



1949

Ipari jelentőségű poliolkok és fenil-izocianát reakcióinak kinetikai vizsgálata

Egyetemi doktori (PhD) értekezés

a szerző neve: Vadkerti Bence
témavezető neve: Dr. Nagy Lajos

DEBRECENI EGYETEM
Természettudományi és Informatikai Doktori Tanács
Kémia Tudományok Doktori Iskola
Debrecen, 2023

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

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

Debrecen, 2023.08.17.

.....

a jelölt aláírása

Tanúsítom, hogy Vadkerti Bence doktorjelölt 2019 - 2023 között a fent megnevezett Doktori Iskola Makromolekuláris és felületi kémia (K/4) programjának keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Nyilatkozom továbbá arról, hogy a tézisekben leírt eredmények nem képezik más PhD disszertáció részét.

Az értekezés elfogadását javasolom.

Debrecen, 2023.08.17.

.....

a témavezető aláírása

Ipari jelentőségű poliolok és fenil-izocianát reakcióinak kinetikai vizsgálata

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

Írta: Vadkerti Bence okleveles vegyészmérnök

Készült a Debreceni Egyetem Kémia Tudományok Doktori Iskolája
(K/4 Makromolekuláris és felületi kémia programja) keretében

Témavezető: Dr. Nagy Lajos

Az értekezés bírálói:

Dr.

Dr.

A bírálóbizottság:

elnök:

Dr.

tagok:

Dr.

Dr.

Dr.

Dr.

Az értekezés védésének időpontja: 20...

Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni *Dr. Kéki Sándor* egyetemi tanárnak, az Alkalmazott Kémiai Tanszék vezetőjének, hogy tanulmányaimat lehetővé tette az Alkalmazott Kémiai Tanszéken. Emellett köszönöm, hogy a munkámat mindig figyelemmel kísérte és hasznos szakmai tanácsokkal segítette.

Köszönettel tartozom továbbá *Dr. Nagy Lajos* egyetemi docensnek, hogy munkámat mindig segítette, tanácsaival gördülékenyebbé és precízebbé tette. Köszönöm, hogy hozzá bármikor fordulhattam a kérdéseimmel, és hogy türelmesen végezte témavezetői feladatát. Az ő segítségével nélkül ez a dolgozat nem készülhetett volna el.

Hálával tartozom *Dr. Zsuga Miklós* professzor emeritusnak, hogy munkámat értékes tanácsokkal segítette.

Köszönetemet fejezem ki *Illyésné Dr. Czifrák Katalin* egyetemi docensnek, valamint *Dr. Lakatos Csilla* egyetemi adjunktusnak, hogy a munkámat önzetlenül segítették, és hogy a nehéz időkben a támaszaim voltak.

Köszönöm *Dr. Nagy Tibor* egyetemi docensnek a tömegspektrometria mérések során nyújtott segítségét és értékes tanácsait.

Köszönöm *Dr. Kuki Ákos* egyetemi docensnek a programozási munkákban nyújtott segítségét.

Köszönet *Dr. Fehér Péter Pálnak* a DFT mérések elvégzéséért.

Köszönettel tartozom *Dr. Deák György* egyetemi docensnek, *Dékány-Adamoczky Anita*, *Kordován Marcell*, *Pardi-Tóth Veronika* és *Róth Gergő* PhD hallgatóknak, valamint *Nagyné Berzovicz Cecília* és *Ózséné Fábrián Anette* vegyésztechnikusoknak a szakmai és baráti támogatásért.

Hálásan köszönöm a családomnak, a szüleimnek, a páromnak és a barátaimnak azt a mérhetetlen mennyiségű támogatást, türelmet és szeretetet, amit az évek során kaptam.

Köszönöm a következő pályázatoknak a munka során nyújtott anyagi támogatást: GINOP-2.3.3-15-2016-00004, GINOP-2.3.2-15-2016-00008, GINOP-2.3.3-15-2016-00021, TKP2020-IKA-04, FK-128783, TKP2021-EGA-20.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	1
2. Irodalmi előzmények.....	4
2.1. Poliuretánok	4
2.1.1. Lágy habok.....	6
2.1.2. Kemény habok	7
2.1.2. Elasztomerek.....	7
2.2. Izocianátok	8
2.3. Poliolk.....	10
2.4. Láncnövelők/térhálósítók.....	13
2.5. Katalizátorok.....	15
2.5.1. Tercier amin katalizátorok	16
2.5.2. Óntartalmú katalizátorok	17
2.6. Kinetikai vizsgálatok	19
2.7. Tömegspektrometria	20
2.8. Ionforrások.....	21
2.8.1. Elektroporlasztásos ionizáció.....	22
2.8.2. Mátrix segített lézer deszorpció és ionizáció	22
2.9. Tömeganalizátorok	23
2.9.1. Kvadrupól analízátor.....	23
2.9.2. Repülési idő analízátor.....	24
2.10. HPLC	25
3. Kísérleti rész.....	27
3.1. Felhasznált anyagok.....	27
3.2. Reakciókörülmények	29
3.2.1. Reakciókörülmények poliál felesleg esetében.....	29
3.2.2. Reakciókörülmények izocianát felesleg esetében.....	29
3.3. Felhasznált műszerek és alkalmazott paraméterek	30
3.3.1. MALDI-TOF-MS	30
3.3.2. HPLC-MS és HPLC MS/MS mérések.....	30
3.3.3. NMR mérések	31
3.3.4. DFT számítások	33
4. Eredmények.....	34
4.1. Glicerín, PE és TMP kinetikai vizsgálata	34
4.1.1. A reakciók kivitelezése poliál felesleg alkalmazásával.....	34

4.1.2. A reakciók kivitelezése izocianát felesleg alkalmazásával.....	42
4.2. Szorbit és szacharóz kinetikai vizsgálata.....	53
4.2.1. A reakciók tanulmányozása poliol felesleg alkalmazása esetén.....	53
4.2.2. A relatív sebességi állandók hőmérsékletfüggése.....	70
4.2.3. A reakciók végrehajtása fenil-izocianát felesleggel	73
4.3. Kinetikailag ekvivalens funkcionalitás meghatározása glicerín, szorbit és szacharóz esetében.....	79
4.4. PEEO, PEPO és Petol PA 500-5D kinetikai vizsgálata.....	83
4.4.1. A reakciók végrehajtása poliol felesleggel	83
4.4.2. A reakciók végrehajtása izocianát felesleggel	90
5. Összefoglalás	97
6. Summary.....	102
7. Irodalomjegyzék	106

Rövidítések

APCI: atmoszférikus nyomású kémiai ionizáció
APPI: atmoszférikus nyomású fotoionizáció
APT: Atomic Polar Tensor
BS: belső standard
BMRDB: Biological Magnetic Resonance Data Bank
CA: térhálósítószer, poliol
CI: kémiai ionizáció
DFT: Sűrűségfukcionál-elmélet
DMA: dinamikus mechanikai analízis
EI: elektronütközéses ionizáció
ESI: elektroporlasztásos ionizáció
HDI: hexametilén-diizocianát
HMBC: Heteronuclear Multiple Bond Coherence
HMDI: metilén-ciklohexil-diizocianát
HPLC: nagy teljesítményű folyadék kromatográfia
HSQC-TOCSY: Heteronuclear Single Quantum Coherence – Total Correlation Spectroscopy
IEFPCM: Polarizable Continuum Model Integral Equation Formalism
IPDI: izoforon-diizocianát
MALDI: mátrix segített lézer deszorpció és ionizáció
MDI: metilén-difenil-diizocianát
MS: tömegspektrometria
NMR: mágneses magrezonancia
TDI: tolulén-diizocianát
PDB: Protein Data Bank
PE: pentaeritrit
PEEO: pentaeritrit-etoxilát
PEPO: pentaeritrit-propoxilát
Petol: Petol PA 500-5D
FI: fenil-izocianát
PTI: p-tolil-izocianát
SMD: Solvation Model based on Density
TMP: trimetilol-propán
TOF: repülési idő analízátor
TZVP: triple zeta for valence electrons plus polarization function

1. Bevezetés

Napjainkban a poliuretán alapú polimerek fejlesztése és vizsgálata a polimerkémiai kutatások egyik meghatározó ágazata. Ezen anyagok népszerűségének a döntő oka az, hogy a végtermékek tulajdonságai rendkívül széles skálán változtathatók, így az előre kiválasztott tulajdonság alapján a termék használható például szigetelésként, rugalmas habként, vagy akár ragasztóként is.

