



# $\alpha,\omega$ -FUNKCIONALIZÁLT POLIMEREK SZINTÉZISE

Doktori (PhD) értekezés

**Nagy Miklós**

Témavezető:

**Dr. Zsuga Miklós**

egyetemi tanár

a kémia tudomány doktora

Debreceni Egyetem,  
Alkalmazott Kémiai Tanszék  
Debrecen, 2004.

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, 2004.12.01.

Nagy Miklós

Tanúsítom, hogy Nagy Miklós doktorjelölt 2000 – 2003 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, 2004.12.01.

Dr. Zsuga Miklós  
egyetemi tanár

## **Köszönetnyilvánítás**

Köszönetemet fejezem ki témavezetőmnek Dr. Zsuga Miklósnak, a DE Alkalmazott Kémiai Tanszék tanszékvezető egyetemi tanárának, aki mind szakmai, mind emberi szempontból hasznos tanácsaival segítségemre volt egész munkám során.

Köszönettel tartozom továbbá Dr. Kéki Sándornak, akihez a tanszéken végzett munkám során bármilyen szakmai problémával, kérdéssel nyugodtan fordulhattam.

Köszönetem fejezem ki Dr. Borda Jenőnek, Dr. Deák Györgynek a számos hasznos tanácsért, melyekkel elláttak, valamint Szilágyi László PhD hallgatónak és Török János tanársegédnek, akik hasznos technikai tanácsokat adtak a kísérletes munkák végrehajtásában és mindemellett emberileg is mellettem álltak.

Köszönöm Berzovicz Cecília és Rózsáné Lukács Júlia vegyésztechnikusoknak a munkám kísérletes részében való segítséget, továbbá Sipos Attila és Harsányi László műszerészeknek, hogy az esetenként felmerülő műszaki problémákat gyorsan és szakszerűen megoldották. Hálával tartozom az Alkalmazott Kémiai Tanszék összes többi munkatársának is, valamint mindazoknak, akik valamilyen formában hozzájárultak e dolgozat elkészítéséhez.

Köszönetemet fejezem ki családomnak a nyugodt légkör biztosításáért, amely nélkül ez a disszertáció nem jöhetett volna létre.

Munkámhoz az anyagi háttérrel az OTKA M 28396, M 36872, T042740 és T 037448 számú pályázatai biztosították.

Köszönetemet fejezem ki továbbá a Celladam Rt.-nek, amiért a MALDI-TOF MS mérésekhez szükséges készüléket tanszékünk rendelkezésére bocsátotta.

## Tartalom

|                                                                                |    |
|--------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Bevezetés .....                                                             | 6  |
| 2. Irodalmi áttekintés .....                                                   | 8  |
| 2.1. A telekelikus polimerek .....                                             | 8  |
| 2.2. A telekelikus polimerek előállítása .....                                 | 8  |
| 2.2.1 Az élő kationos polimerizáció .....                                      | 12 |
| 2.2.1.1 Történeti áttekintés .....                                             | 12 |
| 2.2.1.2 Az élő kationos polimerizáció tulajdonságai.....                       | 12 |
| 2.2.1.3 A polimerizáció élő jellegének vizsgálata.....                         | 15 |
| 2.2.1.3.1 Fokozatos monomeradagolás, IMA technika.....                         | 16 |
| 2.2.1.3.2. Az All Monomer In, AMI technika.....                                | 18 |
| 2.3 A telekelikus polimerek karakterizálása .....                              | 19 |
| 2.4. A telekelikus polimerek felhasználása .....                               | 20 |
| 2.5 Célkítűzések .....                                                         | 22 |
| 3. Kísérleti rész .....                                                        | 23 |
| 3.1 Felhasznált anyagok .....                                                  | 23 |
| 3.2 Vizsgálati módszerek .....                                                 | 24 |
| 3.2.1 Méretkiszorításos kromatográf (GPC) .....                                | 24 |
| 3.2.2 <sup>1</sup> H-NMR, <sup>13</sup> C-NMR, 2D NMR TOCSY és HSQC .....      | 24 |
| 3.2.3 MALDI-TOF tömegspektrométer .....                                        | 24 |
| 3.3 Kísérleti módszerek.....                                                   | 25 |
| 3.3.1. Alkalmazott készülékek .....                                            | 25 |
| 3.3.2. Szintézisek .....                                                       | 26 |
| 3.3.2.1. A vinil éter polimerizációs reakciók végrehajtása .....               | 26 |
| 3.3.2.2. Az értekezésben szereplő telekelikus polimerek előállítása .....      | 27 |
| 4. Eredmények és értékelésük.....                                              | 30 |
| 4.1 A nButil-Vinil-Éter polimerizációja AlH <sub>2</sub> Cl jelenlétében ..... | 30 |
| 4.1.1. Az alánok.....                                                          | 30 |
| 4.1.2. Előkísérletek: .....                                                    | 31 |
| 4.1.3. Protoncsapda hatása a polimerizációra.....                              | 33 |
| 4.1.4. Végcsoport meghatározás.....                                            | 35 |

|                                                                                                                        |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.1.5. Kinetikai vizsgálatok .....                                                                                     | 38 |
| 4.1.6. A polimerizáció sztereoregularitása .....                                                                       | 46 |
| 4.2. Új szintézismódszer dihidroxi-telekelikus poliizobutilén előállítására .....                                      | 51 |
| 4.2.1. Epoxidálás .....                                                                                                | 54 |
| 4.2.2. Izomerizáció .....                                                                                              | 63 |
| 4.2.3. Hidrogénezés .....                                                                                              | 64 |
| 4.3. Aminotelekelikus poliizobutilén, poli(propilén-glikol) és poli(etilén-glikol) szintézise és karakterizálása ..... | 66 |
| 4.3.1. A bisz(imidazol-1-karboxilát) észterek előállítása és karakterizálása .....                                     | 67 |
| 4.3.2. Diamino funkcionáliszt PIB és PPG előállítása és karakterizálása .....                                          | 76 |
| 5. Összefoglalás .....                                                                                                 | 83 |
| 6. Summary .....                                                                                                       | 85 |
| 7. Irodalomjegyzék .....                                                                                               | 87 |
| 8. Tudományos közlemények és konferencia-részvételek.....                                                              | 92 |
| 8.1. Az értekezés témájához kapcsolódó közlemények .....                                                               | 92 |
| 8.2. Az értekezés témájához kapcsolódó konferencia-részvételek .....                                                   | 93 |

# 1. Bevezetés

A telekelikus polimerek reaktív végcsoportokkal rendelkező makromolekulák. Az elnevezés a görög *tele* (messze) és *chelos* (olló) szavak kombinációjából ered Uraneck<sup>1</sup> javaslata alapján. A metil, ciklohexil és más nem reaktív végcsoportot hordozó polimerek nem tartoznak a telekelikus polimerek közé. A funkciós csoportok száma alapján megkülönböztethetünk mono-, di- és tritelekelikus polimereket.

A telekelikus polimerek különösen a funkcionizált poliizobutilén származékok fontos szerepet játszanak mind a kutatásban, mind az iparban<sup>2</sup>. Ipari fontosságukat nagyrészt könnyű feldolgozhatóságuknak köszönhetik. Általában kis molekulatömegű ( $M_n \approx 500-10000$  g/mol) folyadékok így alacsony költségek mellett dolgozhatók fel. A kvantitatív végfunkcionizálás elengedhetetlen a felhasználás szempontjából<sup>3</sup>. Reakcióik során könnyen nagyobb molekulatömegű termékek, blokk kopolimerek<sup>4</sup>, ionomer<sup>5</sup> és amfifilikus hálózatok<sup>6</sup>, gyógyszeralapanyagok<sup>7</sup>, gyanták<sup>8</sup>, makromonomerek<sup>9</sup> állíthatók elő belőlük. A kereskedelemben kapható telekelikus folyadékok (hidroxil-végű politetrahidrofuranok, -butadiének és -sziloxánok) kapcsolási reakcióban gumyszerű végterméket adnak, amelyek melegítés hatására kis, vagy elhanyagolható mértékben zsugorodnak, tehát kiválóan alkalmasak fröccsöntési alkalmazásokra.

Tudományos értékük abban rejlik, hogy kiindulási anyagként szolgálnak tökéletes, vagy modellhálózatok (azaz olyan hálózatok, melyekben a kapcsolódási pontok közötti láncrészek azonos tömegűek és nem tartalmazzak „lógó” láncvéget) előállításához. Az ilyen szerkezetek fontosak a hálózatok tanulmányozása és a gumi elaszticitás elméletének vizsgálata során.

A telekelikus polimerek előállítására számtalan módszer ismert. Napjainkban ipari szempontból még a szabadgyökös polimerizáció a legfontosabb. A tömegtermelést ezzel a módszerrel érik el, de egyre nő az anionos és kationos technikák jelentősége is. Az anionos módszer már az 50-es évek közepe óta rendelkezésre áll, a karbokationos módszer azonban csak mintegy másfél évtizede vált elérhetővé. Az egyes monomerek kémiai szerkezetüktől függően polimerizálhatóak a fenti mechanizmusok valamelyikével, például az izobutilén csak kationosan, míg a sztirol szabadgyökös, anionos, vagy kationos polimerizációra is képes. A

karbokationos mechanizmus nagyon fontos, mert más módon elő nem állítható termékek szintézisét is lehetővé teszi (pl. telekelikus poliizobutilének és poli(alkil-vinil-éterek).

A karbokationos módszerek egyik speciális fajtája az élő kationos polimerizáció<sup>4-6</sup>, melynek története alig két évtizedes múltra tekint vissza. Jelentőségét az adja, hogy felfedezésével lehetővé vált az előre tervezett molekulatömegű és molekulatömeg eloszlású, meghatározott végcsoportú és egyéb addig elképzelhetetlen tulajdonságú polimerek előállítása. Az élő karbokationos polimerizációra az irodalomban leírt első példának az izobutil-vinil-éter hidrogén-jodid/jód iniciátorrendszer által megvalósított polimerizációját tekintjük<sup>7,8</sup>. Azóta egy egész sor új iniciátorrendszert tanulmányoztak<sup>9-12</sup> és a monomerként használható anyagok köre sem korlátozódik már a vinil-éterekre<sup>13-16</sup>. Azonban a vinil-éterek ismét az érdeklődés középpontjába kerültek. Egyre több közlemény jelenik meg a vinil-éterek protikus-savak<sup>17</sup>, vagy különféle szerves molekulák/Lewis-savak<sup>18</sup> által kiváltott élő polimerizációjáról. Megfelelően választott iniciátorrendszerrel vagy speciálisan tervezett ellenionnal sztereospecifikus polimerizáció valósítható meg<sup>19</sup>.

## **2. Irodalmi áttekintés**

### **2.1. A telekelikus polimerek**

A telekelikus polimerek, mint már a bevezetőben is említettük reaktív végcsoporttal rendelkező makromolekulák. A végcsoportok lehetnek azonosak, ekkor homotelekelikus polimerekről beszélünk, vagy különbözőek. Ez utóbbiak a heterotelekelikus polimerek. Az egy láncra eső funkciós csoportok átlagos számát az átlagos funkcionalitással adhatjuk meg. Ezek alapján mono-, bi-, ...stb. funkciós polimereket különböztethetünk meg

A telekelikus polimerek sokoldalúan felhasználhatók: lehetnek adalékanyagok, pontosan meghatározott szerkezetű pl. graft-, vagy csillagalakú-kopolimerek építőelemei (prepolimerek). Az alkalmazások többsége, így a prepolimerként<sup>20-22</sup> való felhasználás is megköveteli a pontos bifunkcionalitást.

Percec<sup>23</sup> és munkatársai megfogalmaztak egy másik definíciót, miszerint a telekelikus polimerek olyan oligomerek, amelyek legalább egy reaktív funkciós csoportot tartalmaznak. Ezáltal lehetővé válik a telekelikus polimerek megkülönböztetése a makromonomerektől, mivel az előbbiek kondenzációs, addíciós vagy gyűrűfelnyílásos lánchosszabbítási reakciókban vehetnek részt, míg az utóbbiak homopolimerizálhatók.

### **2.2. A telekelikus polimerek előállítása**

A telekelikus polimereket általános előállítási módszerei magukban foglalják a megfelelő iniciátorok felhasználásával, irányított láncretörési és lánctadási reakciókkal, vagy polimeranalóg reakciókkal való szintézismódszereket.

A legismertebb előállítási módszerek, amelyek pontos bifunkcionalitást eredményeznek, a poliaddíció (pl. poliuretánok<sup>24</sup>), polikondenzáció (pl. poliészterek<sup>25</sup>, poliamidok<sup>26</sup>, polikarbonátok<sup>27</sup>), valamint a heterociklusos monomerek (ciklikus észterek<sup>28</sup>, karbonátok<sup>29</sup>, éterek<sup>30</sup>) gyűrűfelnyílásos polimerizációi, adott esetben a megfelelő láncretörő reagens alkalmazásával.

A telekelikus polimerek szabad gyökös polimerizációval történő előállítása során az úgynevezett „dead-end”<sup>31</sup> polimerizációt alkalmazzák. Ennek során a kívánt funkciós csoportot tartalmazó iniciátort nagy feleslegben alkalmazzák<sup>32</sup>. A 4,4-azo-bisz(cianovaleriánsav) és a 4,4-azo-bisz(ciklopentanol) iniciátorokkal karbonsav<sup>33</sup> és hidroxil<sup>34</sup> végcsoportok alakíthatók ki. Kettes funkcionalitás azonban csak akkor érhető el, ha az egyetlen láncletörő lépés a növekvő láncok kombinációja<sup>35</sup>, például a metil-akrilát<sup>36</sup> és a sztírol<sup>37</sup> polimerizációja esetében is. A metil-metakriláthoz hasonló monomerek esetében, ahol a diszproporcionálódás is láncletörő reakció ez a módszer nem használható. Alternatívát jelenthet a polimerizáció megfelelő láncátadó reagens (széntetraklorid, széntetrabromid, kloroform, bromoform)<sup>38</sup> jelenlétében történő végrehajtása. Első lépésben a láncindítás katalitikus mennyiségű peroxi-, vagy azoiniciátorok hatására történik. A növekvő láncok statisztikusan reagálnak a láncátviteli reagenssel halogénelvonás közben és az így keletkező gyök újabb láncokat indíthat. Ez az eljárás a telomerizáció. A perhalogénezett szénhidrogénekén kívül a diszulfidok is szóba jöhetnek láncátvivőként<sup>39</sup>. A szén-kén kötés könnyű hasíthatósága lehetővé teszi a szulfidcsoport lecserélését a sztírolpolimerizáció során amino-, vagy karoxilcsoportra. A sikeres telomerizációt többek között etilénnel<sup>40</sup>, sztírollal<sup>41</sup> és metil-metakriláttal<sup>42</sup> is megvalósították.

A telekelikus polimerek előállítását atomtranszfer gyökös polimerizációval (ATRP) bifunkciós iniciátorokkal valósították meg. Két halogéncsoportot tartalmazó iniciátor (pl. diklór-toluol) esetében egy, vagy kétirányú halogén végcsoportot eredményező láncnövekedés indul meg<sup>49</sup>. A halogén-vegcsoportok további ATRP-reakciókban vehetnek részt, de poliaddíciós és polikondenzációs reakciókra nem alkalmasak. Polimeranalóg reakciókban a halogéncsoportokból egész sor funkciós csoport alakítható ki<sup>47</sup>.

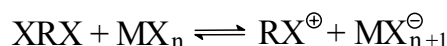
A heterotelekelikus polimereket két különböző funkciós csoportot tartalmazó iniciátorokkal állíthatunk elő. Az egyik funkciós csoportot, pl. hidroxil-csoportot az iniciátorral bevihetjük a láncba a másikat pedig polimeranalóg reakciókkal kaphatjuk. Az ATRP és az atom transzfer gyökös addíció (ATRA) kombinációja lehetővé teszi, hogy egy lánczáró reagens, mint pl. allilalkohol vagy alliluretán jelenlétében egy reakcióban hidroxil-, vagy uretán-telekelikus polimereket kapjunk. Diklórtoluol bifunkciós iniciátor alkalmazásával diklór-láncvéget kapunk<sup>48</sup>. A monomer elfogyása

után a lánczáró reagens ATRA reakcióban az aktív láncvégekre addicionálódik . Az így keletkező termék már nem tud sem a monomermolekulával sem endcapperrel reagálni ezért a gyök réz(II)-klorid hatására alvó részecskévé reagál, amely már nincs egyensúlyban aktív részecskével. Az ATRP és ATRA kombinációjának előnye, hogy a polimeranalóg átalakítást nem külön reakcióban, hanem azonos reakciókörülmények között ugyanabban a reakcióedényben lehet kivitelezni.

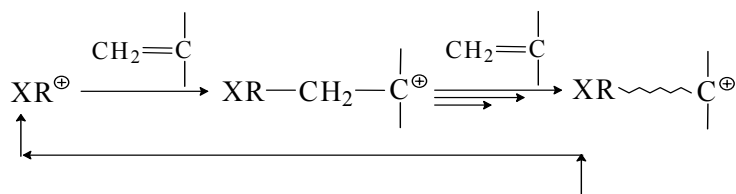
A telekelikus polimerek élő ionos módszerekkel történő előállítása megfelelő iniciátorok és láncletörő reagensek alkalmazásán keresztül valósítható meg. A sztírol anionos polimerizációjában így válik lehetővé primer alkohol végcsoport kialakítása etilén-oxid hozzáadása és az ezt követő semlegesítés által<sup>49</sup>. Karboxilcsoportokat az élő polimer széndioxiddal, laktonokkal, vagy gyűrűs anhidridekkel való reakciója eredményez<sup>43</sup>.

A kationos módszerek közül a legismertebb az Inifer<sup>44-46</sup> (Initiator Chain Transfer Agent) módszer. Ez a módszer tette lehetővé először pontosan meghatározott szerkezetű polimerek előállítását karbokationos úton. A módszer lényegét az 1. képletábra szemlélteti.

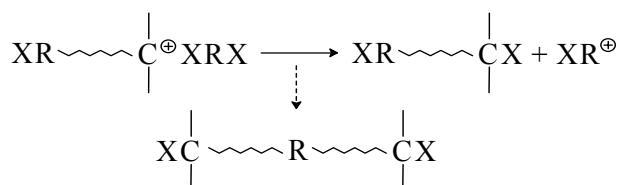
*Longenerálás:*



*Kationizáció és láncnövekedés/propagáció:*



*Láncátadás az iniferre:*



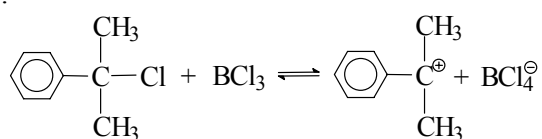
1. képletábra

Az inifer módszer főbb lépései

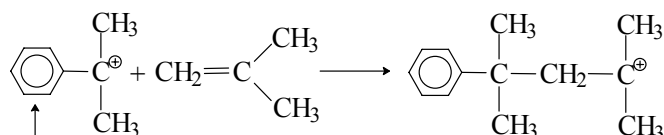
A reakció lejátszódásának az a feltétele, hogy a láncátadás az iniciátorra nagyobb sebességgel menjen végbe, mint a monomerre. ( $R_{tr,I} > R_{tr,M}$ ).

Az iniferek lehetnek monofunkciósak (R-X, minifer) monofunkciós, vagy aszimmetrikus telekelikus polimerek szintézisét teszik lehetővé, bifunkciósak (X-R-X, binifer) szimmetrikus telekelikus polimerek állíthatók elő és trifunkciósak (trinifer) csillagalakú trifunkciós polimereket kaphatunk. A módszert részletesen az  $\alpha$ -Fenil- $\omega$ -terc-kloro-poli(izo-butilén)<sup>45</sup> inifer módszerrel megvalósított szintézisén szemléltethetjük (2. képletábra).

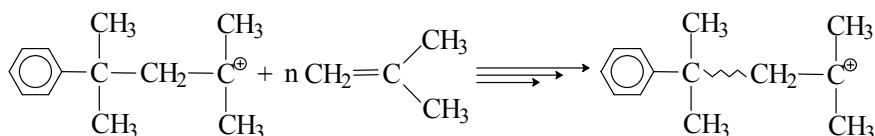
Ion generálás:



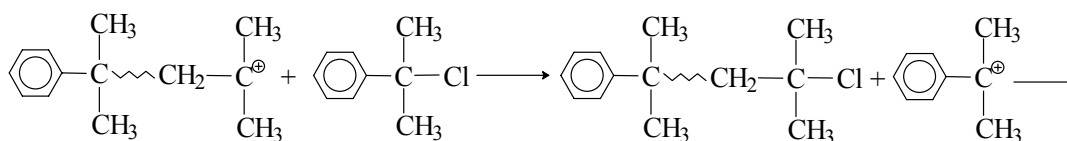
Kationizáció:



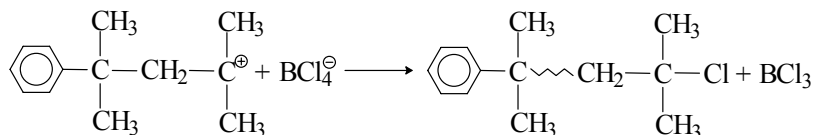
Propagáció:



Láncátadás a Miniferre:



Termináció:



2. képletábra

Az  $\alpha$ -Fenil- $\omega$ -terc-kloro-poli(izo-butilén) előállítása inifer módszerrel

Az aszimmetrikus és szimmetrikus telekelikus poliizobutilének új családját is inifer módszerrel állították elő<sup>44-46</sup>. Az inifer technikából kiindulva kisebb módosítások után az úgynevezett élő kationos polimerizációhoz jutunk.

## **2.2.1 Az élő kationos polimerizáció**

### **2.2.1.1 Történeti áttekintés**

Az élő anionos polimerizáció 1956-os felfedezése<sup>32</sup> és ezen folyamatok sokoldalúságának és szintetikus felhasználhatóságának bemutatása után<sup>33</sup> nagy erőfeszítéseket tettek az élő karbokationos polimerizáció kifejlesztésére.

Az élő kationos polimerizáció története alig 20 éves múltra tekint vissza. Korábban azt állították, hogy nem lehet megcsinálni egyszerű és tiszta formában. Például nem is olyan régen 1975-ben egy kiváló kutató aki ebben a témában szerzett hírnevet azt írta, hogy “nem valószínű, hogy bármely kationos polimerizáció élő jelleget fog mutatni...”<sup>30</sup>. Sok sikertelen kísérlet is megerősíteni látszott ezt a dogmát<sup>31</sup>.

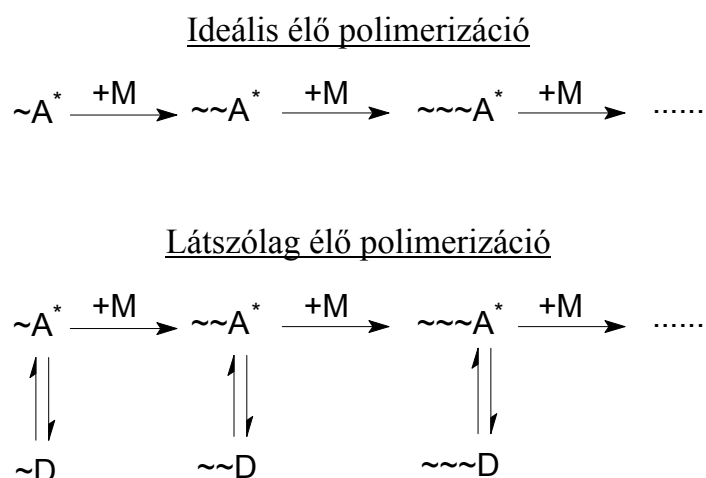
Az áttörés 1984-ben következett be, amikor is japán kutatók<sup>34</sup> publikálták az izobutil-vinil-éter HI/I<sub>2</sub> iniciátor rendszer által kiváltott élő polimerizációját. Röviddel ezután amerikai kutatók<sup>35</sup> is publikálták az izobutilén, észterek és Friedel-Crafts savak kombinációja által kiváltott élő polimerizációját. Mindkét kutatócsoport olyan monomerekkel írta le a módszert, amelyek csak kationos mechanizmus szerint polimerizálhatóak). Az amerikai csoport úgy döntött, hogy kb. két év késéssel jelentetik meg az eredményeikről készült közleményt szabadalmi megfontolások miatt. 1984-ben tették az első szabadalmi bejelentést az izobutilén különböző tercier-észter/BCl<sub>3</sub> rendszerek által kiváltott élő polimerizációjáról és sok alkalmazásról, beleértve különböző jól definiált makromonomereket telekelikus és kopolimereket is.<sup>36</sup>

### **2.2.1.2 Az élő kationos polimerizáció tulajdonságai**

A telekelikus polimerek előállításának egyik legfontosabb módja napjainkban az élő kationos polimerizáció. A kationos polimerizáció élő jellege fontos tulajdonság<sup>37,38</sup>. Ha egy rendszer élő, akkor:

1. Előre tervezhető a polimerizációfok (azaz molekulatömeg) a monomer és az iniciátor koncentrációk beállításával ( $DP_n = [M]_0/[I]_0$ ).
2. Kívánt polimer végcsoportok alakíthatók ki (pl. telekelikus oligomerek, makromonomerek) egylépéses funkcionálizálási technikákkal.
3. Blokk kopolimerek (pl. termoplasztikus elasztomer triblokkok és más összetett szerkezetek) szintetizálhatók egymást követő monomer addícióval.
4. Szűk molekulatömeg eloszlás érhető el (elméletileg  $M_w/M_n = 1 + 1/DP_n$ ) feltéve, hogy az iniciálás sebessége nagyobb, mint a láncnövekedésé,  $R_i > R_p$

Kétfajta élő polimerizációt definiálhatunk: ideális élő polimerizációt, amelyben láncátadás és lánczáródás nincs jelen (azaz a láncátadás és lánczáródás sebessége 0), valamint látszólag élő polimerizációt, amelyben gyors és reverzibilis lánczáródás van jelen és ezen folyamatok sebessége nagyobb mint a láncnövekedésé. Az alábbi séma segít bemutatni az alig észrevehető különbséget az ideális élő és a látszólag élő polimerizáció között:



1. séma

Az ideális és a látszólag élő polimerizáció összehasonlítása

Ahol  $\sim A^*$  az aktív növekvő részecske,  $\sim D$  az alvó részecske, amely a lánczáródáskor keletkezik, és  $M$  a monomer. A  $\sim$  jelek növekvő száma a láncnövekedést szimbolizálja. Az egyensúly  $A^*$  és  $D$  között gyors a monomer addícióhoz képest. Az utóbbi egyensúlyt látszólag élő egyensúlynak nevezik.

Preparatív szempontból mind az ideális, mind a látszólag élő polimerizáció egyformán értékes. A látszólag élő polimerizáció különleges jelentőséggel bír a karbokationos polimerizációval foglalkozó kémikus számára, mert sok, az irodalomban leírt élő karbokationos rendszer valójában látszólag élő.

Az élő polimerizáció szükséges de nem elégséges feltétele, hogy a termináció sebessége 0 ( $R_t=0$ ). A szigorú értelemben vett definíció az, hogy mind a termináció mind a láncátadás sebessége elhanyagolható a láncnövekedés sebességéhez képest ( $R_t=R_{tr}=0$ ). Összefüggésben ezekkel a definíciókkal, mind az ideális, mind a látszólag élő rendszerekben az aktív növekvő részecskék száma állandó marad a kísérlet alatt és feltéve, hogy az iniciálás gyors:

$$[R^{\oplus}]=\text{állandó} \quad (1)$$

ahol  $[R^{\oplus}]$  az aktív részecskék koncentrációja és a számátlag polimerizációfok ( $DP_n$ ) egyenes arányban nő a fogyott monomer mennyiségével:

$$DP_n = [\Delta M]/[R^{\oplus}] = [\Delta M]/[I_0] \quad (2)$$

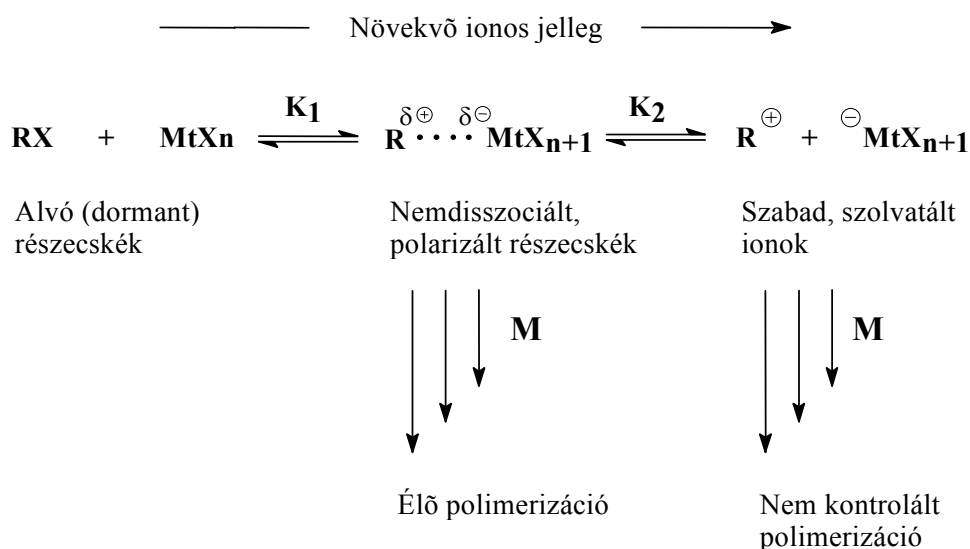
Ahol  $[\Delta M]$  a fogyott és a polimerbe beépült monomer koncentrációja és  $[I_0]$  az iniciátor kezdeti koncentrációja.

Ha az iniciálás sebessége nagyobb, mint a láncnövekedésé azaz  $R_i > R_p$ , az élő polimerizáció az egységhez nagyon közeli molekulatömeg eloszlást fog eredményezni (Poisson eloszlás):

$$M_w/M_n \approx 1 + 1/DP_n \quad (3)$$

Ahol  $M_n$  és  $M_w$  a szám szerinti és a tömeg szerinti átlag molekulatömegek. Bár ez a követelmény nem része a az élő polimerizáció definíciójának. Az iniciálás és a láncnövekedés különválasztható és egyedileg kontrollálható, például először aktív centrumokat állítunk elő és sorozatosan monomert adunk ehhez a “maghoz”, vagy folyamatosan adunk monomert az aktív centrumokhoz. Ha a folyamatos monomer hozzáadási szakasz elegendően hosszú az iniciálási szakaszhoz képest, az utóbbi elhanyagolható és a molekulatömeg eloszlás szűkül a növekvő molekulatömeggel.

A kilencvenes évek elején elfogadottá vált az a nézet, hogy ha a kationos polimerizáció nem tiszta ionos mechanizmus szerint, hanem aktivált kötésen (polarizált kovalens kötés, ionpár) keresztül megy végbe, akkor élővé válik (3. képletábra).



3. képletábra

Az ionosság egyszerűsített “Winstein spektruma”

### 2.2.1.3 A polimerizáció élő jellegének vizsgálata

A polimerizációt akkor tekintjük élőnek, ha nincsenek láncletörő lépések (láncátadás és lánczáródás). Ez azt jelenti, hogy a növekvő láncok száma az időben állandó. A növekvő láncok száma állandó akkor is, ha a lánczáródás megfordítható és a láncnövekedéshez viszonyítva gyors. Nem szükséges feltétel, de a molekulatervezés szempontjából kedvező, ha az iniciálás gyors a láncnövekedéshez képest.

Melyek azok a tulajdonságok, amelyek bizonyítják a polimerizáció élő jellegét? Ha nincs láncátadás és lánczáródás, akkor a növekvő láncok száma az időben állandó és a polimerizáció foka az alábbi egyszerű:

$$\overline{DP}_n = \Delta[M] / [I]_0 \quad (4)$$

összefüggéssel adható meg. Ebből adódik a molekulatömeg-konverzió összefüggés linearitása. A monomer fogyást az 5. összefüggés írja le:

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_p^* [P^*] [M]_t \quad (5)$$

Az aktív molekulák koncentrációja állandó és egyenesen arányos  $[I]_o$ -al így

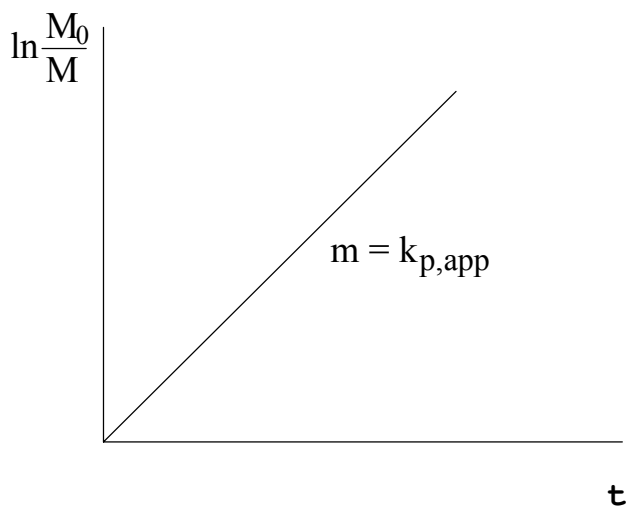
$$[I]_o = [P^*]$$

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_p^A [I]_o [M]_t \quad (6)$$

melyből integrálás után:

$$\ln \frac{[M]_o}{[M]} = k_p^A [I]_o t \quad (7)$$

azaz a  $\ln[M]_o/[M]_t$  - idő függvény lineáris és az origóból indul. (1. ábra)



1. ábra

Az  $\ln[M]_o/[M]_t$  - idő függvény ábrázolása

Ahol  $k_{p,app}$  a polimerizáció látszólagos sebességi állandója.

