokat a reakciókoordináta mentén lévő atom elmozdulások alapján. Az oldószer hatást folytonos szolvatációs modell (*Polarizable Continuum Model* PCM)¹⁰¹ segítségével vizsgáltuk.

3. KÍSÉRLETI KÖRÜLMÉNYEK

3.1 Xililén diizocianát és primer alkoholok reakcióinak kinetikája

3.1.1 Felhasznált anyagok

A kinetikai mérésekhez az 1,3-xililén-diizocianátot (1,3-XDI) (Sigma-Aldrich, Darmstadt, Németország) és vízmentes alifás alkoholokat: 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol és 1-hexanol (Sigma-Aldrich, Darmstadt, Németország) használtunk. A poliolokat, beleértve a dietilén-glikol-monometilétert (DEGME), a metoxi-poli-etilén-glikolt (mPEG) ($M_n = 750$ g/mol) és a politetrahidrofuránt (PTHF) ($M_n = 250$ g/mol) szintén a Sigma-Aldrich-tól (Darmstadt, Németország) vásároltuk. A vízmentes metanolt (analitikai minőségű) és a toluolt (analitikai minőségű) a VWR-től (Leuven, Belgium) szereztük be. A toluol desztillációját foszfor-pentoxid (P_2O_5) fölött végeztük és felhasználás előtt nátriumon szárítottuk.

3.1.2 Alkalmazott reakciókörülmények

50 és 80 °C között termosztált lombikban szárított toluolhoz (5 ml) meghatározott mennyiségű 1,3-XDI-t adtunk nitrogén atmoszféra alatt. A szintén termosztált alkohol vagy poliol számított mennyiségének hozzáadása után a reakcióelegyet szárított toluollal tovább hígítottuk addig, hogy a reakciótér fogat összesen 10 ml legyen. Az 1,3-XDI és az alkoholok vagy poliolkoncentrációja a reakcióelegyen 0,01, illetve 0,65 M volt. A megfelelő időpontokban 20 µL mintát vettünk a reakcióelegyből és a reakciót 980 µL metil-alkohol hozzáadásával állítottuk meg.

3.1.3 HPLC vizsgálatok

A reakcióelegyből 10 µl mintát injektáltunk a kromatográfiás rendszerbe, amely egy Waters 2695 típusú elválasztó egységgel, termosztált (5 °C) mintatérrel, egy kolonnával (40 °C) (VDSphere PUR 100 C18-M-SE fordított fázisú C-18 oszlop, 4,6×150 mm, 5 µm) (VDS Optilab Chromatographie Technik GmbH, Berlin, Németország) és egy Waters 2996 fotodiódasoros detektorral (PDA) rendelkezett. A mintákat a PDA detektorral $\lambda = 210$ nm-en detektáltuk, az áramlási sebesség minden esetben 1,0 ml per⁻¹ volt. A termékek mennyiségi meghatározásához gradiens HPLC módszert használtunk, eluensként pedig metanol és víz elegyét. Az elválasztásokhoz alkalmazott gradiensek adatait az 1. táblázat tartalmazza. Az 1-propanollal és 1-butanollal képződött uretán termékek elválasztásához az A gradienst, az 1-pentanolal a B gradienst, az 1-hexanolal a C gradienst, a DEGME, az mPEG és a PTHF esetén D, E és F gradienseket alkalmaztunk.

1. táblázat HPLC elválasztáshoz alkalmazott gradiens adatok

Gradiens A			Gradiens B			Gradiens C		
Idő [perc]	MeOH [%]	H ₂ O [%]	Idő [perc]	MeOH [%]	H ₂ O [%]	Idő [perc]	MeOH [%]	H ₂ O [%]
0,00	50,0	50,0	0,00	50,0	50,0	0,00	50,0	50,0
4,00	50,0	50,0	4,00	50,0	50,0	4,00	50,0	50,0
16,00	60,0	40,0	4,10	60,0	40,0	40,00	80,0	20,0
29,00	60,0	40,0	15,00	60,0	40,0	43,00	80,0	20,0
			25,00	80,0	20,0			
			27,00	80,0	20,0			
Gradiens D			Gradiens E			Gradiens F		
Idő [perc]	MeOH [%]	H ₂ O [%]	Idő [perc]	MeOH [%]	H ₂ O [%]	Idő [perc]	MeOH [%]	H ₂ O [%]
0,00	30,0	70,0	0,00	50,0	50,0	0,00	50,0	50,0
4,00	30,0	70,0	4,00	50,0	50,0	4,00	50,0	50,0
16,00	60,0	40,0	10,00	55,0	45,0	40,00	75,0	25,0
19,00	80,0	20,0	12,00	75,0	25,0	50,00	75,0	25,0
22,00	80,0	20,0	29,00	75,0	25,0			

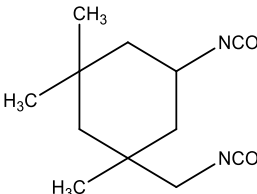
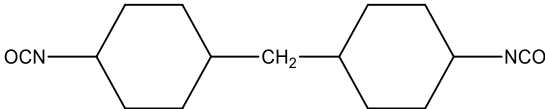
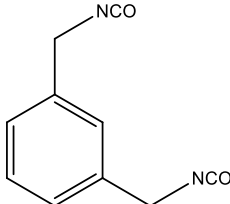
3.1.4 DFT vizsgálatok

A geometriai optimalizálás B3LYP módszerrel,⁹² 6-31+G(d) báziskészlettel végeztük.⁹⁸⁻
⁹⁹ Az optimalizált szerkezeteken frekvenciaszámításokat hajtottunk végre a reakciómechanizmus termodinamikai tulajdonságainak meghatározására. A reakció energiaprofiljának megerősítésére az átmeneti állapotok szerkezetein belső reakciókoordináta (IRC)^{96,100} számításokat használtunk. Minden számítás 298,15 K hőmérsékleten, 1 atm nyomáson és toluolban történt *Polarizable Continuum Model* (PCM)¹⁰¹ oldószermodell segítségével. A számításokat Gaussian16 programcsomag használatával végeztük.¹⁰²

3.2 Alifás diizocianátok katalizált és nem katalizált uretán képződési reakciója butanollal

3.2.1 Felhasznált anyagok

Hexametilén-1,6-diizocianátot (HDI) a Wanhua-tól, 4,4-diciklohexil-metán-diizocianátot (90%) (HMDI), izofozon-diizocianátot (98%) (IPDI), d_9 -bután-1-olt (98 atom% D), toluolt, ónbisz (2-etilhexanoát)-ot (92.5-100,0%) a Sigma-Aldrich (Darmstadt, Németország) cégtől szereztük be. Az összes anyagot a kapott formában használtuk fel, kivéve a toluolt, amelyet tisztítottunk és szárítottunk. A bután-1-olt a Reanal Kft-től vásároltuk, a metanolt pedig (HPLC minőségű) a Merck-től (Darmstadt, Németországból), amelyet tisztítás nélkül alkalmaztunk.

Vegyület neve	Szerkezeti képlet
1,6-hexametilén-diizocianát (HDI)	
izofozon-diizocianát (IPDI)	
4,4- diciklohexil-metán-diizocianát (HMDI)	
m-xililén-diizocianát (XDI)	

21. ábra A HDI, HMDI és IPDI kémiai szerkezete

3.2.2 Alkalmazott reakciókörülmények

Különböző hőmérsékleten végrehajtott reakciók

Egy termosztált üvegben 50, 60, 70 és 80 °C hőmérsékleten 9,42 ml toluolban feloldottunk számított mennyiségű izocianátot, majd 585 μ l 1-butanolt adtunk hozzá, hogy 0,01 M izocianát és 0,64 M alkohol koncentrációjú oldatot ($V = 10$ ml) kapjunk.

Az ESI-MS mérésekhez előre meghatározott időintervallumokban 3 μl mintát vettünk ki a reakcióelegyből, majd 25 μl ón-bisz(2-etilhexanoát)-ot és d_9 -bután-1-olt 1:1 (V/V%) arányban tartalmazó toluol oldatába fecskendeztük az el nem reagált izocianát csoportok elreagáltatása a céljából.

Különböző katalizátor koncentrációk alkalmazása mellett végrehajtott reakciók

Egy 80 °C-ra termosztált üvegben 9,2 ml toluolban feloldottunk számított mennyiségű izocianátot és katalizátort, majd 585 μl 1-butanolt adtunk hozzá, hogy az izocianát esetében 0,01 M, a katalizátor (ón-bisz (2-etilhexanoát)) esetében 0,001-0,005 M, az alkohol esetében pedig 0,64 M koncentrációjú oldatot ($V = 10$ ml) kapjunk. Az ESI-MS mérésekhez előre meghatározott időintervallumok után 3 μl mintát vettünk ki a reakcióelegyből, majd beinjektáltunk 25 μl -t toluol és d_9 -bután-1-ol 1:1 arányú elegybe, amely katalizátort tartalmazott 10 mg mL^{-1} koncentrációban a nem reagált izocianát csoportok kvencselése céljából. A kvencselés után (24 óra elteltével) a mintákat 200 μL metanollal hígítottuk, és közvetlenül az ESI-MS mérésekhez használtuk.

3.2.3 ESI-MS vizsgálatok

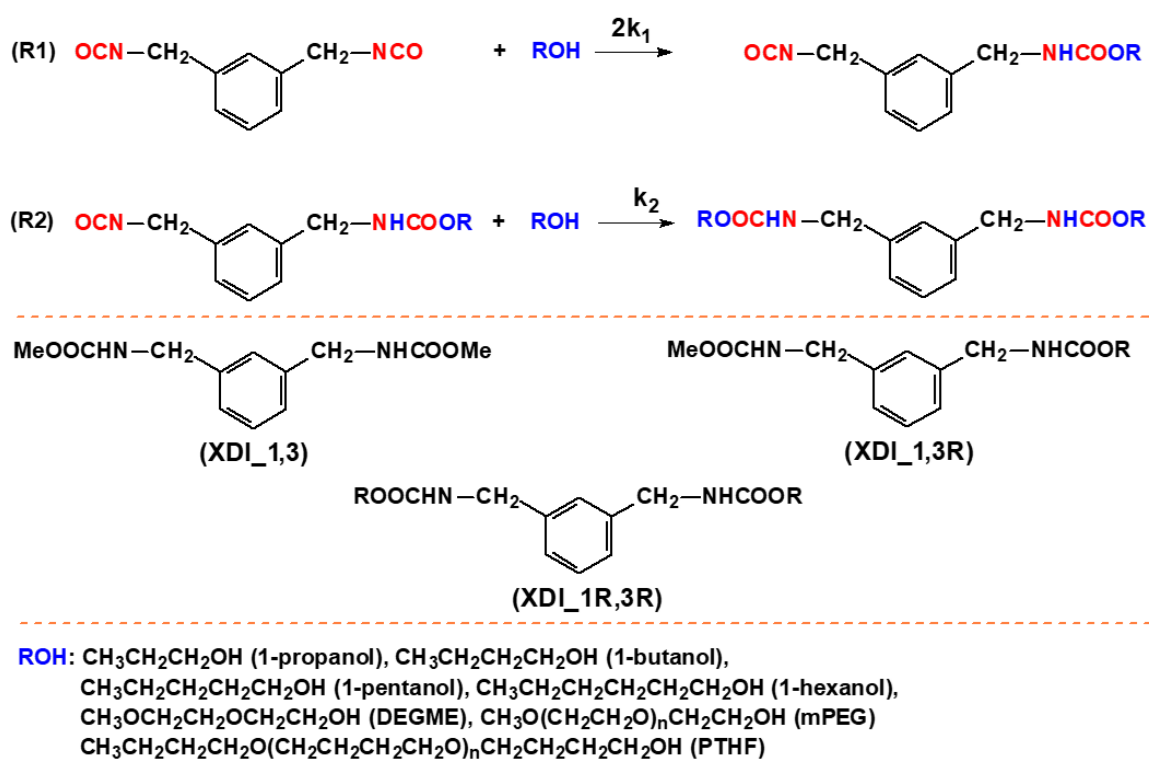
A tömegspektrometriás méréseket Bruker (Bruker Daltonics, Bréma, Németország) által gyártott ESI ionforrással felszerelt MicrOTOF-Q típusú Qq-TOF MS készülékkel végeztük. A mintaoldatok 10 μl térfogatát nagy teljesítményű folyadékkromatográfbá (HPLC) injektáltuk. A készülék egy Waters 2695 típusú elválasztó modullal és egy termosztálható mintatérrel (5 °C) van ellátva. A HPLC-t oszlop nélkül, csak az injektáláshoz használtuk 1 mL perc^{-1} metanol áramlással, majd egy osztón keresztül a HPLC áramot közvetlenül az ESI-ionforrásba vezettük be 50 $\mu\text{l perc}^{-1}$ áramlási sebességgel. Porlasztó (0,5 bar) és szárítógázként (4 L perc^{-1}) nitrogént használtunk és a szárítógáz hőmérsékletét 200 °C-on tartottuk. A kapilláris feszültség 4 kV volt. Az alkalmazott körülmények mellett a reakciótermékek nátrium ionnal képzett adduktjai domináns csúcsokként voltak kimutathatók a tömegspektrumokban, így más (például protonált) adduktokat az alacsony intenzitásuk miatt elhanyagoltunk. Az izotópmintázatok nagyon hasonlóak voltak a kvencselt izocianát és a reakciótermékek esetében. A kiértékelésnél csak a legintenzívebb (első) izotópcsúcs intenzitását használtuk. A tömegspektrumok kalibrálása nátrium-trifluoracetát (NaTFA) oldatából elektroporlasztásos ionizációval előállított klaszterek pontos tömegének felhasználásával történt.

Az MS-spektrumokat egy 2 GHz-es digitalizálóval gyűjtöttük és rögzítettük, majd a kiértékelést Bruker által kiadott *DataAnalysis 3.4* szoftverrel végeztük.

4. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

4.1 Xililén-diizocianát és primer alkoholok reakcióinak kinetikája¹⁰³

Az 1,3-XDI alkoholok és poliolok közötti reakciójának fő lépéseit a 22. ábra mutatja. Meghatározott időközökben a reakciókat metanollal állítottuk meg, ezáltal az el nem reagált izocianát csoportok reakcióba léptek a metanollal. A metanollal kvencselt reakciók termékeit XDI_1,3, XDI_1,3R és XDI_1R,3R -el jelöltük. A termékek móltörtjeinek (X_i) kiszámításához a HPLC-PDA mérésekből $\lambda = 210$ nm-en kapott csúcsterületeket használtuk, hasonlóan a tanszék korábbi munkáiban közöltekhez.^{44, 104}



22. ábra 1,3-XDI alkoholokkal és poliolokkal történő reakciója során képződött termékek valamint metanollal kvencselt reakciótermékek

A nem reagált ($X_{\text{XDI}_1,3}$), az egyszeresen reagált ($X_{\text{XDI}_1,3R}$) és a kétszeresen reagált ($X_{\text{XDI}_1R,3R}$) 1,3-XDI móltörtjeit a (2 – 4) egyenletek segítségével számolhatjuk ki.

$$X_{\text{XDI}_1,3} = \frac{A_{\text{XDI}_1,3}}{A_{\text{XDI}_1,3} + A_{\text{XDI}_1,3R} + A_{\text{XDI}_1R,3R}} \quad (2)$$

$$X_{\text{XDI}_1,3R} = \frac{A_{\text{XDI}_1,3R}}{A_{\text{XDI}_1,3} + A_{\text{XDI}_1,3R} + A_{\text{XDI}_1R,3R}} \quad (3)$$

$$X_{\text{XDI}_1R,3R} = 1 - X_{\text{XDI}_1,3} - X_{\text{XDI}_1,3R} \quad (4)$$

Az $A_{\text{XDI}_1,3}$, $A_{\text{XDI}_1,3\text{R}}$ és $A_{\text{XDI}_1\text{R},3\text{R}}$ az $\text{XDI}_1,3$, $\text{XDI}_1,3\text{R}$ és $\text{XDI}_1\text{R},3\text{R}$ HPLC-UV-csúcsterületei. A képződött karbamátok (uretánok) nagyon hasonló szerkezete miatt a (2 – 4) egyenletek levezetése során feltételeztük, hogy az R1-R2 reakciókban (22. ábra) képződött összes ilyen karbamát közel azonos abszorpciós koeficiensekkel rendelkezik ($\varepsilon_{\text{XDI}_1,3} \approx \varepsilon_{\text{XDI}_1,3\text{R}} \approx \varepsilon_{\text{XDI}_1\text{R},3\text{R}}$).

Az pszeudo-elsőrendű reakciók esetében az $\text{XDI}_1,3$, $\text{XDI}_1,3\text{R}$, $\text{XDI}_1\text{R},3\text{R}$ móltörtjeinek időbeli változása a (5 – 7) egyenletek segítségével írható le:

$$X_{\text{XDI}_1,3}(t) = e^{-2k_{1,\text{app}}t} \quad (5)$$

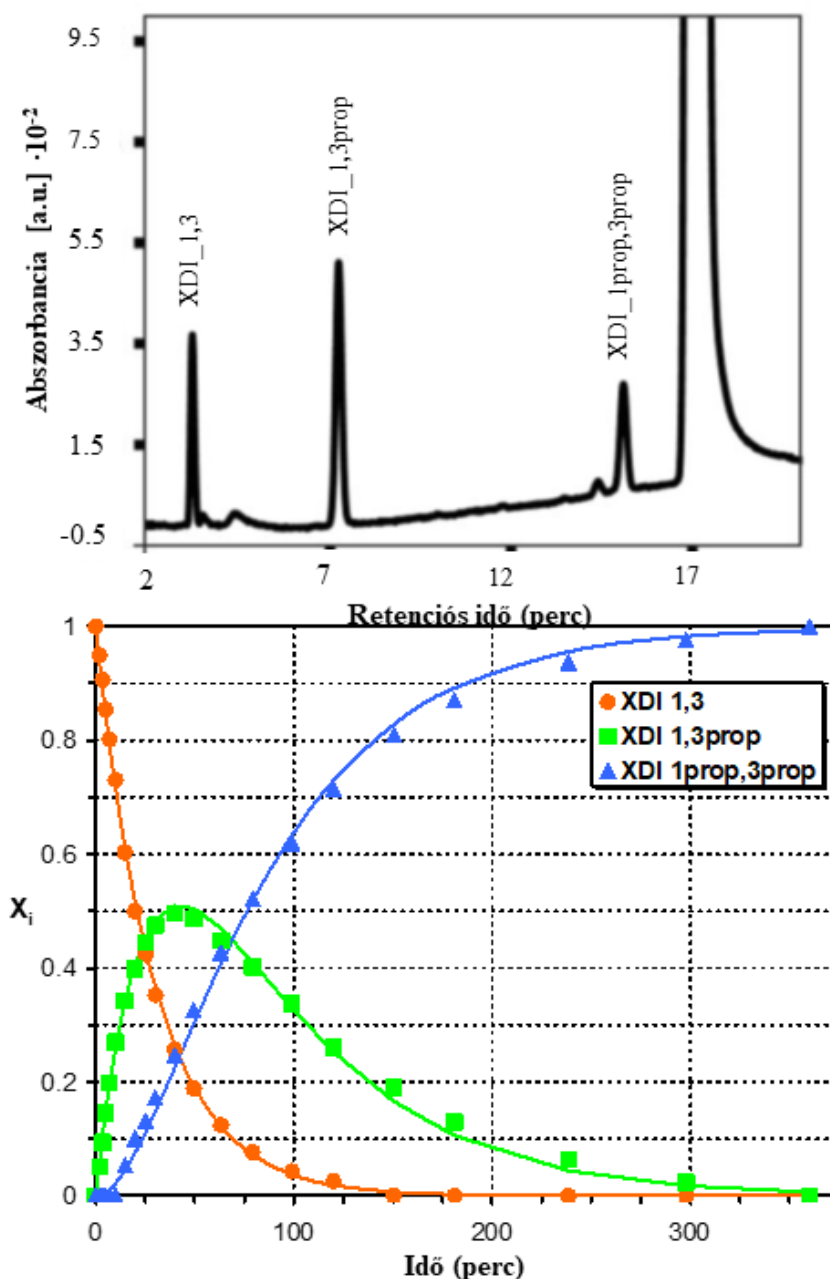
$$X_{\text{XDI}_1,3\text{R}}(t) = \frac{2k_{1,\text{app}}}{k_{2,\text{app}} - 2k_{1,\text{app}}} (e^{-2k_{1,\text{app}}t} - e^{-k_{2,\text{app}}t}) \quad (6)$$

$$X_{\text{XDI}_1\text{R},3\text{R}}(t) = 1 - X_{\text{XDI}_1,3}(t) - X_{\text{XDI}_1,3\text{R}}(t) \quad (7)$$

A pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatók meghatározását a (5 – 7) egyenletek felhasználásával a kísérleti adatokra történő illesztésekkel végeztük egy Gauss-Newton-Marquardt eljárás alapján¹⁰⁵, Turbo Pascal 7.0-ban írt, házi készítésű szoftver segítségével.

4.1.1 Az 1,3-XDI reakciója különböző hosszúságú alkiláncú alkoholokkal

Az 1,3-XDI és alkoholok reakciója során pszeudo-elsőrendű kinetika elérése érdekében az alkoholt az 1,3-XDI-hez képest nagy moláris feleslegben alkalmaztuk ($[\text{Alkohol}]_0/[\text{1,3-XDI}]_0 = 65$). A HPLC-UV kromatogramot és a termékeloszlások időbeli változását az 1,3-XDI és az 1-propanol reakciójára vonatkozóan a 23. ábra mutatja.



23. ábra (a) Az 1,3-XDI és 1- propanol reakciójának 210 nm-en rögzített HPLC-UV kromatogramja (reakcióidő: 20 perc, hőmérséklet: 80 °C; a 17 percnél lévő intenzív csúcs a toluol oldószernek felel meg). **(b)** A termékeloszlások az idő függvényében az 1,3-XDI és az 1-propanol reakciójára vonatkozóan. A szimbólumok a kísérletileg meghatározott móltörtöket, míg a folytonos vonalak a (5 – 7) egyenletekkel illesztett görbéket jelölik.
Kísérleti körülmények: [1,3-XDI]₀ = 0,01 M, [1-propanol]₀ = 0,65 M, $T = 80\text{ °C}$

A 23. (a) ábrán látható az XDI_1,3, XDI_1,3prop és XDI_1prop,3prop alapvonalai elválasztása a kísérleti részben bemutatott HPLC-módszerrel, amely lehetővé teszi ezeknek a vegyületeknek a mennyiségi meghatározását.

A (5 – 7) egyenletek segítségével ábrázoltuk a termékeloszlást, a kinetika az 1,3-XDI tekintetében pszeudo-elsőrendű.

A 23. (b) ábráról megállapíthatjuk azt is, hogy az XDI_{1,3} móltörtje exponenciálisan csökken, ezzel párhuzamosan az XDI_{1prop,3prop} monoton növekszik, míg az XDI_{1,3prop} móltörtje közel 0,5-ös maximális értéket mutat. Az XDI_{1,3prop} maximális móltörtje elméletileg $k_{1,app}/(2k_{2,app})$ ^{44, 104}. Az a tény, hogy az XDI_{1,3prop} maximális értéke közel 0,5, azt jelzi, hogy a $k_{1,app}$ közel azonos a $k_{2,app}$ értékével. Ez az azonosság lényegében azt a megfigyelést támasztja alá, hogy a második izocianát csoport reakciókészsége nem változott a reakció előrehaladtával.

A 23. ábrához hasonlóan az 1-butanol, 1-pentanol és 1-hexanol uretánképző reakcióinál is ábráztuk az X_i -t és az idő függvényében. A (5 – 7) egyenleteknek a megfelelő X_i -idő adatokhoz történő illesztéssel meghatároztuk a látszólagos $k_{1,app}$ és $k_{2,app}$ sebességi együtthatók értékeit. Ezeket a 80 °C-on kapott értékeket és azok szórásait a 2. táblázatban foglaltuk össze.

2. táblázat Az 1,3-XDI és az alkoholok, köztük az 1 -propanol, 1-butanol, 1-pentanol és 1-hexanol reakciójának látszólagos (pszeudo-elsőrendű) sebességi együtthatói.

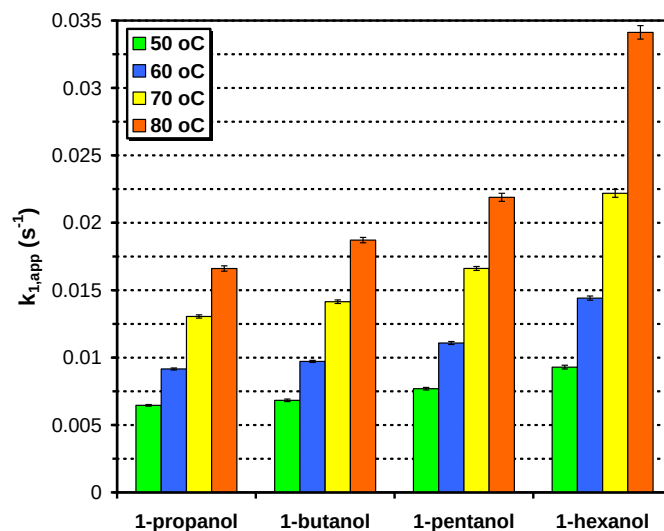
Kísérleti körülmények: $[1,3-XDI]_0 = 0,01$ M, $[Alkohol]_0 = 0,65$ M, $T = 80^\circ\text{C}$

Látszólagos sebességi együtthatók	Alkohol			
	1-propanol	1-butanol	1-pentanol	1-hexanol
$k_{1,app} \cdot 10^2$ [perc ⁻¹]	$1,66 \pm 0,02$	$1,87 \pm 0,02$	$2,19 \pm 0,03$	$3,41 \pm 0,05$
$k_{2,app} \cdot 10^2$ [perc ⁻¹]	$1,57 \pm 0,02$	$1,74 \pm 0,02$	$2,18 \pm 0,03$	$3,18 \pm 0,05$

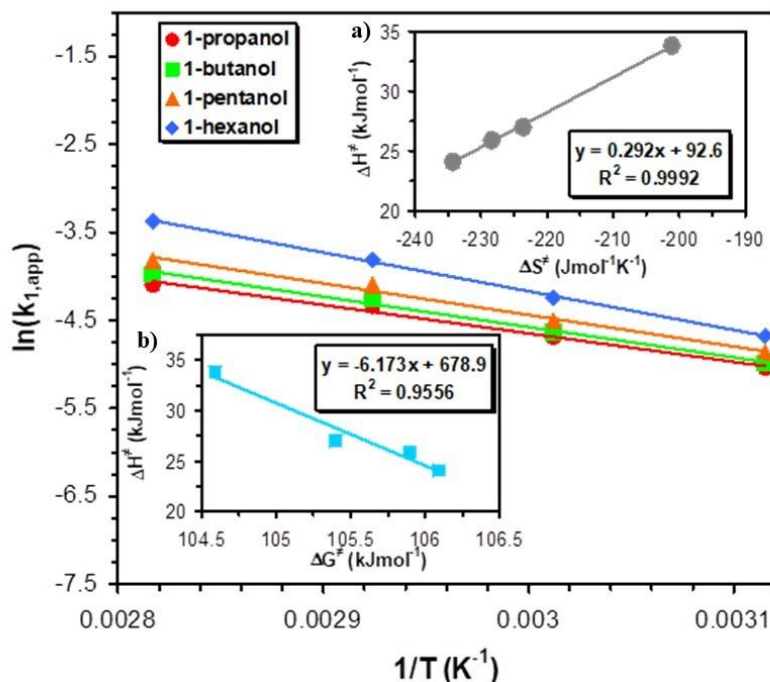
A 2. táblázat adataiból kiderül, hogy az 1-propanoltól kezdődően 1-hexanolig a $k_{1,app}$, és a $k_{2,app}$ értéke is nő az alkohol szénatomszámának a növekedésével és ez a tendencia az 50-80 °C hőmérséklet tartományban is érvényesül. A $k_{1,app}$ és $k_{2,app}$ értéke 105, illetve 103%-kal nő 1-propanolról 1-hexanolra nézve 80 °C-on. A 2. táblázatból az is kitűnik, hogy a $k_{1,app}$ és $k_{2,app}$ aránya közel 1 (1,005-ről 1,075-re változik), ami azt jelzi, hogy az elreagálatlan izocianát csoport reakcióképessége nem változik, miután az első reagált.

A 24. ábrán megfigyelhető, hogy a $k_{1,app}$ értékek csak körülbelül kétszeresére-négyszeresére nőnek (és ez igaz a $k_{2,app}$ értékekre is), ami viszonylag alacsony aktiválási energiákra utal ezeknél az uretánképző reakcióknál.

A megfelelő látszólagos aktiválási paraméterek, azaz a látszólagos preexponenciális tényező (A_{app}) és az aktiválási energia ($E_{a,app}$) meghatározásához ábráztuk $\ln k_{app} - 1/T$ összefüggést (Arrhenius-egyenlet logaritmikus alakja) (25. ábra), és ezekből a grafikonokból meghatározott látszólagos paramétereket a 3. táblázatban foglaltuk össze.



24. ábra A $k_{1,app}$ értékének változása az alkilánc hosszának és a hőmérsékletnek a növelésével. Kísérleti körülmények: $[1,3\text{-XDI}]_0 = 0,01 \text{ M}$, $[\text{Alkohol}]_0 = 0,65 \text{ M}$



25. ábra Az 1,3-XDI és az 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol és 1-hexanol reakcióinak Arrhenius-görbéje 50-80 °C hőmérséklet tartományban. Kísérleti körülmények: $[1,3\text{-XDI}]_0 = 0,01 \text{ M}$, $[\text{Alkohol}]_0 = 0,65 \text{ M}$.

