



MISKOLCI
EGYETEM
UNIVERSITY OF MISKOLC

Ph.D. Értekezés Tézisei

***Izocianát Gyártás Elemi Reakcióinak
Tanulmányozása***

Boros Renáta Zsanett

Kerpely Antal Anyagtudományok és
Technológiák Doktori Iskola
Műszaki Anyagtudományi Kar

Témavezetők:
Prof. Dr. Viskolcz Béla
Dr. Szóri Milán

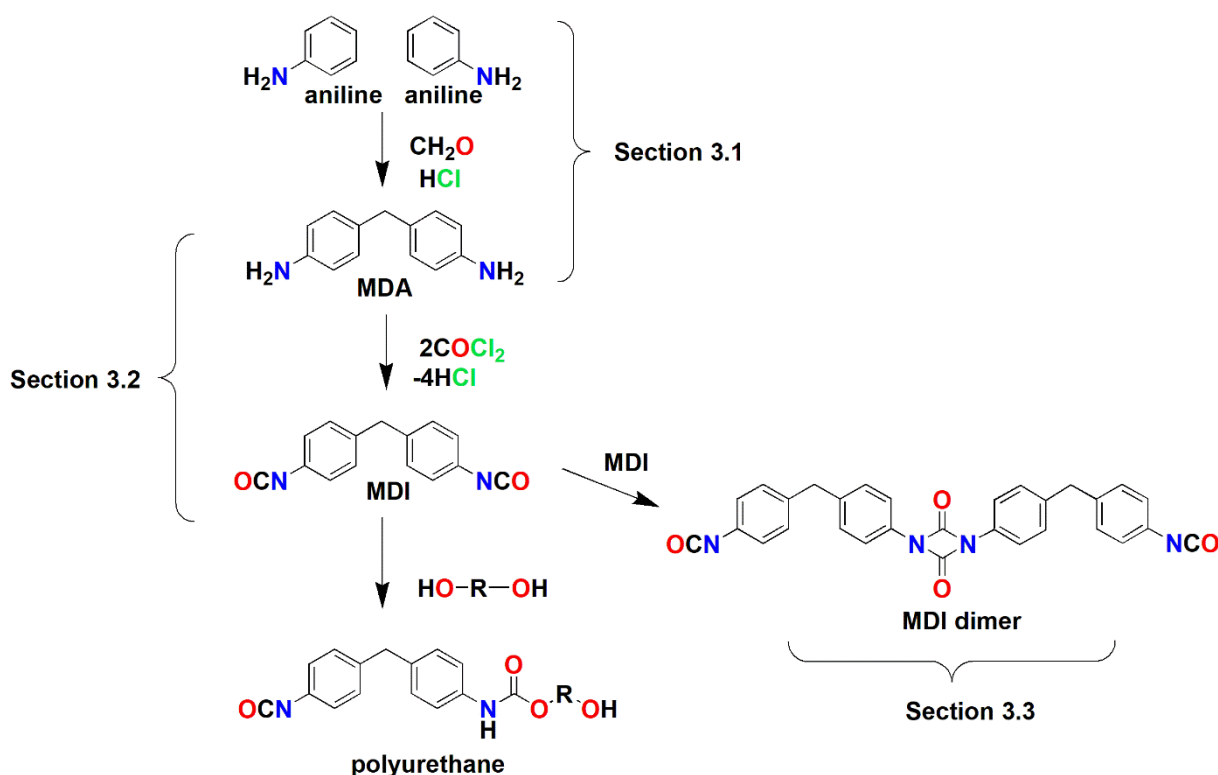
Kémiai Intézet
Miskolci Egyetem

Miskolc, Magyarország

2019

1 BEVEZETÉS

A poliuretánok (PU) napjaink legváltozatosabb, leggyakrabban használt, legnagyobb ütemben fejlődő műanyagjai. Sokszínűségüket tükrözi, hogy más poliuretánokat alkalmaznak cipőtálp készítésre és teljesen más típusú poliuretánokat használnak matracok gyártásához vagy az autóiparban^{1,2}. A PU-ok felhasználásának világszerte 2010-ben³ a teljes műanyagipar mintegy 5%-át tette ki, sőt ez az igény továbbra is növekszik. A poliuretánokat leggyakrabban di- vagy poliizocianátok és di- vagy polialkoholok reakciójával állítják elő¹ (lásd az 1. Ábra alját).



