



A PROPILÉN-KARBONÁT GYŰRŰFELNYÍLÁSOS ÉS ELIMINÁCIÓS POLIMERIZÁCIÓJA

Doktori (PhD) értekezés

Török János

Okleveles vegyész

Témavezető:

Dr. Zsuga Miklós

egyetemi tanár

a kémiai tudomány doktora

Debreceni Egyetem,
Alkalmazott Kémiai Tanszék

Debrecen, 2005.

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem TTK Kémiai Doktori Iskola Makromolekuláris és Felületi Kémia programja keretében készítettem a Debreceni Egyetem TTK doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából.

Debrecen, 2005.03.10.

Török János

Tanúsítom, hogy Török János doktorjelölt 2000 – 2004 között a fent megnevezett Doktori Iskola Makromolekuláris és Felületi Kémia programjának keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Az értekezés elfogadását javaslom.

Debrecen, 2005.03.10.

Dr. Zsuga Miklós
egyetemi tanár

Köszönetnyilvánítás

Ez a munka nem jöhetett volna létre biztos családi háttér nélkül, ezért köszönöm szüleimnek és testvéreimnek, hogy bátorítottak és mögöttem álltak, valamint feleségemnek, hogy sok-sok biztatást és nyugodt háttérrel adott a munkához.

Szeretném köszönetemet kifejezni Dr. Zsuga Miklós tanszékvezető egyetemi tanárnak, hogy lehetővé tette számomra a munkát az Alkalmazott Kémiai Tanszéken és munkámban értékes szakmai segítséget nyújtott. Köszönöm Dr. Kéki Sándor egyetemi docensnek, hogy bevezetett a tömegspektrometria világába és kreatív ötleteivel segítette a munkámat.

Köszönetemet fejezem ki Dr. Deák György egyetemi adjunktusnak és Nagy Miklós egyetemi tanársegédnek, akik a kísérletes munkában és a jó munkahelyi légkör megteremtésében segítettek. Köszönet illeti Szilágyi László és Nagy Lajos Ph.D. hallgatókat a műszeres mérésekért.

Köszönöm Dr. Borda Jenő egyetemi docensnek, hogy megismertetett a minőségüggyel.

Köszönöm Rózsáné Lukács Júlia, Őzséné Fábián Anette és Berzovicz Cecília vegyésztechnikusoknak a technikai segítséget. A felmerült műszaki problémákat Sipos Attila mechanikai műszerész és Harsányi László elektronikai műszerész hárította el.

Köszönöm az Alkalmazott Kémiai Tanszék minden dolgozójának, hogy a teremtő munkahelyi légkörrel hozzájárultak e dolgozat elkészültéhez.

Köszönöm továbbá Elek Jánosnak a sok-sok segítséget és a barátságát.

Munkámhoz az anyagi támogatást az OTKA T037448, T030519, T042720, M28396, M36872, az NKFP 3A/0036 valamint a RET 006/2004 számú pályázatok biztosították. Szintén köszönetemet fejezem ki a Celladam Rt.-nek a BIFLEX III™ MALDI-TOF MS készülékért.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	9
2. Irodalmi áttekintés	12
2.1. Gyűrűfelnylásos polimerizáció.....	12
2.2. Gyűrűs karbonátok polimerizációja	15
2.3. Öttagú gyűrűs karbonátok (1,3-dioxolán-2-onok) gyűrűfelnylásos polimerizációja	16
2.4. Kopolimerek.....	17
2.5. Polimerek molekulatömeg meghatározása tömegspektrometriával	19
2.5.1. Mátrix segített lézer deszorpció/ionizáció.....	19
2.5.2. Elektroporlasztásos ionizáció	20
2.5.3. MS/MS mérés MALDI körülmények között.....	20
2.5.4. Repülési idő analízátor	21
2.5.5. Molekulatömeg meghatározás tömegspektrometriával.....	21
2.5.6. Folyadékkromatográfia/tömegspektrometria	23
3. Kísérleti rész	24
3.1. Felhasznált anyagok.....	24
3.2. Homotelekelikus polimerek előállítása és vizsgálata	25
3.2.1. Oligomerizációs reakció	25
3.2.2. Fejlődött CO ₂ meghatározása	25
3.2.3. A reakciótermék hidrolízise.....	26
3.3. Homotelekelikus oligomerek karakterizálása	26
3.3.1. Méretkizárásos kromatográfia (SEC).....	26
3.3.2. MALDI-TOF MS	27
3.3.3. PSD MALDI-TOF MS/MS	27
3.3.4. NMR spektroszkópia	27
3.3.5. Acidi-alkalimetria	28

3.4.	Heterotelekelikus polimerek előállítása	28
3.4.1.	Oligomerizációs reakció	28
3.4.2.	Oligomerizáció oldószeres közegben	29
3.4.3.	A reakciótermék hidrolízise.....	29
3.5.	Heterotelekelikus oligomerek karakterizálása	29
3.5.1.	MALDI-TOF MS	29
3.5.2.	PSD MALDI-TOF MS/MS	30
3.5.3.	ESI-TOF MS.....	30
3.5.4.	Off-line HPLC-MS vizsgálatok.....	30
3.6.	Kopolimerek előállítása	31
3.7.	Kopolimerek karakterizálása.....	31
3.7.1.	ESI-TOF MS.....	31
3.7.2.	HPLC-ESI-TOF	31
4.	Eredmények és értékelésük	33
4.1.	Homotelekelikus oligomerek.....	33
4.2.	Heterotelekelikus polimerek	49
4.3.	Kopolimerek.....	61
5.	Összefoglalás	73
6.	Summary	75
7.	Irodalomjegyzék	79
8.	Tudományos közlemények és konferenciárészvételek	86
8.1.	Az értekezés témájához kapcsolódó közlemények	86
8.2.	Egyéb közlemények.....	87
8.3.	Az értekezés témájához kapcsolódó konferenciárészvételek	87
8.4.	Egyéb konferenciárészvételek.....	89

1. Bevezetés

A telekelikus polimerek olyan makromolekulák, amelyek legalább két reaktív funkciós végcsoportot tartalmaznak. (A kifejezés a tele=távol és chelos=karom, olló görög szavakból származik.) A telekelikus polimer elnevezést először Uranek¹ használta 1960-ban két reaktív funkciós csoportot tartalmazó lineáris polimerek leírására, ezek általános szerkezete a következő:



Ahol $R_{1,2}$ lehet: amino, karboxil, hidroxil, ciano, halogenid, stb... funkciós csoport.

Amennyiben a két funkciós csoport azonos ($R_1=R_2$), úgy homo-, amennyiben különböző ($R_1 \neq R_2$), úgy heterotelekelikus polimerről beszélünk.

Ezt a terminológiát Kennedy² szélesítette ki, felölelve az ág és csillag elágazású polimerek előállítására alkalmas a három, négy vagy még több funkciós csoportot tartalmazó telekelikus polimereket vagy prepolimereket.

Percec³ szerint a telekelikus polimer olyan oligomer, amely reaktív funkciós csoportot tartalmaz, így kondenzációs, addíciós vagy gyűrűfelnyílásos reakcióban polimerizálható (lépcsős polimerizáció). E definíció alapján a telekelikus polimer/oligomer jól megkülönböztethető a makromonomertől, amely polimerizálódik (lánc polimerizáció).

A telekelikus polimerek mind ipari, mind tudományos szempontból rendkívül nagy jelentőségűek.

Ipari érdekességük elsősorban a könnyű feldolgozhatóságukban áll, mivel a telekelikus prepolimerek kis vagy közepes molekulatömegű ($M_n \approx 500-10000$ g/mol) folyadékok. Kis viszkozitásuk miatt viszonylag olcsón, egyszerű készülékekkel feldolgozhatók. A kvantitatív funkcionalitás alapvető fontosságú a telekelikus prepolimerek hatékony alkalmazásához⁴. A telekelikus prepolimer

könnyen átalakítható nagy molekulatömegű polimerré a végcsoportok reakcióival. A kereskedelemben kapható telekelikus prepolimerekből (például hidroxil láncvégű politetrahydrofuránok, polibutadiének, polisziloxánok) gumyszerű termékek állíthatók elő összekapcsolási (endlinking) vagy láncbővítési (chain extension) reakcióval. Ezen reakciók rendkívül előnyös jellemzője, hogy elhanyagolhatóan kis zsugorodással járnak ami főként az öntési alkalmazásoknál előnyös.

A telekelikus polimerek tudományos szempontból tökéletes vagy modell hálózatok szintézisének fontosak, azaz olyan hálózatok előállításánál, amelyekben a keresztkötések hossza jól definiált és a végtermék nem tartalmaz lelógó láncvégeket. Az ilyen szerkezet rendkívül értékes a hálózatok szerkezete és a gumi elasztikus elmélete tanulmányozásakor.

Munkánk során a propilén-karbonát anionos gyűrűfelnyílásos polimerizációját tanulmányoztuk bázikus katalizátor és fenolát típusú iniciátorrendszer jelenlétében. Célunk alacsony polimerizációfokú poliolk előállítása és karakterizálása volt. A poli(propilén-oxid)-ot (PPO, vagy PPG poli(propilén-glikol)) hagyományosan propilén-oxid polimerizációjával állítják elő⁵. A propilén-oxid tűz- és robbanásveszélyes, valamint rákkeltő folyadék. Ezt a technológiát lehet egyszerűbbé tenni, ha a propilén-oxid helyett propilén-karbonátot használunk, ami nem mérgező, nincs robbanásveszély és nem illékony. Ipari műgyantákban Biszfenol-A-t és Biszfenol-F-et^{6,7} használnak iniciátorként és ennek megfelelően bifunkciós oligomer keletkezik. Kísérleteink egy részében mi is a Biszfenol-A-t használtuk. Az elvégzett vizsgálatok alapján bizonyítottuk, hogy nem csupán éter kötések, hanem karbonát kötések is keletkeznek az oligomer láncban. A karbonát láncvégen keresztül lehetőség adódik a di- és trimerizációra is és ezt méréseink igazolták. A karbonátkötésen keresztüli di- ill. trimerizációt lúgos hidrolízissel is igazoltuk.

A bifunkciós Biszfenol-A-t a monofunkciós analógjával a p-tercbutil-fenollal helyettesítve a trimerizáció elkerülhető. Így heterotelekelikus

oligomereket állítottunk elő, majd a reakciótermékek azonosítása és hidrolízise után egyéb para helyzetben szubsztituált fenollokkal (p-krezol, p-Cl-fenol, fenol) is elvégeztük az oligomerizációt.

Különböző hidrofilitású (etilén-oxid-kaprolakton) és/vagy különböző rugalmassági (pl.: propilén-oxid-kaprolakton) tulajdonságú monomereket kopolimerizálva különleges polimerek kiindulási anyagait (prepolimereit) állíthatjuk elő. Megvizsgáltuk a biner random kopolimerek előállításának lehetőségét is tömbpolimerizációban, propilén-karbonát, etilén-karbonát és ϵ -kaprolakton felhasználásával, valamint a molekulatömeg és az összetételi eloszlást is.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Gyűrűfelnyílásos polimerizáció

Gyűrűfelnyílásos polimerizáció (Ring-Opening Polymerization, ROP) alatt olyan polimerizációs eljárást értünk, amelyben egy ciklusos monomerből aciklusos monomeregység keletkezik. (Amennyiben a monomer policiklusos, úgy egy gyűrű felnyílása is elegendő ahhoz, hogy a gyűrűfelnyílásos polimerizációs reakciók közé soroljuk.)⁸

Staudinger óta (1920) a vinilpolimerizációról és a polikondenzációról hatalmas ismeretanyag halmozódott fel, ezzel szemben gyűrűfelnyílásos polimerizáció története rövidebb. A gyűrűfelnyílásos polimerizáció szisztematikus tanulmányozása 1950-ben kezdődött. Azóta számos ciklikus monomer polimerizációját eredményesen megvalósították és a gyűrűfelnyílásos polimerizáció fontos módszer lett a makromolekulák előállításában⁹⁻¹¹. Így a gyűrűfelnyílásos reakcióban ciklikus éterek, aminok, amidok, észterek, karbonátok, anhidridek, tioéterek, szulfidok, sziloxánok, és sok más vegyület alakítható át oligomerré vagy nagy molekulatömegű lineáris polimerré. Számos kereskedelmi anyag gyűrűfelnyílásos polimerizáció terméke. Ezen anyagoknak számtalan felhasználási és alkalmazási területe van, néhány példa a legnagyobb mennyiségben előállítottak közül: textilszálak (polikaprolaktám (Nylon 6)^{6,12-14}), termoplasztikus gyanták, nagy teljesítményű elasztomerek (poliacetál gyanta (polioximetilén), POM¹⁵), vízdoldható polimerek, adalékanyagok gyógyszerekben, kozmetikumokban, (poli(etilén-oxid) (PEO vagy poli(etilén-glikol), PEG)⁶, Macrogol), olajadalékok, intermedierek szegmentált uretán habokhoz (poli(propilén-oxid) (PPO vagy PPG)^{6,13}), intermedierek termoplasztikus elasztomerekhez, biodegradábilis anyagok, bioanyagok (poliglikolidok, polilaktidok). A kisebb mennyiségben előállítottak a (poli(tetrametilén-oxid) (politetrahidrofurán))^{16,17}, polysziloxánok¹⁸⁻²⁰, a poliaminok²¹⁻²⁴, a poliszulfidok²⁵⁻²⁸, a polifoszfazinok²⁹⁻³³. Ezek különleges tulajdonságúak és speciális

területeken kerülnek felhasználásra. A jelenleg is folyó új katalizátorokkal és ciklikus monomerekkel kapcsolatos felfedezések a gyűrűfelnyílásos polimerizáció új távlatait nyitják meg. A gyűrűfelnyílásos polimerizációval olyan funkciós csoportokat illeszthetünk be a polimer főláncba, amelyeket a megfelelő polietilén-származék vinil-polimerizációjával nem valósítható meg. A vinilpolimerizáció során minden monomerben kettőskötés bomlik fel és egyszeres kötés keletkezik. A két kötésenergia különbsége reakcióhőként jelentkezik, így a vinilpolimerizáció mindig exoterm folyamat. A gyűrűfelnyílásos polimerizációnál nincs ekkora reakcióhő, a polimerizáció könnyebben levezethető.

A gyűrűfelnyílásos polimerizáció jellegzetes vonása, hogy kisebb a térfogatcsökkenés, mint a vinil polimerizációnál. Az azonos molekulatömegű ciklikus és vinil monomer esetén az utóbbinál körülbelül kétszer nagyobb mértékű a térfogatcsökkenés, így a ciklikus monomerekből jobb ragasztók, gyanták, öntő- és töltőanyagok készíthetők.

Számos polimer előállítható polikondenzációval és gyűrűfelnyílásos polimerizációval is. Ez utóbbi módszer néhány előnye:

A polikondenzáció kis molekula (víz, alkohol, stb...) keletkezésével jár, és ezt a mellékterméket el kell távolítani ahhoz, hogy nagy molekulatömegű polimer keletkezzen. Gyűrűfelnyílásos polimerizáció során nem keletkezik melléktermék, így a polimer kitermelése csak a monomer és a polimer egymáshoz viszonyított termodinamikai stabilitásától függ.

A gyűrűfelnyílásos polimerizáció a polikondenzációnál enyhébb reakció-körülmények között is megvalósítható, ezért sok esetben a gyűrűfelnyílásos polimerizációval nyerhető polimer – a lejátszódó mellékreakciók miatt – polikondenzációval nem állítható elő. Például etilén-glikol dehidratációjával nehéz PEG-et előállítani, mivel intramolekuláris dehidratáció játszódik le és a kialakuló kettőskötés terminálja a polikondenzációt. Következésképpen a PEG-et iparilag etilén-oxid gyűrűfelnyílásos polimerizációjával gyártják.

Polikondenzáció esetén nagy molekulatömegű polimerek előállításánál a két funkciós csoport arányát pontosan be kell állítani: fontos az ekvimolaritás. Gyűrűfelnyílásos polimerizáció esetén ez nem szükséges.

Az élő gyűrűfelnyílásos polimerizáció során lehetséges a molekulatömeg, a polidiszperzitás és a sztereoregularitás szabályozása is, valamint kopolimerizáció is lehetséges.

A ciklikus monomerek polimerizálhatóságát a gyűrűméret, a gyűrűt alkotó atomok, az iniciátor és a reakciókörülmények határozzák meg³⁴. A polimerizálhatóság megállapításánál a termodinamikai és a kinetikai tényezőket kell megvizsgálnunk.

A monomer polimerizálhatóságát alapvetően a szabadentalpia-változás határozza meg:

$$\Delta G_p = \Delta H_p - T\Delta S_p$$

ahol ΔG_p a polimerizáció szabadentalpia-változása,

ΔH_p a polimerizáció entalpia-változása

ΔS_p a polimerizáció entrópia-változása és

T a polimerizáció hőmérséklete.

A polimerizáció lejárásának feltétele, hogy a szabadenergia-változás negatív legyen.³⁴⁻³⁸ Kisméretű gyűrűknél a polimerizálhatóságot elsősorban az entalpiatag határozza meg, ami a gyűrűfeszültségtől, a szomszédos atomok közti taszítástól és a kvázi-axiális atomok közti sztérikus feszültségtől függ. A három- vagy négytagú gyűrűs rendszerekben a gyűrűfeszültség a legfontosabb tényező. Az öttagú gyűrűs rendszerekben a szomszédos hidrogénatomok közötti taszítás a meghatározó. A hattagú gyűrűs rendszerekben a feszültségek elhanyagolhatóan kicsik ezért az ilyen karbociklusos monomerek általában nem polimerizálhatóak ($\Delta G_p > 0$). A hatnál több atomot tartalmazó gyűrűs rendszerekben a sztérikus taszítás válik fontossá. A tizennégnél több tagú gyűrűk esetén az entalpiatag

jelentéktelenné válik, helyette a gyűrűfelnyílás miatti entrópiaváltozás válik meghatározó tényezővé.

A reakció szabadentalpia-változására a hőmérséklet is hatással van. A legtöbb ciklikus monomer, mint a ciklikus éterek, laktonok és a ciklikus sziloxánok, esetén a ΔH_p és ΔS_p is negatív, ezért a polimerizáció csak egy úgynevezett csúcshőmérséklet (T_{ceiling} , T_c) alatt játszódik le³⁴. Néhány ciklikus monomer esetében (pl. S_8 , N,N-dietilamin-1,3,2-dioxafoszforinán) a $\Delta H_p > 0$ és $\Delta S_p > 0$, ekkor a polimerizáció csak egy bizonyos hőmérséklet fölött megy végbe³⁴. Ha $\Delta H_p < 0$ és $\Delta S_p > 0$ akkor a polimerizáció bármilyen hőmérsékleten megvalósítható; míg ha $\Delta H_p > 0$ és $\Delta S_p < 0$ akkor a polimerizáció termodinamikailag gátolt^{34,36}. A termodinamikai megvalósíthatóság önmagában még nem garantálja egy reakció végbemenetelét. Heterociklikus monomerek esetén a heteroatom jelenléte nyújt lehetőséget az iniciátor nukleofil vagy elektrofil támadásához, az iniciáláshoz, majd az azt követő láncnövekedéshez. Így az a monomer polimerizálható, ahol a termodinamikai és a kinetikai tényezők is kedvezőek.

2.2. Gyűrűs karbonátok polimerizációja

A gyűrűs karbonátok gyűrűfelnyílásos polimerizációja alatt – bázis, Lewis sav, enzim vagy koordinációs katalizátorral – a különböző gyűrűtagszámú monomerek reakcióit értjük. A teljesség igénye nélkül néhány példa:

Öttagú gyűrű, például az etilén-karbonát (1,3-dioxolán-2-on)³⁹⁻⁴²,

Hattagú gyűrű, például a trimetilén-karbonát (1,3-dioxán-2-on)⁴³⁻⁴⁵,

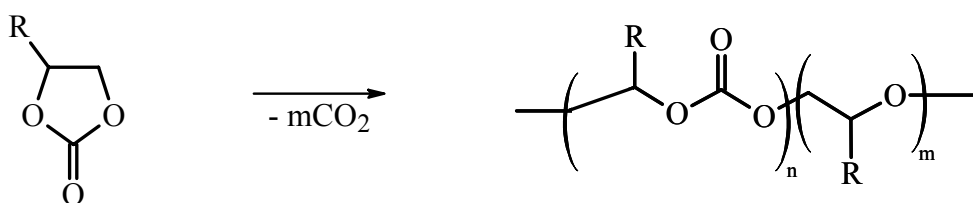
Héttagú gyűrű, például a tetrametilén-karbonát (1,3-dioxepán-2-on)⁴⁶⁻⁴⁸

A ciklikus karbonát dimerek közül megemlíthetjük a 14-⁴⁹, 16-⁵⁰, 18-^{51,52} és 26-tagú gyűrűs vegyületeket.

2.3. Öttagú gyűrűs karbonátok (1,3-dioxolán-2-onok) gyűrűfelnyílásos polimerizációja

A gyűrűs karbonátok gyűrűfelnyílásos polimerizációjának problémáiról az elsők között Soga és mtsai³⁹ számoltak be.

Az öttagú ciklikus karbonátok, mint az etilén-karbonát (EC) és a propilén-karbonát (PC), gyűrűfelnyílásos polimerizációja nemcsak gyakorlati okok miatt, hanem elméleti szempontból is érdekes. A polimerizáció csúcshőmérséklete 25 °C alatt van, ennek ellenére az EC és más 1,3-dioxolán-2-on-ok (gyűrűs karbonátok) ömledékfázisban, 100 °C fölött polimerizálhatók. Az így keletkező polimer a monomer karbonátegységéből keletkező oxidegységből épül fel, ami azt jelenti, hogy a reakció során a monomeregységből szén-dioxid hasadhat ki, ezért a termék karbonát és éterkötéseket is tartalmaz. A szén-dioxid fejlődés hatására az entrópiaváltozás pozitívvá válik. Ez a magyarázata annak, hogy a polimerizáció magas hőmérsékleten is megvalósítható. A gyűrűs karbonátok közül az etilén- és propilén-karbonát gyűrűfelnyílásos polimerizációjának általános egyenlete az 1. képletábrán látható.



1.képletábra

Az etilén-/propilén-karbonát gyűrűfelnyílásos polimerizációja magas hőmérsékleten

Ciklikus karbonátok polimerizációját Lewis-savak, átészterezési katalizátorok vagy bázisok iniciátorként történő alkalmazásával hajtották végre.^{39-41,53-60} Lewis-savakkal, illetve átészterezési katalizátorokkal 40-50 mólszázalék karbonátegységet tartalmazó polimerek nyerhetők 150-170 °C-on 70-100 órás reakcióidő mellett.^{39-41,53-55} Bázis iniciátorok alkalmazásával

hasonló reakciókörülmények között 10-30 mólszázalék karbonátegységet tartalmazó polimerek állíthatók elő.^{41,57}

Más vizsgálatok arra utalnak, hogy fenolát típusú iniciátort alkalmazva az etilén-karbonát oligomerizációja gyakorlatilag 100 % etilén-oxid oligomereket szolgáltat⁵⁸.

2.4. Kopolimerek

Két (vagy több) különböző ismétlődő egységet tartalmazó polimereket (oligomereket) nevezzük kopolimernek (kooligomernek). Az ismétlődő egységek fajtáit tekintve megkülönböztetünk biner, trimer, tetramer, ... n-mer kopolimereket. Kopolimerizáció alkalmazásával egymástól eltérő tulajdonságú szegmensekből (esetleg egymással nem is keverhető), komonomerekből, polimereket tudunk előállítani. Ilyen tulajdonság lehet a hidrofil/hidrofób tulajdonság. Például a poli(etilén-oxidot) és a poli(propilén-oxidot) kopolimerizálva speciális tulajdonságú blokk-kopolimerek állíthatók elő⁶¹⁻⁶³. Az oldhatóság mellett fontos lehet az adott kopolimer mechanikai tulajdonsága. Például a lágy, elasztikus poliizobutilént a kemény polisztirollal blokk-kopolimerizálva termoplasztikus elasztomereket kapunk⁶⁴⁻⁶⁸.

A lineáris kopolimerek architektúráját tekintve az alábbi eseteket különböztethetjük meg:

Blokk-kopolimerek esetében az egyes komonomerek összefüggő láncot alkotnak, ezek a láncok kapcsolódnak össze.



A kapcsolódó blokkok elhelyezkedése lehet lineáris vagy több kevesebb elágazást tartalmazó.

Az alternáló kopolimerekben nincsenek blokkok, viszont meghatározott a komonomerek kapcsolódási sorrendje. Ha szigorú alternálásról beszélünk, akkor az A monomeregység után mindig B monomeregység következik és az B után mindig A. (Részleges alternálás esetén a két feltétel közül csak az egyik teljesül.)

A szigorúan alternáló kopolimerek szerkezete:

~ABABABABABAB~

Random kopolimerek esetén az egyes komonomerek teljesen statisztikusan helyezkednek el.

~AABABBBBAABBABABABABB~

Homopolimerek esetén a különböző polimerizációfok eredményez molekulatömeg eloszlást:

~AAAAA~

~AAAAAA~

~AAAAAAA~

Funkciós végcsoportok esetén lehetőség van funkcionális eloszlásra:

$E_1 \sim AAAAA \sim E_2$

$E_2 \sim AAAAA \sim E_2$

$E_1 \sim AAAAA \sim E_1$

Kopolimerek esetén ez a két eloszlás kiegészül ún. összetételi eloszlással:

~ABBAABA~

~ABABAAA~

illetve szekvenciális eloszlással⁶⁹:

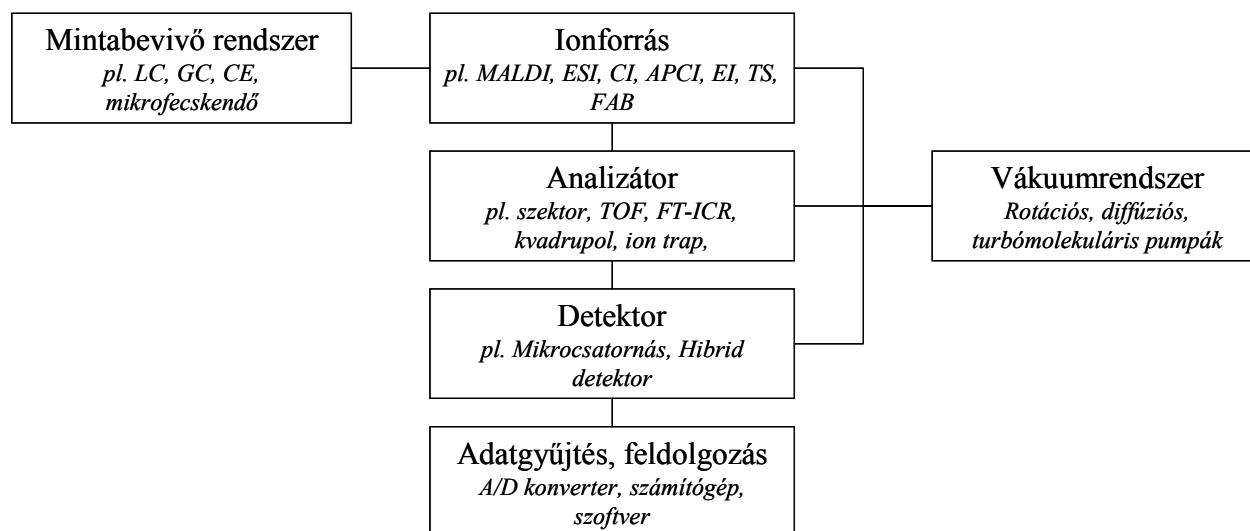
~BBBAAA~

~ABABAB~

~ABBAAB~

2.5. Polimerek molekulatömeg meghatározása tömegspektrometriával

A tömegspektrométerek általános felépítése az 1. ábrán látható.