A 25. ábra a) -val és b) -vel jelölt részében két diagramot ábrázolunk: a $\Delta H^\ddagger$ - $\Delta S^\ddagger$ görbét az a) és a $\Delta H^\ddagger$ - $\Delta G^\ddagger$ görbét a b) mutatja. Az aktiválási entalpiát ($\Delta H^\ddagger$) és az aktiválási entrópiát ($\Delta S^\ddagger$) a következőképpen számoltuk: $\Delta H^\ddagger = E_a - R\langle T \rangle$, illetve $\Delta S^\ddagger = R\ln(Ah/k_B\langle T \rangle)$, ahol $\langle T \rangle$ az átlagos hőmérséklet, h és k_B a Planck-, illetve a Boltzmann-állandó.

Az A preexponenciális tényezőt A_{app} -ból számoltuk ki, feltételezve, hogy az XDI és az alkoholok között másodrendű reakció játszódik le.

3. táblázat A látszólagos preexponenciális tényezők ($A_{1,app}$ és $A_{2,app}$) természetes logaritmusának értékei és az aktiválási energiák ($E_{1a,app}$ és $E_{2a,app}$) az R1 és R2 reakciók esetében 1,3- XDI - alkohol rendszerben. $A \pm$ értékek a szórást jelölik.

Látszólagos aktiválási paraméterek	Alkohol			
	1-propanol	1-butanol	1-pentanol	1-hexanol
$\ln(A_{1,app} [\text{perc}^{-1}])$	$5,05 \pm 0,76$	$5,76 \pm 0,65$	$6,33 \pm 0,79$	$9,04 \pm 0,33$
$E_{a1,app} [\text{kJ/mol}]$	$26,9 \pm 2,1$	$28,7 \pm 1,8$	$29,8 \pm 2,1$	$36,6 \pm 0,9$
$\ln(A_{2,app} [\text{perc}^{-1}])$	$4,55 \pm 0,68$	$6,48 \pm 0,63$	$7,53 \pm 0,76$	$9,64 \pm 0,57$
$E_{a2,app} [\text{kJ/mol}]$	$25,6 \pm 1,9$	$31,0 \pm 1,8$	$33,4 \pm 2,1$	$38,6 \pm 1,6$

A 3. táblázat adatai azt mutatják, hogy az R1 és R2 folyamatok (22. ábra) látszólagos aktiválási energiái nagyon közel vannak egymáshoz, és a látszólagos aktiválási energiák az R1 és R2 esetében is az 1-propanol <1-butanol <1-pentanol <1-hexanol sorrendben nőnek. Az $\ln A_{app}$ értékek esetében szintén növekvő tendencia mutatkozik a lánc hossz növekedésével.

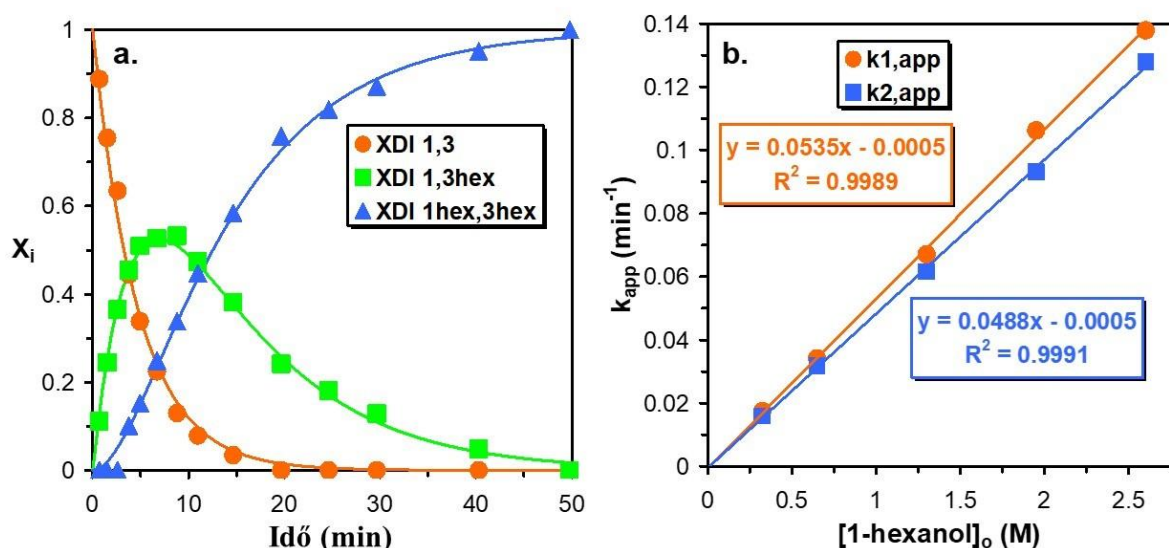
A k_{app} értékek a lánc hosszal való növekedésének kísérleti magyarázata az, hogy nem poláris közegben, mint a toluolban, az alkoholos OH-csoport jobban hozzáférhető a reagáló izocianát csoport számára, mivel a hosszabb alkilcsoportokat hatékonyabban oldják fel a környező nem poláris oldószermolekulák. Az $E_{a,app}$ értékek növekedésének egyik lehetséges magyarázata, a növekvő k_{app} ellenére, a rendszerben fellépő entalpia-entrópia kompenzációs effektus.¹⁰⁶⁻¹⁰⁷ Ennek eredményeként a preexponenciális tényező (A_{app}) olyan jelentős mértékben változik, hogy a valamelyest nagyobb aktiválási energia ($E_{a,app}$) ellenére a sebességi állandó értéke növekszik. Annak megállapítására, hogy a megfigyelt tendencia statisztikai vagy kémiai hatásoknak köszönhető-e, a $\Delta H^\ddagger - \Delta S^\ddagger$ és a $\Delta H^\ddagger - \Delta G^\ddagger$ diagramokat ábrázoltuk a 25. ábrán látható módon. A $H^\ddagger - \Delta S^\ddagger$ görbén (ez megegyezik a $\log A - E_a$ adatok diagramjával) láthatjuk, hogy valóban nagyon erős korrelációt mutat a $\Delta S^\ddagger$ és a $\Delta H^\ddagger$ a korrelációs együttható négyzetével $R^2 = 0,9992$, azonban a $\Delta H^\ddagger - \Delta G^\ddagger$ görbe $R^2 = 0,9556$ értékkel szintén erős lineáris korrelációt mutat, ami a kémiai hatás dominanciájára utal a statisztikai hatással szemben.¹⁰⁸

Az eredmények alapján megállapítható, hogy az A_{app} jelentős hatással van a megfigyelt k_{app} értékekre.

A növekvő aktiválási energiák ellenére növekvő k_{app} értékeket kaptunk eredményül, ami azt jelenti, hogy az exponenciális tag csökkenését a nagyobb aktiválási energiával az A_{app} értékének jelentős növekedése túlkompenzálja. Bár ez a hatás kísérletileg ritkán figyelhető meg, a szakirodalomban viszont jól dokumentált.¹⁰⁹

Az MDI-1-butanol reakció esetében más kísérleti eredmények születtek.¹⁰⁴ Az R1 és R2 folyamatainak látszólagos aktiválási energiái (20,5 és 23,3 kJ/mol) alacsonyabbak, mint az 1,3-XDI-1-butanol reakciójáé. Emellett az MDI 1-propanollal 80 °C-on történő reakciójának $k_{1,app}$ és $k_{2,app}$ látszólagos sebességi együtthatóinak értékei sokkal nagyobbak (0,65 perc⁻¹ és 0,41 perc⁻¹, illetve 0,41 perc⁻¹)⁴⁴, mint a megfelelő 1,3-XDI-1-propanol reakciójáé (lásd a 2. táblázat adatait). Ezek az eredmények ismét megerősítik, hogy az 1,3-XDI kevésbé reaktív az alkoholokkal szemben az MDI-hez képest, ami valószínűleg az aromás gyűrűhöz kapcsolódó további CH₂-csoport jelenlétének köszönhető. Így ez a "kiterjesztett" rendszer a C=O csoport szénatomján lévő pozitív parciális töltés csökkenését eredményezi, ezáltal pedig csökkentve az izocianát csoport reaktivitását.

A következő kísérletsorozatban, a látszólagos sebességi együtthatók alkohol koncentrációtól való függésének vizsgálata érdekében, az 1-hexanol koncentrációját 0,375 M és 1,95 M között változtattuk. Az 1,95 M koncentrációjú 1-hexanos reakció esetén kapott termékeloszlásokat a 26. (a) ábra, míg a $k_{1,app}$ és $k_{2,app}$ látszólagos sebességi együtthatók [1-hexanol]₀ függését a 26. (b) ábra mutatja be. Az ábra azt mutatja, hogy a termékeloszlás jellemzői hasonlóak az alacsonyabb alkohol koncentráció esetén kapott értékekhez, valamint a $k_{1,app}$ és a $k_{2,app}$ értékek is lineárisan függnek az alkohol koncentrációtól, ami alátámasztja az 1,3-XDI és az alkoholok között lejátszódó reakció másodrendű kinetikáját.

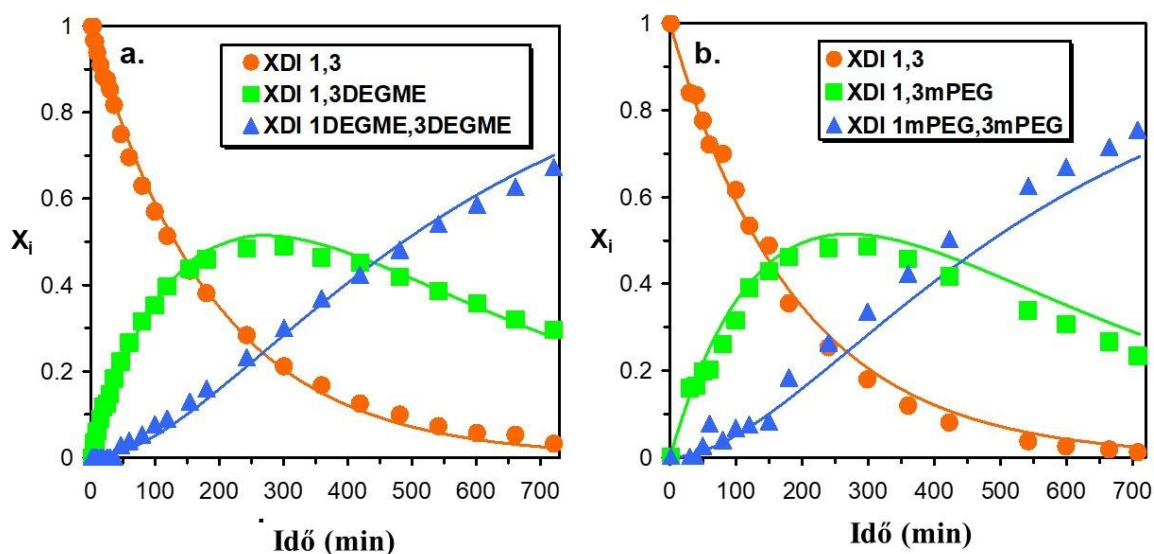


26. ábra (a) A termékeloszlások az idő függvényében az 1,3-XDI és az 1-hexanol reakciójára vonatkozóan. Kísérleti körülmények: [1,3-XDI]₀ = 0,01 M, [1-hexanol]₀ = 1,95 M, $T = 80$ °C. A szimbólumok a kísérleti móltörteteket, míg a folytonos vonalak a (5 – 7) egyenlet alapján illesztett görbéket jelölik. **(b)** A k_{app} -értékek változása az 1-hexanol koncentrációjával.

Kísérleti körülmények: [1,3-XDI]₀ = 0,01 M, $T = 80$ °C.

4.1.2 Az 1,3-XDI és a metoxilált PEG (mPEG) reakciója

A következő feladatunk az volt, hogy a 22. ábrán bemutatott egyszerű modellt alkalmazzuk az 1,3-XDI és polimer poliolkok, például PEG reakciójában keletkező termékeloszlások leírására, valamint vizsgáljuk az ilyen termékeloszlások előrejelzése céljából a polimer poliol láncvégét mimikáló egyszerűbb vegyületek megfelelő reakcióit. A kinetikai kísérleteink során ezeknek a feladatoknak az elvégzéséhez a PEG-ek láncát és láncvégét teljes mértékben utánozó DEGME-t alkalmaztuk. Az 1,3-XDI-DEGME reakcióban kapott termékeloszlásokat az illesztett görbékkel együtt a 27. (a) ábra mutatja.



27. ábra (a) A termékeloszlások a reakcióidő függvényében az 1,3-XDI és a DEGME, valamint **(b)** az mPEG reakciója esetén (a kinetikai adatokat 1,3-XDI-DEGME reakciójából használtuk)

Kísérleti körülmények: $[1,3\text{-XDI}]_0 = 0,01 \text{ M}$, $[\text{DEGME}]_0 = 0,65 \text{ M}$, $[\text{mPEG}]_0 = 0,65 \text{ M}$,
 $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$.

A 27. (a) és (b) ábrán a szimbólumok a kísérleti móltörteket jelölik. Az (a) ábrán a folytonos vonalak a (5 – 7) egyenlet alapján illesztett görbéket jelölik, míg a (b) ábrán az 1,3-XDI és DEGME reakcióból a kapott látszólagos sebességi együtthatókkal számított termékeloszlásokat jelölik. A $k_{1,\text{app}}$ és $k_{2,\text{app}}$ értékére $(2,64 \pm 0,03) \cdot 10^{-3} \text{ perc}^{-1}$ és $(2,45 \pm 0,03) \cdot 10^{-3} \text{ perc}^{-1}$ értékeket kaptunk az illesztésből. Érdeemes megemlíteni, hogy ezek a látszólagos sebességi együtthatók lényegesen alacsonyabbak, mint az alkiláncú alkoholok esetében (2. táblázat). Ez a megállapítás összhangban van korábbi tanszéki eredményekkel, amelyeket MDI-vel és TDI-vel végzett hasonló uretánképző reakcióra kaptak.¹⁰⁴

A DEGME izocianátokkal szembeni alacsonyabb reaktivitását az éter oxigén atomjának induktív effektusa okozza, amelynek hatására a DEGME reagáló OH-csoportjának részleges negatív töltésének csökkenését figyelhetjük meg.

A 27. ábra az 1,3-XDI és a monometoxilált PEG (mPEG) reakciójának termékeloszlását mutatja, ugyanazoknál a kísérleti körülményeknél, mint amelyeket az 1,3-XDI kontra DEGME reakciónál alkalmaztunk. A 27. (a) és (b) ábra összehasonlításából feltételezhető, hogy a két termékeloszlás meglehetősen hasonló. Az 1,3-XDI-DEGME reakció kinetikájából kapott látszólagos sebességi együtthatókat használva az 1,3-XDI-mPEG reakciójához megfigyelhető, hogy az ezekkel a látszólagos sebességi együtthatókkal számított termékeloszlási görbék jól illeszkednek a kísérleti görbékhez.

Ez alapján kijelenthetjük, hogy egy polimer-poliol rendszer termékeloszlásának előrejelzése lehetséges egy sokkal egyszerűbb, a reagáló polimer láncvégét modellező rendszer kinetikai adatainak felhasználásával.

4.1.3 Az 1,3-XDI és a politetrahidrofurán (PTHF) reakciója

A politetrahidrofurán fontos nyersanyag a poliuretániparban, amelyet különböző elasztomerek gyártásához használnak.¹¹⁰ Kiemelt szerepe miatt elvégeztük az 1,3-XDI-vel való reakciójának vizsgálatát. A kísérletekben alacsony molekulatömegű PTHF-et ($M_n = 250$ g/mol) használtunk, amely láncként két reagáló OH végcsoportot tartalmazott. A két reaktív OH végcsoport jelenléte várhatóan bonyolítja a kinetikát a két izocianát végcsoporttal rendelkező termék lehetséges képződése miatt. Az ilyen termékek szintézisét kizártuk az mPEG esetében, amelyben a két OH-csoport közül az egyiket metoxilezéssel "inaktiváltunk". A PTHF esetében azonban hasonló megközelítés nem volt kivitelezhető. Korábban azonban kimutattuk, hogy a polioliol nagy moláris feleslegét alkalmazva az izocianáthoz képest, nagyon kicsi az ilyen melléktermékek kialakulásának valószínűsége, így koncentrációja elhanyagolható a többi termékéhez képest.¹¹¹

Az 1,3-XDI reakciója a PTHF-fel olyan termékeket eredményezett, amelyeket HPLC-vel a PTHF ismétlődő egységeinek teljes száma szerint különítettünk el. Először az egyszerűség kedvéért ezeket az egyedi, különálló csúcsokat annak megfelelően összegeztük, hogy megkapjuk az XDI_1,3, XDI_1,3PTHF és XDI_1PTHF,3PTHF móltörtjeit. (Megjegyzendő, hogy a nagyobb molekulatömegű mPEG esetében HPLC-vel nem tudtuk szétválasztani a termékeket az ismétlődő egységek száma szerint, így az adott terméktípushoz tartozó összes oligomer egy csúcsként eluálódott).

A 28. a) ábrán az XDI_1,3, XDI_1,3PTHF és XDI_1PTHF,3PTHF móltörtjeinek időbeli változása látható. Az illesztett görbék jól illeszkednek a kísérleti adatokhoz, és a $k_{1,app}$ és $k_{2,app}$ értékek illesztése alapján $(1,13 \pm 0,01) \times 10^{-2}$ perc⁻¹ és $(1,28 \pm 0,01) \times 10^{-2}$ perc⁻¹ értékeket kaptunk.

Kísérletet tettünk az összes egyedi oligomer termékeloszlásának kiszámítására is. Az 1,3-XDI móltörtjének változása az idő függvényében szintén a (5) egyenlet segítségével írható le, míg az egyszeresen (X_{Mi}) és a kétszeresen reagált ($X_{Di \times j}$) oligomerek móltörtjeinek változása az idő függvényében a (8) és (9) egyenletekkel adható meg, feltéve, hogy a sebességi együtthatók függetlenek a lánc hosszától, a reakciósebesség pedig az alkohol koncentráció első hatványától függ:

$$X_{Mi}(t) = \frac{2K_i k_{1,app}}{k_{2,app} - 2k_{1,app}} (e^{-2k_{1,app}t} - e^{-k_{2,app}t}) \quad (8)$$

ahol $5 \geq i \geq 2$

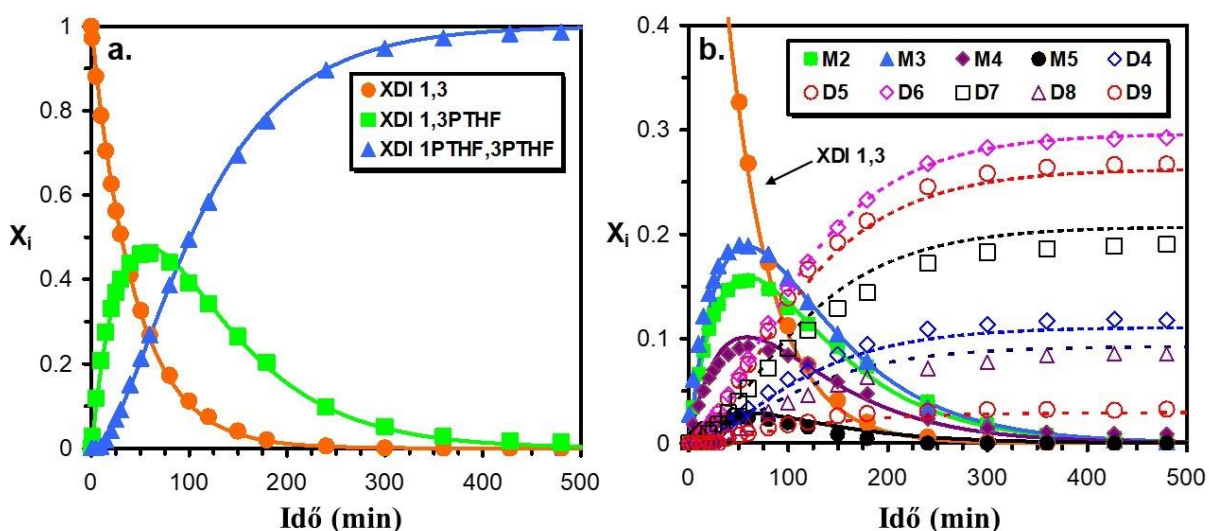
$$X_{Di+j}(t) = \frac{K_i K_j k_{1,app} k_{2,app}}{k_{2,app} - 2k_{1,app}} \left[\frac{1}{k_{1,app}} (1 - e^{-2k_{1,app}t}) - \frac{2}{k_{2,app}} (1 - e^{-k_{2,app}t}) \right] \quad (9)$$

ahol $9 \geq i + j \geq 4$

A (8) és (9) egyenletekben a κ_i a mintában jelenlévő i számú ismétlődő egységgel rendelkező oligomerek móltörtjeit jelenti. A kiindulási PTHF mintában az egyes oligomerek időbeli változásának leírása további ismereteket igényel az oligomerek eloszlásáról az ismétlődő egységek számának függvényében. Az ilyen eloszlás meghatározása ráadásul nem egyszerű feladat. Például az olyan tömegspektrometriai (MS) módszerek, mint az elektroporlasztásos-ionizáció (ESI), adhat némi információt a láncok eloszlásáról, azonban várható, hogy az ilyen eloszlást befolyásolhatja, hogy a mintában jelen lévő összes oligomernek nem azonos az ionizációs hatékonysága és/vagy az MS detektáló rendszer által okozott tömegdiszkriminációs hatás is.

Emiatt úgy döntöttünk, hogy egy másik módszert választunk, amely a PTHF és a nagy feleslegben alkalmazott fenil-izocianát reakcióján alapul, így pedig a megbízhatóbb eredményt kaphatunk. A szintézis során az összes PTHF-láncot uretán végcsoportúvá alakítottunk, amelyet ezután HPLC-vel elválasztottunk, és az uretán végcsoportú oligomer láncokat UV felhasználásával detektáltuk. Elméletileg az várható, hogy a lánc hossz nem befolyásolja az uretán végcsoport moláris abszorbanciáját, így a csúcsterület relatív aránya megadja a láncok eloszlását az eredeti mintában. Ez alapján megállapítottuk, hogy a PTHF minta $n = 2, 3, 4$ és 5 ismétlődő egység számú oligomerekből állt és ezeknek az oligomereknek a móltörtje (κ_i) $0,33$; $0,39$; $0,21$ és $0,07$ volt. Azonban meg kell jegyeznünk, hogy a PTHF minta $n = 1$ és 6 számú oligomert tartalmazott, viszont a móltörtjük nagyon alacsony volt ($<0,02$), így ezek nem szerepelnek a számításokban.

A (9) egyenlet alkalmazásakor figyelembe kell venni, hogy az adott kétszeresen reagált termékek kialakulásához több útvonal is vezethet. Például, ha egy kétszeresen reagált termék képződését vizsgáljuk $n = 6$ esetében, akkor az $n = 3$ egyszeresen reagált származék és egy $n = 3$ PTHF-lánc reakciójából vagy az $n = 2$ egyszeresen reagált származék és egy $n = 4$ PTHF-lánc reakciójából, illetve az $n = 4$ egyszeresen reagált származék és egy $n = 2$ PTHF-lánc reakciójából keletkezhet. Megfigyelhető, a (5), (8) és (9) egyenletek jól illeszkednek a kísérleti adatokhoz, amint azt a 28. ábra is mutatja. A $k_{1,app}$ és $k_{2,app}$ értéke $(1,13 \pm 0,01) \times 10^{-2} \text{ perc}^{-1}$ és $(1,25 \pm 0,02) \times 10^{-2} \text{ perc}^{-1}$, amelyek összhangban vannak az összegzett termékeloszlásokra való illesztéssel kapott értékekkel. Említésre méltó, hogy a kapott k_{app} értékek kisebbek, mint az alkilancú alkoholok esetében (lásd a 2. táblázat), ami ismét alátámasztja azt a tényt, hogy az oxigénatom jelenléte csökkenti a reagáló OH-csoport reakciókészségét.



28. ábra (a) A termékeloszlások görbéi az idő függvényében az 1,3 XDI és a PTHF közötti reakció esetében az összesített oligomer HPLC csúcsterületek, valamint **(b)** az egyes oligomer HPLC-csúcsterületek felhasználásával.

Kísérleti körülmények: $[1,3\text{-XDI}]_0 = 0,01 \text{ M}$, $[\text{PTHF}]_0 = 0,32 \text{ M}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$.

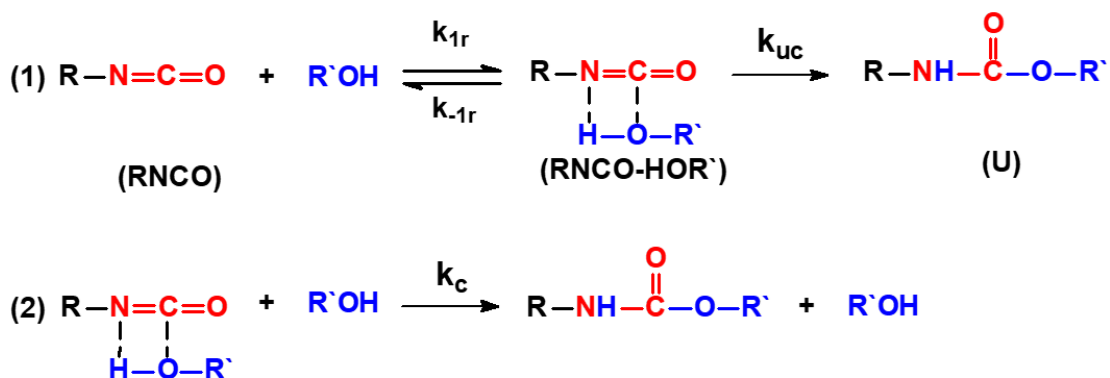
A PTHF molekulánként két OH-csoportot tartalmaz, így ahhoz, hogy a többi alkohol és az mPEG OH-csoportjának koncentrációjával megegyező koncentrációt kapjunk, a koncentrációját a felére szükséges csökkenteni. A 28. ábrán a szimbólumok a kísérleti móltörtöket jelölik. A 28 (a) ábrán a folytonos vonalak a (5 – 7) egyenletekkel illesztett görbéket, míg a 28 (b) ábrán a folytonos és a szaggatott vonalak a (8 – 11), illetve a (12) egyenletekkel illesztett termékeloszlásokat jelölik. Az XDI_1,3PTHF termékek az M2, M3, M4 és M5, amelyekben a csatolt PTHF oligomer száma 2, 3, 4 és 5 ismétlődő egységből állnak.

A D4, D5, D6, D7, D8 és D9 az XDI_1PTHF,3PTHF termékeket jelentik, amelyekben az összes csatolt PTHF 4, 5, 6, 7, 8 és 9 egység számú.

4.1.4 Az 1,3-XDI alkoholokkal és polioloikkal való reakciójának javasolt mechanizmusa

Vizsgálataink alapján valószínűnek tűnik, hogy az 1,3-XDI és az alkoholok reakciója összességében másodrendű kinetika szerint zajlik, amely mind a két reaktánsra nézve elsőrendű.

Bár a másodrendű kinetika egy egyszerű mechanizmust sugallhat, amelyben a termék egy reakciólépésben keletkezik (bimolekuláris mechanizmus), mégis számos egyéb, a témával foglalkozó tanulmány egy összetettebb reakciómechanizmust javasol.¹¹²⁻¹¹⁴ Összhangban az irodalmi előzményekkel egy általános mechanizmust javasolunk. Az említett mechanizmust javasolták 4,4'-MDI és a 2,4-TDI alkoholokkal való reakciójának komplex kinetikai értelmezésére is.¹⁰⁴



29. ábra Az 1,3-XDI és alkoholok reakciójára javasolt mechanizmus

A 29. ábra szerint a nukleofil támadást követően egy reverzibilis reakcióban egy RNCO-HOR' addukt keletkezik, amely katalizálatlan úton (1. reakció) az uretán (U) terméket adja (1. reakció) vagy ez az addukt reagálhat az alkohollal, ami újabb termék képződéséhez vezethet. A második útvonal az alkohol önkatalizált reakciója.

A javasolt mechanizmus szerint az uretán (U) képződésének sebessége a következő sebességi egyenlettel (10) vezethető le:

$$\frac{d[U]}{dt} = \frac{k_{1r}[\text{RNCO}][\text{R}'\text{OH}]}{k_{-1r} + k_c[\text{R}'\text{OH}]} k_u + (k_{uc} + k_c[\text{R}'\text{OH}]) \quad (10)$$

Ha $k_{-1r} + k_{uc} \ll k_c[\text{R}'\text{OH}]$ és $k_{uc} \ll k_c[\text{R}'\text{OH}]$ érvényes, akkor a (10) egyenlet a (11) egyenletre redukálódik, amely másodrendű kinetikát ír le, és ez összhangban van az 1,3 XDI-alkohol rendszerre vonatkozó megfigyeléseinkkel:

$$\frac{d[U]}{dt} = k_{1r}[\text{RNCO}][\text{R}'\text{OH}] \quad (11)$$

Emellett, ahogyan azt már korábban kiemeltük, a 4,4'-MDI és a 2,4-TDI alkoholos rendszer ugyanolyan kísérleti körülmények között másképp viselkedik, mint a jelenlegi rendszerünk.