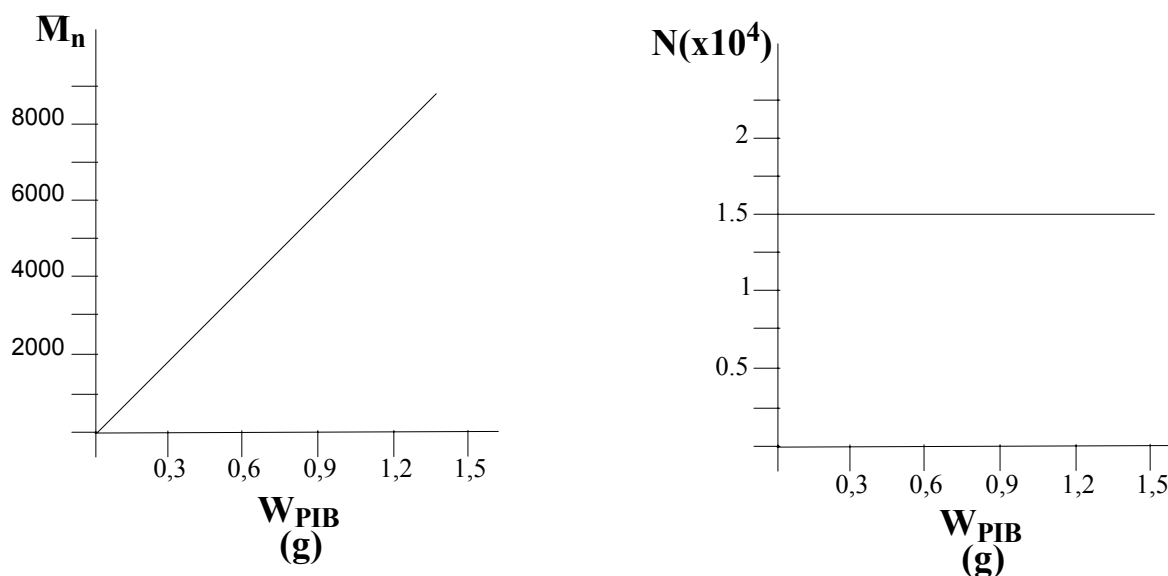
A polimerizáció élő jellegének kísérleti vizsgálatához a következő két elterjedt módszert alkalmazzák.

#### 2.2.1.3.1 Fokozatos monomeradagolás, IMA technika

A módszer lényege, hogy egy kísérletsorozaton belül azonos mennyiségű monomert és iniciátort mérünk össze az összes reakcióelegybe. A polimerizációt a koiniciátor hozzáadásával indítjuk. Megfelelően hosszú idő elteltével (a konverzió közel 100 %)

az első reakcióelegyben lánczáró reagens segítségével leállítjuk a polimerizációt, a többi elegyhez pedig a kiindulási mennyiségűvel megegyező monomermennyiséget adunk. Mivel az élő polimerizációban nincsenek jelen láncletörő lépések a növekvő láncvég időben állandó, így a polimerizáció az újabb monomeradag hozzáadásakor folytatódik és eljutunk a 200%-os konverzióig. Ekkor leállítjuk a polimerizációt a 2. reakcióelegyben, a többihez pedig monomert adunk. A folyamatot addig folytatjuk, amíg az összes polimerizációt le nem állítottuk. A képződött polimereknek megmérjük a tömegét ( $W_p$ ) és a számátlag molekulatömegét ( $M_n$ ).

A számátlag molekulatömeget ábrázoljuk a képződött polimer tömege függvényében (2. ábra):



2. ábra

Az élő polimerizáció karakterisztikus görbéi  
( $N$  a képződött polimerláncok száma,  $I_0 = 1,5 \cdot 10^{-4} M$ )

Ha a polimerizáció élő, az  $M_n$ - $W_p$  ábrázolás origóból induló egyenest ad, melynek a meredeksége a kezdeti iniciátorkoncentráció reciprokéval egyezik meg. Az elméleti egyenestől való eltérések fontos információkkal szolgálnak a polimerizáció mechanizmusával kapcsolatban. Ha a kísérleti görbe az elméleti egyenes felett fut, az iniciálás lassú és a polimerek molekulatömege nagyobb lesz a számítottnál. Ha a kísérleti görbe az elméleti egyenes alatt fut, akkor láncátadás van jelen, amely csökkenti a molekulatömeget. Élő polimerizációnál a növekvő láncok száma időben

állandó ezért a láncok számát a konverzió, vagy a képződött polimerek tömegének függvényében ábrázolva egyenest kell kapnunk.

#### **2.2.1.3.2. Az All Monomer In, AMI technika**

Módszer során az összes reakcióelegy azonos monomer és iniciátormennyiséget tartalmaz. A polimerizációt a koiniciátor hozzáadásával indítjuk. Önkényesen választott  $t$  idő elteltével leállítjuk az első polimerizációt,  $2t$  idő elteltével a másodikat  $3t$  idő elteltével a harmadikat és így folytatjuk, amíg az összes polimerizációt le nem állítottuk. Az IMA módszernél említett módon végezzük a karakterisztikus görbék felvételét, azonban lehetőség van az  $\ln(M_0/M)$  – idő görbe felvételére is. Az élő polimerizáció elsőrendű a monomerre nézve, origóból induló egyenest kell kapnunk, melynek meredeksége a polimerizáció látszólagos sebességi állandóját adja (1.ábra).

### **2.3 A telekelikus polimerek karakterizálása**

A végcsoportok kimutatása, ezáltal a polimerek funkcionalitásának meghatározása nehéz feladat. A szokásos koncentrációviszonyoknál, a funkciós csoportok és az ismétlődő egységek arányát figyelembe véve, a kvantitatív meghatározás csak kis molekulatömegű polimereknél lehetséges.

A funkcionalitás meghatározására leggyakrabban használt módszerek közé tartozik az NMR spektroszkópia<sup>49-51</sup>, a titrálás<sup>52,53</sup> és az utóbbi időben jelentőssé váló MALDI-TOF tömegspektrometria<sup>54-68</sup>. A meghatározás módja nagyban függ a meghatározni kívánt végcsoport fajtájától. A karboxilcsoportokat potenciometrikus titrálással határozhatjuk meg<sup>52</sup>, ugyanígy alkalmazható a titrálás hidroxilcsoportokra is, ez leggyakrabban ecetsavanhidrid hozzáadását és a felesleg visszatitrálását jelenti<sup>53</sup>.

Az NMR spektroszkópia során igyekszünk nagy érzékenységgű, természetes előfordulású magokat vizsgálni. Ezért a <sup>13</sup>C-NMR spektroszkópia például, a legtöbb esetben nem, vagy csak korlátozottan alkalmazható. További nehézséget jelent, hogy olyan jelekre kell támaszkodnunk, amelyek nem fednek át az ismétlődő egység, vagy szennyeződések jeleivel. A hidroxil-, amino-, és karboxilcsoportok protonjelei nem alkalmasak, mivel ezek intenzitását cserereakciók befolyásolják, a relaxációs idejük kisebb, mint a C-H protonoké ezért az integrálás pontatlan. A felsorolt okok miatt, ezért ahol lehetséges  $\alpha$ -helyzetű CH vagy CH<sub>2</sub> csoportok jeleit vizsgáljuk, vagy a funkciós csoportokat származékképzéssel megfelelő csoportokká alakítjuk.

A MALDI-TOF tömegspektrometria, olyan módszer, amely elméletileg minden funkciós végcsoport csoport meghatározását lehetővé teszi. A gyakorlatban nehézségek adódhatnak a megfelelő mátrix és ionizáló anyagok kiválasztásából. Előfordul, hogy a képződő ionok a repülési csőben nem megfelelő stabilitásúak így a meghatározás nem lehetséges.

## **2.4. A telekelikus polimerek felhasználása**

A telekelikus polimereket az ipar nagy mennyiségben használja multiblokk-kopolimerek addíciós és kondenzációs reakciókkal történő előállításához prepolimerként<sup>69</sup>.

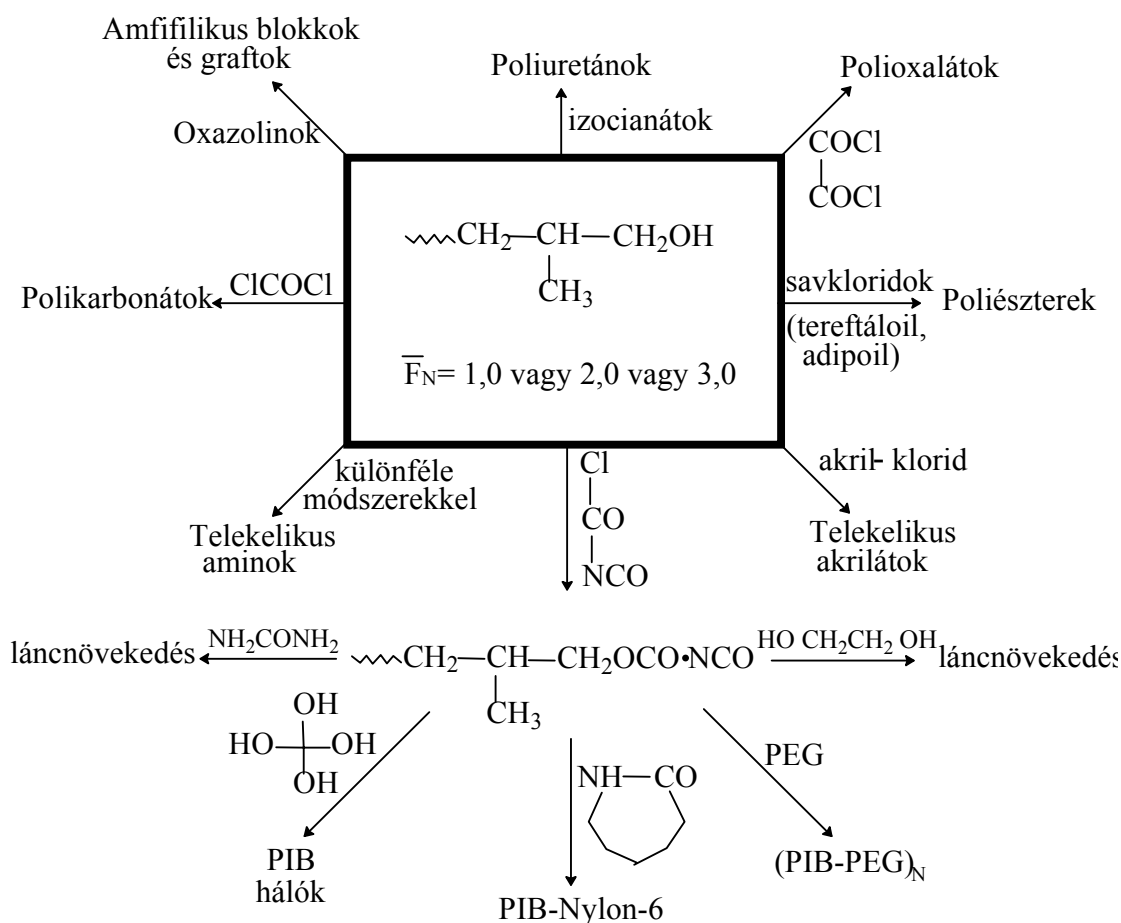
A nagy molekulatömegű lineáris termékek poliaddíciós, vagy polikondenzációs előállítása csak akkor lehet sikeres, ha a telekelikus polimer számátlag funkcionálitása pontos. A monofunkciós anyagok alacsonyabb molekulatömeget eredményeznek a kettőnél nagyobb funkcionálitás pedig térhálósodáshoz vezethet.

Ha flexibilis hidroxiltelekelikus polimereket reagáltatunk kis molekulatömegű izocianátokkal és diolokkal, termoplasztikus elasztomereket kaphatunk. Ezekre példa a Lycra® (DuPont) és Dorlastan® (Bayer) textilszálak, amelyekben hidroxiltelekelikus poliTHF, vagy poliészter képezi a lágyrészt. Az így előállított elasztikus szálakat főként sportruházati termékek készítéséhez használják.

Ugyanilyen fontos alkalmazási területet jelent a habosító anyagok, szerszámok, lakkok és bevonatok készítése is. Poliészterdiolok alkalmazása jó mechanikai tulajdonságok és az ehhez társuló jó termikus stabilitás megjelenéséhez vezet, amely nélkülözhetetlen a lakkiparban. A poliéterdiolokat habanyagoknál alkalmazzák, amelyeknél a flexibilitás és a nagy hidrolitikus stabilitás alapkövetelmény. További alkalmazási területet jelentenek a különböző ragasztók és gyanták, amelyekben a telekelikus polimerek adalékként szerepelnek.

Az epoxigyantákat elterjedten használják az építkezések, a szállítás, a kompozitok, a ragasztók és a bevonatok készítésére. Ezen gyanták hagyományos előállítása során epoxi-végű prepolimereket reagáltatnak multifunkciós anyagokkal pl. aminokkal. A legelterjedtebben használt prepolimer a biszfenol-A diglicidil-étere (DGEBA). A DGEBA és aminok reakciójából származó poliepoxidok meglehetősen ridegek és poláros karakterük miatt nedvességérzékenyek. A ridegség gumyszerű anyagok hozzákeverésével javítható.

A telekelikus polimerek széleskörű laboratóriumi alkalmazására példa a 4. képletábra, amely a primer hidroxiltelekelikus poliizobutilén átalakítási lehetőségeit szemlélteti.



4. képletábra

#### A primer hidroxil végcsoport átalakítási lehetőségei

A hidroxil-telekelikus polimerek kiindulási anyagai az ionomerek szintézisének. Az ionomerek olyan szénhidrogén alapú polimerek, amelyek ionos funkciós csoportokat tartalmaznak (jellemzően 15%-nál kevesebbet). A polimerhez kapcsolódó kis mennyiségű ionos funkciós csoport jelentősen és jellemző módon befolyásolja a polimer mechanikai és reológiai tulajdonságait. Különleges tulajdonságok léphetnek fel az ionos részek közötti coulomb-kölcsönhatások következtében. A polimerek ionosan összekapcsolódnak az ionos csoportok asszociációja következtében<sup>72,73</sup>. Az elkülönült ionos domáinek hő hatására felbomlanak, így az ionomerekből magasabb hőmérsékleten ragasztókat, bevonatokat, filmeket lehet készíteni.

## ***2.5 Célkitűzések***

Dolgozatom témája telekelikus alkil-vinil-éterek és poliizobutilének előállítása és vizsgálata volt. Kutatásaim során a részletesen foglalkoztam a normál butil-vinil-éter  $\text{AlCl}_3/\text{LiAlH}_4$  iniciátorrendszer által kiváltott, kontrollált polimerizációjának megvalósításával. Felderítettem a polimerizáció kinetikáját és a képződött polimereket részletesen karakterizáltam. Új módszert fejlesztettem ki primer hidroxil telekelikus poliizobutilén szintézisére. Vizsgáltam a reakció kinetikáját és optimáltam a szintézist. Hidroxil telekelikus polimerekből (poliizobutilén, poli(etilén-glikoll) és poli(propilén-glikoll)) kiindulva telekelikus intermediereket állítottam elő, melyek sokoldalú felhasználhatóságuk folytán polimeranalóg reakciók értékes kiindulási anyagai lehetnek.

### 3. Kísérleti rész

#### 3.1 Felhasznált anyagok

nButil-vinil éter: (Merck-Schuchard) 10 %-NaOH oldattal majd vízzel mostuk,

MgSO<sub>4</sub>-felett szárítottuk és felhasználás előtt kétszer desztilláltuk CaH<sub>2</sub>-ről.

AlCl<sub>3</sub>: (Aldrich 99,99 %-os tisztaságú) tisztítás nélkül használtuk fel.

LiAlH<sub>4</sub>: (Aldrich 99,99 %-os tisztaságú) tisztítás nélkül használtuk fel.

Diklór-metán: NaHCO<sub>3</sub> oldattal történő savmentesítés és szárítás után CaH<sub>2</sub>-ről nitrogén alatt desztilláltuk.

Dietil-éter: (Aldrich) Kereskedelmi vízmentes étert használtunk (H<sub>2</sub>O < 0,075 ppm).

THF: CuCl-on történő peroxidmentesítés után CaH<sub>2</sub>-ről, majd LiAlH<sub>4</sub> -ről nitrogén alatt desztilláltuk.

Metanol: Nátriumról desztilláltuk és felhasználásig nitrogénatmoszférában tároltuk.

Dimetil-dioxirán: 381 ml desztillált vizet, 288 ml acetont és 87 g NaHCO<sub>3</sub>-ot összemérünk a külön dioxirán szintézisre készített készülékbe. Az elegyet cseppfolyós N<sub>2</sub>-el hűtjük. 180g karoátot lassan kis részletekben az elegyhez adagolunk. Ha a rendszer lehűlt -70 °C-ra, a dimetil dioxiránt a rendszerből vákuumban kidesztilláljuk.

Toluol: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-en refluxáltattuk, NaHCO<sub>3</sub> oldattal mostuk, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-on szárítottuk és desztillálás után nátrium drót felett tároltuk.

Dietil-amin: (Aldich) Vákuumdesztillációval tisztítottuk

Karbonil-diimidazol: (Aldrich) tisztítás nélkül használtuk.

Cink-bromid: Használat előtt frissen kiizzítottuk.

Di-tercier-butyl-piridin: (Aldrich) Tisztítás nélkül használtuk

## **3.2 Vizsgálati módszerek**

### **3.2.1 Méretkiszorításos kromatográf (GPC)**

Az előállított polimerek számátlag molekulatömegét és molekulatömeg-eloszlását *méretkiszorításos kromatográffal* vizsgáltuk. A készülék felépítése és a paraméterek a következők voltak:

Waters 501 HPLC pumpa

Waters 712 WISP mintaadagoló rendszer

4 darab 7,8×300 mm, 7 µm-es Ultrastyrogel kolonna: 500, 10<sup>3</sup>, 10<sup>4</sup> és 10<sup>5</sup> Å

Waters 490E UV detektor, λ=270 nm

Waters 410 differenciális refraktométer

Eluens: tetrahidrofurán, melynek áramlási sebessége: 1 cm<sup>3</sup>/perc

Mintatérfogat: 100 µl, 5mg/cm<sup>3</sup> koncentrációjú törzsoldatból

A kromatogramokat Waters Millennium programmal értékeltük ki

A műszert ismert molekulatömegű polisztirol és poliizobutilén standardok segítségével kalibráltuk.

### **3.2.2 <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, 2D NMR TOCSY és HSQC**

A polimerek funkcionalitását és takticitását <sup>1</sup>H-NMR, illetve <sup>13</sup>C-NMR spektroszkópiával vizsgáltuk. Az <sup>1</sup>H-NMR és <sup>13</sup>C-NMR spektrumokat *BRUKER AM 360 (360 MHz)* rögzítettük. Oldószerként deuterált kloroformot használtunk. A kémiai eltolódás referencia csúcsa a tetrametil-szilán jele volt (δ=0 ppm). A Total Correlation Spectroscopy (TOCSY) és Hetero Single Quantum Coherence (HSQC) méréseket *Bruker DRX-500 (500 MHz)* készüléken végeztük 300 K-en. Az oldószer deuterio-kloroform, a referencia a tetrametil-szilán jele.

### **3.2.3 MALDI-TOF tömegspektrométer**

A végcsoportok megállapítása céljából a polimereket MALDI-TOF tömegspektrométerrel is vizsgáltuk. A méréseket egy a vizsgált mintától függően

reflektron, vagy lineáris módban működő Biflex III<sup>TM</sup> (Bruker Daltonik GmbH, Bréma, Németország) készüléken végeztük. Az ionok lézer deszorpció során képződtek (337 nm N<sub>2</sub> lézer, 1 ns impulzushossz, 10<sup>6</sup>-10<sup>7</sup> W/cm<sup>2</sup>, 4 Hz ismétlési sebesség) és 19 kV feszültséggel gyorsítva pozitív ionokként detektáltuk őket.

*Mintaelőkészítés:* A mátrix (20 mg/ml), a polimer (5 mg/ml) és kationizáló ágens-(5 mg/ml) oldatokat 50/5/1 (v/v) arányban összekevertük és a keverékből 0,5-1 µl-t cseppentettünk fel a mintatartó lemezre.

### **3.3 Kísérleti módszerek**

#### **3.3.1. Alkalmazott készülékek**

Az élő kationos polimerizáció kriogén és vízmentes körülményeket igényel, ezért a polimerizációs kísérleteket *dry-box*-ban (4. ábra) végeztük. A *dry-box* egy zárt terű berendezés, amely lehetővé teszi számunkra, hogy száraz inertgáz atmoszférában dolgozzunk. A saválló acélból készült, “doboz”-t két oldalról plexiüveg-lapok határolják, melyeken keresztül egymással szemben egy-egy pár gumikesztyű teszi lehetővé a munkát. A készülék enyhe nitrogén túlnyomás alatt működik. A nagytisztaságú nitrogén Erszorb-4 típusú molekulaszűrőn keresztül jut be a *dry-box*ba. Az anyagok és eszközök be- és kivitelére vákuumozható zsilipkamra szolgál. A berendezés alján található fürdő különleges minőségű benzint tartalmaz, melynek hűtését cseppfolyós nitrogén elpárologtatásával oldjuk meg. A szabályozás pontossága -80 °C-on  $\pm 1$  °C.



4. ábra: A dry-box

### 3.3.2. Szintézisek

#### 3.3.2.1. A vinil-éter polimerizációs reakciók végrehajtása

A polimerizációs kísérleteket gondosan tisztított, 120-130 °C-on megszáritott kémcsövekben, dry-box-ban végeztük. Az alkalmazott oldószer diklór-metán, dietil-éter, hexán, és ezek különböző arányú elegye volt. A polimerizáció hőmérséklete 25 °C-tól -80 °C-ig terjedt. Az oldószer után a monomer bemérése következett. Az egyes reakcióelegyek különböző mennyiségű iniciátort (alánt), tartalmaztak. A polimerizációt a megfelelő térfogatú alán-oldat hozzáadásával indítottuk, majd a meghatározott reakcióidő letelte után 2 ml hűtött metanollal állítottuk le.

Az iniciátor törzsoldatot ( $[AlH_2Cl]=0,1 \text{ mol/dm}^3$ ) diklór-metán:éter (1:1) oldószer elegyben készítettük el. A n-butyl-vinil-étert tisztán adtuk az elegyekhez. Az iniciátor mennyiségeket úgy állapítottuk meg, hogy a keletkező polimerek molekulatömege viszonylag alacsony és a polimerizációs reakciók kinetikája jól követhető legyen. A képződött polimereket metanol adagolásával teljesen kicsaptuk. A metanos felső fázist elválasztottuk, majd a polimereket kevés hexánban

feloldottuk. A hexános oldatból a polimereket ötszörös térfogatú metanollal ismét kicsaptuk. A polimereket szobahőmérsékleten vákuumban szárítottuk.

### **3.3.2.2. Az értekezésben szereplő telekelikus polimerek előállítása**

**$\alpha,\omega$ -di(2-kloro-2-metil-propil)poliizobutilén előállítása.** A polimerizációs reakciót dry-boxban  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on száraz nitrogén atmoszférában hajtottuk végre. Egy 500 ml-es háromnyakú gömblombikba 150 ml absz. diklórmétánt töltöttünk, majd 0,58 g paradikumil-kloridot ( $2,5 \times 10^{-3}$  mol), 7 ml izobutilént (0,09 mol) és 2 ml dimetil-szulfoxidot ( $2,56 \times 10^{-3}$  mol) adagoltunk be. A reakciót 2 ml  $\text{BCl}_3$  (0,017 mol) hozzáadásával indítottuk. 2 óra eltelte után a polimerizációt 140 ml hűtött metanollal állítottuk le. A képződött polimert hexánban feloldottuk és metanolos kicsapással tisztítottuk. A tiszta terméket vákuumban szobahőmérsékleten súlyállandóságig szárítottuk (kitermelés: 5,19 g, 95 %).

**$\alpha,\omega$ -di(izobutenil)poliizobutilén előállítása.** Egy hűtővel és mágneses keverővel ellátott 100 ml-es lombikba 3,00 g ( $1,6 \times 10^{-3}$  mol)  $\alpha,\omega$ -di(2-kloro-2 metil-propil)poliizobutilén 40 ml tetrahidrofurános oldatát töltöttük és 2,00 g (0,018 mol) kálium-terc-butilatot adtunk hozzá. Az elegyet 24 órán keresztül refluxoltattuk nitrogén atmoszférában. A képződött polimert hexán-metanol elegyben tisztítottuk (kitermelés 2,83 g, 98 %).

**$\alpha,\omega$ -di(2-metil-2,3-epoxipropil)poliizobutilén előállítása.** Egy 1000 ml-es mágneses keverővel ellátott lombikba  $\alpha,\omega$ -(izobutenil)poliizobutilén (2,00 g;  $1 \times 10^{-3}$  mol) 300 ml diklórmétános oldatát töltöttük. A reakciót 100 ml (0,56 g,  $7,6 \times 10^{-3}$  mol) dimetildioxirán acetonos oldatának ( $0,076\text{ mol/dm}^3$ ) hozzáadásával indítottuk. Itt meg kell jegyeznünk, hogy dimetildioxiránt az általunk alkalmazott módszerrel csak maximum  $0,1\text{ mol/dm}^3$ -es acetonos oldat formájában lehet előállítani. A reakcióedényt a fény hatásának elkerülése végett átlátszatlan anyagba csomagoltuk. 1 óra reakcióidő után  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on, 2 ml dietil-étert adtunk a reakcióelegyhez a feleslegben maradt dioxirán elbontására. Az oldószert rotációs bepárlón távolítottuk el (kitermelés: 1,98g, 98%).

**A dimetil-dioxirán és az  $\alpha,\omega$ -di(izobutenil)poliizobutilén reakciójának kinetikai vizsgálata.** A kinetikai vizsgálatokat a fent említett körülmények között hajtottuk végre azzal a különbséggel, hogy az össztérfogat 40 ml volt (0,20 g,  $1 \times 10^{-4}$  mol)  $\alpha,\omega$ -di(izobutenil)poliizobutilén 30 ml diklórmétánban + 10 ml (0,056 g,  $7.6 \times 10^{-4}$  mol) dimetil-dioxirán acetonos oldata. Meghatározott időközönként 5 ml-es mintákat vettünk ki a reakcióelegyből. Mivel a reakció nagyon gyors, a kicsapásos módszert választottuk a reakció megállítására. 2 ml deszt. vizet adtunk a mintához rögtön a kivétel után, a polimer kicsapódott és az oldószereket rotációs bepárlón távolítottuk el. A polimert egy éjszakán át vákuumban szárítottuk és párhuzamosan vizsgáltuk  $^1\text{H}$ -NMR és MALDI-TOF módszerekkel.

**$\alpha,\omega$ -di(2-formil-propil)poliizobutilén előállítása.** Hűtővel felszerelt 50 ml-es lombikba 0,2 g ( $1 \times 10^{-4}$  mol)  $\alpha,\omega$ -di(2-metil-2,3-epoxipropil)poliizobutilént és 10 ml benzolt töltöttünk. Az oldathoz 0,06 g ( $2.7 \times 10^{-4}$  mol) frissen kiizzított cink(II)-bromidot adtunk és az elegyet száraz nitrogén atmoszférában 1 órán át refluxoltattuk, lehűtöttük szobahőmérsékletre és leszűrtük. A benzolt rotációs bepárlón távolítottuk el (kitermelés: 0,19 g, 96 %).

**$\alpha,\omega$ -di(2-metil-3-hidroxipropil)poliizobutilén előállítása.** 0,2 g ( $1 \times 10^{-4}$  mol)  $\alpha,\omega$ -di(2-formil-propil)-poliizobutilént 5 ml tetrahidrofuránban feloldottunk egy 25 ml-es gömblombikban és 0,1 g ( $2.6 \times 10^{-3}$  mol)  $\text{LiAlH}_4$ -et adtunk hozzá. A reakcióelegyet 5 órán át refluxoltattuk nitrogén atmoszféra alatt, szobahőmérsékletre hűtöttük és leszűrtük. Az oldathoz 1 ml metanolt adtunk az elreagálatlan  $\text{LiAlH}_4$  elbontására, ismét leszűrtük és az oldatot bepároltuk. A polimert hexán-metanol elegyben való oldással és kicsapással tisztítottuk (kitermelés: 0,19 g, 96%).

***A Poliizobutilén bisz(imidazol-1-karboxilát) észter előállítása:*** 2,0 g (0.001 mol) dihidroxi-telekelikus poliizobutilént oldottunk 10 ml absz. diklórmétánban és 0,400 g karbonil-diimidazolt adtunk hozzá. A reakcióelegyet 1 órán keresztül szobahőmérsékleten kevertettük, majd a terméket 20 ml aceton hozzáadásával kicsaptuk. Az oldószert letöltöttük és a polimert vákuum-bepárlón megszáritottuk. (kitermelés: 1,90 g , 95 %).

***A Poliizobutilén bisz(imidazol-1-karboxilát) észter előállítása:*** 2,0 g (0.001 mol) poli(propilén glikoll)-t oldottunk 10 ml absz. diklórmétánban és 0,400 g karbonil-diimidazolt adtunk hozzá. 1 óra kevertetés után újabb 20 ml diklórmétánt adtunk az elegyhez és 3x50 ml desztillált vízzel extraháltuk. A szerves fázist nátrium-szulfáton szárítottuk, szűrtük és rotációs bepárlón megszáritottuk (kitermelés: 1,80 g, 90 %).

***A Polietilén-glikoll bisz(imidazol-1-karboxilát) észter előállítása:*** A PEG bisz(imidazol-1-karboxilát) észtert a 103. referenciában leírt módon állítottuk elő (kitermelés: 1,85 g, 92 %).

***Diamino-funkcionalizált Poliizobutilén előállítása.*** 2,0 g (0,001 mol) dihidroxi telekelikus polizobutilént 10 ml absz. diklórmétánban oldottunk és 0,400 g (0,0016 mol) karbonil-diimidazolt adtunk az oldathoz. A reakcióelegyet 1 órán át kevertettük és 1 ml etilén-diamint (0,9 g, 0,015 mol) adtunk hozzá majd további 1 órán át kevertettük. A terméket 20 ml metanol hozzáadásával kicsaptuk, az oldószert dekantáltuk, a polimert rotációs bepárlón szárítottuk (kitermelés: 1,80 g, 90 %).

***Diamino-funkcionalizált Polipropilén-glikoll előállítása.*** 2,0 g (0,001 mol) poli(propilén-glikol)-t 10 ml absz. diklórmétánban oldottunk és 0,400 g (0,0016 mol) karbonil-diimidazolt adtunk az oldathoz. A reakcióelegyet 1 órán át kevertettük és 1 ml etilén-diamint (0,9 g, 0,015 mol) adtunk hozzá, majd további 1 órán át kevertettük. Az elegyet 3x50 ml desztillált vízzel mostuk, a szerves fázist nátrium-szulfáton szárítottuk és szűrés után rotációs bepárlón eltávolítottuk az oldószert (kitermelés: 1,60g, 80%).

## 4. Eredmények és értékelésük

### 4.1 A *n*Butil-Vinil-Éter polimerizációjának vizsgálata $AlH_2Cl$ jelenlétében<sup>84</sup>

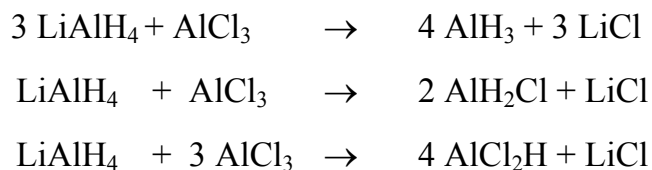
Az izobutil-vinil-éter  $HI/I_2$  iniciátorrendszer jelenlétében végbemenő élő kationos polimerizációja volt az irodalomban leírt első élő karbokationos polimerizáció<sup>34</sup>. Ezen rendszerek élő jellegét hagyományos kinetikai módszerekkel vizsgálták: ábrázolták a keletkezett polimerek számátlag molekulatömegét a polimer tömegének függvényében, valamint a fokozatos monomeradagolás módszerét is használták. Ezek a polimerizációk általában elég lassúak ahhoz, hogy megfelelő időközönként mintákat vegyenek a reakcióelegyből. Az eredmények azt mutatták, hogy a láncnövekedés indukciós szakasz nélkül indul és a molekulatömeg eloszlás értékek az összes vizsgált konverziónál megközelítették a Poisson-féle eloszlást ( $\overline{M}_w / \overline{M}_n \approx 1$ ). Bizonyos körülmények között poláris oldószert ( $CH_2Cl_2$ ) is lehet alkalmazni, amely növeli a polimerizáció sebességét.  $0\text{ }^\circ\text{C}$  fölött mellékreakciók, azaz a hagyományos alkil-viniléter polimerizáció is megjelenhet. Élő polimerizációt nemcsak  $I_2$ , hanem Friedel-Crafts savak pl.  $ZnCl_2$ ,  $ZnBr_2$ ,  $ZnI_2$ , valamint  $SnCl_2$  és  $SnI_2$  is kiválthatnak<sup>35</sup>. A  $HI/ZnI_2$  kombináció sokkal aktívabb mint a  $HI/I_2$  rendszer, a polimerizáció sebessége növekszik és nagyobb molekulatömegű polimereket ( $\overline{M}_n \approx 10^4 - 10^5$ ) kaptak magasabb hőmérsékleten ( $>0\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Az alkil-viniléterek élő módon polimerizálhatók  $EtAlCl_2$ -al feleslegben alkalmazott inert nukleofilek pl. éterek és észterek jelenlétében<sup>2</sup>. Például az izobutil-viniléter nagy molekulatömegű ( $\overline{M}_n > 10^4$ ) és  $\overline{M}_w / \overline{M}_n \approx 1,2$  molekulatömeg eloszlású terméket ad  $EtAlCl_2$ -al 10 % (v/v) etil-acetátot tartalmazó hexánban  $-40 - 25\text{ }^\circ\text{C}$  hőmérséklet tartományban. A polimerek mennyiségét és molekulatömegét nehéz szabályozni, mert a képződő láncok mennyisége változik a hőmérséklettel.