1. ábra

A tömegspektrométerek általános felépítése

Polimerek molekulatömeg meghatározására a fragmentáció nélküli, úgynevezett lágy, ionizációs technikák (MALDI, ESI) alkalmasak.

2.5.1. Mátrix segített lézer deszorpció/ionizáció

A MALDI betűszó jelentése mátrix segített lézer deszorpció/ionizáció (**M**atrix-**a**ssisted **L**aser **D**esorption/**I**onization). Hillenkamp⁷⁰ és Tanaka⁷¹ kutatócsoportja a 80-as években egymástól függetlenül kutatták ezt az ionizációs módszert. Lágy ionizációs technikaként a MALDI alkalmas makromolekulák fragmentáció nélküli ionizálására^{72,73}. A nagy intenzitású lézert a szilárd mátrix nyeli el és a felvett energiát gőzfázisban átadja az analizálandó molekulának. Az analitból gőzfázisban ionaddukt képződik. A felvett ion származhat a savas mátrixból (proton addíció) vagy a mátrixhoz kevert elektrolitból (általában H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Ag⁺ vagy Cu⁺). A MALDI technikát eredetileg biopolimerek, fehérjék, oligonukleotidok analízisére dolgozták ki^{74,75}, de remekül alkalmazható szintetikus polimerekre is^{59,60,76-87}

2.5.2. Elektroporlasztásos ionizáció

Elektroporlasztásos ionizáció (Electrospray Ionization, ESI) esetén a mintát folyadékfázisban juttatjuk egy kapillárison keresztül a tömegspektrométerbe^{64,65}. A folyadékáramból fűtött porlasztógáz és az alkalmazott elektromos tér segítségével apró cseppecskék keletkeznek. Az ellenelektrod és a kapilláris közötti feszültségkülönbség hatására a cseppek felülete töltött lesz, a porlasztógáz hatására az oldószer elpárolog, és a csepp zsugorodik. A cseppet összetartja a folyadék felületi feszültsége, viszont a felszínen lévő azonos töltések igyekeznek minél messzebb kerülni egymástól. A csepp zsugorodása a Rayleigh-féle instabilitási határig folytatódik, ennél a méretnél a felületi feszültség már nem kompenzálja a taszítóerőt és bekövetkezik az ún. Coulomb-robbanás. Ha ez a zsugorodás-robbanás elég sokszor ismétlődik, akkor a folyamat végén a minta ionizált molekuláit (addukt ion) kapjuk meg.⁸⁸⁻⁹⁰

2.5.3. MS/MS mérés MALDI körülmények között

Lágy ionizációs technikaként a MALDI ionforrásban elhanyagolhatóan csekély mértékű a fragmentáció. Előfordulhat azonban olyan eset, amikor épp az a célunk, hogy a vizsgált molekula fragmentációját idézzük elő, így a bomlástermékek tömege alapján tudunk következtetni a szerkezetre. A bomlás körülményeitől függően megkülönböztetjük az ionforrásban és az ionforrás utáni (azaz a repülési csőben történő) bomlást (**In-Source Decay (ISD)** ill. **Post-Source Decay (PSD)**)⁷²⁻⁷⁵.

A PSD esetében az ion a gyorsító szakasz után, a szabad repülési csőben bomlik egy töltött és egy semleges fragmensre. A különböző tömegű és töltésű fragmensek sebessége megegyezik, ezért a különböző tömegű fragmensekhez ugyanakkora repülési idő tartozik. Reflektron módban a fragmensionok az iontükörről visszaverődnek és repülési idejük eltérő lesz (a nagyobb tömegű fragmens nagyobb kinetikai energiája miatt hosszabb utat tesz meg a reflektoronban). A repülési idők alapján és kalibráció után a fragmens ionok

tömege meghatározható. Az így kapott PSD spektrumból a bomlásra hajlamos (alacsony kötési energiájú, főleg a C és a heteroatom közötti) kötések helyzete meghatározható, a szerkezet felderíthető. Ez a technika alkalmas kis moltömegű vegyületek szerkezetfelderítésére^{59,60,78,79,92,93} és rutinszerűen alkalmazzák fehérjék elsődleges szerkezetvizsgálatára⁹³⁻⁹⁶.

2.5.4. Repülési idő analízátor

Az általunk használt készülékben a tömeganalizátor repülési idő (Time of Flight, TOF)⁹⁷ alapján különíti el az eltérő tömegű ionokat. A TOF analízátor nagy előnye, a többi analízátorral szemben, hogy széles molekulatömeg tartományt vizsgálhatunk egyidejűleg. Néhány technikai probléma megoldásával (késleltetett ion extrakció⁹⁸, iontükör⁹⁹) a mai TOF készülékek nagy pontosságú és nagy felbontású tömegspektrumot szolgáltatnak, így az abszolút molekulatömeg és molekulatömeg-eloszlás meghatározható. Az m/z és a repülési idő közötti összefüggést az (1) egyenlet adja meg.

$$\frac{m}{z} = A' \cdot t_{TOF}^2 \quad (1)$$

Ahol m , z a t_{TOF} repülési idejű részecske tömege és töltése, az A' az ún. műszerállandó. A kalibráció során ismert tömegű ionok repülési idejét mérve határozzuk meg az A' -t.

2.5.5. Molekulatömeg meghatározás tömegspektrometriával

Kis moltömegű és szűk molekulatömeg-eloszlású⁸⁰ oligomerek és polimerek esetében tömegspektrometriával meghatározható az ismétlődő egység tömege, a végcsoportok tömege (2), a különböző molekulatömeg-átlagok és a molekulatömeg eloszlás.

$$M_{mért} = M_{végcsoport} + M_{monomer} + M_{kation} \quad (2)$$

Ahol $M_{mért}$ a mért tömeg

$M_{végcsoport}$, $M_{monomer}$, M_{kation} a végcsoport, a monomeregység és a kationizáló ágens tömege

A szám- (M_n) és tömegátlag-molekulatömeg (M_w) az alábbi összefüggés szerint számítható:

$$M_n = \frac{\sum_i M_i \cdot N_i}{\sum_i N_i} \quad (3)$$

$$M_w = \frac{\sum_i M_i^2 \cdot N_i}{\sum_i N_i} \quad (4)$$

Ahol M_i az i -dik polimerizációfokú molekula moláris tömege

N_i az M_i tömegű molekulák száma

A MALDI és ESI mérés során, szűk eloszlás esetén, ha az ionizáció mértéke független a polimerizációfoktól, akkor a mért jel intenzitása arányos a molekulák számával, így a számítás a következőképp módosul:

$$M_n = \frac{\sum_i M_i \cdot I_i}{\sum_i I_i} \quad (5)$$

$$M_w = \frac{\sum_i M_i^2 \cdot I_i}{\sum_i I_i} \quad (6)$$

Ahol M_i az i -dik polimerizációfokú molekula tömegspektrumban mért moláris tömege

I_i az M_i tömeghez tartozó jel intenzitása a tömegspektrumban.

A polidiszperzitás (MWD azaz Molecular Weight Distribution)

$$MWD = \frac{M_w}{M_n} \quad (7)$$

Széles eloszlású polimerek esetén az (5) és (6) egyenletek nem alkalmazhatók, ezért előnyösebb frakcionálással (például géppermeációs kromatográfiával vagy frakcionált kicsapással) szűkíteni a molekulatömeg eloszlást^{100,101}.

2.5.6. Folyadékkromatográfia/tömegspektrometria

Több komponensű minta esetén ahhoz, hogy megfelelően értékelhető tömegspektrumot kapjunk elengedhetetlenül szükséges a komponensek előzetes elválasztása (liquid chromatography, LC) és időben elkülönülő detektálása (pl. tömegspektrometrián)¹⁰². Az elválasztás leggyakrabban valamilyen kromatográfias lépést jelent, polimereknél folyadék vagy géppermeációs kromatográfiát. Mivel az elválasztás során a minta folyadékfázisban van, ezért a folyadékkromatográfias módszerekkel kitűnően kombinálhatók az egyes porlasztásos ionizációs technikák¹⁰²⁻¹⁰⁴.

A kromatografálás és detektálás időbeli lefutása alapján megkülönböztetünk off-line és on-line LC/MS módszereket. Off-line mérésekre MALDI és ESI alkalmas technika, on-line mérésekre az ESI alkalmazható, bár az utóbbi időben biztató jelek vannak az on-line MALDI megvalósítására¹⁰⁵⁻¹⁰⁷.

3. Kísérleti rész

3.1. Felhasznált anyagok

- Propilén-karbonát (analitikai tisztaságú, Merck, Németország)
- Etilén-karbonát (analitikai tisztaságú, Merck, Németország)
- Biszfénol-A (polykarbonate grade, Zaklady Chemiczne Blachovnia, Lengyelország)
- p-tercbutil-fenol (analitikai tisztaságú, Reanal, Magyarország)
- Fenol (analitikai tisztaságú, Reanal, Magyarország)
- p-klór-fenol (analitikai tisztaságú, Reanal, Magyarország)
- p-krezol (analitikai tisztaságú, Reanal, Magyarország)
- Nátrium-hidroxid (analitikai tisztaságú, Reanal, Magyarország)
- Kálium-hidroxid (analitikai tisztaságú, Reanal, Magyarország)
- Kálium-hidrogén-karbonát (analitikai tisztaságú, Reanal, Magyarország)
- Kálium-klorid (analitikai tisztaságú, Reanal, Magyarország)
- Sósav (36 %, analitikai tisztaságú, Reanal, Magyarország)
- Etanol (analitikai tisztaságú, Aldrich, Németország)
- 2,5-dihidroxi-benzoésav (DHB, analitikai tisztaságú, Aldrich, Németország)
- Tetrahidrofurán (HPLC grade, Scharlau)
- Acetonitril (HPLC grade, Scharlau)
- ϵ -kapolakton (analitikai tisztaságú, Aldrich, Németország)
- Nátrium-trifluoracetát (analitikai tisztaságú, Aldrich, Németország)
- Kálium-trifluoracetát (analitikai tisztaságú, Aldrich, Németország)
- Deutero-kloroform (1% TMS, analitikai tisztaságú, Aldrich, Németország)
- ACTH (analitikai tisztaságú, Aldrich, Németország)

3.2. Homotelekelikus polimerek előállítása és vizsgálata

A kísérletek során Biszfenol-A/ KHCO_3 iniciátorrendszert alkalmazva végrehajtottuk a propilén-karbonát gyűrűfelnyílásos polimerizációját. A termék molekulatömegét és szerkezetét méretkizárásos kromatográfiával, proton és szén NMR-rel, valamint MALDI-TOF tömegspektrometriával vizsgáltuk.

3.2.1. Oligomerizációs reakció

Az oligomerizációs reakció során a reakcióelegyben csak a monomer, az iniciátor és a katalizátor volt jelen.

1 literes mechanikus keverővel, hőmérővel és gáz be- és elvezetéssel szerelt gyantafőző reaktorba bemértünk 57,0 g (0,25 mol) Biszfenol-A-t, 0,75 g katalizátort (KHCO_3 , 0,0075 mol) 183,6 g (1,8 mol, S1 minta) ill. 367,2 g (3,6 mol, S2 minta) propilén-karbonátot. A reakcióelegyet 2 órán át nitrogénnel öblítettük, majd 2 óra alatt $160\text{ }^\circ\text{C}$ -ra fűtöttük és 22 óráig ezen a hőmérsékleten tartottuk. $100 - 110\text{ }^\circ\text{C}$ -on beindult a CO_2 fejlődés. A reakciót az elegy lehűtésével fagyasztottuk be. Kitermelés: 110,3 g (68,3 %) (S1), 202,5 g (76,2 %) (S2)

3.2.2. Fejlődött CO_2 meghatározása

A reakció lefutását a fejlődött szén-dioxid mennyiségének mérésével követtük.

100 ml-es, hűtővel, nitrogén be- és elvezetéssel szerelt 3 nyakú gömblombikba bemértünk 3,56 g (15,6 mmol) Biszfenol-A-t, 11,48 g (112,5 mmol) propilén-karbonátot és 0,05 g (0,5 mmol) KHCO_3 -ot. A reakcióelegy hőmérsékletét 1 óra alatt fokozatosan $160\text{ }^\circ\text{C}$ -ra emeltük és további 23 órán keresztül ott tartottuk. A szén-dioxid fejlődés $100 - 110\text{ }^\circ\text{C}$ -on indult el. Kitermelés: 9,25 g (91,7%).

A nitrogént NaOH-dal (300 ml, 1 mol/dm^3) töltött gázmosóba vezettük, így a fejlődött szén-dioxidot megkötöttük. Meghatározott időnként 1 ml mintát

vettünk a lúgoldatból és acidi-alkalimetriásan mértük a karbonáttartalmat az alábbiak szerint:

0,900 ml mintát desztillált vízzel 15,00 ml-re hígítottunk és $0,1 \text{ mol/dm}^3$ HCl mérőoldattal titráltuk, regisztráltuk a pH-t és a minta karbonáttartalmát Gran-függvénnyel¹⁰⁸ számítottuk.

3.2.3. A reakciótermék hidrolízise

A lúgos hidrolízist mágneses keverővel ellátott Erlenmeyer-lombikban végeztük, etanolos KOH oldattal (3,50 g (0,0625 mol) KOH 100 ml etanolban). A KOH mennyiségét úgy választottuk meg, hogy a KOH jelentős feleslegben legyen a karbonát egységeket tartalmazó oligomerekhez képest. A kísérleteink során általában 2,00 g oligomert hidrolizáltunk 25 cm^3 lúgoldattal. A lúgos elegyet 4 órán keresztül szobahőmérsékleten kevertettük, majd tömény sósav oldattal semlegesítettük. Az kivált csapadékot redős szűrőn szűrtük, az oldószert (etanol) rotációs vákuumbepárlóval távolítottuk el. Kitermelés: 1,31 g (65%)

3.3. Homotelekelikus oligomerek karakterizálása

3.3.1. Méretkizárásos kromatográfia (SEC)

Az oligomerek számátlag-molekulatömegét és molekulatömeg eloszlását méretkizárásos kromatográfiával (Size Exclusion Chromatography, SEC vagy Gel Permeation Chromatography, GPC) határoztuk meg. A mozgófázis THF volt, 1 ml/perc áramlási sebességgel, állófázisként $7 \mu\text{m}$ szemcseméretű Waters Ultrastyrogel kolonnákat használtunk (500 , 10^3 , 10^4 és 10^5 \AA). Az elválasztást $35 \text{ }^\circ\text{C}$ -on végeztük Waters 600-as pumpával és az oligomereket Waters 490-es UV és Waters 410 törésmutató detektorral detektáltuk. Az M_n és az M_w/M_n értékeket polisztirol standardokra számítottuk.

3.3.2. MALDI-TOF MS

A MALDI-TOF méréseket Bruker Biflex III típusú tömegspektrométeren végeztük. A gyorsítófeszültség minden esetben 19 kV, pulzáló ion extrakciós (PIE) módban. A képződött pozitív ionokat refleatron módban detektáltuk (20 kV). Az ionizációt és a deszorpciót nitrogén lézerrel (337 nm, 3 ns impulzushossz, teljesítménysűrűség $10^6 - 10^7$ W/cm²) idéztük elő, 4 Hz frekvenciával, mintánként 100 – 120 lövést összegeztünk. A tömegspektrométert külső kalibrációval állítottuk be, standardként PEG-et használtunk ($M_n = 1450$ g/mol, MWD= 1,02) lineáris tömegtartományban.

Mátrixként DHB-t (2,5-dihidroxi-benzoésav) használtunk, 20 mg/ml koncentrációba, metanol:víz 1:1 oldatban. A kationizáció elősegítésére 5 mg/ml vizes KCl oldatot használtunk. Az analitból 5 mg/ml metanos oldatot készítettünk. A minta elkészítéséhez 50:5:5 térfogatarányban kevertük össze a mátrixot, az analitot és a kationizáló segédanyagot. A mintából 0,5 – 1,0 µl mintát cseppentettünk a saválló mintatartó lemezre és szobahőmérsékleten szárítottuk. A mért és a számított tömegek közötti eltérés 0,1 Da alatt volt.

3.3.3. PSD MALDI-TOF MS/MS

Minden PSD szegmenst úgy vettünk fel, hogy az ionszelektor 20 Da-os ablakban engedte át a képződött fragmensionokat. 14 – 16 szegmensben csökkentettük a refleatronfeszültséget és 100 – 120 lövést összegeztünk. A szegmensek összefűzését, kalibrálását a Bruker XMASS 5.0 szoftverrel végeztük. A kalibrációt az ACTH hormon (adrenokortikotrop) fragmentációjával végeztük.

3.3.4. NMR spektroszkópia

A ¹H és ¹³C NMR spektrumokat CDCl₃-ban vettük fel 25 °C-on Bruker AM 360-as készüléken, tetrametil-szilán belső standardra kalibrálva.

3.3.5. Acidi-alkalimetria

Az acidi-alkalimetriás meghatározást Titrino 716 DMS automata titrátorral végeztük, Metrohm 6.0202.000 üvegelektóddal. A mérőoldat térfogatából és a mért pH-ból a Gran-függvényt Microsoft Excel programmal számítottuk.

3.4. Heterotelekelikus polimerek előállítása

A heterotelekelikus oligomerek előállításához különböző szubsztituált fenolokat használtunk iniciátorként. A szerkezetvizsgálat a tömegspektrometriás mérések mellett kromatográfias mérésekkel is bővült.

3.4.1. Oligomerizációs reakció

50 ml-es nitrogén be- és elvezetéssel, hőmérővel, reflux hűtővel szerelt 3 nyakú gömblombikba bemértük a propilén-karbonátot, számított mennyiségű iniciátort, és a KHCO_3 -ot (lásd 1. táblázat). A mennyiségeket úgy határoztuk meg, hogy a végtérfogat 25 – 30 ml legyen. A reakcióelegyet nitrogénbevezetés közben 1 órán át kevertettük szobahőmérsékleten, majd újabb 1 óra alatt 160 (200) °C-ra melegítettük, és 23 órán át ezen a hőmérsékleten tartottuk. A kitermelés 60 – 85 % között volt, a reakciótermék színe a világossárgától a világosbarnáig változott.

1. táblázat

Az iniciátor (n_i), a monomer (n_m) és a katalizátor (n_k) molaránya a különböző oligomerekben

Iniciátor	$n_i:n_m:n_k$	Hőmérséklet
p-tercbutil-fenol	1:4:0,01	160
p-tercbutil-fenol	1:4:0,01	200
p-tercbutil-fenol	1:8:0,01	160
p-tercbutil-fenol	1:16:0,01	160
p-krezol	1:4:0,01	160
p-Cl-fenol	1:4:0,01	160
Fenol	1:4:0,01	160

3.4.2. Oligomerizáció oldószeres közegben

50 ml-es nitrogén be- és elvezetéssel, hőmérővel, reflux hűtővel szerelt 3 nyakú gömblombikba bemértük a toluolt, a propilén-karbonátot, a számított mennyiségű *p*-tercbutil-fenolt, és a KHCO_3 -ot (lásd 2. táblázat). A mennyiségeket úgy határoztuk meg, hogy a végtérfogat 25 – 30 ml legyen. A reakcióelegyet nitrogénbevezetés közben 1 órán át kevertettük szobahőmérsékleten, majd újabb 1 óra alatt a toluol forráspontjáig melegítettük, és 23 (47) órán át enyhe reflux alatt tartottuk. A polimerizáció végeztével az oldószert az oligomerről rotációs vákuumbepárlóval távolítottuk el. A kitermelés 60-80 % közötti volt.

2. táblázat

A p-tercbutil-fenol (n_i), a monomer (n_m) és a katalizátor (n_k) molaránya valamint a monomer koncentrációja az előállított oligomerekben

$n_i:n_m:n_k$	Monomer koncentráció (V/V)%	Reakcióidő (óra)
1:4:0,01	10	24
1:4:0,01	20	48
1:4:0,01	20	48

3.4.3. A reakciótermék hidrolízise

50 ml 1 mol/l KOH-hoz hozzáadtunk 2,5 g oligomert és 2 órán át kevertettük szobahőmérsékleten. A reakcióelegyet tömény sósavval semlegesítettük, a kivált szilárd anyagot redős szűrőn szűrtük. Az oldószert rotációs vákuumbepárlón távolítottuk el. Kitermelés 2,13 g (85%)

3.5. Heterotelekelikus oligomerek karakterizálása

3.5.1. MALDI-TOF MS

A mérés körülményei megegyeztek a 3.3.2.-ben leírtakkal.

3.5.2. PSD MALDI-TOF MS/MS

A mérés körülményei megegyezettek a 3.3.3.-ban leírtakkal.

3.5.3. ESI-TOF MS

Az ESI-TOF tömegspektrumokat Bruker BioTOF II tömegspektrométeren vettük fel. A jellemző mintakonzentráció 0,01 mg/ml volt, oldószerként metanolt használtunk. A kationizáció fokozására 0,1 mmol/ml koncentrációban nátrium- ill. kálium-trifluoracetát metanosos oldatát alkalmaztuk. A mintát Hamilton fecskendő és infúziós pumpa (Cole-Parmer Ins. Co.) segítségével, 2 µl/perc áramlási sebességgel vezettük az ionforrásba. A szárító gáz (nitrogén) hőmérséklete 100 °C volt. Az ionforrás feszültségértékei:

Kapilláris	2000V
Cylinder	4000 V
Endplate	4500 V
Kapilláris kilépés	120 V

Az adatokat Bruker BioTof szoftverrel gyűjtöttük, a mintavétel frekvenciája 2 GHz volt.

3.5.4. Off-line HPLC-MS vizsgálatok

A reakciótermékek elválasztását Waters elválasztó modullal (Waters 2695 Separations Module) végeztük C-18-as fordított fázisú oszlopon (Waters Symmetry® C-18, 100x4,6 mm, 3,5 micron), 35 °C-on. Automata injektorral 30 µl mintát (1 mg/ml koncentrációjú) injektáltunk. Az alkalmazott izokratikus eluens acetonitril:víz volt, 90:10 arányban keverve, 0,7 ml/perc áramlási sebességgel. A detektálást Waters 2996 diódasoros detektorral végeztük, 200 – 600 nm-ig. A kromatogramokat Waters Empower szoftverrel értékeltük. Az intenzív UV csúcsoknál frakciókat szedtem az effluensből és a 3.3.2.-ben leírtak szerint felvettem a tömegspektrumát.

3.6. Kopolimerek előállítása

A kopolimerizáció során propilén-karbonát, etilén-karbonát és ϵ -kaprolaktonból kiindulva biner kopolimereket állítottunk elő a következő módon:

50 ml-es 3 nyakú gömblombikba (nitrogén be/ki vezetés, hőmérő, reflux hűtő) bemértük a p-tercbutil-fenolt, a KHCO_3 -ot és a komonomereket 20/4/100/100 mmol arányban. A reakcióelegyet nitrogénbevezetés közben szobahőmérsékleten kevertettük (mágneses keverő) 1 órán át, majd újabb egy óra alatt $160\text{ }^\circ\text{C}$ -ra melegítettük (olajfürdő) és 23 óráig ezen a hőmérsékleten tartottuk. A termék világossárga viszkózus folyadék lett. A kitermelés 70 – 85 % közötti volt.

3.7. Kopolimerek karakterizálása

3.7.1. ESI-TOF MS

A mérési körülmények megegyeztek a 3.5.3.-mal.

3.7.2. HPLC-ESI-TOF

A kooligomerek elválasztását Waters elválasztó modullal (Waters 2695 Separations Module) végeztük C-18-as fordított fázisú oszlopon (Waters XTerra™ RP-18, 100x4,6 mm, 3,5 micron), $35\text{ }^\circ\text{C}$ -on. Automata injektorral 30 μl mintát (1 mg/ml koncentrációjú) injektáltuk. A mintaoldó acetonitril volt. Az eluens összetétele, áramlási sebessége a 3. táblázatban található.

3. táblázat

Az eluens összetétele és áramlási sebessége kopolimerek elválasztásához

Idő (perc)	Áramlási sebesség (ml/perc)	A % Acetonitril	B % Víz
0	0,700	50	50
10	0,700	50	50
25	0,700	80	20

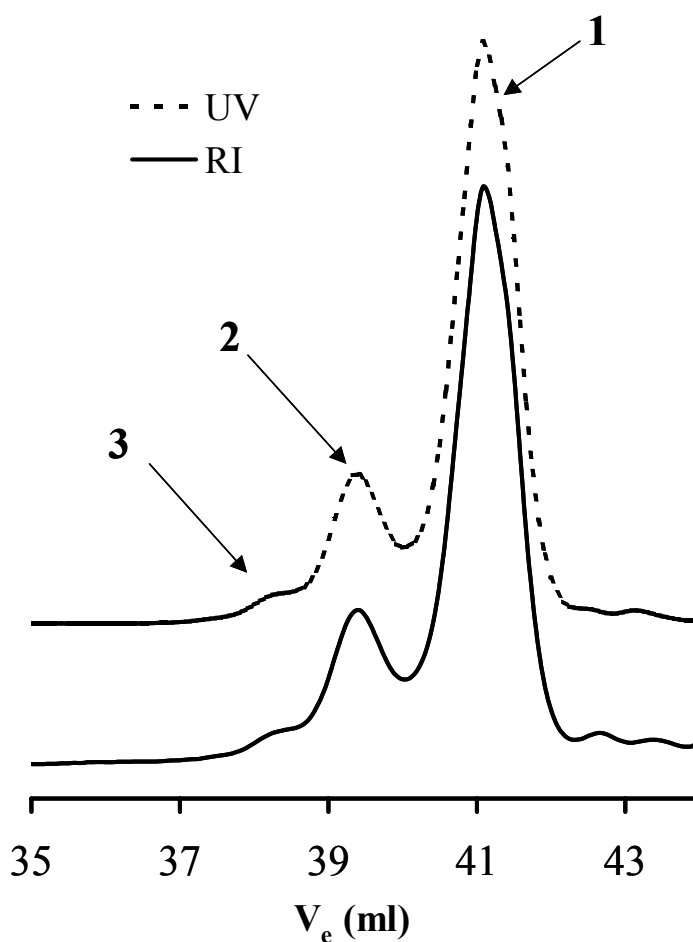
Az effluentet egy osztószeleppel (P-470 UpChurch Scientific) 1:40 arányban megosztottuk és a két detektorra (MS/UV) vezettük.