1.Ábra: Az ipari poliuretángyártás egyszerűsített reakcióinak szemléltetése feltüntetve azokat a fejezeteket, amelyek az egyes reakciólépéseket taglalják.

A metilén difenil diizocianát (MDI) az egyik legfontosabb nyersanyag a PU gyártás számára⁴. A globális MDI piac 2023-ra elérheti a 8.7 Mt-át, köszönhetően az MDI alapú poliuretánok változatos tulajdonságainak⁵. Az MDI-t főleg a megfelelő, amin, a metilén difenil diamin (MDA), foszgénezésével állítják elő (1. Ábra). Az első lépésben történik meg az MDA előállítása anilin és formalin reakciójával, sósav katalizátor jelenlétében. A második lépésben az előállított MDA-t foszgénezik, addíciós-eliminációs mechanizmus

lejátszódásával. A termék MDI, a szabad izocianát csoportjainak köszönhetően, dimerizálódhat. Ez a mellékreakció problémát okozhat a felhasználás során⁴.

Annak ellenére, hogy az MDI a poliuretán ipar egyik legfontosabb alapanyaga, teljes reakciómechanizmusáról keveset tudunk. Az alábbi tanulmány során a célunk az volt, hogy molekuláris szinten vizsgáljuk és megértsük az MDI ipari előállításának lépéseit és ezáltal nyújtsunk támogatást az üzem optimális működéséhez.

2 CÉLKITŰZÉSEK

Az alábbi értekezés célja az, hogy egy átfogó, kémiai számításokon alapuló, reakciómechanizmussal szolgáljon az MDI előállításához anilinból és formaldehidből kiindulva. Habár az irodalomban találunk számos lehetséges reakcióútvonalat,^{3,6,7} a detektált köztitermékek miatt, ezek a reakcióutak nem koherensek atomizációs szinten, valamint a reakciók szűk keresztmetszeteit és a kompetitív mellékreakciókat eddig még nem vizsgálták részletesen.

Emiatt az volt a szándékunk, hogy felderítsük a köztitermékek hiányzó szerkezeti és termodinamikai tulajdonságait, valamint meghatározzuk azokat az átmeneti állapotokat, amelyek előfordulhatnak ipari körülmények között.

Annak érdekében, hogy rávilágítsunk a nyomás és hőmérséklet Gibbs szabadenergia profilra gyakorolt hatására a tanulmányozott reakciók esetében, a számításokat különböző kondíciók figyelembevételével végeztük. Továbbá a fő reakciólépések esetében megvizsgáltuk az oldószer hatását is.

Az irodalomban fellelhető termokémiai adatok hiánya miatt, fontos célként tűztük, ki ezen adatok meghatározását a reaktánsok, a köztitermékek és a termékek esetében is az MDI előállítása során.

Végezetül, a javasolt reakciómechanizmus igazolása érdekében és a további jövőbeli vizsgálatok meghatározása céljából a lehetséges mellékreakciókat is tanulmányoztuk.

3 ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

MDA szintézis reakciómechanizmusa⁸

1. Tézis

Új reakciómechanizmust javasoltunk az MDA szintézis során, amelyet molekuláris szinten vizsgáltunk. Az általunk vázolt mechanizmusban nyolc reakciólépést állapítottunk meg, beleértve a kondenzációs és átrendeződéses lépéseket is. A kezdeti reakciólépésben egy nem kovalens kötésű anilin dimer reagál a formaldehiddel. Az általunk feltételezett anilin dimer jelenlétét kísérleti adatok támasztják alá (pl. az anilin magas viszkozitása, fényszóródási vizsgálatok).