A tulajdonságok fejlesztésének egyik módja, hogy a polimerláncok között kémiai keresztkötéseket hozunk létre, így mechanikailag jóval stabilabb terméket kapva. A keresztkötések (térhálók) sűrűsége a térhálósítószer (többnyire poliól) alkalmas megválasztásával szintén befolyásolható, ami a mechanikai tulajdonságok változását eredményezi.

A 21. század egyik fő kihívása környezetünk megóvása, zöld kémiai folyamatok, zöld anyagok kifejlesztése és termelése. A poliuretán kémiában is elindultak olyan mozgalmak, melyek ezeket a célokat hivatottak elérni. Erre egy példa az úgynevezett biodegradábilis, azaz biológiailag lebomló, polimerek előállítása, amik élő szervezetek által termelt enzimek, vagy mikroorganizmusok segítségével kisebb alkotóelemekre bomlanak. A biológiailag lebomló anyagok mellett nagy jelentőséggel bírnak a biokompatibilis rendszerek, melyek az élő szervezetbe helyezve nem váltanak ki toxikus hatást, hanem ezzel ellentétben az élő szervezet részévé válnak. Természetesen nem elengedő az, hogy egy anyag biokompatibilis és biodegradábilis legyen, hiszen azt is számításba kell venni, hogy a degradáció során keletkező bomlástermékek se váltsanak ki toxikus hatást. Mindezek mellett a már korábban említett mechanikai tulajdonságok figyelembevétele is meglehetősen fontos, mivel egy bizonyos stabilitás elengedhetetlen a felhasználásuk során.

Az elmúlt években egyre gyakoribb a cukoralkoholok alkalmazása térhálósítószerként, hiszen kémiaiilag poliolként funkcionálnak (a számos hidroxilcsoportnak köszönhetően), valamint a biológia oldaláról, ezek az anyagok az élő szervezet számára nem idegen anyagok. Mindazonáltal a számos hidroxilcsoport nem feltétlen biztosítja a sűrűbb térhálót, ugyanis ezek a funkciós csoportok, még ha egy molekulán belül is vannak, a különböző kémiai környezetük végett különböző reaktivitásokkal is rendelkezhetnek. Ezért a térhálós polimerek gyártása előtt mindenféleképpen meg kell győződni arról, hogy a térhálósítónak választott molekula valóban hatékonyan használható-e keresztkötések kialakításra. Erre a kérdésre kinetikai vizsgálatok adhatnak választ, melyekkel képesek lehetünk akár 1-1 hidroxilcsoport reaktivitásának, valamint magának a térhálósító molekula funkcionalitásának meghatározására is. Az utóbbi tulajdonság azt fogja megmutatni, hogy egy molekulán belül lényegében hány funkciós csoport vesz részt az uretánkötések kialakításában.

Doktori munkám során a Debreceni Egyetem Kémia Intézet Alkalmazott Kémiai Tanszékének kutatómunkájába csatlakoztam be, célul pedig különböző iparban is felhasznált térhálósítószer reaktivitásának vizsgálatát tűztük ki.

A munkám során vizsgált poliolok között egyszerű, többfunkciós molekulák (glicerín, pentaeritrit, trimetilol-propán), cukoralkohol (szorbit), szénhidrát (szacharóz), valamint alkoxilált oligomerek (pentaeritrit-etoxilát, pentaeritrit-propoxilát, Petol PA 500-5D). Céлом volt a poliolok legreaktívabb funkciós csoportjának meghatározása, továbbá egyes molekulák kinetikailag ekvivalens funkcionalitásnak kiszámítása. Ez a paraméter mutatja meg, hogy az adott vegyületek hány funkcionális molekulákként viselkednek egy esetleges térhálósítási folyamat során. A reakciók végrehajtásához fenil-izocianátot alkalmaztam modellvegyületként, ami egyrészt aromás vegyületként UV-

detektálásra alkalmas, másrészt pedig iparban is használt aromás izocianátok analógjának is tekinthető.

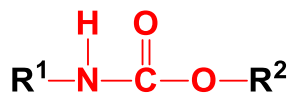
A kapott eredmények ismeretében lehetőség nyílik a poliolokban lévő hidroxilcsoportok reaktivitásának összehasonlítására, valamint a poliolok egymáshoz viszonyított reaktivitásának meghatározására is.

2. Irodalmi előzmények

2.1. Poliuretánok

Bár a poliuretánok felfedezése már több mint 80 évre nyúlik vissza, mégis napjaink egyik legjobban kutatott polimerjei. Az első poliuretán megjelenése 1937-re tehető és az IG Farben egyik kutatójának nevéhez, Otto Bayerhez fűződik.¹ Az új polimert kezdetben repülőgépek bevonására használták, de a folyamatos fejlesztések során hamar megjelent a kereskedelemben is különböző rugalmas²⁻⁴ és kemény habok^{5,6}, valamint ragasztóanyag formájában.⁷⁻⁹ Az elkövetkezendő évtizedek intenzív kutatásainak hatására a poliuretánok az egyik legnépszerűbb polimerek lettek mind a termelés, mind pedig a kutatás terén. Ennek egyik meghatározó oka, hogy a termékek felhasználása nagyon széles palettán mozog, mivel az alkotóelemeinek alkalmas megválasztásával a legkülönbözőbb tulajdonsággal lehet felruházni ezeket az anyagokat. Így napjainkban már szinte az élet minden területén megtalálhatók, akár gépkocsi alkatrészként¹⁰, szigetelésként^{11,12}, de még az orvostudományban is mint például mesterséges bőr alkotóelemeként¹³ vagy implantátumként.¹⁴

Poliuretánnak nevezzük a polimerek azon csoportját, amelyben az ismétlődő egységeket karbamát (más néven uretán) kötés köti össze. Az uretánkötés kialakulása egy izocianáto- és hidroxilcsoport addíciós reakciójában történik meg. Ha a felhasznált izocianát és alkohol is legalább 2-2 funkciós csoporttal rendelkezik, akkor poliaddíciós reakcióban polimerlánc képződik. A felhasznált izocianát kémiai szerkezetét tekintve 2 nagy csoportba sorolható: alifás és aromás izocianátok. A végtermék felhasználási módjától, valamint a reakció sebességétől függően kell megválasztani az izocianát típusát.



1. ábra: Az uretánkötés szerkezeti rajza

Korábbi kutatásokban azt találták, hogy az aromás izocianátok felhasználása abban az esetben célszerű, ha merev szerkezetű vagy jobb vegyszerállóságú termékre van szükség¹⁵, míg az alifás izocianátok reakciójából készített poliuretánok jobb ultraibolya¹⁵- és hőstabilitással¹⁶, valamint nagyobb áttetszőséggel¹⁷ rendelkeznek. Ebből következik tehát, hogy mind az alifás, mind pedig az aromás izocianátok használata elterjedt a gyakorlatban. Az előbbire példa a HDI^{18,19}, az IPDI²⁰ vagy akár a HMDI²¹, míg az utóbbi csoportra az MDI²²⁻²⁴ vagy a TDI.^{25,26}

A poliuretánok másik alkotóeleme a poliol melyet a lánchossz növelésére és/vagy keresztkötések kialakítására használnak. Poliolként számos anyagfajta felhasználható, mint például alifás diolok (butándiol²⁷, hexándiol²⁸), pentaeritrit, vagy akár ennek alkoxilált származékai.²⁹⁻³² Mivel a jelenkor legnagyobb kihívásai közé tartozik környezetünk védelme, a polimerkémiát sem kerülte el a környezettudatosság eszméje. Ezáltal egyre inkább törekednek a biodegradábilis és biokompatibilis polimerek előállítására. Egy anyagot biodegradábilisnek nevezünk, ha mikroorganizmusok³³, mint például baktériumok, vagy általuk előállított enzimek³⁴ kisebb alkotóelemeire képesek bontani, miközben a természetes környezet részévé válik. A biokompatibilis vegyületek pedig az élő anyaggal érintkezve nem váltanak ki semmilyen toxikus hatást.^{14,35} Ebből kifolyólag térhálósítószerként egyre inkább népszerűbbek a szénhidrátalapú poliolo³⁶⁻³⁸, mint például szacharóz³⁹, szorbit⁴⁰ vagy glicerin^{41,42} felhasználása. Mindemellett a poliolo³⁶⁻³⁸kon kívül található még egyéb olyan vegyületek is, amelyek képesek térháló kialakítására a poliuretán láncok között. A hidroxilcsoport³⁶⁻³⁸hoz hasonlóan az amino- és szulfanil-csoportok

is addíciós reakcióba léphetnek az izocianátocsoporttal, így az poliaminok^{43,44} és politiolok⁴⁵ is potenciális térhálósítószerkezetek lehetnek.