Az UV detektálást Waters 2996 diódasoros detektorral 274 nm-en végeztük. A tömegspektrumokat Bruker BioTOF II elektroporlasztásos tömegspektrométerrel vettük fel, a szárítógáz hőmérséklete 200 °C volt. A feszültségértékek megegyeztek a 3.6.4 fejezetben leírtakkal. A vezérlést és adatgyűjtést mindkét berendezésnél Bruker HyStar 2.3 szoftver végezte. Az UV és MS adatokat Bruker DataAnalysis 3.2 szoftverrel értékeltük ki.

4. Eredmények és értékelésük

4.1. Homotelekelikus oligomerek

A propilén-karbonát (PC) anionos, gyűrűfelynyílásos oligomerizációját vizsgáltuk Biszfenol-A/ KHCO_3 iniciátorrendszer jelenlétében⁵⁹. A tömbpolimerizációs reakció után a felvettük a termék SEC kromatogramját (2. ábra), ^1H - és ^{13}C -NMR spektrumát.



2. ábra

*A biszfenol-A-propilén-karbonát oligomer SEC kromatogramja
(0,25 mol BPA, 0,0075 mol KHCO_3 , 1,8 mol propilén-karbonát,
reakcióidő 24 h, hőmérséklet 160 °C)*

A méretkizárásos kromatográfia legszembetűnőbb eredménye a multimodális eloszlás lett. Ez magyarázható úgy, hogy a polimerizációs reakció többféle mechanizmus szerint játszódik le és a kompetíció miatt nemcsak

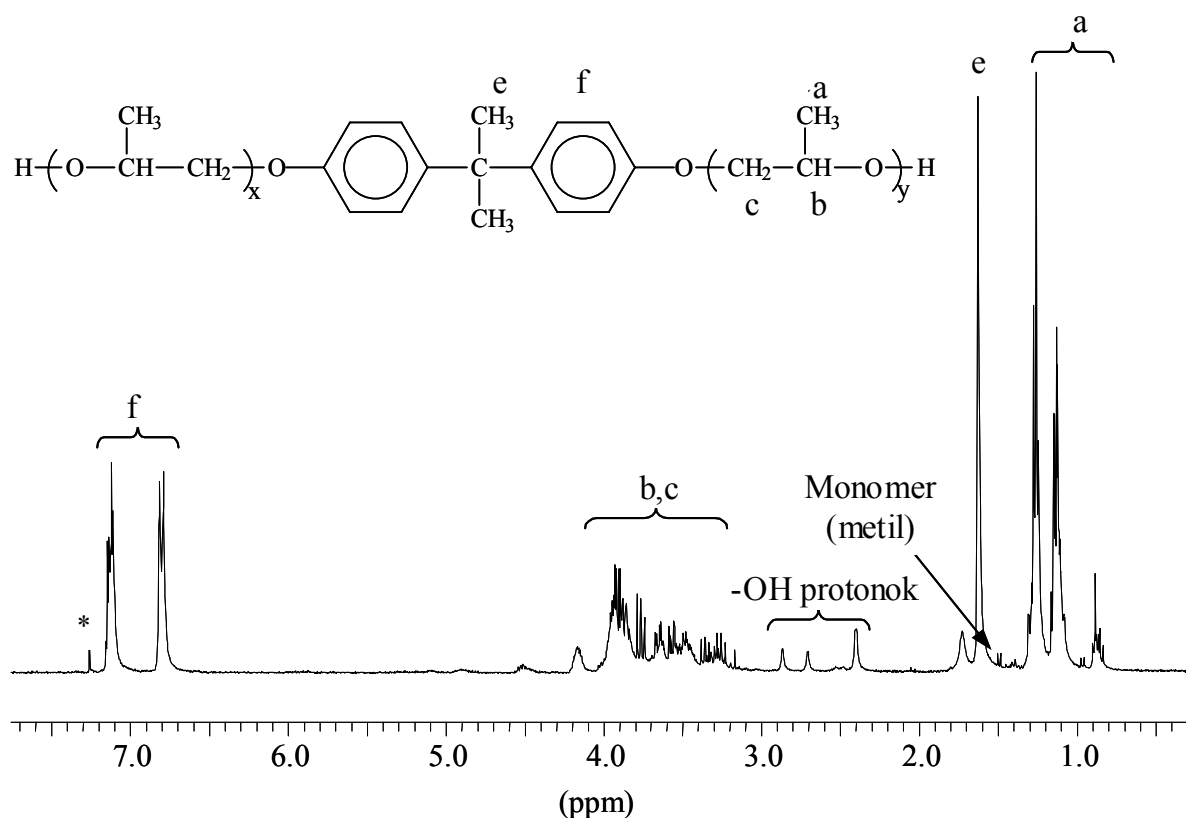
egyféle láncnövekedés van. Kalibrálva és értékelve a kromatogramot, a molekulatömegekre a következő értéket kaptuk:

$$M_2 \approx 2 \times M_1 \quad (8)$$

$$M_3 \approx 3 \times M_1 \quad (9)$$

Ahol M_1 , M_2 , M_3 , az 1, 2 és 3 csúchoz tartozó molekulatömeg (2. ábra).

A molekulatömeg duplázódása és triplázódása di- és trimerizációra utal. Erre lehet következtetni abból is, hogy az UV és RI jel aránya állandó (az UV jel arányos az iniciátortartalommal, a törésmutató pedig az oligomerizációfokkal, azaz a láncban lévő monomeregységek számával).



3. ábra

*Az oligomer $^1\text{H-NMR}$ spektruma
(0,25 mol BPA, 0,0075 mol KHCO_3 , 1,8 mol propilén-karbonát,
reakcióidő 24 h, hőmérséklet 160°C)*

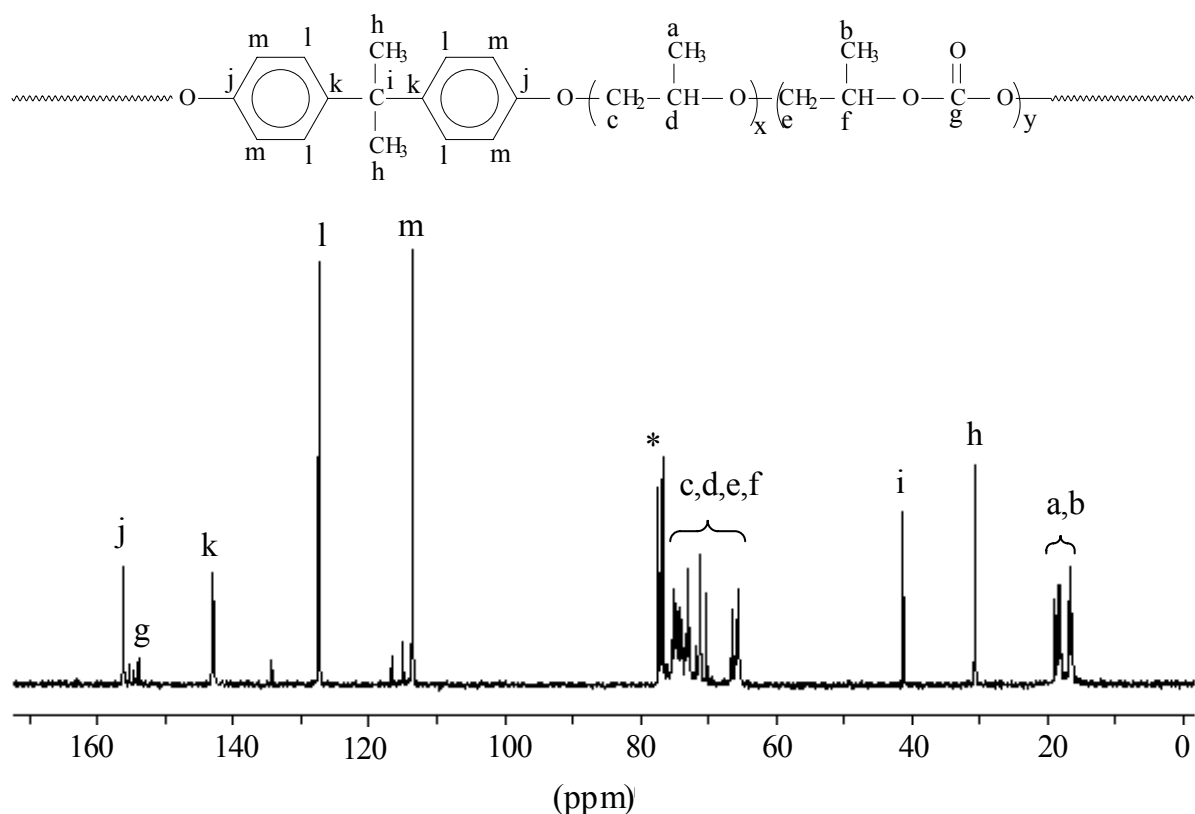
A proton NMR spektrumon (3. ábra) az oligomerre jellemző proton eltolódások láthatók és eltűnt a monomer metilcsoportjára jellemző dublett.

Az intenzitásérték alapján az iniciátormaradék jellemző csúcsai (e, f) és a láncbéli metil protonok (a) arányából a polimerizációfok számítható (10).

$$DP_n = \frac{I_a \cdot N_e}{I_e \cdot N_a} \quad (10)$$

Ahol DP_n a számátlag polimerizációfok, $I_{a,e}$ az (a), (e) proton jelek intenzitása (3. ábra), $N_{a,e}$ az (a) protonok száma az iniciátormaradékban és az (e) protonok száma a monomeregységben.

A proton NMR alapján azonban nem kaptunk információt az oligomer karbonáttartalmára, ehhez felvettük a minta ^{13}C -NMR spektrumát.



4. ábra
Az oligomer ^{13}C -NMR spektruma
(0,25 mol BPA, 0,0075 mol KHCO_3 , 1,8 mol propilén-karbonát,
reakcióidő 24 h, hőmérséklet 160°C)

A ^{13}C -NMR spektrumon (4. ábra) látszik, hogy metilén szén (c, d, e, f) eltérő kémiai környezetben vannak és megtalálható a karbonil szénre jellemző eltolódás (~150 ppm). Tehát propilén-karbonát egység megtalálható az

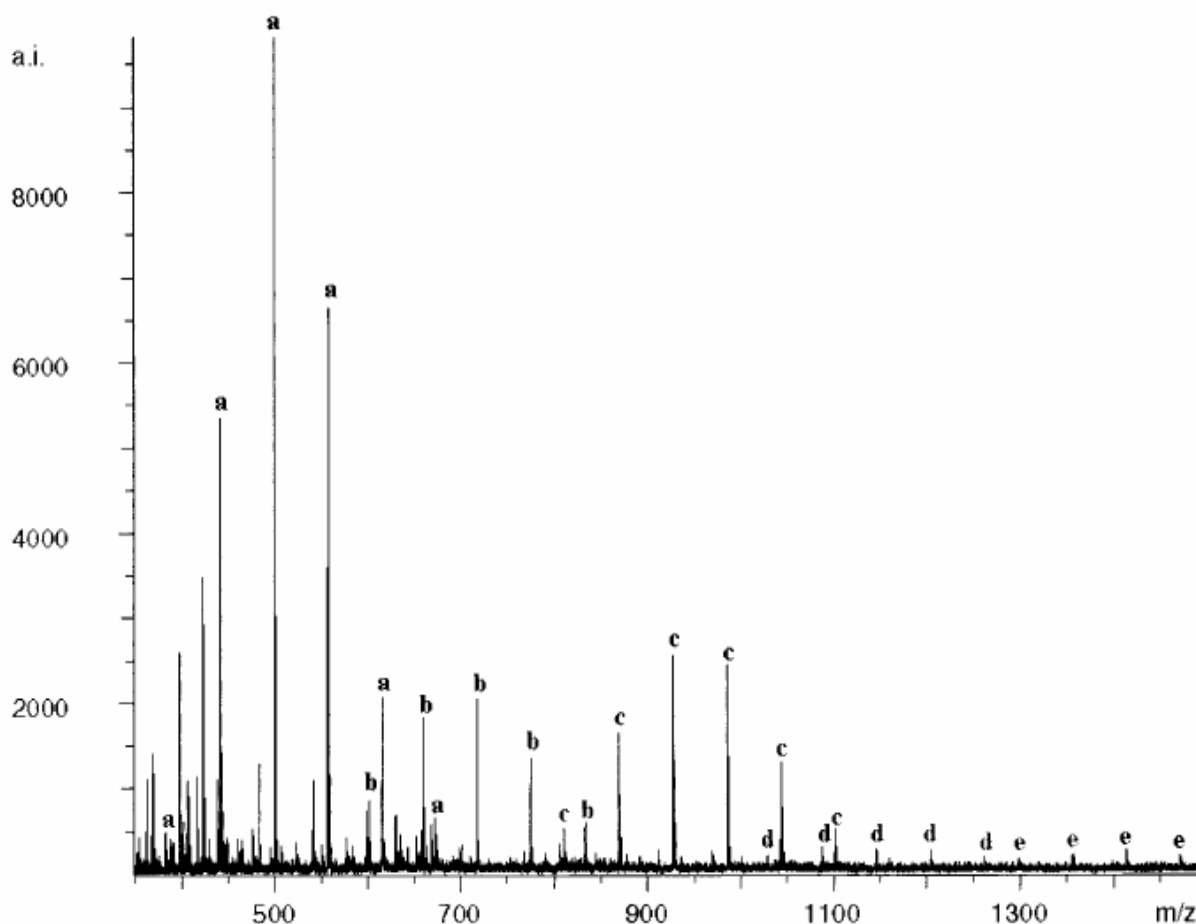
oligomerben, viszont az nem mondható meg, hogy mi a molekula összetétele és a spektrumból nem deríthető ki a di- és trimerizálódás sem. A ^{13}C -NMR alapján a polimerizációfok – intenzitás összefüggés a (11) egyenlettel számítható.

$$DP_n = \frac{2 \cdot I_{a,b}}{I_h} \quad (11)$$

Ahol DP_n a számátlag polimerizációfok, $I_{a,b,h}$ az (a), (b) és (h) szénatomhoz tartozó jelek intenzitása (4. ábra).

A számított polimerizációfok az 4. táblázatban található.

Eddig csak a SEC adott közvetett bizonyítékot a di- és trimerizációra. Az egyszerű ^1H - és ^{13}C -NMR mérések csak az iniciátor és a monomer arányára adnak választ, a dimer és trimer jelenlétére nem.



5. ábra

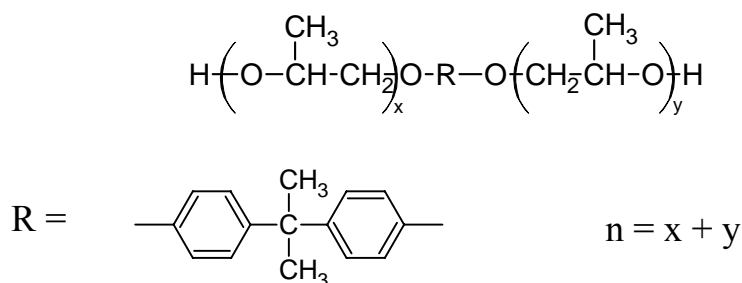
*A BPA-PC oligomer MALDI-TOF tömegspektruma
(0,25 mol BPA, 0,0075 mol KHCO_3 , 1,8 mol propilén-karbonát,
reakcióidő 24 h, hőmérséklet 160°C)*

A di- és trimer termék kimutatására felvettjük a reakciótermék MALDI-TOF tömegspektrumát (5. ábra), ami alapján 5 különböző oligomersorozatot (a, b, c, d, e) sikerült azonosítani. Az egyes sorozatok intenzitása polimereloszlás szerint változik, valamint jól látszik a multimodális eloszlás. Az egyes sorozatokban az egymást követő tagok tömegkülönbsége pontosan 58 Da, ami megfelel a propilén-oxid egység tömegének. A pontos molekulatömegből meghatároztuk az egyes sorozatok szerkezetét.

Az „a” sorozatra felírható összefüggés:

$$M_a = 267 + 58 \cdot n \text{ azaz } M_a = 1 \cdot 228 + 58 \cdot n + 39 \quad (12)$$

Ahol 228 Da az iniciátor maradék és a végcsoportok tömege, 58 Da a propilén-oxid egység tömege, n a propilén-oxid egységek száma az oligomerben és 39 Da a kálium, azaz a kationizáló ágens tömege. Tehát az „a” sorozatban (2. képletábra) csak a Biszfenol-A maradék (R-rel jelölve) és propilén-oxid monomeregységek találhatók.

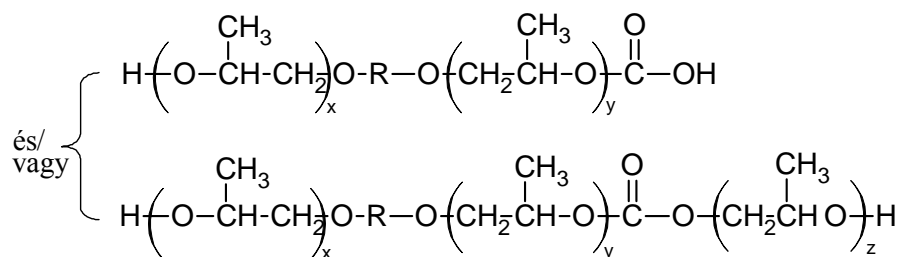


*2.képletábra
Az „a” sorozat szerkezete*

A „b” sorozat tömege:

$$M_b = 369 + 58 \cdot n \text{ azaz } M_b = 1 \cdot 228 + 1 \cdot 102 + 58 \cdot n + 39 \quad (13)$$

Ahol a 102 Da a propilén-karbonát egység tömege, a többi jelölés megegyezik az „a” sorozattal. Az „a”-hoz képest 102 Da-nal nagyobb, azaz a sorozatban a Biszfenol-A maradék, propilén-oxid egységek és egy propilén-karbonát egység található (3. képletábra).



$$n = x + y + z$$

3.képletábra

A „b” sorozat szerkezete

A propilén-karbonát egység helyzete lehet láncvégi vagy láncközi, erre az egyszerű tömegspektrumból nem kapunk közvetlen információt, mert mindkét esetben megegyezik az összetétel (izomerek), így a molekulatömeg is. A karbonátkötés helyzetének meghatározására alkalmas tömegspektrometriás módszer a PSD MALDI-TOF MS/MS.

A „c” sorozat tömege körülbelül kétszerese az „a” sorozat tömegének.

A sorozat moláris tömege a következőképp írható fel:

$$M_c = 579 + 58 \cdot n \quad (14)$$

Ez a tömeg majdnem megfelel egy „a” és egy „b” egység tömegösszegének, a tömegkülönbség 18 Da. Ez egy vízkilépésre, azaz kondenzációs reakcióra utal.

Tehát a molekulatömeg:

$$M_c = M_a + M_b - 18 = 2 \cdot 228 + 1 \cdot 102 + 58 \cdot n + 39 - 1 \cdot 18 \quad (15)$$

A „d” sorozat a „c”-től 102 Da-nal nagyobb. Ez úgy értelmezhető, hogy két „b” tag kondenzációs reakciójával kapjuk, azaz:

$$M_d = 2M_b - 18 = 2 \cdot 228 + 2 \cdot 102 + 58 \cdot n + 39 - 1 \cdot 18 = M_d = 681 + 58 \cdot n \quad (16)$$

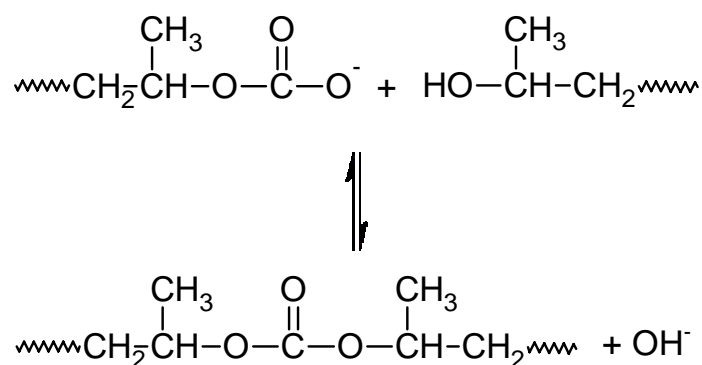
Az „e” sorozat, amely egy trimer termék, tömege:

$$M_e = 891 + 58 \cdot n \quad (17)$$

Ez egy „a” és két „b” termék reakciójával állt elő, azaz:

$$M_e = M_a + 2 \cdot M_b - 2 \cdot 18 = 3 \cdot 228 + 2 \cdot 102 + 58 \cdot n + 39 - 2 \cdot 18 \quad (18)$$

Nem találtunk olyan tömegsorozatot, amely a „2a – H₂O” sorozatnak felelne meg. Így kijelenthetjük, hogy a di- illetve trimerizációhoz elengedhetetlenül szükséges a láncvégi karbonátcsoport és a kondenzáció a láncvégi karbonát- és hidroxil-csoport között játszódhat le, a 4. képletábrán leírtak alapján (a láncvégi karbonátcsoport nukleofilitása kisebb, mint az alkoholátcsoporté, ezért a karbonátcsoporton keresztül nem növekszik a lánc, hanem kondenzáció játszódik le).



4.képletábra

Kondenzációs reakció a láncvégi karbonát és hidroxil csoport között

A 4. képletábra és a (14) – (18) egyenletek alapján a kondenzált sorozatok szerkezete az 5., 6. és 7. képletábrán látható.

A „c” sorozat (5. képletábra) két iniciátormaradékot (R), propilén-oxid egységeket (PO) és egy propilén-karbonát egységet (PC) tartalmaz.

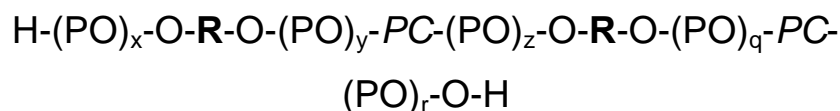


$$n = x + y + z + q$$

5.képletábra

A „c” sorozat szerkezete

A „d” sorozat (6. képletábra) két iniciátormaradékot (R), propilén-oxid egységeket (PO) és két propilén-karbonát egységet (PC) tartalmaz.

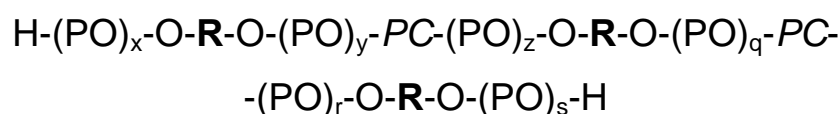


$$n = x + y + z + q + r$$

6.képletábra

A „d” sorozat szerkezete

A trimer „e” sorozat (7. képletábra) már három iniciátormaradékot (R), propilén-oxid egységeket (PO) és két propilén-karbonát egységet (PC) tartalmaz.



$$n = x + y + z + q + r + s$$

7.képletábra

Az „e” sorozat szerkezete

Növelve a monomer kiindulási koncentrációját (a Biszfenol-A-hoz képest) a növekvő lánchosszal arányosan megjelent egy olyan sorozat is, amelyben 2 propilén-karbonát egység is található. A tömegspektrometriás mérések eredményeiből meghatároztuk a számátlag polimerizációfokot (19), a számátlag molekulatömeget (20) és a tömegátlag molekulatömeget (21).

$$DP_n = \frac{\sum_i n_{p,i} \cdot I_i}{\sum_i n_{BPA,i} \cdot I_i} \quad (19)$$

$$M_n = \frac{\sum_i M_i \cdot I_i}{\sum_i I_i} \quad (20)$$

$$M_w = \frac{\sum_i M_i^2 \cdot I_i}{\sum_i I_i} \quad (21)$$

Ahol I_i az i -edik csúcs intenzitása, M_i a mért tömege, $n_{p,i}$ a propilén-oxid és -karbonát egységek száma és $n_{BPA,i}$ a Biszfenol-A egységek száma.

Az NMR, SEC és MALDI-TOF módszerrel kapott eredmények alapján kapott számátlag polimerizációfokot (DP_n), számátlag molekulatömeget (M_n), a tömegátlag molekulatömeget (M_w), és a polidiszperzitás (M_w/M_n) értékeket a 4. táblázat tartalmazza.

4. táblázat

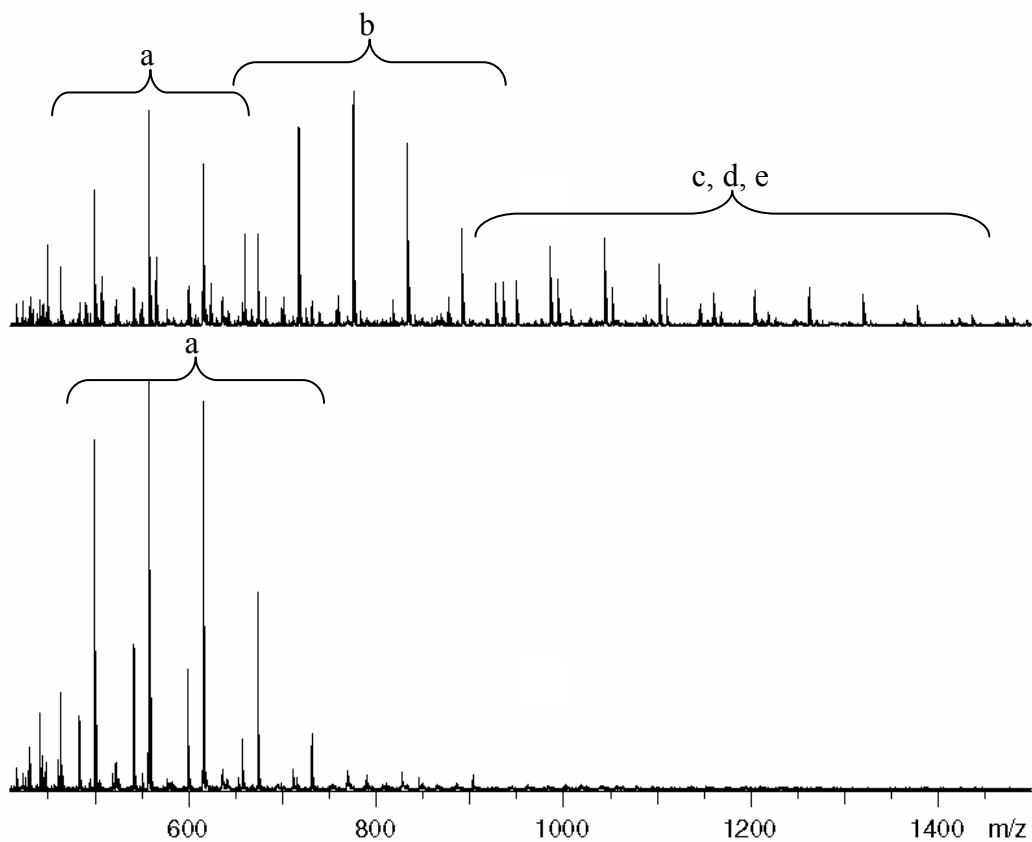
Különböző módszerrel nyert polimerizációfok és molekulatömeg értékek (24 óra, 160 °C, 0,25 mol BPA, 0,0075 mol $KHCO_3$, és 1,8 mol (S1) ill. 3,6 mol (S2) propilén-karbonát)

	¹ H-NMR		¹³ C-NMR		GPC		MALDI	
	S1	S2	S1	S2	S1	S2	S1	S2
DP_n	4,7	7,1	4,8	7,3	-	-	4,4	6,3
M_n	-	-	-	-	560	750	640	760
M_w/M_n	-	-	-	-	1,32	1,31	1,15	1,08

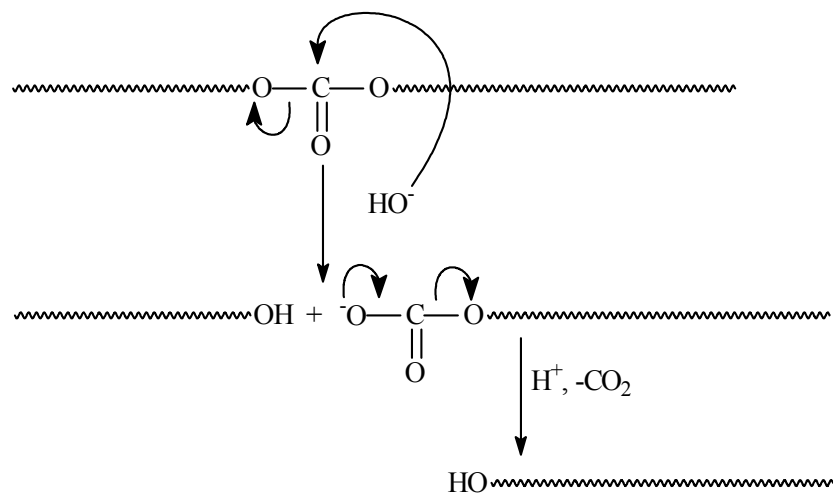
A spektroszkópai adatok nagyon jó egyezést mutatnak, tehát a két módszer (a mágneses rezonancia és a tömegspektrometria) kiváló eszköz az oligomerek vizsgálatára. A jó egyezés bizonyíték arra is, hogy a mintában a MALDI körülmények között az ionizáció független a polimerizációfoktól.