- Az *N*-(*p*-aminobenzil)anilinium (protonált PABA, PABAH⁺) a potenciál energiafelület globális minimuma, amely összhangban van a kísérleti eredményekkel, amelyek során kimutatták a PABA köztiterméket az MDA szintézisben. Az anilin két átrendeződéses lépése a protonált MDA izomerek (MDAH⁺) képződéséhez vezet.
- A javasolt reakciómechanizmusban a speciesek proton aktiváltak. Anilinben (bázis) savasabbá válnak, amely deaktiválhatja a köztitermékeket.
- A vizsgált oldószereknek (víz és anilin) jelentős szerepe van a szintézis során, gázfázisban és oldószerekben eltérnek a relatív energiaértékek. A legnagyobb relatív energiájú átmeneti állapot esetében (*N*-hidroximetilanilin) ez az eltérés 12,7 kJ/mol volt.

2. Tézis

Az MDA szintézis mellékreakcióit is vizsgáltuk kvantumkémiai módszerekkel. Az eredményeink alátámasztották, hogy az aminál képződése (protonált *N,N'*-difenilmetiléndiamin, AMH⁺) termodinamikai és kinetikai szempontból is kedvezőbb a PABAH⁺ képződésével szemben, viszont a kialakult köztitermék továbbalakulása kinetikailag nem preferált. Az anilin addíciója az orto pozícióba (2,4'-MDA képződés) kompetitív reakció a para helyzetű addícióval szemben (4,4'-képződés) kinetikai és termodinamikai szempontból is. A 4,4'-MDA képződésének nagyobb preferenciája az MDA oligomer köztitermékek képződésének feltételezésével magyarázható.

MDI szintézis reakciómechanizmusa⁹

Az MDA foszgézési mechanizmusát számításmódszerek segítségével vizsgáltuk. Két reakcióútvonalat feltételezünk: "Foszgézés először" és "Lépcsőzetes foszgézés".

3. Tézis

"Foszgézés először": mindkét amincsoport karbamoil klorid csoporttá alakul [metilénbis(4,1-fenilén)]dikarbamoil kloridot képezve, majd ezt követően két endoterm HCl eliminációs lépés megy végbe. A "Lépcsőzetes foszgézés" során először az MDA egyik amin csoportja alakul át izocianát csoporttá foszgénnel való reakció után, majd csak ezt követően kerül sor a másik amin átalakulására. A "Foszgézés először" típusú mechanizmus energetikailag sokkal kedvezményezettebb útvonal.

4. Tézis

Meghatároztuk mindkét foszgézési reakcióútvonal aktiválási gátjait és azt tapasztaltuk, hogy a gázfázisú aktiválási energiák drasztikusan lecsökkennek ortodiklórbenzol (ODCB) oldószerben, negatív aktiválási energiájú átmeneti állapoton keresztül az első foszgén beépülésekor. A második foszgén beépülése szintén kis aktiválási energiájú átmeneti állapoton keresztül megy végbe. További megállapításaink:

- Meghatároztunk az MDI pontos standard képződéshőjét (14,8 kJ/mol) 5,4 kJ/mol bizonytalansággal. Ezt az értéket összehasonlítottuk az irodalmi MDI standard képződési entalpia értékekkel.
- Az (IM1H⁺ × Cl⁻) ionos komplex viszonylag nagy stabilitással rendelkezik ipari körülmények között, amely gátolhatja a második foszgén beépülését kinetikai és energetikai szempontból is. Az MDA esetében is képződhet ilyen jellegű komplex a HCl-al való reakciója során (a reaktorban lévő nagy mennyiségű HCl felesleg esetében) kedvező termodinamikai sajátságai miatt. Ez csökkentheti az MDA reaktivitását a foszgénnel szemben.

Az iparban alkalmazott hőmérséklet és nyomás értékének változtatása mérsékelt hatással van a relatív entalpiák és Gibbs szabadenergiák értékeire.