2. ábra: Példa iparban is alkalmazott aromás (MDI) és alifás (HDI) diizocianátok szerkezeti rajza.

A világon előállított poliuretánok felhasználásukat tekintve 4 fő csoportba sorolhatók. Legnagyobb mértékben lágy habként alkalmazzák, melyet a kemény habok, elastomerek és végül egyéb felhasználások (pl. bevonatok) követnek.

2.1.1. Lágy habok

A poliuretán lágy habok piaca főként az alábbi felhasználásokra terjed ki: gépkocsiülések és baleseti védőfelszerelések⁴⁶, szőnyegaljzat és díspárna⁴⁷, matracok⁴⁸, bútorzatok.^{47,49}

Díspárnáknál történő alkalmazása főként annak köszönhető, hogy a kis tömegéhez viszonylag nagy szilárdság párosul, és egyszerűbb a gyártása a latexhez viszonyítva. Ezen kívül lényegesen gyorsabb az előállítása, mint a különböző állati szőrök vagy tollak, esetleg egyéb töltőanyagok beszerzése.

A poliuretán habból készült matracok hamar elterjedtek a piacon, ami kiemelkedő tartósságának, szagtalanságának, tisztítószerekkel szembeni ellenállóságának köszönhető. Továbbá fontos paraméter, hogy nem okoznak allergiát és jóval könnyebbek, mint a rúgós vagy latexből készült matracok.⁵⁰

2.1.2. Kemény habok

A kemény poliuretán habok egyik leghétköznapibb felhasználása a hűtőgépek szigetelése.⁵¹ Mindemellett hűtőautók szigeteléséhez is használják, és említésre méltó, hogy nem csak a szigetelési tulajdonságuk, hanem mechanikai erősségük, csekély nedvességszívó képességük, és üzemanyag ellenállóságuk is jelentős.^{50,52}

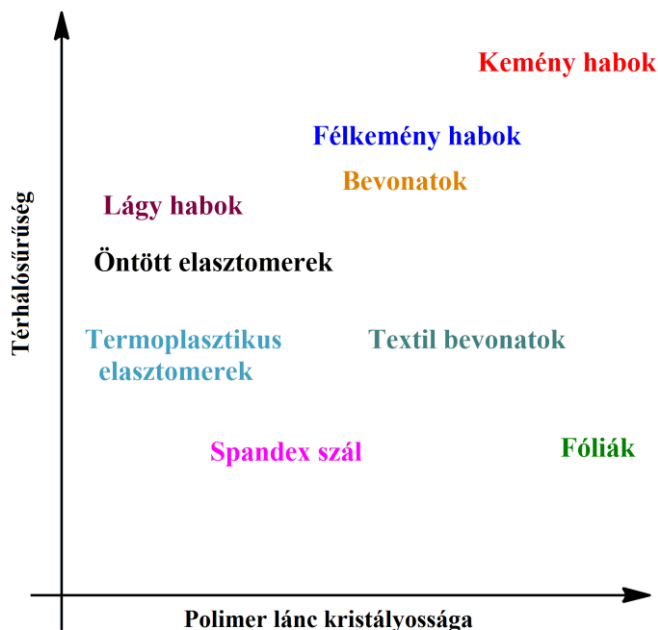
Ezen anyagok legnagyobb piacát az építőipar jelenti, ugyanis rendkívül népszerű, energiahatékony, és változatos szigetelőanyagokat lehet belőlük gyártani⁵³. Tengerészeti alkalmazásuk is egyre nagyobb mértékű napjainkban. Találkozhatunk velük a nagyobb hajók esetében hézagöltő anyagként, csónakoknál támasztóanyagként.

2.1.2. Elasztomerek

A gyakorlatban elasztomernek hívjuk azokat az anyagokat, amelyek szobahőmérsékleten megnyújthatók, de a terhelés megszűnésével visszanyerik eredeti hosszukat. Mivel az eredeti elasztomer a természetes gumi volt, ezért minden olyan anyagot, amely fizikai tulajdonságai megközelíti vagy akár meghaladja a természetes gumi tulajdonságait, elasztomernek nevezünk.

Az elasztomerek lényegében 2 nagy csoportba sorolhatók, melyek az öntött elasztomerek (hőre keményedő) és termoplasztikus (hőre lágyuló) elasztomerek. Míg az előbbieket többnyire szigetelésként vagy tömítőanyagként, az utóbbiakat lökhárítóként, töltőanyagként, vagy akár katéterként is alkalmazzák.⁵⁴

A különböző poliuretántípusok térhálósűrűségük és merevségük tekintetében a 3. ábrán kerültek bemutatásra.



3. ábra: Egyes poliuretántípusok elhelyezése a térhálósűrűség és a polimer lánc kristályosságának függvényében.

Ahogy a korábbi bekezdésekben szó volt róla, a poliuretánok felhasználása rendkívül széleskörű, és jelentősen függ a termék típusától. A 3. ábrán pedig egyértelműen megállapítható, hogy a végtermék típusára mind a polimerlánc kristályossága, mind pedig a kialakult keresztkötések nagy hatással vannak. Így a különböző térhálósítók polimerizáció előtti vizsgálata kiemelkedően fontos annak tekintetében, hogy a végtermék típusát és alkalmazási területét meg lehessen tervezni.

2.2. Izocianátok

A gyakorlatban izocianátnak nevezünk minden olyan szerves vegyületet, amely $R-N=C=O$, azaz izocianáto, csoportot tartalmaz. Az izocianátok felfedezése von Albert Wurtz nevéhez köthető, akinek 1848-ban sikerült szintetizálnia az első ilyen típusú molekulákat.⁵⁵ Ezt követően számos

módszert kidolgoztak az izocianátok előállítására, de komolyabb áttörést a 1940-es évek második fele hozott, ugyanis abban az időben jelentősen megnőtt az igény egy olyan anyag kifejlesztésére, amely alternatívája lehet a természetes guminak. Azóta számos izocianátot használtak polimerek előállítására, de ipari jelentősége csak kevésnek lett közülük.

Ha az izocianátok reakcióit csoportosítani szeretnék, akkor 2 nagy osztályba tudnánk sorolni őket. Az egyik aktív hidrogén, tehát legalább 1 olyan koreagens jelenlétét igényli, amely 1 vagy több labilis hidrogénnel rendelkezik. Ide tartoznak a poliolokkal történő reakciók is. A másik csoportnál aktív hidrogén jelenlétére nincs szükség és ezáltal koreagens sincs feltétlenül a reakcióban. Ebbe a csoportba például cikloaddíciós reakciók sorolhatók.⁵⁰

A poliuretán monomerek és a különböző szelektív katalizátorok alkalmas megválasztásával a polimer tulajdonságai, mint például a sűrűség, molekulatömeg, molekulatömeg-eloszlás, széles skálán változtathatók, melyek hatással lehetnek egyéb más paraméterekre is (keménység, szakítószilárdság, merevség)⁵⁶⁻⁵⁹. Mivel a poliuretán előállításánál előforduló reakciók többnyire addíciós és kondenzációs reakciók, ezért melléktermék egyáltalán nincs, vagy gáz (mint CO₂) formájában van jelen. Ezek a polimerek kémiailag és szerkezetileg annyira változatosak, hogy szinte lehetetlen névleges vagy átlagos tulajdonságokat sorolni hozzájuk, és ahogy a technológia fejlődik, egyre inkább úgy tűnik, hogy a poliuretánoknál sokszínűbb polimer család nem létezik.