A 4,4'-MDI és a 2,4'-MDI és a 2,4-TDI sebességi egyenlete⁴⁴:

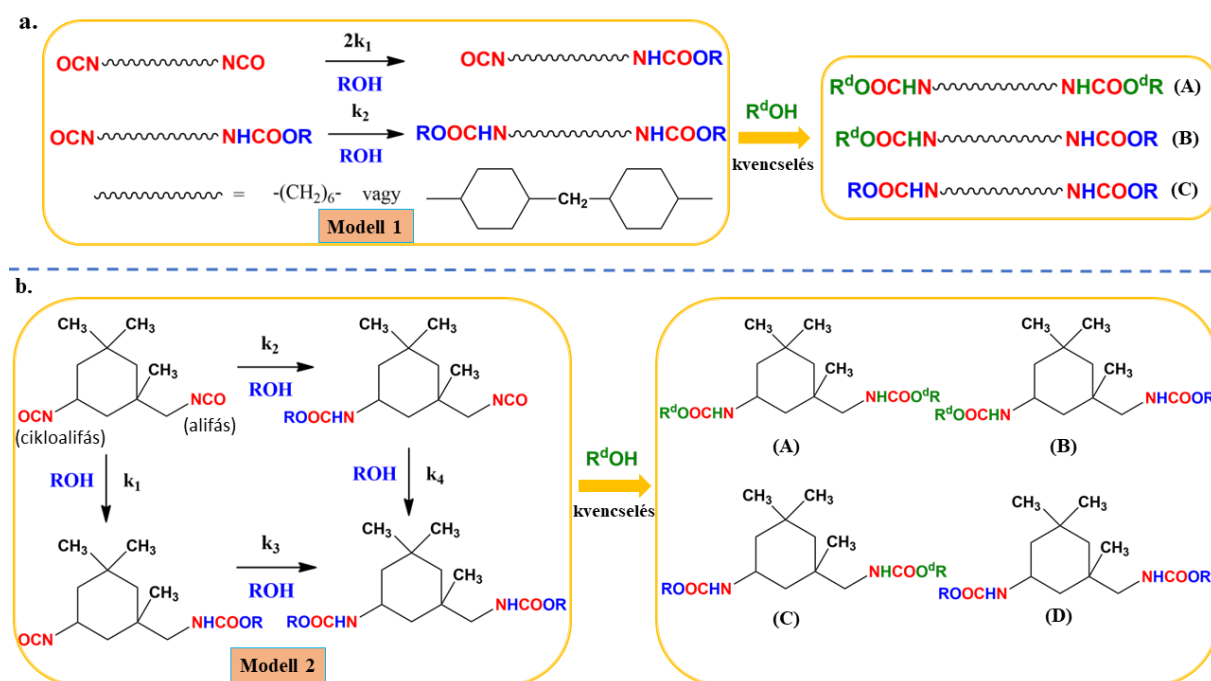
$$\frac{d[U]}{dt} = \frac{a[RNCO][R'OH]^2}{b + [R'OH]} \quad (12)$$

ahol $a = k_{1r}$ és $b = k_{-1r}/k_c$ és $k_{uc} \ll k_c[R'OH]$.

Elfogadott, hogy a k_{-1r} értéke csökken a $k_c[R'OH]$ értékéhez képest, ahogyan az aromás izocianátoktól az alifás izocianátok felé haladunk.³⁹ A k_{-1r} alacsonyabb értéke, amely az 1,3-XDI-alkohol reakció esetében a $b \ll [R'OH]$ összefüggéséből adódik, valóban elsőrendűvé válik a (12)-es egyenletben az alkohol koncentráció függvényében. Emellett a 29. ábrán látható mechanizmus az ilyen összetettebb rendszerek kinetikáját is képes leírni.

4.2 Alifás diizocianátok katalizált és nem katalizált uretán képződési reakciója butanollal¹¹⁵

A HDI, HMDI és IPDI bután-1-ollal való reakcióit és a d₉-bután-1-ollal kapott (kvencselt) reakciótermékeket a 30. ábra mutatja.



30. ábra A HDI, HMDI (a) és IPDI (b) reakciói bután-1-ollal (ROH) és a reakcióelegy d₉-bután-1-ollal (R^dOH) történő kvencselése után kapott termékek.

A 30. ábrán látható, hogy a HDI mindkét izocianát csoportja azonos kémiai környezetben van (1. modell).

Ez a megállapítás ebben az esetben a HMDI-re is érvényes, míg az IPDI egy aszimmetrikus diizocianát és így az -NCO-csoportjainak eltérő reakciókészsége várható (2. modell). A d₉-bután-1-ollal történő kvencselés után a nem reagált (X_A), az egyszer reagált (X_B) és a kétszer reagált (X_C) termékekhez tartozó móltörtöket az (13 – 15) egyenlet segítségével fejezhetjük ki az 1. modell esetében:

$$X_A = \frac{I_A}{I_A + I_B + I_C} \quad (13)$$

$$X_B = \frac{I_B}{I_A + I_B + I_C} \quad (14)$$

$$X_C = 1 - I_A - I_B \quad (15)$$

Az I_A, I_B, I_C, az A, B és C termékek megfelelő ESI-MS intenzitásai.

A 2. modellben látható B és C termékek azonos tömege miatt (lásd S1 séma) tömeg szerint nem megkülönböztethetők egymástól, ezért a B és C termékeket együtt mértük az adatok kiértékelése pedig az 1. modell szerint történt. A (13 – 15) egyenletek azon a feltételezésen alapulnak, hogy az egyes frakciók intenzitás viszonyai, a képződött termékek nagyon hasonló ionizációs hatékonysága miatt közel megfelelnek a móltörtöknek. A későbbiekben ezt részletesen tárgyalni fogjuk. A móltört időbeli változása az első modell esetében a következő egyenletek (16 – 18) segítségével írhatók le:

$$X_A(t) = e^{-2k_1 t} \quad (16)$$

$$X_B(t) = \frac{2k_1}{k_1 - 2k_2} (e^{-2k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (17)$$

$$X_C(t) = 1 - X_A(t) - X_B(t) \quad (18)$$

A (16 – 18) egyenleteket a móltörtök idő függvényében ábrázolt görbéjére illesztettük és a megfelelő sebességi együtthatókat a korábban közöltekhez hasonlóan határoztuk meg.¹⁰⁴

4.2.1 HDI, HMDI és IPDI és bután1-ol nem katalizált reakciói

Annak érdekében, hogy a mérési eredményeink a reaktivitások tekintetében összehasonlíthatók legyenek mind az aromás, alifás és cikloalifás diizocianátok esetében, a korábban már ismertetett, aromás izocianátok reakcióinál alkalmazott kísérleti feltételeket (oldószer, koncentráció és hőmérséklet) használtuk a HDI, HMDI és IPDI reakciójánál is.

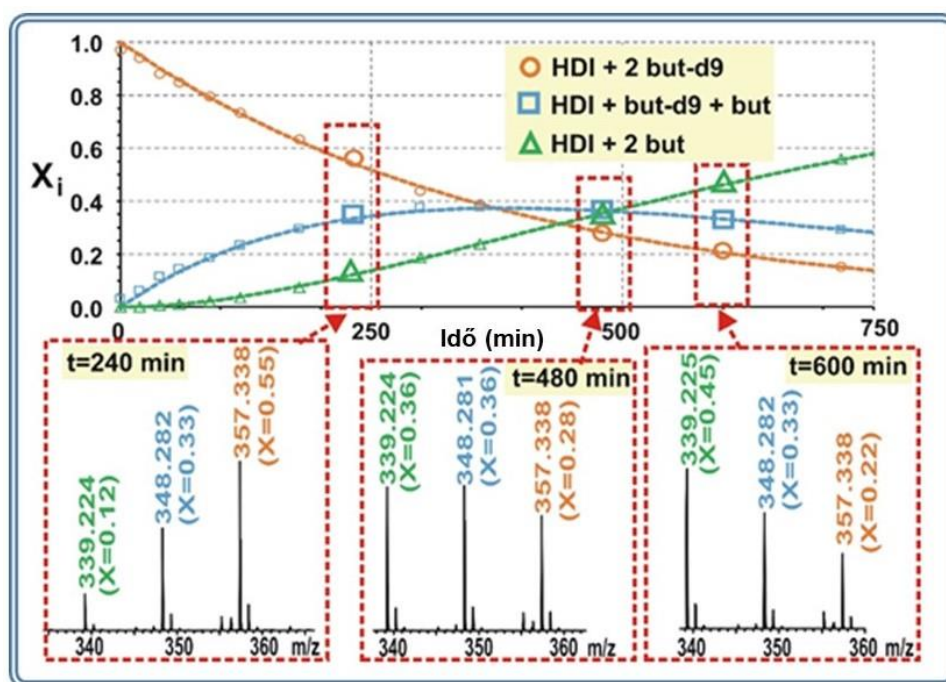
A kísérleti résznél már ismertettük, hogy az alkohol koncentrációját a diizocianátokéhoz képest nagy feleslegben alkalmaztuk a pszeudo-elsőrendű kinetika biztosítása céljából.

A reakcióképességnek, azaz a sebességi együtthatók meghatározásához a reakciók során a koncentrációk nyomon követése szükséges, pl. UV-Vis spektroszkópiával vagy tömegspektrometriával (MS). Az alifás (és cikloalifás) diizocianátok és alkoholok esetében azonban a kromofór csoport hiánya miatt nem detektálható UV-Vis jel, illetve az ionizációs hatások (válasz faktorok) jelentősen eltérhetnek a képződő termékek szerkezetétől függően. Az utóbbi módszerhez a megfelelő válasz faktorok meghatározásához standardok szükségesek, amelyek azonban nem állnak rendelkezésre, vagy nehezen szintetizálhatók. A válasz faktorokkal kapcsolatos nehézségek leküzdése érdekében d_9 -bután-1-olt használtunk a reakcióelegy kvencselésére.

A deuterált és nem deuterált bután-1-ol nagyon nagy kémiai hasonlóságából adódóan egyformán ionizálódik, tehát az ionizációs hatások ugyanolyan lesz a kiindulási anyagnak, a közterméknek és a végterméknek is.

Ezáltal a tömegspektrumban megjelenő intenzitás arányok tükrözhetik a molarányokat, gyakorlatilag csak a tömegük fog változni (kis tömegkülönbség lesz a kvencselés után képződött termékek között) amellet, hogy az egyes származékok (deuterált és nem deuterált) válasz faktorai azonosak lesznek. A HDI két bután-1-ol és két d_9 -bután-1-ol molekulával alkotott adduktjainak 1:1 molaránya közel 1:1 MS intenzitásarányt mutatott (pontosabban, ezt az intenzitásarányt $1,009 \pm 0,009$ -nek találtuk öt ismétlő kísérletből meghatározva (31. ábra), azaz a keverék molarányát tükrözi. Az is fontos szempont volt, hogy az ionizációs körülmények között a fragmentáció minimális legyen, ezért az elektroporlasztásos ionizációt (ESI) választottuk, amely egy széles körben használt lágy ionizációs módszer. A metanol oldószerként való alkalmazásával minimalizálni lehetett a kisebb fragmentációs stabilitású protonált részecskék képződését. Abból a célból, hogy elkerüljük a képződő uretán kötésben lévő -NH csoport mobilis hidrogénjének deutériummal való cseréjét a minták kvencselése vagy tárolása során, csak a szénláncon deuterált alkoholt használtunk.

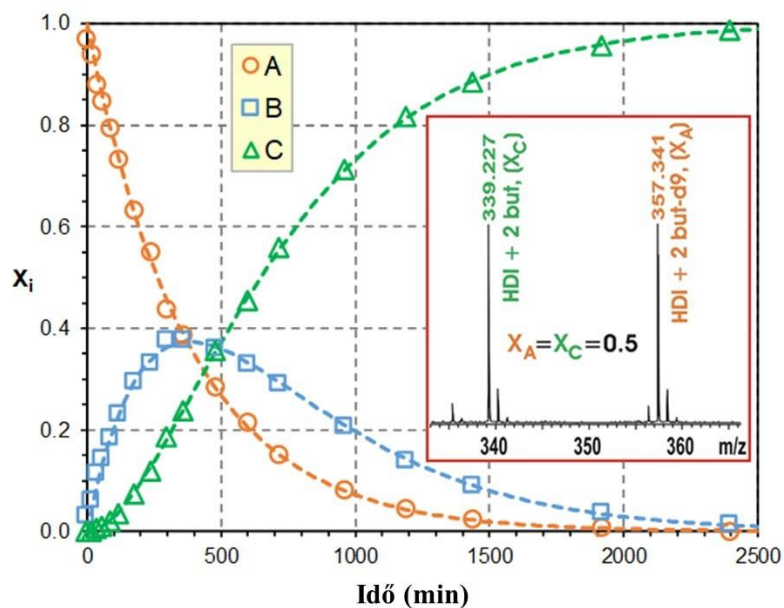
A 31. ábra mutatja a HDI és a bután-1-ol reakciójából képződött reakcióelegy ESI-MS spektrumát d_9 -bután-1-ollal történő kvencselés után.



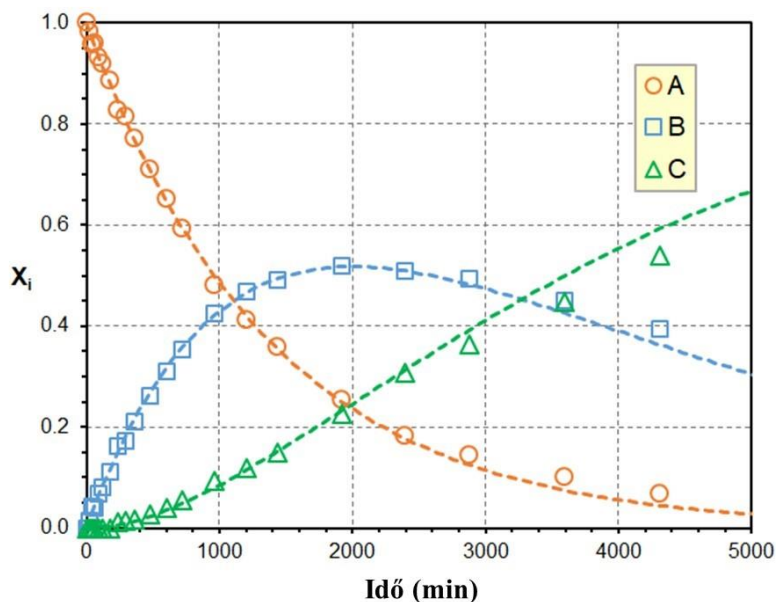
31. ábra A nem reagált (HDI+2but-d9), az egyszer reagált (HDI+but-d9+but) és a kétszer reagált HDI-t (HDI+2but) tartalmazó reakcióelegy nagyított ESI-MS spektrumai 240, 480 és 600 perc reakcióidőben (80 °C-on).

A HDI és a bután-1-ol kezdeti koncentrációja 0,01 M, illetve 0,64 M.

Amint a 31. ábrán látható, a nem reagált, az egyszer reagált, valamint a kétszer reagált HDI m/z értékei 357,338; 348,282 és 339,224 m/z -nél jelennek meg. Például m/z 348-nál detektáltuk a d₉-bután-1-ollal egyszer reagált és nátriumionnal ionizált HDI-t: m/z 348 = M_{HDI} + M_{butanol} + $M_{\text{d9-butanol}}$ + M_{Na} = 168 + 74 + 83 + 23. Korábban már ismertettük, hogy a frakciók intenzitásai a móltörtöket tükrözik, ezért a megfelelő móltörtöket a reakcióidő függvényében ábrázoltuk. Az X_A (nem reagált), X_B (egyszer reagált) és X_C (kétszer reagált) értékeket a reakcióidő függvényében a HDI és a HMDI bután-1-ollal való reakciójára vonatkozóan a 32. és a 33. ábra mutatja be, a (16 – 18) egyenletek segítségével illesztett görbékkel együtt.

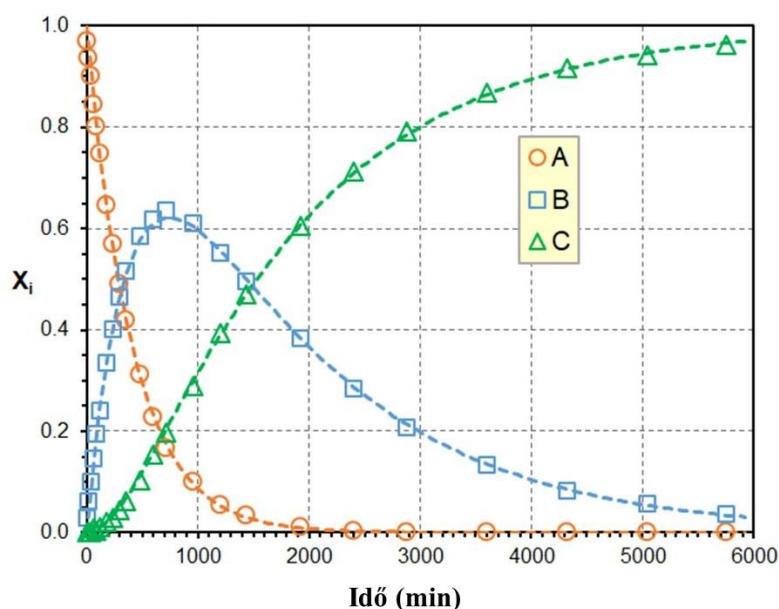


32. ábra Az ESI-MS méréssel meghatározott termékeloszlások a reakcióidő függvényében a nem katalizált HDI-bután-1-ol reakcióban, 80 °C-on. A HDI és a bután-1-ol kezdeti koncentrációja 0,01 M, illetve 0,64 M. A szimbólumok a kísérleti adatokat, míg a szaggatott vonalak az egyenletekkel (16 – 18) illesztett eredményeket jelölik. A beillesztett ábra HDI-addukt és 2 molekula bután-1-ol (A), valamint a HDI-addukt és 2 molekula d₉-bután-1-ol (C) ekvimoláris keverékéből kapott ESI-MS spektrumát mutatja.



33. ábra Az ESI-MS méréssel meghatározott termékeloszlások a reakcióidő függvényében a nem katalizált HMDI-bután-1-ol reakcióban 80 °C-on. A HMDI és a bután-1-ol kezdeti koncentrációja 0,01 M, illetve 0,64 M. A szimbólumok a kísérleti adatokat, míg a szaggatott vonalak a (16 – 18) egyenletekkel illesztett eredményeket jelölik.

A 32. és 33. ábrákon látható, hogy a kezdeti izocianát (X_A) móltörtje csökken, míg az egyszer reagált izocianát (X_B) móltörtje szintén csökken egy bizonyos maximális érték elérése után. A kétszer reagált izocianát, azaz a végtermék móltörtje (X_C) egy rövid "indukciós szakasz" után elkezdi növekedni, amíg megközelíti az 1-es értéket. Az ábrák alapján megállapítható, hogy a (16 – 18) egyenletek megfelelően leírják a kísérleti görbéket, ami alátámasztja az 1. modell (30. ábra) érvényességét. Ezzel szemben az IPDI és a bután-1-ol reakciójára a 2. modell (30. ábra) volt várható, mivel az IPDI-nek két, látszólag kémiaiailag különböző izocianát csoportja van. Azonban, mint fentebb említettük, a megkülönböztethetetlen köztitermékek miatt az 1. modellt használtuk az adatok kiértékeléséhez. Az IPDI és a bután-1-ol reakciójára vonatkozó X_A , X_B és X_C móltört értékeket a reakcióidő függvényében a 34. ábrán mutatjuk be.



34. ábra Az ESI-MS méréssel meghatározott termékeloszlások a reakcióidő függvényében a nem katalizált IPDI-bután-1-ol reakcióban, 80 °C-on. Az IPDI és a bután-1-ol kezdeti koncentrációja 0,01 M, illetve 0,64 M.

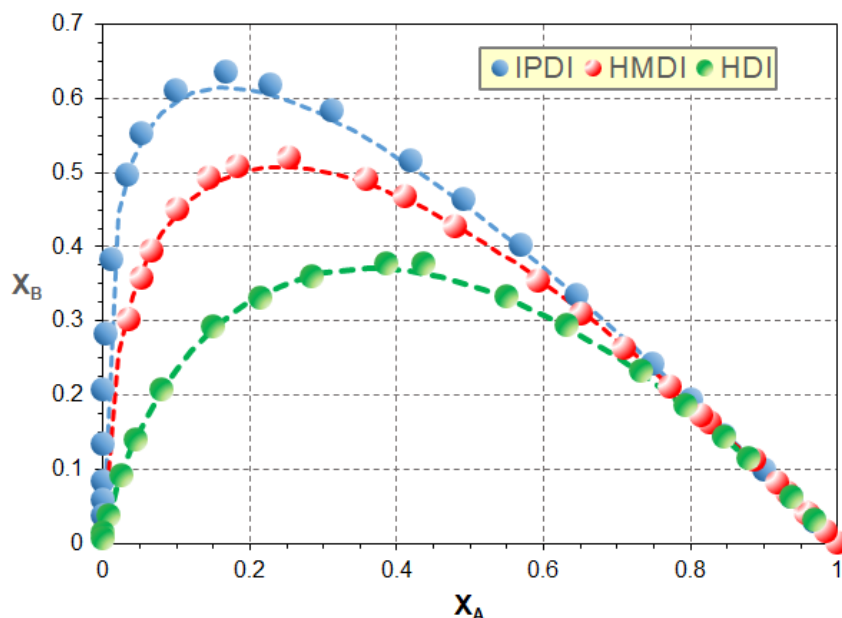
A szimbólumok a kísérleti adatokat, míg a szaggatott vonalak az egyenletekkel (16 – 18) illesztett eredményeket jelölik.

A 34. ábrán bemutatott kinetikai adatok kiértékelése a (16 – 18) egyenletekkel azt mutatta, hogy az IPDI aszimmetrikus diizocianát esetén az 1. modell megfelelően visszaadja a kinetikai tulajdonságokat.

Első közelítésként a reakcióidőtől függetlenül, az X_B és az X_A görbéiből a k_2/k_1 arány meghatározható a (19) egyenletnek a kísérleti adatokra való illesztésével, ahogyan a 35. ábrán is látható.

$$X_B = \frac{X_A^\alpha - X_A}{1 - \alpha} \quad (19)$$

$$\text{ahol } \alpha = \frac{k_2}{2k_1}$$



35. ábra X_B – X_A görbék a HDI, HMDI és IPDI reakcióira bután-1-ollal 80 °C-on. A diizocianátok (HDI, HMDI és IPDI) és a bután-1-ol kezdeti koncentrációja 0,01 M és 0,064 M. A szimbólumok a kísérleti adatokat, míg a szaggatott vonalak az egyenlettel (19) illesztett eredményeket jelölik.

A 35. ábra adatai szerint az illesztés a HDI, HMDI és IPDI esetében 80 °C-on $0,985 \pm 0,004$; $0,480 \pm 0,004$ és $0,273 \pm 0,004$ α értékeket eredményezett. Ezek az α értékek megfelelnek a k_2/k_1 $1,970 \pm 0,002$; $0,960 \pm 0,002$ és $0,546 \pm 0,002$ értékeknek a HDI, HMDI és IPDI esetében. Az eredmények azt mutatják, hogy a HMDI esetében a második izocianát csoport reaktivitása nem változik jelentősen az első izocianát csoport reakcióba lépése után. A második izocianát csoport azonban a HDI esetében reaktívabbá válik, az IPDI esetében pedig kevésbé reaktívvá, miután az első izocianát csoport bután-1-ollal reagált.

4.2.2 HDI, HMDI és IPDI és bután-1-ol nem katalizált reakciói különböző hőmérsékleteken

A k_1 és k_2 értékeit 50-80 °C hőmérséklet tartományban határoztuk meg a HDI, HMDI és IPDI bután-1-ollal történő katalizátor nélküli reakciójában. A pszeudo-elsőrendű sebességi állandók értékeit és azok szórásait a 4. táblázat tartalmazza.

4. táblázat A pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatók a HDI, HMDI és IPDI katalizátor nélküli reakcióira bután-1-ollal különböző hőmérsékleteken.

Sebességi együttható ($M^{-1}perc^{-1}$) $\times 10^4$	HDI	HMDI	IPDI
50 °C			
k_1	$5,02 \pm 0,08$	$0,99 \pm 0,02$	$3,72 \pm 0,08$
k_2	$6,72 \pm 0,14$	$0,92 \pm 0,08$	$1,70 \pm 0,04$
60 °C			
k_1	$7,21 \pm 0,06$	$1,05 \pm 0,01$	$4,37 \pm 0,09$
k_2	$10,64 \pm 0,13$	$1,01 \pm 0,03$	$1,89 \pm 0,11$
70 °C			
k_1	$10,20 \pm 0,35$	$2,54 \pm 0,05$	$10,53 \pm 0,19$
k_2	$16,61 \pm 1,10$	$2,27 \pm 0,04$	$5,45 \pm 0,11$
80 °C			
k_1	$13,11 \pm 0,10$	$3,61 \pm 0,02$	$12,33 \pm 0,23$
k_2	$25,62 \pm 0,26$	$3,29 \pm 0,04$	$6,42 \pm 0,35$

Az adatokból látható, hogy a k_1 és k_2 értékei mindegyik hőmérsékleten a HMDI < IPDI < HDI sorrendben nőnek, azaz az alifás diizocianátok reaktívabbak, mint a cikloalifás diizocianátok. Meg kell azonban említeni, hogy a (16 – 18) egyenletek alapján kapott k_1 érték az IPDI esetében a k_{AC} és a k_{AB} átlaga ($k_1 = (k_{AC} + k_{AB})/2$), míg a k_2 értéke a k_{CD} és a k_{BD} értékei között vannak (30. ábra, 2. modell). A kapott eredményeinket vizsgálva érdemes összehasonlítást végeznünk az alifás és az aromás diizocianátok reakciókészségével kapcsolatban.

Amint azt már korábban tárgyaltuk, az ilyen összehasonlítás elvégezhető, ha a reaktivitási adatokat azonos (vagy legalábbis nagyon hasonló) kísérleti körülmények között kaptuk. A tanszéki munkatársaink 80 °C-on mért adatait is figyelembe véve (5. táblázat), a k_1 értékek alapján megállapított reaktivitási sorrend a következő: HMDI < IPDI < HDI < 1,3-XDI < 2,6-TDI⁴⁶ < 4,4-MDI⁴⁴ < 2,4-TDI¹⁰¹.

Ez a tendencia összhangban van a szakirodalomban mások által leírt megfigyelésekkel, nevezetesen, hogy az aromás izocianátok reaktívabbak, mint az alifások, és hogy a xililén-diizocianátok reaktivitása az alifás és az aromás izocianátok között van, mivel az izocianát rész és a benzolgyűrű között egy metilénecsoport található.

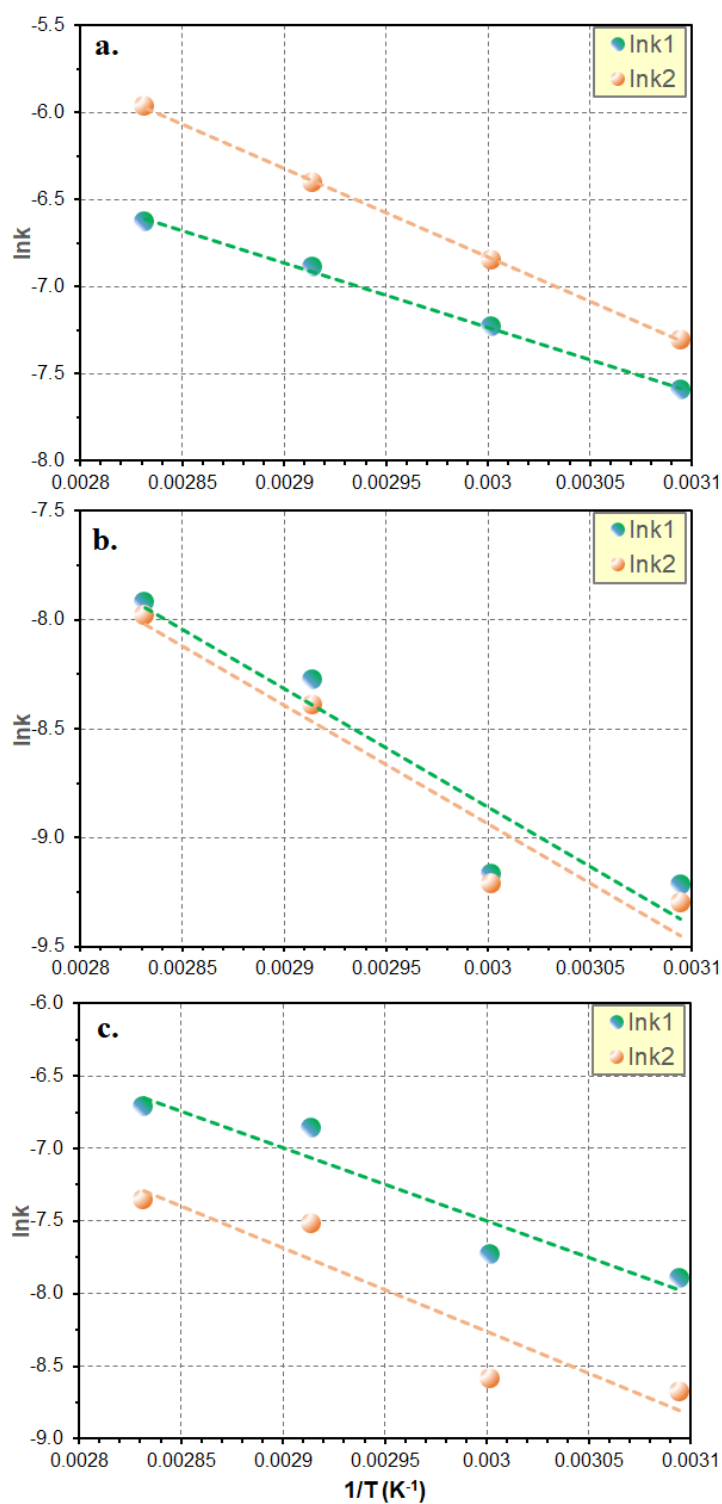
5. táblázat A 2,4-toluol-diizocianát (2,4-TDI)¹⁰⁴, 2,6-toluol-diizocianát (2,6 TDI)⁴⁶, 4,4'-difenilmetán-diizocianát (4,4'-MDI)⁴⁴ és 1,3-xililén-diizocianát (1,3-XDI)¹⁰³ bután-1-ollal való reakciójának k_1 pszeudo-elsőrendű sebességi állandói toluolban 80 °C-on.