(90°C < T < 160°C és 6 bar < p < 11 bar)

MDI dimerizáció termodinamikai vizsgálata¹⁰

Az MDI nem megfelelő tárolása vagy szállítása annak dimerizációját segíti elő. Tíz különböző dimer szerkezetet feltételezünk.

5. Tézis

A vizsgált dimerek közül a legstabilisabb a 4,4'-MDI dimer, négytagú uretidion gyűrűt képezve, az uretidion gyűrűben kialakuló aromás rendszernek köszönhetően.

- A dimerek relatív stabilitását befolyásolják az izocianát funkcionális csoportok pozíciója és szterikus hatása.
- Az MDI monomerek közül termodinamikai szempontból a 2,2'-MDI monomer a legstabilisabb, habár az iparban a 4,4'-MDI monomer képződése a preferált.

6. Tézis

Termodinamikai szempontból a 4,4'-4,4'-MDI dimer a legstabilisabb.

- Az MDI dimerizáció egyensúlyi állapotát vizsgálva a reakció Gibbs szabadenergia a 4,4'-4,2'-MDI ($\Delta_r G^\circ = -12.6$ kJ/mol) esetében volt a legkisebb, míg a 4,4'-4,4'-MDI képződése kismértékben tért el ettől ($\Delta_r G^\circ = -12,2$ kJ/mol).

4 ALKALMAZOTT MÓDSZEREK

Az MDI gyártás reakciómechanizmusát és néhány kiválasztott mellékreakcióját elméleti kémia módszerek segítségével vizsgáltuk. A reakcióútvonalak feltérképezéséhez G3MP2B3¹¹ kompozit módszer részeként, B3LYP/6-31G(d)^{12,13} elméleti szinten történtek a számolások geometria optimalizálással és harmonikus hullámszámok számolásával. Normál módú analízist végeztünk minden optimált szerkezeten, gáz- és folyadékfázisban, egyaránt. Meghatároztuk az elsőrendű nyeregponthoz tartozó átmeneti állapotokat (TS) GaussView 5¹⁴ alkalmazásával. Belső reakciókoordináta (IRC)¹⁵ számításokat is végeztünk a legkisebb energiaútvonal meghatározásához (MEP). Az alábbi tanulmányban, SMD¹⁶ implicit oldószermodell alkalmaztunk az oldószerhatás meghatározásához. A G3MP2B3 részeként alkalmazott QCISD(T)/6-31G(d) nagy számítási igénye miatt az MDI dimereket a Truhlar féle M06-2X funkcionállal¹⁷ számoltuk, 6-31G(d,p) bázis szettel¹⁸. Módszevalidálás céljából, G4¹⁹, G4 MP2¹⁹ és CBS-QB3²⁰ modelleket alkalmaztunk a G3MP2B3 pontosságának becslésére kisebb rendszerek esetében. A kvantumkémi számításokat a Gaussian09²¹ szoftvercsomag segítségével végeztük.