Az izocianátocsoport erőteljesen reaktív a protont tartalmazó nukleofilekkel szemben, így ilyen anyagok jelenlétében a szén-nitrogén kettős kötésen nukleofil addíciós reakció játszódik le. Általánosságban elmondható, hogy az aromás izocianátok reaktívabbak, mint az alifások, mivel az aromás gyűrű az izocianátocsoport szénatomján pozitívabb töltést hoz létre, ami nukleofilekkel szembeni reaktivitás növekedéshez vezet. Ez a reaktivitás tovább

növelhető az aromás gyűrűre orto, illetve para helyzetben felvitt elektronszívó funkciós csoportok segítségével.⁶⁰

Az aromás izocianátok épp ezért ideálisabb reakciópartnerek lehetnek, ha láncnövelő/térhálósítószerkezetek reaktivitását és vagy funkcionalitását szeretnénk vizsgálni, mivel a reakcióidő ebben az esetben nagymértékben lecsökkenthető.

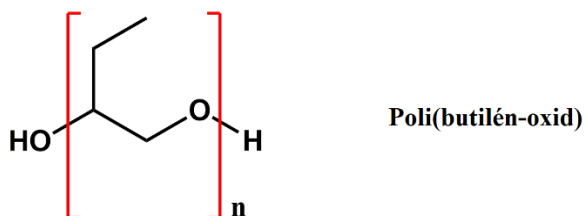
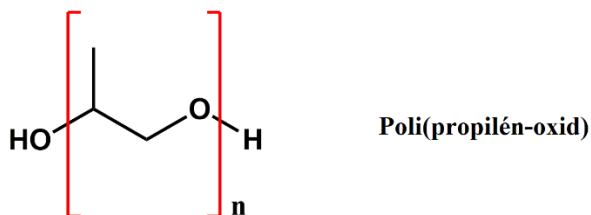
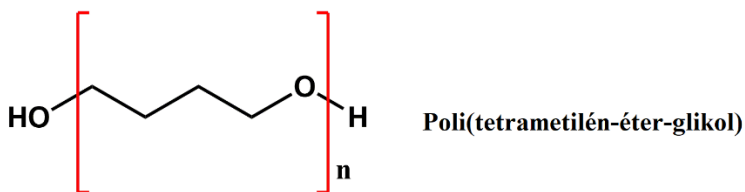
A biokompatibilitást tekintve azonban már az alifás izocianátok választása bizonyul a jobb döntésnek, ugyanis az aromás izocianátok bomlástermékei (aromás aminok) meglehetősen toxikusak az emberi szervezet számára.⁶¹

2.3. Poliolkok

A poliolkok olyan reaktív, általában folyadék halmazállapotú, anyagok, amelyek egy molekulán belül legalább 2 hidroxilcsoporttal rendelkeznek. Habár a poliolkok rendkívül széles választékkal bírnak, a leggyakrabban használtak mégis csupán 4 fő csoportba sorolhatók:

1. *Poliéter poliolkok*: Ezek az anyagok egy iniciátor molekula, mint például glikol, propilén-glikol, glicerín, pentaeritrit, trimetilol-propán, szacharóz, szorbit stb., és egy gyűrűs éter, pl. etilén-oxid, propilén-oxid, ezek keveréke, tetrahidrofurán stb., reakciójában képződő termékek.⁶²⁻⁶⁴ A keletkező poliolk funkcionalitása a reakcióban résztvevő iniciátor molekulától függ, vagyis a kiindulási molekula funkcionalitásától (pl. pentaeritritből etoxilált pentaeritrit).

A poliéter poliolkok felhasználásával kiváló minőségű poliuretán habok és elasztomerek gyárthatók. A legfontosabbak közé tartozik a poli(tetrametilén-éter-glikol) (PTMEG), poli(propilén-oxid) és poli(butilén-oxid), melyek szerkezete a 4. ábrán látható.



4. ábra: Gyakran alkalmazott poliéter poliolkok kémiai szerkezete.

A PTMEG esetében érdemes megemlíteni, hogy a hidrolízisálló poliuretánok előállításának egyik fő reaktánsa. Ez a molekula a hidrolitikus stabilitása mellett, kiváló rugalmasságot és ütésállóságot biztosít a polimer számára.^{65,66} Az így előállított polimer molekulatömege 650-től 3000 Da-ig terjed.

Szintén ebbe a csoportba sorolhatók a polimer poliolkok, melyek olyan anyagok, amik poliéter poliolk közegben képződnek. Az ilyen rendszerekben az alkalmazott polimerek származhatnak akár olyan telítetlen monomerekből, mint például akrilnitril vagy sztírol, vagy lehetnek akár ezekhez hasonló monomerek ko- vagy terpolimerei. Továbbá ilyen molekulák a poliizocianátok és diaminok reakciójában képződő poliureák, vagy akár a poliizocianátok és polialkohol aminok reagálásával keletkező poliuretánok is.

2. *Amino-terminális poliéterek*: Ezek poliéter poliol alapú anyagok, melyekben a terminális hidroxilcsoport primer vagy szekunder aminocsoportra van cserélve.
3. *Poliészter poliolkok*: Ezek az anyagok polialkilén-glikol-észterek (pl. poli(butilén-tereftalát) vagy -adipát) vagy kaprolakton-poliészterek. A poli(alkilén-glikol-adipát)-okat egy alkilén-glikol és a hozzátartozó diészter vagy disav kondenzációs polimerizációjával állítják elő⁶⁷. Példaként felhozható az 1,4-butándiol és adipinsav reakciójában képződő poli(butándiol-adipát). A gyakorlatban poliészterek gyártásához a legfontosabb glikolok és poliolkok az alábbiak:

- Glikolok

- 1,6-hexándiol
- Neopentil-glikol
- Butándiol (1,3 és 1,4)
- Etilén- és propilén-glikol
- Ciklohexán-dimetanol
- Poli-propilénglikol

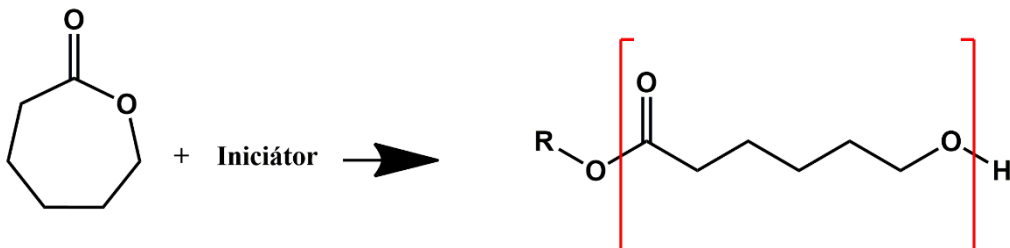
- Poliolkok

- Trimetilol-propán
- Glicerín
- Trisz-(hidroxietil)-izocianurát

A legfontosabb, gyakorlatban is alkalmazott savak pedig az adipinsav, azelainsav, ftálsav anhidrid, izoftálsav.^{68,69}

A kaprolakton-poliésztereket a kaprolakton monomer gyűrűnyitási reakciójában állítják elő, melyhez többnyire glikolokat (pl. dietilén-glikol, etilén-glikol) alkalmaznak (5. ábra). A kaprolakton-poliolkok alkalmazása főként akkor kiemelten fontos, hogy ha a végfelhasználás során a

hidrolitikus stabilitás elengedhetetlen, amely jellemző az ilyen típusú anyagokra.⁷⁰



5. ábra: Polikaprolakton előállítása gyűrűnyitási reakcióban. Az alkalmazott iniciátor funkcionalitása határozza meg a termék funkcionalitását. Glikol esetén a termék poli(kaprolaktondiol), triol molekula felhasználásával pedig poli(kaprolaktontriol).