Kezdeti koncentrációk: [diizocianát]₀=0,01 M és [bután-1-ol]₀=0,65 M. A ± értékek a szórást jelölik.

Sebességi állandók (M ⁻¹ min ⁻¹)	2,6-TDI	2,4-TDI*	4,4'-MDI*	1,3-XDI
k_1	0,035 ± 0,001	0,177 ± 0,05	0,162 ± 0,04	0,019 ± 0,002

*Az Arrhenius-egyenlet segítségével 80°C-ra extrapoláltuk.

A 36. ábra a pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatók hőmérséklet függését mutatja. A hőmérsékletfüggésből a látszólagos preexponenciális együtthatók természetes logaritmusát ($\ln A$) és az aktiválási energiákat (E_a) a jól ismert Arrhenius-egyenlet linearizált formájának illesztésével határoztuk meg. Az $\ln A$ és E_a értékeket a 6. táblázat tartalmazza.



36. ábra A sebességi együtthatók (k_1 és k_2) függése a hőmérséklettől a HDI **(a)**, HMDI **(b)** és IPDI **(c)** bután-1-ollal való reakciója esetén. A diizocianátok (HDI, HMDI és IPDI) és a bután-1-ol kezdeti koncentrációja 0,01 M, illetve 0,64 M. A szimbólumok a kísérleti adatokat, a szaggatott vonalak pedig az illesztett eredményeket jelölik.

6. táblázat A HDI, HMDI és IPDI bután-1-ollal való reakcióinak látszólagos Arrhenius-aktiválási paraméterei, azaz a preexponenciális tényezők természetes logaritmusai ($\ln A$) és az aktiválási energiák (E_a), amelyeket a k_1 ($\ln A_1$, $E_{a,1}$) és k_2 ($\ln A_2$, $E_{a,2}$) sebességi együtthatók hőmérsékletfüggése alapján határoztunk meg. A $\pm$ értékek a szórást jelölik.

Látszólagos aktiválási paraméterek	HDI	HMDI	IPDI
$\ln A_1$ [perc ⁻¹]	$3,84 \pm 0,40$	$7,59 \pm 3,58$	$7,67 \pm 3,45$
E_{a1} [kJ/mol]	$30,7 \pm 0,1$	$45,6 \pm 10,1$	$42,0 \pm 9,7$
$\ln A_2$ [perc ⁻¹]	$8,46 \pm 0,16$	$7,55 \pm 3,22$	$9,03 \pm 4,51$
E_{a2} [kJ/mol]	$42,6 \pm 0,04$	$45,7 \pm 9,1$	$47,9 \pm 12,7$

A 6. táblázat adataiból kiderül, hogy a látszólagos aktiválási energiák kb. 30 - 48 kJ/mol tartományba esnek, összhangban mások megfigyelésével¹¹⁶, amelyek nagyobbak az aromások esetében meghatározott értékekhez viszonyítva. Érdekes, hogy a HDI és az IPDI esetében a növekedett reaktivitás a második izocianát csoportnál annak ellenére megfigyelhető, hogy a viszonylag hosszú alkil- vagy cikloalkil csoporton keresztül a nem reagált izocianát részen nem várható a kialakuló karbamát csoport bármilyen közvetlen induktív hatása. Az IPDI-bután-1-ol reakció esetében a $k_1 > k_2$, azaz a második izocianát csoport csökkent reaktivitását láthatjuk, ami a korábban képződött karbamát csoport általi szterikus gátlással magyarázható.

Azonban, ahogy azt fentebb tárgyaltuk, az IPDI-adatok kiértékeléséhez az 1. modellt használtuk, amely a 2. modell egyszerűsített változata, így a k_1 és k_2 közötti különbségeket az aszimmetrikus IPDI-molekula -NCO-csoportjainak eltérő reakciókészsége is okozhatja. Ezen túlmenően az IPDI izocianát csoportjainak relatív reaktivitására vonatkozóan meglehetősen eltérő eredményekről számoltak be.¹¹⁷⁻¹²¹ Surivet és munkatársai az IPDI benzil-alkohollal való reakcióját vizsgálták 60°C-on ömlesztett állapotban, és azt találták, hogy a cikloalifás -NCO reaktivitása kb. háromszor nagyobb, mint az alifásé¹²², míg egy másik munkában az IPDI -NCO csoportjainak magasabb hőmérsékleten (110 °C) közel azonos reaktivitásáról számoltak be.¹¹⁴ Karpov és munkatársai kimutatták továbbá, hogy a két izocianát csoport reaktivitási aránya erősen függ az alkalmazott katalizátortól. Meghatározták toluolban a reaktivitási arányokat katalizátor nélkül, DABCO (1,4-diazabicyclo[2,2,2]oktán) vagy DBTDL (dibutil-ón-dilaurát) jelenlétében, majd megadták a cikloalifás-NCO és az alifás-NCO sebességi állandóinak az arányait, amire 1,6; 0,6; illetve 15 értékeket kaptak.⁵³

A két izoforon-izocianát csoport azonos reaktivitásáról számoltak be az IPDI-allil-alkohol és az IPDI-izopropanol¹²³, valamint az IPDI-hidroxil végződésű polibutadién rendszerek esetében.¹²⁴

NMR-vizsgálatokkal azt is kimutatták, hogy a kereskedelmi forgalomban kapható izoforon-diizocianát kb. 72% *cis*- és 28% *trans*-izomert tartalmaz.¹²³ Ennek megfelelően elvileg a négy különböző -NCO-csoport vehet részt a reakcióban.

Az IPDI és a bután-1-ol reakciójától eltérően a HDI-bután-1-ol reakció rendszer várhatóan kevésbé összetett lesz a szimmetrikus izocianát csoportok jelenléte miatt.

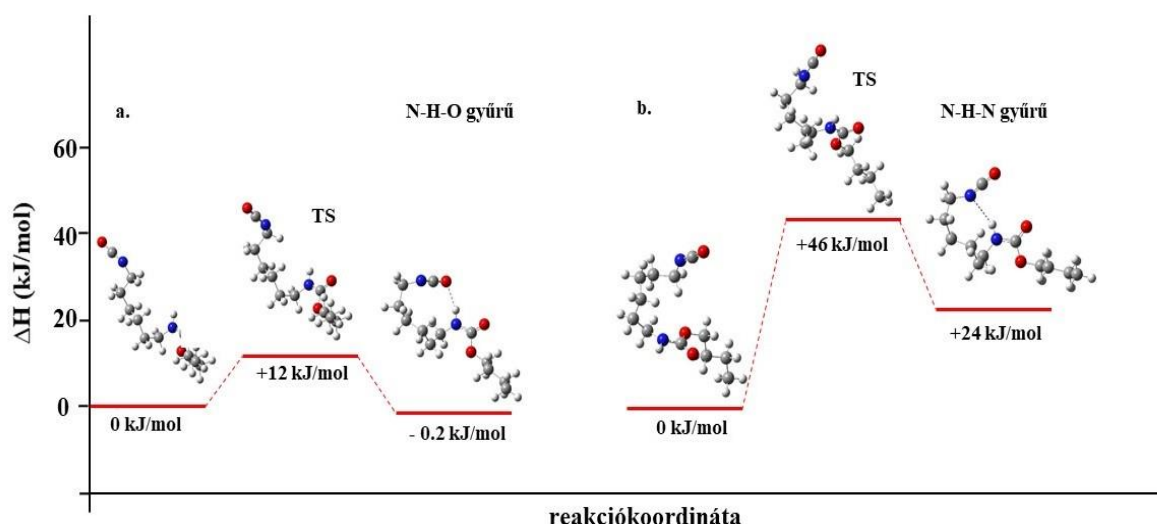
A HDI esetében az egyszer már reagált izocianát nagyobb reaktivitása ($k_1 < k_2$) volt megfigyelhető. Ez a megállapítás a 36. ábra és a 6. táblázat adataiból is kitűnik. A k_1 és k_2 értékek közötti különbség a hőmérséklet csökkenésével csökken, és feltételezhető, hogy alacsonyabb hőmérsékleten a k_1 és k_2 értéke közel azonos lesz. A HDI-bután-1-ol reakciót 25 °C hőmérsékleten végrehajtva valóban nagyon hasonló értékeket kaptunk a k_1 és k_2 -re ($1,44 \times 10^{-4} \text{ perc}^{-1}$ és $1,66 \times 10^{-4} \text{ perc}^{-1}$).

Az is megfigyelhető, hogy bár a második folyamat látszólagos aktiválási energiája nagyobb, mint az elsőé, a bután-1-ol gyorsabban lép reakcióba az egyszer reagált diizocianáttal, mint az első izocianát csoporttal. Ez a megállapítás arra utal, hogy a reakció összetettebb, és a megfigyelt sebességi állandók meghatározásában az aktiválási energián kívül a preexponenciális tényező, azaz az entrópia tag is jelentős szerepet játszik.¹⁰⁶

D'Arlas és munkatársai HDMI-poli(karbonát-co-észter)diol reakciójánál autokatalitikus hatást figyeltek meg az első izocianátcsoporthoz tartozó reakcióját követően, de a reakció körülményei jelentősen eltértek a miénktől, különösen a magasabb hőmérséklet esetén (110-140 °C tartományban).¹²⁵

A szakirodalmi adatok és a kísérleti megfigyeléseink alapján azt feltételeztük, hogy a HDI bután-1-ollal történő reakciójának egyik lehetséges összetettsége a képződött karbamát csoport hidrogénatomjának és a még el nem reagált izocianát nitrogén- és/vagy oxigénatomjának potenciális intramolekuláris kölcsönhatásából származhat. Az említett atomok gyűrűt képezhetnek és egy „belső” autokatalitikus hatást idézhetnek elő. Hasonló autokatalitikus hatást figyeltek meg a 2,2-MDI esetében is Caraculacu és munkatársai.¹²⁶ Ennek alapján várható, hogy a hidrogénkötésen keresztül kialakuló intramolekuláris gyűrű kialakulása megváltoztatja az elektronok eloszlását a reagáló izocianát csoportban, úgy, hogy az érzékenyebbé válhat a nukleofil addícióra bután-1-ollal szemben.

DFT számításokkal vizsgáltuk az N–H–N és N–H–O hidak kialakulásának lehetőségét, valamint a reagáló izocianátcsoporthoz tartozó atomjainak Mulliken töltések értékét a gyűrűképződés előtt és után. A gyűrűképződések DFT eredményeit a 37. ábra míg a Mulliken töltéseket a 7. táblázat foglalja össze.



37. ábra Az N–H–O (a) és az N–H–N gyűrű (b) kialakulása során az egyszer reagált HDI-ben bekövetkező entalpiaváltozások a kiindulási állapothoz képest.
A TS az átmeneti állapotot jelöli.

A 37. ábrán látható, hogy mindkét esetben lehetséges az intramolekuláris gyűrűk képződése. Az N–H–O illetve az N–H–N gyűrű entalpiája $-0,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ és $+24 \text{ kJ mol}^{-1}$. Továbbá az N–H–O gyűrűképződés relatív aktiválási entalpiája ($+12 \text{ kJ mol}^{-1}$) alacsonyabb volt, mint az N–H–N gyűrű képződésének ($+46 \text{ kJ mol}^{-1}$).

7. táblázat A reagáló izocianát csoport atomjainak Mulliken-töltései a nem reagált (kezdeti), az egyszer reagált, gyűrű nélküli és az egyszer reagált, N-H-N és N-H-O gyűrűvel rendelkező HDI esetében B3LYP 6-31+ G(d) elméleti szinten számolva.

	Kezdeti	Nincs gyűrű	N–H–N gyűrű	N–H–O gyűrű
N	-0,429	-0,429	-0,433	-0,412
C	+0,605	+0,606	+0,621	+0,630
O	-0,433	-0,437	-0,422	-0,446

A 7. táblázat adataiból a várakozásainknak és a korábban tárgyaltaknak megfelelően feltételezhető, hogy a bután-1-ol hozzáadása a HDI-hez nem változtatja meg jelentősen a megmaradó izocianát csoport elektroneloszlását.

A gyűrűképződések esetében azonban a Mulliken-töltés jelentősen megváltozott, különösen a szénatom töltése lett pozitívabb érték, ami kedvező reakcióutat tesz lehetővé az egyszer reagált HDI -NCO-csoportja és a bután-1-ol közötti nukleofil addíció számára.

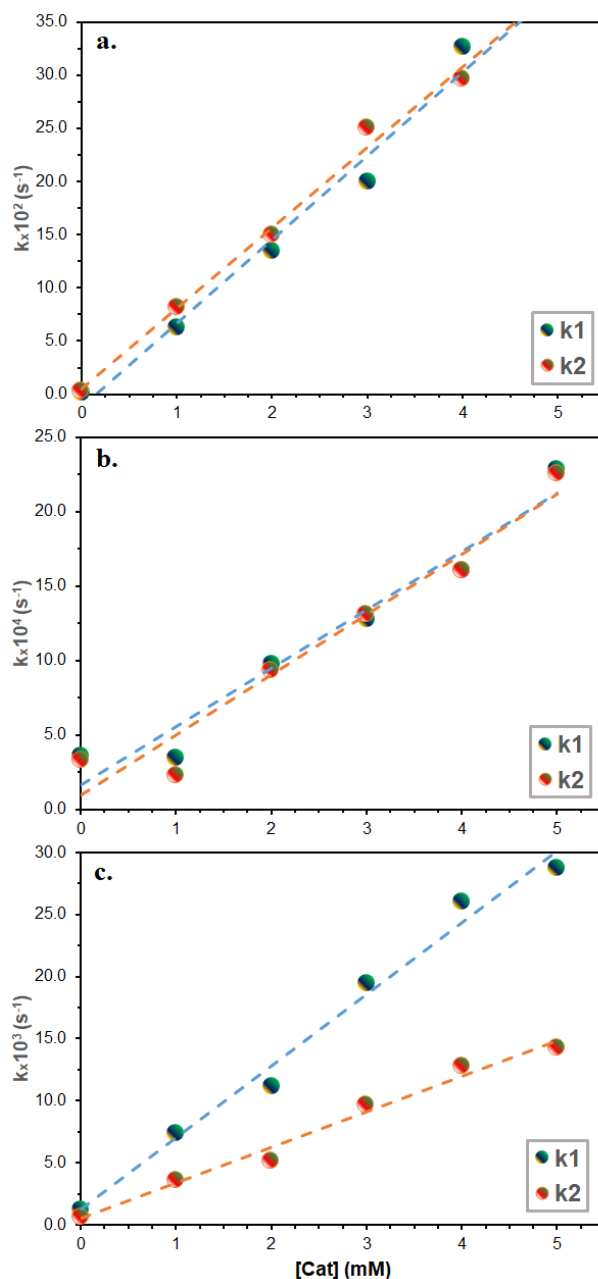
A HMDI-bután-1-ol reakció esetében csak minimálisan volt megfigyelhető az egyszeresen reagált izocianátnak csökkent a reaktivitása.

Az első és a második izocianát csoportra vonatkozó sebességi állandók aránya körülbelül 1,1, ami gyakorlatilag nem változott a hőmérséklet függvényében. (4. táblázat). A szakirodalomban szintén a második izocianát csoport csökkent reaktivitásáról számoltak be HMDI-benzil-alkohol reakció esetében is, azonban a hatás sokkal nagyobbnak bizonyult, itt a két sebességi állandó aránya 2 volt, amely jelentősen eltér az általunk tapasztaltaktól.¹²²

Meg kell azonban jegyezni, hogy a kereskedelmi forgalomban kapható HMDI három, azaz, cisz-transz (65%), transz-transz (30%) és cisz-cisz (5%) konfigurációjú izomer keveréke.¹²⁷ Elméletileg az -NCO-csoportok reaktivitása eltérő lehet, de eredményeink alapján úgy tűnik, hogy nincs jelentős különbség köztük, amint azt az 1. modellnek a kísérleti adatokra való jó illeszkedése alapján meg lehet ítélni.

4.2.3 HDI, HMDI és IPDI és bután-1-ol katalizált reakciói ón-bisz (2-etil-hexanoát)-tal

A HDI, HMDI és IPDI reakcióit bután-1-ollal 80 °C hőmérsékleten különböző koncentrációjú ón-bisz (2-etilhexanoát) katalizátor jelenlétében is vizsgáltuk. A megfigyelt sebességi állandók (k_{obs}) értékeit a katalizátor koncentrációjának függvényében ábrázolva azt találtuk, hogy a k_{obs} értékek lineárisan változnak a katalizátor koncentrációjával (38. ábra).



38. ábra A sebességi együtthatók (k_1 és k_2) függése az ón-bisz (2-etil-hexanoát) koncentrációjától a HDI (a), HMDI (b) és IPDI (c) reakciójában a bután-1-ollal 80 °C-on. A diizocianátok (HDI, HMDI és IPDI) és a bután-1-ol kezdeti koncentrációja 0,01 M, illetve 0,64 M. A szimbólumok a kísérleti adatokat, a szaggatott vonalak pedig az illesztett eredményeket jelölik.

Így a $k_{\text{obs},i}$ a (20) egyenlet segítségével a következőképpen fejezhető ki:

$$k_{\text{obs},i} = k_{i,\text{uncat}} + k_{i,\text{cat}} \quad (20)$$

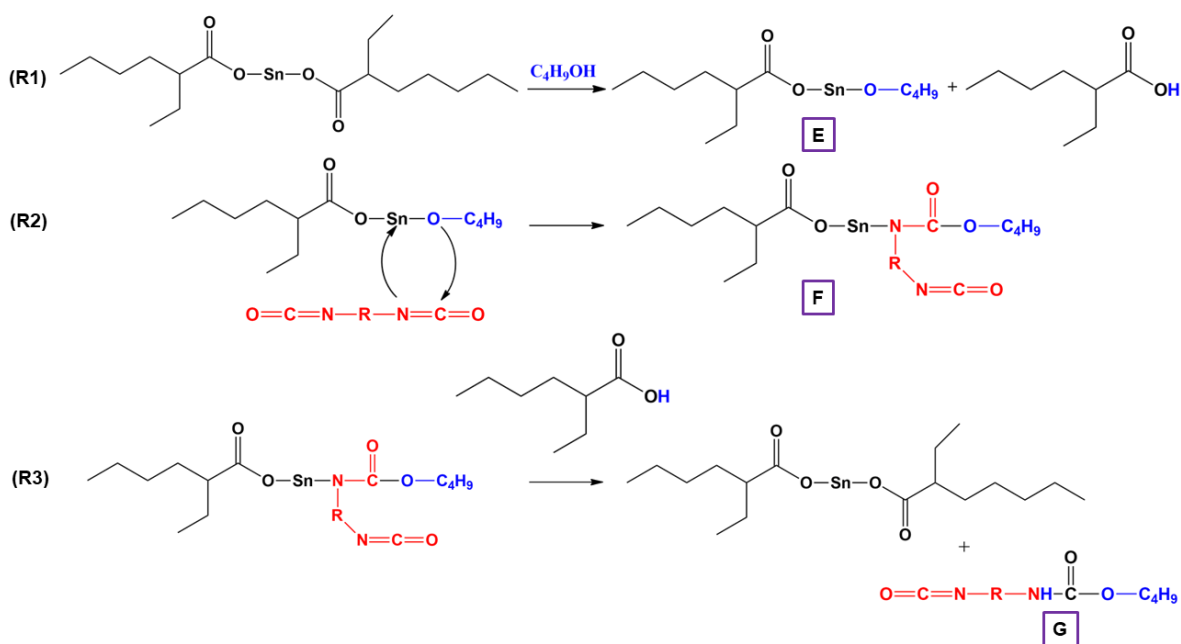
ahol $k_{i,\text{uncat}}$ és $k_{i,\text{cat}}$ a katalizálatlan és a katalizált reakció megfelelő sebességi állandóit jelöli. A $k_{1,\text{cat}}$ és $k_{2,\text{cat}}$ értékeket és azok szórásait a 8. táblázat foglalja össze.

8. táblázat $k_{1,\text{cat}}$ and $k_{2,\text{cat}}$ értékek a HDI, HMDI és IPDI bután-1-ollal történő, ón-bisz (2-etilhexanoáttal) katalizált reakcióira 80 °C-on.

Sebességi állandó ($\text{M}^{-1}\text{perc}^{-1}$)	HDI	HMDI	IPDI
$k_{1,\text{cat}}$	$78,8 \pm 7,0$	$0,39 \pm 0,04$	$5,77 \pm 0,34$
$k_{2,\text{cat}}$	$77,4 \pm 4,4$	$0,40 \pm 0,05$	$2,86 \pm 0,19$
Sebességi állandó ($\text{M}^{-1}\text{perc}^{-1}$) $\cdot 10^4$			
$k_{1,\text{uncat}}$	$13,11 \pm 0,10$	$3,61 \pm 0,02$	$12,33 \pm 0,23$
$k_{2,\text{uncat}}$	$25,62 \pm 0,26$	$3,29 \pm 0,04$	$6,42 \pm 0,35$

Az 8. táblázat és a 38. ábra adataiból megállapítható, hogy a HDI esetében a $k_{1,\text{uncat}}$ és $k_{2,\text{uncat}}$ között jelentős különbséget tapasztalunk, szemben a katalizált reakció esetében tapasztaltakkal, ahol a $k_{1,\text{cat}}$ és a $k_{2,\text{cat}}$ értékei közel hasonlóak. A HMDI és az IPDI esetében $k_{1,\text{cat}}/k_{2,\text{cat}}$ aránya a $k_{1,\text{uncat}}/k_{2,\text{uncat}}$ értékéhez képest megközelítőleg változatlan marad. Az IPDI esetében azonban a katalizátor által aktivált második reagáló izocianát csoportot sztérikusan gátolhatja az első izocianát csoport és a bután-1-ol reakciójában képződött karbamát. A 39. ábra a Bloodworth és Davies¹²⁸ munkája alapján javasolt mechanizmust mutatja be az ón-bisz (2-etilhexanoát) -tal katalizált uretán-képződési reakcióra. A közölt mechanizmus szerint az (R1) reakcióban az ón-bisz (2-etil-hexanoát) -ban ligandum csere megy végbe bután-1-ollal, amelyet az ón-bisz (butiloxi-2-etilhexanoát) (E vegyület) és a diizocianát reakciója követ az (R2) reakcióban, amely a karbamát tartalmú addukt (F vegyület) képződéséhez vezet.

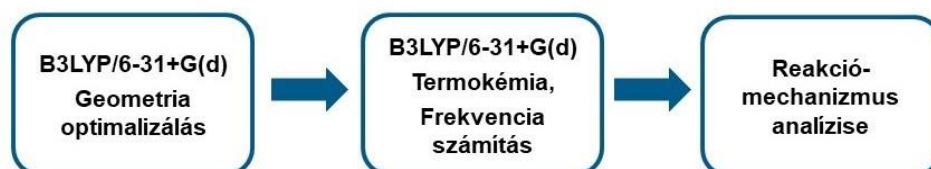
Az (R3) reakcióban a katalizátort visszanyerjük a szabad uretán-vegyület (G vegyület) egyidejű képződésével. Mivel az F vegyület karbamát csoportjában nincs hidrogénatom, a 39. ábrán látható hidrogénkötéssel történő gyűrűképzés nem lehetséges.



39. ábra Az uretánképződés ón-bisz (2-etilhexanoát) általi katalízisének javasolt mechanizmusa

4.3 Különböző diizocianátok (XDI, HDI, HMDI, IPDI) bután-1-ollal történő reakcióinak kvantumkémiai vizsgálata

Az előzőekben már ismertetésre került, hogy Gaussian 16 program csomag¹⁰² használatával a geometriai optimalizálást és a termokémiai tulajdonságok meghatározását B3LYP módszerrel 6-31+G(d) báziskészlettel végeztük. Első lépésben a geometriák optimalizálása, valamint az átmeneti állapotok (TS-ek) megkeresése volt a feladat. Ezt követően az optimalizált szerkezeteken frekvenciaszámításokat végeztünk a reakciómechanizmus termodinamikai tulajdonságainak meghatározására. A reakció energiaprofiljának megerősítésére az átmeneti állapotok szerkezetein belső reakciókoordináta (IRC)^{96,100} számításokat végeztünk. Végezetül a kapott eredményekből meghatározzuk az aktiválási energiákat.



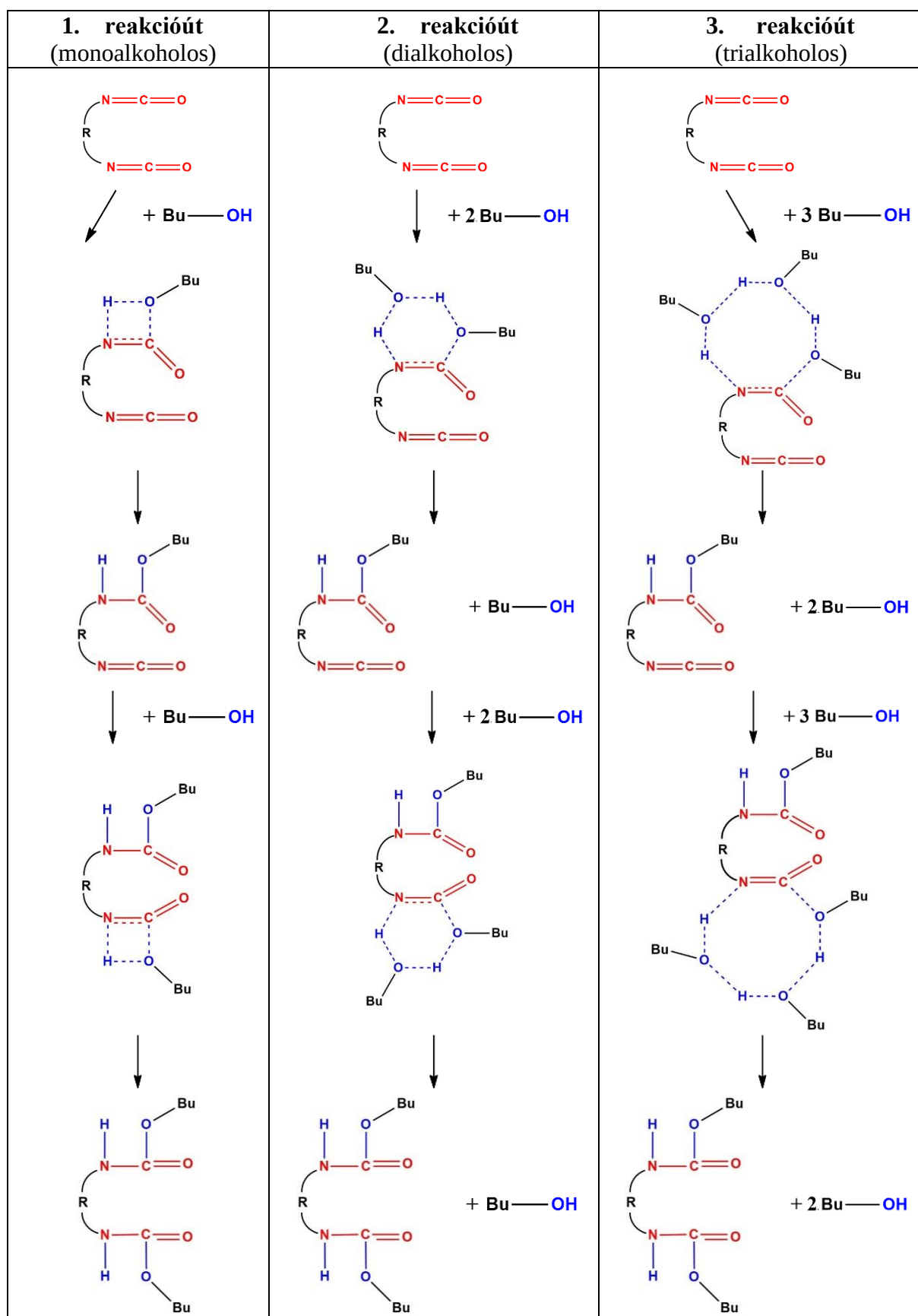
40. ábra A számítási folyamat sematikus ábrája.