5 ÖSSZEFOGLALÁS

Munkánk során a metilén difenil diizocianát (MDI) szintézis reakciómechanizmusát vizsgáltuk G3MP2B3 kvantumkémiai módszert alkalmazva, gázfázisban és ipari szempontból fontos oldószerekben SMD oldószermodell segítségével. Az MDI szintézis első lépése a metilén difenil diamín (MDA) előállítása anilin és formaldehid reakciójával sósav katalizátor jelenlétében. Az irodalomban felvázolt reakciómechanizmust módosítottuk, figyelembe véve a legvalószínűbb mellékreakciókat, illetve a kulcsfontosságú köztitermékek savi erősségét. A legstabilisabb köztiterméket (para-amino-benzil anilin, PABA) sikerült analitikai úton detektálnunk. Az oldószerekben (víz és anilin) számolt eredményeket összevetettük a gázfázisú mechanizmussal, ahol azt tapasztaltuk, hogy a formaldehid addíciójához tartozó legmagasabb relatív energiájú átmeneti állapot energiája csökkent oldószerben. A legnagyobb relatív energia csökkenést a reakció utolsó lépésénél tapasztaltunk, a protonált metilén difenil diamín (MDAH⁺) deprotonálódásánál. Az MDI gyártás következő lépésének, az MDA foszgénezésének reakciómechanizmusát is tanulmányoztuk, melynek két reakcióútja lehet a „foszgénezés először” illetve a „lépcsőzetes foszgénezés”. A „foszgénezés először” típusú mechanizmus energetikailag kedvezőbbnek bizonyult. Az aktiválási gátak magassága mindkét reakció esetében gázfázisban jelentős, míg az összes reakciónál drasztikusan lecsökken már az első foszgén beépülésekor o-diklór benzol (ODCB) oldószerben ún. „süllyesztett” átmeneti állapoton keresztül. Azt tapasztaltuk, hogy a termodinamikailag stabil töltésszeparált amin-hidroklorid köztitermék jelenléte gátolja a foszgén molekula útját az aminhoz. A G3MP2B3 elméleti módszerrel kivitelezett gázfázisú számolások segítségével meghatároztuk az egyes köztitermékek, reaktánsok és termékek standard képződési entalpiáját, entrópiáját és hőkapacitását az atomizációs séma szerint. Javaslatot tettünk csoportadditív hozzájárulások kiszámolására a fenil gyűrűhöz kapcsolódó NCO és NHCOCl funkciós csoportok esetében ($\Delta_{f,i}H^\circ(-\text{NCO})=-61,2\text{kJ/mol}$ és $\Delta_{f,i}H^\circ(-\text{NHCOCl})=-195,0\text{ kJ/mol}$). Ezeket az adatokat javasoltuk ipari használatra, a hőtani számításokhoz. Az MDI szintézis reakcióútjának feltérképezése mellett tanulmányoztunk egy nem kívánt mellékreakciót: az MDI dimerizációját, amely számos felhasználástechnikai nehézséget okoz. Az MDI dimerek egy négytagú gyűrű (uretídon) létrejöttével keletkeznek. Szerkezetük kialakulására befolyással van az izocianát csoportok szterikus hatása és relatív helyzete. A termodinamikailag legstabilisabb dimer a 4,4'-4,4'-MDI.

6 SUMMARY

In this research the reaction mechanism pathway of methylene diphenyl diisocyanate (MDI) synthesis was explored using G3MP2B3 quantum chemical method in gas phase and in industrially relevant solvents applying the SMD solvation model. The first step of the MDI synthesis is the methylene diphenyl diamine (MDA) formation from aniline and formaldehyde in the presence of hydrochloric-acid as catalyst. The proposed mechanism was critically evaluated, considering the possible side reactions as well as the acid strength of the key intermediates. The most stable intermediate *N*-(*p*-aminobenzyl)aniline (PABA) was confirmed by gas chromatography analysis. Gas phase and solvent phase calculations were compared and it was found that the solvent had a positive effect and reduced the barrier heights. The biggest decrease in relative energy was observed in the case of the last step, that is the deprotonation of the MDAH⁺ which is the last step of the MDA synthesis. The possible reaction mechanisms of the MDA phosgenation were also investigated. The formation of MDI is possible via two different mechanisms: 'Phosgenations first' and 'Stepwise phosgenations'. The 'Phosgenation first' mechanism was found to be more energetically favourable. The activation barriers for both phosgenation mechanisms are high in the gas phase, while all the reaction barriers are dramatically reduced making the incorporation of the first phosgene occurred in ODCB via submerge transition state. We found that the thermodynamically stable charge separated amine hydrochloride intermediate can mask the amine toward phosgene. Based on the gas phase G3MP2B3 calculations standard enthalpy of formation, entropy and heat capacity values were calculated for intermediates, reactants and products by using the atomization scheme. Group additivity increments for NCO and NHCOCl groups linked to phenyl ring were proposed ($\Delta_{f,i}H^\circ(-NCO) = -61.2$ kJ/mol and $\Delta_{f,i}H^\circ(-NHCOCl) = -195.0$ kJ/mol). These data can be used in industrial predictions which could become more precise. Besides the study of MDI synthesis route an important side-reaction, the dimerization of MDI was also examined, which cause several difficulties during the application. These dimers are formed via a four-membered ring (uretidione) influenced by the steric effects and the relative positions of isocyanate groups. The most thermodynamically stable dimer was found to be the 4,4'-4,4'-MDI dimer.