A karbonát tartalomra és a kondenzációs reakcióra kémiai bizonyítékként elvégeztük az oligomer lúgos hidrolízisét (lásd 3.2.2.), majd ismét felvettük az oligomer tömegspektrumát, amely így már unimodális lett (6.ábra). A 6. ábrán jól látható, hogy a propilén-karbonát egységet tartalmazó oligomersorozatok (b, c, d, e) eltűntek, egy sokkal egyszerűbb és unimodális eloszlású tömegspektrumot kaptunk, tehát a hidrolízis terméke csak az iniciátormaradékot és PO egységeket tartalmazó „a” sorozat lett.

A lúgos hidrolízis egyenlete a 8. képletábrán látható. A hidroxil ion nukleofil támadása a karbonil szénatomon történik, majd a kötés felszakadása után egy karbonát és egy hidroxil láncvéget kapunk. A hidrolízis után sav hatására lejátszódik a karbonátcsoport dekarboxileződése és a reakció végén hidroxilcsoportot kapunk.



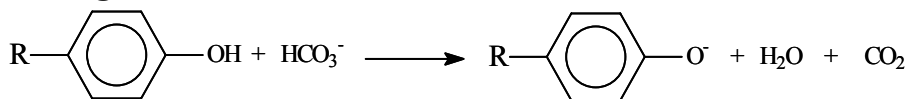
6. ábra
*A homotelekelikus oligomerek MALDI-TOF tömegspektruma
 hidrolízis előtt (felső) és hidrolízis után (alsó)*



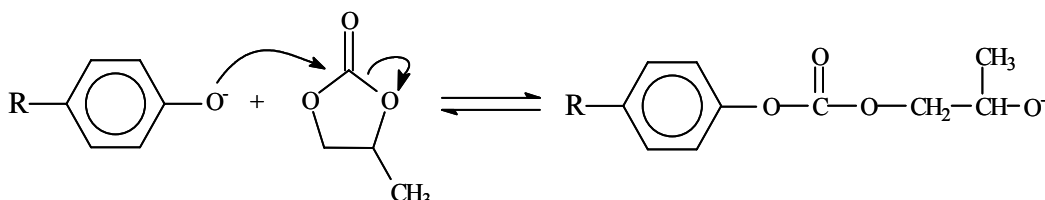
8.képletábra
Az oligomerek lúgos hidrolízise

Ezen eredmények alapján a lejátszódó reakciók lehetséges mechanizmusa:

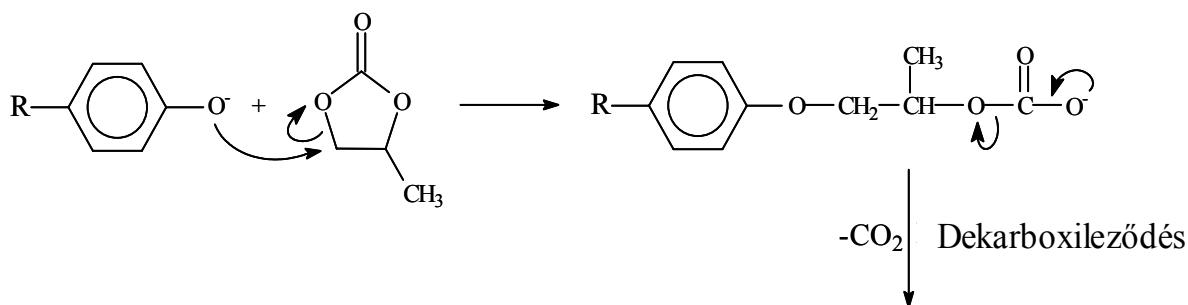
a. Anion generálás



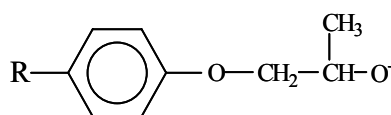
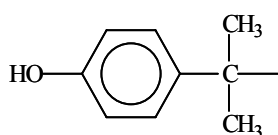
b. Iniciáló lépés a karbonil-szénatomon



c. Iniciáló lépés az alkilén-szénatomon



Ahol R:



*9.képletábra
Az aniongenerálás és az iniciáló lépés a
Biszfénol-A/propilén-karbonát rendszerben*

A lejátszódó reakció részlépéseit a 9. és 10. képletábra tartalmazza. A 9. képletábrán az egyszerűség kedvéért csak a Biszfénol-A egyik fenolos hidroxilcsoportjára írtuk fel a reakció lépéseit, de természetesen egymástól függetlenül mindkét hidroxil csoporton lejátszódik a reakció.

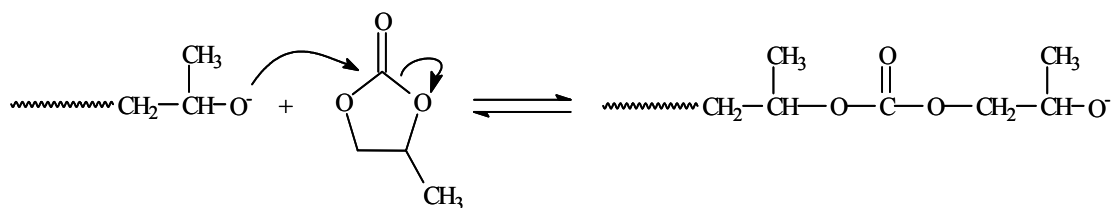
Az első lépés – mint minden ionos polimerizációnál – az iongenerálás (9.a.).

A lúgos katalizátor hatására a Biszfenol-A-ból a megfelelő bifunkciós fenolát ion képződik. A fenolát ion nukleofil támadása a monomer két parciálisan pozitív helyén történhet.

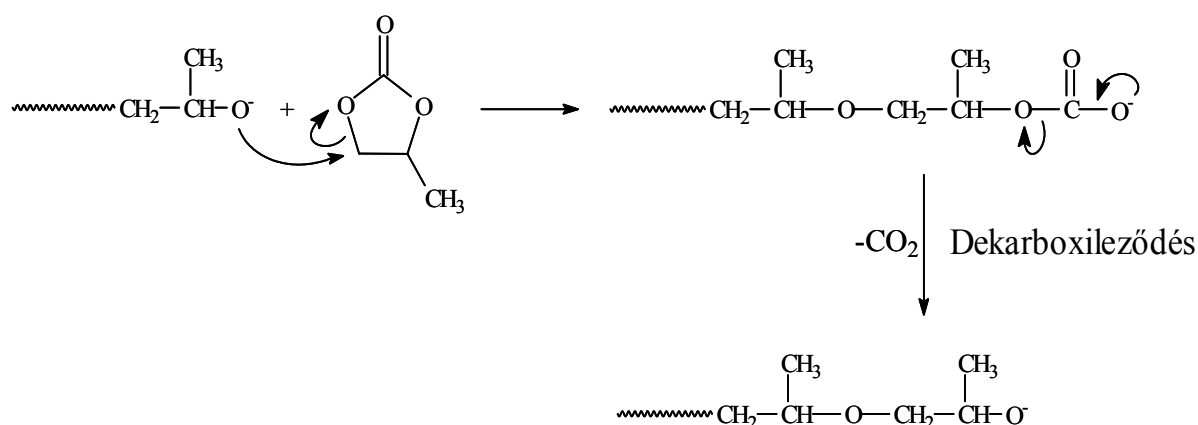
A karbonil szénatomon történő támadás esetén (9.b.) láncközi karbonátkötés és a lánc végén egy alkoholát anion képződik. Ez a lépés egy megfordítható reakció, mivel a keletkező alkoholát csoport kedvező helyzetben van a karbonátkötés lúgos hidrolíziséhez (a stabil 5 tagú gyűrű újra kialakulhat).

A másik lehetőség az alkilén szénatomon történő támadás (9.c.). Ebben az esetben a láncközben éterkötés alakul ki, a láncvégen pedig egy karbonát egység lesz. A karbonátegységből irreverzibilisen kilépő szén-dioxid után a lánc végén egy alkoholát anion képződik. A továbbiakban a láncvivő a fenti két módon kialakulható alkoholát ion lesz (10.a., b.).

a. Oligomerizációs lépés a karbonil-szénatomon



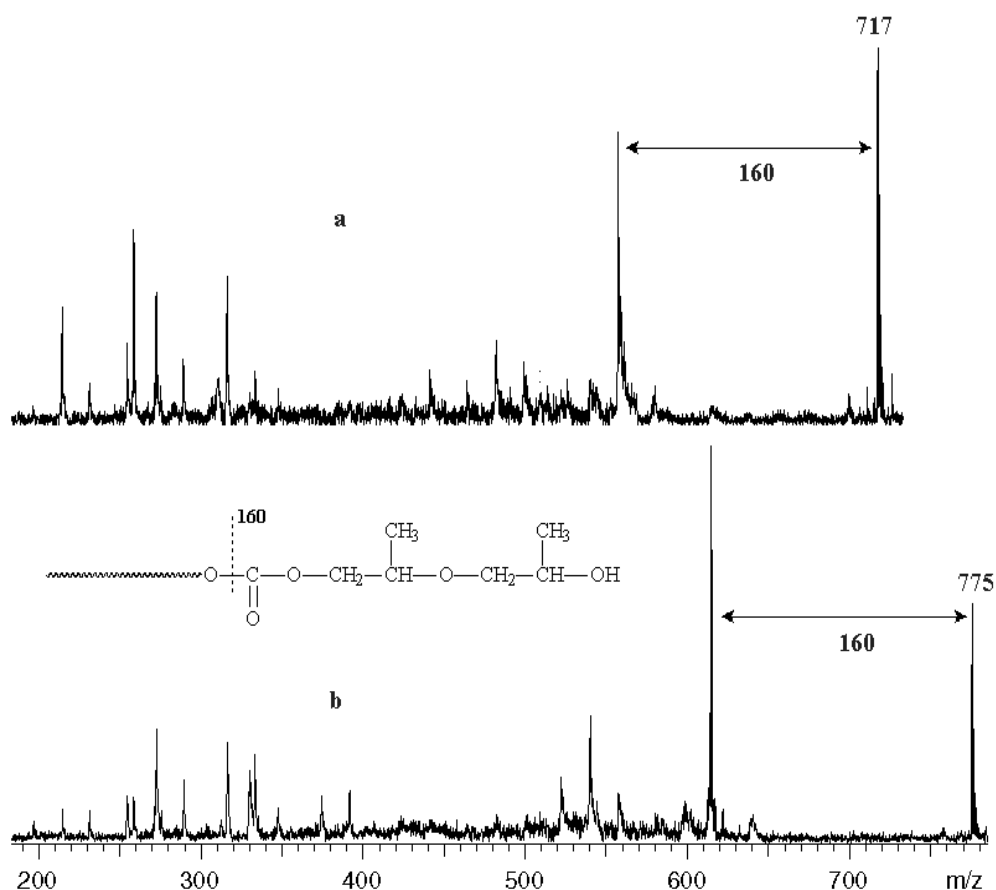
b. Oligomerizációs lépés az alkilén-szénatomon



10.képletábra
A propagációs lépés a Biszfenol-A/propilén-karbonát rendszerben

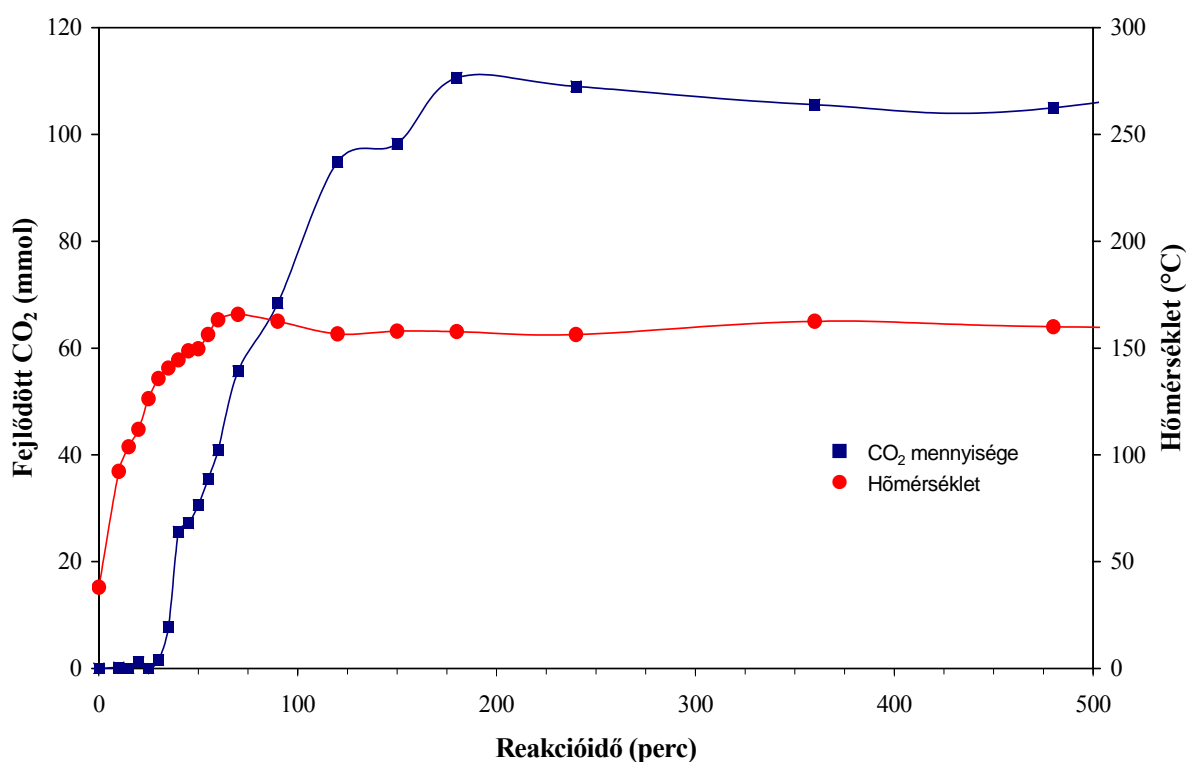
Az propagációs lépés szintén a fent vázolt mechanizmussal játszódik le, azzal a különbséggel, hogy itt a kevésbé nukleofil alkoholát ion lesz a támadó ágens. A 10. b. reakcióban keletkező karbonát láncvégen a dekarboxileződés mellett a kondenzációs reakció is lejátszódik (4. képletábra). A karbonil szénatomon történő támadás igazolásához a „b” sorozat tagjait vizsgáltuk. Arra voltunk kíváncsiak, hogy a karbonátkötés hol helyezkedik el az oligomerben a láncban vagy a lánc végén? (3. képletábra)

A propilén-karbonát egység helyzetének meghatározására elvégeztük az oligomer PSD MALDI-TOF MS/MS vizsgálatát (7. ábra). E mérés során a kiválasztott analit fragmentációja vizsgálható. A kötés hasadása, a karbonátkötés kisebb kötési energiája miatt, legnagyobb valószínűséggel itt következik be.



7. ábra
A $[b_6+K]^+$ (a) és a $[b_7+K]^+$ (b) oligomerek PSD spektruma

A 7. ábrán a „b” sorozat 6. és 7. tagjának PSD MALDI-TOF MS/MS spektruma látható. Mindkét esetben megfigyelhető egy 160 Da-os intenzív tömegvesztés, ami megfelel egy propilén-oxid (58 Da) és egy propilén karbonát (102 Da) egység tömegének, tehát a karbonát kötés a lánc végétől számítva a második monomeregység után (lásd inzert a 7. ábrán) található a legnagyobb valószínűséggel. A láncvégi karbonátegységre 44 Da tömegvesztés lenne jellemző, míg az n-ik és n-1-ik monomer közötti karbonátkötésre 102 Da (azaz $44 + 58$ Da). A spektrumon mindkét tömegvesztés mértéke elhanyagolható intenzitású a 160 Da-hoz képest, tehát a karbonil szénatomon is lejátszódik a nukleofil támadás (10. a. képletábra) és a keletkező alkoholát láncvégen folytatódik az oligomerizáció.

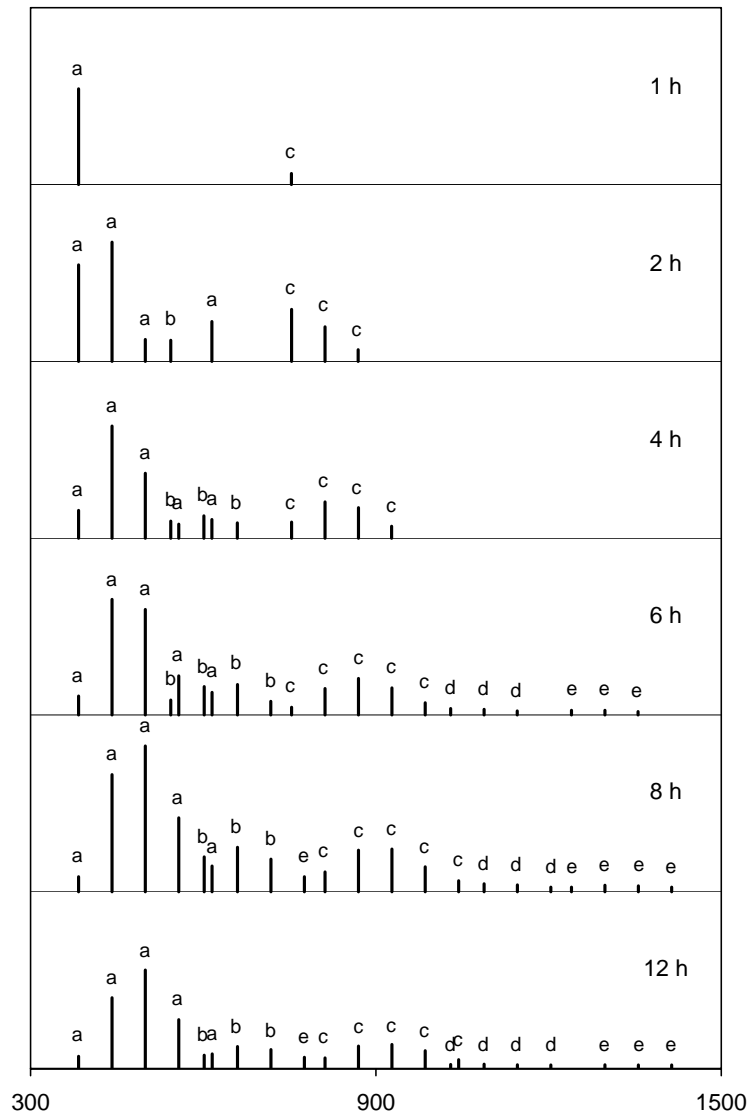


8. ábra

*Fejlődött CO₂ mennyisége az idő függvényében
15,6 mmol Biszfenol-A, 112,5 mmol propilén-karbonát, 0,5 mmol KHCO₃,
160°C, 24 óra*

Az, hogy nem tapasztaltunk 44 Da-os tömegvesztést arra utal, hogy a láncvégi karbonátcsoport nem stabil, vagy dekarboxileződik (9. b, 10. b. képletábra) vagy egy láncvégi hidroxilkötéssel kondenzálódik (4. képletábra).

A reakció időbeni lefutását a fejlődött CO₂ mennyiségi mérésével és az oligomer mintából mintavételezéssel vizsgáltuk. A fejlődött szén-dioxid mennyisége az idő függvényében a 8. ábrán látható. Az ábrán jól látszik, hogy a gázfejlődés kb. 110 °C-on indul és 3 óra után nem fejlődik több CO₂, a mért érték eléri a sztöchiometriailag bemért propilén-karbonát mennyiségét. Ebből első közelítésben arra lehet következtetni, hogy a reakció 3 óra után leáll és nincs egyéb változás. Megvizsgálva és összehasonlítva a különböző időben kivett minták MALDI-TOF tömegspektrumait (9. ábra) azonban változást tapasztalunk. A 9. ábrán a különböző sorozatok relatív mennyisége látható az idő függvényében. A reakció első szakaszában a propagációs és kondenzációs reakciók számottevőek (az „a” és a „c” sorozat mennyisége növekszik), míg a monomer elfogyása után, a második szakaszban (8 óra után) dekarboxileződés játszódik le (csökken a „b”, „c”, „d” és „e” sorozat relatív mennyisége).

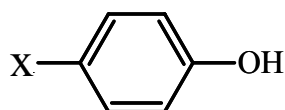


9. ábra

*A különböző oligomer sorozatok mennyiségének változása az idő függvényében
(MALDI-TOF alapján)*

4.2. Heterotelekelikus polimerek

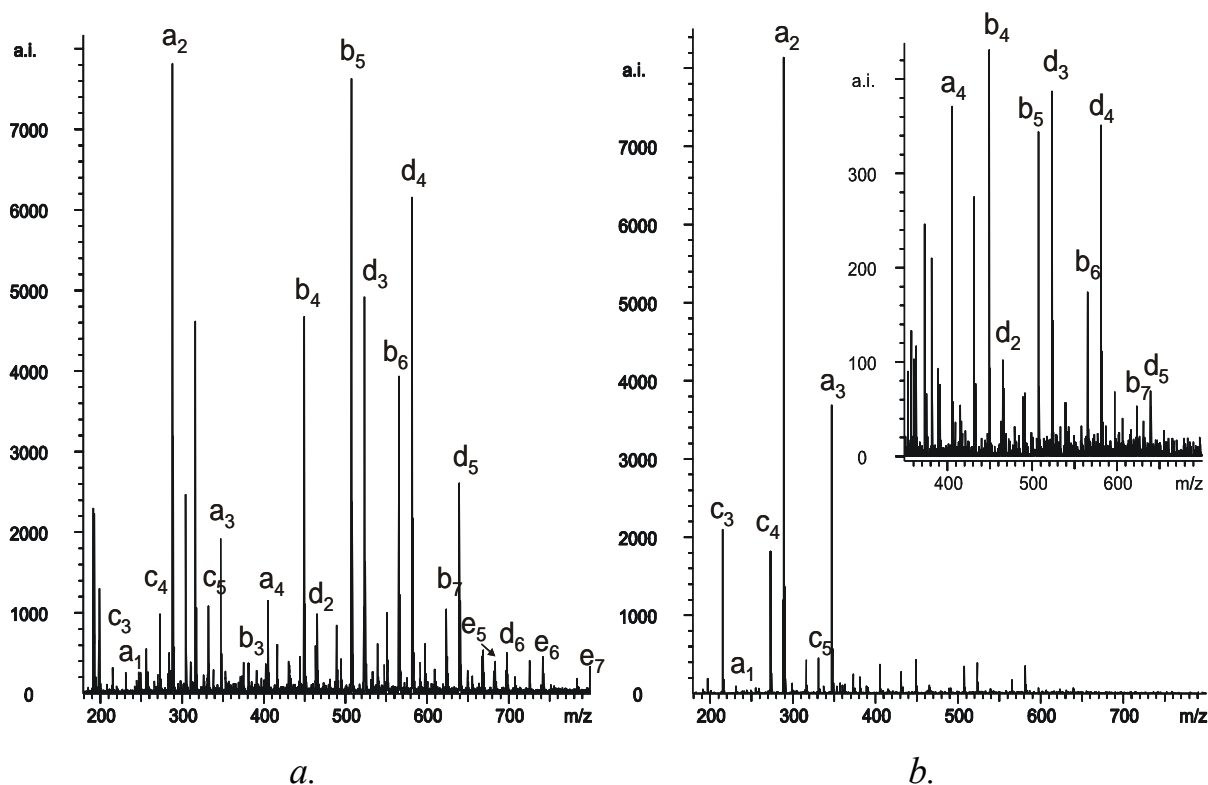
A homotelekelikus oligomerek előállítása során szerzett tapasztalatok alapján elvégeztük az oligomerizációt a Biszfenol-A monofunkciós analógjával a *p*-tercbutil-fenollal is⁶⁰, majd a sikeres oligomerizáció után egyéb, para helyzetben szubsztituált monofunkciós fenolszármazékokkal (11. képletábra). A tömegspektrometriás méréseket elválasztástechnikával (HPLC) kombináltuk, hogy a keletkezett oligomereket egyértelműen azonosítani tudjuk.



11.képletábra

*Iniciátorként használt p-monoszubsztituált fenolok általános képlete, ahol X- :
(CH₃)₃C-, CH₃-, H-, Cl-*

Egy reakciótermék tömegspektrumai a 10. ábrán láthatók.



10. ábra

Oligomerizációs reakció termékének MALDI-TOF (a) és ESI-TOF (b) tömegspektruma; (0,25 mol propilén-karbonát, 0,0625 mol terc-butyl-fenol, 1,8 x 10⁻³ mol KHCO₃, t=24 óra, T=160 °C

A homotelekelikus oligomerek tömegspektrumához hasonlóan itt is megtalálható a szabályos, 58 Da-os tömegkülönbség, ez alapján mindkét tömegspektrumon ugyanazt az 5 sorozatot tudtuk azonosítani („a” – „e”). Az eltérő intenzitásértékek az oligomermolekulák eltérő ionizációs tulajdonságaiból származnak.