#### 4.1.1. Az alánok

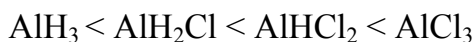
Az alánok széles körben használt redukáló ágensek a szerves és biokémiában<sup>105</sup>. Alumínium-hidridek és alumínium-halogenidek reakciójával állíthatók elő. A lítium-alumínium-hidrid és alumínium-klorid közötti reakciót Ashby és Prather<sup>85</sup> tanulmányozta részletesen. Eredményeik szerint a reakcióban a reagensek

mólarányától függően alán ( $\text{AlH}_3$ ), klór-alán ( $\text{AlH}_2\text{Cl}$ ), vagy diklór-alán ( $\text{AlHCl}_2$ ) képződik:



Brown és munkatársai<sup>86</sup> kimutatták, hogy a vegyes hidridek  $\text{AlCl}_3$  illetve  $\text{LiAlH}_4$  hatására egymásba átalakíthatók.

A halogén-alánok az alánnal ellentétben, éterben monomer éterátjaik formájában léteznek, s nem képeznek polimert<sup>87</sup>. A vegyes hidridek és az  $\text{AlCl}_3$  Lewis-sav-erőssége a klóratom nagy elektronegativitása miatt az alábbi sorrendben nő<sup>88</sup>:

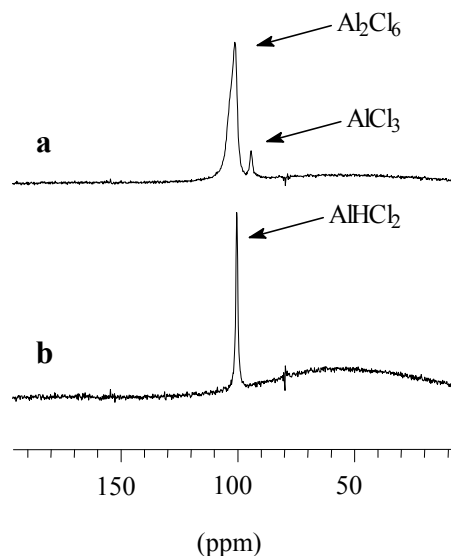


Hidrid-donálási képességük viszont – Ashby epoxidokon végzett vizsgálatai szerint – éppen fordított sorrendet mutat<sup>88</sup>.

Szerves kémiai szintézisekben általában a  $\text{LiAlH}_4 - \text{AlCl}_3$  1:3 arányú elegye, vagyis a diklór-alán vegyes hidrid használatos.

#### 4.1.2. Előkísérletek:

Kísérleteket végeztünk annak eldöntésére, hogy melyik alán a legmegfelelőbb iniciátor a BVE polimerizációjához. Alán ( $\text{AlH}_3$ ), monoklór-alán ( $\text{AlH}_2\text{Cl}$ ), és diklór-alán ( $\text{AlHCl}_2$ ) oldatokat készítettünk  $\text{AlCl}_3$  és  $\text{LiAlH}_4$  a fenti reakcióegyenleteknek megfelelő sztöchiometriai arányban való összekeverésével. A kísérleteket  $\text{Et}_2\text{O}$  és diklórmetán (1:1 v/v) elegyben, illetve tiszta  $\text{Et}_2\text{O}$ -ben hajtottuk végre. Számottevő polimerképződést csak a diklór-alán esetében tapasztaltunk ezért a további kísérletekhez ezt használtuk. Az  $\text{AlCl}_3$  és a  $\text{AlCl}_3/\text{LiAlH}_4$  keverék (mólarány = 3:1) <sup>27</sup>Al-NMR spektrumát az 5. ábra mutatja.



5. ábra

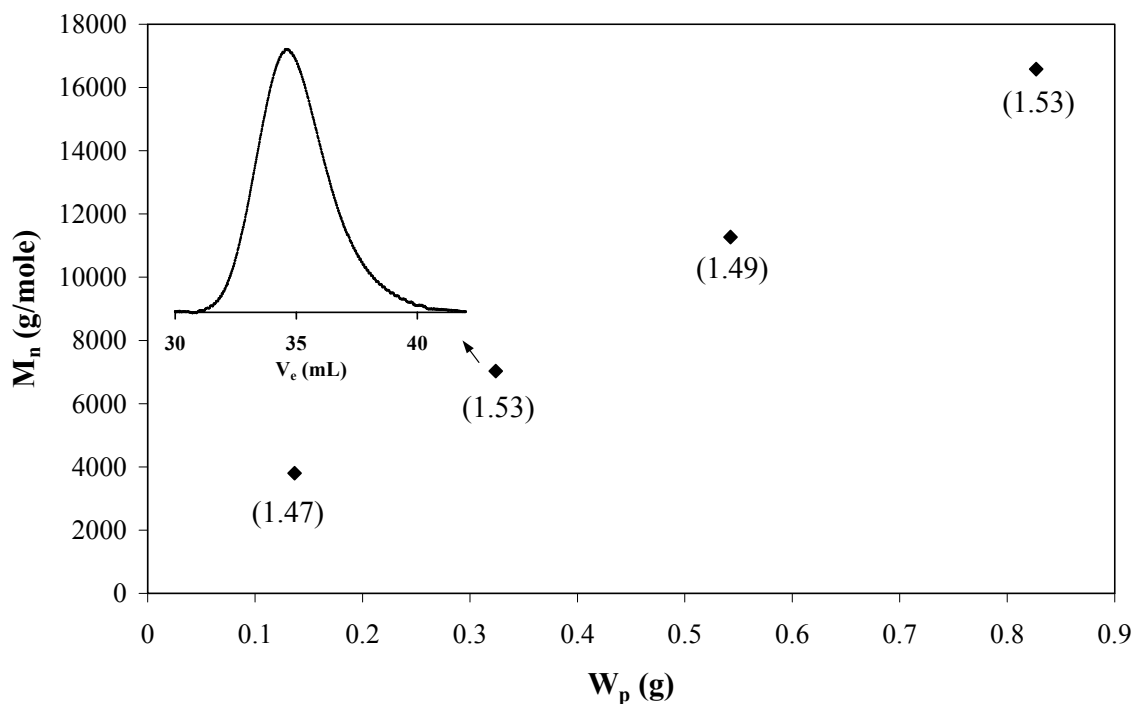
Az  $\text{AlCl}_3$  **(a)**, és  $\text{AlCl}_3/\text{LiAlH}_4$  keverék **(b)** (mólarány = 3:1)  $\text{Et}_2\text{O}$ /diklórmetán (1/1 v/v) elegyben.

Kísérleti körülmények: **(a)**  $[\text{AlCl}_3]=0.075 \text{ mol/dm}^3$ ; **(b)**  $[\text{AlCl}_3]=0.075 \text{ mol/dm}^3$ ,  
 $[\text{LiAlH}_4]=0.025 \text{ mol/dm}^3$ .

A 94 és 101 ppm-nél található csúcsok az  $\text{AlCl}_3$ -hoz és dimer ( $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ ) formájához rendelhetők. A széles csúcsok jellemzőek az  $\text{AlCl}_3$  és  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  közötti gyors csereegyensúlyra.  $\text{LiAlH}_4$  hozzáadása után ezen jelek eltűnnek és egy éles csúcs jelenik meg 101 ppm-nél ami az  $\text{AlHCl}_2$  képződésének tudható be.

Vizsgálataink szerint a polimerizációs reakciók  $\text{Et}_2\text{O}$ /diklórmetán elegyben gyorsabbak voltak és a képződött polimerek polidiszperzitása is szélesebb volt ( $M_w/M_n > 1,7$ ), mint a tiszta  $\text{Et}_2\text{O}$ -ben ( $M_w/M_n \approx 1,3-1,5$ ) végrehajtott reakciók esetén. A további reakciókhoz ezért tiszta  $\text{Et}_2\text{O}$ -t használtunk oldószerként.

A polimerizáció élő jellegének vizsgálatához a lépcsőzetes monomeradagolási (Incremental Monomer Addition, IMA) technikát alkalmaztuk.



6. ábra

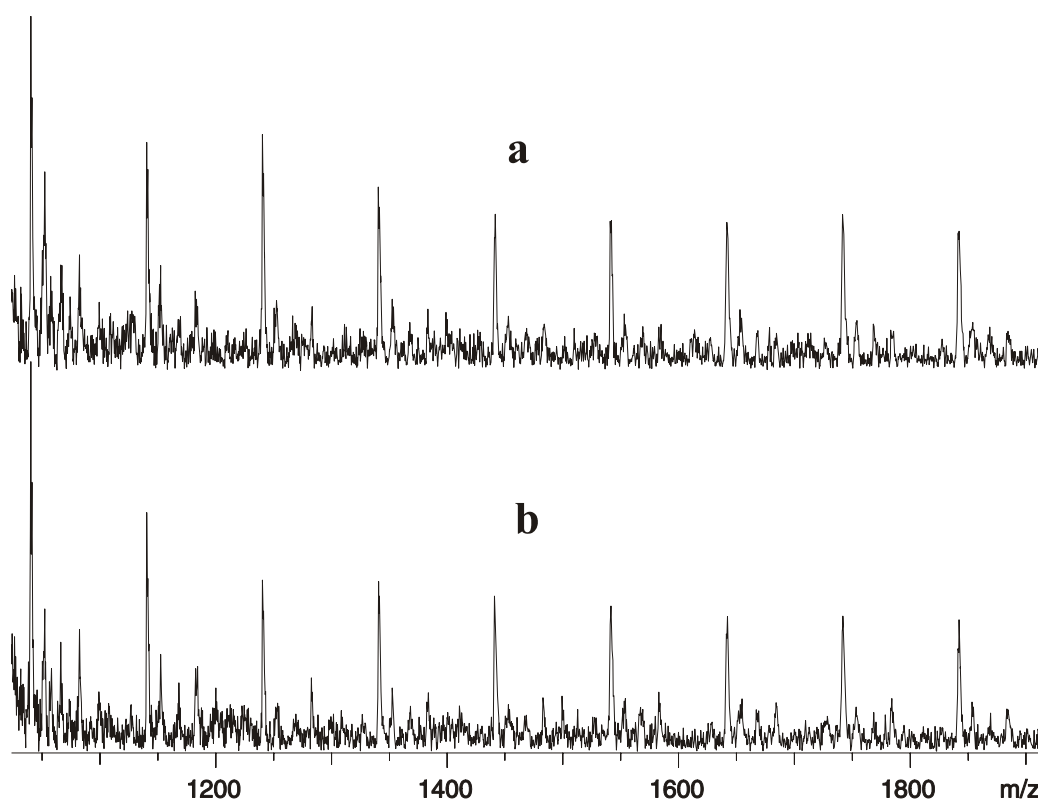
A számátlag molekulatömeg ( $M_n$ ) a képződött polimerek tömegének ( $W_p$ ) függvényében az IMA technika alkalmazásával (a zárójeles számok az  $M_w/M_n$  értékeket mutatják). A beszúrt ábra egy jellemző GPC kromatogrammot mutat. Kísérleti körülmények:  $[I]_0=0,006 \text{ mol/ dm}^3$ ;  $\Delta[BVE]=0,154 \text{ mol/ dm}^3$ ;  $\Delta T=30$  perc  $\text{Et}_2\text{O}$ -ben  $0^\circ\text{C}$ -on..

A 6. ábrából látható, hogy az  $M_n$  értékek egyenes arányban állnak a képződött polimerek tömegével ( $W_p$ ) ami a polimerizáció élő jellegére utal. A  $M_w/M_n$  értékek a gyorsan iniciált élő polimerizáció esetében vártnál nagyobbak ( $M_w/M_n \sim 1,5$ ). Másrészt a  $M_w/M_n$  értékek és az ábrán látható GPC csúcs alakja a lassú iniciálásra jellemző. Az előzőek alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy a BVE  $\text{AlHCl}_2$  által iniciált polimerizációja lassú iniciálású, élő polimerizáció.

#### 4.1.3. Protoncsapda hatása a polimerizációra

Régóta ismert, hogy az oldószerben lévő protikus szennyeződésekől származó proton monomerre való addíciója is képes polimerizációt kiváltani. A nemkívánatos protikus

iniciálás elkerülésére különféle protoncsapdákat alkalmaznak, például a 2,6-di-terc-butil- piridint (DTBP). A protoncsapdák olyan szerves molekulák, amelyek erős nukleofilek, viszont megfelelő sztérikus gátlással elérhető, hogy a nukleofil centrum csak a protonnal lépjen kölcsönhatásba és a növekvő láncvéget változatlanul hagyja. Az iniciálás folyamatának felderítésére két párhuzamos reakciót hajtottunk végre azonos reakciókörülményekkel, DTBP jelenlétében, illetve protoncsapda nélkül. A képződött polimerek tömegében és számátlag molekulatömegében nem volt megfigyelhető jelentős eltérés. A 7. ábrán látható, hogy a MALDI-TOF MS vizsgálatok szerint a polimerek finomszerkezetében sem figyelhető meg eltérés.



7. ábra

Poli(butil vinil éter) minták nagyított MALDI-TOF MS spektrumai: **(a)** DTBP hozzáadása nélkül és **(b)** DTBP jelenlétében. Kísérleti körülmények:  $[BVE]_0 = 0,62 \text{ mol/dm}^3$ ;  $[I]_0 = 0,004 \text{ mol/dm}^3$ ;  $[DTBP] = 0,001 \text{ mol/dm}^3$  reakcióidő = 45 perc  $\text{Et}_2\text{O}$ -ben  $25^\circ\text{C}$ -on.

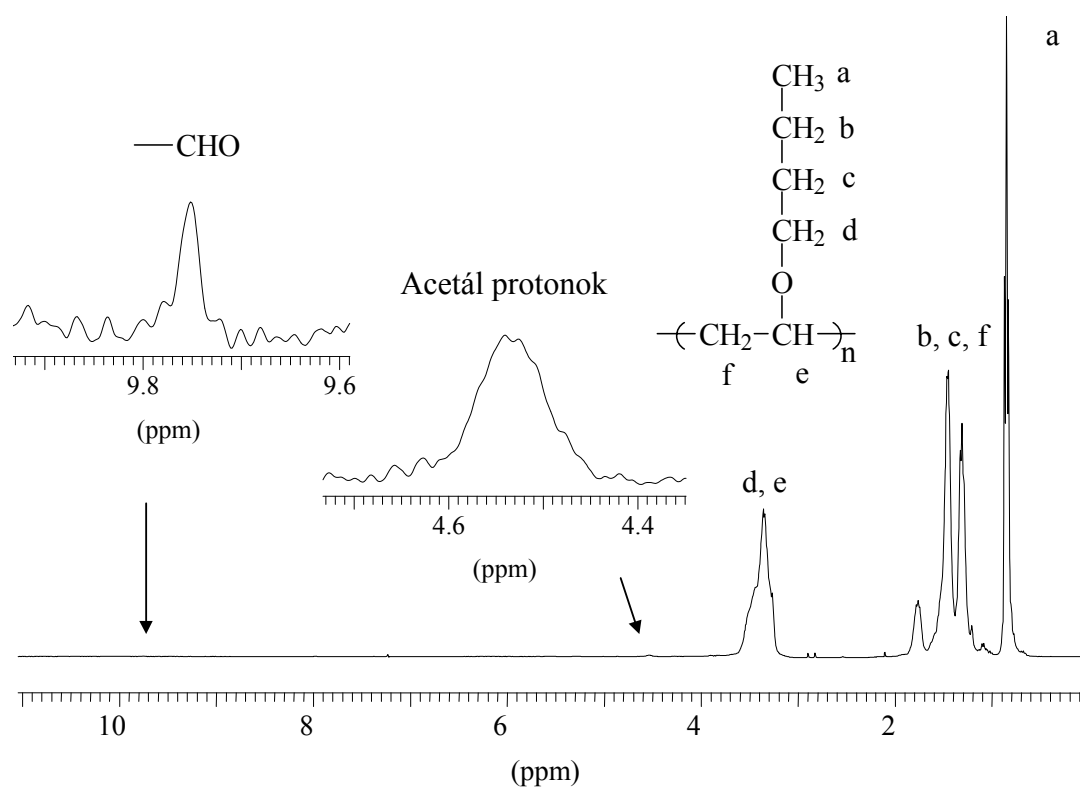
Ha a fő iniciálási folyamat mellett protikus iniciálás is végbemenne, akkor kétféle fejcsoportú (iniciátorfragmens és hidrogén) polimerláncból állna a képződött polimer. A kétféle fejcsoport tömege jelentősen különbözik ezért a termék MALDI TOF

tömegspektrumában két jól elkülönülő sorozatot kellene kapnunk. Ezért a protoncsapda jelenlétében és távollétében végrehajtott kísérletek során kapott kísérleti adatok birtokában megállapíthatjuk, hogy direkt iniciálás megy végbe, a protikus iniciálás elhanyagolható. Az iongenerálás így a következő:



#### 4.1.4. Végcsoport meghatározás

A poli(BVE)  $^1\text{H}$ -NMR spektruma a hozzá tartozó asszignációkkal a 8. ábrán látható.



8.ábra

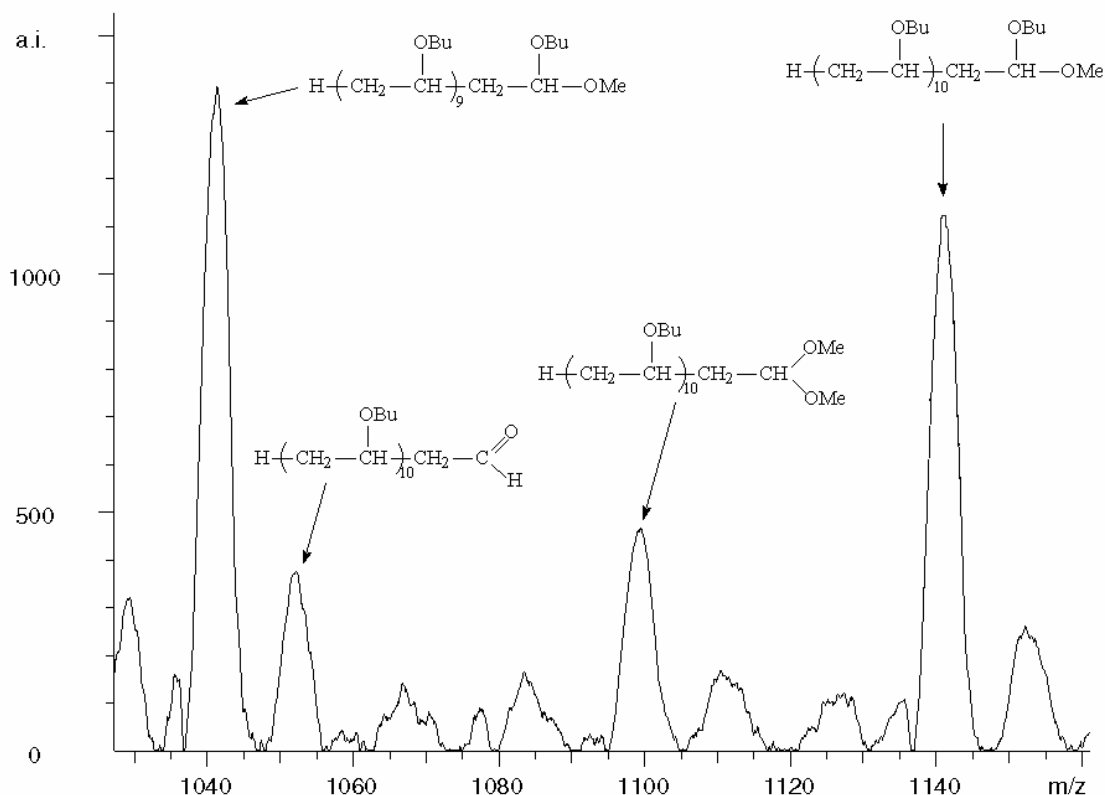
A poly(BVE)  $^1\text{H}$ -NMR spektruma (360 MHz)  $\text{CDCl}_3$ -ban. Kísérleti körülmények:  
 $[\text{BVE}]_0 = 0,62 \text{ mol/dm}^3$ ;  $[\text{AlHCl}_2]_0 = 0,004 \text{ mol/dm}^3$ ; reakcióidő=5 perc,  $\text{Et}_2\text{O}$ -ben 25  
 $^{\circ}\text{C}$ -on,  $M_n = 4800 \text{ g/mol}$  GPC-vel.

Az aldehid és acetál protonokhoz tartozó jelek 9.76 és 4.54 ppm-nél azonosíthatók. Az NMR-spektroszkópiás eredmények kiegészítésére és a pontosabb

végcsoportmeghatározás érdekében méréseket végeztünk. A MALDI-TOF MS rendkívül hasznos technika a molekulatömeg, molekulatömeg eloszlás és a végcsoportok meghatározására, mert lehetővé teszi a fragmentáció nélküli ionizációt. Az (n) ismétlődő egységből álló (M) tömegű csúcs helyzete a 16. egyenlettel fejezhető ki.

$$M = nM_r + M_{\text{end}} + M_{\text{cat}}, \quad (16)$$

ahol  $n$ ,  $M_r$ ,  $M_{\text{end}}$  and  $M_{\text{cat}}$  az ismétlődő egység, a végcsoportok és a mintához adott kationizáló ágens (esetünkben  $\text{Li}^+$ ) tömege. Az 9. ábra a poli(BVE) MALDI-TOF MS spektrumának kinagyított részletét mutatja.



9. ábra

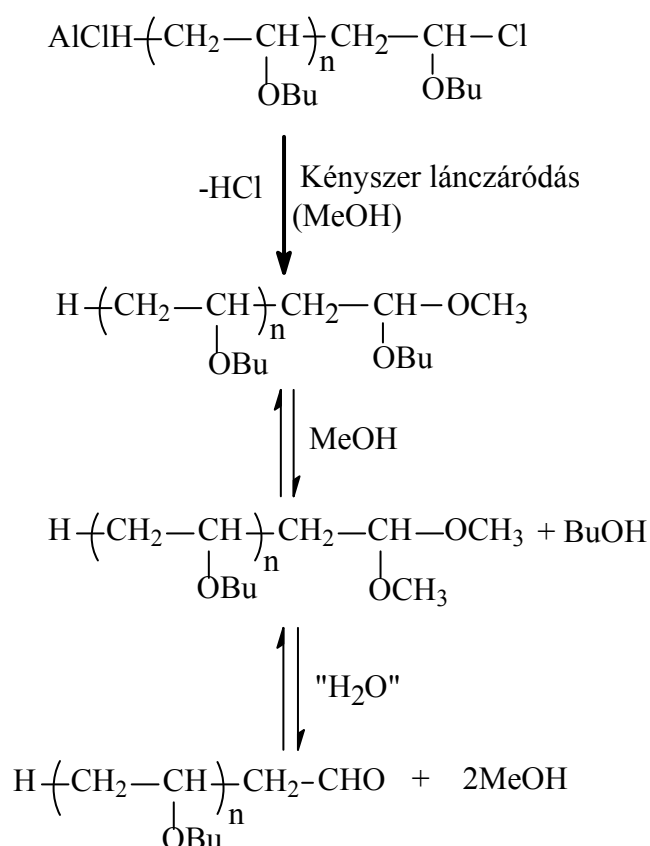
A poli(BVE) MALDI-TOF MS spektrumának nagyított részlete.

A kísérleti körülmények azonosak a 8.ábránál ismertettekkel

Az ábrán jól látható, hogy három különböző végcsoportot különböztethetünk meg: vegyesacetál (-CHOMeOBu), aldehid (-CHO) és egy homoacetál típusú (-CH(OMe)<sub>2</sub>) végcsoportot. A megfelelő lítiummal kationizált csúcsok intenzitás arányai alapján,

azonos ionizációs valószínűséget feltételezve, a poli(BVE) 62%, 17%, és 21%-ban tartalmazza a vegyesacetál, az aldehid és az acetál végcsoportokat. A 8. ábrán bemutatott  $^1\text{H-NMR}$  spektrumból számítható 15% aldehid tartalom nagyon jó egyezésben van a MALDI-TOF MS spektrumból számolt adattal.

Ezen végcsoportok a kloroacetál végcsoportból vezethetők le klorid-ion eliminációval a metanollal történő kényszerített lánczáródás során (5. képletábra)



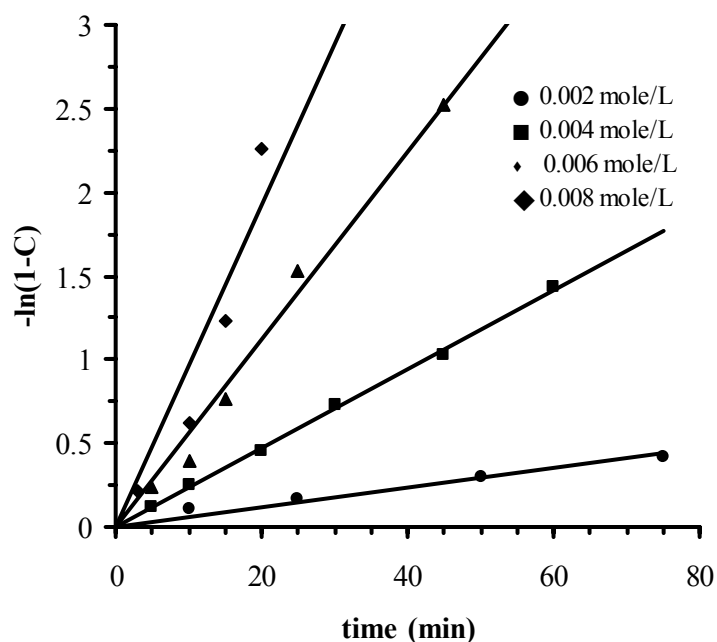
5. képletábra

A metanollal történő kényszerített lánczáródás javasolt mechanizmusa.

A metanollal történő kényszerített lánczáródás során vegyes acetál is képződhet, amely a fölös metanollal reagálva homoacetált hoz létre. A homoacetál egyensúlyban van az aldehiddel víznyomok jelenlétében. A három különböző végcsoport egyidejű jelenléte a vegyes acetál, a homoacetál és az aldehid csoport egymásba való átalakulásával magyarázható. A polimer levegőn való állása során az aldehid végcsoport aránya nő a többi végcsoportéhoz képest.

#### 4.1.5. Kinetikai vizsgálatok

A reakciósebesség függését a BVE és az  $\text{AlHCl}_2$  kezdeti koncentrációjától, különböző hőmérsékleteken végzett hagyományos (All Monomer In, AMI) kísérletekkel határoztuk meg. Az  $\ln([M]_0/[M])$  értékeket a reakcióidő függvényében különböző iniciátor koncentrációknál a 10. ábra mutatja.



10. ábra

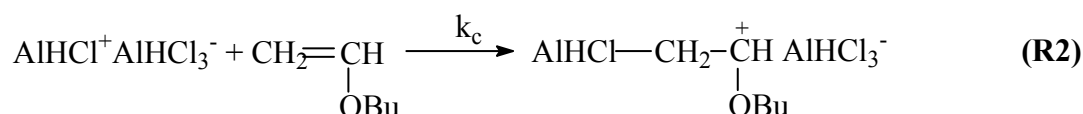
Az  $\ln([M]_0/[M])$  – reakcióidő összefüggés az iniciátor koncentráció függvényében.

Kísérleti körülmények:  $[\text{BVE}]_0 = 0,62 \text{ mol/dm}^3$ ; dietiléter  $25^\circ\text{C}$ .

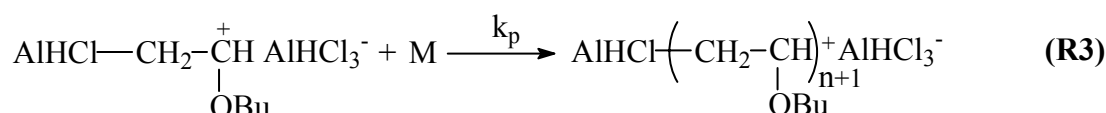
A kísérleti adatok az origóból induló egyenest adnak, amely a láncnövekedés elsőrendű monomer koncentráció függését jelzi. A 10. ábrából az is kitűnik, hogy a  $([M]_0/[M])$ -idő ábrázolások az iniciátor koncentrációjának növelésével egyenes arányban egyre nagyobb meredekségű egyeneseket adnak. A meredekségekből a láncnövekedés látszólagos sebességi állandója ( $k_{\text{app}}$ ) kiszámítható.

A BVE  $\text{AlHCl}_2$  által iniciált polimerizációjának főbb kinetikai lépéseit a 6. képletábra mutatja.

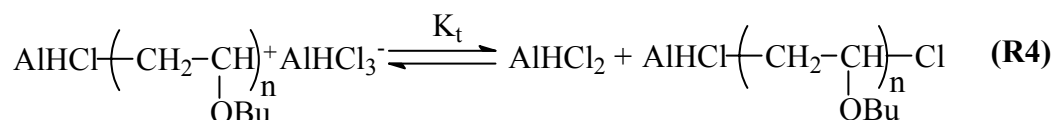
### *Iniciálás*



### *Láncnövekedés*



### *Lánczáródás-újrainiciálás*



## 6. képletábra

A BVE  $\text{AlHCl}_2$  által iniciált polimerizációjának javasolt mechanizmusa

A karbénium ionokat és az „alvó” (dormant) részecskéket  $\text{P}^+$ -al és  $\text{P}$ -vel jelölve valamint feltételezve, hogy  $\text{P}^+$  koncentrációja jóval kisebb, mint  $\text{P}$ -é a következő differenciálegyenletet állíthatjuk fel a 6. képletábra alapján.

$$d[\text{P}]/dt = k_c[\text{AlHCl}^+\text{AlHCl}_3^-][\text{M}] \quad (17)$$

Ahol  $[\text{M}]$  a monomer pillanatnyi koncentrációja.

Gyors önionizációs egyensúlyt feltételezve az R1 lépésben (lásd 6. képletábra) a 18. egyenlethez jutunk.

$$[\text{AlHCl}^+\text{AlHCl}_3^-] = K_i[\text{AlHCl}_2]^2 \quad (18)$$

A 18. egyenletet a 17.-be helyettesítve és  $\text{AlHCl}_2$ -t  $\text{I}$ -vel jelölve a 19. egyenletet kapjuk:

$$d[P]/dt = k_c K_i I^2 [M] \quad (19)$$

Az **R3** lépésben elsőrendű monomerfogyást feltételezve, a láncnövekedés sebességét a 20. egyenlet adja.

$$-d[M]/dt = k_p[P^+][M] = (k_p/K_t) [P][I][M] \quad (20)$$

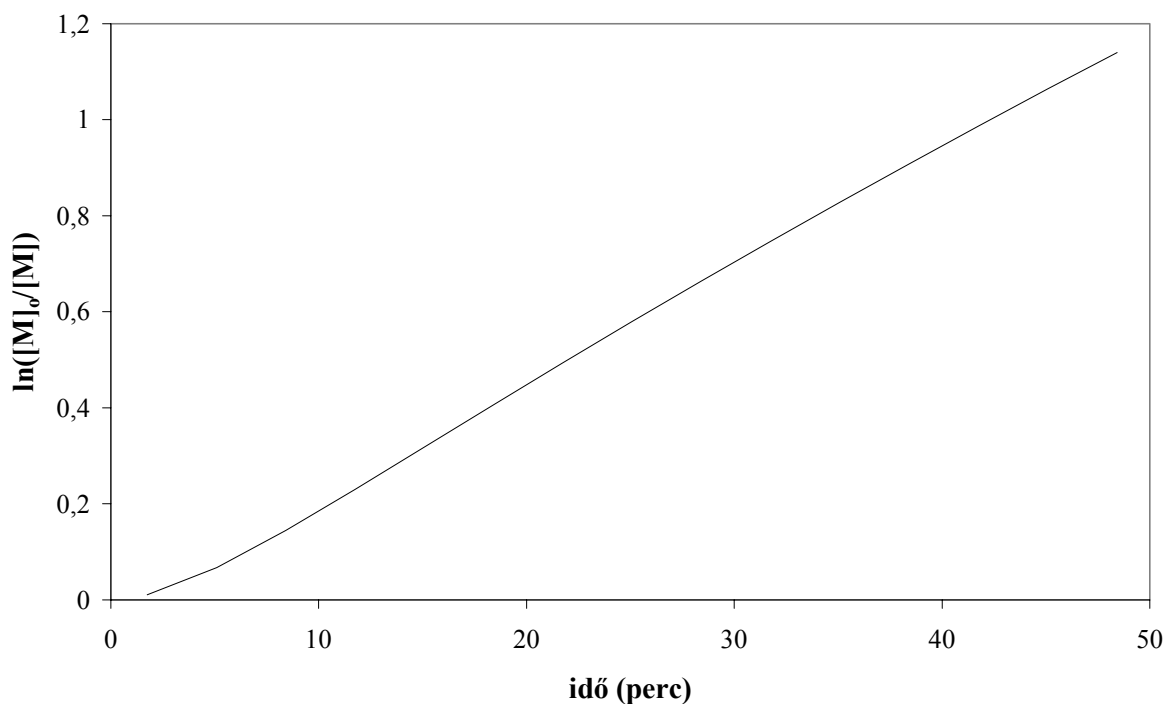
Mivel  $[P^+] \ll [P]$ , a pillanatnyi iniciátor koncentráció  $[I]_o - [P]$ , ahol  $[I]_o$  az iniciátor kezdeti koncentrációja, azaz,  $[I] = [I]_o - [P]$ , ezért a 20. egyenletből következik a 21. egyenlet:

$$-d[M]/dt = (k_p/K_t) [P]([I]_o - [P])[M] = Q \bullet M \quad (21)$$

Érdekes módon a 21. egyenletben a  $Q=[P]([I]_o - [P])$  szorzat ugyanúgy változik, mint a  $[P]([I]_o-[I])$  szorzat. A maximum érték  $[P]=[I]_o/2$ , és ha az iniciátor hatékonyság 50%, vagy nagyobb, akkor a  $\ln([M]_o/[M])$ - idő összefüggés egyenest ad és a láncnövekedés látszólagos sebességi állandója ( $k_{app}$ ) közel  $(k_p/K_t)([I]_o/2)^2$ , azaz, viszonylag nagy iniciátor hatékonyság esetén a 20. egyenlet elsőrendű differenciál egyenletté egyszerűsödik (22. egyenlet):

$$-d[M]/dt = k_{app}[M] \quad (22).$$

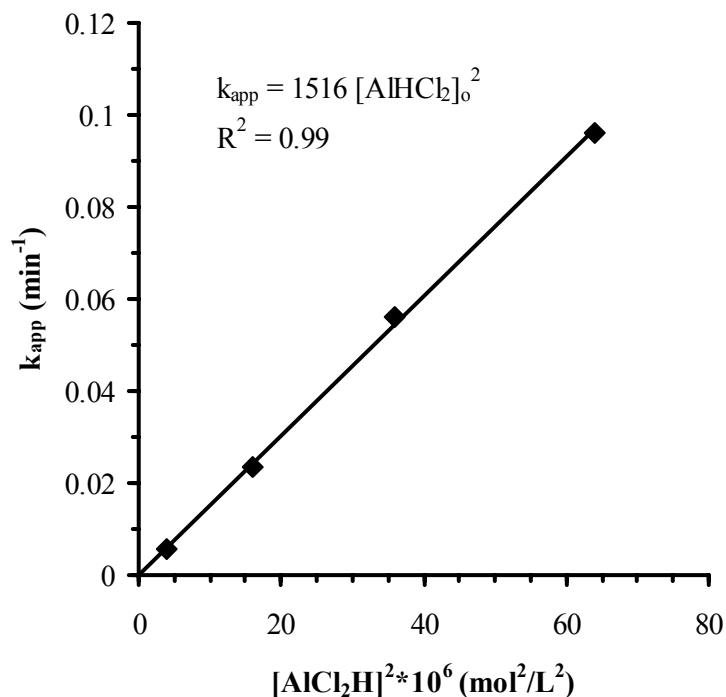
Ezen feltételezés bizonyítására a 19-20. differenciál egyenleteket numerikusan is megoldottuk és az eredményt a 11. ábra mutatja. Ebben a modellszámításban az iniciátorfogyást is figyelembe vettük, bár ha az iniciátor fogyást elhanyagoljuk, akkor a  $\ln\{(1+c^{1/2})/(1-c^{1/2})\}$ -idő összefüggés ( $c$  a konverzió) egyenest ad. A  $k_p/K_t$  és  $k_c K_i$  értékeit úgy választottuk meg, hogy a számítási eredmények megegyezzenek a kísérleti adatokkal.