4.3.1 Az uretán-képződés reakciómechanizmusa

Az uretán csoport szintézisének általános jellemzőiről számos vizsgálatot végeztek.¹²⁹⁻¹³³ Korábbiakban azt javasolták, hogy az uretán-képződési reakciók két úton keresztül mehetnek végbe: az egyik az úgynevezett koncertikus a másik pedig a lépcsőzetes mechanizmus.¹³⁴ A koncertikus mechanizmusban az alkohol addíciója az izocianát N–C kötésén keresztül történik és azonnal a terméket eredményezi. A lépcsőzetes reakcióban az alkohol hozzáadása az izocianát C–O kötésén keresztül történik, ami egy enol intermediert eredményez, majd protontranszfer által tautomerizálódik, és így uretán terméket képződik.¹¹²

A mi DFT-számításaink szerint a koncertikus mechanizmus kedvezőbbnek bizonyult a lépcsőzetes mechanizmushoz képest, így a továbbiakban ezt a reakcióutat vettük górcső alá. A vizsgálat során viszont arra megállapításra jutottunk, hogy a kísérleti eredményeinkhez képest a DFT számítás eredményei sokkal magasabb reakciógát értéket mutattak, emiatt pedig újabb mechanizmusok vizsgálatára fókuszáltunk. E. A. Chernova és társai feltételezték, hogy az alkoholok és izocianátok reakciója egy közbenső ciklikus átmeneti állapot kialakulásával megy végbe, amely hidrogénkötésekkel kapcsolódó alkohol molekulákat tartalmaz.¹³⁵⁻¹³⁶ Egy ilyen ciklikus szerkezet kialakítása nem igényel nagy energiaráfordítást, mivel a hidrogénkötés deformációs entalpiáját az új C–O és N–H kötések képződése kompenzálja. A hidrogénkötésekkel összekapcsolt két vagy több alkohol molekulából álló lánc nagyobb flexibilitással rendelkezik, mint a monoalkoholos mechanizmus esetén képződött intermedier, továbbá a hattagú gyűrű kisebb feszültségekkel rendelkezik, mint a négytagú. Emiatt az alkohol és az izocianát kölcsönhatás során a ciklikus átmeneti állapot kialakulásának valószínűsége lényegesen nagyobb, mint a monoalkoholos gyűrű képződésének lehetősége. A javasolt autokatalitikus reakciók 6 vagy 8 atomos gyűrűs átmeneti állapotokon keresztül mennek végbe az összehangolt protontranszport érdekében. A reakcióban 1 vagy 2 további alkohol molekula működik autokatalizátorként.¹³⁷

A 41. ábra szemlélteti a mono-, di- és trialkoholos mechanizmusok szerint végbemenő folyamatokat. Számításaink során megvizsgáltuk az alkohol autokatalitikus hatását az izocianát csoport C–N kötésén keresztül végbemenő folyamatára nézve, a molekulákon található mindkét izocianát csoport esetében.

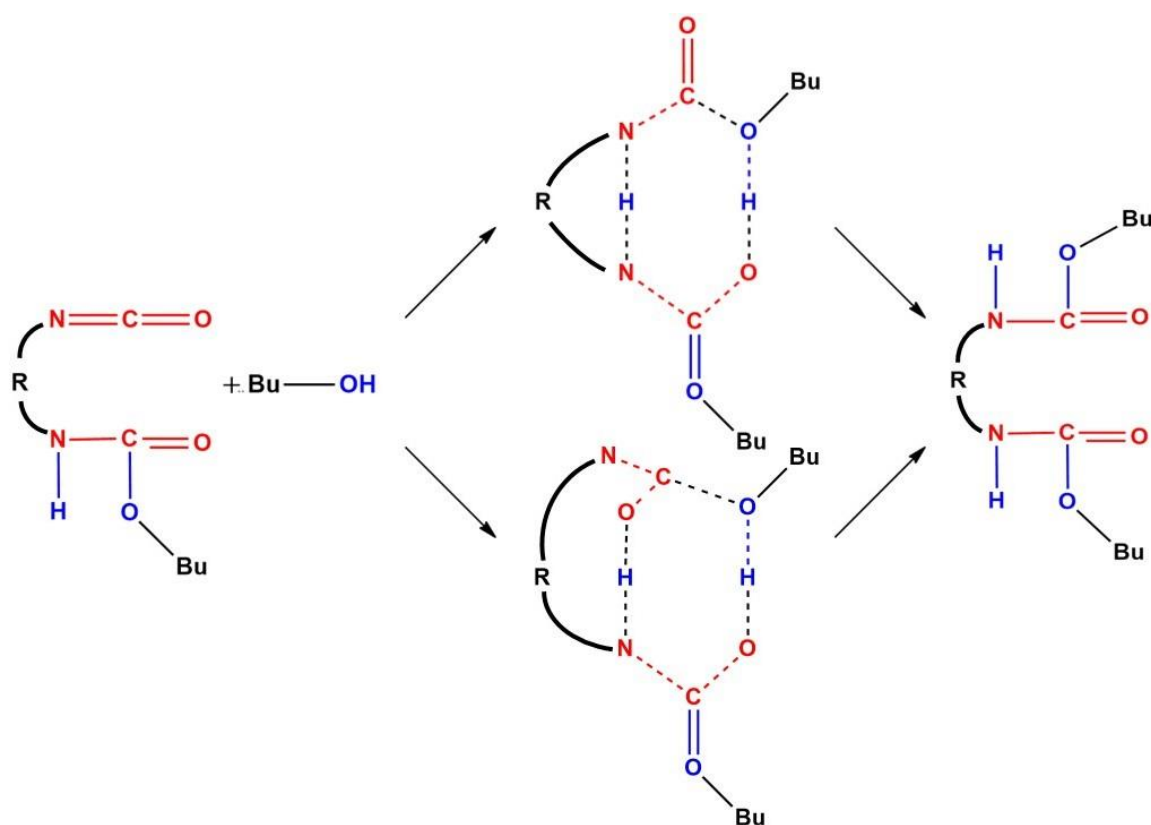


41. ábra Számításaink során vizsgált ureánképződési mechanizmusok: monoalkoholos koncertikus mechanizmus és alkohol által autokatalizált mechanizmus dialkoholos illetve trialkoholos formában

A kísérleti megfigyeléseink során a HDI bután-1-ollal történő reakciójánál azt állapítottuk meg, hogy a második izocianát csoport reakciója gyorsabban lezajlik az első izocianáthoz képest. Úgy gondoltuk, ahogy már fentebb is ismertettük, ez az esetleges autokatalitikus hatás a molekula karbamát csoportjának a nitrogén- és/vagy oxigénatomjának potenciális intramolekuláris kölcsönhatásából származhat.

C. Gertig és kollégái egy olyan mechanizmust dolgoztak ki, amely során különböző átmeneti állapotokat azonosítottak az uretáncsoporttal vagy annak tautomerjével.¹³⁷ Ebben a tanulmányban egy másik különálló molekula karbamát csoportját használták a számításaiknál, velünk ellentétben, ugyanis mi figyelembe vettük a diizocianátok esetén fellépő esetleges molekulán belüli kölcsönhatásokat.

Továbbá DFT számításokkal vizsgáltuk az N–H–N hidak kialakulásának lehetősége mellett még az N–H–O hidak képződését is (42. ábra).



42. ábra A második izocianát csoport reakciója során az átmeneti állapotban képződő intramolekuláris gyűrűk szerkezete (N–H–N gyűrű, N–H–O gyűrű).

4.3.2 Az optimált geometriákhoz számított termokémiai adatok

Az előző pontban ismertetésre került mechanizmusok összehasonlítása céljából minden egyes lépés geometriáját optimalizáltuk, majd a termodinamikai paramétereiket is meghatároztuk. XDI, HDI, HMDI és IPDI és bután-1-ol reakcióit vizsgáltuk B3LYP 6-31+G(d) elméleti szinten 298,15 K hőmérsékleten, 1 atm nyomáson, toluol oldószerben¹³⁸. A reakciók relatív energia ($\Delta E(T)$) értékeit a 9. táblázatban foglaltuk össze.

Eredményeinkből látható, hogy mindegyik diizocianát esetében a koncertikus mechanizmusnak túl nagy az energiagát magassága. A dibutanolos és tributanolos mechanizmusnál kapott energia értékek nagyságrendileg jól közelítenek a kísérletileg meghatározott értékeinkhez. A kapott eredmények alapján kimondhatjuk, hogy a 6 atomos gyűrűs átmeneti állapottal szemben még alacsonyabb energiagát mutatkozik a 8 atomos gyűrűs átmeneti állapotok esetében. Szükséges megemlítenünk, hogy ez az autokatalitikus hatás csak akkor érvényesülhet, ha elegendő alkohol molekula áll rendelkezésre, a mi kísérleti körülményeink mellett (64-szeres alkohol felesleg) pedig ez biztosított. Az uretán csoport autokatalikus hatását vizsgálva azt láthatjuk, hogy csak a HDI esetében közelítünk a kísérleti úton kapott értékekhez, valamint az N–H–N és az N–H–O gyűrűs átmeneti állapotok közül az N–H–N -es út energetikailag kedvezményezettebb.

Az egyes lépésekhez tartozó optimált geometriákat az 1-16-os függelékek szemléltetik. Koncertikus mechanizmusnál láthatjuk, hogy a reaktáns komplexekben (RC1, RC2) az izocianát csoport N–C kötés távolsága 1,203 – 1,215 Å, az átmeneti állapotokban (TS1, TS2) 1,300 – 1,304 Å, a kialakult uretán csoportban 1,349 – 1,368 Å (IM, PC). A hidroxil csoport kötéstávolságai RC1, RC2-nél 0,970 – 0,975 Å. Az OH-csoport pozitívabb töltésű hidrogénje az izocianát csoport elektronban gazdag nitrogénje felé orientálódik, amely azt eredményezi, hogy a kötések megnyúlnak 1,179 – 1,191 Å-re, az NCO-csoport meghajlik a koncentrikus átmeneti állapotot létrehozva.

A dibutanolos mechanizmusnál az egyik butanol hidroxil-csoportjának hidrogénje az NCO csoport N-vel egy hidrogénkötést (1,498- 1,560 Å) hoz létre, majd a másik butanol oxigénjének nemkötő elektronpárjai az NCO-csoport pozitív töltésű C-atomjával egy C–O kötet (1,570-1,585 Å) létesítenek, a hidrogén pedig átkerül a másik alkohol molekulára. A ciklikus átmeneti állapotra jellemző kötéstávolságoknál megfigyelhető, hogy a butanol hidroxil csoportjában lévő O–H kötés távolságok szinte csak minimálisan növekszenek, az izocianát csoport N–C kötése pedig a koncertikus átmeneti állapotra jellemző kötéstávolságot mutatja.

Az autokatalízis létrejöhet három butanol molekula részvételével is. A reaktáns komplex és az átmeneti állapotok közötti változások a kötéstávolságok esetében a hidroxil-csoportnál és az NCO-csoport N–C kötésénél nem jelentősek, minimális kötés megnyúlás figyelhető meg. Viszont az NCO-csoport nitrogénje és a butanol hidroxil-csoportjának a hidrogénje közötti távolság a következő sorrendben nőtt: monobutanolos > dibutanolos > tributanolos mechanizmus. Az azonos mechanizmusoknál a molekulán belüli izocianát csoportok optimált geometriái között számottevő különbséget nem láthatunk.

A második izocianát csoport reakciójánál megvizsgáltuk annak a lehetőségét, hogy a már meglévő mono-uretán csoport okozhat-e autokatalitikus hatást a következő izocianát-alkohol reakció esetében. Kétféle átmeneti állapotot tanulmányoztunk, mint ahogy a 41. ábrán is bemutattuk: az egyik az úgynevezett N–H–N gyűrűs, a másik az N–H–O gyűrűs reakcióút.

Az N–H–N gyűrűs átmeneti állapotnál az NCO-csoport közeledik az uretán-csoport felé, majd az előzőekben is bemutatott módon meghajlik, ezáltal sztérikusan nem lesz gátolt a C-atom, a N-atom pedig 1,708 – 1,867 Å – re lesz az uretán-csoport hidrogénjéhez képest. Az izocianát C-atomja és a butanol O-atomja közötti kötéstávolság 1,473 – 1,530 Å, továbbá a hidroxil-csoport hidrogénje és az uretán csoport oxigénje közötti távolság 1,054 - 1,211 Å lett.

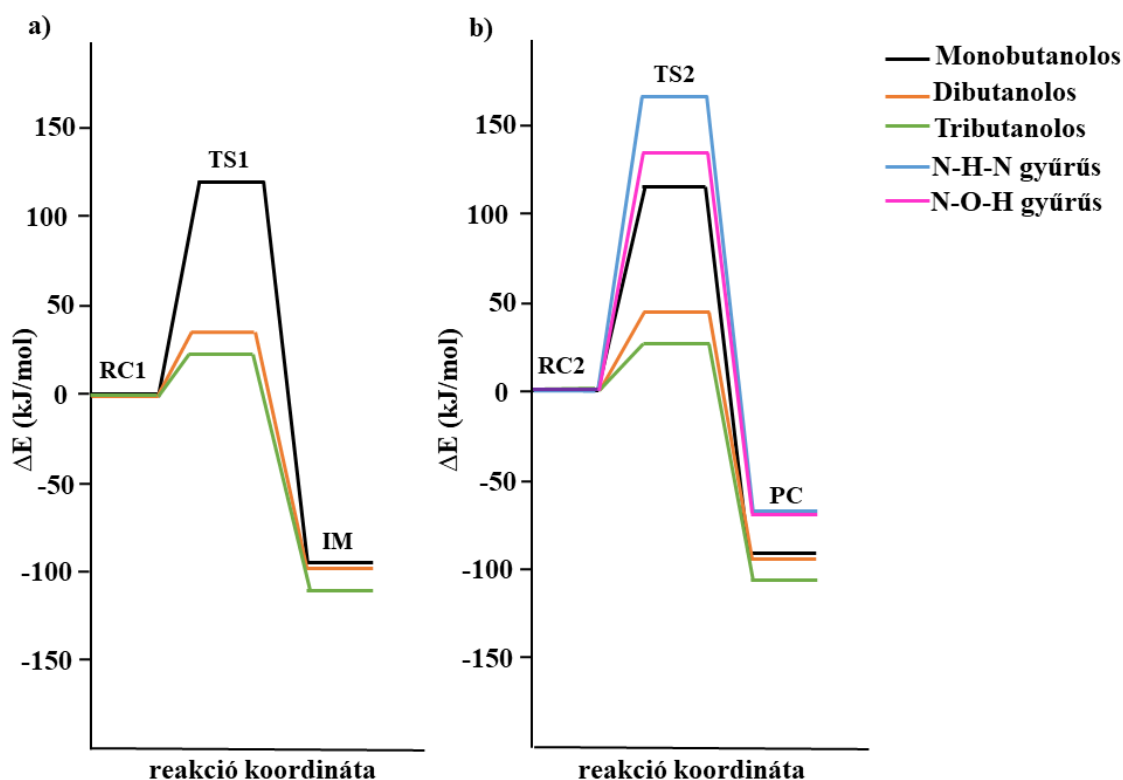
Az N–H–O gyűrűs mechanizmus esetében is elkezd az NCO-csoport közeledni az uretán-csoport felé, viszont az NCO-csoport befelé, a szénlánc irányába visszahajlik, ezáltal az O–H hidrogénkötés létre tud jönni 1,668 – 1,853 Å kötéstávolsággal. A többi atom közötti kötéstávolság az N–H–N gyűrűs átmeneti állapothoz képest nem változik számottevően.

9. táblázat B3LYP 6-31+G(d) elméleti szinten számolt reakciók relatív energiái (ΔE)
($T = 298,15$ K, és $p = 1$ atm) Minden érték kJ/mol-ban van megadva.

		ΔE				
		XDI	HDI	HMDI	IPDI1	IPDI2
monobutanolos	RC1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	TS1	121.1	123.7	125.2	110.4	109.1
	IM	− 98.6	− 94.0	− 89.5	− 78.9	− 79.9
	RC2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	TS2	119.9	122.6	122.7	164.0	150.6
	PC	− 93.8	− 95.2	− 92.0	− 52.5	− 64.7
dibutanolos	RC1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	TS1	38.5	50.2	48.3	56.2	44.2
	IM	− 100.3	− 88.4	− 88.5	− 81.3	− 92.5
	RC2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	TS2	43.5	45.9	48.5	58.6	45.8
	PC	− 95.2	− 88.7	− 88.8	− 79.7	− 91.9
tributanolos	RC1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	TS1	22.2	41.2	31.0	27.8	20.9
	IM	− 109.0	− 87.8	− 102.5	− 95.0	− 108.3
	RC2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	TS2	25.2	57.6	31.4	46.3	42.0
	PC	− 104.4	− 74.6	− 101.9	− 59.0	− 87.1
N–H–N gyűrűs	RC2	0.0	0.0	0.0	-	-
	TS2	165.1	54.2	159.4	-	-
	PC	− 70.2	− 58.9	− 67.3	-	-
N–H–O gyűrűs	RC2	0.0	0.0	0.0	0.0	
	TS2	135.6	67.5	112.3	89.3	
	PC	− 71.4	− 63.6	− 35.2	− 54.9	

4.3.2.1 XDI és bután-1-ol reakciója

Az XDI és bután-1-ol reakció mechanizmusának vizsgálatára a 43. ábrán a ΔE relatív energiákat a reakciókoordináta függvényében ábrázoltuk. Az egyes lépésekhez tartozó optimált geometriákat a 1-es, 2-es, 3-as és 4 –es függelék szemlélteti.

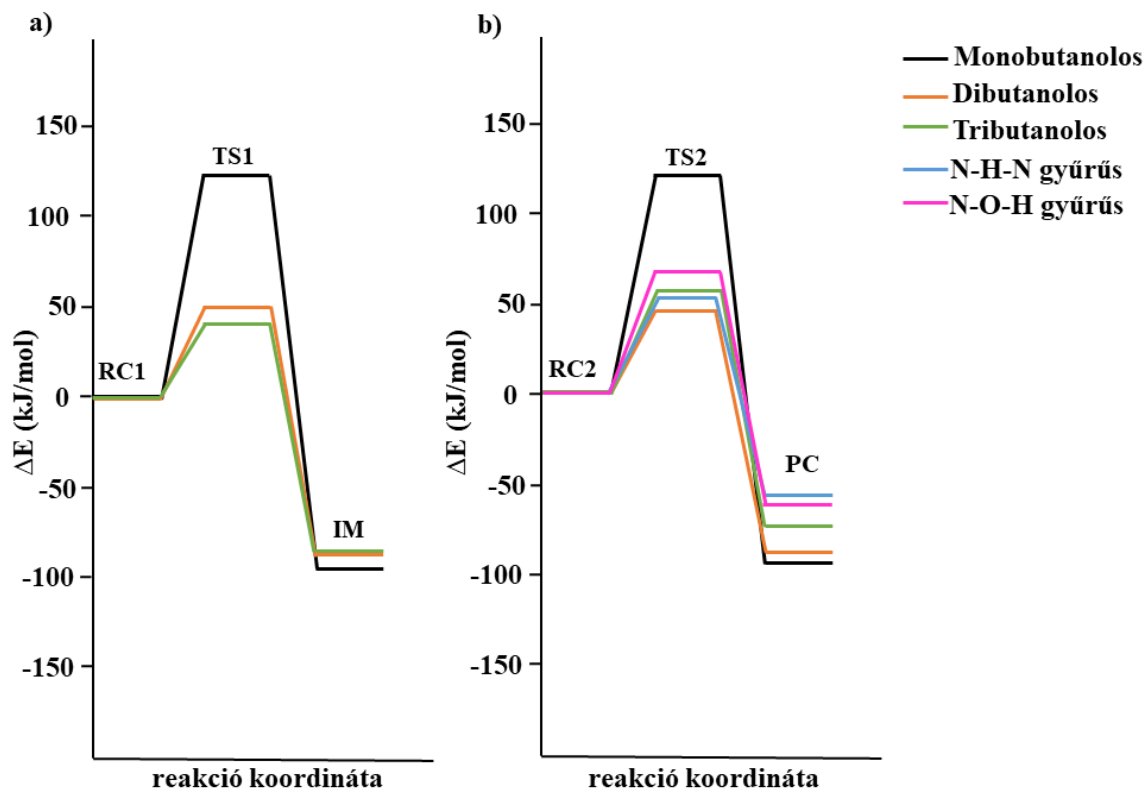


43. ábra XDI első (a) és második (b) izocianát csoportjának és a bután-1-ol reakciójának energia profilja B3LYP 6-31+ G(d) elméleti szinten számolva, 298.15 K hőmérsékleten és 1 atm nyomáson.

A különböző reakciómechanizmusokat megfigyelve láthatjuk, hogy a tributanolos úthoz tartozó gát magasságok ($E_{a1}=22,2$ kJ/mol, $E_{a2}=25,2$ kJ/mol) közelítenek leginkább a kísérleti eredményeinkhez ($E_{a1}=28,7$ kJ/mol, $E_{a2}=31,0$ kJ/mol). A második izocianát csoport esetében az uretán csoport autokatalitikus hatása sem az N–H–N -es ($E_{a2}=165,1$ kJ/mol), sem pedig az N–H–O -s ($E_{a2}=135,6$ kJ/mol) reakcióútnál nem érvényesül. Ennek sztérikus okai lehetnek, továbbá a gyűrűfeszültség is hatással van rá. Mindegyik mechanizmusnál az első és a második izocianát csoport aktiválási energiája 298,15 K hőmérsékleten és 1 atm nyomáson számolva majdnem azonos értékeket hozott, amelyet szintén alátámasztották a kísérleti eredményeink is. Az XDI félig aromás jellegét jól mutatják a számított aktiválási energiák, ugyanis a többi diizocianáttal összehasonlítva a legalacsonyabb gátmagasságokat kaptuk eredményül minden mechanizmusnál.

4.3.2.2 HDI és bután-1-ol reakciója

Az HDI és bután-1-ol reakciójának energiaprofilját a 44. ábrán láthatjuk. Az egyes lépésekhez tartozó optimált geometriákat az 5-ös, 6-os, 7-es és 8-as függelék szemlélteti.



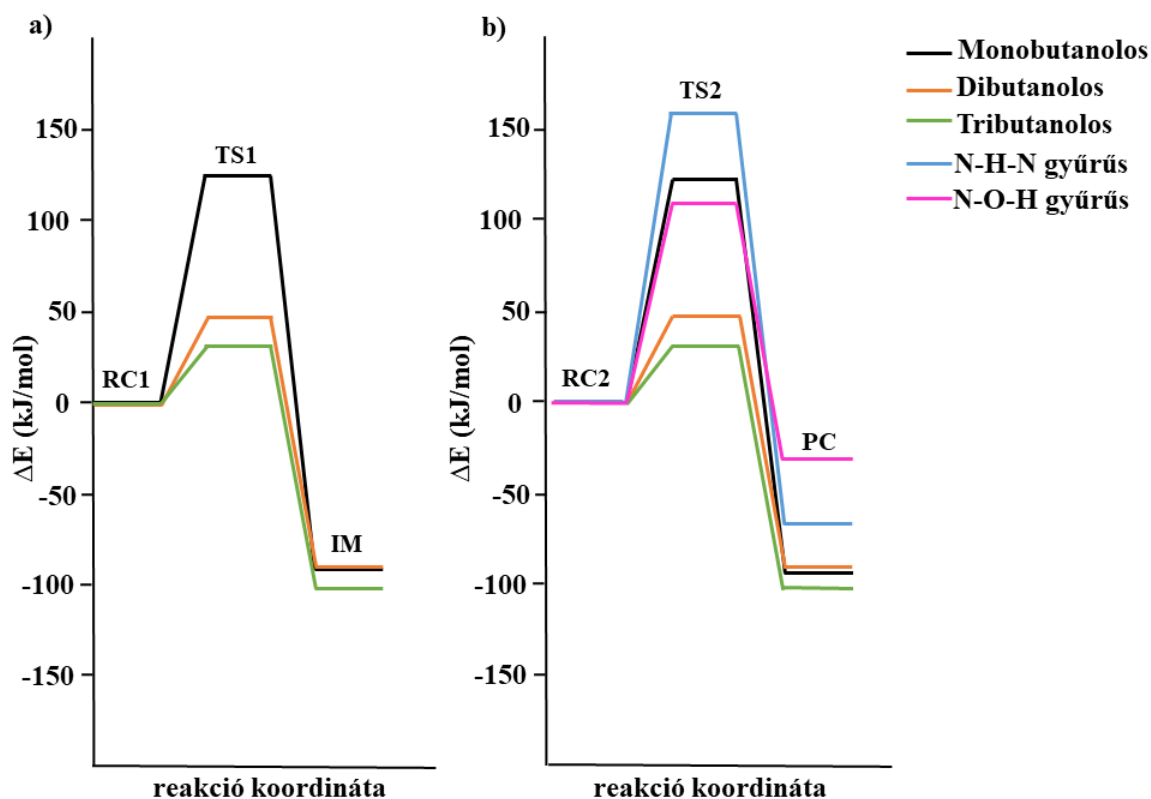
44. ábra HDI első (a) és második (b) izocianát csoportjának és bután-1-ol reakciójának energia profilja B3LYP 6-31+ G(d) elméleti szinten számolva, 298.15 K hőmérsékleten és 1 atm nyomáson.

HDI és bután-1-ol lehetséges reakciómechanizmusait feltérképezve azt figyelhetjük meg, hogy a dibutanolos és a tributanolos reakcióutak mellett a második izocianát csoport reakciójánál a meglévő uretán-csoport autokatalitikus hatása kedvező a reakció végkimenetelére. Hasonló értékeket kaptunk a kísérleti úton meghatározottakhoz képest ($E_{a1}=30,7$ kJ/mol, $E_{a2}=42,4$ kJ/mol). Az alifás izocianátok reakcióira jellemző alacsonyabb reaktivitás látszik a kapott értékeken, a legmagasabbak az energiagátak a többi diizocianátéval összehasonlítva.

A második izocianát csoport reakcióját illetően számításaink alapján az N-H-N ($E_{a2}=54,2$ kJ/mol) gyűrűs mechanizmus energetikailag kedvezőbb az N-H-O ($E_{a2}=67,5$ kJ/mol) gyűrűs reakcióúttal szemben.

4.3.2.3 HMDI és bután-1-ol reakciója

A 45. ábrán a HMDI és bután-1-ol reakciójának jellemzésére a ΔE relatív energiákat a reakciókoordináta függvényében ábrázoltuk. Az egyes lépésekhez tartozó optimált geometriákat a 9-es, 10-es, 11-es és 12-es függelékek szemléltetik.



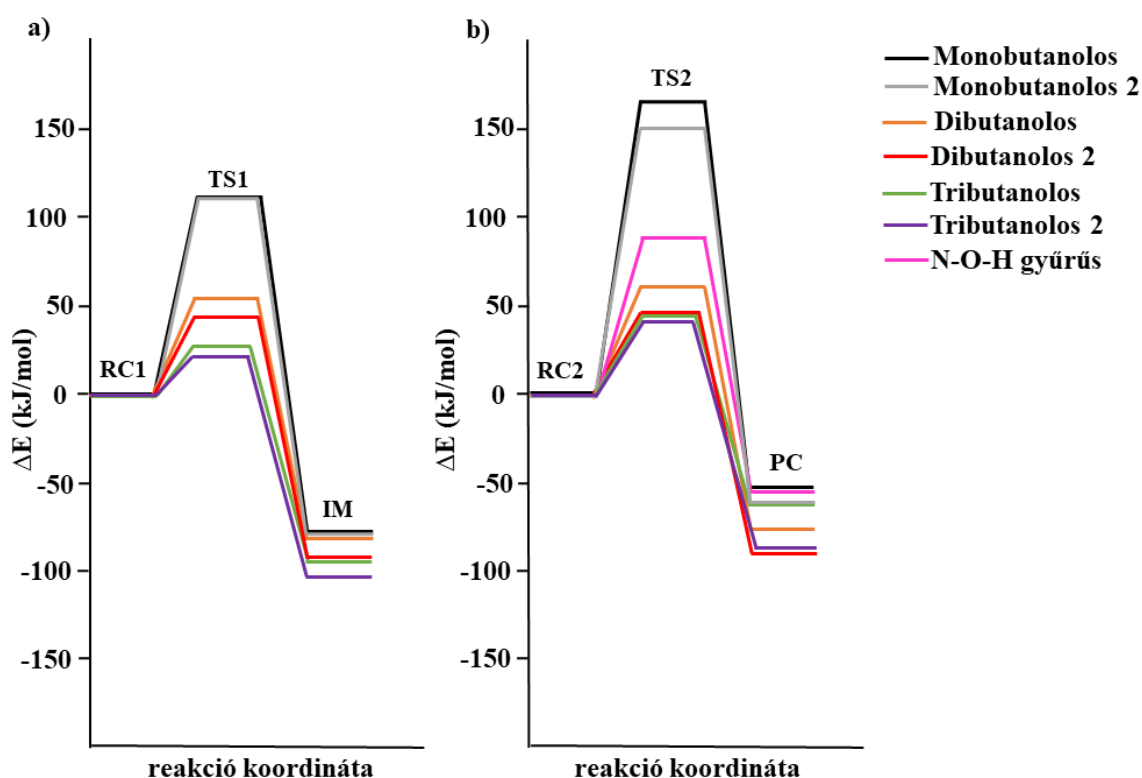
45. ábra HMDI első (a) és második (b) izocianát csoportjának és bután-1-ol reakciójának energia profilja B3LYP 6-31+ G(d) elméleti szinten számolva, 298,15 K hőmérsékleten és 1 atm nyomáson.