A pontos tömegelemzést elvégezve öt sorozatot tudunk azonosítani, az 5. táblázatban található általános szerkezettel.

5. táblázat
Az azonosított oligomer sorozatok

Szerkezet	
	$R = X - \text{C}_6\text{H}_4 -$
a	$R-O\left(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O}\right)_n\text{H}$
b	$R-O\left(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O}\right)_p\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}\left(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O}\right)_q\text{H}$ <p style="text-align: center;">és/vagy</p> $R-O\left(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O}\right)_n\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{H}$
c	$\text{H}-\text{O}\left(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O}\right)_n\text{H}$
d	$R-O\left(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O}\right)_p\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\left(\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2\right)_q\text{O}-R$
e	$R-O\left(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O}\right)_r\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\left(\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2\right)_s\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\left(\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2\right)_t\text{O}-R$

Az „a” és „b” sorozat szerkezete analóg a homotelekelikus oligomerek megfelelő sorozatával és megtaláltuk a két dimer sorozatot is („d”, „e”). A monofunkciós iniciátorok miatt a trimerizáció nem játszódik le.

Az „a” sorozat heterotelekelikus poliéter, amely csak az iniciátor maradékot és propilén-oxid egységet tartalmaz.

$$M_a = M_{\text{iniciátor}} + 58 \cdot n + M_{\text{kationizáló}} \quad (22)$$

A „b” sorozatban egy propilén-karbonát egység is beépült a láncba és tartalmaz iniciátor maradékot.

$$M_b = M_{\text{iniciátor}} + 58 \cdot n + 102 + M_{\text{kationizáló}} \quad (23)$$

Ahol $n = p + q$ (5. táblázat)

A „c” sorozat esetében a végcsoport tömegére 18 Da adódott. Ez megfelel egy vízmolekula tömegének, ez úgy képzelhető el, hogy ebben az esetben az oligomer mindkét végcsoportja hidroxil csoport. Mivel az NMR vizsgálatok a végcsoportra nem adnak információt, ezért a hidroxil végcsoport bizonyítását kromatográfias módszerrel végeztük (eredmények később).

$$M_c = 18 + 58 \cdot n + M_{\text{kationizáló}} \quad (24)$$

Az „d” sorozat az „a” és a „b” kondenzációs reakciójából adódik.

$$M_d = M_a + M_b - 18 = 2 \cdot M_{\text{iniciátor}} + 58 \cdot n + 102 - 18 \quad (25)$$

Ahol $n = p + q$ (5. táblázat)

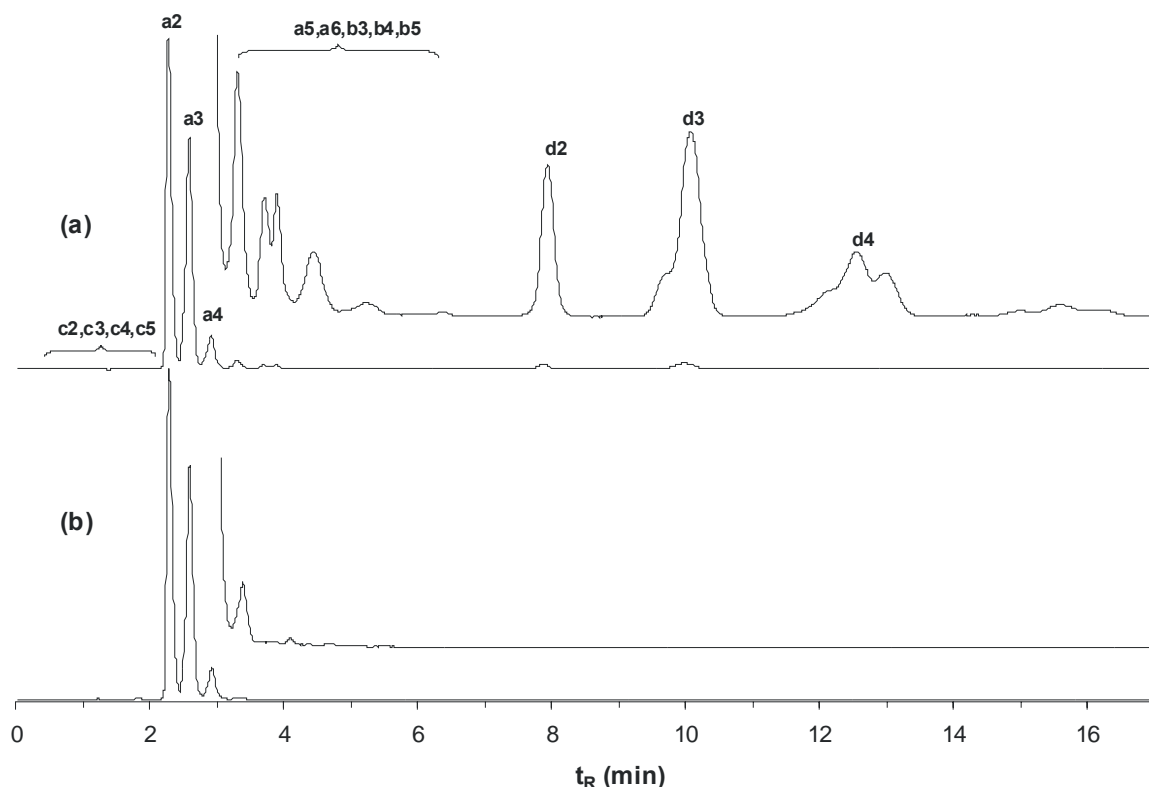
Az „e” sorozat 2 „b” kondenzációjával keletkezik, kis koncentrációban.

$$M_e = 2 \cdot M_b - 18 = 2 \cdot M_{\text{iniciátor}} + 58 \cdot n + 2 \cdot 102 - 18 + M_{\text{kationizáló}} \quad (26)$$

Ahol $n = r + s + t$ (5. táblázat)

Elvégeztük a reakciótermék hidrolízisét és a hidrolizátumból ez esetben is eltűntek a karbonátegységet tartalmazó oligomerek.

A fenolát és a hidroxil-láncvég kimutatására kromatográfiai vizsgálatokat végeztünk, UV és off-line tömegdetektálással.



11. ábra

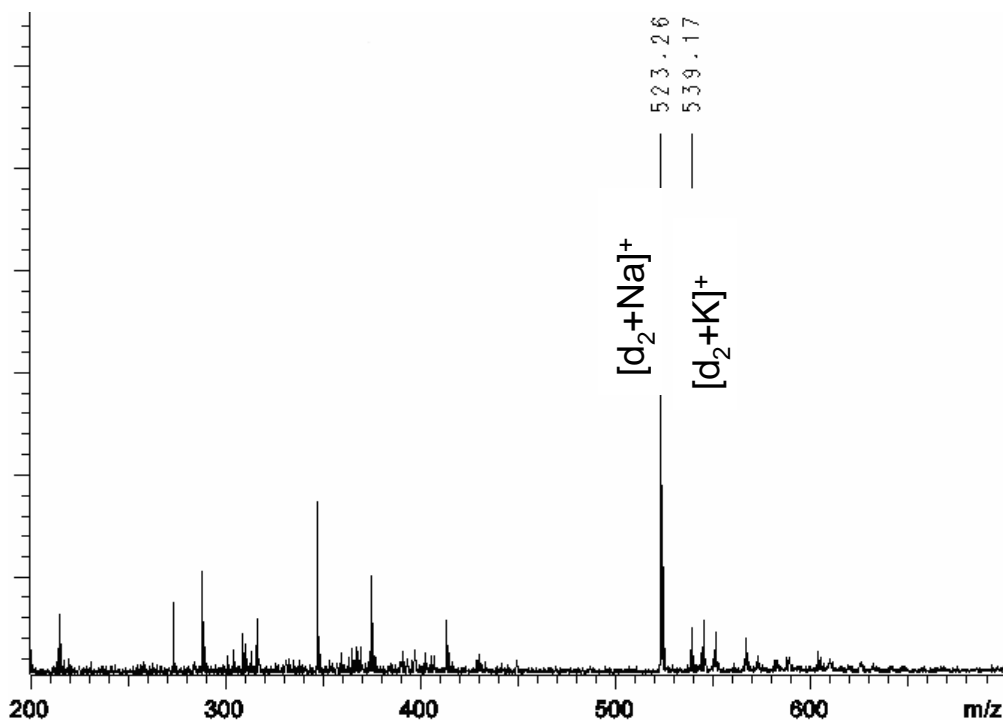
p-tercbutil-fenol, propilén-karbonát, KHCO_3 rendszer HPLC kromatogramja, (a) kiindulási oligomer, (b) hidrolízis termék

Kísérleti körülmények: 0,25 mol propilén-karbonát, 0,0625 mol terc-butyl-fenol, $1,8 \times 10^{-3}$ mol KHCO_3 , reakcióidő 24 óra, hőmérséklet 160 °C

Az egyes tartományok vizsgálatához frakciókat szedtünk az effluensből és off-line MALDI-TOF tömegspektrometriával azonosítottuk. A 11. ábrán az UV kromatogram látható hidrolízis előtt és után. Az ábrán bejelölt tartományban a betűjelnek megfelelő oligomereket azonosítottuk. Látható, hogy az UV detektálás csak a kromofor csoportot tartalmazó „a”, „b”, és „d” sorozat tagjaira ad jelet (a kis koncentráció miatt az „e” sorozat tagjait csak a reakciótermék direkt tömegspektrometriás vizsgálatával sikerült kimutatni), a „c” sorozat tagjait azokból a frakciókból kaptuk meg, ahol nem volt UV abszorbancia, tehát ez a sorozat nem tartalmaz aromás részt. Ez egyezik a várt kromatográfiai viselkedéssel, hiszen az alkalmazott fordított fázisú kolonnán az aromás csoport

és a hidroxil csoport közül az előbbivel érhető el nagyobb visszatartás. A 11.b. ábra a lúgos hidrolízis termék kromatogramja. Itt is megtaláltuk a „c” az UV jelek előtt, illetve az UV jelek az „a” sorozathoz tartoznak és eltűnt a karbonát egységet tartalmazó „b” és „d” sorozat, a kromatogram egyszerűsödött.

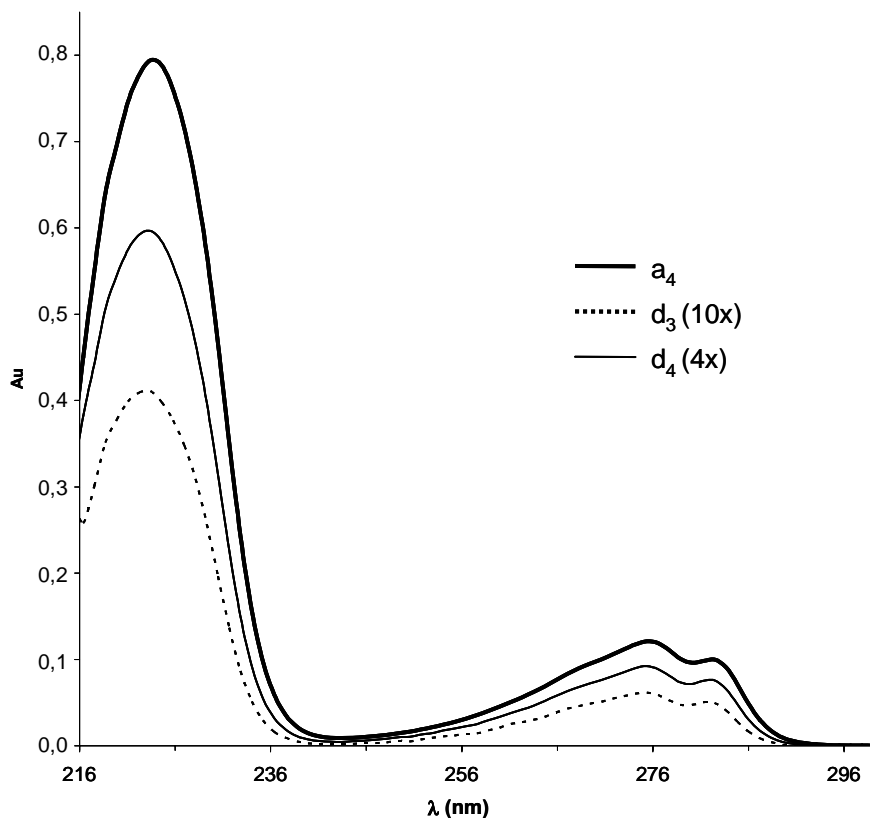
Az oligomerek azonosítását a 7 és 8 perc közötti komponensen keresztül mutatjuk be. A frakció MALDI-TOF tömegspektrumát a 12. ábrán láthatjuk.



12. ábra

A p-tercbutil-fenol, propilén-karbonát, KHCO₃ rendszer d₂ csúcsához tartozó MALDI-TOF tömegspektrum

A 11. ábrán bemutatott kromatográfias viselkedés alapján a „b”, „d” és „e” sorozat jöhet számításba. 12. ábrán kapott molekulatömeg (a két csúcs közötti tömegkülönbség 16 Da, ami a Na – K tömegkülönbségnek felel meg) valamint a (23), (25) és a (26) egyenletek alapján a vizsgált frakció a d₂ oligomerhez tartozik.



13. ábra
Az a₄, d₃ és d₄ csúcsok UV spektruma

A 14. ábrán az a₄, d₃ és d₄ oligomerhez tartozó UV/VIS spektrum látható. A spektrumok alapján megállapíthatjuk, hogy mindegyik polimerben ugyanaz a kromofor csoport, a terc-butil-fenol csoport fordul elő.

A heterotelekelikus oligomer mennyiségét megpróbáltuk növelni a reakciókörülmények változtatásával (reakcióhőmérséklet, oldószeres polimerizáció, monomerkoncentráció).

6. táblázat

*Termékösszetétel a reakcióhőmérséklet függvényében,
Kísérleti körülmények: 0,25 mol propilén-karbonát, 0,0625 mol terc-butil-
fenol, $1,8 \times 10^{-3}$ mol KHCO_3 , reakcióidő 24 óra,*

Hőmérséklet (°C)	Sorozat összetétel (%)				P_n	Karbonáttartalom (%)
	a	b	c	d		
160	16,0	37,3	20,3	26,5	3,9	16,7
200	27,1	0,0	72,9	0,0	3,6	5,9

Megvizsgáltuk a reakcióhőmérséklet hatását az oligomer összetételére. A termékösszetételt a 6. táblázat tartalmazza. Látható, hogy magasabb hőmérsékleten teljesen eltűnik mindkét karbonátkötést tartalmazó sorozat, viszont jelentősen megnő a hidroxiltelekelikus sorozat mennyisége. A termék színe világossárgáról sötétbarnára változott a hőmérséklet növelésével. Mivel a szín mélyülése oxidációs reakciók lejátszódására utal, ezért a továbbiakban a tömbpolimerizációs reakciókat 160 °C-on vezettük.

Az oldószeres polimerizációhoz toluolban oldottuk a monomert az iniciátort valamint a katalizátort. A reakciót 24 és 48 óráig futtattuk. A 24 órás reakció nem eredményezett értékelhető oligomert, ezért a továbbiakban az oldószeres oligomerizációnál mindig 48 óráig vezettük a reakciót. A termékösszetételt a 7. táblázat tartalmazza.

7. táblázat

*Termékösszetétel a monomerkoncentráció függvényében,
Kísérleti körülmények: toluol + monomer 30 ml, p-tercbutil-fenol, reflux,
reakcióidő 48 óra (*24 óra),*

Monomer koncentráció (V/V)%	Sorozat összetétel (%)				P_n	Karbonáttartalom (%)
	a	b	c	d		
10	8,9	13,9	60,3	16,9	3,2	10,9
20	23,5	30,0	35,5	11,1	4,0	13,6
Tömb*	16,0	37,3	20,3	26,5	3,9	16,7

A 7. táblázat eredményeiből látszik, hogy a monomerkoncentráció növelése kedvez a heterotelekelikus sorozat mennyiségének, viszont a tömbpolimerizációhoz képest nő a hidroxiltelekelikus oligomer mennyisége. Az oldószeres polimerizációs során nem tapasztaltunk jelentős javulást a tömbpolimerizációhoz képest, viszont a reakciótermékből el kellett távolítani az oldószert. Mivel az oldószer forráspontja adott, ezért a reakcióhőmérsékletet nem lehetett növelni. A kísérletek alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy az oldószer jelenléte nem hozott jelentős változást az összetételben.

Elvégeztük az oligomerizációt *p*-tercbutil-fenol, fenol, *p*-krezol és *p*-Cl-fenol jelenlétében is. Az oligomerek összetételét a 8. táblázat tartalmazza. Jól látszik, hogy mindegyik iniciátor esetében lejátszódik az oligomerizáció és nincs szignifikáns különbség az összetételben, valamint a polimerizációfok megközelíti a bemért értéket ($n_i:n_m=1:4$). A hidrolízis hatására (szürke sorok) gyakorlatilag eltűnik a „b” és „d” sorozat.

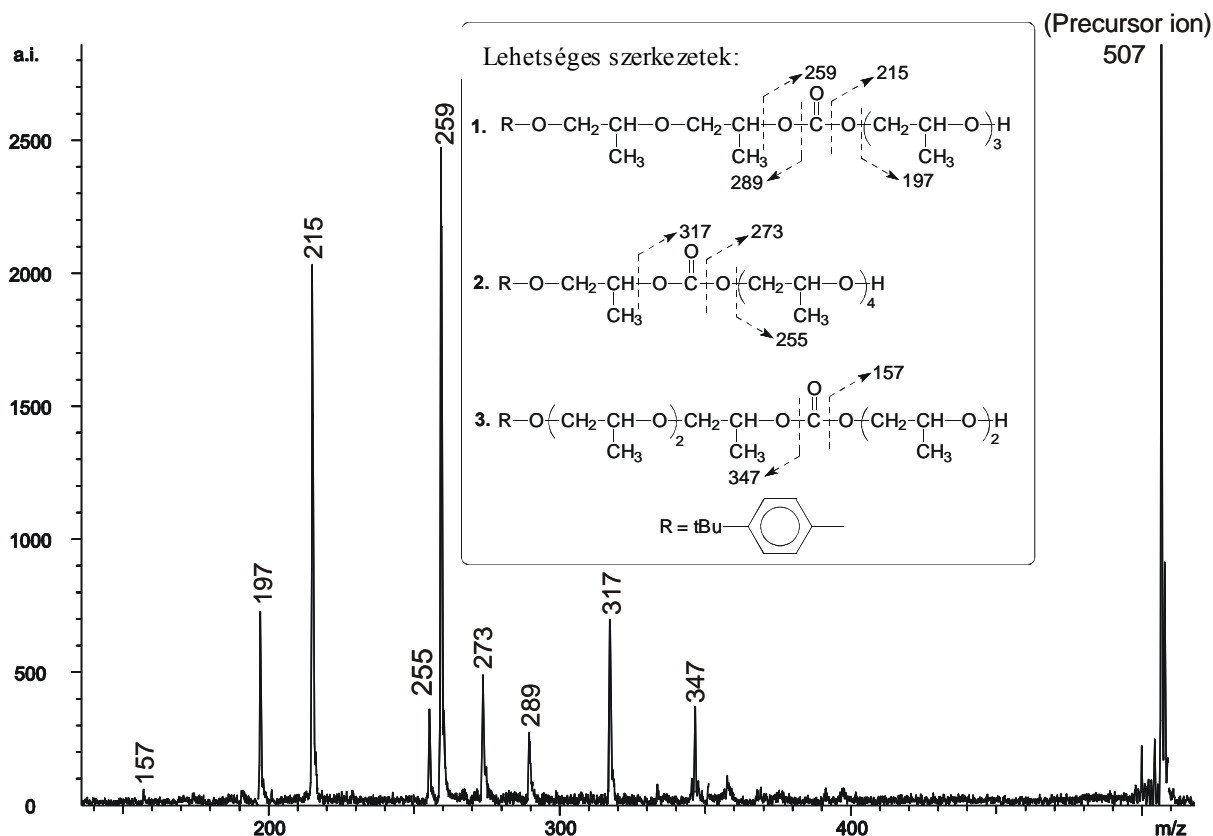
8. táblázat

Termékösszetétel az oligomerizáció és a hidrolízis után különböző iniciátorok esetében

Kísérleti körülmények: 0,25 mol propilén-karbonát, 0,0625 mol iniciátor, $1,8 \times 10^{-3}$ mol KHCO_3 , reakcióidő 24 óra, reakcióhőmérséklet 160 °C

Iniciátor	Sorozat összetétel (%)				P_n	Karbonáttartalom (%)
	a	b	c	d		
Fenol	21,3	14,6	29,9	34,2	3,8	13,9
	43,1	0,7	55,3	0,9	3,3	0,8
<i>p</i> -krezol	19,0	42,6	31,8	6,5	3,8	9,9
	74,4	0,0	24,8	0,8	3,0	0,3
<i>p</i> -klór-fenol	14,7	21,0	46,6	17,7	3,8	11,0
	47,9	4,6	46,1	1,4	3,5	2,1
<i>p-t</i> -butil-fenol	16,0	37,3	20,3	26,5	3,9	16,7
	54,6	3,5	36,4	5,5	3,1	3,6

A „b” sorozat esetében további PSD méréseket végeztünk. Prekursorként az oligomer Na adduktját választottuk és az ehhez tartozó fragmenseket rögzítettük. A kapott PSD spektrumból meghatározható a karbonát kötés helye az oligomerben (15. ábra).



14. ábra

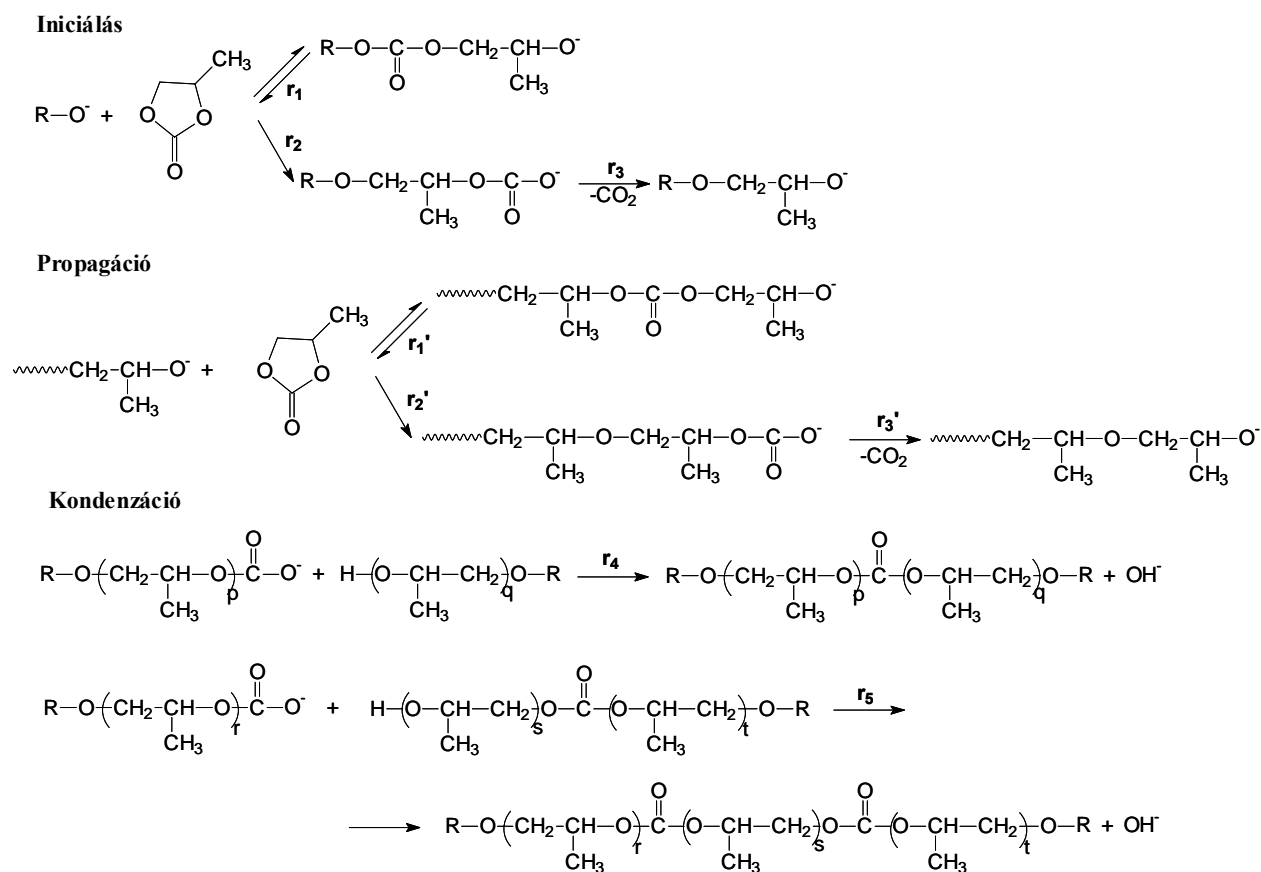
A p-tercbutil-fenol, propilén-karbonát, $KHCO_3$ rendszer b_4 csúcsának PSD MALDI-TOF tömegspektruma

Kísérleti körülmények: 0,25 mol propilén-karbonát, 0,0625 mol terc-butil-fenol, $1,8 \times 10^{-3}$ mol $KHCO_3$, reakcióidő 24 óra, hőmérséklet 160 °C

A „b” sorozat néhány csúcsát kiválasztva prekursorként, nem kaptunk 44 Da-os tömegvesztést. Ez azt jelenti, hogy ebben az esetben sincs láncvégi karbonátegység. A b_4 csúcs PSD spektrumát és a lehetséges szerkezeteket a 15. ábrán láthatjuk. Az 1. szerkezet esetén a fragmensionok jellemző tömegei a 197, 215, 273 és 289. A 2. szerkezethez 255, 273 és 317-es tömeg tartozik. Ezen megfigyeléseink alapján kijelenthető, hogy az d_5 -ös oligomer három izomer keveréke. A legvalószínűbb szerkezet a 3. szerkezet, a jellemző 347 és 157-es

tömegvesztés miatt és ez a fragmentációs út megfigyelhető volt a „b” sorozat több eleménél is. A PSD spektrumok alapján azt találtuk, hogy minden „b” oligomer tartalmaz legalább egy propilén-oxid egységet a lánc végén a propilén-karbonát egység előtt. (Azaz az 5. táblázat b sorában a $q \geq 2$)

Az oligomerizációs reakció lehetséges mechanizmusa a 12. képletábrán látható.