11. ábra

A számított  $\ln([M]_0/[M])$  - idő összefüggés ábrázolása. A számítási paraméterek:  $k_c/K_t=30 \text{ (mol/dm}^3\text{)}^{-2}\text{min}^{-1}$ ,  $k_p/K_t=6000 \text{ (mol/dm}^3\text{)}^{-2}\text{min}^{-1}$ ,  $[BVE]_0=0,62 \text{ mol/dm}^3$  és  $[AlHCl_2]=0,004 \text{ mol/dm}^3$ .

Amint a 11. ábrából látható a  $\ln([M]_0/[M])$  időbeli változása közel egyenest ad. A nagyon kis értékű tengelymetszetet nagyon nehéz kísérletileg kimutatni. Az egyenes meredeksége, mint már említettük közel  $k_{app} = k_p/K_t([I]_0/2)^2$ . A 6. képletábrán felvázolt mechanizmus szerint tehát a látszólagos sebességi állandó egyenesen arányos  $[I]_0^2$ -el azaz, a  $k_{app}$  az iniciátor koncentráció négyzetének függvényében ábrázolva egyenest kell, hogy adjon, ami jó egyezésben van a kísérleti tapasztalatokkal (12. ábra).



12. ábra

A  $k_{app}$  -  $[AlHCl_2]_o^2$  ábrázolás.

Kísérleti körülmények:  $[BVE]_0 = 0,62 \text{ mol/dm}^3$ ; dietil-éterben 25 °C-on.

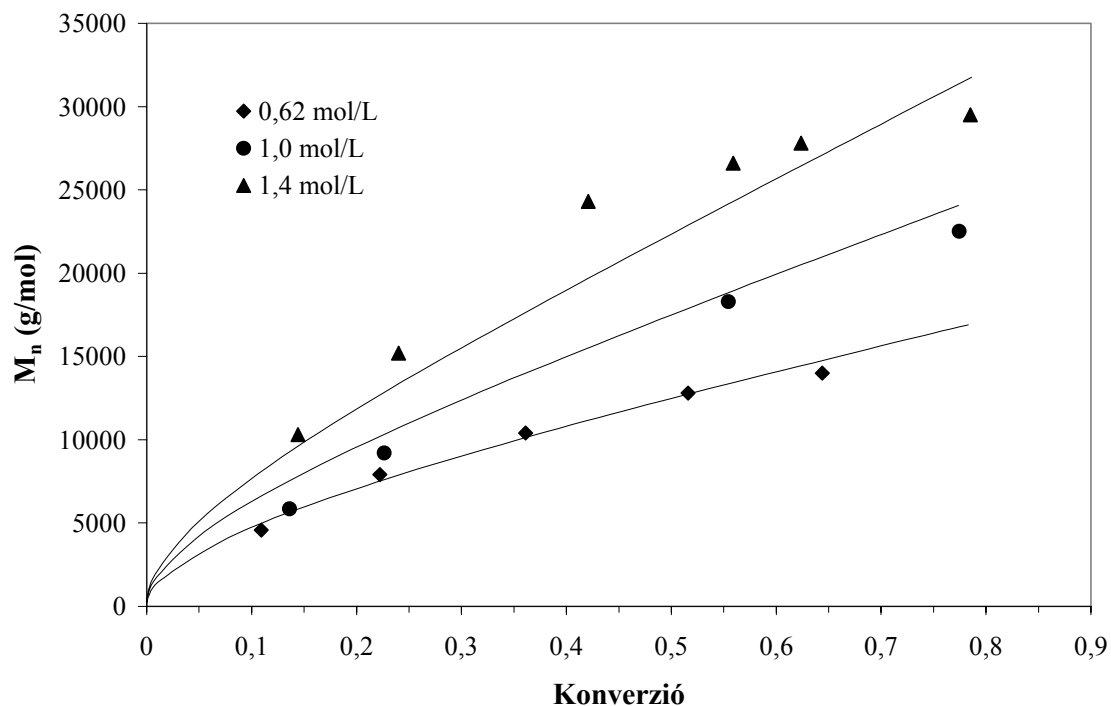
Következésképpen a 23. egyenlet felhasználásával  $k_p/K_t$  értéke meghatározható az  $\ln([M]_0/[M])$  – idő összefüggés meredekségéből.

$$k_p/K_t \approx 4k_{app}/[I]_o^2 \quad (23)$$

A számátlag polimerizációfok ( $DP_n$ ) a 24. egyenlettel fejezhető ki azzal a feltételezéssel, hogy  $[P^+] \ll [P]$ :

$$DP_n = ([M]_0 - [M])/[P] \quad (24)$$

A különböző kezdeti monomerkoncentrációk esetén kísérletileg meghatározott és számított  $M_n$  értékeket a 13. ábrán láthatjuk. A számított  $M_n$  értékeket a 24. egyenlet és a 19-20. egyenlet numerikus megoldásával kapjuk.



14. ábra

A kísérleti és számított  $M_n$  értékek a konverzió függvényében.

A számítási paraméterek:  $k_c/K_i=30 \text{ (mol/dm}^3\text{)}^{-2}\text{min}^{-1}$ ,  $k_p/K_t=6000 \text{ (mol/dm}^3\text{)}^{-2}\text{min}^{-1}$  és  $[\text{AlHCl}_2]_0=0,004 \text{ mol/dm}^3$ . A jelölések a kísérleti, a folyamos vonalak a számított  $M_n$  értékeket jelölik.

A 4-6. egyenletek felhasználásával a 25. egyenletet írhatjuk fel.

$$-d[M]/d[P] = \alpha[P]/([I]_0 - [P]); \text{ ahol } \alpha = k_p/(k_c K_i K_t) \quad (25)$$

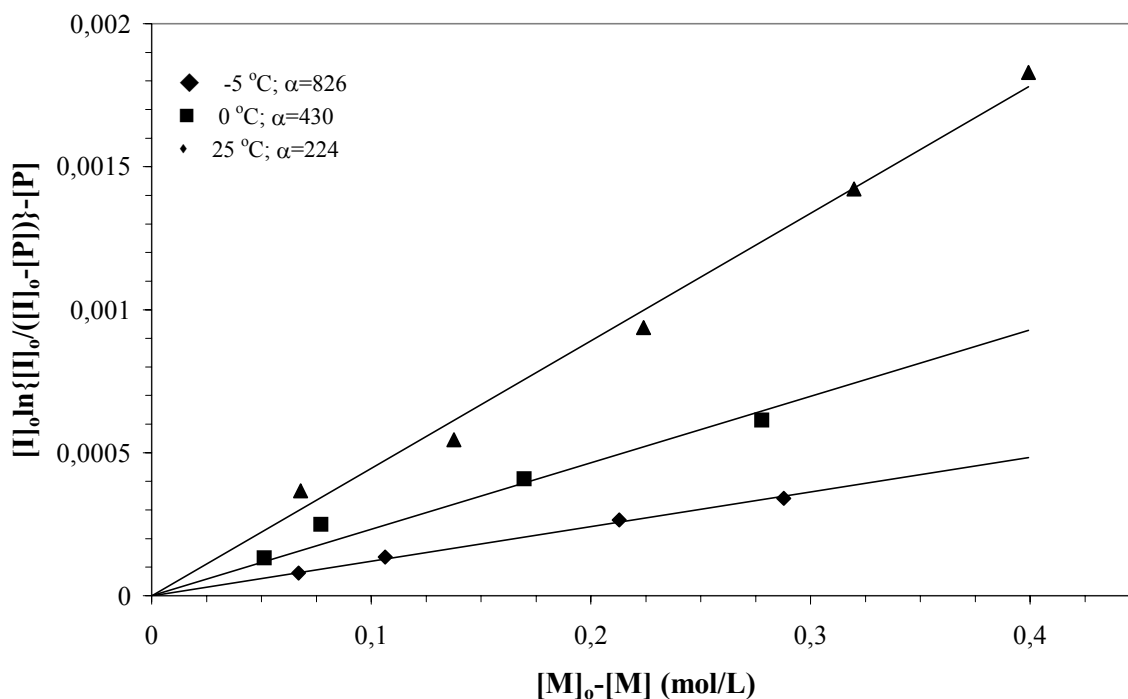
A differenciál egyenletet megoldva:

$$[M]_0 - [M] = \alpha[I]_0 \ln \{ [I]_0 / ([I]_0 - [P]) \} - \alpha[P] \quad (26)$$

A 26. egyenletet átrendezve a 27. egyenlethez jutunk.

$$[I]_0 \ln \{ [I]_0 / ([I]_0 - [P]) \} - [P] = (1/\alpha) \{ [M]_0 - [M] \} \quad (27)$$

A 27. egyenlet alapján a  $[I]_0 \ln \{ [I]_0 / ([I]_0 - [P]) \} - [P]$  értékeket  $\{ [M]_0 - [M] \}$  függvényében ábrázolva, ahol  $[P] = ([M]_0 - [M]) / DP_n$ , origóból induló egyenest kell kapnunk. Ennek bizonyítására a fent említett összefüggést különböző hőmérsékleteken ábrázoltuk (15. ábra).



15. ábra

$[I]_0/[P]) \ln \{ [I]_0 / ([I]_0 - [P]) \} - [P]$  vs.  $\{ [M]_0 - [M] \}$  összefüggés ábrázolása különböző hőmérsékleteken.

Kísérleti körülmények:  $[BVE]_0 = 0,62 \text{ mol/dm}^3$ ;  $[AlHCl_2]_0 = 0,004 \text{ mol/dm}^3$ ; dietil-éterben.

A 15. ábrán jól látható, hogy a kísérleti adatok megfelelnek a 27. egyenletnek, ezért  $\alpha$  értéke az ábrából meghatározható. Látható továbbá, hogy a hőmérséklet csökkentésével  $\alpha$  értéke nő.  $\alpha$  és  $k_p/K_t$  értékeinek különböző hőmérsékleteken történő meghatározása (a 27. és 22. egyenletekből) lehetővé teszi a  $k_c/K_i$  értékek ( $\alpha = k_p/(k_c K_i K_t)$ ) és az Arrhenius egyenlet felhasználásával az iniciálás és a

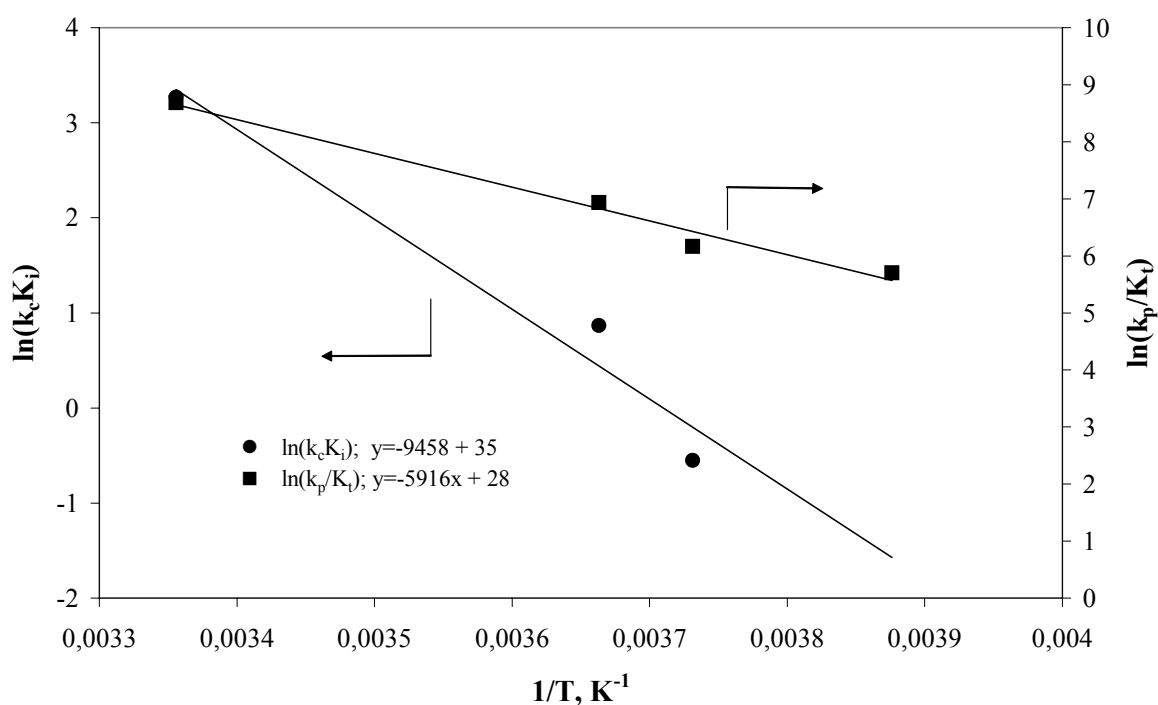
láncnövekedés aktiválási energiáinak meghatározását. A különböző hőmérsékleteken meghatározott  $k_p/K_t$  és  $k_cK_i$  értékeket az 1. táblázat foglalja össze.

### 1. táblázat

A polimerizáció különböző hőmérsékleteken meghatározott  $k_p/K_t$  és  $k_cK_i$  értékei

| Hőmérséklet (°C) | $k_p/K_t$ (M <sup>-2</sup> min <sup>-1</sup> ) | $k_cK_i$ (M <sup>-2</sup> min <sup>-1</sup> ) |
|------------------|------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| 25               | 5900                                           | 26,3                                          |
| 0                | 1025                                           | 2,38                                          |
| -5               | 475                                            | 0,57                                          |
| -15              | 300                                            | -                                             |

A  $k_c/K_i$  és  $k_p/K_t$  nagymértékű hőmérsékletfüggése nagy aktiválási energia értékekre utal az iniciálás és a láncnövekedés esetén. A  $k_c/K_i$  és  $k_p/K_t$  Arrhenius féle ábrázolását a 16. ábrán láthatjuk.



16. ábra

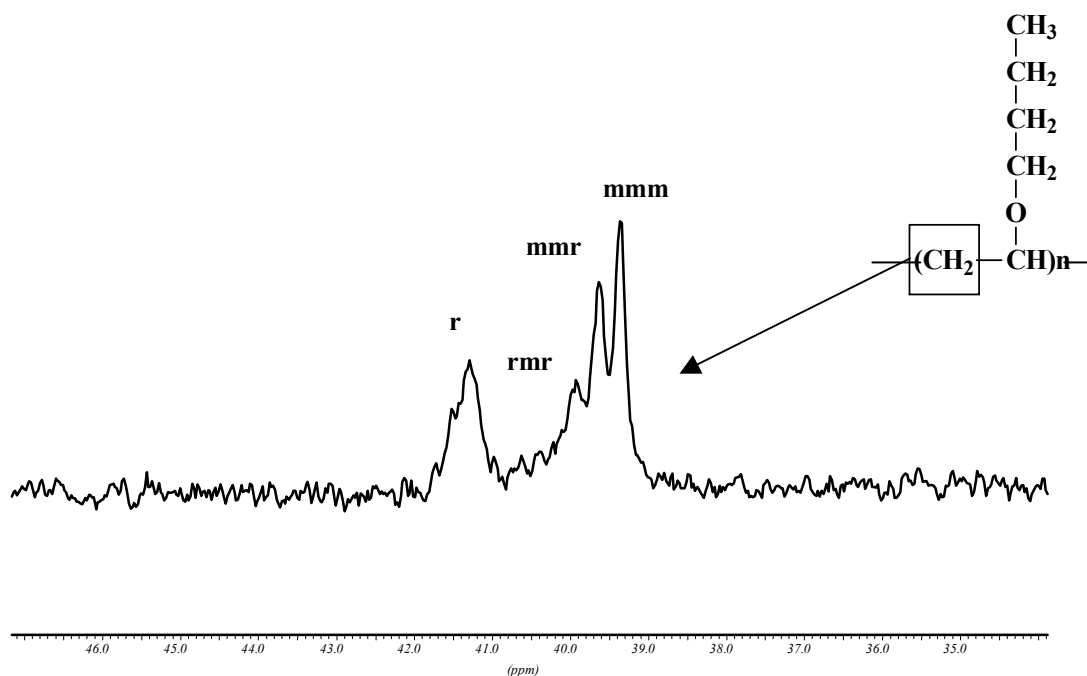
Az Arrhenius-féle ábrázolás a BVE  $\text{AlHCl}_2$  által iniciált polimerizációjára.

Kísérleti körülmények:  $[\text{BVE}]_0 = 0,62 \text{ mol/dm}^3$ ;  $[\text{AlHCl}_2]_0 = 0,004 \text{ mol/dm}^3$ ; dietil-éterben

A 16. ábrán található egyenesek meredekségéből 79 illetve 49 kJ/mol bruttó aktiválási energia értékeket kaptunk az iniciálásra ( $k_c/K_i$ ) és a láncnövekedésre ( $k_p/K_t$ ). A 6. képletábrán vázolt direkt iniciálásos mechanizmus ezért jól használható a BVE  $\text{AlHCl}_2$  által iniciált polimerizációjának főbb kinetikai tulajdonságának leírására.

#### 4.1.6. A polimerizáció sztereoregularitása<sup>89</sup>

A képződött polimerek takticitását  $^{13}\text{C}$ -NMR mérésekkel vizsgáltuk. A 17. ábra egy reprezentatív nagyított  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumot szemléltet.



17. ábra

A poli(BVE)  $^{13}\text{C}$ -NMR spektruma  $\text{CDCl}_3$ -ban (360 MHz). Kísérleti körülmények:

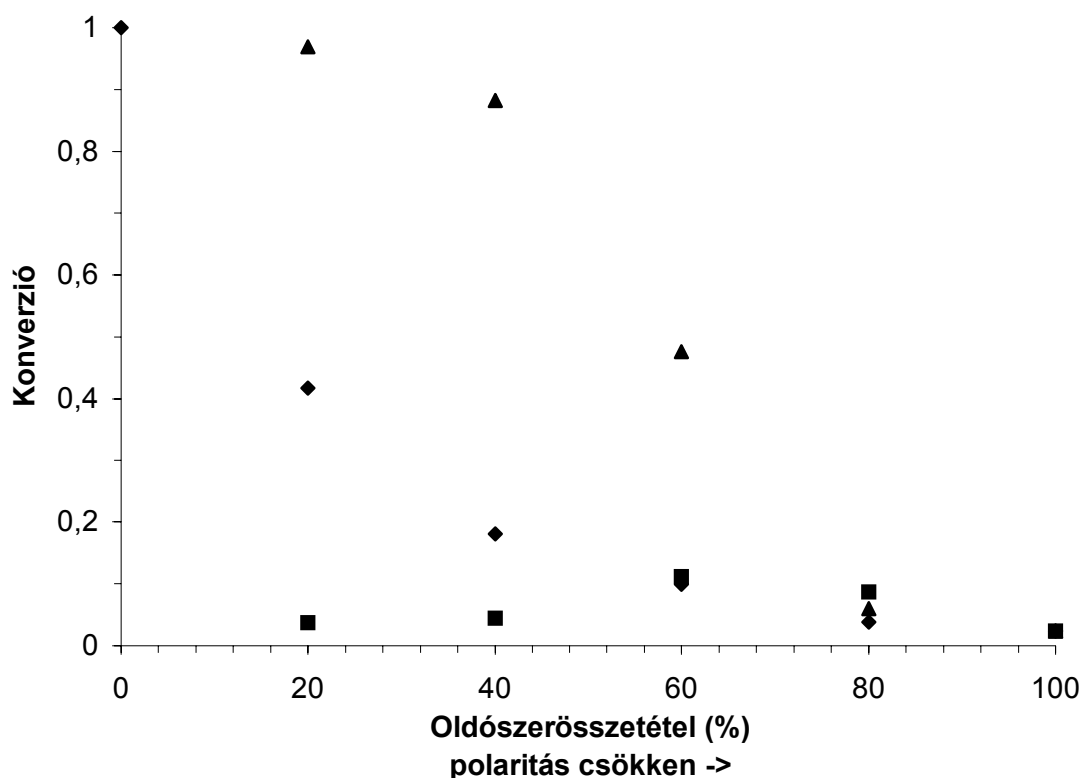
$[\text{BVE}]_0 = 0,62 \text{ M}$ ;  $[\text{AlHCl}_2]_0 = 0,004 \text{ M}$ ; reakcióidő=480 perc,

oldószer:  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $-60^\circ\text{C}$ ,  $M_n = 4800 \text{ g/mol}$ .

A poli(BVE) diád-eloszlását a láncközi metilén csoportokhoz tartozó jól elkülönülő jelek integrálarányaiból számoltuk (ahol m a mezo r a racém diádokat jelöli). A mezo diádokhoz tartozó jel a triád eloszlásnak megfelelően 3 csúcsra hasad fel.

#### 4.1.7. A reakciósebesség és a takticitás függése az oldószerösszetételtől

Annak vizsgálatára, hogyan függ a reakciósebesség és a képződő polimerek takticitása az oldószer összetételtől, polimerizációs reakciókat végeztünk – 60 °C-on dietil-éter, hexán és diklórmétán különböző arányú elegyeiben. A reakciósebesség függését az oldószerösszetételtől a 18. ábra szemlélteti.



18. ábra

A reakciósebesség függését az oldószerösszetételtől  
(T=-60 °C, [BVE]=0,62 M, [AlCl<sub>2</sub>H]=0,004 M, t=480 min)  
(◆):Et<sub>2</sub>O/DKM, (■):Hexán/Et<sub>2</sub>O, (▲):DKM/Hexán

Általánosságban elmondhatjuk, hogy a konverzió nő az oldószer polaritásával, amely szintén a polimerizáció kationos jellegét támasztja alá. Az Et<sub>2</sub>O/DKM esetben meredeken csökkenő görbét kaptunk. Hasonló tendencia figyelhető meg a Hexán/DKM keverék esetében is, annyi különbséggel, hogy a konverzió értékek magasabbak. Az Et<sub>2</sub>O/Hexán elegy esetében megfigyelhető maximumgörbét az éter és az alán között lejátszódó komplexképződési reakcióval magyarázzuk: a komplexált alán nem vesz részt az iniciálásban.

Közel 100 % konverziót csak a DKM/Et<sub>2</sub>O és DKM/hexán elegyekben érhetünk el (DKM>80 %), míg Et<sub>2</sub>O/hexán elegyben a konverzió nagyon alacsony (<20%) viszont a maximális izotaktikus hányad ebben az elegyben kapható.

A képződött polimerek takticitását a 2. táblázatban tüntettük fel.

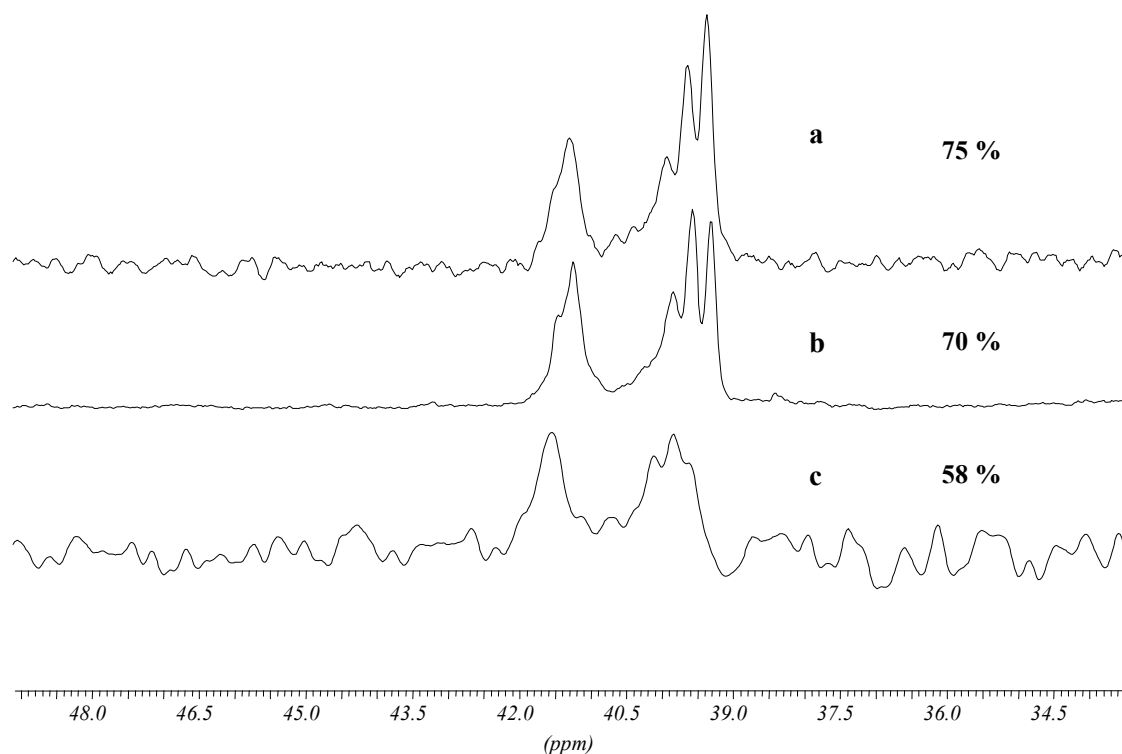
## 2.táblázat

A képződött polimerek izotaktikus hányadának oldószerfüggése  
(Reakciókörülmények T=-60 °C, BVE=0,10 M, AlHCl<sub>2</sub>=0,004 M, t=480 min)

| Oldószer                            | Izotaktikus hányad | Mn (g/mol) | MWD  |
|-------------------------------------|--------------------|------------|------|
| Et <sub>2</sub> O                   | 70 %               | 1000       | 1,18 |
| Et <sub>2</sub> O/Hexán (8:2)       | 70 %               | 1600       | 1,41 |
| Et <sub>2</sub> O/Hexán (6:4)       | 70 %               | 2200       | 1,60 |
| Et <sub>2</sub> O/Hexán (4:6)       | 75 %               | 6000       | 2,21 |
| Et <sub>2</sub> O/Hexán (2:8)       | 75 %               | 10000      | 2,20 |
| Hexán                               | 75 %               | 51000      | 1,89 |
| DKM/Hexán (8:2)                     | 69 %               | 40000      | 2,18 |
| DKM/Hexán (6:4)                     | 71 %               | 77000      | 1,93 |
| DKM/Hexán (4:6)                     | 75 %               | 77000      | 1,96 |
| DKM/Hexán (2:8)                     | 66 %               | 123000     | 1,74 |
| DKM                                 | 58 %               | 37000      | 2,51 |
| Et <sub>2</sub> O/DKM (8:2)         | 70 %               | 1200       | 1,27 |
| Et <sub>2</sub> O/DKM (6:4)         | 69 %               | 2400       | 1,74 |
| Et <sub>2</sub> O/DKM (4:6)         | 65 %               | 8600       | 2,00 |
| Et <sub>2</sub> O/DKM (2:8)         | 58 %               | 26000      | 1,80 |
| DKM/Et <sub>2</sub> O/Hexán (1:1:1) | 66 %               | 4100       | 1,96 |

Az izotaktikus hányad a hexántartalommal, azaz a polaritás csökkenésével együtt nő. A 2. táblázatból látható, hogy tiszta hexánban, valamint hexán és dietil éter 6/4 és 8/2 (v/v) elegyében az izotaktikus polimer hányad 75 %. Ez a maximális érték amelyet a hőmérséklet további csökkentésével sem lehet növelni.

A 19. ábra a hexánban, dietil éterben és diklór metánban képződött polimerek nagyított <sup>13</sup>C-NMR spektrumát mutatja.



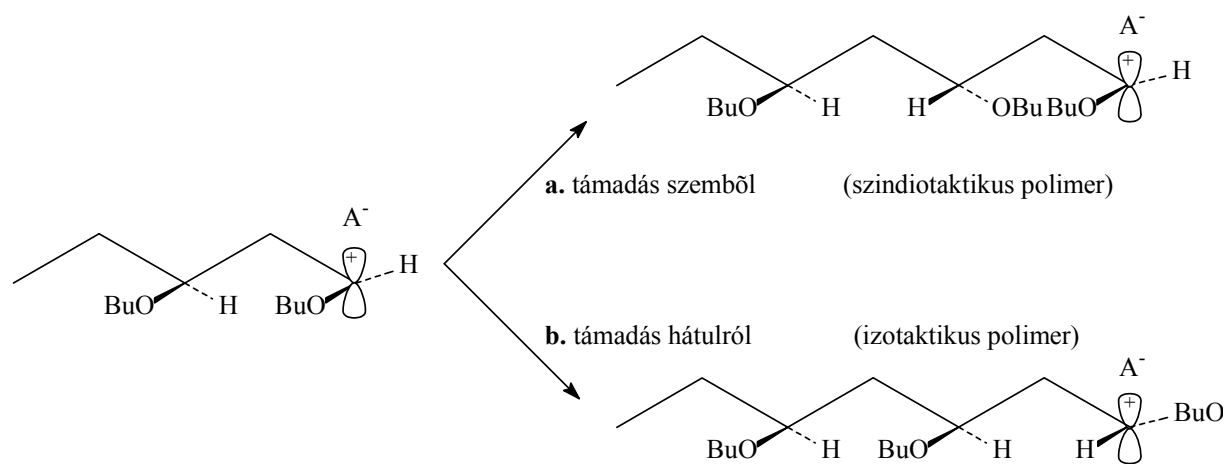
19. ábra

A képződött polimerek nagyított  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumrészlete

(a) Hexán, (b) Dietil-éter, (c) Diklórmetán

A kísérleti körülmények azonosak a 18. ábránál leírtakkal

Amint a 19. ábrából is kitűnik a képződött polimerek izotaktikus hányada az oldószer polaritásával fordított arányban változik. Ezt a megfigyelést a Kunitake és Aso<sup>103</sup> által javasolt modellel lehet megmagyarázni. Poláros oldószerekben a kationos láncvég és az ellenion között csak gyenge kölcsönhatás van így a következő monomeregység szemből támadhat (front side attack). Ez a reakció szindiotaktikus polimerek képződését eredményezi. Az oldószer polaritás csökkenésével a növekvő láncvég és az ellenion egyre kompaktabbá válik és ennek eredményeként a planáris karbokation egyik oldalát teljesen elfoglalja az ellenion, így a belépő monomer csak a másik oldalról támadhat (back side attack) és izotaktikus polimert kapunk. A sztereoreguláris poli(BVE) képződésére javasolt mechanizmust a 7. képletábra szemlélteti.



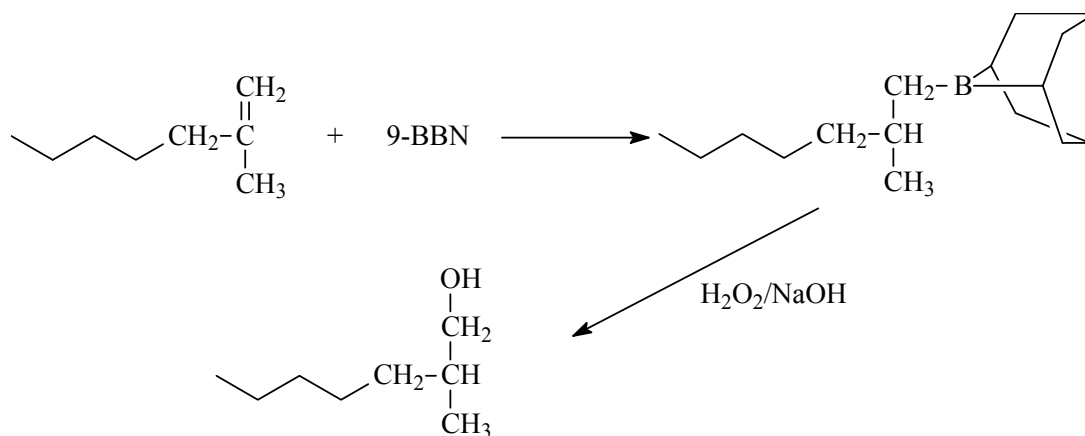
7. képletábra

A BVE sztereoreguláris polimerizációjára javasolt mechanizmus.

#### 4.2. Új szintézismódszer dihidroxi-telekelikus poliizobutilén előállítására<sup>90</sup>

A dihidroxi-telekelikus poliizobutilének (HO-PIB-OH) nagyon értékes és sokoldalúan felhasználható kiindulási anyagként szolgálhatnak poliizobutilén alapú blokkok és hálózatok szintéziséhez<sup>91-93</sup>.