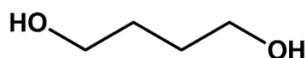
4. *Polikarbonátok:* A polikarbonátok szintén terminális hidroxilcsoporttal rendelkező anyagok, melyekben az ismétlődő egység karbonát-csoportot tartalmaz. Ezek az anyagok többnyire jó hidrolitikus, oxidációs stabilitással és egyéb környezeti ellenállóképességgel rendelkeznek. Előállításuk többnyire foszgén vagy valamilyen alkilén-karbonát és alkilénglikol (pl. 1,6-hexándiol) kondenzációs reakciójával történik.⁷¹

2.4. Láncnövelők/térhálósítók

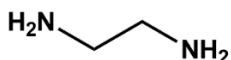
A térháló nem más, mint a polimerláncok között kialakított keresztkötés, melynek jelenléte a polimerben a mechanikai tulajdonságok változását okozza.^{72,73} A keresztkötések 2 nagy csoportba sorolhatók. Abban az esetben, ha a polimerláncok között csak másodlagos kölcsönhatások vannak jelen, fizikai térhálóról, amikor pedig a polimerláncok kovalens kötésekkel kapcsolódnak össze, kémiai térhálóról beszélünk.⁷⁴ Ebből adódik, hogy bár a fizikai térháló is mechanikai stabilitást ad a polimernek, a kémiai térháló jóval szívósabb anyagot eredményez, mivel sokkal több energiát kell befektetni ezeknek a kötéseknek a felszakításához. A kialakított keresztkötések számával a keménység,

szakítószilárdság, rugalmassági modulus és más egyéb mechanikai tulajdonságok is változtathatók, és így egy számunkra előnyös végterméket lehet előállítani.^{75,76} A polimerben jelenlévő keresztkötések mennyiségét a térhálósűrűség fogalmával definiáljuk és ezt jól bevált módszerekkel meg is lehet határozni. Az egyik ilyen technika az úgynevezett duzzadás vizsgálat, amely során azt nézik, hogy az anyag mennyi oldószert képes megkötni. Egy térhálós polimerben minél nagyobb a távolság 2 keresztkötés között, annál több oldószert képes magába szívni. Ebből következik az a tényyszerűség, hogy a térhálósűrűség növekedése a duzzadási képesség csökkenését fogja eredményezni. A kapott duzzadási értékek és az úgynevezett Flory-Rehner egyenlet felhasználásával a keresztkötések mennyisége meghatározható. Szintén kiszámolható a térhálósűrűség DMA⁷⁷, vagy akár NMR⁷⁸ módszerekkel is.

A láncnövelő molekulák tipikusan 30-300 Da molekulatömeggel rendelkező hidroxil- vagy amino-terminált reagensek. Az irodalomban a láncnövelő és térhálósítószer közötti különbség lényegében a funkcionalitásukban rejlik. Láncnövelőnek (6. ábra) nevezzük azokat az anyagokat, melyek bifunkcionálisak, míg térhálósítószerrel (7. ábra) beszélünk, ha a molekula funkcionalitása nagyobb, mint kettő.



1,4-butándiol



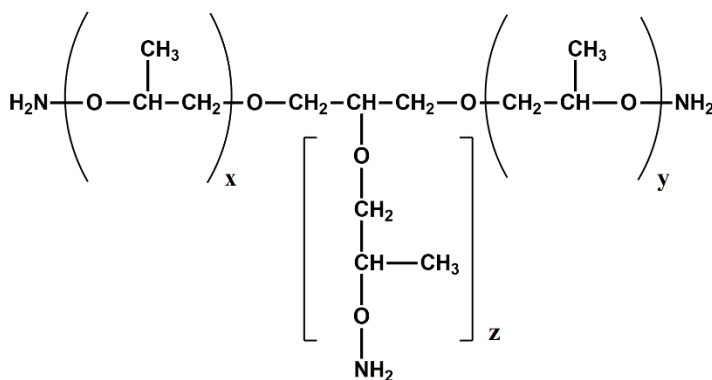
Etilén-diamin

6. ábra: A poliuretán kémiában jellemzően alkalmazott láncnövelő molekulák szerkezete és neve.

A hidroxil-terminált láncnövelők általában lassabban reagálnak az izocianátokkal és a megfelelő reakciósebesség eléréséhez katalizátorokra van

szükség. Azonban a reakció befejezésével a polimerben maradó katalizátorszennyeződések ronthatják a végtermék termikus stabilitását. További nehézség lehet hidroxilcsoport tartalmú láncnövelők esetében, hogy ezeknek az oldhatósága többnyire meglehetősen szegényes az alkalmazott polioloiban, ami korlátozza a reakcióban felhasználható mennyiséget. Ezzel ellentétben az amino-terminált láncnövelők és izocianátok közti reakció jóval gyorsabb, és szélsőséges esetekben már túlságosan gyors is lehet. Valamint ezen típusú láncnövelők többnyire szagot is kölcsönözhetnek a végterméknek.

Fontos megjegyezni, hogy poliuretánnak csupán a poliolt és a poliizocianát reakciójában képződő termékeket nevezzük. Ha az izocianáttal poliolt helyett poliamin lép reakcióba, akkor a végtermék egy poliurea, míg a reakció, ami poliolt és poliamint is tartalmaz, poli(uretán/urea) végterméket eredményez.



Jeffamin

7. ábra: A poliuretán kémiában gyakran alkalmazott térhálósító molekula szerkezete és neve.

2.5. Katalizátorok

A poliuretánok előállítása során a megfelelő katalizátor kiválasztása kulcsfontosságú, és talán a legnehezebb feladat. Katalizátornak azokat a

molekulákat hívjuk melyek a reakció beindításához szükséges aktiválási energiát csökkentik, még pedig úgy, hogy új reakcióutat nyitnak meg. Ideális esetben a reakció befejeztével a katalizátor molekulákat a kiinduláskor alkalmazott mennyiségben, maradéktalanul visszanyerjük.⁷⁹

A legtöbb kémiai reakció esetében, a reagáló molekulákon vannak a reakcióra érzékenyebb és kevésbé érzékenyebb területek, amin keresztül a reakció lejátszódhat. A katalizátorok lényegében ezeken a helyeken működnek aktívan, így poliuretánok esetében, a katalizátor megkönnyíti az izocianátnak az aktív hidrogénnel rendelkező molekulával való egyesülését. Ezt a folyamatot azáltal segíti, hogy az egyik reaktánsal a katalizátor egy aktív komplexet képez. A komplex képződésének könnyedsége és mértéke a katalizátor fizikai és kémiai tulajdonságaitól erősen függ. A poliuretán kémiában alkalmazott katalizátorok többsége 2 fő csoportba sorolható: a tercier amin és az óntartalmú katalizátorok csoportja.^{80,81}

2.5.1. Tercier amin katalizátorok

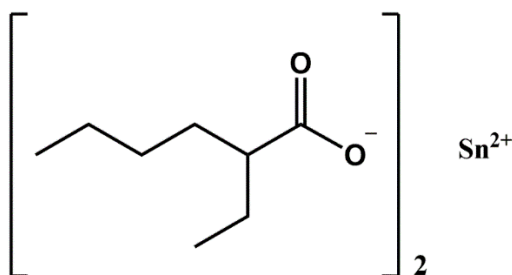
A tercier aminok katalitikus hatása a nitrogénen található szabad elektronpárnak köszönhető, mely segítségével a reakció során komplexképződés történhet. Azonban az elektronok elérhetőségét, azaz a katalitikus hatást 2 tényező jelentősen befolyásolhatja. Az egyik ilyen tényező a szterikus gátlás, a másik pedig a szubsztituensek hatása. Az előbbi esetben megfigyelhető, hogy minél zsúfoltabb a nitrogénatom környezete, tehát minél több elágazó vagy nagyméretű molekularész kapcsolódik a nitrogénhez, annál nehezebben tudnak a szabad elektronok részt venni a reakcióban, és így a katalitikus hatás csökken.⁸¹ Az utóbbi esetnél pedig a nitrogénhez kapcsolódó csoportok elektronküldő és -szívó tulajdonságai jelentősen megváltoztathatják az elektron hozzáférhetőségét a nitrogénatom körül. Így egyértelműen megállapítható, hogy az elektronszívó csoportok a katalitikus hatást