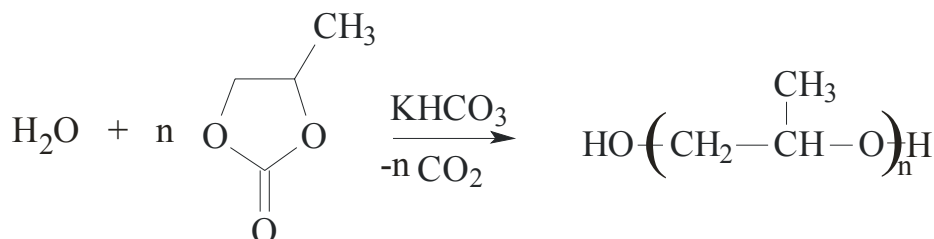
12.képletábra

Az oligomerizációs és kondenzációs reakció lehetséges mechanizmusa

A fenolát ion a monomer molekula alkilén- (r_2) és karbonil- (r_1) szénatomján támadhat. A termék ennek megfelelően lehet egy karbonát láncvég, ami szén-dioxid veszteséssel alkoxiddá alakulhat és egy újabb monomerrel reagálva növekedhet a lánc, vagy a rendszerben jelen lévő hidroxid-láncvéggel kondenzálódva a „b”, a „d” vagy az „e” sorozat keletkezhet. A kondenzációs reakció megfordítható, tehát a hidroxidion hatására a hidrolízis is lejátszódhat, illetve a reakció előrehaladtával le is játszódik. Az r_1 -el jelölt reakcióban egy láncközi karbonát egység alakul ki. Ez szintén megfordítható reakció, mert az

alkoxid láncvég kedvező helyzetben van a karbonil szénatomon történő támadásra, így ez tulajdonképpen egy autohidrolitikus folyamat. Amennyiben újabb monomerrel reagál a termék, úgy a „b” sorozatba tartozó oligomer keletkezik. A kondenzációs termékek („d”, „e”) az r₄-r₅ reakcióúton képződnek.

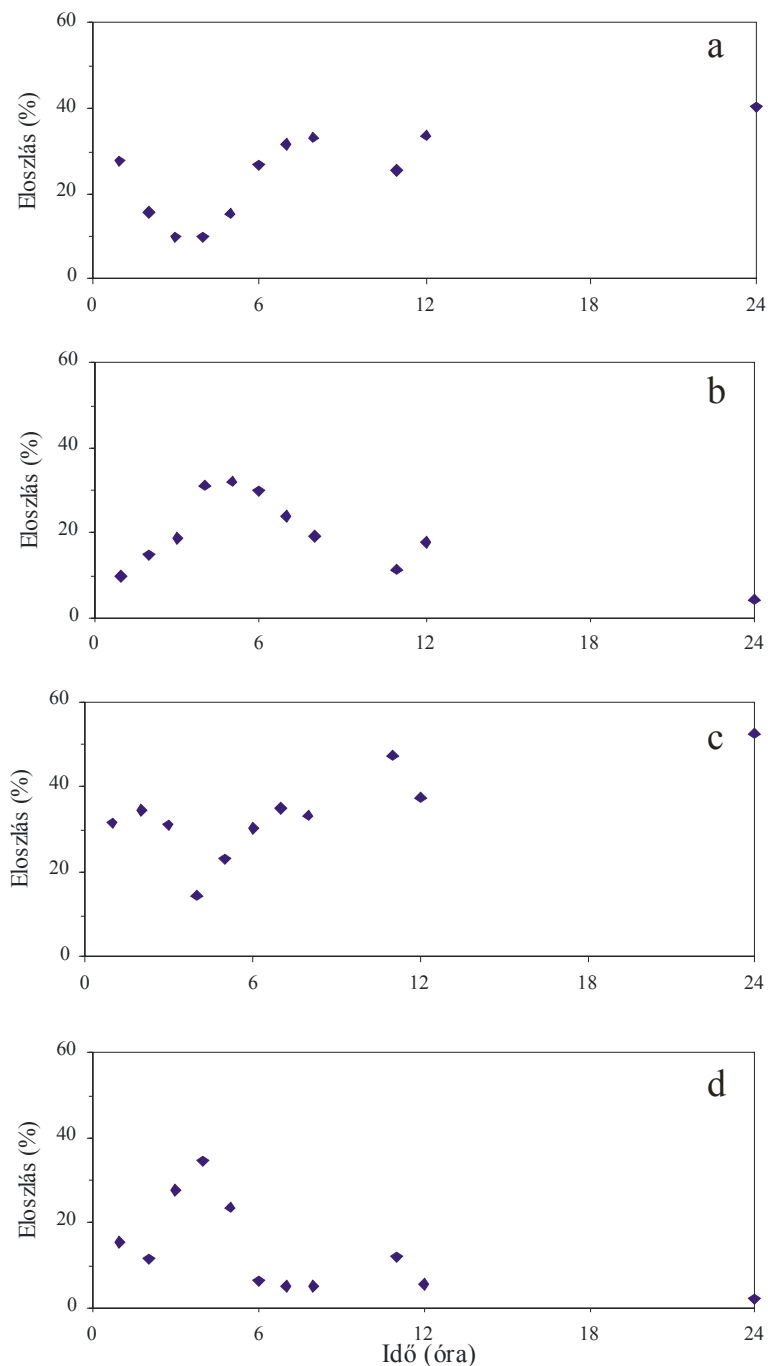
A „c” sorozat jelenlétét megpróbáltuk direkt iniciálással magyarázni (13. képletábra).



*13.képletábra
A direkt iniciálás lehetséges magyarázata*

Megpróbáltuk víz hozzáadásával növelni, illetve a kiindulási anyagok gondos előkészítésével (szárítás, vákuumdesztilláció) csökkenteni a rendszerben lévő víz mennyiségét. Egyik módszerrel sem sikerült drasztikusan növelni vagy csökkenteni a „c” sorozat mennyiségét, ezért a direkt iniciálás lehetőségét elvetettük. A magyarázat a „c” sorozat jelenlétére karbonát egységet tartalmazó oligomerek („b” sorozat) hidrolitikus reakciója és az azt követő dekarboxileződés. A 15. ábrán jól látszik, hogy az idő előrehaladtával hogyan változik az oligomer összetétele. Az „a” sorozat a reakció elején csökken, ekkor játszódnak le a kondenzációs reakciók, azaz az „a” és „b” sorozatból „d” lesz, illetve az „b” és „c” kombinációjából visszakapjuk a „b”-t. Látható, hogy az „a” sorozat minimuma közel egybeesik a „b” és „d” maximumával, valamint a „c” minimumával. 4 - 5 óra után, miután a monomer már elfogyott a rendszerből, a hidrolízis válik meghatározóvá, ekkor a láncközi karbonátot tartalmazó sorozatokból egy hidroxil és egy karbonát láncvéget tartalmazó sorozat keletkezik (8. képletábra). Ez a két lépés (a kondenzáció és a hidrolízis) elvileg többször megisméltődhet, ugyanaz a reakció csak ellentétes irányba, mindaddig,

amíg a láncvégi karbonátegységből a széndioxid ki nem lép (ez irreverzibilis). Így keletkezik a „b” sorozatból az „a” és a „c” valamint a „d”-ből két „a”. A reakció második szakaszában pontosan eszerint változik az oligomersorozatok összetétele.



15. ábra

*Egyes oligomersorozatok mennyiségének változása az idő függvényében
Kísérleti körülmények: 0,25 mol propilén-karbonát, 0,0625 mol terc-butil-fenol,
 $1,8 \times 10^{-3}$ mol KHCO_3 , reakcióidő 24 óra, hőmérséklet 160 °C*

4.3. Kopolimerek

A kopolimerizáció során monomerként etilén-karbonátot, propilén-karbonátot és ϵ -kaprolaktont használtunk¹⁰⁹. E három monomer biner kopolimerjeit állítottuk elő az alábbi összetételben:

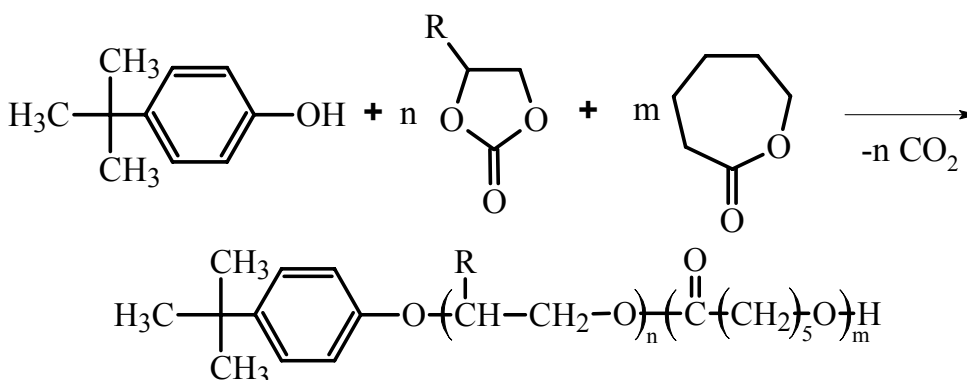
PO-CL

PO-EO

EO-CL

Iniciátorként p-tercbutil-fenolt, katalizátorként KHCO_3 -ot használtunk.

A gyűrűs karbonátok és az ϵ -kaprolakton reakciójának egyenlete a 14. képletábrán látható



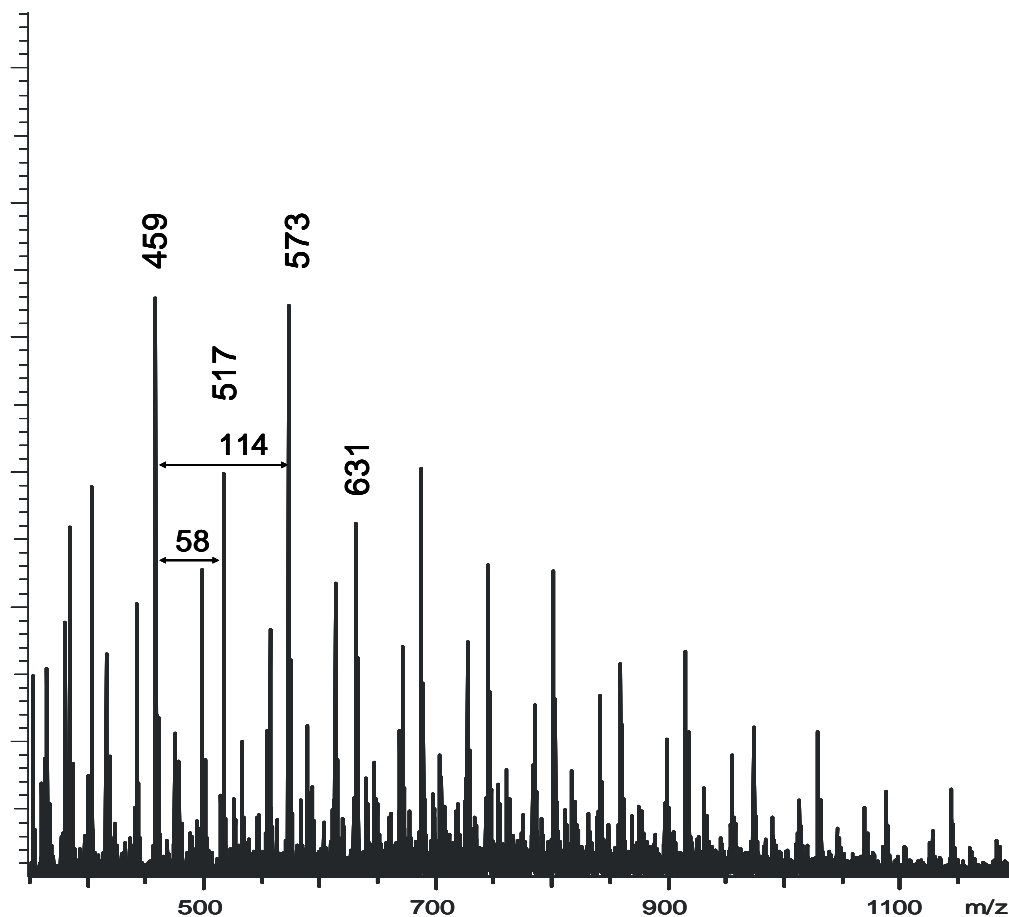
14.képletábra

Az ϵ -kaprolakton és a gyűrűs karbonátok reakciója

A reakcióban a bázikus katalizátor hatására fenolát ion képződik és ez a fenolát ion nukleofil támadást intéz a monomerek ellen.

A biner kopolimerek ESI-TOF tömegspektruma a 17 - 19. ábrán látható. A reakció lejátszódását bizonyítja a tömegspektrum, és a kopolimerizáció tényét erősíti, hogy az egyes monomeregységekre jellemző tömegkülönbség (58 Da propilén-oxid (PO), 44 Da etilén-oxid (EO) és 114 Da kaprolakton (CL) egység) egyidejűleg megfigyelhető. Az egyszerű tömegspektrometriás mérés alapján molekulatömeg és funkcionális eloszlást is tapasztaltunk.

A propilén-oxid- ϵ -kaprolakton kopolimer ESI-TOF tömegspektruma a 17. ábrán látható.



16. ábra

A PO-CL kopolimer ESI-TOF tömegspektruma (Na^+ -mal kationizált)

A PO-CL kopolimer esetén a molekulatömeg:

$$M_{\text{PO-CL}} = M_{\text{vég}} + n \cdot 58 + m \cdot 114 + M_{\text{kation}} \quad (27)$$

Ahol $M_{\text{vég, kation}}$ a végcsoportok és a kation tömege, n , m pedig a PO és CL egységek száma. Az ábrán látható, hogy ugyanahhoz a molekulához képest 58 és 114 Da-os tömegnövekedés is megfigyelhető. A (27) alapján, a 17 ábrán a feltüntetett 459 Da-os tömegnél a végcsoport tömege 150 Da, ami megfelel a *p*-tercbutil-fenol moláris tömegének.

$$459 = 150 + 1 \cdot 58 + 3 \cdot 114 + 23 \quad (28)$$

A további csúcsok azonosítása során a végső csoportok tömegére 18, és 0 Da értéket kaptunk ((29)-(31) egyenletek). A lehetséges szerkezetek a 9. táblázatban.

$$M_{T-PO-CL} = 150 + n \cdot 58 + m \cdot 114 + 23 \quad (29)$$

$$M_{H-PO-CL} = 18 + n \cdot 58 + m \cdot 114 + 23 \quad (30)$$

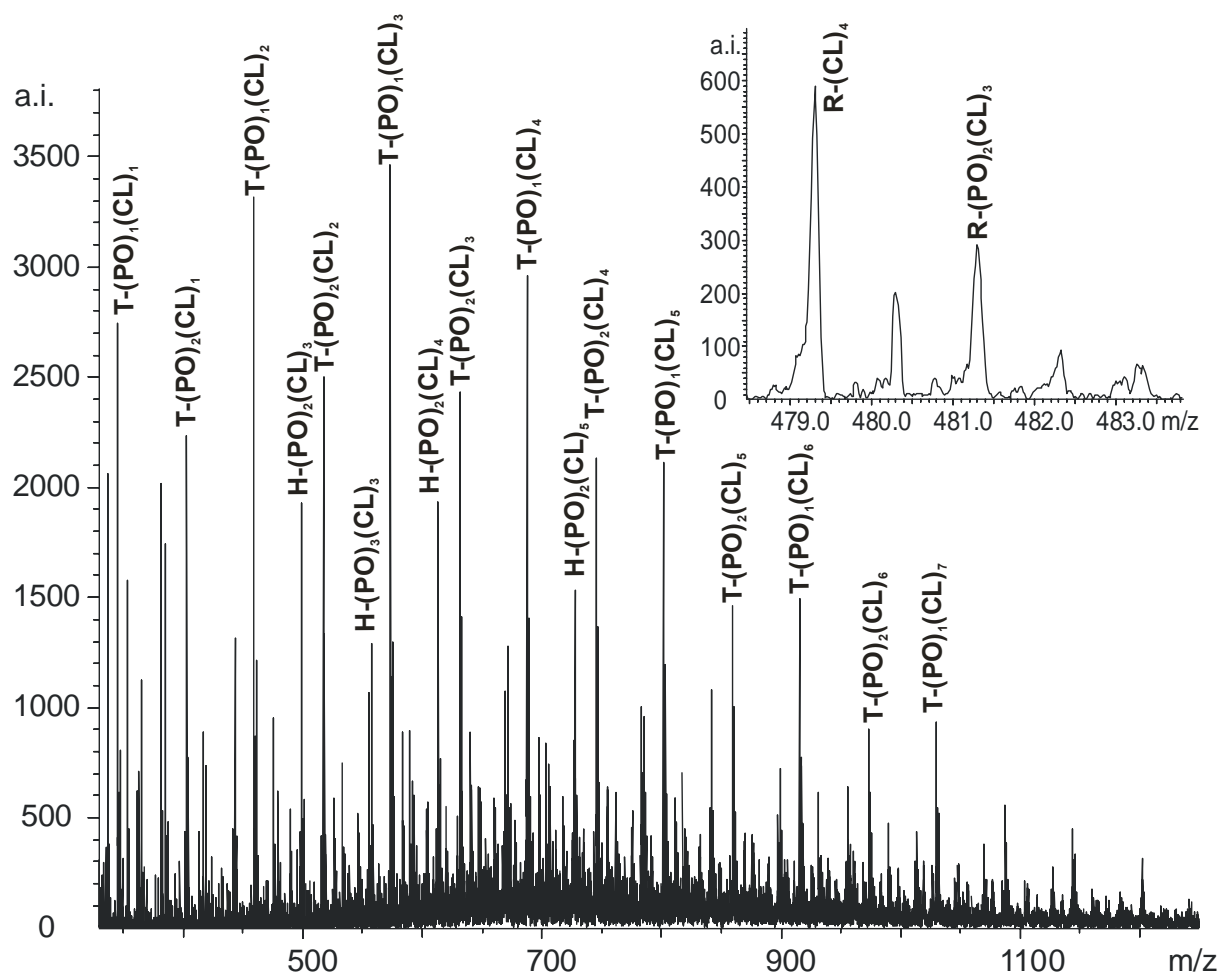
$$M_{R-PO-CL} = 0 + n \cdot 58 + m \cdot 114 + 23 \quad (31)$$

9. táblázat
A heterotelekelikus (T), hidroxiltelekelikus (H) és gyűrűs (R) oligomersorozatok szerkezete

Jelölés	Szerkezet
T	
H	
R	

A T-sorozat a telekelikus sorozat, azaz kopolimer lánc a monomeregységek mellett az iniciátormaradékot is tartalmazza. A következő a H-sorozat, a hidroxiltelekelikus sorozat, azaz az iniciátormaradék helyett hidroxil végső csoportot tartalmaz a kopolimer. A harmadik, R-sorozat esetében a végső csoportra

A 20. ábrán a PO-CL kopolimer eloszlását figyelhetjük meg. (A kezdőbetűk jelentése a 9. táblázatban.) A gyűrűs (R) oligomer, a kis intenzitás miatt, a beszűrt ábrán látszik. A PO-CL kopolimerek esetén a moláris tömegekből megfigyelhető egyszer egy 114 Da-os tömegnövekedés (+1 CL egység) valamint 116 Da-os tömegnövekedés is (+2 PO egység). A tömegkülönbség ez esetben 2 Da, tehát az azonosításnál (főleg a nagy intenzitású csúcsoknál) figyelembe kell venni a természetes izotópeloszlást is).

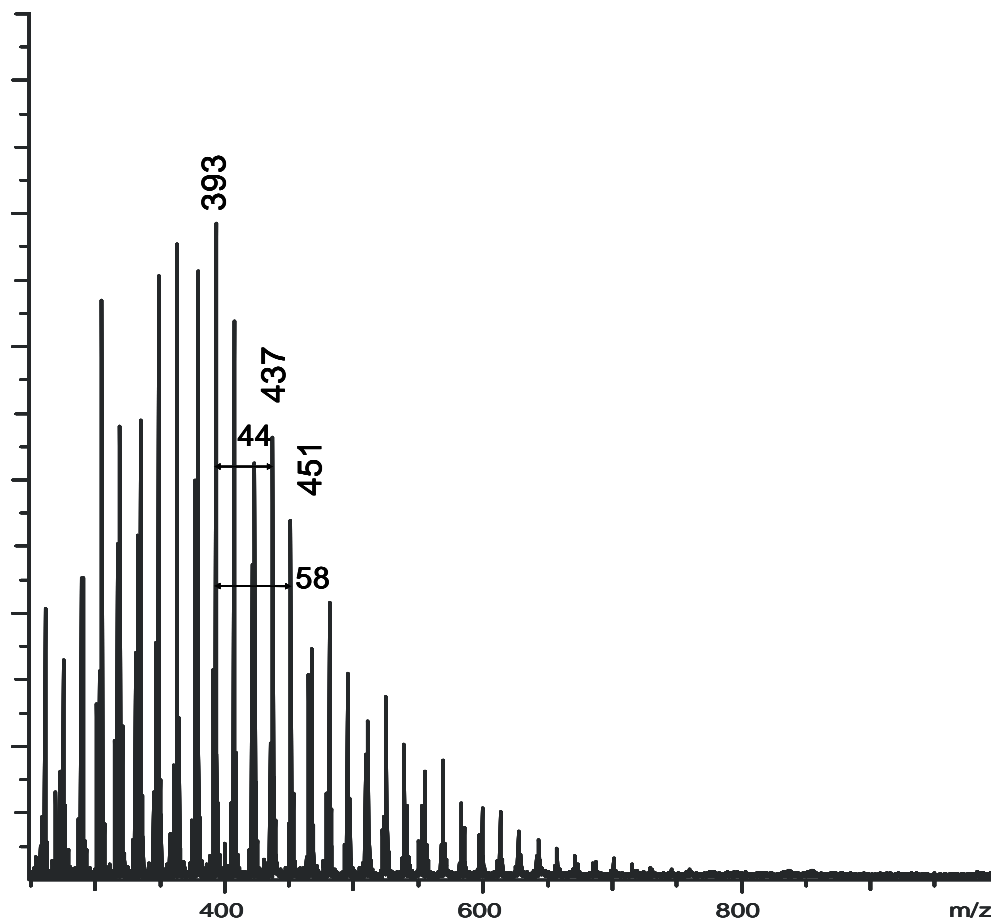


17. ábra

A PO-CL kopolimer molekulatömeg, összetételi és funkcionális eloszlása

A beszűrt ábrán látszik, hogy az $R-(CL)_4$ és az $R-(PO)_2-(CL)_3$ között a tömegkülönbség 2 Da. A számított izotópeloszlás alapján az $R-(CL)_4$ -hez tartozó második izotópcsúcs intenzitása a monoizotóphoz képest csak 5 % lenne. Mivel az $M+2$ helyen az intenzitás nagyobb, mint 5 %, ezért egyértelmű, hogy az $R-(PO)_2-(CL)_3$ részecske jelen van a rendszerben.

A következő ábrán a propilén-oxid-etilén-oxid kopolimer ESI-TOF tömegspektruma látható.



18. ábra

A PO-EO kopolimer ESI-TOF tömegspektruma (Na^+ -mal kationizált)

Ebben az esetben is lejátszódik a kopolimerizáció, az ábrán látható, hogy a 393-as tömeghez képest mind 44 mind 58 Da-os tömegnövekedés is tapasztalható.

A PO-EO kopolimer esetén a molekulatömeg:

$$M_{\text{PO-EO}} = M_{\text{vég}} + n \cdot 58 + m \cdot 44 + M_{\text{kation}} \quad (32)$$

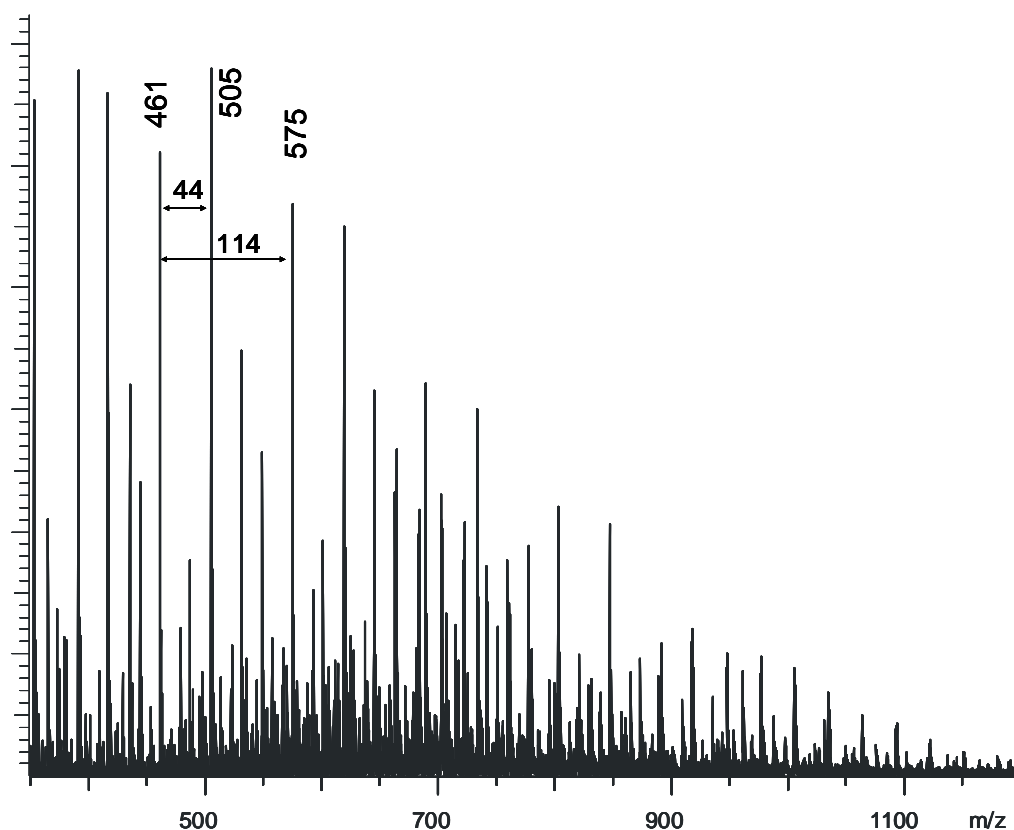
Ahol $M_{\text{vég, kation}}$ a végcsoportok és a kation tömege, n , m pedig a PO és EO egységek száma. A (29) – (31) egyenletek analógiája alapján a PO-EO kopolimer tömegspektrumában szintén telekelikus (T), hidroxiltelekelikus (H) és gyűrűs (R) sorozatokat azonosítottunk:

$$M_{T-PO-EO} = 150 + n \cdot 58 + m \cdot 44 + 23 \quad (33)$$

$$M_{H-PO-EO} = 18 + n \cdot 58 + m \cdot 44 + 23 \quad (34)$$

$$M_{R-PO-EO} = 0 + n \cdot 58 + m \cdot 44 + 23 \quad (35)$$

A harmadik kopolimer az etilén-oxid- ε -kapolakton kopolimer volt. ESI-TOF tömegspektruma a 20. ábrán.



19. ábra

Az EO-CL kopolimer ESI-TOF tömegspektruma (K^+ -mal kationizált)

Az EO-CL kopolimer esetén a molekulatömeg:

$$M_{EO-CL} = M_{\text{vég}} + n \cdot 44 + m \cdot 114 + M_{\text{kation}} \quad (36)$$

Ahol $M_{\text{vég, kation}}$ a végcsoportok és a kation tömege, n , m pedig az EO és CL egységek száma. A (29) – (31) egyenletek analógiája alapján az EO-CL kopolimer tömegspektrumában azonosított tömegsorozatok:

$$M_{T-EO-CL} = 150 + n \cdot 44 + m \cdot 114 + 39 \quad (37)$$

$$M_{H-EO-CL} = 18 + n \cdot 44 + m \cdot 114 + 39 \quad (38)$$

$$M_{R-EO-CL} = 0 + n \cdot 44 + m \cdot 114 + 39 \quad (39)$$

A hozzájuk tartozó lehetséges szerkezetek a 9. táblázatban.