7 IRODALOMJEGYZÉK

- (1) Randall, D.; Lee, S. *The Polyurethanes Book*; Huntsman International LLC Polyurethanes, 2002.
- (2) Sonnenschein, M. F. *Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends*; John Wiley & Sons, Inc, 2014.
- (3) Szycher, M. *Szycher's Handbook of Polyurethanes*, 2nd ed.; CRC Press Taylor & Francis Group, 2013.
- (4) *MDI and TDI: Safety, Health and the Environment: A Source Book and Practical Guide*; Allport, D. C., Gillbert, D. S., Outterside, S. M., Eds.; John Wiley & Sons, Ltd., 2003.
- (5) Mordor Intelligence. *Global Methylene Diphenyl Di-Isocyanate (MDI) Market - Segmented into Application and Geography – Growth, Trends and Forecasts (2017 - 2022)*; 2017.
- (6) Moore, W. M. Amines, Aromatic, Methylenedianiline. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*; Grayson, M., Ed.; John Wiley and Sons, 2007; pp 338–348.
- (7) Wang, C. Y.; Li, H. Q.; Wang, L. G.; Cao, Y.; Liu, H. T.; Zhang, Y. Insights on the Mechanism for Synthesis of Methylenedianiline from Aniline and Formaldehyde through HPLC-MS and Isotope Tracer Studies. *Chinese Chem. Lett.* **2012**, *23* (11), 1254–1258.
- (8) Boros, R. Z.; Farkas, L.; Nehéz, K.; Viskolcz, B.; Szóri, M. An Ab Initio Investigation of the 4,4'-Methylene Diphenyl Diamine (4,4'-MDA) Formation from the Reaction of Aniline with Formaldehyde. *Polymers (Basel)*. **2019**, *11* (398).
- (9) Boros, R. Z.; Koós, T.; Wafaa, C.; Nehéz, K.; Farkas, L.; Viskolcz, B.; Szóri, M. A Theoretical Study on the Phosgenation of Methylene Diphenyl Diamine (MDA). *Chem. Phys. Lett.* **2018**, *706*, 568–576.
- (10) Boros, R. Z.; Rágyanszki, A.; Csizmadia, I. G.; Fiser, B.; Guljas, A.; Farkas, L.; Viskolcz, B. Industrial Application of Molecular Computations on the Dimerization of Methylene Diphenyl Diisocyanate. *React. Kinet. Mech. Catal.* **2018**, *124*, 1–14.
- (11) Baboul, A. G.; Curtiss, L. A.; Redfern, P. C.; Raghavachari, K. Gaussian-3 Theory Using Density Functional Geometries and Zero-Point Energies. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110* (16), 7650–7657.
- (12) Johnson, B. G.; Gill, P. M. W.; Pople, J. A. The Performance of a Family of Density Functional Methods. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98* (7), 5612–5626.
- (13) Becke, A. D. Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98* (7), 5648–5652.
- (14) Dennington, R.; Keith, T.; Millam, J. GaussView05. Semichem Inc. 2009.
- (15) Gonzalez, C.; Bernhard Schlegel, H. An Improved Algorithm for Reaction Path Following. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90* (4), 2154–2161.