A HO-PIB-OH előállítását dehidroklórozási/hidroborálás-oxidációs módszerrel a megfelelő klór-telekelikus PIB-ből kiindulva már leírták<sup>2,106</sup>. Ezen módszer alkalmazhatósága nagy molekulatömegű PIB-nél komoly akadályokba ütközik ugyanis a nagy molekulatömegű PIB nem oldódik megfelelően az oxidáció során THF/víz elegyben.



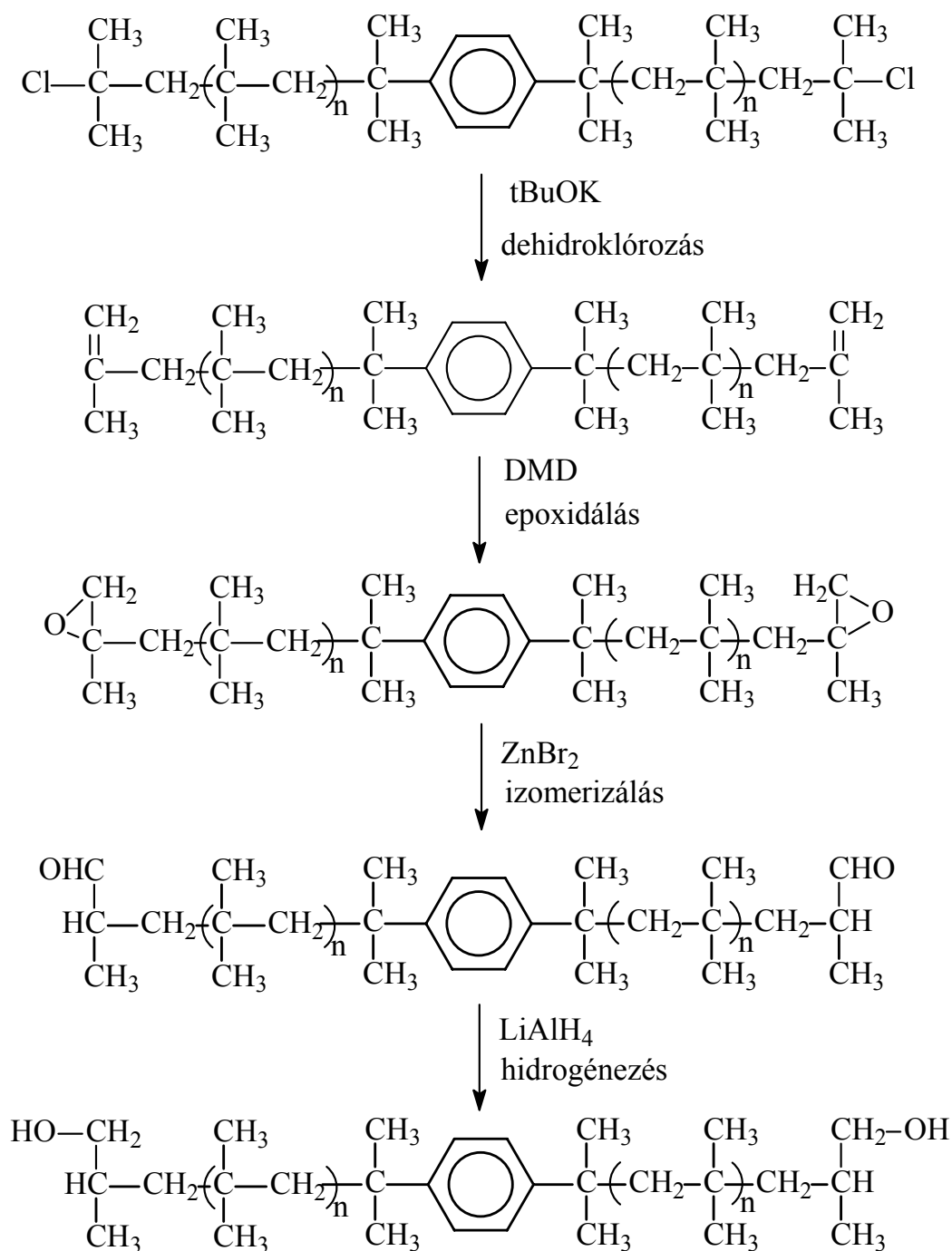
8. képletábra

Primer hidroxil telekelikus poliizobutilén előállítása hidroborálásos-oxidációs módszerrel

Bár a diolefin telekelikus PIB epoxidálását m-klór-perbenzoesavval és keletkező epoxid aldehid véggé való izomerizációját már leírták a szakirodalomban<sup>107</sup>, nem találtunk utalást hidroxil vég kialakítására a megfelelő aldehid végből kiindulva.

Kísérleteink során sikerült megvalósítani a HO-PIB-OH szintézisét diolefin telekelikus PIB-ből kiindulva az epoxidálási reakcióban dimetil-dioxiránt (DMD) használva. A képződő epoxi funkciót  $\text{ZnBr}_2$ -os izomerizációval aldehid funkcióvá alakítottuk, majd ezt  $\text{LiAlH}_4$ -el reagáltatva kaptuk a primer hidroxil véget.

Az  $\alpha,\omega$ -dihidroxi-PIB előállítására alkalmazott szintézismódszert a 8. képletábra szemlélteti.



8. képletábra

Az  $\alpha,\omega$ -dihidroxil poliizobutilén előállítása.

Kiindulási anyagként az epoxidálási reakcióhoz  $\alpha,\omega$ -di(izobutenil)poliizobutilént (diolefin-telekelikus PIB) használtunk. A kiindulási poliizobutilén számátlag molekulatömegét és polidiszperzitását GPC,  $^1\text{H-NMR}$ , és MALDI-TOF mérésekkel határoztuk meg (3. táblázat). A 3. táblázatban található  $M_n$  értékek jó egyezést mutatnak.

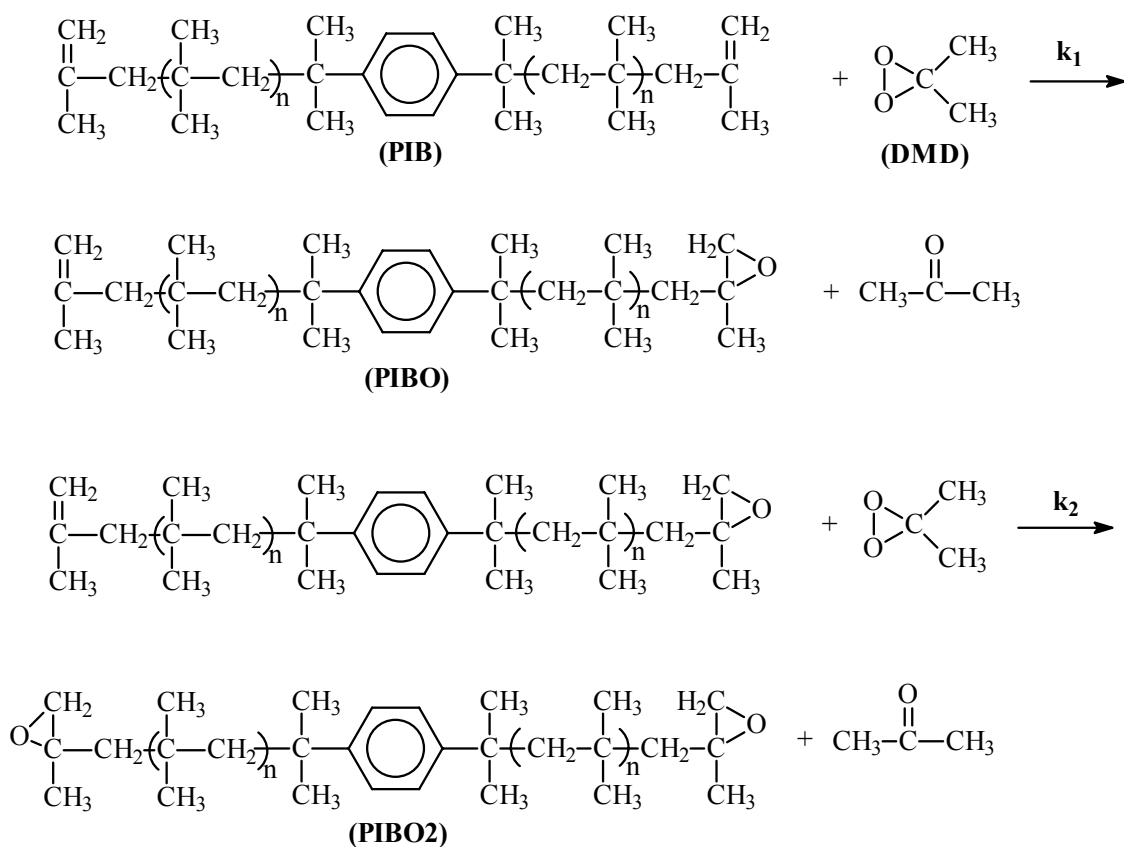
### 3. táblázat

A kiindulási PIB  $M_n$  és  $M_w/M_n$  értékei  $^1\text{H-NMR}$ , GPC és MALDI MS mérésekkel.

|                                           | $M_n$ | $M_w/M_n$ |
|-------------------------------------------|-------|-----------|
| <b><i>GPC</i></b>                         | 1850  | 1,15      |
| <b><i><math>^1\text{H-NMR}</math></i></b> | 1980  | -         |
| <b><i>MALDI MS</i></b>                    | 1950  | 1,05      |

### 4.2.1. Epoxidálás

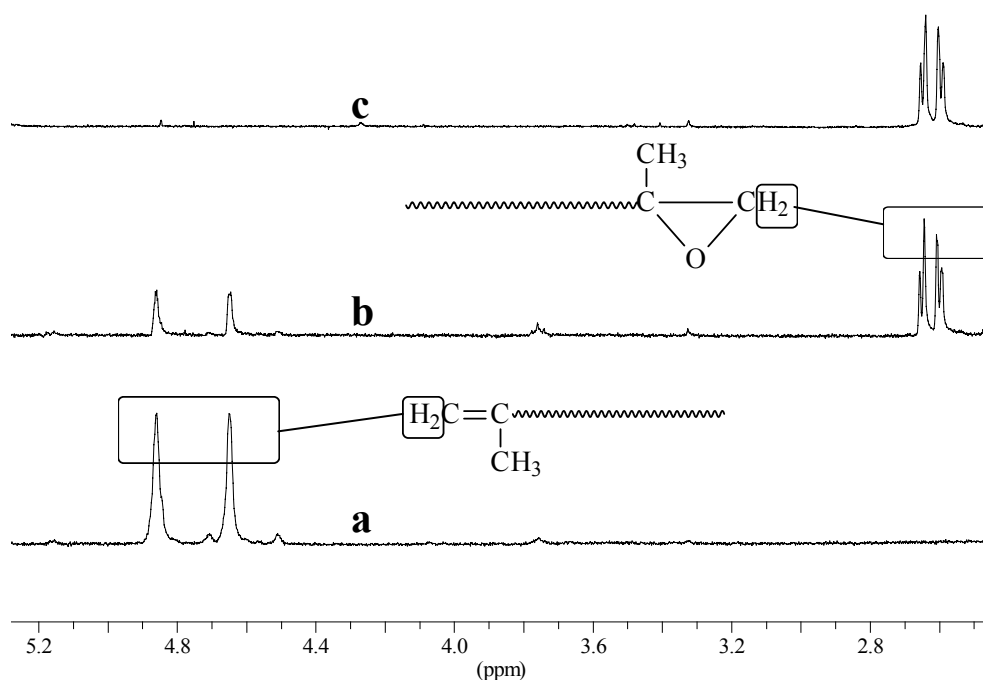
A dimetil-dioxiránnal (DMD) történő epoxidálást diklórmetán-aceton elegyben végeztük 25 °C-on. Az aceton jelenléte elkerülhetetlen volt, mert a DMD-t acetonos oldatban állítottuk elő 0,05-0,1 M koncentrációban. A reakcióelegyhez adott DMD mennyisége kétszeres feleslegben volt az olefin funkciókhoz képest. A diolefin telekelikus PIB reakciója DMD-vel a 9. képletábrán látható.



9. képletábra

Az  $\alpha,\omega$ -di(izobutenil)poliizobutilén reakciója DMD-vel.

A kiindulási dilolefin telekelikus PIB és a különböző konverzióknál kivett minták nagyított  $^1\text{H}$ -NMR spektruma a 20. ábrán látható.



20. ábra

Az  $\alpha,\omega$ -di(izobutenil)poliizobutilén (a) és a DMD-vel való reakcióban keletkezett termékek (b, c)  $^1\text{H}$ -NMR spektrumának nagyított részlete.

Kísérleti körülmények:

[PIB] =  $9,2 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ ; [DMD] =  $2,9 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  50 ml diklórmétán és 6 ml aceton elegyében, reakcióidő = 19 óra,  $t = 25^\circ\text{C}$

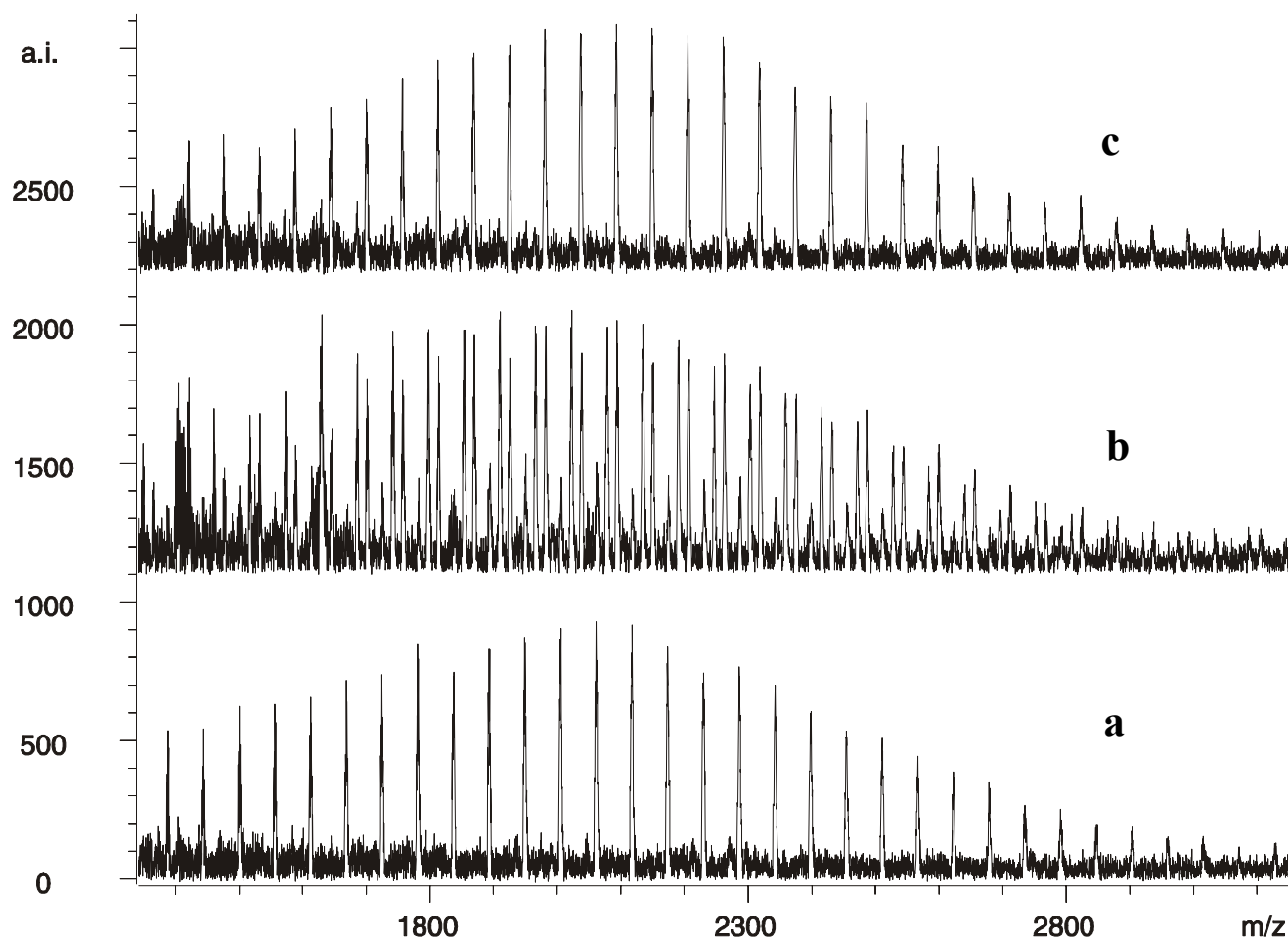
A 20. ábrán nagyon jól megfigyelhetők 4,6 és 4,8 ppm-nél az exo-olefin protonokra jellemző jelek. Az iniciátortöredékhez tartozó 7,24 ppm-nél lévő és az exo-olefin jelek integrálarányát kiszámítva a számátlag funkcionális 2-nek adódott. Az ábra (b) részén 2,6 és 2,7 ppm-nél található jelek az epoxi csoporthoz tartozó  $\text{CH}_2$  protonokhoz rendelhetők. Megfigyelhető továbbá, hogy köztes konverziónál (b) az exo-olefin és epoxi protonok együttesen vannak jelen a spektrumban. A konverziót (C) a 28. egyenlet alapján számítottuk.

$$C = I_{\text{EP}} / (I_{\text{EP}} + I_{\text{OL}}) \quad (28)$$

ahol  $I_{EP}$  és  $I_{OL}$  epoxi és az olefin protonokhoz tartozó jelek intenzitásai.

A 20.c ábrán már nem figyelhetők meg az exo-olefin protonokhoz tartozó jelek. Ez alapján a konverziót teljesnek tekintjük.

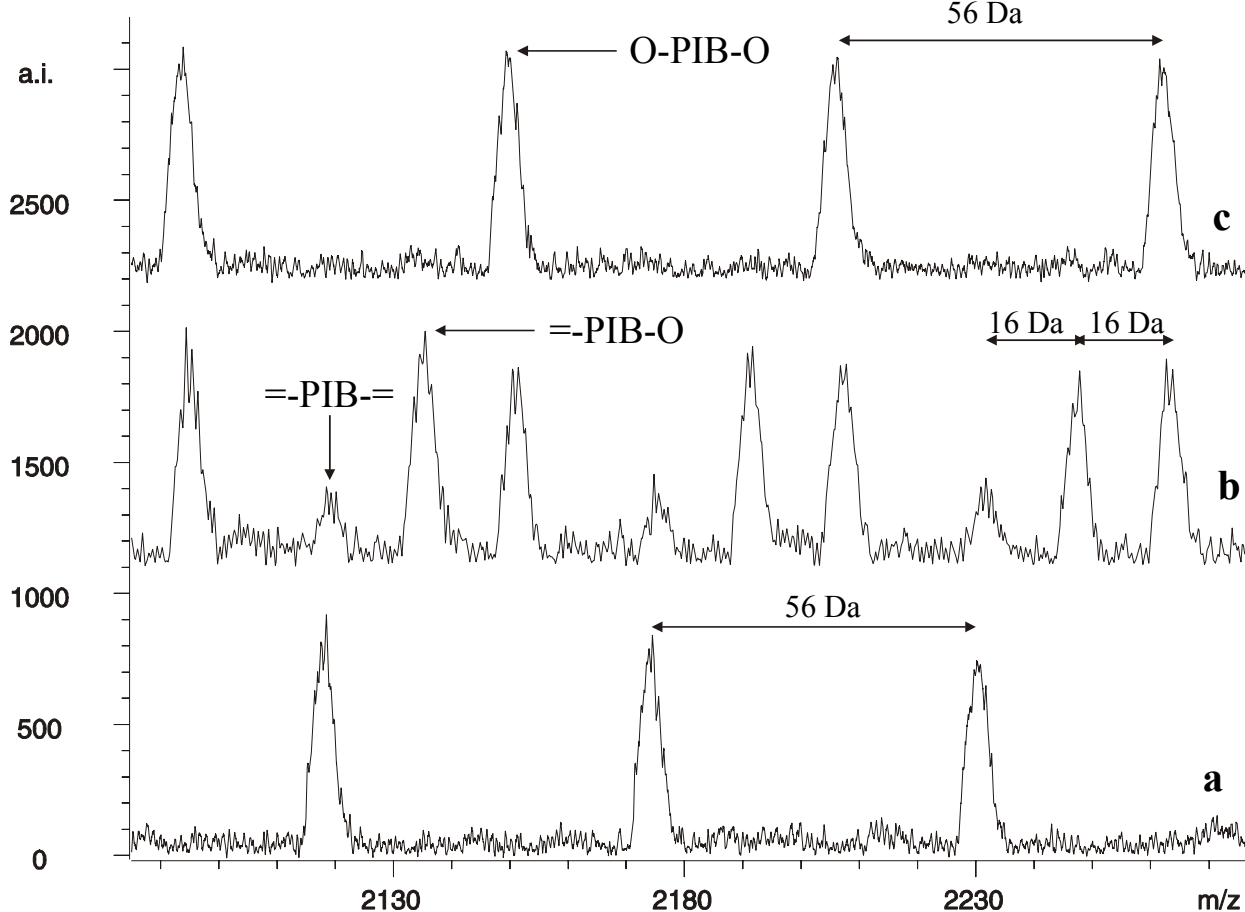
A 20. ábrán bemutatott terméket MALDI MS módszerrel is megvizsgáltuk és az eredményeket a 21. és 22. ábrán tüntettük fel.



21. ábra

Az  $\alpha,\omega$ -di(izobutenil)poliizobutilén (a) és a DMD-vel való reakcióban keletkezett termékek (b, c) MALDI MS spektruma.

Kísérleti körülmények: lásd a 20. ábránál



22. ábra

Az  $\alpha,\omega$ -di(izobutenil)poliizobutilén (a) és a DMD-vel való reakcióban keletkezett termékek (b, c) nagyított MALDI MS spektruma.

Kísérleti körülmények: lásd a 20. ábránál

A 21. és 22. ábrán bemutatott csúcsok helyzetét (M) a 29. egyenlettel adhatjuk meg.,

$$M = M_I + nM_{IB} + M_{\text{végcsoportok}} + M_{Ag} \quad (29)$$

Ahol  $M_I$ ,  $M_{IB}$ ,  $M_{\text{végcsoportok}}$  és  $M_{Ag}$  az iniciátor fragmens, az izobutilén, a végcsoportok és az ezüst (ezüsttel kationizált csúcsok) tömegei és  $n$  jelöli az ismétlődő egységek számát.

A 21a. és 22a. ábrán bemutatott csúcsok az  $^1\text{H}$ -NMR méréseknek megfelelően olefin végcsoportú PIB-hez rendelhetők. A 22b. ábrán további két sorozatot figyelhetünk meg, melyek tömege 16 Da-nal tér el egymástól. Ezen sorozatok közül az amelyik 16 Da-nal nagyobb tömegű, mint a diolefin végű PIB egyik végén epoxi a másikon olefin csoportot tartalmazó PIB-hez rendelhető, a másik sorozat pedig a mindkét láncvégen epoxi csoportot tartalmazó PIB-hez. A 22b. ábrából nyilvánvaló továbbá, hogy három különböző végcsoportot tartalmazó PIB-ek vannak jelen egyidejűleg. A 21c. és 22c.

ábrán bemutatott MALDI MS spektrumban kizárólag di(epoxi)poliizobutilén jelek találhatók, amely szintén jó egyezésben van az  $^1\text{H-NMR}$  eredményekkel.

A diolefin telekelikus PIB és DMD reakcióját mind  $^1\text{H-NMR}$  mind MALDI MS mérésekkel nyomonkövettük és a mérési eredményekből konverziót számoltunk. Az  $^1\text{H-NMR}$  mérésekből a konverzióadatokat az 28. egyenlet alapján számíthatók, ugyanakkor meg kell említenünk, hogy míg az NMR nem tud különbséget tenni az egyidejűleg epoxi és olefin végcsoportú PIB-ek és a diepoxi és diolefin véget tartalmazó PIB-ek 1:1 arányú elegye között (mindkét esetben 50 % konverzió adódik) a MALDI MS kiválóan alkalmas erre. A MALDI MS spektrumból az olefin és epoxi végcsoportot tartalmazó PIB-ek arányát a 30. egyenlet alapján számítottuk.

$$C = (1/2 \Sigma I_{\text{PIBO},n} + \Sigma I_{\text{PIBO}_2,n}) / (\Sigma I_{\text{PIB},n} + \Sigma I_{\text{PIBO},n} + \Sigma I_{\text{PIBO}_2,n}) \quad (30)$$

Ahol  $\Sigma I_{\text{PIB},n}$ ,  $\Sigma I_{\text{PIBO},n}$  és  $\Sigma I_{\text{PIBO}_2,n}$  azon PIB-ekhez tartozó csúcsintenzitások, amelyek  $n$  ismétlődő egységet tartalmaznak diolefin, olefin és epoxi, és diepoxi végcsoportokkal. Az  $^1\text{H-NMR}$  mérésekből az 28. egyenlettel és a MALDI MS mérésekből a 30. egyenlettel számított konverzióadatokat a 4. táblázat foglalja össze.

#### 4. táblázat

$^1\text{H-NMR}$  és MALDI MS mérések alapján számított konverzió értékek

Kísérleti körülmények:  $[\text{PIB}] = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ ;  $[\text{DMD}] = 1.9 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$  30 ml diklórmétán és 10 ml aceton elegyében,  $t = 25^\circ\text{C}$

| Idő (perc) | Konverzió (%)    |          |
|------------|------------------|----------|
|            | $^1\text{H-NMR}$ | MALDI MS |
| 1          | 48               | 46       |
| 2          | 55               | 53       |
| 5          | 73               | 69       |
| 8          | 77               | 79       |
| 12         | 84               | 83       |
| 20         | 95               | 94       |

A 4. táblázat adatai jó egyezést mutatnak a kétfajta mérésből számított konverzióadatok között. Az eredmények ismeretében ezért jogos volt azonos ionizációs valószínűséget feltételezni minden polimerláncra MALDI körülményeknél. A MALDI MS vizsgálatokból meghatározhatjuk a különböző végcsoportú PIB-ek összetétel – lánchossz függését is 31a.-31c. egyenletek alapján,

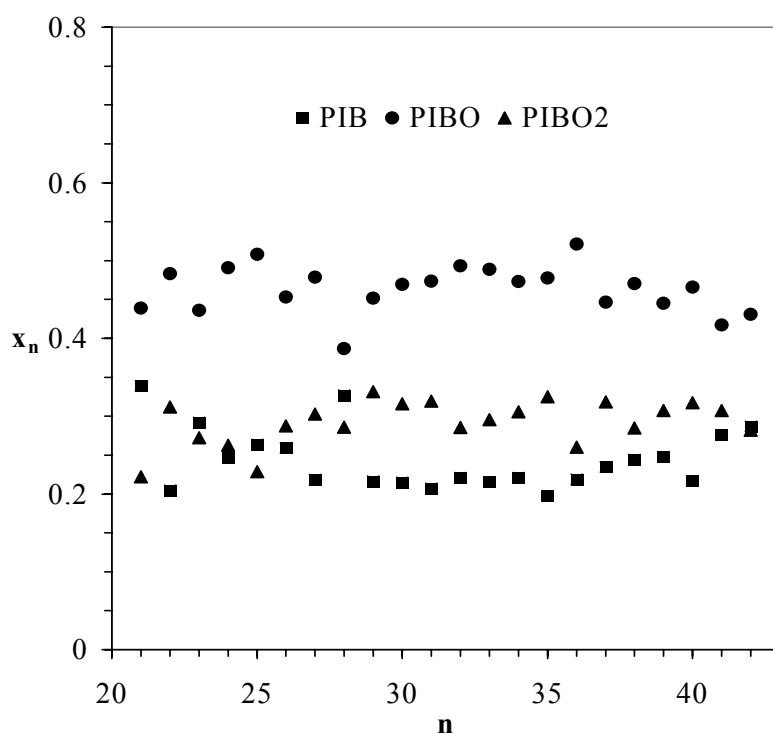
$$x_{\text{PIB},n} = I_{\text{PIB},n} / (I_{\text{PIB},n} + I_{\text{PIBO},n} + I_{\text{PIBO}_2,n}) \quad (31a)$$

$$x_{\text{PIBO},n} = I_{\text{PIBO},n} / (I_{\text{PIB},n} + I_{\text{PIBO},n} + I_{\text{PIBO}_2,n}) \quad (31b)$$

$$x_{\text{PIBO}_2,n} = I_{\text{PIBO}_2,n} / (I_{\text{PIB},n} + I_{\text{PIBO},n} + I_{\text{PIBO}_2,n}), \text{ azaz, } 1 - x_{\text{PIB},n} - x_{\text{PIBO},n} \quad (31c)$$

ahol  $x_{\text{PIB},n}$ ,  $x_{\text{PIBO},n}$  és  $x_{\text{PIBO}_2,n}$  az n ismétlődő egységből álló diolefin, olefin és epoxi, és diepoxi végcsoportú PIB-ekhez tartozó hányadosok.  $I_{\text{PIB},n}$ ,  $I_{\text{PIBO},n}$  és  $I_{\text{PIBO}_2,n}$  a megfelelő csúcsintenzitások.

A 23. ábrán az  $x_{\text{PIB},n}$ ,  $x_{\text{PIBO},n}$  és  $x_{\text{PIBO}_2,n}$  értékeit ábrázoltuk az ismétlődő egységek számának függvényében.



23. ábra

A diolefin ( $x_{\text{PIB},n}$ ), olefin és epoxi ( $x_{\text{PIBO},n}$ ), valamint diepoxi ( $x_{\text{PIBO}_2,n}$ ) végcsoportot hordozó PIB-ek móltörtjeinek függése az ismétlődő egységek számától.

Kísérleti körülmények: reakcióidő=2 perc, a többi körülmény azonos a 20. ábránál ismertetekkel

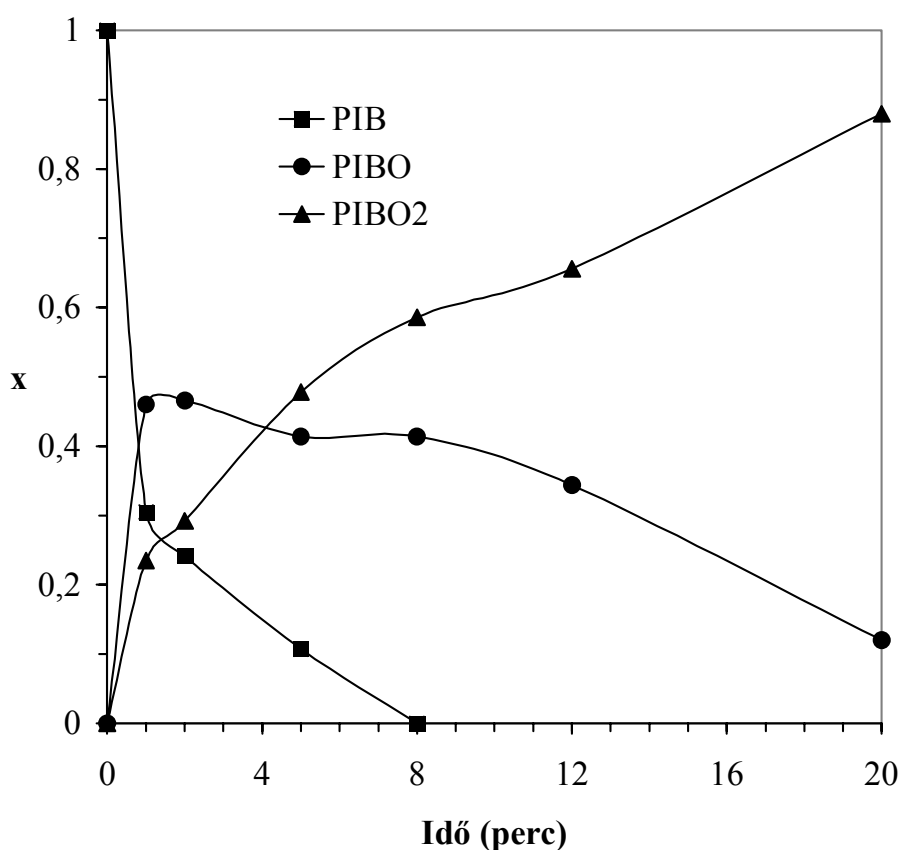
A várakozásoknak megfelelően nem figyelhető meg jelentős lánchosszfüggés. A MALDI spektrumban található jelek intenzitásait összegezzük, a diolefin ( $x_{\text{PIB}}$ ), olefin és epoxi ( $x_{\text{PIBO}}$ ), és diepoxi ( $x_{\text{PIBO}_2}$ ) végcsoportú PIB-ek bruttó móltörtjéhez jutunk.

$$x_{\text{PIB}} = \Sigma I_{\text{PIB},n} / (\Sigma I_{\text{PIB},n} + \Sigma I_{\text{PIBO},n} + \Sigma I_{\text{PIBO}_2,n}) \quad (32a)$$

$$x_{\text{PIBO}} = \Sigma I_{\text{PIBO},n} / (\Sigma I_{\text{PIB},n} + \Sigma I_{\text{PIBO},n} + \Sigma I_{\text{PIBO}_2,n}) \quad (32b)$$

$$x_{\text{PIBO}_2} = \Sigma I_{\text{PIBO}_2,n} / (\Sigma I_{\text{PIB},n} + \Sigma I_{\text{PIBO},n} + \Sigma I_{\text{PIBO}_2,n}), \text{ i.e., } 1 - x_{\text{PIB}} - x_{\text{PIBO}} \quad (32c)$$

A 24. ábrán az  $x_{\text{PIB}}$ ,  $x_{\text{PIBO}}$  és  $x_{\text{PIBO}_2}$  értékeket ábrázoltuk az idő függvényében.



24. ábra

A diolefin ( $x_{\text{PIB},n}$ ), olefin és epoxi ( $x_{\text{PIBO},n}$ ), valamint diepoxi ( $x_{\text{PIBO}_2,n}$ ) végcsoportot hordozó PIB-ek móltörtjeinek változása a reakcióidővel.