A tömegspektrum vizsgálata során, izobár tömegeket (azaz eltérő összetételhez ugyanakkora tömeg tartozik), azonosítottunk.

$$150 + n \cdot 44 + m \cdot 114 + 39 = 18 + (n+3) \cdot 44 + m \cdot 114 + 39 \quad (40)$$

$$0 + n \cdot 44 + m \cdot 114 + 39 = 18 + (n - 3) \cdot 44 + (m + 1) \cdot 114 + 39 \quad (41)$$

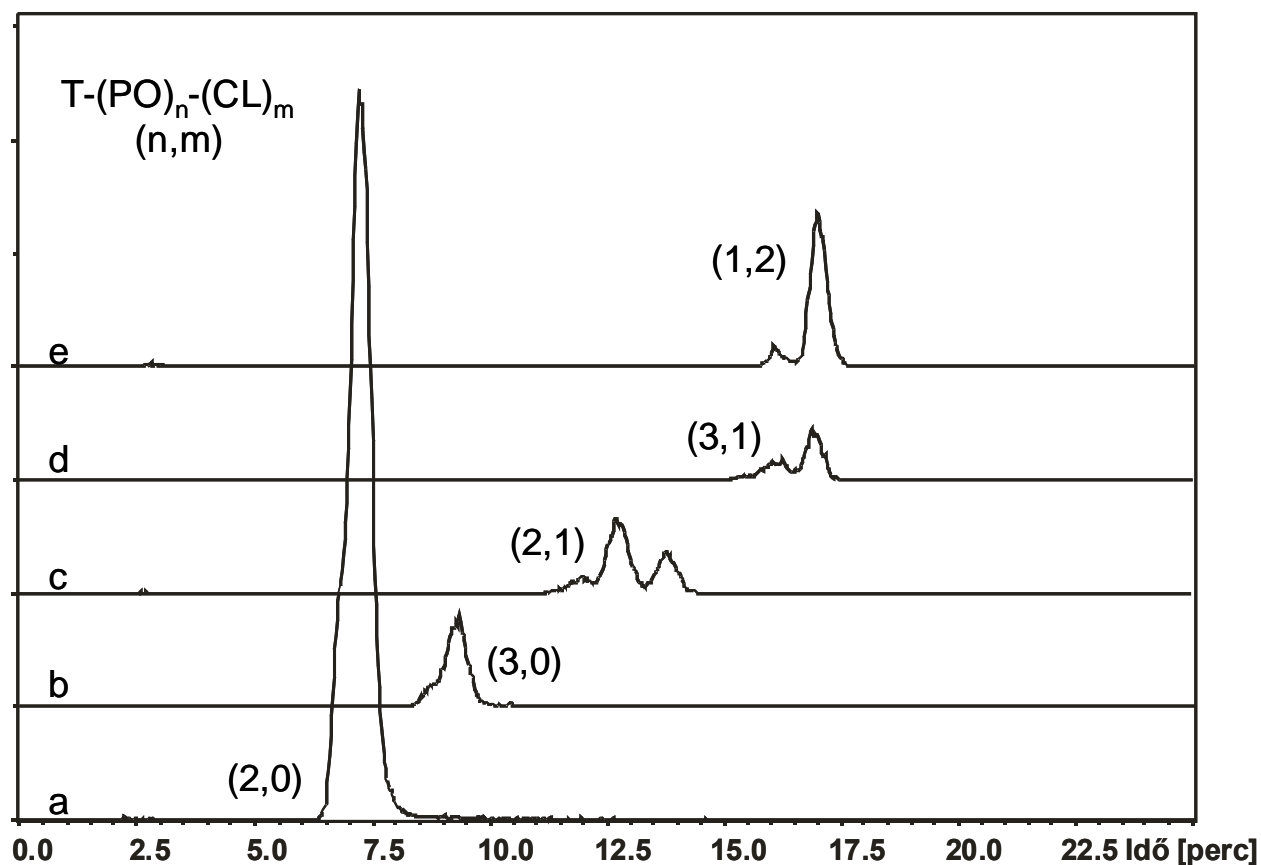
A (40) egyenlet alapján az $n = 2$, $m = 1$ esetben a T sorozat összetétele $C_{20}H_{32}O_5$, a hozzá tartozó káliumcsúcs tömege 391,188 Da. A H sorozatban az $n = 5$, $m = 1$ esetben az összetétel $C_{16}H_{32}O_8$, a káliumcsúcs tömege 391,173 Da. A két monoizotóp tömegkülönbsége 0,015 Da ami a tömegspektrométer tömegpontosságán belül van.

A (40) és (41) alapján belátható, hogy az EO-CL kopolimerben mindhárom szerkezet izobár egymással. Az, hogy a tömegspektrumban mégis melyik sorozat fordul elő csak elválasztástechnikával kombinálva dönthető el. Folyadékkromatográfiát kettős detektálással alkalmazva egyértelműen eldönthető, hogy melyik sorozat melyik tagjáról van szó, ugyanis ha az UV és tömegjeleket összehasonlítjuk, akkor egyértelműen eldönthető, hogy az adott részecske tartalmazott-e aromás iniciátormaradékot vagy sem.

A kopolimerizációnál a homopolimerizációhoz képes egy új eloszlásforma, az ún. szekvenális eloszlás is megjelenik. Ebben az esetben azonos az összetétel, azonos a végcsoport, csak a komonomeregységek kapcsolódási sorrendjében van különbség. A molekulatömeg eloszlás és a végcsoport eloszlás egyszerű tömegspektrometriával is vizsgálható, azonban izobár szerkezetek és szekvenális eloszlás esetén a rendszer csak elválasztástechnikával kombinálva tanulmányozható.

Az egyes izobár szerkezetek elválasztására és a szekvenális eloszlás megfigyelésére kiváló lehetőség az LC-MS-ben ún. extrahált ion kromatogramok tanulmányozása (21., 22. ábra). Ekkor az idő függvényében az

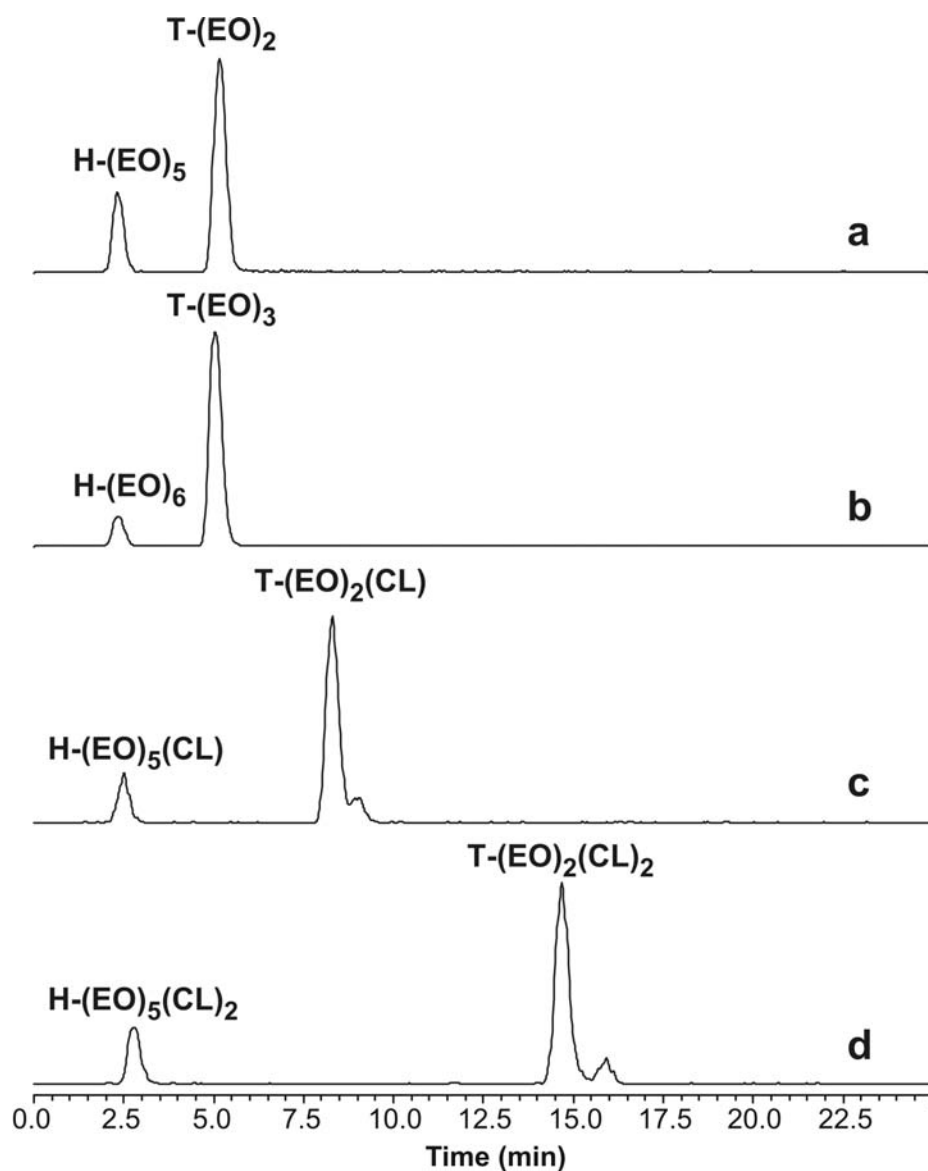
adott tömeghez tartozó intenzitásértékek adják a kromatogramot. A 21. ábrán a T sorozat különböző PO és CL egységeket tartalmazó (az ábrán zárójelben az indexek) részecskéinek extrahált ion kromatogramjai láthatók.



20. ábra

Extrahált ion kromatogramok a PO-CL kopolimer esetén,
 a., 289 Da, b., 347 Da, c., 403 Da, d., 461 Da és e., 459 Da tömegnél
 (Na^+ -mal kationizált)

A 21. ábrán megfigyelhető, hogy a nagyobb oligomereknél azonos molekulatömeg esetén több csúcs figyelhető meg. Ez lehet izobár (azaz azonos tömeg, de eltérő összetétel) vagy izomer (azaz azonos összetétel, csak eltérő kapcsolódási sorrend) összetétel. Mivel a PO-CL kooligomerek esetén nem találtunk izobár összetételt, ezért a több csúcs csak izomerekből eredhet. Az egyes oligomerek jól definiált komonomerekből épülnek fel, ezért a megfigyelt eltérő kromatográfiai tulajdonság csak a szekvenális eloszlás következménye lehet, tehát az oligomerek ugyanolyan számú komonomeregységet tartalmaznak, csak a monomeregységek kapcsolódási sorrendje különbözik.



21. ábra

*Extrahált ion kromatogramok az EO-CL kopolimer
261 Da (a), 305 Da (b), 375 Da (c) és 489 Da (d) tömegnél
(Na⁺-mal kationizált)*

A 22. ábrán az EO-CL kopolimer extrahált ion kromatogramjait láthatjuk. Az ábrán azonos tömeghez 2 vagy 3 kromatográfiai csúcs adódik. A (40) és (41) egyenletből látható, hogy a két szerkezetben a kromatográfiai szempontból a legjelentősebb eltérés az aromás iniciátormaradék megléte illetve nemléte. Az alkalmazott fordított fázisú rendszerben mindenképpen kisebb visszatartást (rövidebb retenciós időt) várunk az aromás egységet nem tartalmazó részecskéktől.

Ezt igazolta az a tény, hogy a kromatogram elején nincs UV csúcs, csak tömeg jelet kaptunk, tehát a hidroxil-végű kopolimer gyorsabban eluálódik. A nagyobb tömegű oligomerek esetében (T-(EO)₂-(CL) ill. T-(EO)₂-(CL)₂) a hosszabb retenciós időnél már két csúcsot kapunk, azaz megfigyelhető a szekvenális eloszlás is. Nyílt láncú kopolimerek kromatográfiás vizsgálata során már leírták⁶⁹, hogy a kapacitásfaktor logaritmus (logk) fordított fázison a (42) egyenlet szerint függ a komonomerek mennyiségétől.

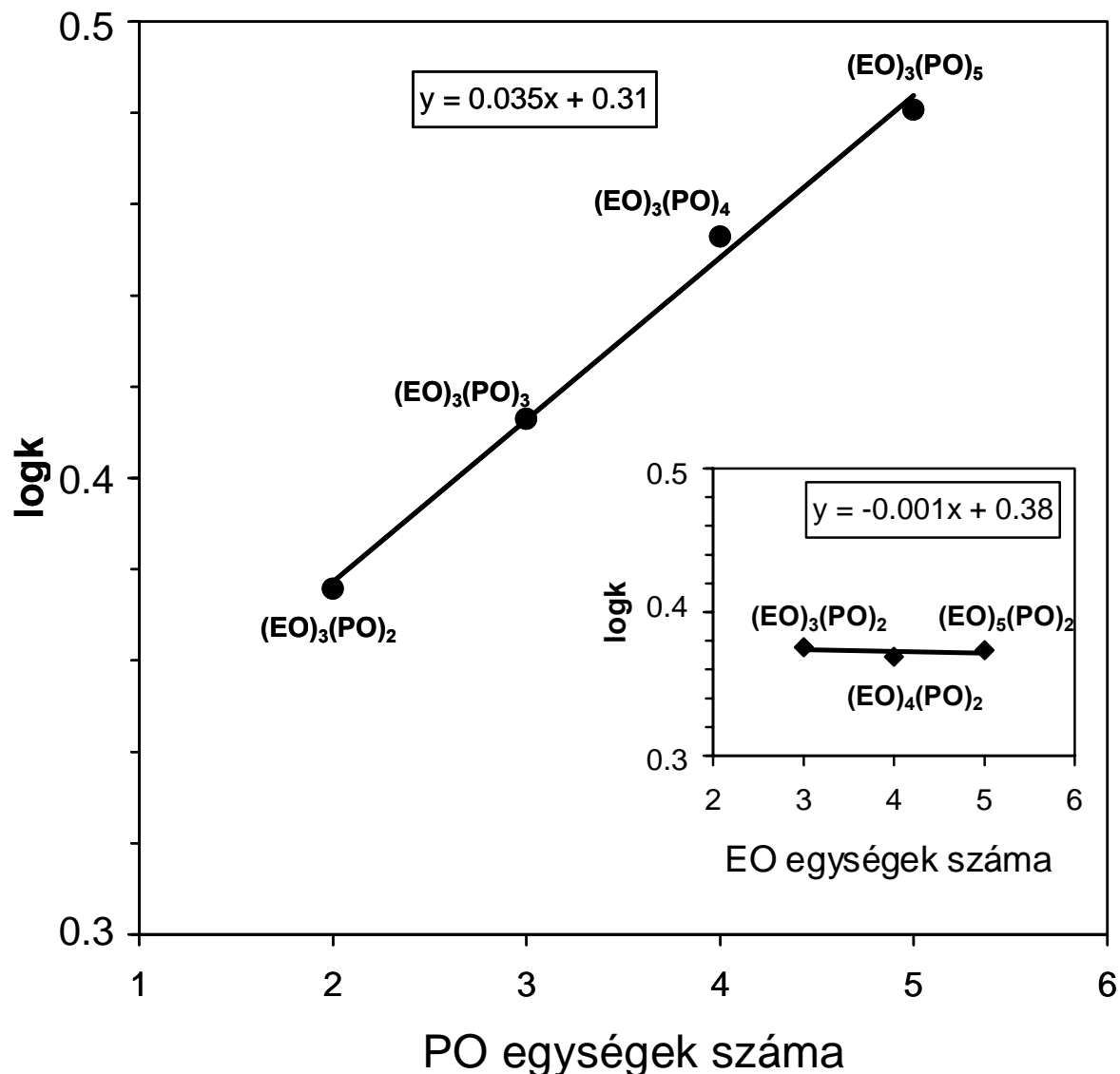
$$\log k = \log \beta + n_{\text{EO}} \log \alpha_{\text{EO}} + n_{\text{PO}} \log \alpha_{\text{PO}} \quad (42)$$

Ahol: $k = (V_r - V_0)/V_0$, V_r a retenciós térfogat, V_0 pedig a kolonnára és a kromatográfiás berendezésre jellemző holtterfogat.

α_{EO} , α_{PO} az etilén-oxid egység és a propilén-oxid egység szelektivitási hozzájárulása az elválasztáshoz, β pedig a végcsoportok szelektivitási együtthatója.

Megvizsgáltuk ezt az összefüggést az általunk előállított kopolimerben a gyűrűs szerkezetű sorozatokra. A 23. ábrán a logk értékeket ábrázoltuk, a ciklikus oligomerek esetében, a PO egységek számának függvényében, állandó EO szám mellett. A beszúrt ábrán a független változó az EO egységek száma, állandó PO szám mellett. Az ábrán jól látszik, hogy a logk értéke lineárisan változik a PO egységek számával és független az EO egységek számától. A magyarázat a komonomer-egységek eltérő hidrofíli/hidrofób tulajdonságából ered. Az etilén-oxid egység hidrofílebb tulajdonságú, mint a propilén-oxid, ezért az alkalmazott C-18-as állófázison a propilén-oxid egység visszatartása lesz jelentősebb.

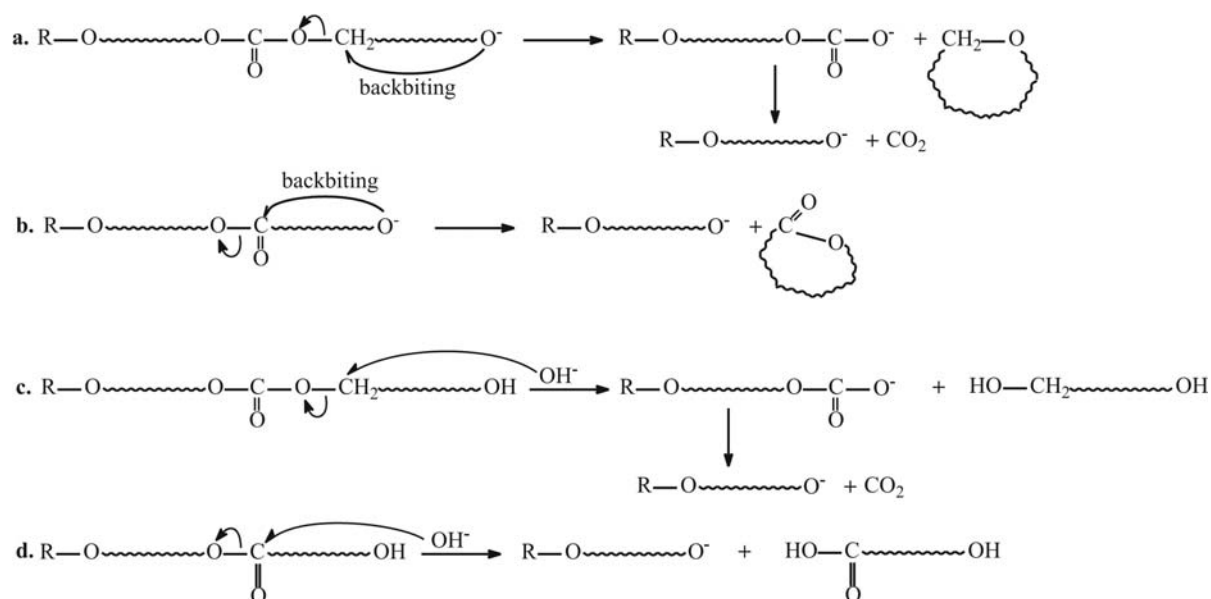
Eredményeink azt igazolják, hogy a (42) egyenlet alkalmazható gyűrűs random kooligomerekre is.



22. ábra

A logk (kapacitásfaktor logaritmus) az oligomerizációfok függvényében az PO-EO kopolimer esetében

Eddigi eredményeink tükrében a ciklikus kopolimer keletkezése és a lánc degradációjának lehetséges mechanizmusa a 23. ábrán látható.



23. ábra

A ciklikus kooligomerek kialakulásának feltételezett mechanizmusa és a lánc degradálódása a karbonát kötésnél

Az **a.** esetben az alkoxid láncvég nukleofil támadása az alkilén szénatomon eredményezheti a ciklikus kooligomert és a karbonát láncvéget, majd dekarboxileződés után visszakapjuk az alkoxid csoportot. Elméletileg ugyanilyen nukleofil támadás játszódhat le a karbonát csoport karbonil szénatomján is, amikor a ciklusos egység tartalmazza a karbonátkötést, azonban az alkalmazott kísérleti körülmények között nem találtunk ilyen ciklikus oligomert.

A **b** reakcióban a nukleofil támadás az észtercsoport karbonil szénatomján játszódik le és így keletkezik ciklikus kooligomer és alkoxid ion.

A hidroxil végcsoportot tartalmazó kooligomerek kialakulása a karbonát és észterkötések lúgos hidrolízisével magyarázható (**c, d**)

5. Összefoglalás

Munkánk során a propilén-karbonát anionos gyűrűfelnyílásos eliminációs polimerizációját vizsgáltuk fenolát iniciátorok jelenlétében. Az oligomereket az iparban alkalmazott tömbpolimerizációs eljárással (tehát a polimerizációs elegyben csak az iniciátor, a monomer és a katalizátor volt jelen) állítottuk elő. A reakciótermék minden esetben egy komplex rendszer lett, amelynek minél teljesebb körű karakterizálására törekedtünk. Ehhez felhasználtuk a legmodernebb tömegspektrometriai és magrezonancia spektroszkópiai módszereket.

Bisfenol-A/ KHCO_3 iniciátorrendszert alkalmazva di- és trimerizációra utaló jeleket kaptunk a méretkizárásos kromatográfia alapján. Tömegspektrometriás mérésekkel öt különböző oligomersorozatot azonosítottunk és bizonyítottuk, hogy az oligomer lánc mind éter- mind karbonátkötéseket is tartalmaz. A láncvégi karbonátkötéseken keresztül kondenzációs reakcióban lehetőség adódik a di- és trimerizációra, amit a tömegspektumok igazoltak. Igazoltuk továbbá azt is, hogy a láncvégi karbonátkötés elengedhetetlen feltétele a dimerizációnak, ehhez lehetséges reakcióegyenletet adtunk meg. A műszeres bizonyítás mellett kémiai módszerrel is kimutattuk a karbonátcsoport jelenlétét a di- és trimer termékben, lúgos hidrolízis hatására a tömegspektrum egyszerűsödött, eltűntek a karbonát egységet tartalmazó sorozatok. PSD méréssel meghatároztuk a karbonát egység helyzetét a láncvéghez viszonyítva és azt találtuk, hogy a propilén-karbonát egységet még egy propilén-oxid egység követi a lánc végén.

Az iniciátorrendszert egyszerűsítettük úgy, hogy a bifunkciós Bisfenol-A helyett a monofunkciós analógját a p-tercbutil-fenolt használtuk. Itt is sikeresen azonosítottuk az oligomersorozatokat és a heterotelekelikus sorozatok mellett (azaz az egyik láncvégen aromás iniciátormaradékot a másikon pedig hidroxilcsoportot tartalmazó) megtaláltuk a kondenzációs termékeket (azaz mindkét láncvégen iniciátormaradékot tartalmazó), valamint egy iniciátormaradékot nem

tartalmazó hidroxiltelekelikus sorozatot mutattunk ki. A PSD mérések alapján ebben az esetben is a láncvégtől számított második egység volt a propilén-karbonát egység.

Folyadékkromatográfiás módszert dolgoztunk ki az oligomersorozatok elválasztására és off-line tömegspektrometriás módszerrel azonosítottuk az egyes UV csúcsokhoz tartozó részecskéket. A p-tercbutil-fenol után egyéb fenolokat (fenol, p-Cl-fenol és p-krezol) is megvizsgáltunk iniciátorként és mindegyik iniciátorral sikerült előállítani heterotelekelikus oligomert. A mellékreakciók minden esetben lejátszódtak, a kapott oligomer mindig a meghatározott sorozatokból épült fel. A kiindulási fenol szubsztituense nem volt jelentős hatással a polimerizáció menetére. Igazoltuk, hogy a hidroxiltelekelikus sorozat a heterotelekelikus, karbonát-egységet tartalmazó sorozat lúgos hidrolízisével áll elő. A reakciót oldószeres közegben is levezettük, azonban az alacsonyabb hőmérséklet miatt hosszabb reakcióidőre volt szükség, ez pedig jelentősen elősegítette a mellékreakciókat.

A p-tercbutil-fenol/ KHCO_3 iniciátorrendszer jelenlétében vizsgáltuk a propilén-karbonát, az etilén-karbonát és az ϵ -kaprolakton kopolimerizációs tulajdonságait. A vizsgálatokhoz propilén-oxid- ϵ -kaprolakton, propilén-oxid-etilén-oxid és etilén-oxid- ϵ -kaprolakton biner kopolimereket állítottunk elő, tömbpolimerizációval. Ebben az esetben is megfigyeltük hidroxiltelekelikus oligomerek képződését. A végcsoportok azonosítása során sikerült ciklikus oligomereket kimutatni a rendszerben. Azonban a két monomeregység, a háromféle végcsoport és a karbonátegység megléte/nemléte miatt számos izobár tömeget találtunk. A tömegspektrométer felbontása nem volt elég ahhoz, hogy egyértelműen azonosítsuk az izobár összetételeket, ezért a karakterizáláshoz online HPLC-UV-MS méréseket végeztünk. Az elválasztásnak és a duál detektálásnak köszönhetően el tudtuk dönteni, hogy aromás iniciátort tartalmazott-e a részecske vagy sem (a homotelekelikus sorozat csak tömegjelet adott, UV-t nem).

6. Summary

The ring opening polymerization of the five-membered cyclic carbonates (e.g. ethylene- and propylene carbonate) occurs in the presence of Lewis acids or bases, or transesterification catalysts at elevated temperatures ($> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) and the process is always accompanied by decarboxylation to yield poly(ether carbonates)

The oligomerization of ethylene (EC) and propylene carbonates (PC) in the presence of bisphenol-A (BPA) to yield oligo(ethers) is of great industrial importance. Since ethylene and propylene oxides can be replaced with their carbonates, a more convenient synthesis of the corresponding oligo(ethers) can be obtained. However, our previous SEC studies on the oligomerization of PC using the BPA/base system showed that dimeric and trimeric products of the oligomers also formed. This inspired us to perform a detailed MALDI-TOF MS study on the mixtures formed in the oligomerization reaction of PC applying the BPA/ KHCO_3 system. The identification and the establishment of the microstructure of the oligomers formed should elucidate the mechanism of the oligomerization.