csökkentik.⁸⁰ Mivel az aminmolekulán a szabad elektronok hozzáférhetőségét a molekula bázicitásával is mérhetjük, általánosságban kijelenthető, hogy az anyag katalitikus hatása növekszik a bázicitásának növekedésével.^{82,83} Természetesen azonban vannak kivételek is, mint például a trietilén-diamin, melynek a bázicitása kisebb, de a biciklikus szerkezete miatt a szabad elektronpárok hozzáférhetősége meglehetősen jónak bizonyul, így katalitikus hatása is megfelelőnek mondható. Habár a katalizátor molekulák kémiai tulajdonságai rendkívül fontosak, nem lehet eltekinteni azok fizikai tulajdonságaitól sem. Tudván, hogy az uretán képződése egy exoterm reakció során valósul meg, alapvető olyan katalizátor molekulát választani, ami a nagyobb hőmérséklet hatására sem párolog el. Például trietil-amin használata még annak ellenére sem lenne praktikus, hogy a szabad elektronok jó hozzáférhetősége mellett elektronküldő csoportokkal rendelkezik, mivel a közel 90 °C-os forráspontja miatt, a reakció során fejlődő hő következtében elpárologna, ami a katalizátor elvesztését jelentené.⁸¹ A gyakorlatban ilyen esetek kompenzálására elterjedt az a módszer, hogy nem egyfajta katalizátort, hanem katalizátorkeverékeket használnak az uretán képződés során. Következtetésképp illékonyabb, de gyorsan reagáló katalizátort kevernek össze kevésbé illékony, ám kevésbé reaktív katalizátorral. Így például a trietil-amint alkalmazva, annak nagy katalitikus hatása a reakció elején érvényesülni tud, de a megemelkedett hőmérséklet, és a párolgása után a kevésbé reaktív katalizátor még mindig rendelkezésre áll a reakcióban.⁸⁴

2.5.2. Óntartalmú katalizátorok

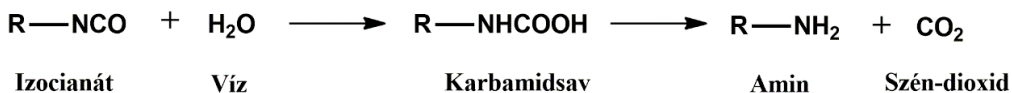
Az amin típusú katalizátorok mellett a másik sűrűn használt molekulacsoport a szerves fémsók csoportja. Ezek az anyagok lehetnek ólom-, higany-, antimon- vagy akár óntartalmú szerves sók is.^{85,86}

A tercier aminokkal ellentétben az óntartalmú katalizátorok jóval nagyobb forrásponttal rendelkeznek és reakció után is a rendszerben maradnak, még ha bizonyos kémiai változásokon is esnek át. Mind az ón(II) (8. ábra), mind pedig az ón(IV) típusú sókat használják poliuretán habok előállítása során. Az előbbi a lágy habok készítésekor alkalmazzák, de elkerülendő az ón(II) ón(IV)-gyé történő oxidációja, mivel a magasabb oxidációs számú forma a lágy habok degradációját okozhatja. Az utóbbi típusú ón-katalizátorokat főként kemény habok gyártásakor használják.



8. ábra: Ón-bisz(2-etilhexanoát) katalizátor szerkezete

A poliuretánképzési reakciókban gyakran alkalmazzák együtt az ón- és tercier amin típusú katalizátorokat, azonban a szerves fém sók katalitikus hatása számottevően meghaladja a tercier aminokét az izocianát-hidroxil reakciók tekintetében. A tercier aminok szerepe nem az uretánok képződésében kulcsfontosságú, hanem inkább az izocianát – víz reakció során képződő karbamidsavszármazékok keletkezésének katalizálásában (9. ábra). Ugyanis a karbamidsavszármazékok kis stabilitásuk miatt a hozzájuk tartozó aminokra és szén-dioxidra bomlanak, utóbbi pedig a képződő poliuretán habosodását idézi elő.⁸⁷



9. ábra: Izocianátok és víz reakciójában képződő termékek sematikus ábrája.

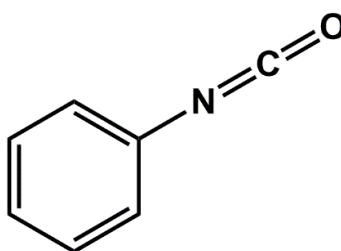
2.6. Kinetikai vizsgálatok

A kinetikai vizsgálatok elsődleges célja többnyire a reakcióra jellemző sebességi paraméterek meghatározása. Általánosságban elmondható, hogy minél nagyobb egy reakció rendűsége, annál bonyolultabbak a rendszerre jellemző sebességi egyenletek. Ennek következményeként kijelenthető, hogy a reakciók többségének kinetikai vizsgálata hatalmas kihívást jelent a kutatók számára. Azonban a számítások megkönnyítése érdekében bizonyos egyszerűsítések alkalmazására van lehetőség. Az olyan reakciókra, melyekben a reaktánsok száma 2, a másodrendű kinetika úgymond elsőrendűvé redukálható, ha az egyik reaktáns koncentrációját jóval nagyobb feleslegben alkalmazzuk a másikéhoz képest. Ebben az esetben a nagy feleslegben lévő komponens időbeli változása elhanyagolható a kiindulási mennyiségéhez képest, tehát a koncentrációja lényegében konstansnak tekinthető a reakció végbemenetele során. Így csupán a kisebb mennyiségben lévő reaktáns időbeli változásával kell számolni, pszeudo-elsőrendű kinetikát kapva. Izocianát – alkohol reakciókban további egyszerűsítés lehet, ha a vizsgálandó alkohol reaktivitását aromás izocianát alkalmazásával határozzuk meg. Ennek oka az, hogy a reakciók aromás izocianátokkal jóval gyorsabban végbemennek, így kinetikai vizsgálatuk során kisebb az esélye a rendszer elvizesedésének, és egyéb mellékreakciók lejátszódásának is. A gyakorlatban gyakran a fenil-izocianát (10. ábra) terjedt el, mint modellvegyület, az alkohol – izocianát reakciók kinetikai tanulmányozásában.⁸⁸⁻⁹⁰

Alkalmazva a gondolatmenetet az uretánokra, az izocianát – alkohol reakciók vizsgálata jóval egyszerűbbé tehető, ha valamelyik reaktánst nagy

feleslegben adagoljuk a másikhoz képest. Lopez és munkatársai szintén pszeudo-elsőrendű kinetika alkalmazásával vizsgálta fenil-izocianát és különböző monoalkoholok reakcióit. Kutatásuk során meghatározták a különböző környezetben lévő hidroxilcsoportok reaktivitását, valamint a reakciókhoz szükséges aktiválási energiákat.⁹¹

Hasonló módszerrel viszonylag egyszerűen vizsgálhatók a poliuretán kémiában használatos térhálósítószerkezetek, melyek funkcionalitását így jó közelítéssel meg lehet állapítani.



10. ábra: A fenil-izocianát szerkezeti rajza

Munkám során a reakciókat fenil-izocianát reaktánsal végeztem el, mely aromás jellégéből adódóan UV-detektálásra alkalmas. Azonban azokban az esetekben, amikor a reakciótermékek száma jelentősen megnőtt, a reakciók monitorozását tömegspektrometriás módszerekkel végeztem.