- (16) Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. Universal Solvation Model Based on the Generalized Born Approximation with Asymmetric Descreening. *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5* (9), 2447–2464.
- (17) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. The M06 Suite of Density Functionals for Main Group Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, Noncovalent Interactions, Excited States, and Transition Elements: Two New Functionals and Systematic Testing of Four M06-Class Functionals and 12 Other Functi. *Theor Chem Acc.* **2008**, *120* (1–3), 215–241.
- (18) Rassolov, V. A.; Ratner, M. A.; Pople, J. A.; Redfern, P. C.; Curtiss, L. A. 6-31G* Basis Set for Third-Row Atoms. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22* (9), 976–984.
- (19) Curtiss, L. A.; Redfern, P. C.; Raghavachari, K. Gaussian-4 Theory Using Reduced Order Perturbation Theory. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127* (12).
- (20) Montgomery, J. A.; Frisch, M. J.; Ochterski, J. W.; Petersson, G. A. A Complete Basis Set Model Chemistry. VI. Use of Density Functional Geometries and Frequencies. *J. Chem. Phys.* **2002**, *110* (6), 2822–2827.
- (21) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. B.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J.; et al. *Gaussian 09, Revision A.01*; Wallingford CT, 2009.

8 KÖZLEMÉNYEK

8.1 Tudománymetria

| | |
|--|-------|
| Publikált és közlésre elfogadott közlemények és absztraktok: | 7 |
| Összesített impakt faktor: | 9.047 |
| Az értekezéshez kapcsolódó összesített impakt faktor | 6.136 |
| Hivatkozások száma: | 1 |
| Független hivatkozások száma: | 0 |

8.2 Doktori témához kapcsolódó közlemények

1. R. Zsanett Boros, Anita Ragyanszki, Imre G. Csizmadia, Bela Fiser, Andrea Guljas, Laszlo Farkas, Bela Viskolcz, Industrial Application of Molecular Computations on the Dimerization of Methylene Diphenyl Diisocyanate, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **2018**, 124, 1-14., **IF(2017): 1.515**
2. R. Zsanett Boros, Tamás Koós, Wafaa Cheikh, Károly Nehéz, László Farkas, Béla Viskolcz, Milán Szőri, A Theoretical Study on the Phosgenation of Methylene Diphenyl Diamine (MDA), *Chemical Physical Letters*, **2018**, 706, 568-576, **IF(2017): 1.686**
3. R. Boros, László Farkas, Károly Nehéz, Béla Viskolcz, Milán Szőri, An Ab Initio Investigation of the 4,4'-Methylene Diphenyl Diamine (4,4'-MDA) Formation from the Reaction of Aniline with Formaldehyde, *Polymers*, **2019**, 11, 398., **IF(2017): 2.935**
4. R. Zsanett Boros, István Varga, Barnabás Buzellák, Márta Harangozó, Milán Szőri, Béla Viskolcz, László Farkas, An Approach for Eliminating Phenyl Isocyanate from Solvent Used in Isocyanate Production, *Materials Science and Engineering: A Publication of the University of Miskolc*, **2018**, 43, 11-16., **IF: -**

8.3 További közlemények

1. Anett Juhász, Attila Timkó, Renáta Zsanett Boros, Synthesis and Industrial Application of Aminopyrimidines, *Materials Science and Engineering: A Publication of the University of Miskolc*, **2016**, 41, 51-61., **IF(2017): -**

2. Ákos Korbács, R. Zsanett Boros, Angelica Rodriguez, László Farkas, Reducing of DNT Content in Red Water Formed During TDI Production, *Materials Science and Engineering: A Publication of the University of Miskolc*, **2018**, 43, 71-78., **IF(2017): -**
3. Vanyorek László, Bánhidi Olivér, Muránszky Gábor, Sikora Emőke, Prekob Ádám, Boros Zsanett, Farkas László, Viskolcz Béla, Chlorate Elimination by Catalytically Hydrogenation, Catalyst Development and Characterization, *Catalysis Letters*, **2018**, 149, 196–202, **IF(2017):2.911**

8.4 Doktori témához kapcsolódó szóbeli előadások

1. Chemistry Conference for Young Scientists (ChemCYS2016)
16-18, 03.2016, Blankenberge, Belgium
Empirical and Theoretical Study on Molecules of Isocyanate Synthesis
2. KeMoMo Workshop
01-02.06.2017, Szeged, Hungary
Theoretical Investigation of Methylene Diphenyl Diamine Synthesis