The telechelic oligomers were prepared under bulk conditions. The calculated amount of initiator (bifunctional bisphenol-A, and monofunctional phenol derivatives (such as phenol, p-tert-butylphenol, p-cresol, p-Cl-phenol), catalyst (KHCO_3) and monomer (propylene carbonate) were mixed. In the copolymerization reaction p-tert-butyl phenol was the initiator and propylene carbonate, ethylene carbonate and ϵ -caprolactone were the comonomers. The reaction mixtures were mixed under slow N_2 stream at ambient temperature and heated up to $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ in about 1 hour and they were kept at $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ for additional 23 hour. The reactions were quenched by cooling the system.

To determine the molecular weights and molecular weight distributions size-exclusion chromatography (Waters W600 pump, W490 UV and W410 RI

detectors) and mass spectrometric (Bruker BiFlexIII MALDI-TOF and Bruker BioTOF II ESI-TOF) measurements were used. The functional distributions were determined from mass spectrometric data. The copolymers were studied by HPLC/MS (Waters W2695 Separations Module, W2996 DAD detector and Bruker BioTOF II ESI-TOF).

For additional structural information ^1H - and ^{13}C -NMR (Bruker AM 360) and PSD MALDI-TOF MS/MS spectra (Bruker BiFlexIII MALDI-TOF) were collected.

As an extension of our work, we intended to investigate the reaction mechanism of the oligomerization of PC in the presence of monofunctional phenol derivatives (such as *p*-*tert*-butylphenol, phenol, *p*-*Cl*-phenol, *p*-cresol) using the matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight (MALDI-TOF) electrospray time-of-flight (ESI-TOF), and the post-source decay (PSD MALDI-TOF MS/MS) mass spectrometric methods.

Cooligomers with different hydrophilic/hydrophobic units (such as ethylene oxide-caprolactone, and ethylene oxide-propylene oxide) and/or different flexibilities (e.g. propylene oxide-caprolactone) may be valuable starting materials for the synthesis of resins with special properties. Therefore, we investigated the possibilities of the formation of such biner cooligomers.

As an extension of our work, the liquid chromatographic/ electrospray ionization mass spectrometric characterization of the cooligomers formed in the biner cooligomerization reaction of ethylene carbonate-propylene carbonate, ethylene carbonate- ϵ -caprolactone and propylene carbonate- ϵ -caprolactone initiated by the *p*-*tert*-butylphenol/ KHCO_3 system is discussed.

The decarboxilation upon oligomerization of propylene carbonate in the presence of the bisphenol-A/ KHCO_3 initiating system was studied in detail by means of Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time of Flight Mass Spectrometry (MALDI-TOF MS). Five different series of peaks in the MALDI-TOF MS spectra of the oligomerization mixture were identified. In addition to

the chain-extension reaction with the propylene oxide units, the oligomers of all of the propylene oxide units and oligomers containing carbonate end-groups were formed. The product of the oligomerization reaction was hydrolyzed under alkaline conditions. It was found that hydrolyzed oligomers do not carry carbonate groups. The results of the MS studies agreed well with those obtained by ^1H -, ^{13}C -NMR and Size Exclusion Chromatography (SEC). Based on the present investigation, a mechanism for the oligomerization is also proposed.

The ring-opening oligomerization reaction of propylene carbonate in the presence of different monofunctional phenol derivatives/ KHCO_3 initiating system was studied by means of Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time of Flight Mass Spectrometry (MALDI-TOF MS) and Electrospray Ionization Time of Flight Mass Spectrometry (ESI-TOF MS). According to the MS spectra obtained, different series of peaks were identified. The MS spectra clearly showed that besides the chain-extension reaction yielding oligomers with all propylene oxide units, the formation of oligomers containing carbonate linkages in the chain, and condensation reaction between the latter two also took place. The structure of the oligomers carrying carbonate linkages was determined by the post-source decay (PSD) MALDI-TOF MS/MS method. Based on the MS results, a mechanism for the oligomerization reaction is proposed.

The cooligomerization reactions of the comonomers ethylene carbonate-propylene carbonate, ethylene carbonate- ϵ -caprolactone and propylene carbonate- ϵ -caprolactone initiated by the *p*-*tert*-butylphenol/ KHCO_3 system were investigated by means of electrospray ionization mass spectrometry combined with liquid chromatography. Three major cooligomer series were found in each case which were identified as cooligomers with *tert*-butylphenol and hydroxyl headgroups. The presence of cyclic cooligomers was also unambiguously observed. In addition, cooligomers carrying carbonate linkages were also identified, however, their fraction was very small compared to those of the cooligomer series without carbonate linkages. Besides the

cooligomerization reaction, homooligomerization of ethylene and propylene carbonate was also observed, as well as no linear homooligomers of ϵ -caprolactone were detected. Based on the LC-ESI MS results a mechanism is proposed for the formation of cyclic co-oligomers and the chain degradation of cooligomers containing carbonate linkages.

7. Irodalomjegyzék

- 1., C. A. Uraneck, H. Heish, O. G. Buck, *J. Polym Sci.*, **46**, 535 (1960)
- 2., J. P. Kennedy, B. Iván, „*Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering: Theory and Practice*”, Hanser Publishers, Munich, New York (1992)
- 3., V. Percec, C. Pough, *Comprehensive Organic Synthesis*”, Pergamon, Oxford (1991).
- 4., E. J. Goethals, „*Telechelic Polymers*”, CRC Press, Boca Raton, FL (1989)
- 5., G. Woods, *The ICI Polyurethanes Book, Second Edition*, ICI Polyurethanes and John Wiley & Sons, New York, (1990).
- 6., www.dow.com
- 7., L. Soós, B. Karácsonyi, I. Szécsi, I. Polgári, „*Procedure for the preparation of Di-, Tetra-, Hexa- and Octamer Derivatives of Hydroxyalkyl-Bisphenol-A*”, Hungarian Patent, No. 209680 (1996).
- 8., IUPAC *Compendium of Chemical Terminology* 2nd Edition (1997) 1996, **68**, 2308 2.2. fejezet
- 9., N. C. Billingham, „*Recent Developments in Ring-Opening Polymerization*” Chap. 4 in „*Developments in Polymerization-1*,” edited by R.N. Haward, Applied Science Publishers, London (1979).
- 10., K. C. Frisch, S. L. Reagan, „*Ring-Opening Polymerization*” Marcel Decker, New York (1969).
- 11., T. Saegusa, E. Goethals, „*Ring-Opening Polymerization*” American Chemical Society, Washington (1977).
- 12., www.dupont.com
- 13., www.basf.com
- 14., www.zoltek.com

- 15., www.ticona.com
- 16., www.carblsm.com
- 17., www.basf-japan.com
- 18., M. Mazurek, J. Chojnowski, *Macromolecules*, **11**, 347 (1978)
- 19., M. Mazurek, J. Zietera, W. Sadowska, J. Chojnowsk, *Makromol. Chem.* **181**, 777 (1980)
- 20., C. L. Lee, O. W. Marka, O. K. Johansson, *J. Polym. Sci. Chem. Ed.* **14**, 743, (1976).
- 21., E. J. Goethals, *Adv. Polym. Sci.*, **23**, 103 (1977)
- 22., E. J. Goethals, Ed., „*Polymeric Amines and Ammonium Salts*” Pergamon, New York (1980).
- 23., J. Lukaszczyk, E. H. Schacht, E. J. Goethals, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **1**, 79 (1980).
- 24., P. K. Bossaer, E. J. Goethals, *Makromol. Chem.*, **178**, 2983 (1977)
- 25., F. Lautenschlaeger, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A6**, 1089 (1972)
- 26., P. Hemery, V. Warzelhan, S. Boileau, *Polymer*, **21**, 77 (1980)
- 27., A. Rakotomanga, P. Hemery, S. Boileau, *Eur. Polym. J.*, **14**, 581 (1978)
- 28., J. A. Moore, J. E. Kelly, D. N. Harpp, T. G. Back, *Macromolecules*, **10**, 718 (1977)
- 29., H. R. Allcock, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **16**, 147 (1977)
- 30., H. R. Allcock, J. L. Schmutz, K. M. Kosydar, *Macromolecules*, **11**, 179 (1978)
- 31., R. E. Singer, N. S. Schneider, G. L. Hagnauer, *Polym. Eng. Sci.*, **15**, 321 (1975)
- 32., R. L. Dieck, L. Goldfarb, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **15**, 361 (1977)
- 33., H. R. Allcock, G. Y. Moore, *Macromolecules*, **8**, 377 (1975)
- 34., S. Slomkowski, A. Duda, “*Ring-Opening Polymerization*”, Hanser Publisher, New York (1993)

- 35., T. Tsuruta, Y. Kawakami, “*Comprehensive Polymer Science*”, Pergamon Press New York (1989)
- 36., G. Odian, “*Principles of Polymerization*”, John Wiley & Sons, New York (1989)
- 37., H. Sawada, “*Review in Macromolecular Chemistry*”, Marcel Dekker (1971)
- 38., H. R. J. Allock, “*Macromol. Sci.–Rev. Macromol. Chem.*” (1970)
- 39., K. Soga, Y. Tazuke, S. Hosoda, S. Ikeda, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **15**, 219 (1977).
- 40., K. Soga, S. Hosoda, Y. Tazuke, S. Ikeda, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **14**, 161 (1976).
- 41., L. Vogdanis, B. Martens, H. Uchtmann, F. Hensel, W. Heitz, *Makromol. Chem.*, , **191**, 465 (1990).
- 42., W. Kuran, T. Listos, *Makromol. Chem.*, **193**, 945 (1992)
- 43., W. Hovestadt, H. Keul, H. Höcker, *Polymer*, **33**, 1941 (1992)
- 44., H. R. Kricheldorf, J. Jenssen, I. Kreiser-Sanders, *Makormol. Chem.* **192**, 2391 (1991)
- 45., J. Helder, F. E. Kohn, S. Sato, J. W. Van den Berg, J. Feijen, *J. Makromol. Chem., Rapid Commun.* **6**, 9 (1975)
- 46., J. Matsuo, S. L. Nakano, F. Sanda, T. Endo, *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **36**, 2436 (1998)
- 47., J. Matsuo, F. Sanda, T. Endo, *Macromol. Chem. Phys.*, **199**, 97 (1998)
- 48., J. Matsuo, F. Sanda, T. Endo, *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **35**, 1375 (1997)
- 49., H. R. Kricheldorf, A. Mahler, *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **34**, 2399 (1996)
- 50., H. R. Kricheldorf, M. Lossin, A. Mahler, *Macromol. Chem. Phys.*, **198**, 3559 (1997)
- 51., H. R. Kricheldorf, A Mahler, *Polymer*, **37**, 4383 (1996)

- 52., K. D. Weilandt, H. Keul, H. Höcker, *Macromol. Chem. Phys.* **197**, 2539 (1996)
- 53., R.F. Harris, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 183 (1989).
- 54., R.F. Harris, L.A. McDonald, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 1491 (1989).
- 55., L. Vogdanis, W. Heitz, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **7**, 543 (1986).
- 56., R.F. Storey, D.C. Hoffman, *Macromolecules*, **25**, 5369 (1992).
- 57., J.C. Lee, M. H. Litt, *Macromolecules*, **33**, 1618 (2000).
- 58., L. Soós, Gy. Deák, S. Kéki, *J. Polim. Sci. A.*, **37**, 545 (1999).
- 59., S. Kéki, J. Török, Gy. Deák, M. Zsuga, *Macromolecules*, **34**, 6850 (2001).
- 60., S. Kéki, J. Török, Gy. Deák, M. Zsuga, *Macromolecular Symposia*, **215**, 141 (2004).
- 61., M. W. Edens, *Surfactant Sci. Ser.*, **60**, 185 (1996).
- 62., H. Ankleshwaria, J. Mata, P. Bahadur, *Tenside, Surfactants, Detergents*, **40**, 303 (2003).
- 63., E. J. Kim, D. O. Shah, *Colloids and Surfaces, A*, **227**, 105 (2003)
- 64., N. Hadjichristidis, S. Pispas, G. Floudas, “*Block Copolymers: Synthetic Strategies, Physical Properties, and Applications*”, John Wiley & Sons (2003)
- 65., S. Kéki, C. Bogács, L. Bogács, L. Daróczi, M. Zsuga *Angew. Makromol. Chem.*, **1**, 183 (1997)
- 66., J. E. Puskas, P. Antony, M. El Fray, V. Altstadt, *Europ. Polym. J.*, **39**, 2041 (2003).
- 67., M. F. Tse, H.-C. Wang, T. D. Shaffer, K. O. McElrath, M. A. Modi, R. Krishnamoorti, *Polymer Engineering and Science*, **40**, 2182 (2000).
- 68., J. Puskas, G. Kaszas, *Rubber Chemistry and Technology*, **74**, 583 (2001)
- 69., P. Jandera , M. Holcapek, L. Kolarova, *J. of Chrom. A*, **869**, 65 (2000)

- 70., M. Karas, D. Bachmann, F. Hillenkamp, *Anal. Chem.*, **57**, 293 (1985)
- 71., K. Tanaka, H. Waki, Y. Ido, S. Akita, Y. Yoshida, T. Yoshida, *Rapid Comm. Mass Spectrom.*, **2**, 151 (1988)
- 72., S. D. Hanton, *Chem. Rev.* **101**, 527 (2001)
- 73., M. W. F. Nielen, *Mass Spectrom. Rev.*, **18**, 309, 1999
- 74., R. C. Beavis, B. T. Chait, *Methods in Enzymol.*, **270**, 519 (1996).
- 75., J. E. Coligan, B. M. Dunn, H. L. Ploegh, "Matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass analysis of peptides". D. W. Speicher, and P.T. Wingfield, Eds. (Contributed by William J. Henzel and John T. Stults), *Current Protocols in Protein Science*, **1**, John Wiley & Sons, New York, Unit 16.2. (1995).
- 76., E. Watson, B. Shah, R. DePrince, R. W. Hendren, R. Nelson, *BioTechniques*, **16**, 178 (1994).
- 77., A. M. Belu, J. M. DeSimone, R. W. Linton, G. W. Lange, R. M. Friedman, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **7**, 11 (1996).
- 78., S. Kéki, I. Bodnár, J. Borda, G. Deák, M. Zsuga, *J. Phys Chem. B*, **105**, 2833 (2001).
- 79., S. Kéki, I. Bodnár, J. Borda, G. Deák, G. Batta, M. Zsuga, *Macromolecules*, **34**, 7288 (2001).
- 80., G. Montaudo, M. S. Montaudo, C. Puglisi, F. Samperi, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **9**, 453 (1995).
- 81., H. Rashidzadeh, B. Guo, *Anal Chem.*, **70**, 131 (1998).
- 82., A. M. Hoberg, D. M. Haddleton, P. J. Derrick, A. T. Jackson, J. H. Scrivens, *Eur. Mass Spectrom.*, **4**, 435 (1998).
- 83., P. Juhász, C. E. Costello, K. Biemann, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **4**, 399 (1993).
- 84., P. O. Danis, D. E. Karr, Y. Xiong, K. G. Owers, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **10**, 82 (1996).
- 85., D. C. Schriemer, L. Li, *Anal. Chem.*, **68**, 2721 (1996).

- 86., P. O. Danis, D. E. Karr, *Org. Mass Spectrom.*, **28**, 923 (1993).
- 87., S. Kéki, Gy. Deák, F. J. Mayer-Posner, M. Zsuga, *Macromol. Rapid Commun.*, **21**, 770 (2000).
- 88., M. Karas, D. Bachman, U. Bahr, F. Hillenkamp, *Int. J. Mass Spectrum. Ion Processes*, **78**, 53 (1987).
- 89., R. B. Cole, *Electrospray Ionization Mass Spectrometry: Fundamentals, Instrumentation and Applications*, ISBN 0-471-14564-5 (1997).
- 90., S. J. Gaskell, *J. Mass Spectrom.* **32**, 677 (1997).
- 91., D. Seebach, G. F. Herrmann, U. D. Lengweiler, W. Amrein, *Helv. Chim. Acta*, **80**, 989 (1997).
- 92., P. Eisenberg, R. Erra-Balsells, Y. Ishikawa, J. C. Lucas, H. Nonami, R. J. J. Williams, *Macromolecules*, **35**, 1160 (2002).
- 93., P. Chaurand, F. Luetzenkirchen, B. Spengler, *J. of the Am. Soc. for Mass Spec.*, **10**, 91 (1999)
- 94., E. J. Breen, W. L. Holstein, F. G. Hopwood, P. E. Smith, M. L. Thomas, M. R. Wilkins, *Spectroscopy (Amsterdam, Netherlands)*, **17**, 579 (2003).
- 95., K. Gevaert, H. Demol, L. Martens, B. Hoorelbeke, M. Puype, M. Goethals, J. Van Damme, S. De Boeck J. Vandekerckhove, *Electrophoresis*, **22**, 1645 (2001).
- 96., M. Belghazi, K. Bathany, C. Hountondji, X. Grandier-Vazeille, S. Manon, J.-M. Schmitter, *Europ. J. of Mass Spec.*, **7**, 101(2001).
- 97., W. I. Stephens, *Phys. Rev.*, **69**, 691 (1946).
- 98., W.C. Wiely, I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum*, **26**, 1150 (1955).
- 99., B. A. Mamyryn, D. V. Schmikk, V. A. Zagulin, *Soviet Phys. JEPT.*, **37**, 45
- 100., H. Luftmann, G. Tabani, A. Kraft, *Macromolecules*, **36**, 6316 (2003)
- 101., X. Fei, K. K. Murray, *Anal. Chem*, **68**, 3555 (1996)

- 102., A. L. Yergey, C. G. Edmonds, I. A. S. Lewis, M. L. Vestal, *Liquid Chromatography/Mass Spectrometry Techniques and Applications*, Plenum Publ. Co., New York (1989).
- 103., E. Kenndler, E. R. Schmid in: J. F. K. Huber (Ed.), *Instrumentation for High Performance Liquid Chromatography*, Elsevier, Amsterdam (1977).
- 104., W. M. A. Niessen, *Liquid Chromatography Mass Spectrometry*, Marcel Dekker, Inc. New York, Basel, Hong Kong (1999)
- 105., H. Orsnes, R. Zenobi, *Chem. Soc. Rev.* **30**, 104 (2001).
- 106., J.M. Daniel, S. Ehala, S. D. Friess, R. Zenobi, *Analyst*, **129**, 574 (2004)
- 107., H. K. Musyimi, D. A. Narcisse, X. Zhang, W. Stryjewski, S. A. Soper, K. K. Murray, *Anal. Chem.*, **76**, 5968 (2004)
- 108., G. Gran, *Analyst*, **77**, 661 (1952).
- 109., S. Kéki, J. Török, Gy. Deák, M. Zsuga, *European Polymer Journal*,
közlésre elfogadva

8. Tudományos közlemények és konferenciárészvételek

8.1. Az értekezés témájához kapcsolódó közlemények

1. S. Kéki, J. Török, Gy. Deák, M. Zsuga, „*Ring-Opening Oligomerization of Propylene Carbonate Initiated by the Bisphenol-A/KHCO₃ System: A Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometric Study of the Oligomers Formed*” *Macromolecules*, **34**, 6850 (2001) I.F.: 3,73
2. S. Kéki, L. Sz. Szilágyi, J. Török, Gy. Deák, M. Zsuga, „*MALDI-TOF MS Characterization of Synthetic Polymers*”, *Studia Universitatis “Vasile Goldis”, Arad, Seria B*, **3**, 11 (2001)
3. S. Kéki, J. Török, Gy. Deák, M. Zsuga, „*Mechanism of the Anionic Ring-Opening Oligomerization of Propylene Carbonate Initiated by the tert-Butylphenol/KHCO₃ System*” *Macromolecular Symposia*, **215**, 141 (2004) IF: 0,89
4. S. Kéki, J. Török, Gy. Deák, M. Zsuga, „*Ring-Opening and Elimination Cooligomerization of Cyclic Carbonates and ϵ -Caprolactone: Identification of the Reaction Products by Liquid Chromatographic/Electrospray Mass Spectrometric Methods*” *European Polymer Journal*, közlésre elfogadva, IF: 1,09
5. Török János, Kéki Sándor, Deák György, Zsuga Miklós, „*Polimerek molekulatömeg meghatározása tömegspektrometriával*” *Műanyag és Gumi*, közlésre beküldve
6. Török János, Kéki Sándor, Deák György, Zsuga Miklós, „*Telekelikus polimerek előállítása gyűrűfelnylásos polimerizációval*” *Műanyag és Gumi*, közlésre beküldve

8.2. Egyéb közlemények

1. S. Kéki, L. Sz. Szilágyi, J. Török, Gy. Deák, M. Zsuga, „*High aggregation number silver clusters by matrix-assisted laser desorption/ionization: Role of matrixes on the gas-phase reduction of silver ions*” *J. Phys. Chem. B.* **107**, 4818 (2003), IF: 3,68
2. S. Kéki, J. Török, Gy. Deák, L. Daróczi, M. Zsuga, „*Silver Nanoparticles by PAMAM-Assisted Photochemical Reduction of Ag⁺*” *Journal of Colloid and Interface Science*, **229**, 550 (2000) IF: 1,49
3. J. Török, K. Kovács-Hadady, E. Micsnovics, „*Distribution of cationic ion-pairing reagents on thin-layers after continuous overpressured layer chromatography*” *J. Chrom. A.*, **803** 235 (1998), IF: 2,32

8.3. Az értekezés témájához kapcsolódó konferenciárészvételek

1. László Sz. Szilágyi, Sándor Kéki, János Török, György Deák, Miklós Zsuga: A MALDI-TOF MS alkalmazása a kémiai szerkezetfelderítésben, Nemzetközi Vegyészkonferencia, Arad, Románia (2001) (előadás)
2. S. Kéki, I. Bodnár, J. Borda, J. Török, Gy. Deák, M. Zsuga, „*MALDI MS Characterization of Polar Synthetic Polymers*”, IUPAC World Polymer Congress 2002: 39th International Symposium on Macromolecules, Beijing, China, July 7-12 2002. (előadás)
3. S. Kéki, I. Bodnár, J. Borda, J. Török, Gy. Deák, M. Zsuga, „*MALDI MS characterization of biologically degradable polymers*”, MoDeSt 2002. Second International Conference on Polymer Modification, Degradation and Stabilisation Budapest, Hungary, 30 June - 4 July 2002. (Keynote lecture)
4. Sándor Kéki, János Török, György Deák, Miklós Zsuga, „*Heterotechelic Polypropylene Oxide Oligomers by Anionic Ring Opening Polymerization of*

Propylene Carbonate”, IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization, Boston, MA, June 30-July 04. 2003. (előadás)

5. Török János, Kéki Sándor, Deák György, Zsuga Miklós, *”Propilén-karbonát gyűrűfelnylásos polimerizációja fenolátokkal”*, Vegyészkonferencia Kolozsvár, Románia, 2000. november 17-19. (előadás)

6. Török János, Kéki Sándor, Deák György, Zsuga Miklós, *„Ring-opening oligomerization of propylene carbonate initiated by the Bisphenol-A/KHCO₃ system: a matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectroscopic study of the oligomers formed”*, Zilele Academice Aradene, Arad, 2001. május 18-20. (előadás)

7. Deák György, Kéki Sándor, Török János és Zsuga Miklós, *„Etilén- és propilén-oxid oligomerek szintézise és karakterizálása”*, VII. Vegyészkonferencia, Félixfürdő, 2001. november 16-18. (előadás)

8. Török János, Deák György, Kéki Sándor, Zsuga Miklós, *„Heterotelekelikus propilén-karbonát-oligomerek szintézise”*, VII. Vegyészkonferencia, Félixfürdő, 2001. november 16-18. (előadás)

9. Török János, Deák György, Kéki Sándor, Zsuga Miklós, *„A propilén-karbonát gyűrűfelnylásos/eliminációs polimerizációja: fenol/bázis iniciátorrendszerrel”*, Mechanoplast 2002, Gyula, 2002. március 12-14. (előadás)

10. Deák Gy., Török J., Kéki S., Zsuga M., *„Propilén-karbonát alapú heterotelekelikus polimerek szintézise”*, Aradi Akadémiai Napok, Arad, 2003. május 16-17. (előadás)

11. Török J., Deák Gy., Kéki S., Zsuga M. *„Propilén-oxid tartalmú kopolimerek előállítása és karakterizálása”*, IX. Vegyészkonferencia, Kolozsvár, 2003. november 14-16. (előadás)

12. Kéki Sándor, Török János, Bodnár Ildikó, Borda Jenő, Deák György, Zsuga Miklós, „*Szintetikus polimerek vizsgálata MALDI-TOF MS módszerrel*”, MTA Anyagtudományi és Technológiai Komplex Bizottságának Modern anyagtudomány: szerkezet, funkció, vizsgálati módszerek című ülése. Budapest, MTA, 2002. május 10. (előadás)

8.4.Egyéb konferenciárszvételek

1. Szilágyi Sz. László, Kéki Sándor, Török János, Deák György, Zsuga Miklós, „*Ezüst-klaszterek előállítása MALDI körülmények között*” Nemzetközi Vegyészkonferencia, Arad, Románia (2003)(előadás)

2. J. Török, S. Kéki, Gy. Deák, L. Daróczi, M. Zsuga, „*Association of StarburstTM (PAMAM) Dendrimer Generation 4 in the Presence of Metal Ions*”, 1st International Dendrimer Symposium, Frankfurt, Main (3-5 october 1999) (poszter)

3. S. Kéki, J. Török, G. Deák, L. Daróczi, M. Zsuga, „*Dendrimer Nanophotoreactor Synthesis and Characterization of Silver-Nanoclusters*”, 1st International Dendrimer Symposium, Frankfurt, Main (3-5 october 1999) (poszter)

4. Kéki, S.; Török, J.; Deák, Gy.; Daróczy, L.; Zsuga, M., „*Synthesis and characterization of silver-nanoclusters in the presence of Pamam dendrimers*”, International seminar on polymer materials in 21st century, New Delhi, India, 21-23 February 2000. (előadás)

5. J. Török, S. Kéki, Gy. Deák, L. Daróczi, M. Zsuga „*Photochemical Reduction of Ag⁺ in the Presence of Carboxyl and Amino Terminated PAMAM Dendrimers*”, World Polymer Congress, IUPAC Macro 2000, Warsaw, Poland, 9-14 July 2000 (poszter)

6. Török J., Kéki S., Deák Gy., Zsuga M. „*Fém-nanoklaszterek szintézise dendrimerekkel*”, Vegyészkonferencia '99, Kolozsvár, 1999. november 26-28. (előadás)
7. Kéki Sándor, Török János, Szilágyi Sz. László, Deák György, Zsuga Miklós, „*Ezüstklaszterek kialakítása Gőzfázisban*”, VIII. Vegyészkonferencia, Kolozsvár, Románia (2002. november 15-17.) (előadás)
8. Török János, Kovácsné Hadady Katalin, „*Különböző módszerekkel előállított kationos felületaktív anyagra érzékeny membránok vizsgálata*”, Vegyészkonferencia, Eger, 1996
9. J. Török, K. Kovács-Hadady, „*Impregnation of Thin-Layers with Cationic Ion-Pairing Reagents by Using Personal OPLC Instrument*”, 9th International Symposium on Instrumental Planar Chromatography, Interlaken, Switzerland, 1997.