2.7. Tömegspektrometria

A tömegspektrométer egy olyan nagyműszeres analitikai berendezés, amely töltéssel rendelkező részecskék molekulatömegének meghatározására szolgál. A tömegspektrométernek 3 fő résszel mindig rendelkeznie kell: ionforrás, analizátor, és detektor. A műszer alapjait a 19. század végén egy angol tudós, J. J. Thompson fektette le és pár évtizeddel később már atomok tömegének mérésére alkalmazták. Hozzájárult az izotópok létezésének

igazolásához, és az 1940-es években a Manhattan projektben az urán izotópok szétválasztására, tehát dúsításra is használták. Napjainkban pedig már mind kvantitatív és kvalitatív analízisre is alkalmas, ide sorolva ismeretlen minták összetételének, szerkezetének és pontos mennyiségének meghatározását. A mérés során a vizsgálandó mintát valamilyen ionizációs módszerrel gáz fázisba vesszük, majd már a gáz halmazállapotú ionokat tömeg/töltés hányadosuk szerint szétválasztjuk, végül pedig az intenzitásukat mérjük. Alkalmazásának további előnyei közé sorolható, hogy a többi technikához képest jóval érzékenyebb módszerről beszélhetünk. Az előnyei mellett természetesen hátrányai is vannak, melyek a technika felhasználását részben korlátozzák. Például, hogy a tömegspektrometriás mérések során nem lehet megkülönböztetni azokat az anyagokat, amelyek ugyanolyan fragmentációs termékeket eredményeznek, és nem lehet különbséget tenni sem az optikai, sem pedig a geometriai izomerek között.⁹²

2.8. Ionforrások

Az ionforrásban történik a minta ionokká alakítása, melyeket a későbbi folyamatok során tömeg/töltés hányadosuk alapján választunk el. Az ionforrásokat 2 nagy csoportba sorolhatjuk: lágy- (ESI, MALDI, CI, APPI, APCI) és kemény ionizációs technikákról (EI). Lágy ionizációs technikát alkalmazunk, ha az ionizáció során nem történik meg a molekula fragmentálódása, és kemény ionizációt, ha a molekula kisebb részekre töredezik szét. Az ionizáció „lágyágát-keményiségét” nem más, mint a mintával közölt energia nagysága fogja befolyásolni. Ugyanis kisebb energiaközlés során a molekula szétesésének esélye is kisebb, míg nagyobb energia hatására az atomok között lévő kötések felszakadhatnak.

Munkám során az ESI és MALDI ionforrásokat használtam a mintáim vizsgálatára, ezért a következőkben ezeket fogom részletesebben ismertetni.

2.8.1. Elektroporlasztásos ionizáció

Az elektroporlasztásos ionizáció (Electrospray ionization, ESI) napjaink egyik legnépszerűbb lágyionizációs technikája. A módszer lényege az, hogy a folyadék halmazállapotú mintát aeroszol állapotba hozzuk. A technika különösen előnyös kevésbé illékony molekulák vizsgálatára. A minták feloldása általában víz és/vagy valamilyen illékony szerves oldószer (például metanol, acetonitril) elegyében történik, az ionizáció pedig atmoszférikus nyomáson zajlik. A vizsgálandó anyag oldata egy nagyfeszültségű kapillárison áramlik keresztül, és az elektrosztatikus tér következtében már a kapilláris végén lévő folyadék felszínén töltések jelennek meg, majd a minta folyadékcseppek formájában kerül a légterbe. A porlasztás segítésére egy inert porlasztógázt (többnyire N₂ gáz) is keresztülvezetnek a kapillárison. A keletkezett aeroszol oldószertartalmának csökkentése érdekében, ezt egy fűtött kapillárison vezetik keresztül így a korábban keletkezett cseppek mérete egyre kisebb és kisebb lesz. A cseppek zsugorodásával a felületi töltéssűrűség egyre csak nő, míg a cseppek instabillá nem válnak, majd Coulomb robbanás következtében addukt ionok képződnek. A módszerrel többnyire poláris vegyületek vizsgálhatók és nagy előnyt jelent, ha a molekulák rendelkeznek könnyen protonálható, bázikus csoportokkal (például aminok). Az ionizáció során az egyszerűen töltött ionok mellett létrejöhetnek többszörösen töltött ionok is, valamint apoláris anyagok vizsgálata alig vagy szinte egyáltalán nem lehetséges.⁹³

2.8.2. Mátrix segített lézer deszorpció és ionizáció

A mátrix segített lézer deszorpció és ionizáció (Matrix assisted laser desorption and ionization, MALDI) szintén a lágyionizációs technikák egyik képviselője, ahol a minta oldata mátrix anyaggal keverve kerül fel egy mintatartó lemezre. A mátrixként számos molekula szolgálhat

(pl. 2,5-dihidroxibenzoésav, 2,4,6-trihidroxiacetofenon), a főbb feltételei, hogy a besugárzott lézer hullámhosszán elnyelésük legyen, ne lépjenek reakcióba a minta komponenseivel, és jó kristályosodási képességgel rendelkezzenek. A módszer „lágysága” abban rejlik, hogy a besugárzott lézer elsősorban a mátrix anyagát fogja gerjeszteni, és majd egy második lépésben a gerjesztett mátrix fogja a mintát ionizálni. A MALDI előnye, hogy viszonylag gyorsan (<10 perc), precíz méréseket lehet végezni. Ezzel a technikával különböző biológia minták, mint például fehérjék, nukleinsavak is vizsgálhatók, de alkalmas akár polimerek mérésére is. Mivel egy meglehetősen érzékeny technikáról beszélünk, ezért nagyon nagy molekulatömegű anyagok (~250-300 kDa) is tanulmányozhatók vele. A mérések során többnyire egyszeres töltésű ionok képződnek, de olyan esetekben, amikor a minta is képes a besugárzott lézer elnyelésére, fotoionizáció révén gyökionok is képződhetnek.^{94,95}

2.9. Tömeganalizátorok

Az ionforrásban képződött ionok a tömeganalizátorba kerülnek, ami azok tömeg/töltés hányadosuk szerint szétválasztásáért felelős. A legnépszerűbb analizátorok a tömegspektrometriában a mágneses szektor (B), kvadrupól (Q), ioncsapda (IT), repülési idő (TOF), Fourier transzformációs ion ciklotron rezonancia (FT-ICR) és Fourier transzformációs orbitrap (FT-OT) analizátorok. A doktori munkám során a vizsgálatok kvadrupól és repülési idő analizátorok használatával valósultak meg.

2.9.1. Kvadrupól analizátor

Ahogy a nevéből is adódik, a kvadrupól analizátor 4 darab rúdból, elektródból tevődik össze. Ezek a rudak elektromosan vezető fémből készülnek, és egymással párhuzamosan helyezkednek el. A rudakra egyen- és váltófeszültséget kapcsolnak úgy, hogy az egymással szemben lévők potenciálja

azonos, míg az egymás mellett lévőké ellentétes előjelű legyen. Az ionforrásból érkező ionok az analizátorban az állandóan változó elektromágneses tér következtében, a tömegüktől függően pályára állnak. A jelenség oka az, hogy a bizonyos töltésű ionokat az ellentétes töltésű elektródok vonzzák, míg az azonosak taszítják, viszont a rudak relatív töltése időben folyamatosan változik, ami az ionokat oszcilláló mozgásra kényszeríti. A módszer egyik előnye, hogy a feszültségek alkalmas megváltoztatásával elérhető, hogy csak egy adott m/z töltésű ion jusson át az analizátoron, ezeknél kisebb vagy nagyobb m/z értékkel rendelkező ionok pedig a rudaknak ütközve semlegesítődjenek. A technika egyszerű, könnyen vezérelhető, számos ionforrással és elválasztástechnikai eszközzel kombinálható, viszont felbontása viszonylag alacsony, és méréshatáruk nem haladja meg a néhány ezer daltont.⁹⁶