HMDI reakciójánál azokat az eredményeket kaptuk, miszerint az első és a második izocianát csoport reakciójának az aktiválási energiáinak az értéke szinte azonos, valamint a legalacsonyabb gátmagasság a tributanolos mechanizmus esetében érhető el ($E_{a1}=31,0$ kJ/mol, $E_{a2}=31,4$ kJ/mol). Ezt a hasonlóságot a kísérleti úton kapott aktiválási energiák értékei is mutatják ($E_{a1}=45,6$ kJ/mol, $E_{a2}=45,7$ kJ/mol). Az N–H–N és az N–H–O gyűrűs mechanizmusok aktiválási energiái sokkal magasabbnak bizonyultak, ennél a diizocianátnál valószínűleg nem ezek a mechanizmusok lesznek relevánsak.

4.3.2.4 IPDI és bután-1-ol reakciója

Az IPDI és bután-1-ol reakciójához számított ΔE relatív energiákat a reakciókoordináta függvényében ábrázoltuk (46. ábra). Ahogy már fentebb is említettük, az IPDI egy aszimmetrikus diizocianát, így az izocianát csoportok között eltérő reaktivitásokat várhatunk.

A számításaink során a könnyebb megkülönböztethetőség céljából IPDI1-ként tüntettük fel az alifás NCO-csoportot és IPDI2-ként a cikloalifás NCO-csoportot. Az egyes lépésekhez tartozó optimált geometriákat a 13-as, 14-es, 15-ös és 16-os függelék szemlélteti.



46. ábra IPDI első (a) és második (b) izocianát csoportjának és és bután-1-ol reakciójának energia profilja B3LYP 6-31+ G(d) elméleti szinten számolva, 298,15 K hőmérsékleten és 1 atm nyomáson.

Az IPDI reakciómechanizmus vizsgálatait összehasonlítva, a tributanolos mechanizmus (IPDI1: $E_{a1} = 27,8$ kJ/mol, $E_{a2} = 46,3$ kJ/mol, IPDI2: $E_{a1} = 20,9$ kJ/mol, $E_{a2} = 42,0$ kJ/mol) közelíti meg leginkább ennél a diizocianátnál is a kísérletileg meghatározott értékeket ($E_{a1} = 42,0$ kJ/mol, $E_{a2} = 47,9$ kJ/mol). Egyértelműen látszik a második izocianát csoport csökkent reaktivitása a számolt gátmagasságokból, ez a korábban képződött karbamát csoport által jelentett szterikus gátlással magyarázható. Az IPDI1 és az IPDI2 közötti különbségekből arra a következtetésre jutottunk, hogy először cikloalifás NCO-csoport reakciója történik meg, ugyanis IPDI2-nél alacsonyabb aktiválási energia értékeket kaptunk.

Az N–H–N gyűrűs mechanizmus esetében nem sikerült megfelelő geometriát találnunk, a cikloalifás rész sztérikusan nem engedte az N–H–N híd létrejöttét.

Az N–H–O gyűrűs mechanizmusnál talált optimált geometria aktiválási energiája ($E_{a2}=89,3$ kJ/mol) túl magas a kísérleti eredményeinkhez képest.

5. ÖSSZEFOGLALÓ

Doktori munkám során vizsgáltuk az alifás és cikloalifás diizocianátok közül az iparilag is rendkívül fontos HDI, IPDI, HMDI, XDI és alkoholok, valamint poliolok közötti reakciók mechanizmusát és kinetikáját.

Az 1,3-XDI esetében a különböző alkyl-lánc-hosszúságú alkoholok (propanol, butanol, pentanol, hexanol), valamint poliolok reakcióját vizsgáltuk úgy, hogy az alkoholokat az izocianáthoz képest nagy moláris feleslegben alkalmazva pszeudo-elsőrendű kinetikát kapjunk. Ezek a kinetikai vizsgálatok azt mutatták, hogy mindkét látszólagos sebességi együttható $k_{1,app}$ és $k_{2,app}$ nőtt az alkoholok szénatomszámának a növekedésével. Ezt a megállapítást azzal magyaráztuk, hogy a hosszabb láncok jobban szolvatálódnak a toluolban, így a reagáló OH-csoport jobban elérhetővé válik az izocianát csoportok számára. A reakciók aktiválási paramétereit meghatároztuk és értelmeztük. Megállapítottuk, hogy a polimer poliol-izocianát reakció termékeloszlása megjósolható egy sokkal egyszerűbb, a megfelelő polimer poliol-izocianát reakciót „mimikáló” rendszerből kapott sebességi együtthatók segítségével. E megközelítés alkalmazása gyakorlati szempontból is előnyös. Kimutattuk, hogy a kis molekulatömegű politetrahydrofurán és 1,3-XDI reakciójában keletkező termékek HPLC-vel szétválaszthatók a PTHF ismétlődő egységeinek száma szerint és a látszólagos sebességi együtthatók függetlenek a lánchossztól.

A HDI, HMDI és IPDI uretánképző reakcióit butan-1-ollal ESI-MS módszer alkalmazásával vizsgáltuk. A reakciókat szintén a diizocianát mellett nagy mólfeleslegű alkohol jelenlétében hajtottuk végre, különböző hőmérsékleteken, 50 °C és 80 °C között. További kísérleteink igazolták, hogy a d_9 -bután-1-ollal végzett reakciók kvencselése során keletkező egyszer és kétszer reagált uretánok ESI-MS intenzitásarányai a megfelelő koncentráció arányokat tükrözik. Szimmetrikus (HDI, HMDI) és aszimmetrikus (IPDI) diizocianátok reakciójához kinetikai modelleket javasoltunk. A hőmérséklet-függésekből meghatároztuk a látszólagos aktiválási paramétereket és megállapítottuk, hogy az aktiválási energiák 30-49 kJ/mol tartományban vannak a korábban közöltekkel összhangban. Ezen túlmenően az IPDI esetében a maradék –NCO reaktivitásának csökkenése volt megfigyelhető, miután a két NCO-csoport közül az egyik az egyszerűbb modell szerint (1. modell) reagált. A HMDI esetében csak nagyon csekély különbség mutatkozott a két izocianát csoport reaktivitása között, ami a viszonylag nagy távolság és gyenge kölcsönhatás következménye. Ezzel szemben a HDI esetében jelentősen kimutatható volt a különbség az egyszeresen és a kétszeresen reagált izocianátok között, amely alacsonyabb hőmérsékleten mérséklődött.

A HDI-nél a második csoport nagyobb reaktivitásának magyarázatát az N–H–N és/vagy N–H–O hidrogénkötéssel áthidalt gyűrűk képződésében és az uretán-csoport szénatomján a Mulliken töltés növekedésében értelmeztük. A hidrogénkötéssel történő gyűrűképződést DFT-számítások is alátámasztották. Az azonos vagy nagyon hasonló kísérleti körülményeknek köszönhetően az alifás diizocianátok reaktivitását a k_1 értéke alapján összehasonlítottuk és a következő sorrendben növekednek: $\text{HMDI} < \text{IPDI} < \text{HDI} < 1,3\text{-XDI}$. A reakciókat ón-bisz (2-etil-hexanoát katalizátor jelenlétében is vizsgáltuk 80 °C-on és lineáris összefüggést figyeltünk meg a látszólagos sebességi együtthatók és a katalizátor koncentrációja között. Érdekes módon a látszólagos sebességi együtthatók értékei ugyanazt a trendet követték, mint a nem katalizáltaké: $\text{HMDI} < \text{IPDI} < \text{HDI}$. Mechanizmust javasoltunk az uretán-képző reakció katalitikus útjára ón-bisz (2-etilhexanoát) katalizátor jelenlétében.

Az eredmények alapján a reaktivitásbeli különbségeket vizsgálva megállapítható, hogy a HDI és a HMDI mindkét NCO-csoportja közel egyformán reaktív, ezért ezek a diizocianátok várhatóan egyenletesen beépülnek a poliuretán láncba, míg az IPDI esetében szignifikáns különbség lehet az –NCO csoportok reaktivitásában.

Kísérleti eredményeinek alátámasztására és a reakciómechanizmusok részletesebb vizsgálatára kvantumkémiai számításokat végeztünk Gaussian 16 program csomag¹⁰² segítségével. Első lépésként a geometriákat optimalizáltuk, megkerestük az átmeneti állapotokat (TS), majd ezt követően a termokémiai tulajdonságok meghatározását végeztük el B3LYP módszerrel 6-31+G(d) báziskészlettel. Végezetül a kapott eredményekből meghatároztuk az aktiválási energiákat. A szakirodalom alapján megvizsgáltuk a koncertikus monobutanolos, dibutanolos, tributanolos, N–H–N és N–H–O gyűrűs reakciómechanizmusokat.

Az XDI, HDI, HMDI és IPDI esetében is a koncertikus monobutanolos mechanizmusnak túl nagy az energiagát magassága. A dibutanolos és tributanolos mechanizmusnál kapott aktiválási energiák a kísérletileg meghatározott értékeinkkel összhangban vannak. A 6 atomos gyűrűs átmeneti állapottal szemben még alacsonyabb az energiagát a 8 atomos gyűrűs átmeneti állapotok esetében. Az uretán csoport autokatalikus hatását analizálva azt kaptuk eredményül, hogy csak a HDI esetében közelítünk a kísérleti úton kapott értékekhez, valamint az N–H–N és az N–H–O gyűrűs átmeneti állapotok közül az N–H–N-es út az energetikailag kedvezőbb.

Az IPDI-nél az elméleti számításainknál is megfigyelhettük a második izocianát csoport csökkent reaktivitását, ez a korábban képződött karbamát csoport által jelentett szterikus akadállyal magyarázható.

Az aszimmetrikus IPDI molekuláját jobban megfigyelve arra a következtetésre jutottunk, hogy először cikloalifás NCO-csoport reakciója történik meg a másik, az alifás NCO-csoporttal összehasonlítva.

6. SUMMARY

This thesis reports the results of my studies on the mechanisms and kinetics of the reactions between aliphatic and cycloaliphatic diisocyanates, including the industrially important HDI, IPDI, HMDI, XDI and alcohols and polyols.

The kinetics of the reaction of 1,3-XDI with alcohols of varying alkyl chain lengths and polyols was investigated at high molar excess of isocyanate to alcohols in order to establish pseudo first-order conditions. These kinetic investigations revealed that both apparent rate coefficients, $k_{1,app}$ and $k_{2,app}$, increase with the increasing chain lengths of alcohols. This finding is explained by the better solvation of the longer chains in toluene making the reacting OH group more available for the isocyanate groups. The activation parameters for these reactions were determined and interpreted in terms of statistical and chemical effects. It was also demonstrated that the product distributions in a polymer polyol-isocyanate reaction can be predicted effectively using the rate coefficients obtained from much simpler systems which can mimic the corresponding polymer polyol-isocyanate reaction. The application of this approach is beneficial from practical aspects, too. It was also shown that the apparent rate coefficients are independent of the chain lengths in the reactions of a low molecular weight polytetrahydrofuran with 1,3-XDI and the products can be separated by HPLC according to the number of repeat units of PTHF.

The urethane-forming reactions of HDI, HMDI and IPDI with butan-1-ol were investigated by ESI-MS. The reactions were carried out in the presence of large molar excess of alcohol over diisocyanates at different temperatures spanning from 50 °C to 80 °C. In additional experiments, it was confirmed that the ESI-MS intensity ratios of the once- and twice-reacted urethanes obtained by quenching the reactions with perdeuterated butan-1-ol correspond to their concentration ratios. For the reactions of symmetrical (HDI, HMDI) and unsymmetrical (IPDI) diisocyanates appropriate kinetic models were proposed. From the temperature dependencies, the corresponding apparent activation parameters were determined, and the activation energies were found to vary in the range of 30-49 kJ/mol in line with earlier reports. Furthermore, in the case of IPDI a decrease in the reactivity of the remaining –NCO was observed after one of the two –NCOs had reacted according to a simple consecutive model (*Model 1*). Moreover, in the case of HMDI, we found only a very small negative substitution effect, most probably due to the relatively long distance and weak interaction between the two isocyanate groups. In contrast, a considerable positive substitution effect was recognized in the case of HDI, which diminished at lower temperatures.

The positive substitution effect for HDI was interpreted in terms of the formation of N-H-O- and/or N-H-N hydrogen bond bridged rings and the increase of the Mulliken charge on the carbon atom of the urethane group (formed by the reaction of one of the isocyanate moiety and butan-1-ol). The formation of rings *via* hydrogen bond was also supported by DFT-calculations. Owing to the same or very similar experimental conditions, we were able to compare not only the reactivities of the aliphatic diisocyanate used in this study but the reactivities of aromatic ones reported previously by us. Accordingly, based on the value of k_1 , the reactivities have been found to increase in the following order: HMDI < IPDI < HDI < 1,3-XDI. The reactions were also studied in the presence of tin(II)-2-ethylhexanoate catalyst at 80 °C and a linear relationship between the apparent rate coefficients and catalyst concentration was observed. Interestingly, the values of the apparent rate coefficients followed the same trend as those established for the uncatalyzed reactions, i.e., HMDI < IPDI < HDI. Furthermore, a mechanism was proposed for the catalytic route of urethane-forming reaction in the presence of tin(II)-2-ethylhexanoate catalyst.

Based on these results, it can be concluded that, due to the relatively small substitution effects and differences in the reactivity, both groups of -NCOs of HDI and HMDI are almost equally reactive and therefore, these diisocyanates are expected to be incorporated closely uniformly into polyurethane networks. In the case of IPDI there may be significant difference in the reactivities of the -NCO groups.

In order to confirm the experimental results and to investigate the reaction mechanisms in more detail, quantum chemical calculations were carried out using the Gaussian 16 program package.¹⁰² As a first step, the geometries were optimized, the transition states (TS) were searched for, and subsequently the thermochemical properties were determined using the B3LYP method with a 6-31+G(d) basis set. Finally, the activation energies were determined from the results obtained. Based on the literature, concerted monobutanol, dibutanol, tributanol, N-H-N and N-H-O ring reaction mechanisms were investigated.

The concerted monobutanol mechanism is found to have an excessively high energy barrier for XDI, HDI, HMDI and IPDI. The activation energies obtained for the dibutanol and tributanol mechanisms agree with our experimentally determined values. In contrast to the 6-atom ring transition, the energy gap is even lower for the 8-atom ring transition. By analyzing the autocatalytic effect of the urethane group, we conclude that we approach the experimentally obtained values only for HDI and that the N-H-N and N-H-O ring transition states are energetically more favorable.

For IPDI, we also observed a reduced reactivity of the second isocyanate group in our theoretical calculations. This can be explained by the barrier reported by the previously formed carbamate group.

A closer observation of the asymmetric IPDI molecule led us to the conclusion that the reaction of the cycloaliphatic NCO group occurs first compared to the other, aliphatic NCO group.

7. IRODALOMJEGYZÉK

1. <https://www.echemi.com/cms/449906.html>.
2. Eram, S.; Fahmina, Z., Polyurethane: An Introduction, *IntechOpen: Rijeka*, **2012**, 1, 1-16.
3. Dyer, E.; Taylor, H. A.; Mason, S. J.; Samson, J., The Rates of Reaction of Isocyanates with Alcohols. I. Phenyl Isocyanate with 1- and 2-Butanol. *Journal of the American Chemical Society*, **1949**, 71 (12), 4106-4109.
4. Brock, F. H., Kinetics of the 2,4-tolylene diisocyanate-alcohol reaction. *The Journal of Physical Chemistry*, **1961**, 65(9), 1638-1639.
5. Holmes, D. R.; Bunn, C. W.; Smith, D. J., The crystal structure of polycaproamide: Nylon 6. *Journal of Polymer Science*, **1955**, 17 (84), 159-177.
6. Fedotova, O. Y.; Zoan-Tin, T.; Kolesnikov, H. S., Interfacial synthesis of polycarbamides based on dodecamethylenediamine, and their study. *Polymer Science U.S.S.R.* **1969**, 11 (3), 647-654.
7. Lyman, D. J., Polyurethanes. I. The solution polymerization of diisocyanates with ethylene glycol. *Journal of Polymer Science*, **1960**, 45 (145), 49-59.
8. Ehrenfried H. Kober, H., and Eric Smith, New Haven, Conn, Process for preparing Isocyanates. **1964**, 3,366,662.
9. Heinrich Kunze, C.-S., and Otto Bayer, Julius Wehn, Werner Siefken, and Erich Klake, Preparation of Polyisocyanates. **1965**, 3,184,493.
10. Eugene L. Powers, N. M., W. Va., Process for the preparation of halogenated Isocyanates. **1966**, 3,277,137.
11. Erwin Miller, O. B. a. H. M., Reaction product of a Diisocyanate, a Polyester and a Polyakylene ether glycol and process of making same. **1961**, 2,998,403.
12. Madden JP, K. B. G., Smith CH. , Polyether-Polyol- and Polyester- Polyol-Based Rigid Urethane Foam Systems. *Journal of Cellular Plastics* **1972**, 8 (4), 201-207.
13. Bailey, M. E.; Kirss, V.; Spaunburgh, R. G., Reactivity of Organic Isocyanates, *Industrial & Engineering Chemistry*. **1956**, 48 (4), 794-797.
14. Singha, K., Analysis of Spandex/Cotton Elastomeric Properties: Spinning and Applications. *International Journal of Composite Materials* **2012**, 2, 11-16.
15. Szycher, M., *Szycher's Handbook of Poliurethanes*. **2013**.
16. Mkrtchyan, L.; Maier, M.; Huber, U., Structural polyurethane foam: testing and modelling for automotive applications. *International Journal of Crashworthiness* **2008**, 13 (5), 523-532.
17. Somarathna, H. M. C. C.; Raman, S. N.; Mohotti, D.; Mutalib, A. A.; Badri, K. H., The use of polyurethane for structural and infrastructural engineering applications: A state-of-the-art review. *Construction and Building Materials*, **2018**, 190, 995-1014.
18. Ates, M.; Karadag, S.; Eker, A. A.; Eker, B., Polyurethane foam materials and their industrial applications. *Polymer International*, **2022**, 71 (10), 1157-1163.
19. Dutta, A. S., 2 - Polyurethane Foam Chemistry, In *Recycling of Polyurethane Foams*. William Andrew Publishing, **2018**, 17-27.
20. de Souza, F. M.; Kahol, P. K.; Gupta, R. K., Introduction to Polyurethane Chemistry, In *Polyurethane Chemistry: Renewable Polyols and Isocyanates*. American Chemical Society, **2021**, 1380, 1-24.
21. Heath, R., Isocyanate-Based Polymers, **2017**, 799-835.
22. Vlase, G.; Bolcu, C.; Modra, D.; Budiul, M. M.; Ledeti, I.; Albu, P.; Vlase, T., Thermal behavior of phthalic anhydride-based polyesters. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2016**, 126 (1), 287-292.

23. Rezaei Hosseinabadi, S.; Parsapour, A.; Nouri Khorasani, S.; Razavi, S. M.; Hashemibeni, B.; Heidari, F.; Khalili, S., Wound dressing application of castor oil- and CAPA-based polyurethane membranes. *Polymer Bulletin*, **2020**, 77 (6), 2945-2964.
24. Yebo Li, X. L., Shengjun Hu, *Bio-based Polyols and Polyurethanes*. **2015**.
25. Li, Y.; Chen, J., Design and control of an energy-saving phosgenation reaction distillation for toluene diisocyanate. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, **2020**, 154, 107933.
26. da Silva, J. E. E.; Alarcon, R. T.; Gaglieri, C.; Magdalena, A. G.; da Silva-Filho, L. C.; Bannach, G., New thermal study of polymerization and degradation kinetics of methylene diphenyl diisocyanate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2018**, 133 (3), 1455-1462.
27. Sung, G.; Kim, J. H., Effect of high molecular weight isocyanate contents on manufacturing polyurethane foams for improved sound absorption coefficient. *Korean Journal of Chemical Engineering*, **2017**, 34 (4), 1222-1228.
28. Hu, J.; Chen, Z.; He, Y.; Huang, H.; Zhang, X., Synthesis and structure investigation of hexamethylene diisocyanate (HDI)-based polyisocyanates. *Research on Chemical Intermediates*, **2017**, 43 (5), 2799-2816.
29. Attaei, M.; Loureiro, M. V.; Do Vale, M.; Condeço, J. A. D.; Pinho, I.; Bordado, J. C.; Marques, A. C., Isophorone Diisocyanate (IPDI) Microencapsulation for Mono-Component Adhesives: Effect of the Active H and NCO Sources. *Polymers*, **2018**, 10 (8), 825.
30. Wang, X.; Yang, X.; Zheng, S., Thermal behaviors and kinetic analysis of dicyclohexylmethane-4,4'-diisocyanate (HMDI). *Thermochimica Acta* **2024**, 733, 179676
31. Dr., F. F., *Poliuretánok*. KémSzám Bt.: **2004**
32. Silva, A. L.; Bordado, J. C., Recent Developments in Polyurethane Catalysis: Catalytic Mechanisms Review. *Catalysis Reviews* **2004**, 46 (1), 31-51.
33. Asimakopoulou, E.; Zhang, J.; McKee, M.; Wieczorek, K.; Krawczyk, A.; Andolfo, M.; Scatto, M.; Sisani, M.; Bastianini, M., Assessment of fire behaviour of polyisocyanurate (PIR) insulation foam enhanced with lamellar inorganic smart fillers. *Journal of Physics: Conference Series*, **2018**, 1107 (3), 032004.
34. Zhenhao Wen, W. H., Xuhui Chi, Xiaoxuan Wang, Deyu Tian,; Mingliang Wang, J. L., Xingang Ma and Aimin Pang, DFT Study of the Catalytic Mechanism for Urethane Formation in the Presence of Basic Catalyst 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]Octane. *JO - Communications in Computational Chemistry*, **2014**, 1, 22-35.
35. Ruiduan, L.; Ling, L.; Yanjie, L.; Ben, W.; Jun, Y.; Jibo, Z., Research Progress of Amine Catalysts for Polyurethane, **2018**, 54-57.
36. Arnould, P.; Bosco, L.; Sanz, F.; Simon, F. N.; Fouquay, S.; Michaud, G.; Raynaud, J.; Monteil, V., Identifying competitive tin- or metal-free catalyst combinations to tailor polyurethane prepolymer and network properties. *Polymer Chemistry*, **2020**, 11 (36), 5725-5734.
37. Das, A.; Mahanwar, P., A brief discussion on advances in polyurethane applications. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, **2020**, 3 (3), 93-101.
38. Lapprand, A.; Boisson, F.; Delolme, F.; Méchin, F.; Pascault, J.-P., Reactivity of isocyanates with urethanes: Conditions for allophanate formation. *Polymer Degradation and Stability*, **2005**, 90 (2), 363-373.
39. Król, P., Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers. *Progress in Materials Science*, **2007**, 52 (6), 915-1015.

40. Li, S.; Vatanparast, R.; Lemmetyinen, H., Cross-linking kinetics and swelling behaviour of aliphatic polyurethane. *Polymer*, **2000**, 41 (15), 5571-5576.
41. Jiang, L.; Ren, Z.; Zhao, W.; Liu, W.; Liu, H.; Zhu, C., Synthesis and structure/properties characterizations of four polyurethane model hard segments. *Royal Society Open Science*, **2018**, 5 (7), 180536.
42. Feron, V.; Kittel, B.; Kuper, C.; Ernst, H.; Rittinghausen, S.; Muhle, H.; Koch, W.; A, G.; Mallett, A. K.; Hoffmann, H., Chronic pulmonary effects of respirable methylene diphenyl diisocyanate (MDI) aerosol in rats: Combination of findings from two bioassays. *Archives of toxicology*, **2001**, 75, 159-75.
43. Spence, M. W.; Plehiers, P. M.; George, A.; Hankett, J., Methylene diphenyl diisocyanate occupational exposure data in industry (1998–2020): A descriptive summary from an industrial hygiene perspective. *Toxicology and Industrial Health*, **2023**, 39 (8), 407-420.
44. Nagy, L.; Nagy, T.; Kuki, Á.; Purgel, M.; Zsuga, M.; Kéki, S., Kinetics of Uncatalyzed Reactions of 2,4'- and 4,4'-Diphenylmethane-Diisocyanate with Primary and Secondary Alcohols. *International Journal of Chemical Kinetics*, **2017**, 49 (9), 643-655.
45. Hans R. Kricheldorf, O. N., Graham Swift, *Handbook of Polymer Synthesis*, **2005**
46. Nagy, L.; Nagy, T.; Kuki, Á.; Oláh, R.; Lakatos, C.; Zsuga, M.; Kéki, S., Reactions of 2,6-Toluene Diisocyanate with Alcohols: Kinetic Studies in the Absence and Presence of Catalysts. *ChemistrySelect*, **2017**, 2 (34), 11302-11306.
47. Aneja, A.; Wilkes, G. L.; Rightor, E. G., Study of slabstock flexible polyurethane foams based on varied toluene diisocyanate isomer ratios. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **2003**, 41 (3), 258-268.
48. Kwon, H.; Shin, S.; Yu, Y.; Lee, W.; Park, H.; Lee, S. Y.; Woo, E.; Ahn, D.; Baek, M.-J.; Lee, D. W., Polyol-dependent adhesion mechanism of XDI- and H6XDI-based polyurethanes. *Polymer Testing*, **2023**, 129, 108260.
49. Rumao, L. P.; Frisch, K. C., Thermal degradation of polyurethanes based on xylylene diisocyanates. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, **1972**, 10 (5), 1499-1509.
50. Hiroshi Hatta, H. M. Process for the production of xylylene diisocyanate. **1969**, 3,470,227.
51. Robert W. Mason, F. F., Joseph P. Bridges, Larry K. Butler, Majid Keyvani Isocyanate residue purification. **1999**, 5,962,728.
52. Masanobu Ajioka, M. A., Masafumi Kataita, Akihiro Tamaki Preparation process of hexamethylene. **1990**, 4,922,005.
53. Karpov, S. V.; Lodygina, V. P.; Komratova, V. V.; Dzhalnukhanova, A. S.; Malkov, G. V.; Badamshina, E. R., Kinetics of urethane formation from isophorone diisocyanate: The catalyst and solvent effects. *Kinetics and Catalysis*, **2016**, 57 (4), 422-428.
54. Helmut Kleimann, H. M., Hans-Jürgen Lienert, Gergard Grögler, Process for the production of foam moldings having an impermeious outer skin using semi-propolymer prepared from isocyanates such as isophorone diisocyanate. **1980**.
55. Herbert Stutz (Dormagen), F. D. L., Alexander Schwarz (Leverkusen), Rainer Bruns (Leverkusen) Processes for preparing low-chlorine isocyanates. **2008**, 8,378,140 B2
56. Dr. Livius Cotarca, Dr. Heiner Eckert, *In Phosgenations - A Handbook, Phosgenation Reactions*, **2003**, 44-148.
57. Howarth, G. A., Polyurethanes, polyurethane dispersions and polyureas: Past, present and future. *Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions* **2003**, 86 (2), 111-118.

58. LI Xin, C. H., ZHANG Congying, GAO Shan, LIU Zhenguo, WANG Weijia, TANG Lei, LIU Zhipeng, LI Yuan, JIANG Qingmei, SONG Jinhong, HUA Weiqi, DING Hao, Method for preparing diamino-dicyclohexyl methane. **2013**, 9,580,380 B2
59. Shimizu, H.; Miyawaki, T.; Murakami, T.; Kobata, K.; Yamasaki, S., Properties of Xylylene Diisocyanate and Its Application for a Hardener of Paint. *Journal of Network Polymer*, **2011**, 32 (6), 310-316.
60. James M. O'ConnorStephen P. NoeHenry J. Barnowski, Jr.Ronald T. Wojcik, Isocyanate-crosslinked coatings having reduced yellowing , 1996, US5521272A
61. Gok A, Ngendahimana DK, Fagerholm CL, French RH, Sun J, Bruckman LS., Predictive models of poly(ethylene-terephthalate) film degradation under multi-factor accelerated weathering exposures. *PLoS One*. 2017 May 12;12(5)
62. ASTM E313-20, Standard Practice for Calculating Yellowness and Whiteness Indices from Instrumentally Measured Color Coordinates, **2020**.
63. Stroobant, E. d. H. a. V., *Mass Spectrometry Principles and Applications*. **2007**.
64. Crescentini, T. M.; May, J. C.; McLean, J. A.; Hercules, D. M., Mass spectrometry of polyurethanes. *Polymer* **2019**, 181, 121624.
65. Fred W. McLafferty, F. T., *Interpretation of Mass Spectra*. **1993**.
66. Kebarle, P.; Verkerk, U. H., On the Mechanism of Electrospray Ionization Mass Spectrometry (ESIMS). In *Electrospray and MALDI Mass Spectrometry*, **2010**, 1-48.
67. Banerjee, S.; Mazumdar, S., Electrospray ionization mass spectrometry: a technique to access the information beyond the molecular weight of the analyte. *Int J Anal Chem* **2012**, 282574.
68. Yamashita, M.; Fenn, J. B., Electrospray ion source. Another variation on the free-jet theme. *The Journal of Physical Chemistry* **1984**, 88 (20), 4451-4459.
69. Ho, C. S.; Lam, C. W.; Chan, M. H.; Cheung, R. C.; Law, L. K.; Lit, L. C.; Ng, K. F.; Suen, M. W.; Tai, H. L., Electrospray ionisation mass spectrometry: principles and clinical applications. *Clin Biochem Rev* **2003**, 24 (1), 3-12.
70. Fenn, J. B.; Mann, M.; Meng, C. K.; Wong, S. F.; Whitehouse, C. M., Electrospray ionization for mass spectrometry of large biomolecules. *Science* **1989**, 246 (4926), 64-71.
71. P. Kebarle and L. Tang, From ions in solution to ions in the gas phase - the mechanism of electrospray mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, **1993**, 65 (22) 972A-986A
72. Gupur Rakesh D. Prabhu, E. R. W., Matthias Wilm, Pawel L. Urban, Mass spectrometry using electrospray ionization. *Nature Reviews Methods Primers*, **2023**, 3 (1), 24.
73. Goudsmit, S. A., A Time-of-Flight Mass Spectrometer. *Physical Review*, **1948**, 74 (5), 622-623.
74. Finnigan, R. E., Quadrupole mass spectrometers. *Analytical Chemistry* **1994**, 66 (19), 969A-975A.
75. Mamyrin, B. A., Time-of-flight mass spectrometry (concepts, achievements, and prospects). *International Journal of Mass Spectrometry*, **2001**, 206 (3), 251-266.
76. March, R. E., An Introduction to Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry*, **1997**, 32 (4), 351-369.
77. Zubarev, R. A.; Makarov, A., Orbitrap Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, **2013**, 85 (11), 5288-5296.
78. Nikolaev, E. N.; Kostyukevich, Y. I.; Vladimirov, G. N., Fourier transform ion cyclotron resonance (FT ICR) mass spectrometry: Theory and simulations. *Mass Spectrometry Reviews*, **2016**, 35 (2), 219-258.
79. Kaklamanos, G.; Aprea, E.; Theodoridis, G., 11 - Mass spectrometry: principles and instrumentation. *Chemical Analysis of Food (Second Edition)*, **2020**, 525-552.