Kísérleti körülmények: lásd 4. táblázatnál leírtak

A 24. ábra szerint az 1-5 perc reakcióidő intervallumban mindhárom végcsoportú PIB megtalálható a rendszerben. (Itt meg kell jegyeznünk, hogy a diolefin-PIB precíz meghatározása  $x_{\text{PIB}} < 0,1$  esetén komoly nehézségekbe ütközik a kis jel/zaj arány miatt.)

A 9. képletábrán feltüntetett reakciókat figyelembe véve a következő differenciálegyenleteket írhatjuk fel:

$$d[\text{PIB}]/dt = -k_1[\text{PIB}][\text{DMD}] \quad (33)$$

$$d[\text{PIBO}]/dt = k_1[\text{PIB}][\text{DMD}] - k_2[\text{PIBO}][\text{DMD}] \quad (34)$$

$$d[\text{PIBO}_2]/dt = k_2[\text{PIBO}][\text{DMD}] \quad (35)$$

$$d[\text{DMD}]/dt = -k_1[\text{PIB}][\text{DMD}] - k_2[\text{PIBO}][\text{DMD}] \quad (36)$$

A 34. egyenletet a 33.-al osztva és  $k_2/k_1$ -et  $\alpha$ -val helyettesítve a 37. egyenlethez jutunk amely független az időtől.

$$d[\text{PIBO}]/d[\text{PIB}] = \alpha[\text{PIBO}]/[\text{PIB}] - 1 \quad (37)$$

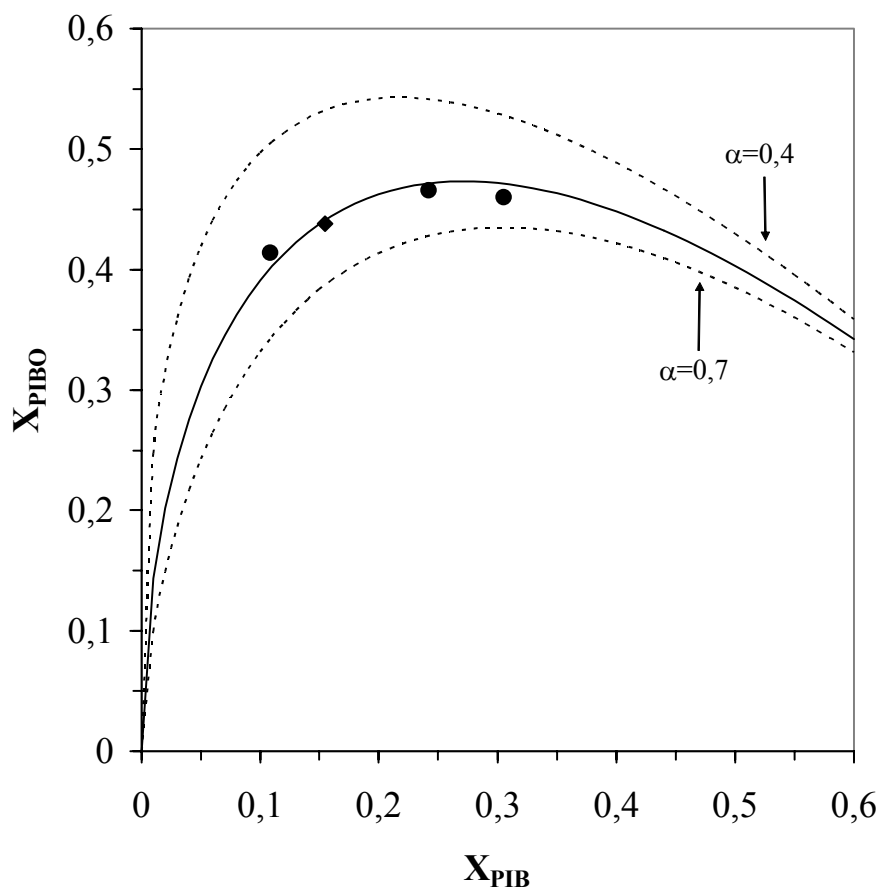
A koncentrációk helyett móltörteket használva következik a 38. egyenlet:

$$dx_{\text{PIBO}}/dx_{\text{PIB}} = \alpha x_{\text{PIBO}}/x_{\text{PIB}} - 1 \quad (38)$$

A 38. egyenletet integrálva a 39.-hez jutunk.

$$x_{\text{PIBO}} = (x_{\text{PIB}} - x_{\text{PIB}}^\alpha) / (\alpha - 1) \quad (39)$$

A 25. ábrán az  $x_{\text{PIBO}}$  értékeket az  $x_{\text{PIB}}$  függvényében ábrázoltuk



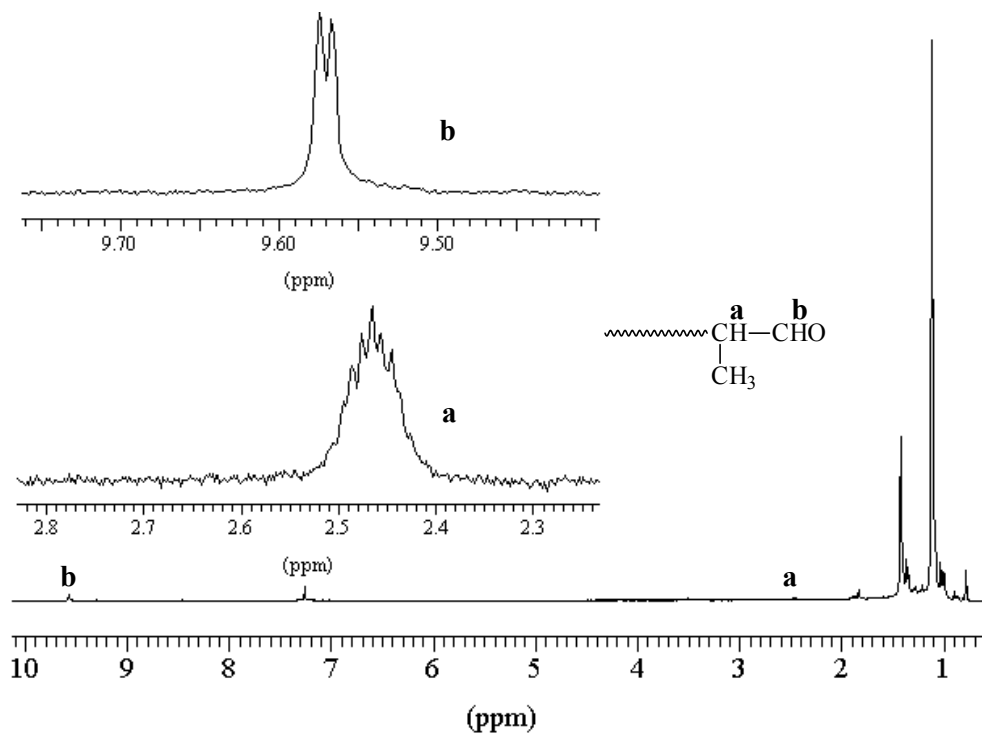
25. ábra

$X_{PIBO}$  ábrázolása az  $X_{PIB}$  függvényében.

A 39. egyenletben szereplő  $\alpha$  értékét a Fitter5v paraméterbecslő szoftverrel határoztuk meg és  $\alpha = 0,57$  adódott azaz, a  $k_2$  értéke közel fele a  $k_1$  értékének. Ez az eredmény azt mutatja, hogy a két láncvégi olefincsoport azonos reaktivitású és az első epoxi csoport képződése nem változtatja meg a második reagálatlan olefincsoport reakcióképességét. (Statisztikailag, a két láncvég azonos reaktivitását feltételezve és a végcsoportok közötti kölcsönhatásokat elhanyagolva,  $k_2/k_1=0,5$  adódik, mivel az első lépésben két a második lépésben pedig már csak egy kettős kötés reagálhat. )

#### 4.2.2. Izomerizáció

További kísérleteink során a diepoxi-végű PIB-et diformil PIB-é alakítottuk izomerizációs reakcióban cink-bromidot használva katalizátorként. A képződött termék  $^1\text{H}$ -NMR spektrumát a 26. ábra szemlélteti.



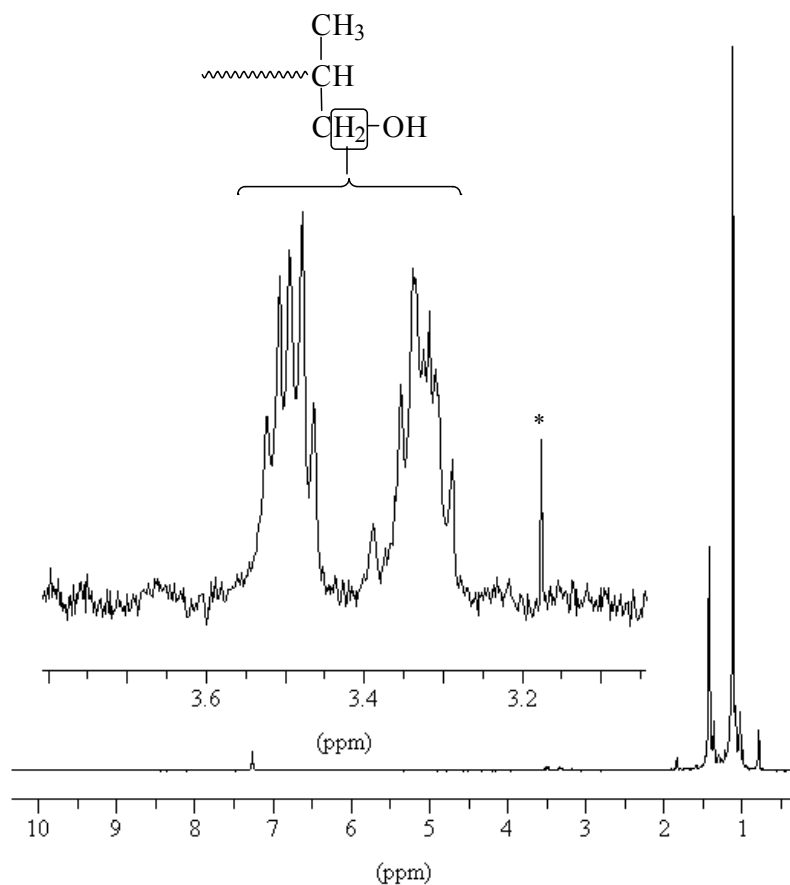
26. ábra

A cink-bromidos izomerizáció után kapott termék  $^1\text{H}$ -NMR spektruma.

Az ábrán jól látható az aldehid protonokra jellemző dublett jel 9,57 ppm-nél és a metilidén protonokhoz tartozó multipliett 2,47 ppm-nél. 2,59 és 2,65 ppm-nél az epoxi protonokra jellemző jelek eltűntek a spektrumból. Az iniciátor fragmenshez tartozó aromás jelek (7,24 ppm) és az aldehid jelek intenzitásarányából teljes konverzió következik epoxi végből aldehid véggé.

### 4.2.3. Hidrogénezés

A kapott aldehyd végű PIB-et továbbalakítottuk  $\alpha,\omega$ -dihidroxi poliizobutilénné  $\text{LiAlH}_4$ -es redukcióval. A redukció utáni termék  $^1\text{H}$ -NMR spektruma a 27. ábrán látható.

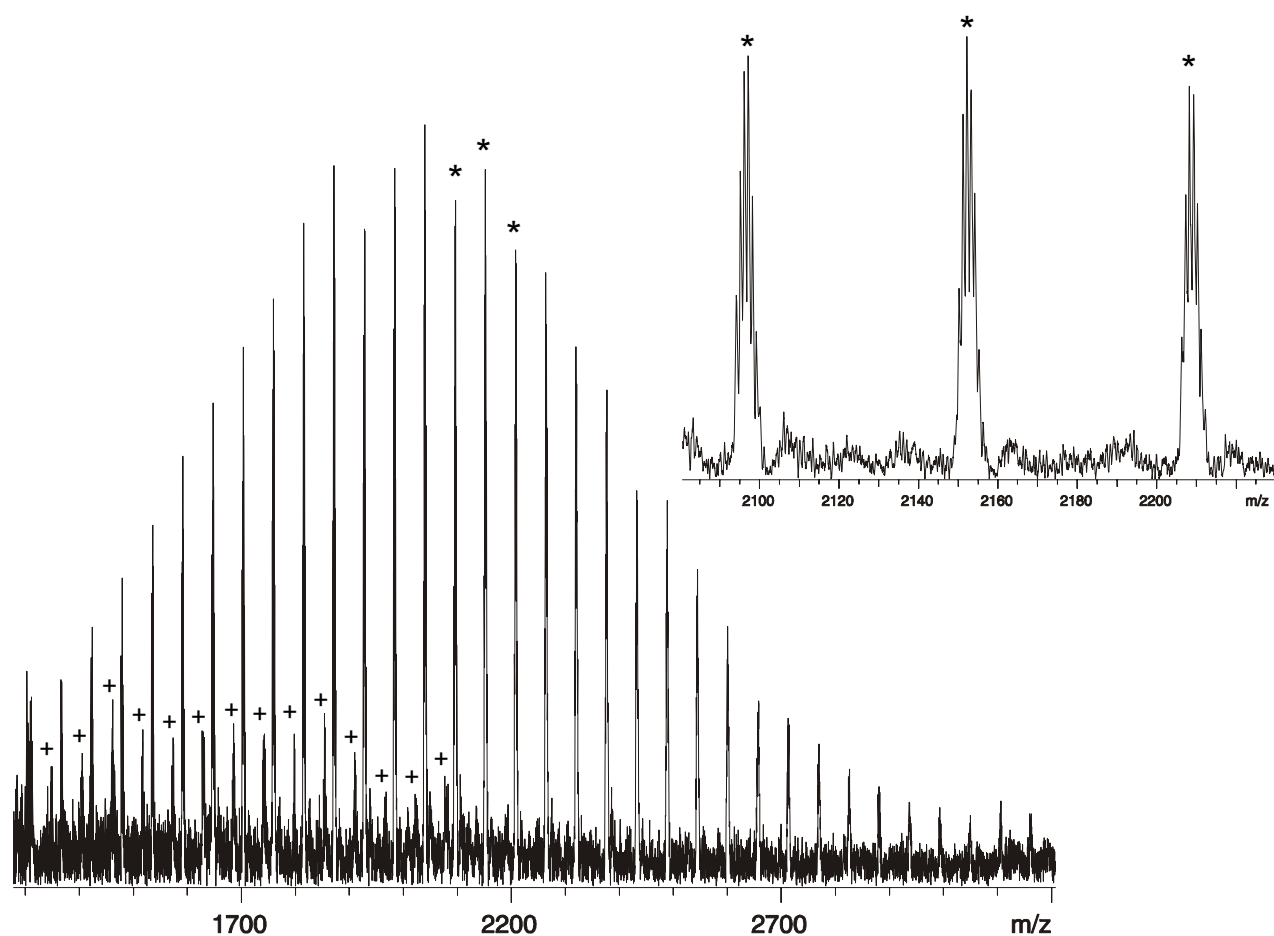


27. ábra

A litium-aluminium hidrides redukció után kapott termék  $^1\text{H}$ -NMR spektruma

A 3,34 és 3,50 ppm-nél lévő multiplettek a metilén protonokra jellemzőek. A 9,57 ppm-nél található dublett teljesen eltűnt a spektrumból az aldehyd csoportok hiányát jelezve. A metilén protonok és az aromás jelek intenzitás arányait vizsgálva arra a következtetésre jutottunk, hogy az aldehyd végcsoport teljes mértékben primer hidroxil végcsoporttá alakult.

A terméket MALDI MS módszerrel is megvizsgáltuk a spektrum a 28. ábrán látható.



28. ábra

A redukció utáni termék MALDI MS spektruma.

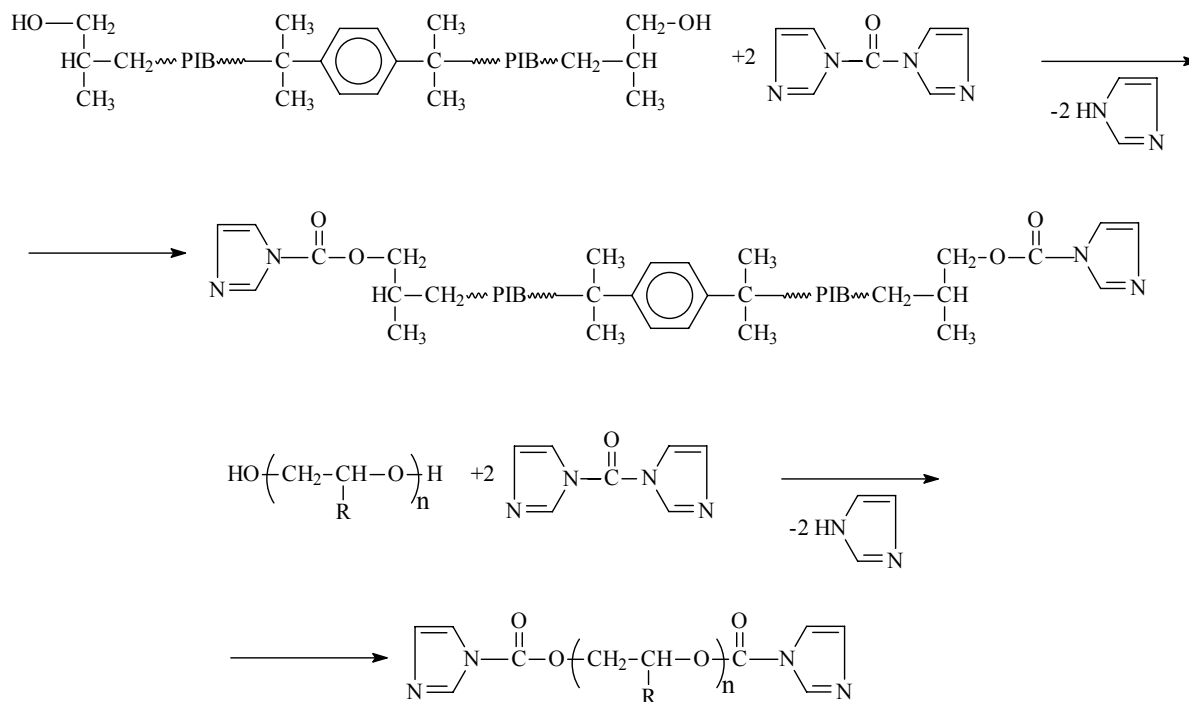
A 29. egyenletet használva  $M_{\text{végcsoportok}}=34$  Da határozható meg a spektrum tömegsorozataiból, amely 2 db hidroxil csoport jelenlétére utal az  $^1\text{H-NMR}$  eredményekkel jó összhangban. A spektrum kisebb tömegtartományában található jelzett (+) csúcsok tömege 18 Da-al vagyis egy vízmolekula tömegével különbözik a megfelelő dihidroxi PIB csúcsok tömegétől. Ezen csúcsok jelenléte a spektrumban a dihidroxi-PIB MALDI körülmények között bekövetkező in-source fragmentációjából adódik<sup>94</sup>.

#### **4.3. Aminotelekelikus poliizobutilén, poli(propilén-glikol) és poli(etilén-glikol) szintézise és karakterizálása<sup>95,96</sup>.**

Az amino funkcionális polimerek értékes kiindulási anyagai a polimer alapú gyógyszerek előállításának<sup>97,98</sup>. Több módszer is ismeretes az amino végcsoport kialakítására a megfelelő poliizobutilén származékokból<sup>99-101</sup> és poliéterekből kiindulva<sup>102,103</sup>. Az amino telekelikus poli(etilén-glikol) szintézisét Ranucci és munkatársai valósították meg PEG-ből kiindulva etilén diaminnal imidazolil-formiátokon (imidazol-1-karboxilát észter) keresztül<sup>103</sup>. Kísérleteink során kiterjesztettük ezt a módszert kevésbé poláris polimerekre is. Az irodalomban nem találtunk említést a köztitermékként szereplő imidazolil-formiátok tiszta formában történő előállítására és vizsgálatára. Jelentőségük abban rejlik, hogy az imidazolil-formiátok N-nukleofilekkel könnyen reakcióba vihetők így értékes prekursorok lehetnek további szintézisekhez. Sikerült megvalósítanunk mindhárom említett polimer esetében az imidazolil-formiátok valamint a megfelelő amino származékok kinyerését és részletes karakterizálását NMR és MALDI-TOF MS módszerekkel.

#### 4.3.1. A bisz(imidazol-1-karboxilát) észterek előállítása és karakterizálása

A PIB bisz(imidazol-1-karboxilát) funkcionizált poliizobutilént, poli(propilén-glikol)-t és poli(etilén-glikol)-t a megfelelő dihidroxi származékokból állítottuk elő a 10. képletábrán szemléltetett módon.



R= -H, PEG

R= -CH<sub>3</sub>, PPG

10. képletábra

A PEG, PPG és PIB bisz(imidazol-1-karboxilát) észterek előállítása.

A kiindulási hidroxil-végű polimerek számátlag molekulatömegét ( $M_n$ ) és polidiszperzitását (MWD) az 5. táblázatban foglaltuk össze.

## 5. táblázat

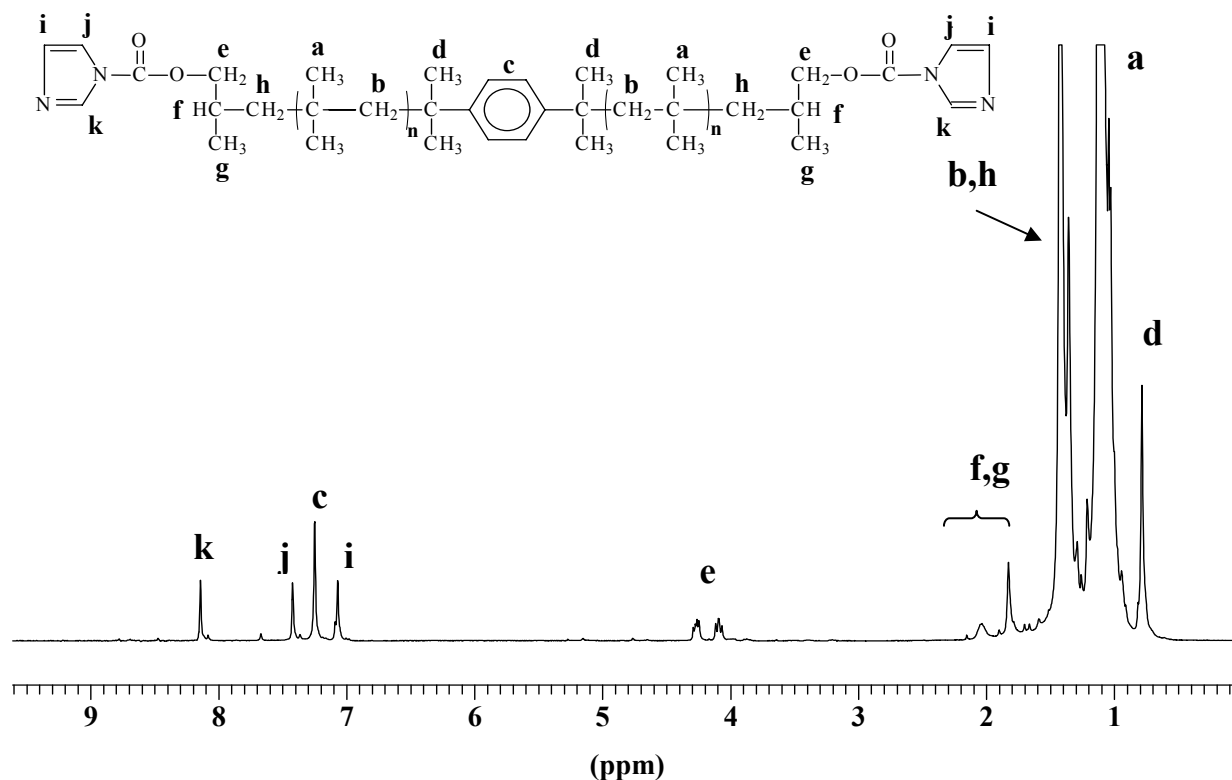
A kiindulási hidroxil-végű PEG, PPG és PIB számátlag molekulatömege ( $M_n$ ) és polidiszperzitása ( $M_w/M_n$ ) MALDI-TOF MS és GPC módszerekkel meghatározva.

|            | $M_n$ (g/mol)<br>MALDI <sup>a</sup> /GPC <sup>b</sup> | $M_w/M_n$<br>MALDI/GPC |
|------------|-------------------------------------------------------|------------------------|
| <b>PEG</b> | 1450/1300                                             | 1,02/1,17              |
| <b>PPG</b> | 1920/1700                                             | 1,02/1,18              |
| <b>PIB</b> | 2010/1900                                             | 1,03/1,18              |

<sup>a</sup>A számításokat az  $M_n = \sum I_i M_i / \sum I_i$  és  $M_w = \sum I_i M_i^2 / \sum I_i M_i$  egyenletek alapján végeztük, ahol  $M_i$  és  $I_i$  az  $i$ -edik polimerlánc tömege valamint intenzitása. A kation tömegét a számítások előtt kivontuk.

<sup>b</sup>A GPC polisztirol mintákra volt kalibrálva

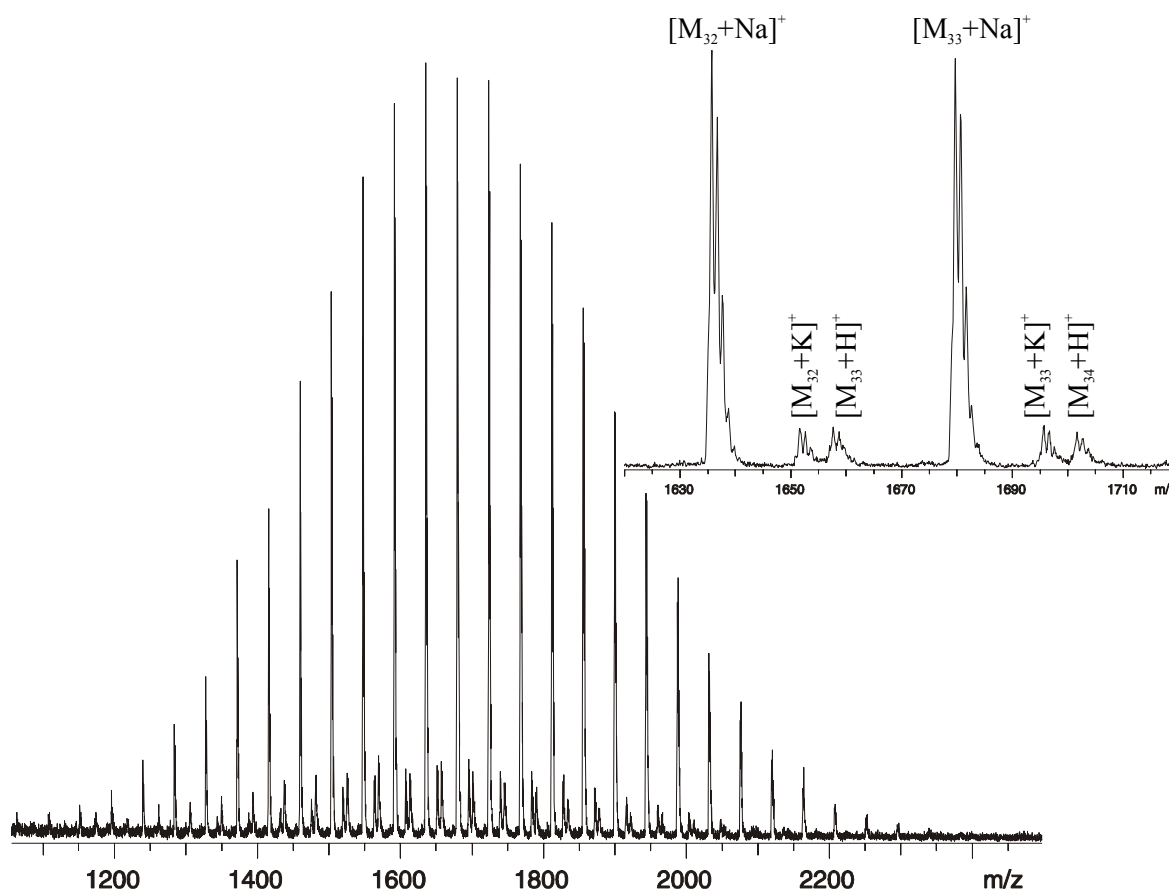
A képződött polimereket  $^1\text{H-NMR}$  spektroszkópiával vizsgáltuk. Az PIB bisz(imidazol-1-karboxilát) észter  $^1\text{H-NMR}$  spektruma a megfelelő asszignációkkal az 29. ábrán látható.



29. ábra

A PIB bisz(imidazol-1-karboxilát) észter reprezentatív  $^1\text{H-NMR}$  spektruma

A PEG bisz(imidazol-1-karboxilát) észter lineáris módban felvett MALDI-TOF MS spektrumát a 30. ábra mutatja.

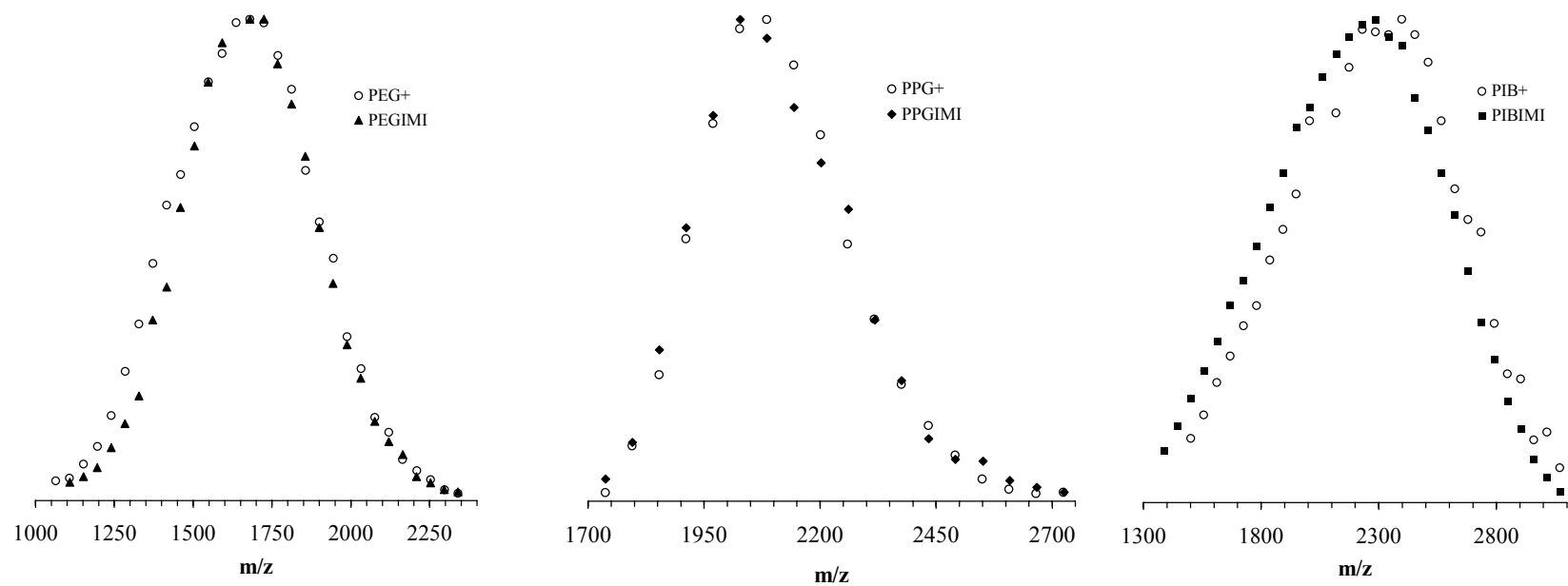


30. ábra

A PEG bisz(imidazol-1-karboxilát) észter lineáris módban felvett MALDI-TOF MS spektruma. A nagyított részleten a nátriummal, káliummal és protonnal képzett csúcsok láthatók az ismétlődő egység feltüntetésével.

A 30. ábrán látható fő csúcssorozat a PEG bisz(imidazol-1-karboxilát) végű nátriumionnal kationizált oligomerjeihez tartozik, míg a kisebb csúcsok a megfelelő oligomerek kálium, illetve proton adduktjainak tulajdoníthatók. Más sorozatok nem találhatók a spektrumban. Ugyanez figyelhető meg a PPG esetében is. A PIB lineáris MALDI-TOF MS spektrumában is csak kizárólag az ezüsttel ionizált imidazol-1-karboxilát végű PIB oligomerek figyelhetők meg.