8.5 További előadások

1. UTECH Europe (The leading international exhibition and conference for the Global Polyurethanes Industry)
29-31.05.2018, Maastricht, Netherlands
A Transition from Synthetic to Biodegradable Polyurethanes

8.6 Doktori témához kapcsolódó poszterelőadások

1. XI. Országos Anyagtudományi Konferencia (OAK)
15-17.10.2017, Balatonkenese, Hungary
Poliuretán gyártás egyik legfontosabb alapanyagának vizsgálata elméleti kémaiai úton
2. XXI. Nemzetközi Vegyészkonferencia
24-16.09.2015, Erdély, Csíksomlyó, Románia
Izocianát gyártásban legfontosabb alapanyagok előállításának vizsgálata
3. XXIV. Nemzetközi Vegyészkonferencia
24-26.10.2018, Szovátafürdő, Románia
MDA gyártás előállítási lépéseinek tanulmányozása laboratóriumi körülmények között

8.7 További poszterelőadások

1. X. Országos Anyagtudományi Konferencia (OAK)
11-13.10.2015, Balatonalmádi, Hungary
Vegyszerálló kármentők anyagának összehasonlító vizsgálata
2. 6th Visegrad Symposium on Structural Systems Biology
18-19.06, 2016, Warsaw, Poland
Computational Study on Isocyanate-peptide Adduct as Potential Biocompatible Polymers
3. 7th Visegrad Symposium on Structural Systems Biology
21-24.06.2017, Nove Hradky, Czech Republic
Study the Reactivity of Methylene Diphenyl Diisocyanate with Biological Motifs

Köszönetnyilvánítás/Acknowledgements

Köszönetemet szeretném kifejezni elsősorban Dr. Szőri Milán témavezetőmnek a szakmai segítségnyújtásáért, az elméleti kémia számítások világának megszerettetéséért, végtelen türelméért és készséges együttműködéséért.

Hálával tartozom Prof. Dr. Viskolcz Béla témavezetőmnek szakmai támogatásáért, mentorálásáért, rugalmas hozzáállásáért. Köszönöm, hogy kihívások elé állított.

Köszönöm Farkas Lászlónak, hogy elindított ezen az úton, amelyre léptem. Szeretném megköszönni, hogy jobban hit bennem, mint én saját magamban. Köszönöm, hogy bármikor fordulhattam hozzá szakmai tanácsért. Hálás vagyok támogatásáért.

Szeretném köszönetemet kifejezni Dr. Rágyanszki Anitának, aki megismertette velem a tudomány rejtelseit. Köszönöm segítségét és támogatását. Köszönet illeti Prof. Dr. Csizmadia Imrét és Dr. Fiser Bélát szakmai segítségnyújtásáért.

Szüleimnek, testvéremnek köszönöm, hogy mellettem álltak és türelmesek voltak velem szemben. Köszönöm, barátnőmnek, Györgyinek, hogy biztatott és támogatott.

Hálás vagyok férjemnek, hogy mellettem áll mindenben. Köszönöm, hogy végig támogatott abban, hogy ez a dolgozat létrejöhessen.

Köszönöm a Technológiai Támogatás valamennyi munkatársának a készséges együttműködését, rugalmasságát, segítőkészségét.

Hálásan köszönöm Purzsa Tamás Vice President Úrnak, hogy lehetővé tette számomra, hogy elkezdhessem Ph.D. képzésemet munkám mellett.

I am grateful to Zhao Nan for his support. I would like to thank Dr. Frank Yang for his useful advices.

I appreciate the opportunity provided by Wanhua-BorsodChem to conduct my Ph.D. Study.

The GITDA (Governmental Information-Technology Development Agency, Hungary) is also gratefully acknowledged for allocating computing resources used in this work.

This research was supported by the European Union and the Hungarian State, co-financed by the European Regional Development Fund in the framework of the GINOP-2.3.4-15-2016-00004 project, aimed to promote the cooperation between the higher education and the industry.