80. Bélanger, J. M. R.; Paré, J. R. J.; Sigouin, M., Chapter 2 High performance liquid chromatography (HPLC): Principles and applications. *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, **1997**, 18, 37-59.
81. Miraghaei, S.; Mohammadi, B.; Babaei, A.; Keshavarz, S.; Bahrami, G., Development and validation of a new HPLC-DAD method for quantification of sofosbuvir in human serum and its comparison with LC–MS/MS technique: Application to a bioequivalence study. *Journal of Chromatography B*, **2017**, 1063, 118-122.
82. Ferrer, C.; Malato, O.; Agüera, A.; Fernandez-Alba, A. R., Chapter 1 - Application of HPLC–TOF-MS and HPLC–QTOF-MS/MS for Pesticide Residues Analysis in Fruit and Vegetable Matrices. *Comprehensive Analytical Chemistry*, **2012**, (58) 1-60.
83. Cramer, B.; Humpf, H. U., 3 - Applications of HPLC-MS techniques for the analysis of chemical contaminants and residues in food. *Chemical Contaminants and Residues in Food*, Schrenk, D., Ed. Woodhead Publishing, **2012**, 62-78.
84. Moldoveanu, S.; David, V., Basic Information Regarding the HPLC Techniques. **2017**, 87-187.
85. Lozano-Sánchez, J.; Borrás-Linares, I.; Sass-Kiss, A.; Segura-Carretero, A., Chapter 13 - Chromatographic Technique: High-Performance Liquid Chromatography (HPLC). *Modern Techniques for Food Authentication (Second Edition)*, Sun, D.-W., Ed. Academic Press, **2018**, 459-526.
86. LaCourse, M. E.; LaCourse, W. R., Chapter 17 - General instrumentation in HPLC*. *Liquid Chromatography (Second Edition)*, Fanali, S.; Haddad, P. R.; Poole, C. F.; Riekkola, M.-L., Eds. Elsevier, **2017**, 417-429.
87. Serban C. Moldoveanu, V. D., *Essentials in Modern HPLC Separations*. **2013**.
88. C. C. J. Roothaan, "New Developments in Molecular Orbital Theory," *Rev. Mod. Phys.*, 23 (1951) 69
89. W. Kohn and L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," *Phys. Rev.*, 140 (1965) A1133-A38.
90. Bachrach, S. M., *Computational Organic Chemistry*. **2007**.
91. Hohenberg, P.; Kohn, W., Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, **1964**, 136 (3B), B864-B871.
92. Becke, A. D., Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *Journal of Chemical Physics* **1993**, 98, 5648-5652.
93. Rassolov, V. A.; Pople, J. A.; Ratner, M. A.; Windus, T. L., 6-31G* basis set for atoms K through Zn. *The Journal of Chemical Physics* **1998**, 109 (4), 1223-1229.
94. Veszprémi Tamás, F. M., *A kvantumkémia alapjai és alkalmazása*. Műszaki Könyvkiadó, **2002**.
95. Rassolov, V.; Ratner, M.; Pople, J.; Redfern, P.; Curtiss, L., 6-31G*basis set for third-row atoms. *Journal of Computational Chemistry*, **2001**, 22, 976-984.
96. Fukui, K., The path of chemical reactions - the IRC approach. *Accounts of Chemical Research*, **1981**, 14 (12), 363-368.
97. G. Scalmani, M. J. Frisch, B. Mennucci, J. Tomasi, R. Cammi, and V. Barone, Geometries and properties of excited states in the gas phase and in solution: Theory and application of a time-dependent density functional theory polarizable continuum model, *J. Chem. Phys.*, **2006**, 124, 094107: 1-15.
98. Petersson, G. A.; Al-Laham, M. A., A complete basis set model chemistry. II. Open-shell systems and the total energies of the first-row atoms. *The Journal of Chemical Physics* **1991**, 94 (9), 6081-6090.
99. Petersson, G. A.; Bennett, A.; Tensfeldt, T. G.; Al-Laham, M. A.; Shirley, W. A.; Mantzaris, J., A complete basis set model chemistry. I. The total energies of closed-shell

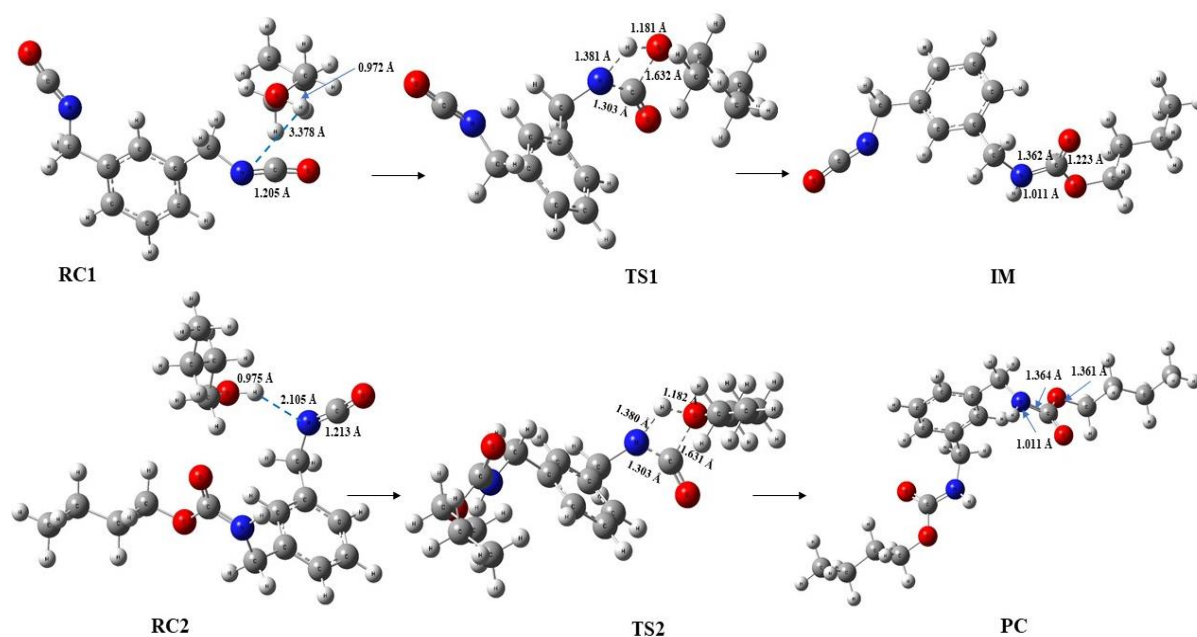
- atoms and hydrides of the first-row elements. *The Journal of Chemical Physics*, **1988**, 89 (4), 2193-2218.
100. H. P. Hratchian, H. B. S., Ed. C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim and G. Scuseria Theory and Applications of Computational Chemistry: The First 40 Years. *Elsevier*, **2005**, 195-249.
 101. Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R., Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. *Chemical Reviews*, **2005**, 105 (8), 2999-3094.
 102. M. J. Frisch, G. W. T., H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT *Gaussian 16, Revision C.01*, **2016**.
 103. Nagy, L.; Juhasz, A.; Zsuga, M.; Keki, S., Uncatalyzed urethane forming reaction of 1,3-xylylene diisocyanate with aliphatic alcohols of varying chain lengths and polyols. *Express Polymer Letters*, **2020**, 14, 336-347.
 104. NaGy, T.; Antal, B.; Czifrák, K.; Papp, I.; Karger-Kocsis, J.; Zsuga, M.; Kéki, S., New insight into the kinetics of diisocyanate-alcohol reactions by high-performance liquid chromatography and mass spectrometry. *Journal of Applied Polymer Science*, **2015**, 132 (25).
 105. Marquardt, D. W., An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, **1963**, 11 (2), 431-441.
 106. Krug, R. R.; Hunter, W. G.; Grieger, R. A., Enthalpy-entropy compensation. 1. Some fundamental statistical problems associated with the analysis of van't Hoff and Arrhenius data. *The Journal of Physical Chemistry*, **1976**, 80 (21), 2335-2341.
 107. Barrie, P. J., The mathematical origins of the kinetic compensation effect: 1. the effect of random experimental errors. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2012**, 14 (1), 318-326.
 108. Krug, R. R.; Hunter, W. G.; Grieger, R. A., Enthalpy-entropy compensation. 2. Separation of the chemical from the statistical effect. *The Journal of Physical Chemistry* **1976**, 80 (21), 2341-2351.
 109. Lente, G., *Deterministic Kinetics in Chemistry and Systems Biology: The Dynamics of Complex Reaction Networks*. Springer International Publishing, **2015**.
 110. Dreyfuss P., B. A. K., Stephens L. H., *Handbook of elastomers: Polytetrahydrofurans*. **2000**, 723-734.
 111. Nagy, L.; Vadkerti, B.; Batta, G.; Fehér, P. P.; Zsuga, M.; Kéki, S., Eight out of eight: a detailed kinetic study on the reactivities of the eight hydroxyl groups of sucrose with phenyl isocyanate. *New Journal of Chemistry*, **2019**, 43 (38), 15316-15325.
 112. Raspoet, G.; Nguyen, M. T.; McGarraghy, M.; Hegarty, A. F., The Alcoholysis Reaction of Isocyanates Giving Urethanes: Evidence for a Multimolecular Mechanism. *The Journal of Organic Chemistry*, **1998**, 63 (20), 6878-6885.

113. Anzuino, G.; Pirro, A.; Rossi, O.; Friz, L. P., Reaction of diisocyanates with alcohols. I. Uncatalyzed reactions. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, **1975**, 13 (7), 1657-1666.
114. Zaverkina, M. A.; Lodygina, V. P.; Komratova, V. V.; Stovbun, E. V.; Badamshina, E. R., Kinetics of diisocyanate reactions with chain-extending agents. *Polymer Science Series A* **2006**, 48 (4), 382-387.
115. Juhász, A.; Serra, Ü. H.; Lakatos, C.; Vadkerti, B.; Rágyanszki, A.; Farkas, Ö.; Kéki, S.; Nagy, L., The kinetics of uncatalyzed and catalyzed urethane forming reactions of aliphatic diisocyanates with butan-1-ol. *New Journal of Chemistry*, **2023**, 47 (34), 16096-16107.
116. Sultan, W.; Busnel, J. P., Kinetic study of polyurethanes formation by using differentialscanning calorimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2006**, 83 (2), 355-359.
117. Lorenz, O.; Decker, H.; Rose, G., NCO-prepolymere aus diisocyanaten mit unterschiedlich reaktiven NCO-gruppen. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1984**, 122 (1), 83-99.
118. Hatada, K.; Ute, K.; Peter Pappas, S., E,Z assignments of isophorone diisocyanate (IPDI) and their implications on the relative reactivity of the isocyanate groups. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters*, **1987**, 25 (12), 477-480.
119. Hatada, K.; Ute, K.; Oka, K.-I.; Pappas, S. P., Unambiguous ¹³C-NMR assignments for isocyanate carbons of isophorone diisocyanate and reactivity of isocyanate groups in Z - and E-stereoisomers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **1990**, 28 (11), 3019-3027.
120. N. Bialas, H. H. c., M. Marschner and W. Ritter, *Makromol. Chem.* **1990**, 191, 1843–1852.
121. H. K. Ono, F. N. J. a. S. P. P., Relative Reactivity of Isocyanate Groups of Isophorone Diisocyanate. Unexpected High Reactivity of the Secondary Isocyanate Group. *J. Polym. Sci., Polym. Lett.* **1985**, 23, 509-515.
122. F. Surivet, T. M. L. a. J. P. P., Control synthesis of isocyanate and alkoxy-silane terminated macromers. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1991**, 29, 1977–1986.
123. Cunliffe, A. V.; Davis, A.; Farey, M.; Wright, J., The kinetics of the reaction of isophorone di-isocyanate with mono-alcohols. *Polymer*, **1985**, 26 (2), 301-306.
124. Kincal, D.; Özkar, S., Kinetic study of the reaction between hydroxyl-terminated polybutadiene and isophorone diisocyanate in bulk by quantitative FTIR spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science* **1997**, 66 (10), 1979-1983.
125. Fernandez d’Arlas, B.; Rueda, L.; Stefani, P. M.; de la Caba, K.; Mondragon, I.; Eceiza, A., Kinetic and thermodynamic studies of the formation of a polyurethane based on 1,6-hexamethylene diisocyanate and poly(carbonate-co-ester)diol. *Thermochimica Acta*, **2007**, 459 (1), 94-103.
126. Caraculacu, A. A.; Agherghinei, I.; Prisacariu, C. R.; Cozan, V., Dibenzyl Structures in a Macromolecular Chain. III. Dibenzyl diisocyanates Reactivity. *Journal of Macromolecular Science: Part A – Chemistry*, **1990**, 27 (12), 1547-1570.
127. J. W. C. Van Bogart, A. L., L. Lerner, and S. L. J. Cooper, *Macromol. Sci. Phys.* **1980**, B17, 621–629
128. Bloodworth, A. J.; Davies, A. G., Trimerization of isocyanates by organotin compounds. *Chemical Communications (London)*, **1965**, (2), 24-25.
129. Eceiza, A.; Zabala, J.; Egiburu, J. L.; Corcuera, M. A.; Mondragon, I.; Pascault, J. P., Reaction kinetics of tolyl isocyanate with polyhexamethylene-pentamethylene carbonate diol. *European Polymer Journal* **1999**, 35 (11), 1949-1958.

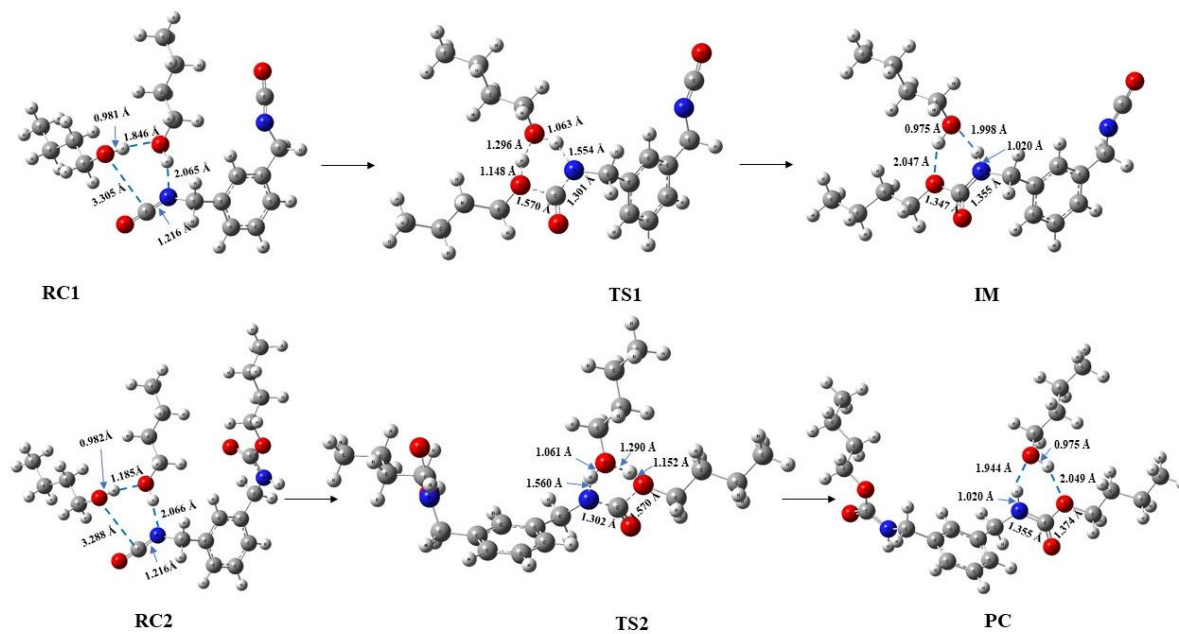
130. Ajithkumar, S.; Kansara, S.; Patel, N., Kinetics of castor oil based polyol–toluene diisocyanate reactions. *European Polymer Journal*, **1998**, 34 (9), 1273-1276.
131. Sekkar, V.; Krishnamurthy, V.; Jain, S., Kinetics of copolyurethane network formation. *Journal of applied polymer science*, **1997**, 66 (9), 1795-1801.
132. Lovering, E. G.; Laidler, K. J., Kinetic studies of some alcohol–isocyanate reactions. *Canadian Journal of Chemistry*, **1962**, 40 (1), 31-36.
133. Ferstandig, L. L.; Scherrer, R. A., Mechanism of Isocyanate Reactions with Ethanol 1. *Journal of the American Chemical Society*, **1959**, 81 (18), 4838-4842.
134. Çoban, M.; Konuklar, F. A. S., A computational study on the mechanism and the kinetics of urethane formation. *Computational and Theoretical Chemistry*, **2011**, 963 (1), 168-175.
135. Chernova, E. A.; Tiger, R. P.; Tarakanov, O. G., Structure of some homo- and heteroassociates of methanol with trimethylamine and quantum-chemical substantiation of the role of hydrogen bonding in the mechanism of urethane-formation reactions. *Journal of Structural Chemistry*, **1986**, 27 (1), 16-22.
136. Nagy, J.; Pusztai, E.; Wagner, Ö., Theoretical study of the reaction mechanism of substituted isocyanates and alcohols. *Eur Chem Bull*, **2013**, 2, 985-992.
137. Gertig, C.; Erdkamp, E.; Ernst, A.; Hemprich, C.; Kröger, L. C.; Langanke, J.; Bardow, A.; Leonhard, K., Reaction Mechanisms and Rate Constants of Auto-Catalytic Urethane Formation and Cleavage Reactions. *ChemistryOpen*, **2021**, 10 (5), 534-544.
138. Cossi, M.; Barone, V.; Robb, M. A., A direct procedure for the evaluation of solvent effects in MC-SCF calculations. *The Journal of Chemical Physics*, **1999**, 111 (12), 5295-5302.