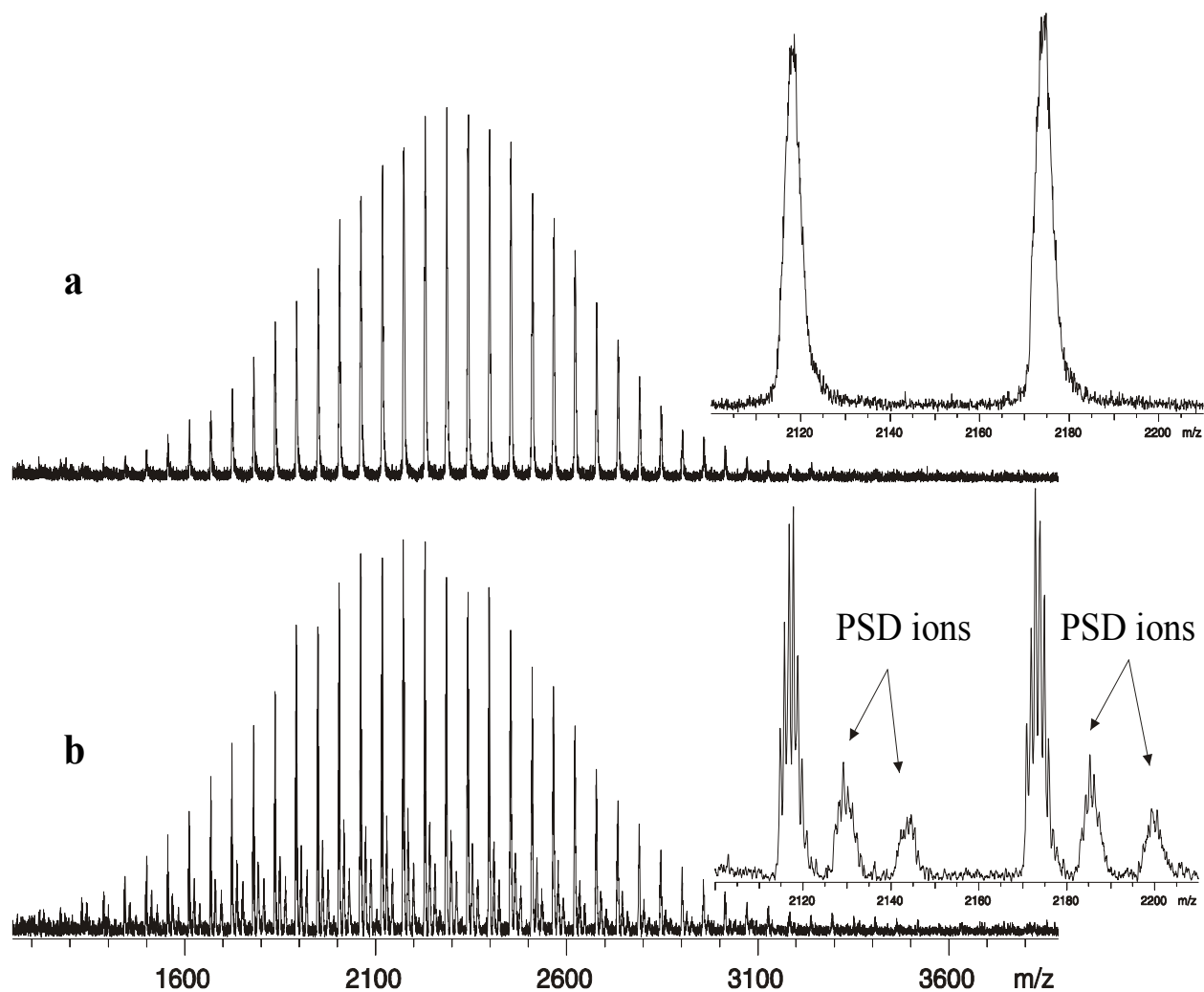
A 31. ábrán a kiindulási hidroxil-végű oligomerek csúcsintenzitásai és a képződött imidazol-1-karboxilát észterek csúcsintenzitás eloszlását láthatjuk. Az eredmények összehasonlíthatósága végett a kiindulási hidroxil-végű oligomerek molekulatömegét 188 Da-nal növeltük, azaz a  $\Delta m = 188$  Da tömegnövekedés ahhoz az esethez tartozik, amikor mindkét láncvég elreagál.



31. ábra

A lineáris MALDI-TOF MS spektrumból kivett jelintenzitás - tömegeloszlás függvények. A telt szimbólumok a megfelelő PEG, PPG és PIB bisz(imidazol-1-karboxilát) észterekhez tartoznak (balról jobbra haladva) az üres szimbólumok pedig a kiindulási hidroxil végű olimerek spektrumához 188 Da-al eltolva.

A megfelelő intenzitás értékek a tömegeloszlás függvényében teljesen fedik egymást, ami újabb bizonyítékot jelent a hidroxil csoportok kvantitatív konverziójára imidazol-1-karboxilát véggé. Ha a spektrumokat reflektrom módban vettük fel, a PIB és a PPG bisz(imidazol-1-karboxilát) észterek esetében is két a PEG bisz(imidazol-1-karboxilát) észter esetében, pedig egy új csúcscsoport is megjelent. A 32. ábra mutatja a PIB lineáris (a) és reflektrom (b) módban felvett MALDI-TOF MS spektrumát. A nagyított ábrák a 2100-2220 Da tömegtartományt szemléltetik.

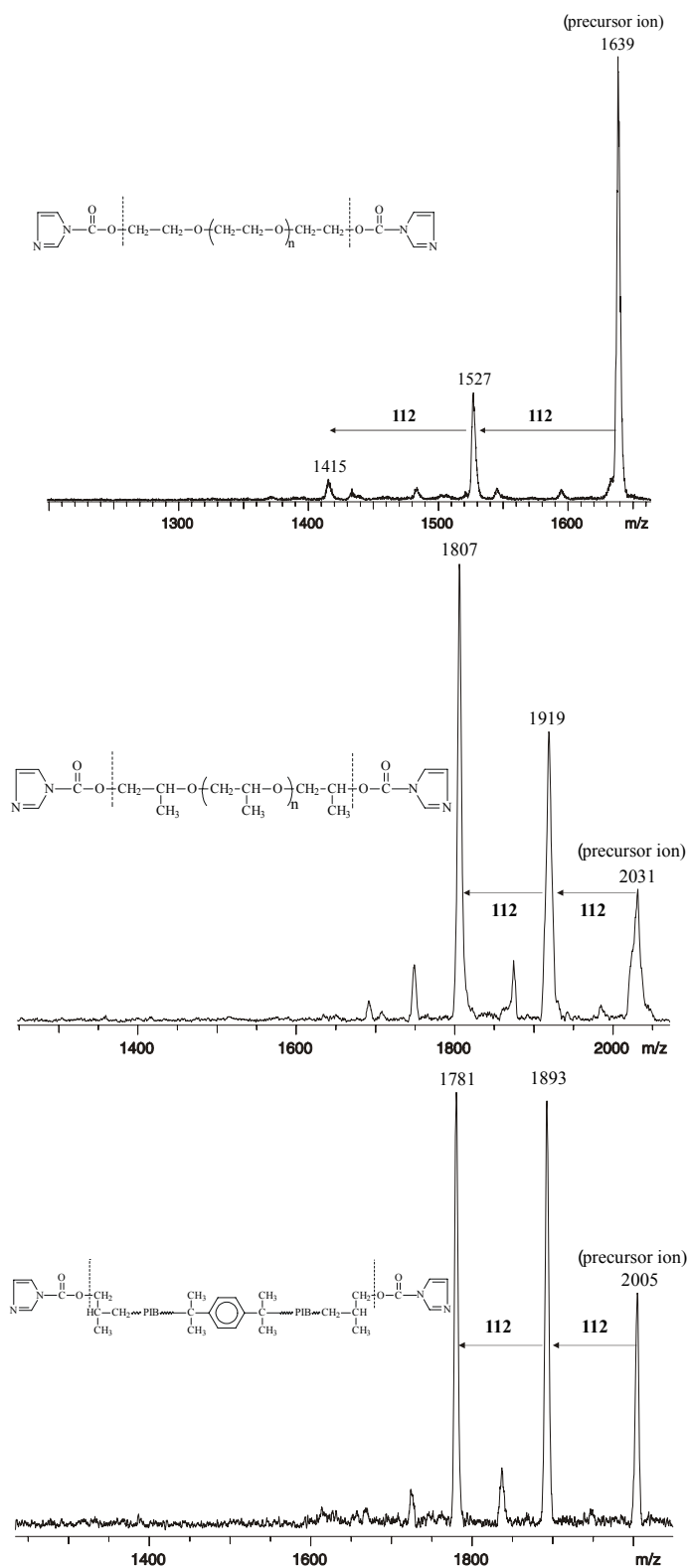


32. ábra

A PIB bisz(imidazol-1-karboxilát) észter MALDI-TOF MS spektruma lineáris (a) és reflektrom (b) módban fölvéve.

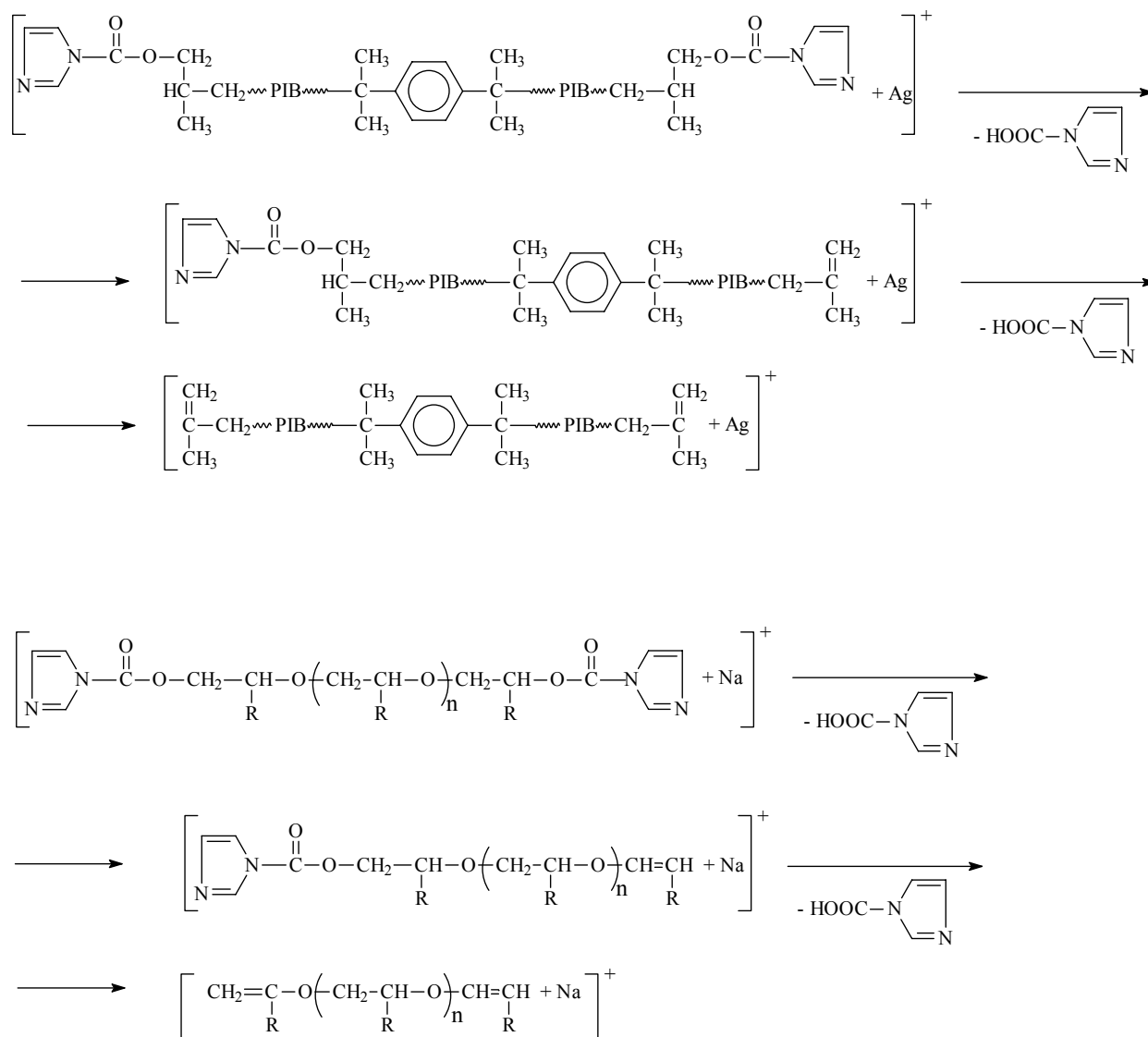
Az is nyilvánvaló a tömegspektrumokból, hogy a két másik sorozat a fő csúcsokhoz képest fókuszálatlan. Ezen két gyengén fókuszált sorozat megjelenése fragment ionoknak tulajdonítható, amelyek a két végcsoport elvesztésével képződnek. Meg kell jegyeznünk továbbá, hogy a fragment ionok nem különböztethetők meg prekursor ionjaiktól lineáris módban, mivel ugyanakkora a repülési idejük, vagyis ugyanott jelennek meg a lineáris MALDI-TOF MS spektrumban. Ahhoz, hogy meghatározzuk a bomlás során leváló végcsoportok tömegét PSD MALDI-TOF MS/MS méréseket végeztünk a vizsgálni kívánt csúcsok kiválasztásával. Itt meg kell jegyeznünk, hogy a 31. ábrán bemutatott spektrumban lévő PSD ionok tömegét nem határozhatjuk meg egyszerűen a reflektoron által okozott repülési idő különbség miatt. Az 33. ábra a PEG, PPG és PIB bisz(imidazol-1-karboxilát) PSD MALDI-TOF MS/MS spektrumát mutatja.

Sorozatos 112 Da-os tömegvesztés figyelhető meg, amely egy illetve két imidazol-1-karboxilát molekulavesztésnek tulajdonítható, amint az a 11. képletábrán is megfigyelhető.



33. ábra

A PEG, PPG és PIB bisz(imidazol-1-karboxilát) észterek (felülről lefelé) PSD MALDI-TOF MS/MS spektrumai. (A felszakadó kötéseket szaggatott vonallal jelöljük.



R = -H, -CH<sub>3</sub>

### 11. képletábra

Fragment ionok képződése PEG, PPG és PIB bisz(imidazol-1-karboxilát) észterekből.

Korábban már említettük, hogy a PEG bisz(imidazol-1-karboxilát) észter esetében csak egy új sorozat jelenik meg a spektrumban a lineáris módhoz képest. Megfigyelhetjük továbbá, hogy a PEG bisz(imidazol-1-karboxilát) észter PSD MALDI-TOF MS/MS spektrumában a két imidazol-1-karboxilát végcsoport elvesztéséhez tartozó jel sokkal kisebb intenzitású, mint az egy végcsoport elvesztésével létrejövő fragment ionhoz tartozó jel. Ez az oka annak, hogy csak egy új

csúcssorozat van a PEG bisz(imidazol-1-karboxilát) észter reflektrom MALDI-TOF MS spektrumában.

Néhány esetben, ha a fragmentáció gyors, a fragmentáció a forrás zónában lezajlik és a fragment ionhoz tartozó jel élesen fókuszált csúcsként jelenik meg a spektrumban, hasonlóan a prekursor ionokhoz  $M_p-M_o$ , tömegnél, ahol  $M_p$  és  $M_o$  a prekursor ion és a semleges tömegvesztés tömegei. A forrás zónában lezajló bomlást forrásbeli bomlásnak (ISD) nevezzük.

A prekursor ionok (két imidazol-1-karboxilát végcsoportot tartalmazó polimerek) és az egy vagy két imidazol-1-karboxilát végcsoport vesztéssel képződő ISD ionok közötti tömegkülönbség az alábbi összefüggésekkel adható meg:

$$M_{n+3, \text{PEG1}} - M_{n, \text{PEG2}} = 20 \quad (40)$$

$$M_{n+6, \text{PEG0}} - M_{n, \text{PEG2}} = 40 \quad (41)$$

$$M_{n+2, \text{PPG1}} - M_{n, \text{PPG2}} = 4 \quad (42)$$

$$M_{n+4, \text{PPG0}} - M_{n, \text{PPG2}} = 8 \quad (43)$$

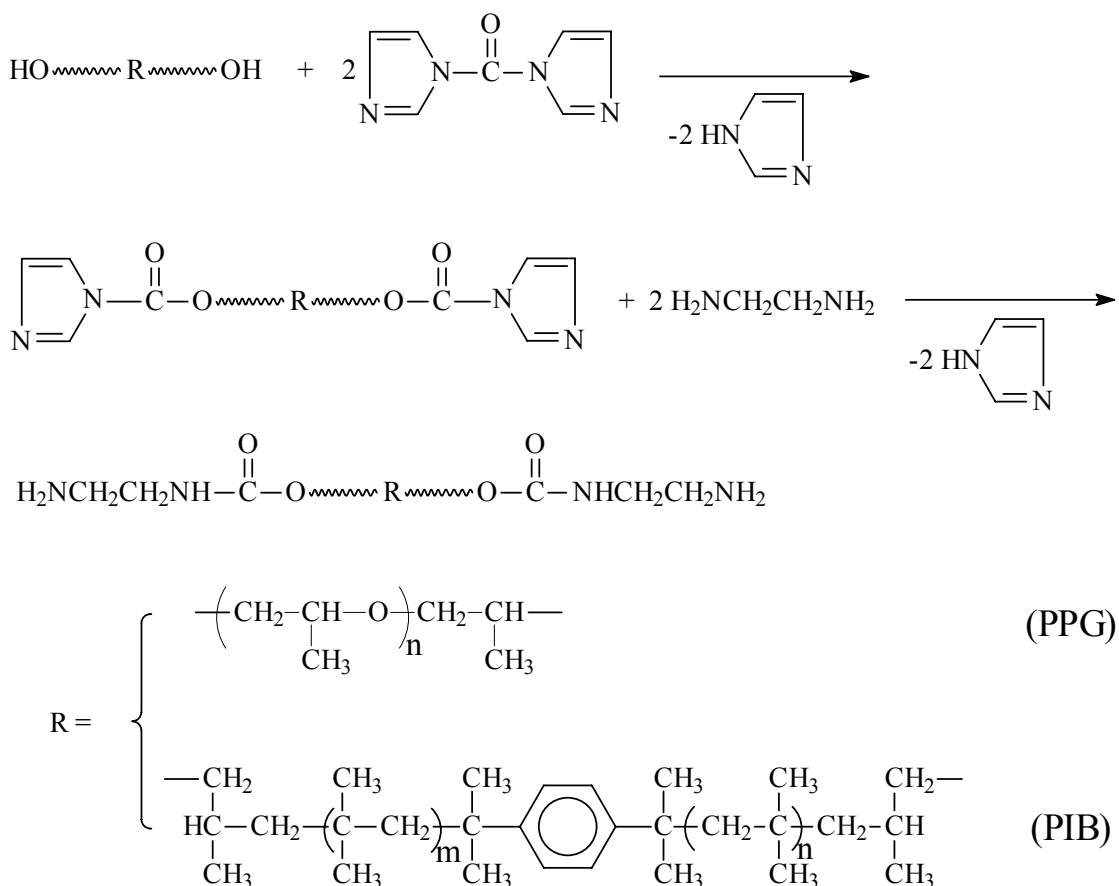
$$M_{n+2, \text{PIB1}} - M_{n, \text{PIB2}} = M_{n+4, \text{PIB0}} - M_{n, \text{PIB2}} = 0 \quad (44)$$

Ahol  $n$  az ismétlődő egységek száma és a 0, 1, 2 számok a név után az imidazol-1-karboxilát végcsoportok számát jelölik.

Az 40-43. egyenletek által megadott tömegkülönbségek után kutatva nem észlelhető ISD bomlás azaz a C–O kötés felszakadása viszonylag lassú folyamat, amely nagyrészt az első elektromos mező mentes részében történik a TOF készüléknek. Sajnálatos módon a 44. egyenlet szerint izobár tömegsorozatokat is kaphatunk, azonban ha megnézzük a 30. ábrát látható, hogy nincs jelentős ISD bomlás.

#### 4.3.2. Diamino funkcionáliszt PIB és PPG előállítása és karakterizálása

A diamino funkcionáliszt poliizobutilén és poli(propilén-glikol) előállítása a megfelelő dihidroxiszármazékokból történt a 12. képletábrán bemutatott reakciólépéseknek megfelelően. A PPG-t és a PIB-et azért választottuk mert polaritásuk nagymértékben eltér és így modellvegyületként használhatók a reakció általánosítására más típusú hidroxil végű polimerekre is.

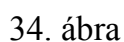


12. képletábra

A diamino-funkcionáliszt poli(propilén-glikol) és poliizobutilén előállítási sémája a megfelelő hidroxil-telekelikus polimerekből kiindulva.

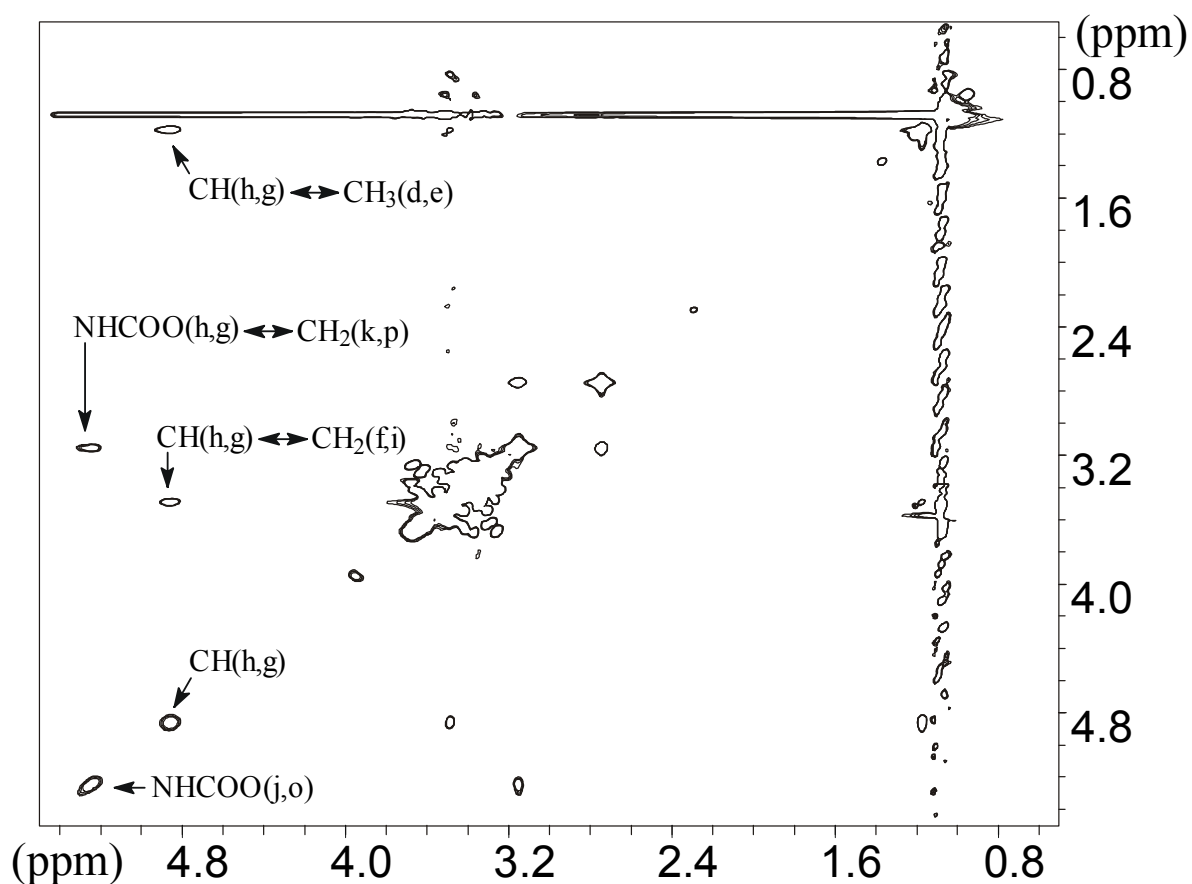
A 12. képletábrán látható folyamat első reakciólépését az előző fejezetben részletesen tárgyaltuk. A második lépésben az imidazol-1-karboxilát észterek reagálnak etilén diaminnal karbonil-imidazol lehasadása közben. Meg kell említenünk,

A kapott diamino funkcionizált PPG és PIB megfelelő asszignációkkal ellátott  $^1\text{H}$ -NMR spektrumát a 34. ábra mutatja.



- 77 -

Az iniciátor fragmensből származó aromás és metil protonok jelei 7,24 és 0,77 ppm-nél jelennek meg, az amid protonok jelei 5,15 ppm-nél, és a végcsoportból származó metilén protonok jelei 2,81 és 3,21 ppm-nél találhatók a diamino-funkcionalizált PIB (1.a. ábra) esetében. A 3,74 és 3,90 ppm-nél lévő jelek a  $\text{CH}_2\text{OCONH}$  egységek jelenlétének tulajdoníthatók, és a láncközi metil és metilén protonok jelei 1,10 és 1,41 ppm-nél figyelhetők meg. A diamino-funkcionalizált PPG esetében a láncközi metil, metilidén és metilén protonok jelei (34.b. ábra) 1,09, 3,35 és 3,50 ppm-nél találhatók. A végcsoportok metilén protonjai 2,75 és 3,15 ppm-nél adnak jelet. A végcsoportokhoz tartozó amid és metilidén protonok 5,16 és 4,86 ppm-nél jelennek meg. Az asszignációk alátámasztására 2D-NMR HSQC és TOCSY kísérleteket is végeztünk. A diamino telekelikus PPG 2D-NMR TOCSY spektrumát jeleníti meg a 35. ábra.

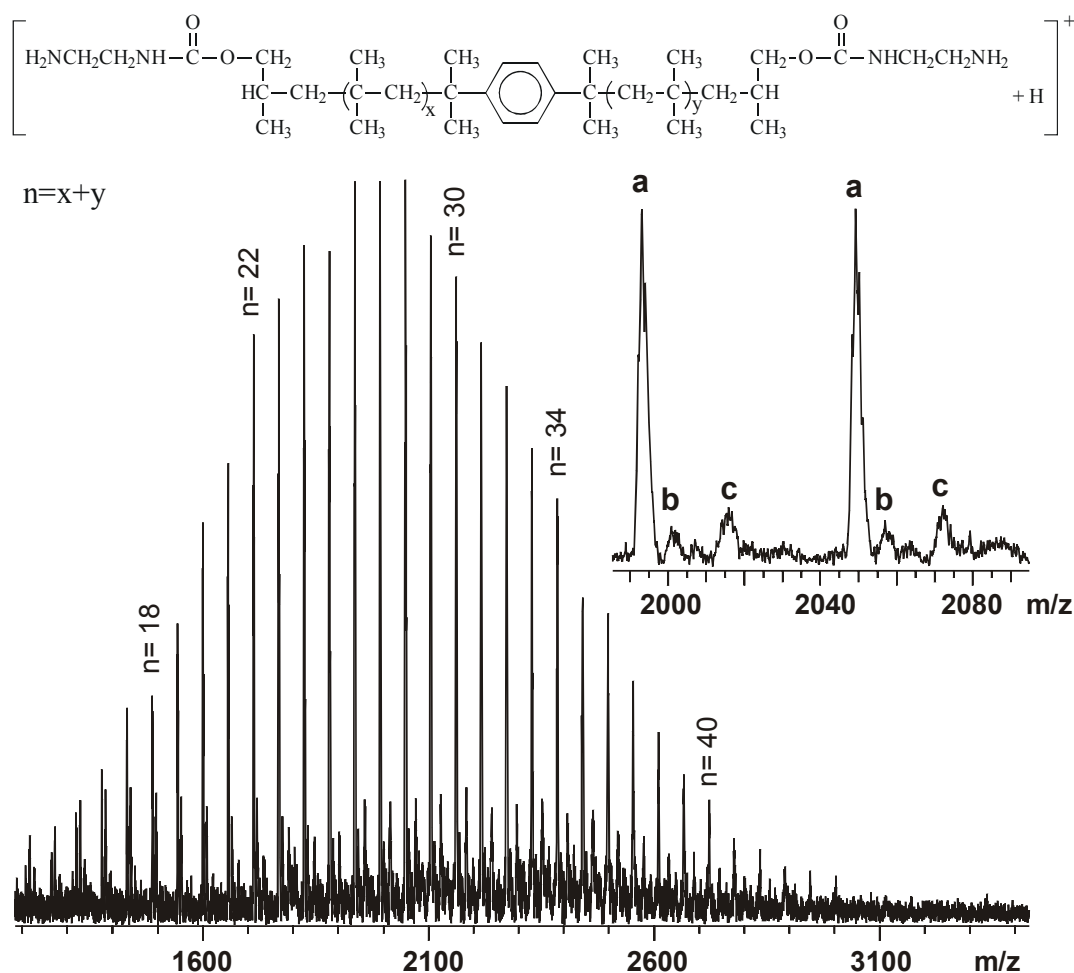


35. ábra

A képződött diamino-telekelikus PPG 2D-NMR TOCSY spektruma

Az 1D spektrumok asszignációjával jó egyezésben a diamino-PPG HSQC spektruma nem mutat proton-szén csatolást 5,16 ppm-nél viszont 4,86 ppm-nél megfigyelhető proton-szén csatolás. A 35. ábrán látható TOCSY spektrum szerint az amid protonokhoz rendelt jelek 5,16 ppm-nél csatolásban vannak a végcsoportok 3,15 ppm-nél lévő metilén protonjaival. A 4,86 ppm-nél lévő protonok szintén csatolásban vannak a végcsoportok metilén és metil protonjaival.

A képződött diamino telekelikus polimereket MALDI-TOF MS mérésekkel is vizsgáltuk. A PIB és PPG diamino származékainak MALDI-TOF MS spektrumát a 36. és 37. ábra mutatja.

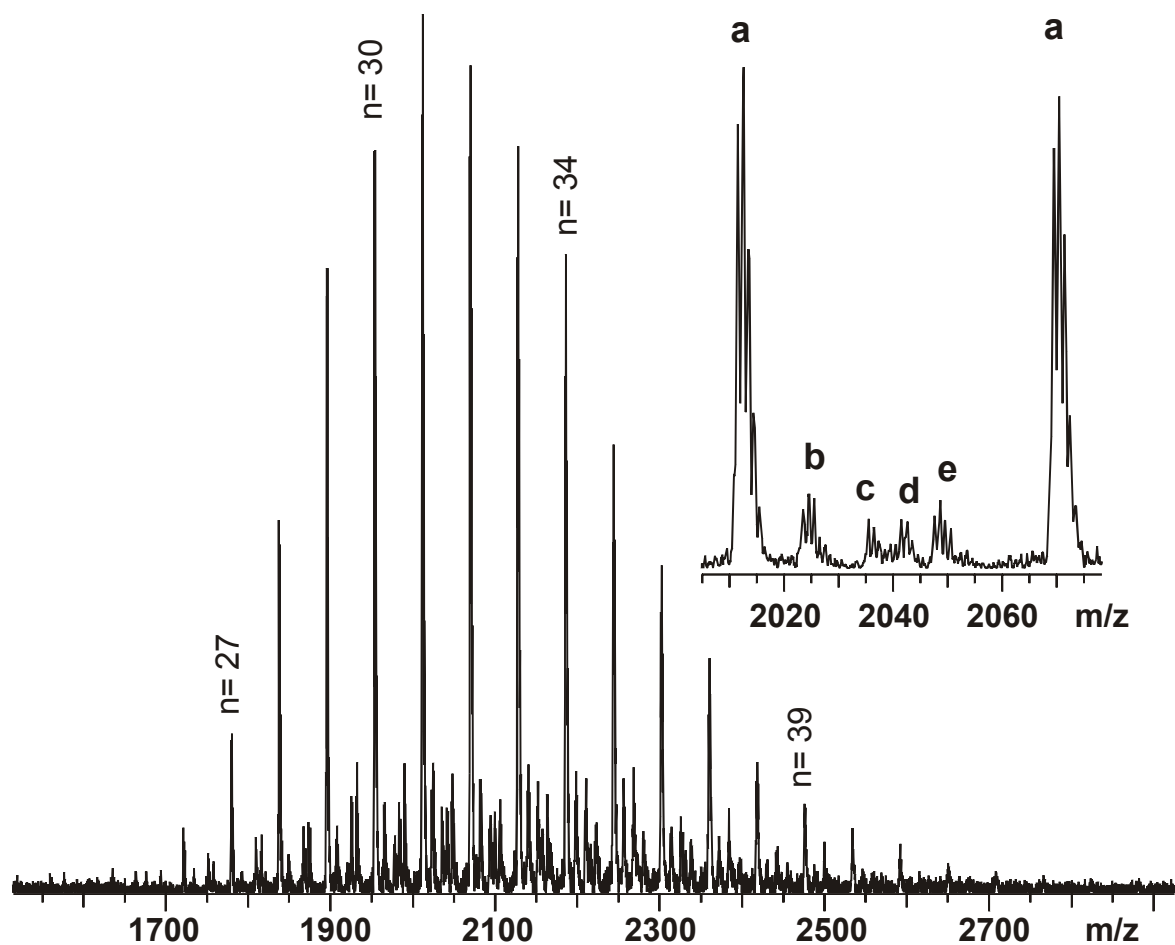
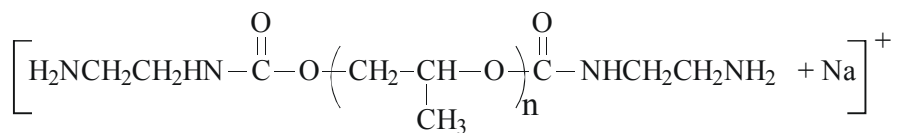


36. ábra

A diamino-funkcionalizált PIB MALDI-TOF MS spektruma.

A spektrumban a sorozatok jelölésére használt betűk jelentései:

- a:** Nátrium ionnal kationizált, az ábra felső részén jelölt polimerláncok.
- b:** Az **a** sorozatból  $\text{HOOCNHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  veszteséssel keletkezett láncok csúcsai.
- c:** Kálium ionnal kationizált az ábra felső részén jelölt polimerláncok



37. ábra

A diamino-funkcionalizált PPG MALDI-TOF MS spektruma.