8. FÜGGELÉK

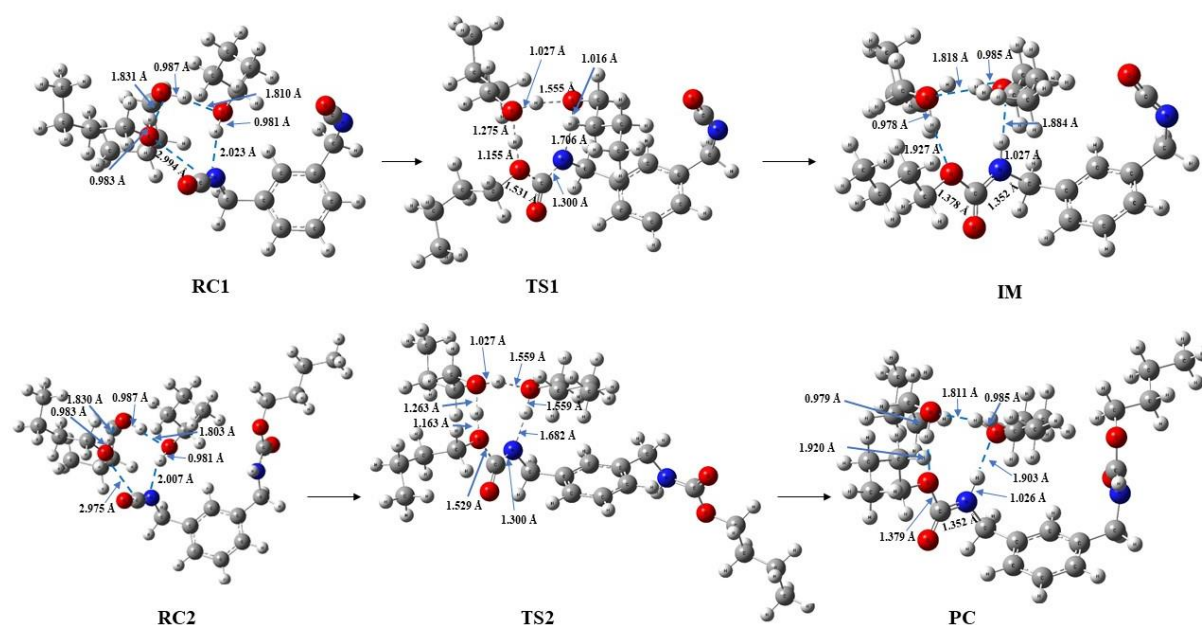
1. XDI+butanol koncertikus mechanizmus



2. XDI dibutanolos mechanizmus

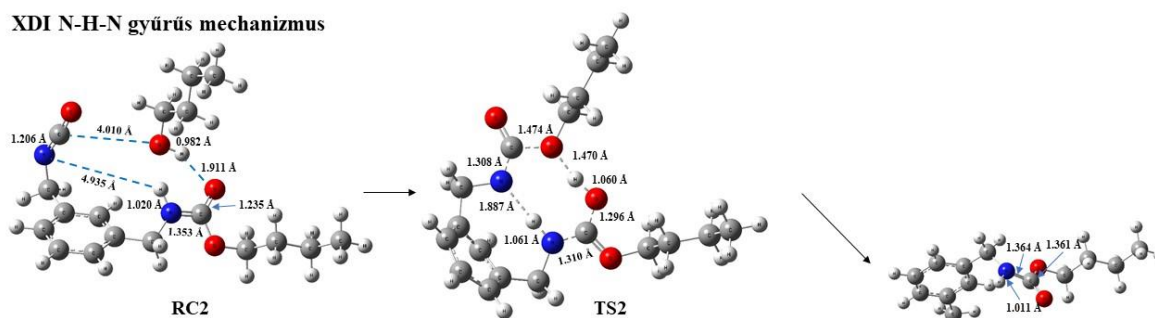


3. XDI tributanolos mechanizmus

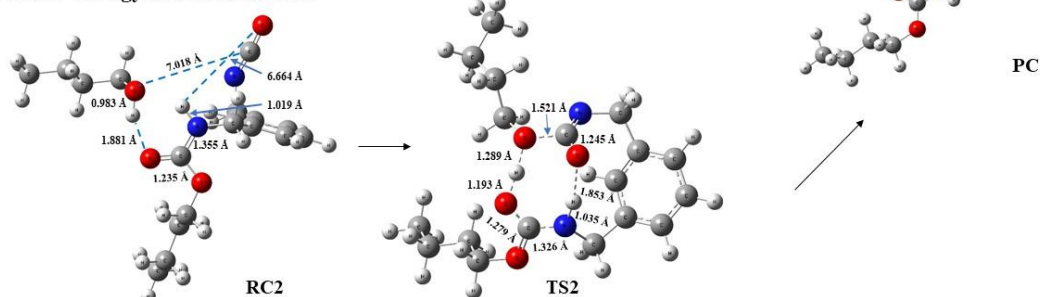


4. XDI N-H-N és N-H-O gyűrűs mechanizmusok

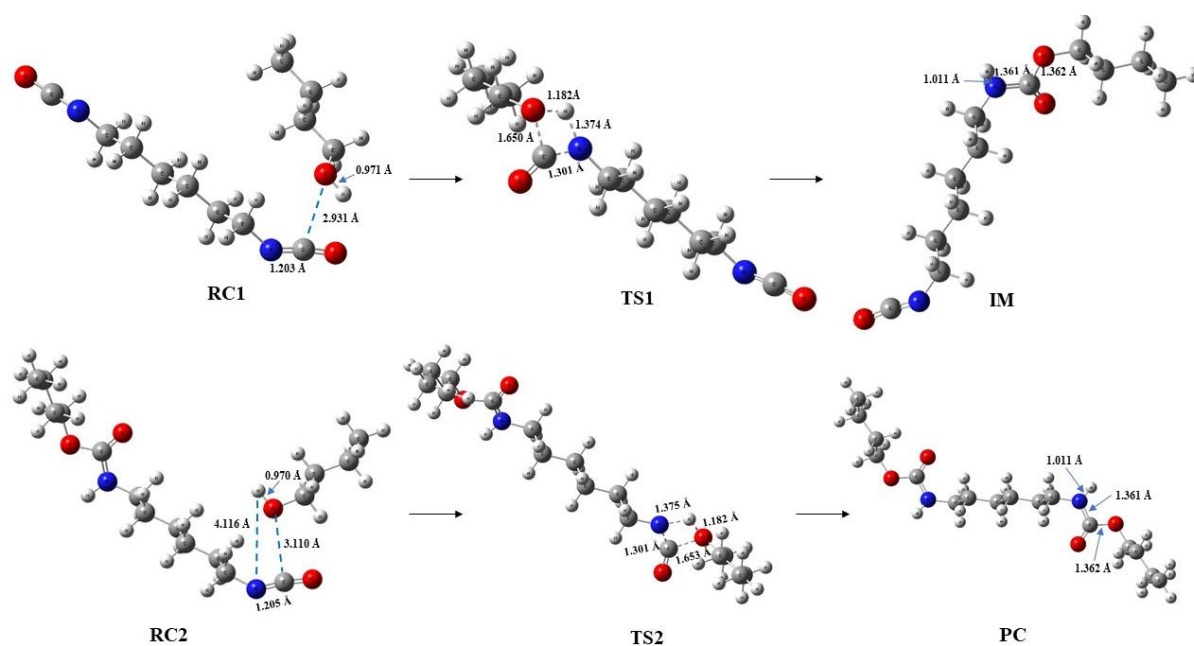
XDI N-H-N gyűrűs mechanizmus



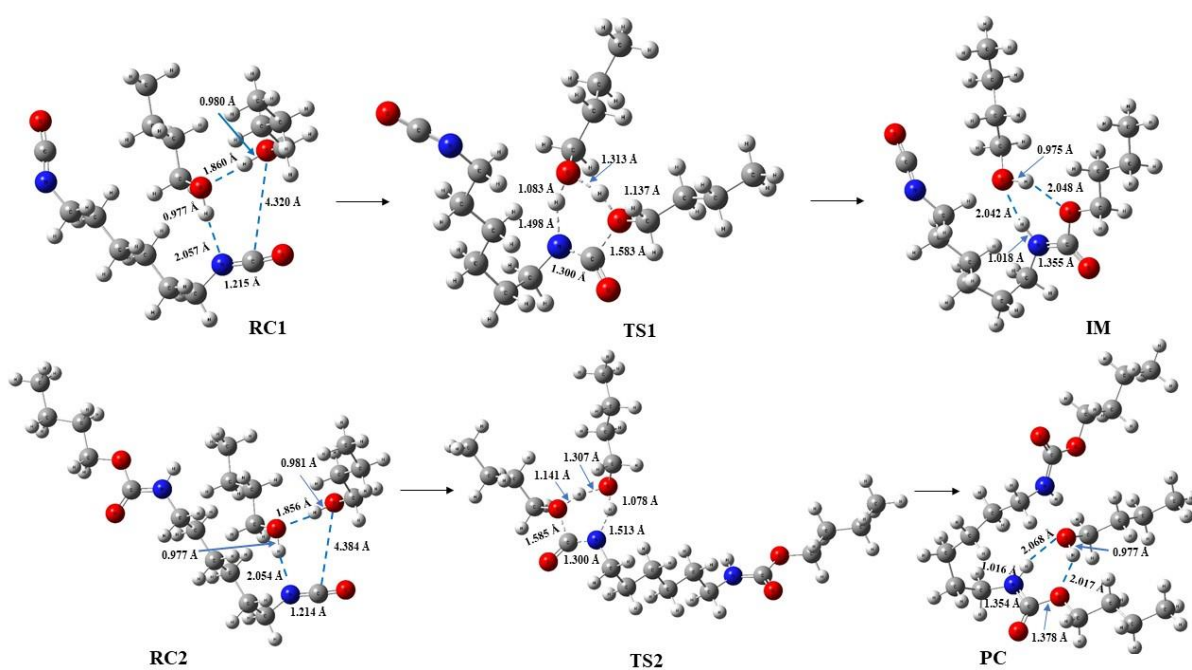
XDI N-H-O gyűrűs mechanizmus



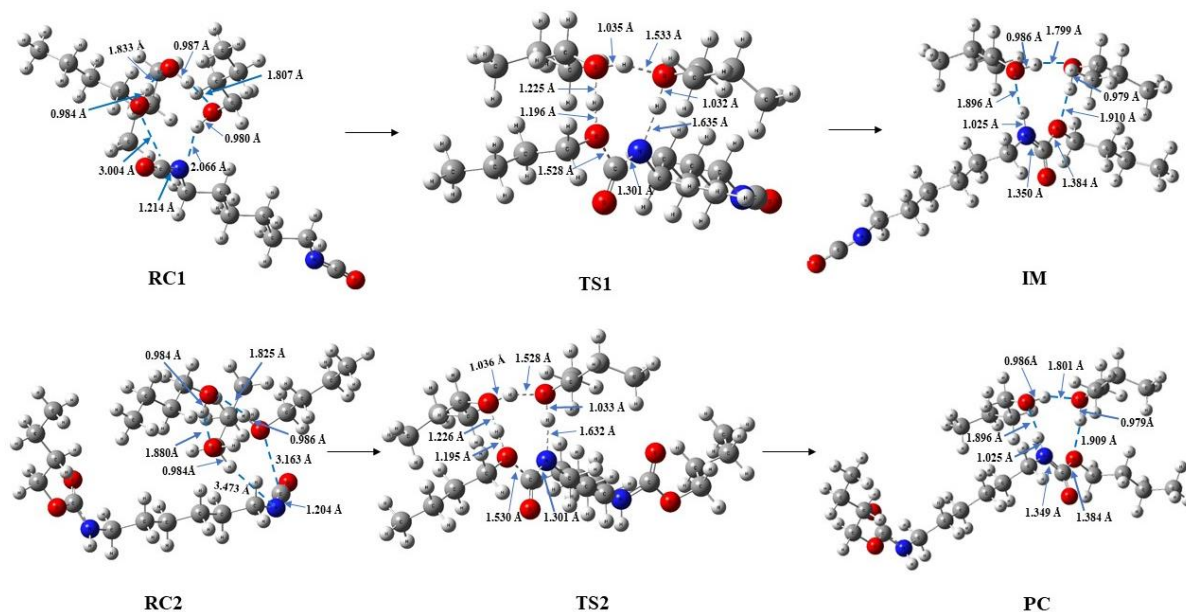
5. HDI+butanol koncertikus mechanizmus



6. HDI dibutanolos mechanizmus

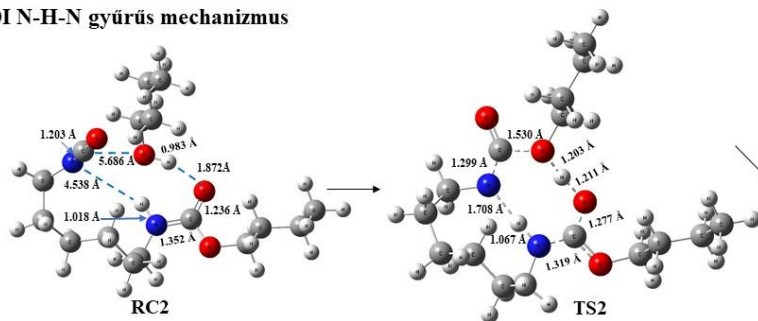


7. HDI tributanolos mechanizmus

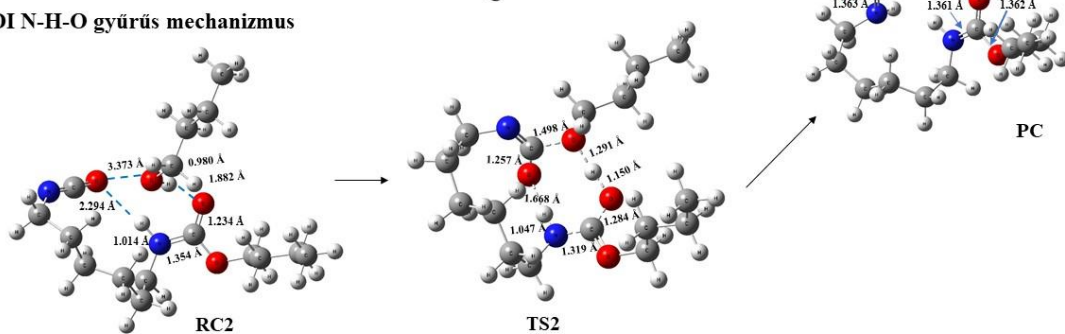


8. HDI N-H-N és N-H-O gyűrűs mechanizmusok

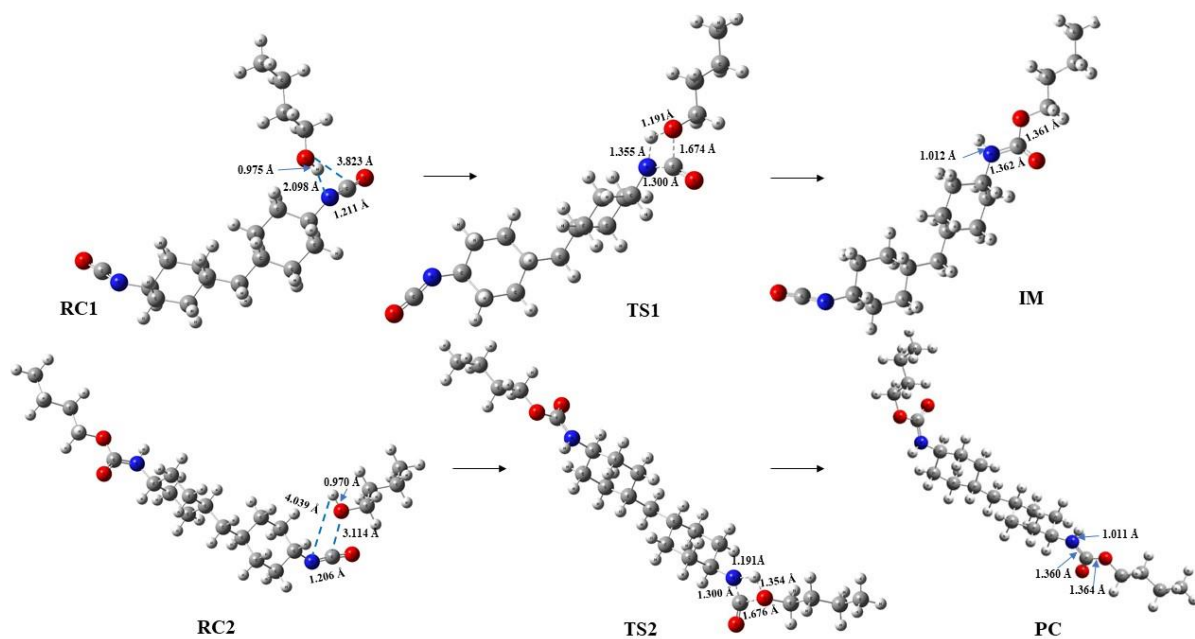
HDI N-H-N gyűrűs mechanizmus



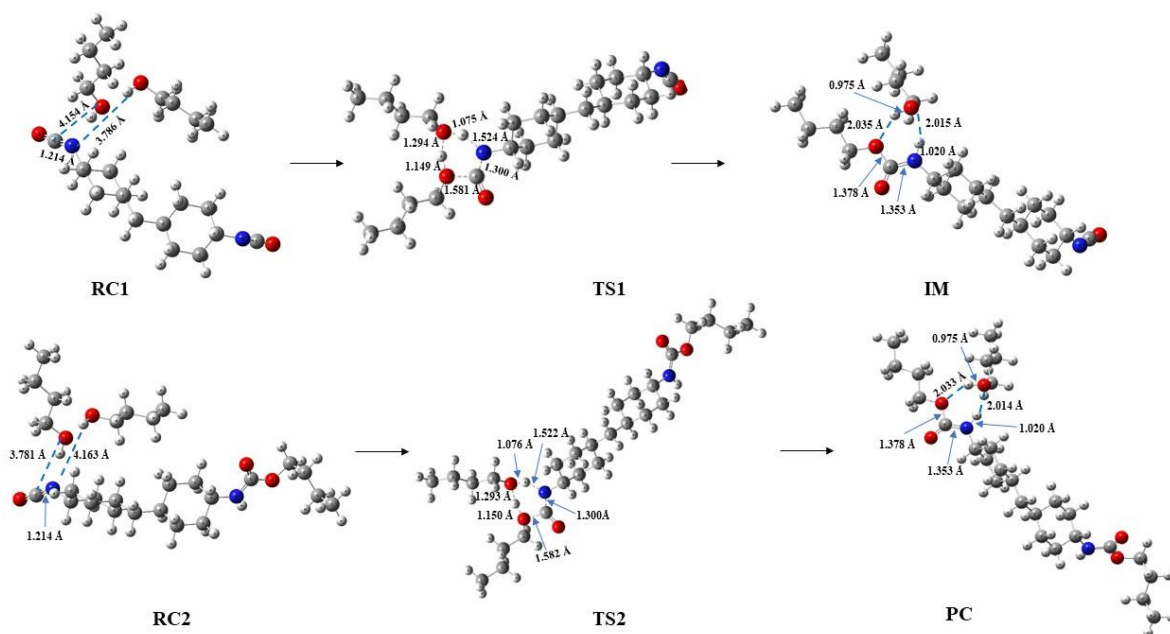
HDI N-H-O gyűrűs mechanizmus



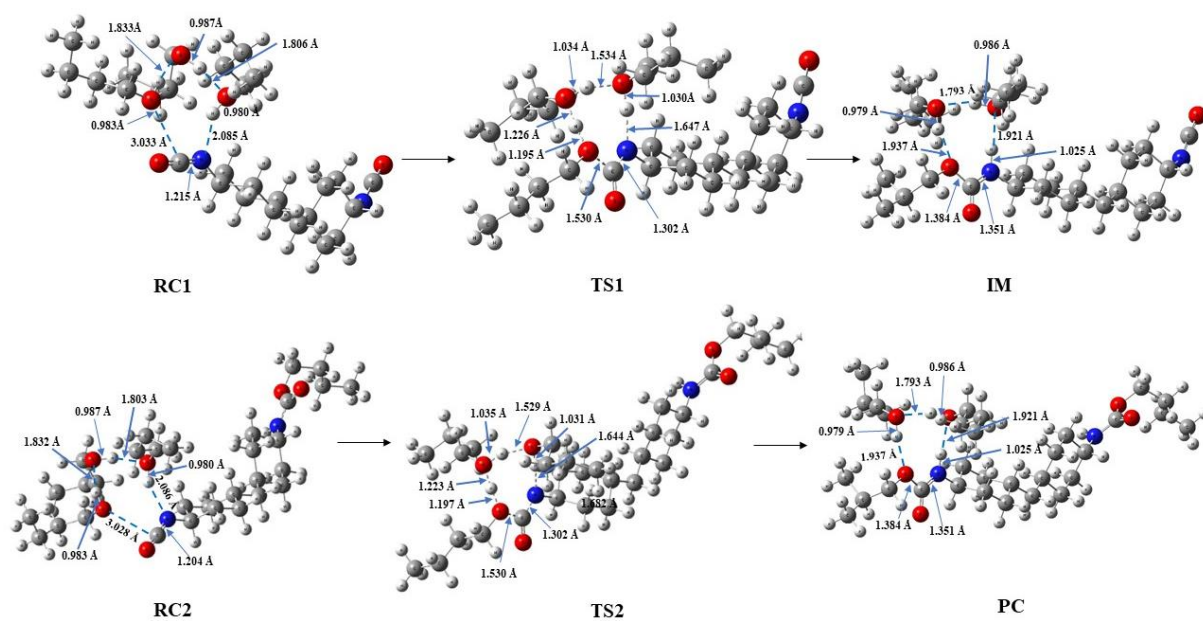
9. HMDI+butanol koncertikus mechanizmus



10. HMDI dibutanolos mechanizmus

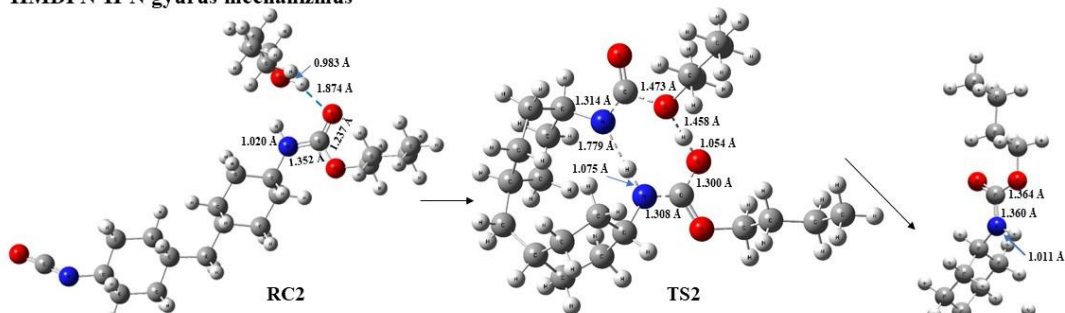


11. HMDI tributanolos mechanizmus

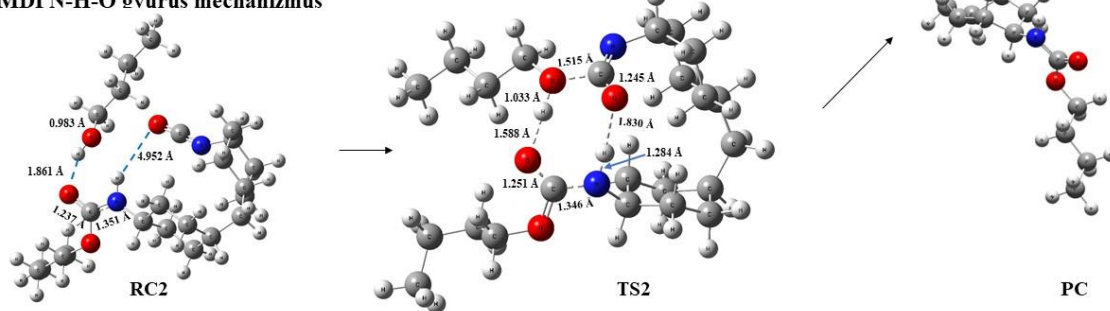


12. HMDI N-H-N és N-H-O gyűrűs mechanizmusok

HMDI N-H-N gyűrűs mechanizmus

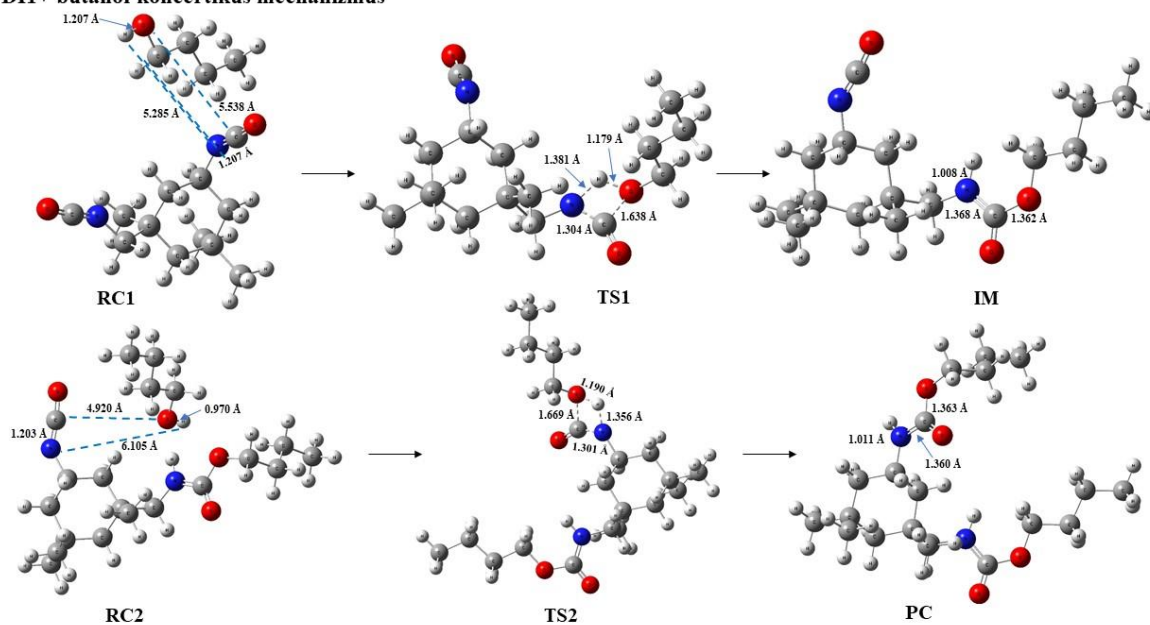


HMDI N-H-O gyűrűs mechanizmus

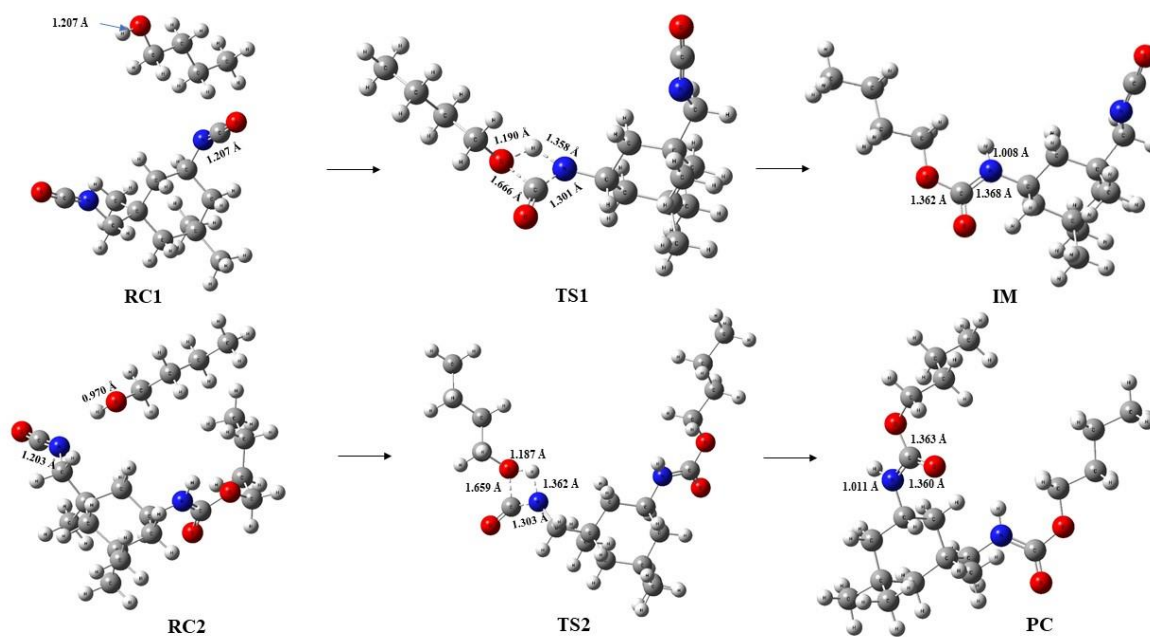


13. IPDI+butanol koncertikus mechanizmus

IPDI1+ butanol koncertikus mechanizmus

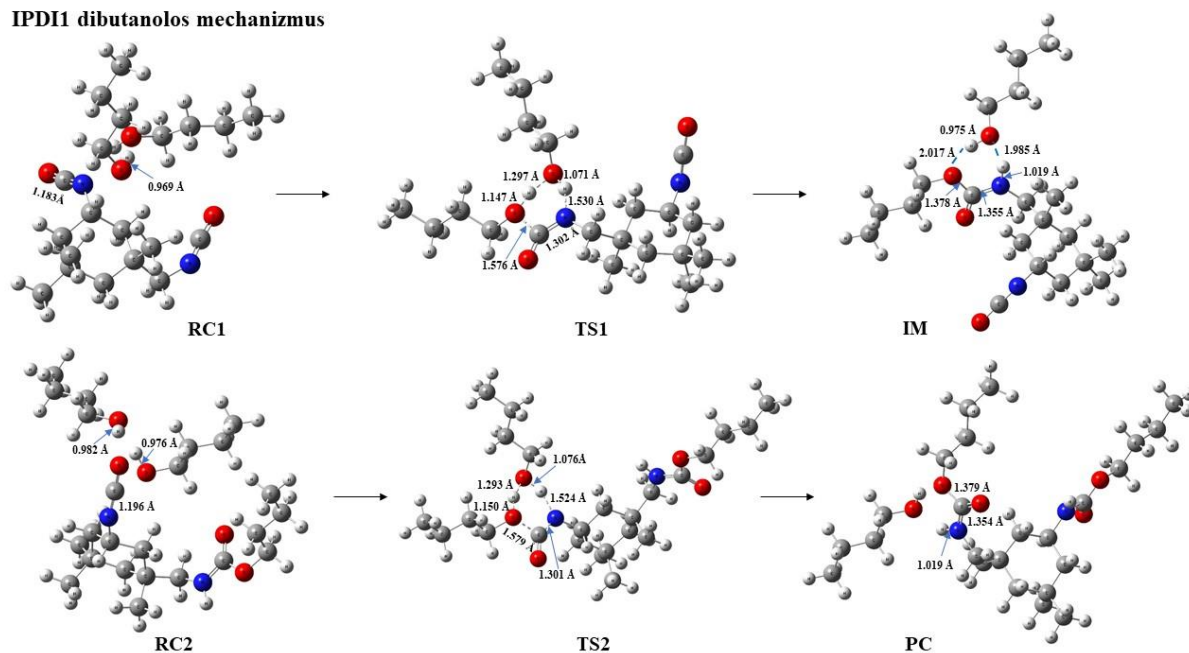


IPDI2+ butanol koncertikus mechanizmus

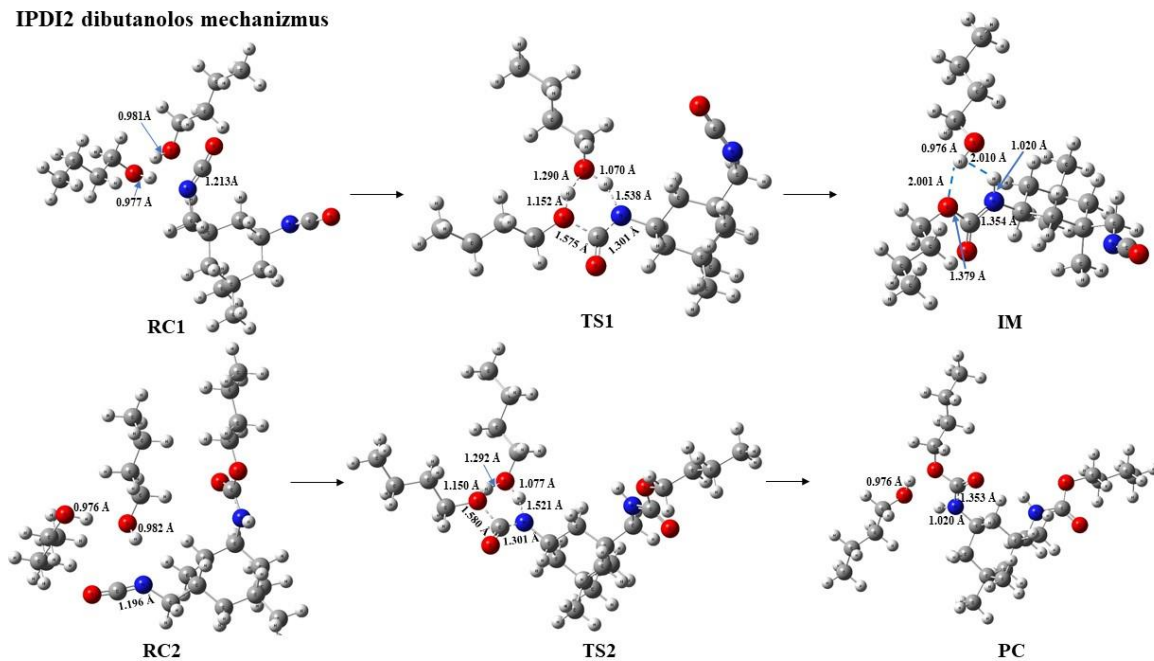


14. IPDI dibutanolos mechanizmus

IPDI1 dibutanolos mechanizmus

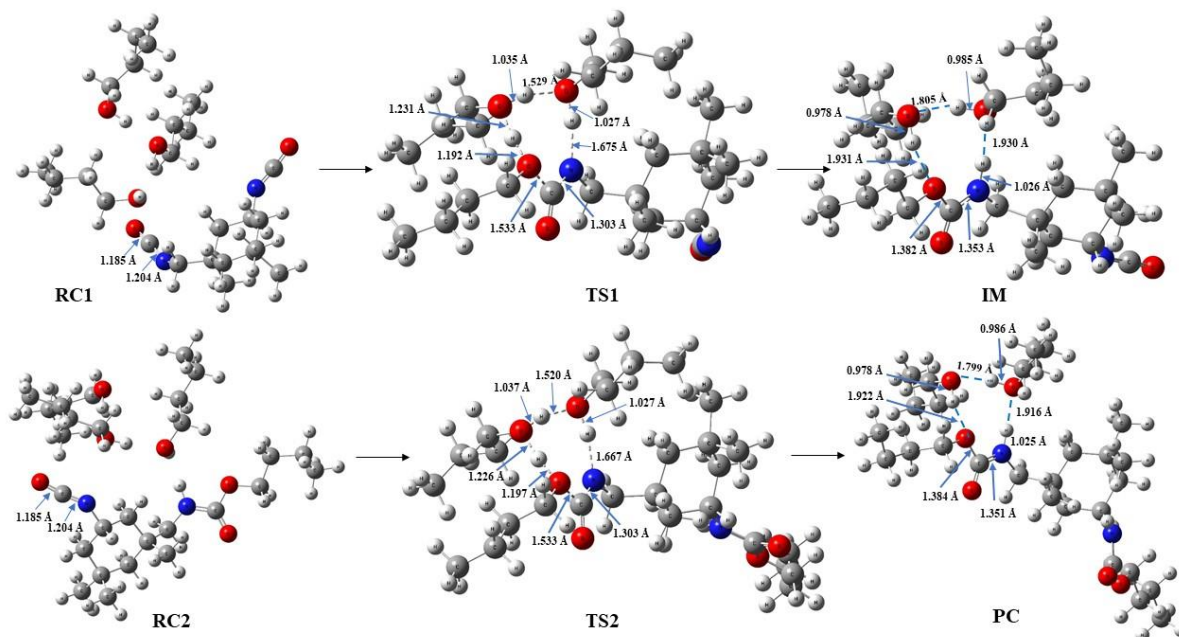


IPDI2 dibutanolos mechanizmus

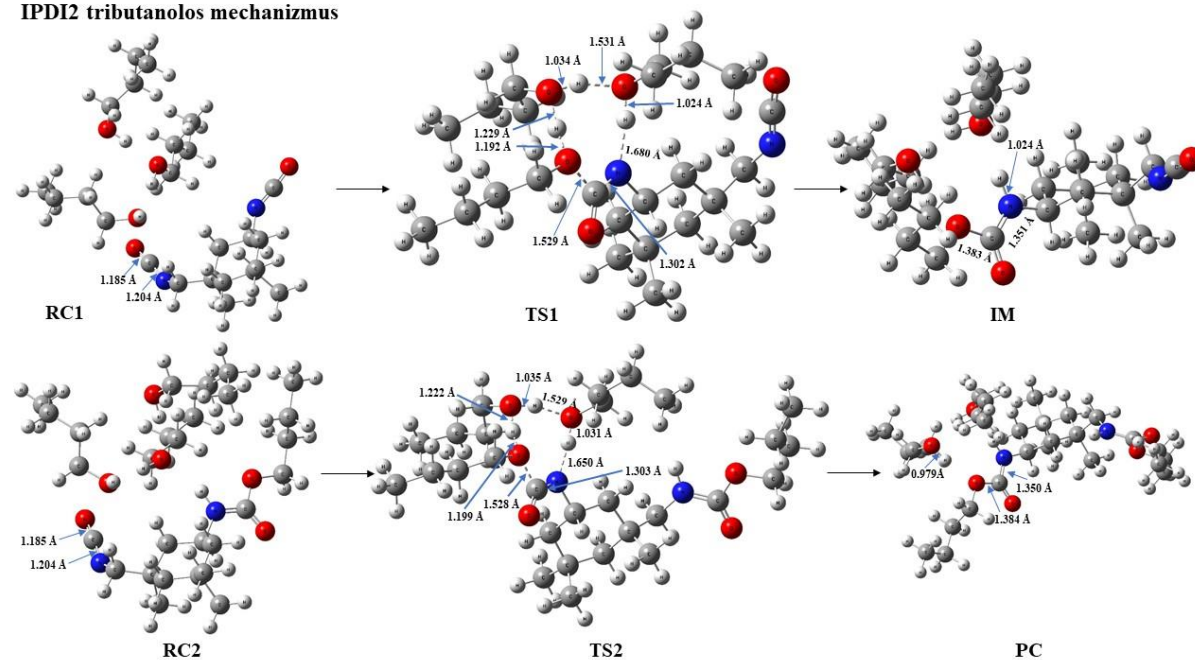


15. IPDI tributanolos mechanizmus

IPDI1 tributanolos mechanizmus



IPDI2 tributanolos mechanizmus



16. IPDI N–H–O gyűrűs mechanizmus