A spektrumban a sorozatok jelölésére használt betűk jelentései:

- a:** Nátrium ionnal kationizált, az ábra felső részén jelölt polimerláncok.
- b:** Az **a** sorozatból  $\text{HOOCNHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  veszttel keletkezett láncok csúcsai.
- c:** Az **a** sorozatból két  $\text{HOOCNHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  veszttel keletkezett láncok csúcsai.
- d:** Az **a** sorozatból  $\text{OCNCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  veszttel keletkezett láncok csúcsai.
- e:** Kálium ionnal kationizált az ábra felső részén jelölt polimerláncok

A spektrumokban látható tömegsorozatok helye (M) a következő összefüggéssel fejezhetők ki:

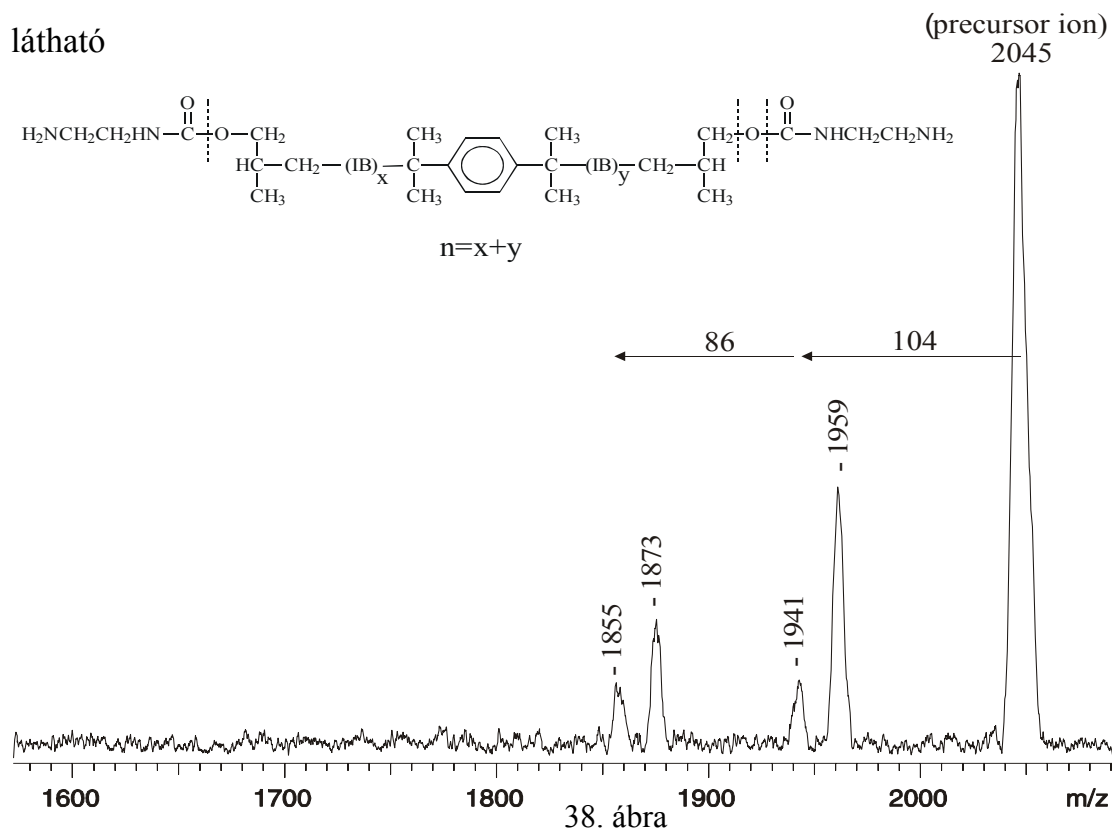
$$M = M_{\text{kation}} + M_{\text{végcsoportok}} + M_{\text{I}} + nM_{\text{r}} \quad (45)$$

Ahol  $M_{\text{kation}}$ ,  $M_{\text{végcsoportok}}$ ,  $M_I$  és  $M_r$  a kation a végcsoportok az iniciátor fragmens és az ismétlődő egységek tömegei,  $n$  a polimerizációfokot jelöli.

A 45. összefüggés elég jól leírja a 36. és 37. ábrán látható polimerláncok tömegét (a sorozat). A fő csúcsokon kívül kisebb intenzitású csúcscsoportok is megfigyelhetők, amelyek ISD bomlásnak és más kationnal történő kationizációnak tulajdoníthatók.

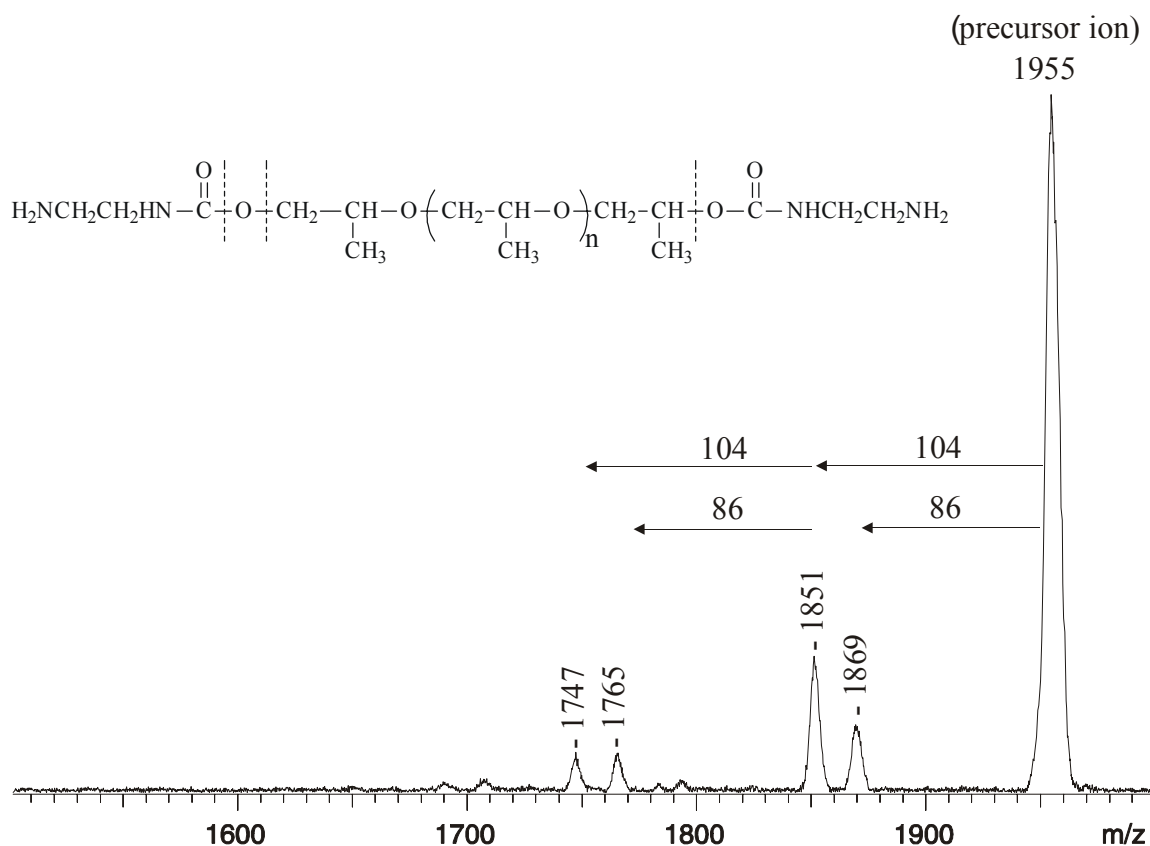
Érdekes módon a DHB mátrix jól alkalmazható a diamino funkcionális PIB vizsgálatához is annak ellenére, hogy főleg poláris polimerek vizsgálatakor használják. A DHB savas természetének köszönhetően jó minőségű spektrum felvételéhez nem volt szükség kationizáló ágens hozzáadására a diamino-PIB esetében. Másrészt megemlítendő, hogy ezüsttel kationizált csúcsokat is kaptunk ha ezüst-trifluoracetátot adtunk a diamino-PIB mintához. Az utóbbi esetben kapott spektrum hasonló volt a protonnal kationizált minta esetében kapottal.

A PSD MALDI-TOF MS/MS módszert szintén alkalmaztuk a képződött polimerek funkcionálisának ellenőrzésére. A nátriummal kationizált diamino PPG és az ezüsttel kationizált diamino-PIB PSD MALDI-TOF MS/MS spektruma az 38. és 39. ábrán látható



Az ezüsttel kationizált diamino-végű PIB PSD MALDI-TOF MS/MS spektruma.

A prekursor ion tömege: 2045 Da ( $n=26$ ).



39. ábra

A nátriummal kationizált diamino-végű PPG PSD MALDI-TOF MS/MS spektruma.

A prekursor ion tömege: 1955 Da (n=28).

A PSD MALDI-TOF MS/MS spektrum 104 valamint 86 Da tömegcsökkenéssel létrejövő csúcsok képződését mutatja. Ezen tömegek a  $\text{HOOCNHCH}_2\text{H}_2\text{NH}_2$  és  $\text{OCNCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  egységek tömegeinek felelnek meg, amelyek a C-O kötés valamint a karbonil csoport és az oxigén közötti kötés hasadásával keletkeznek a 38. és 39. ábrán ábrázolt módon. Ezen megfigyelések is alátámasztják a diamino végű polimerek szerkezetét. Az  $^1\text{H}$ -NMR és MALDI-TOF MS mérések eredményeit figyelembe véve, a számátlag funkcionális 2. azaz teljes konverzió figyelhető meg hidroxil végből amino végbe.

## 5. Összefoglalás

Munkánk során vizsgáltuk a *n*butil-vinil-éter diklór-alán által iniciált polimerizációjának kinetikáját és a képződött polimerek szerkezetét. A polimerizáció élőnek bizonyult viszonylag magas hőmérsékleten is (0 °C). A kinetikai vizsgálatok  $\text{AlHCl}^+\text{AlHCl}_3^-$  részecskék jelenlétét valószínűsítik, amelyek koncentrációja a  $^{27}\text{Al}$ -NMR mérésekhez alacsony, elégséges viszont a BVE élő polimerizációjának iniciálásához. Meghatároztuk a polimerizáció látszólagos sebességi állandóját, valamint különböző hőmérsékleteken végzett kísérletekkel a sebességi állandó hőmérsékletfüggését és az Arrhenius összefüggés felhasználásával a reakció bruttó aktiválási energiáját. MALDI-TOF MS és  $^1\text{H}$  NMR mérések alapján a képződött poli(butil-vinil -éter) három különböző egymásba könnyen átalakuló/átalakítható végcsoporttal (homoacetál, heteroacetál és aldehid) rendelkezett. Ez a felfedezés hasznos lehet további polimeranalóg átalakítások végrehajtása során. A reakciókörülmények optimalizálásával sikerült megvalósítanunk a BVE sztereoreguláris polimerizációját is. A legnagyobb izotaktikus hányadot (77%) -40 °C-on a Ziegler-Natta típusú  $\text{AlHCl}_2/\text{TiCl}_4$  iniciátor rendszerrel kaptuk.  $\text{AlHCl}_2$ -t alkalmazva a maximális izotaktikus hányad -60 °C-on 75%. A sztereoreguláris polimerizáció erős oldószer és hőmérsékletfüggést mutatott. Legmegfelelőbbnek a hexán/éter elegy és a nem túl alacsony hőmérséklet (-40 °C) bizonyult. A protikus iniciálás kizárására párhuzamos kísérleteket végeztünk protoncsapda alkalmazásával. Az eredmények között nem tapasztaltunk jelentős eltérést, mely újabb bizonyíték a direkt iniciálásra.

A gyakorlatban elterjedten alkalmazott hidoborálás/oxidációs eljárás alternatívájaként új egyszerű módszert dolgoztunk ki primer hidroxil végű poliizobutilén előállítására. A módszer molekulatömegtől függetlenül alkalmazható, mert a polimer kicsapódását okozó vizes fázist sikerült kizárnunk a folyamatból. Első lépéseként kidolgoztuk az  $\alpha,\omega$ -di(2-metil-2,3-epoxipropil)poliizobutilén új szintézismódját  $\alpha,\omega$ -di(izobutenil)poliizobutilén-ből kiindulva dimetil-dioxiránt használva oxidálószerként. Ez a reakcióút nagyon hatékonynak és kényelmesnek bizonyult, mert a reakció gyors és a képződő termék tisztítása rendkívül egyszerű

mivel melléktermékek nem keletkeznek. Részletesen vizsgáltuk az epoxidálási reakció kinetikáját és MALDI-TOF MS mérések alapján azt találtuk, hogy a polimerek reakcióképessége nem függ a lánchossztól. Párhuzamos méréseket végeztünk  $^1\text{H}$  NMR és MALDI TOF MS módszerrel a reakció követésére, a két módszerrel kapott eredmények nagyon jó egyezést mutattak. Megmutattuk azt is, hogy a reakciósebességi állandók hányadosa ( $k_2/k_1$ ) közel van az elméletileg várt 0,5-ös értékhez, ami a két olefin végcsoport egyforma reaktivitását bizonyítja. Az epoxidálási reakció rendkívül gyors, már 30 perc alatt teljes átalakulás érhető el. Az epoxi láncvégeket cink-bromiddal aldehid funkcióvá alakítottuk, majd lítium–alumínium-hidrides redukcióval primer hidroxil csoporthoz jutottunk. A módszer nagy molekulatömegű PIB-ek esetén is alkalmazható és az egyes lépések között nem szükséges a polimert tisztítani miáltal jelentősen csökkenthetjük a polimervesztést.

Megvalósítottuk primer amino láncvég egyszerű és kényelmes kialakítását három különböző polaritású polimerre (PEG, PPG, PIB) hidroxil végcsoportból kiindulva. A reakció imidazol-1-karboxilát észterek képződésén keresztül megy végbe. A megfelelő imidazol-1-karboxilát észtereket sikerült tiszta formában előállítanunk és taumányoznunk MALDI-TOF MS és PSD MALDI-TOF MS/MS módszerekkel. Jelentőségük abban áll, hogy fontos kiindulási anyagai lehetnek blokk kopolimerek és hálózatok kialakításának, mert N-nukleofilekkel könnyen reakcióba vihetők. A képződött amino végű polimerek szerkezetét  $^1\text{H}$ -NMR, 2D-NMR HSQC és TOCSY, valamint MALDI-TOF MS módszerekkel minden kétséget kizáróan bizonyítottuk. A szintézismódszer bármilyen hidroxil csoportot tartalmazó polimerre kiterjeszthető.

## 6. Summary

The carbocationic polymerization of n-butyl vinyl ether (BVE) using the new  $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$  initiating system was studied. The polymerizations were carried out in various solvent mixtures and at different temperatures and the kinetics of the polymerizations was studied. The rate constants, the temperature dependence of the rate constants, and the kinetic order of the reactants were determined. A self-ionization mechanism is proposed to describe the main kinetic features of the polymerization of BVE in the presence of  $\text{AlHCl}_2$ . Although the  $^{27}\text{Al}$ -NMR spectrum of  $\text{AlHCl}_2$  solution did not show the presence of an  $\text{AlHCl}^+\text{AlHCl}_3^-$  species, it can be concluded that this species may exist in low concentration therefore it can initiate the living polymerization of BVE. The endgroups of the polymers were characterized by  $^1\text{H}$ -NMR and MALDI-TOF MS methods. The MALDI-TOF MS measurements revealed poly(BVE) with three different, interconvertible endgroups i.e., heteroacetal, homoacetal and aldehyde type. This recognition may be useful for carrying out additional polymer-analog reactions. Based on detailed kinetic and structural investigations a direct initiation mechanism for the polymerization was proposed. The polymerization proved to be stereoregular. Polymerization reactions were carried out at various temperatures from 25 °C down to –60 °C in various solvent mixtures. The polymers formed were investigated by  $^{13}\text{C}$  NMR, and the isotactic content of the chains were determined from the  $^{13}\text{C}$  NMR spectra according to the integral ratios of the signals of the chain methylene carbons. The maximum isotactic polymer content can be reached at –40 °C in hexane/diethyl-ether(1:1). It changes inversely with the temperature until – 40 °C but further lowering the temperature results in a reduced isotactic content. The solvent dependence of the reactions was also studied and it was found that the reaction rate increases with increasing solvent polarity.

A new simple and effective synthetic route to obtain hydroxyl terminated polyisobutylene was realized. The first step involved the synthesis and characterization of  $\alpha,\omega$ -di(2-methyl-2,3-epoxypropyl)polyisobutylene. The epoxidation of  $\alpha,\omega$ -di(isobutenyl)polyisobutylene was achieved at room temperature with dimethyldioxirane, which proved to be a very effective reagent for the epoxidation without formation of side

products. A very good agreement was found for the conversion determined by  $^1\text{H}$ -NMR and MALDI MS. The kinetics of the reaction and the chain length dependence of the individual composition were also studied by MALDI MS and it was shown that there is no significant dependence on the composition with chain length. It was also shown that the ratio of  $k_2$  and  $k_1$  is close to the theoretical 0.5 value, indicating an equal reactivity for the two olefinic end-groups. The epoxy end-groups were converted quantitatively to aldehyde termini using zinc bromide catalyst. The aldehyde groups were then reduced with  $\text{LiAlH}_4$  into primary hydroxyl functions to obtain  $\alpha,\omega$ -di(2-methyl-3-hydroxylpropyl)polyisobutylene with high efficiency.

A very simple, convenient synthesis was offered for the preparation of diamino telechelic PPG and PIB from the corresponding dihydroxy derivatives. The structure of the resulting polymers was unambiguously supported by  $^1\text{H}$ -NMR, 2D-NMR HSQC and TOCSY, as well as by MALDI-TOF MS. The synthesis method described can be generalized for the preparation of other types of polymers possessing hydroxyl termini. The synthesis of these amino telechelics were achieved via imidazolylformates by coupling them with ethylene diamine. The corresponding polyethylene glycol (PEG), polypropylene glycol (PPG) and polyisobutylene (PIB) bis(imidazole-1-carboxylate) esters were investigated by MALDI TOF MS. The MS spectra of PPG and PIB bis(imidazole-1-carboxylate) esters recorded in the reflectron mode showed the presence of two additional series of peaks compared to those recorded in the linear mode, while in the case of PEG bis(imidazole-1-carboxylate) only one additional peak series appeared in the reflectron MS spectra. These additional series were attributed to the formation of fragment ions by loss of one and two endgroups in the first field-free region of the instrument. The neutral losses for the three polymers were also supported by using the post-source decay method (PSD MALDI-TOF MS/MS).

The imidazolyl formates were further reacted with ethylene diamine. The structure of the resulting amino functionalized polymers were determined by  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR and matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry (MALDI-TOF MS). Based on the spectroscopic and spectrometric results complete conversion of dihydroxyl termini to diamino endgroups were observed, i.e., the number average functionality was found to be 2.

## 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. E. J., Goethals, “*Telechelic Polymers*”, CRC Press, Boca Raton, FL, 1989
4. L. Lochmann, M. Janata, P. Holler, Z. Tuzar, P. Kratochvil, *Macromolecules* (1996) **29** (25) 8092.
5. RD. Deanin, RS Ciulla, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* (1996) **211**: 336-POLY Part 2
6. T. Higashimura and M. Sawamoto, *Adv. Polym. Sci.*, **62**, 49. (1984)
7. M. Miyamoto, M. Sawamoto and T. Higashimura, *Macromolecules*, **17**, 265. (1984)
8. R. Faust and J. P. Kennedy, *Polym. Bull.*, **15**, 317. (1986)
9. T. Enoki, M. Sawamoto, T. Higashimura, *J. Polym Sci Part A.* **24** (9): 2261.(1986)
10. M. Sawamoto, T. Ohtoyo, T. Higashimura, KH. Guhrs, G. Heublein, *Polymer Journal* **17** (8): 929 (1985)
11. M. Sawamoto, *Prog. Polym. Sci.*, 16, 111. (1991)
12. M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules*, 24, 3988. (1991)
13. M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Polym. Bull.*, **20**, 407. (1988)
14. S. Aoshima, T. Higashimura, *Polym. Bull.*, **15**, 417. (1986)
15. H. Shohi, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics*, **193** (7) 1783. (1992)
16. HR. Allcock, CA. Crane, CT. Morrissey, JM. Nelson, SD. Reeves, CH. Honeyman, I. Manners, *Macromolecules*, **29** (24) 7740. (1996)
17. M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules*, **25** (10) 2587. (1992)
18. M. Oishi, H. Yamamoto, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **74** (8) 1445. (2001)
19. M. Ouchi, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *J. Polym. Sci. Part A.*, **39** (7) 1060 (2001)

20. I.W. Cho, J. Kim, *Polymer* **40** (6) 1577. (1999)
21. B. Zaszke, J.P. Kennedy, *Macromolecules* **28** (13) 4426. (1995)
22. Y. Tezuka, K. Yaegashi, M. Yoshino, K. Imai, *Kobunshi Ronbunshu* **49** (10) 809. (1992)
23. V. Percec, C. Pough, *Comprehensive Organic Synthesis*, Pergamon, Oxford 1991
24. L. Ubaghs, N. Fricke, H. Keul, H. Hocker, *Macromol. Rapid Com.* **25** (3) 517. (2004)
25. M. Patel, K.R. Desai, H.S. Patel, *Heterocyclic Communications* **10** (2-3): 203. (2004)
26. G. Rabani, G.M. Rosair, A. Kraft, *J. Polym. Sci. Part A.* **42** (6) 1449. (2004)
27. W.B. Kim, U.A. Joshi, J.S. Lee, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **43** (9) 1897. (2004)
28. M. Kalmi, M. Lahcini, P. Castro, O. Lehtonen, A. Belfkira, M. Leskela, T. Repo, *J. Polym. Sci. Part A.* **42** (8) 1901. (2004)
29. Z.L. Liu, Y. Zhou, R.X. Zhuo, *J. Polym. Sci. Part A.* **41** (24): 4001. (2003)
30. P. Kubisa, *J. Polym. Sci. Part A.* **41** (4) 457. (2003)
31. Hill DJT., Odonnel JH., *J. Chem. Edu.* (1984), **61** (10), 881
32. A.V. Tobolsky, *J. Am. Chem Soc.* **80**, 5927 (1958)
33. W. Guth, W. Heitz, *Makromol. Chem.* **177**, 1835 (1976)
34. C.H. Bamford, A.D. Jenkins, R. Johnston, *Trans. Faraday. Soc.* **55**, 179 (1955)
35. C.H. Bamford, A.D. Jenkins, R. Johnston, *Trans. Faraday. Soc.* **55**, 1451 (1955)
36. I. Tanczos, F. Tudos, T. Foldesberezsnich, *European Polymer Journal*, **18** (4) 295. (1982)
37. P. Dervan, F. Aldabbagh, P.B. Zetterlund, B. Yamada, *J. Polym. Sci. Part A.* **41** (2) 327. (2003)
38. R.H. Gobran, "Addition Polymers with Reactive Terminals" in "High Polymers Vol. XIX. Chemical Reactions of Polymers", Interscience, New York (1964)
39. J.W. Breitenbach, O.F. Olaj, K. Kuchner, H. Horacek, *Makromol. Chem.* **87**, 295 (1965)
40. M.D. Lechner, K. Geherke, E.H. Nordmeier, "Makromolekulare Chemie", Birkhauser Verlag Basel 1993, S. 67
41. C. M. Starks, *Free Radical Telomerization*, Academic Press New York, 1974, p.

42. R. M. Joyce, W. E. Hanford, J. Harmon, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 2529 (1948)
43. R. P. Quirk, H. L. Hsieh, „*Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications*”, Marcel Dekker Inc, March 1996
44. J. Harmon, T. A. Ford, W. A. Hanford, R. M. Joyce, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 2213 (1950)
45. J. P. Kennedy, R. A. Smith, *J. Polym. Prep.*, **20(2)**, 316. (1979)
46. J. P. Kennedy, R. A. Smith, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 1523. (1980)
47. J. P. Kennedy, R. A. Smith, L. R. Ross US Patent 4,276,394.
48. A. Neumann, H. Keul, H. Hocker, *Macromol. Chem and Physics* **201** (9) 980. (2000)
49. Goethals, E. J., “Telechelic Polymers”, CRC Press, Boca Raton, FL, 1989
50. K. Matyjaszewsky, Y. nawaga, S.G. Gaynor, *Macromol. Rapid. Commun.* **18**, 1057 (1997)
51. T. J. Deming, B. M. Novak, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 2366 (1994)
52. G. Boutevin, B. Ameduri, B. Boutevin, J.-P. Joubert, *J. Appl. Pol. Sci.* **75**, 1655 (2000)
53. K. Stridsberg, M. Ryner, A.-N. Albertson, *Macromolecules* **33**, 2862 (2000)
54. M. Ohata, S. Ideka, S.-I. Akatani, Y. Isono, *Macromolecules* **26**, 5539 (1993)
55. M. Karakas, F. Hillenkamp, *Anal. Chem.* **60**, 2299. (1988)
56. K. Tanaka, H. Waki, Y. Ido, S. Akita, T. Yoshida, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2**, 151. (1988)
57. E. Watson, B. Shah, R. DePrince, R. W. Hendren, R. Nelson, *BioTechniques* **16**, 178. (1994)
58. D. J. Harvey, A. P. Hunter, R. H. Bateman, J. Brown, G. Critchley, *Int. J. Mass Spectrom.* **188**, 131. (1999)
59. D. J. Harvey, *Mass Spectrom. Rew.* **18**, 349. (1999)
60. S. Kéki, I. Bodnár, J. Borda, G. Deák, M. Zsuga, *J. Phys Chem. B*, **105**, 2833. (2001)
61. H. Rashidzadeh, B. Guo, *Anal Chem.* **70**, 131. (1998)
62. P. Juhász, C. E. Costello, K. Biemann, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **4**, 399. (1993)

63. P. O. Danis, D. E. Karr, Y. Xiong, K. G. Owers, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **10**, 82. (1996)
64. P. O. Danis, D. E. Karr, *Org. Mass Spectrom.* **28**, 923. (1993)
65. Y. Wang, H. Reshidzadeh, B. C. Gou, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **11**, 639. (2000)
66. J. Spickermann, K. Martin, H. J. Räder, K. Müller, H. Schlaad, A. H. E. Müller, R. P. Krüger, *Eur. Mass Spectrom.*, **2**, 161. (1996)
67. B. A. Mamyrin, V. I. Karataev, D. V. Shmikk, V. A. Zagulin, *Sov. Phys. JETP* **37**, 45. (1973)
68. W. C. Wiley, I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.* **26**, 1150. (1955)
69. P. Hans-Jürgen, D. Kuckling, J. C. Jung, „Advanced Polymeric Materials: New Synthetic Routes and Applications”, Wiley, 2000.
70. C. W. Bielawski, D. Benitez, T. Morita, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **34**, 8610 (2001)
71. S. Kéki, G. Deák, F. J. Mayer-Posner, M. Zsuga, *Macromol. Rapid Commun.* **21**, 770 (2000)
72. Eisenberg, A., and King, M. (1977), Eds., „*Ion Containing Polymers*,” Academic Press, New York.
73. Eisenberg, A. (1980), Ed., „*Ions in Polymers*,” Adv. Chem. Ser., 187, Am. Chem. Soc., Washington, D. C.
74. D. C. Pepper, *J. polym. Sci., Polym Symp.* **50**, 51.
75. J. P. Kennedy, E. Melby, J. Johnston, *J. Macromol. Sci. Chem.* **A8**, 463 (1974)
76. M. Szwarc, *Nature*, **178**, 1168 (1956)
77. M. Szwarc, „*Carbanions, Living Polymers, and Electron Transfer Processes*”, Wiley Interscience, New York (1968)
78. T. Higashimura, M. Sawamoto, *Adv. Polym. Sci.* (1984), **62**, 49
79. R. Faust, J. P. Kennedy, *Polym. Bull.* (1986), **15**, 317
80. J. P. Kennedy, S. C. Guhaniyogi, *Amerikai Szabadalom*, 4,429,099 1984
81. W. Adam, J. Bialas, L. Hadjirapoglou, *Chem. Ber.*, **124**, 2377. (1991)
82. M. Miyamoto, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules* (1984), **17**, 265

83. R. Faust, J. P. Kennedy, *Polym. Bull.* (1986), **15**, 317
84. S. Kéki, M. Nagy, Gy Deák, M. Zsuga, *J. Phys Chem B.* (2001), **105**, 9896.
85. E. C. Ahsby, J. Prather, *J. Am. Chem. Soc.*, (1966), **88**, 729.
86. U. E. Diner, H. A. Davis, R. K. Brown, *Can. J. Chem.*, (1967), **45**, 207.
87. H. Nöth, E. Wilberg, *Fortschr. Chem. Forsch.*, (1967), **8**, 321.
88. E. C. Ahsby, B. Cooke, *J. Am. Chem. Soc.*, (1968), **90**, 1625.
89. S. Kéki, M. Nagy, Gy Deák, M. Zsuga, *Polym. Adv. Technol.* (2003), **14**, 807
90. S. Kéki, M. Nagy, Gy Deák., A. Lévai, M. Zsuga, *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.* (2002), **40**, 3974
91. J. P. Kennedy, B. Iván, V.S.C. Chang, *ACS Symposium Ser.* 1981, **172**, 383
92. Gy. Deák, J. P. Kennedy, *Macromolecular Reports*, (1996), **A33**, 439.
93. L. Sipos, M. Zsuga, Gy. Deák, *Macromol. Rapid Commun.* (1995), **16**, 935.
94. S. Kéki, Gy. Deák, F. J. Mayer-Posner, M. Zsuga, M. *Macromol. Rapid Commun.* (2000), **21**, 770.
95. S. Kéki, M. Nagy, Gy. Deák, P. Herczeg, M. Zsuga, *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.* (2004), **42**, 587
96. S. Kéki, M. Nagy, Gy. Deák, P. Herczeg, M. Zsuga, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* (2003), **14**, 117
97. R. B. Greenwald, *J. Controlled Release* (2001), **74**, 159-171.
98. D. Bhadra, S. Bhadra, P. Jain, W. K. Jain, *Pharmazie* (2002), **57**, 5-29.
99. JL. Coutier, J. Kervennal, L. Germanaud, P. Moldonado, Pat. No WO 2000032650.
100. K. Oppenlaender, J. Mohr, J. Thomas, R. Schwen, Pat. No DE 3942860.
101. B. Köröskényi, R. Faust, J. *Macromol. Sci., Pure and Appl. Sci.* (1999), **A36(12)**, 1879.
102. R. L. Adkins, W. E. Slack, *Polym. Mater. Sci. Eng.* (1997), **77**, 542.
103. E. Ranucci, P. Ferruti, *Synthetic Commun.* (1990), **20(19)**, 2951.
104. T. Kunitake, C., Aso, *J. Polym. Sci. Part A1* (1970), **8**, 665.
105. Carey DT, Mair FS, Pritchard RG, Warren JE, Woods RJ, *DALTON TRANSACTIONS* (2003) **19**
106. Iván, B; Kennedy, J.P. *Polym. Mater. Sci. Eng.* (1988), **58**, 866.
107. Kennedy, J.P; Chang, V.S.C.; Francik, W.P. J. *Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* (1982), **20**,

## 8. Tudományos közlemények és konferencia-részvételek

### 8.1. Az értekezés témájához kapcsolódó közlemények

1. Sándor Kéki, **Miklós Nagy**, György Deák, Miklós Zsuga: Kinetics and Mechanism of Polymerization of n-Butyl Vinyl Ether Initiated by Dichloro Alane ( $\text{AlHCl}_2$ ): A New Cationic Initiating System. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 9896 (2001) IF: 3,38
2. Sándor Kéki, **Miklós Nagy**, György Deák, Albert Lévai, Miklós Zsuga: Dimethyldioxirane: A New Effective Oxidation Agent for the Epoxidation of  $\alpha,\omega$ -Di(isobutenyl)Polyisobutylene. A Convenient Synthesis of  $\alpha,\omega$ -di(2-methyl-3-hydroxy-propyl)polyisobutylene. *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.* **40**, 3974 (2002) IF: 2,37
3. Sándor Kéki, **Miklós Nagy**, György Deák, Pál Herczegh, Miklós Zsuga: Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometric Study of Bis(imidazole-1-carboxylate) Endfunctionalized Polymers, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **14**, 117 (2003) IF: 3,32
4. **Miklós Nagy**, Sándor Kéki, György Deák, Miklós Zsuga: Stereoregular Polymerization of Butyl Vinyl Ether Using the New  $\text{AlCl}_3/\text{LiAlH}_4$  Initiator System, *Polym. Adv. Technol.* **14**, 807 (2003) IF: 1,02
5. Sándor Kéki, **Miklós Nagy**, György Deák, Pál Herczegh, Miklós Zsuga: Aminotelechelic: A Convenient Synthesis and Characterization of Primary Amino Terminated Telechelic Poly(Propylene Glycol) and Poly(Isobutylene), *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.* **42**, 587 (2004) IF: 2,37

**IF(összes):12,46**

## 8. 2. Az értekezés témájához kapcsolódó konferencia-részvételek

1. **Miklós Nagy**, Sándor Kéki, György Deák, Miklós Zsuga: Stereoregular Polymerization of nButyl Vinyl Ether, *IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization*, Boston, MA, June 30-July 04. (poszter)
2. Sándor Kéki, **Miklós Nagy**, György Deák, Lajos Nagy, Pál Herczegh, Albert Lévai, Miklós Zsuga: Novel Synthesis and MALDI-TOF MS Characterization of Dihydroxy Telechelic Polyisobutylene, *IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization*, Boston, MA, June 30-July 04. (poszter)
3. Sándor Kéki, **Miklós Nagy**, György Deák, Lajos Nagy, Pál Herczegh, Albert Lévai, Miklós Zsuga: Monitoring the Reactions of Polymers by MALDI-TOF Mass Spectrometry, *28<sup>th</sup> International Conference on Solution Chemistry*, August 23-28, Debrecen, Hungary. (előadás)
4. György Deák, **Miklós Nagy**, Sándor Kéki, Miklós Zsuga: Stereoregularity of Cationic Polymerization: Cationic Polymerization of nButyl Vinyl Ether by Alanes, *6<sup>th</sup> Austrian Polymer Meeting, XXIst International H.F. Mark Symposium*, 15-17 September, 2003, Vienna, Austria (előadás)
5. Sándor Kéki, **Miklós Nagy**, György Deák, Lajos Nagy, Pál Herczegh, Albert Lévai, Miklós Zsuga: MALDI-TOF MS Characterization of Telechelic Polyisobutylenes, *6<sup>th</sup> Austrian Polymer Meeting, XXIst International H.F. Mark Symposium*, 15-17 September, 2003, Vienna, Austria (előadás)
6. **Nagy Miklós**, Deák György, Kéki Sándor, Zsuga Miklós: Vinil-éterek élő kationos és sztereoreguláris polimerizációja alán iniciátorokkal, *VIII. Vegyészkonferencia*, Kolozsvár, Románia (2002. november 15-17.)

7. Deák György., Orosz László., **Nagy Miklós.**, Kéki Sándor., Zsuga Miklós.: Nagy molekulatömegű hidroxil telekelikus poliizobutilének szintézise és karakterizálása, *IX. Vegyészkonferencia*, Kolozsvár, 2003. november 14-16.
8. **Nagy Miklós.**, Kéki Sándor., Deák György., Herczegh Pál., Zsuga Miklós.: Aminotelekelikus poliizobutilén és poli(propilén-glikol) szintézise és karakterizálása, *IX. Vegyészkonferencia*, Kolozsvár, 2003. november 14-16.