2.9.2. Repülési idő analizátor

A repülési idő analizátor a kvadrupól analizátorral szemben sokkal érzékenyebb, jobb felbontással (10000-80000) és nagyobb méréshatárral rendelkezik (10^6 Da). A berendezés működése abból áll, hogy egy repülési csőben az azonos kinetikus energiával, de különböző tömeggel rendelkező ionok más és más idő alatt teszik meg a repülési távolságot. A mérés egyik kulcsmomentuma, hogy az azonos töltésű és tömegű ionok azonos kinetikus energiával rendelkezzenek, ezt pedig gyorsító feszültség alkalmazásával tudjuk elérni. A csőben repülő ionok sebessége, tehát a csőben töltött idejük, a tömegüktől és töltésüktől függ, így a kapott repülési időből kiszámítható a vizsgált anyagok tömege. A mérés során a nagyobb tömeggel rendelkező részecskék hosszabb időt töltenek a repülési csőben, mint a kisebb tömegű társaik. Természetesen annak is fenn áll a lehetősége, hogy a térerősség állandó értéken tartása mellett is részben különbözik a molekulák kinetikus energiája, így az azonos tömeg/töltés hányadossal, de különböző mozgási energiákkal

rendelkező részecskék nem egyszerre érnek a detektorba. Ezt a berendezés reflektoron üzemmódban történő üzemeltetésével lehet kiküszöbölni. A reflektoron „ion tükör”-ként funkcionál, melynek a feladata az, hogy az ionok repülési útját megnövelje és mindemellett a kinetikus energiában meglévő különbségeket kiküszöbölje. Ez a kinetikus energia korrekció abban nyilvánul meg, hogy a nagyobb energiával rendelkező részecskék némileg mélyebben hatolnak be a reflektoronba és ezáltal valamennyivel hosszabb utat tesznek meg a detektor felé. Így az azonos m/z értékkel, de különböző mozgási energiával rendelkező részecskék is azonos idő alatt érnek a detektorhoz.⁹⁶

2.10. HPLC

A nagy hatékonyságú folyadékkromatográfia egy olyan analitikai kémiai technika, amely során egy többkomponensű rendszer alkotóit szétválaszthatják, azonosíthatják, és mennyiségileg meghatározhatják. A folyamat elve a többi kromatográfiás elválasztáshoz hasonlóan abban rejlik, hogy a kromatográfiás oszlop töltete és az elválasztandó minták között különböző erősségű kölcsönhatások alakulnak ki, melyek hatására a komponensek különböző idő alatt hagyják el a kolonnát. A HPLC rendszer 4 fő részre bontható: az egyik fő rész maga a kolonna, amely tartalmazza a kromatográfiás töltetet, más néven az álló fázist, a másik a pumpa, amely keresztülnyomja az eluent vagy mozgó fázist az oszlopon, a harmadik az injektor, ami a kolonnára juttatja a mintát, és a negyedik pedig a komponensek retenció idejét jelző detektor.

Az elválasztás típusát többnyire az álló fázis minősége alapján határozhatjuk meg. Úgynevezett normál fázisú kromatográfiás eljárásról beszélünk, hogy ha az alkalmazott álló fázis poláris (például szilikagél), és a mozgó fázis pedig apoláris. Normál fázisú elválasztás esetében az álló fázis felületén a polárisabb komponensek erőteljesebben kötődnek, ezáltal hosszabb

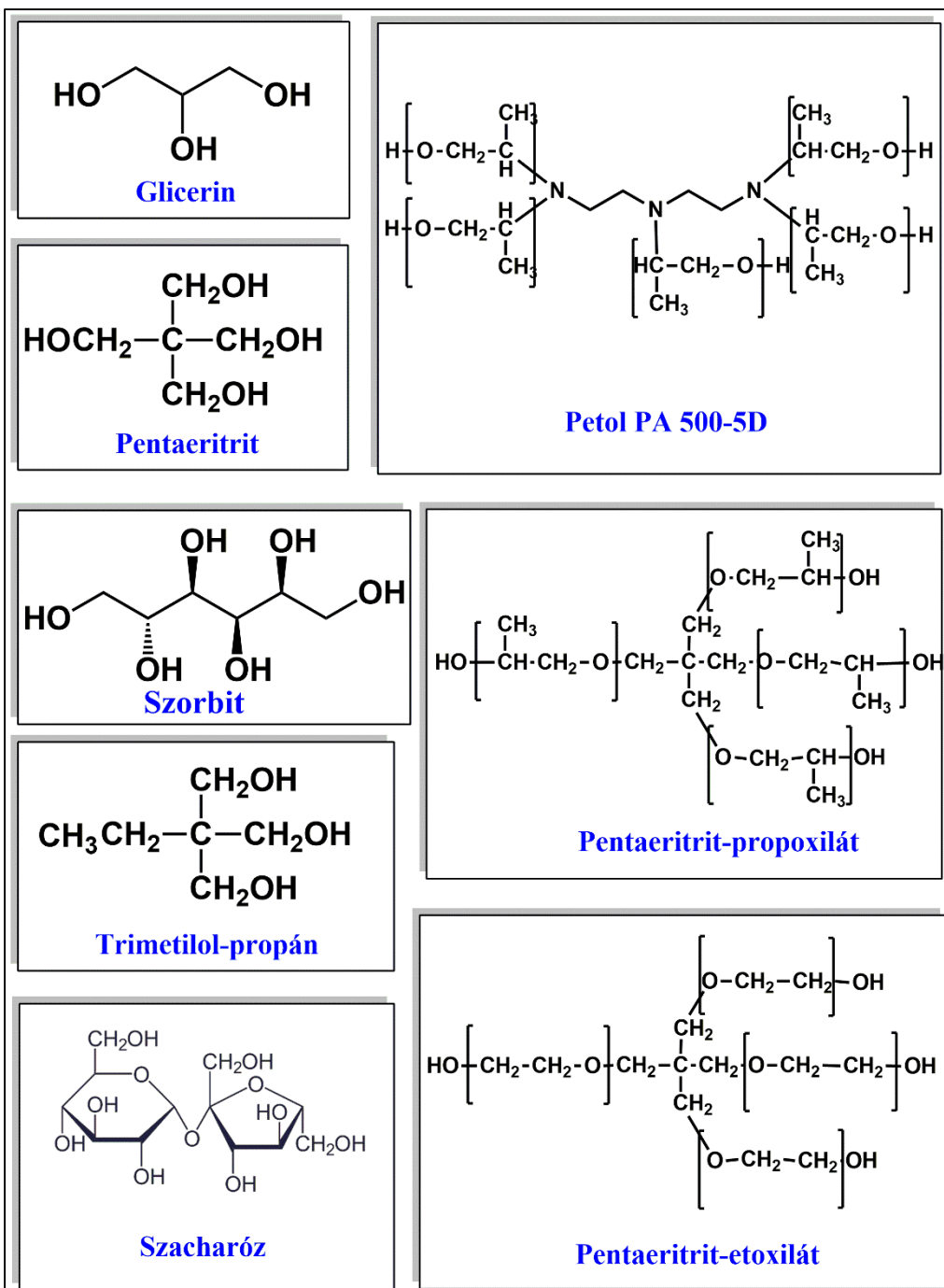
idő alatt, más néven nagyobb retenciós idővel, távoznak a rendszerből. Mindazonáltal nem csupán a polaritás az egyetlen tényező, ami a retenciós időt befolyásolni képes, hanem a sztérikus hatások is fontos faktorok. Így a módszer tökéletes lehet szerkezeti izomerek elválasztására is. Az eluenspolaritás szintén számításba vetendő paraméter, ugyanis ennek megváltoztatása szintén a retenciós idők változásához fog vezetni. Általánosan elmondható, hogy a mozgó fázis polaritásának csökkentésével a retenciós idők nőnek, míg növelésével csökkennek. Azonban túlságosan poláris oldószerek alkalmazása meggondolandó, mivel az eluens olyan erősen is kötődhet az álló fázis felületéhez, hogy az deaktiválódjon.

Mindezek mellett a normál fázisú folyadékkromatográfiás módszerekre kevésbé stabil retenciós idők a jellemzők, mivel polárisabb oldószerek használata a töltet tulajdonságait befolyásolhatják, ezért ezt a módszert manapság már nagymértékben felváltotta a fordított fázisú folyadékkromatográfia. Ennél a típusnál az álló fázis apoláris (például hosszú alkilláncsal módosított szilika, C18), az alkalmazott mozgó fázis pedig poláris oldószer (többnyire víz és valamilyen szerves oldószer, például acetonitril, elegye), az apoláris molekulák erősebben kötődnek a tölteten, mint poláris társaik. A retenciós idő a mozgófázis polaritásának csökkentésével csökkenthető, növelésével pedig növelhető. Fordított fázis esetében a töltet és a molekulák között létrejövő kötődés hidrofób kölcsönhatásokon alapul.⁹⁷⁻⁹⁹

3. Kísérleti rész

3.1. Felhasznált anyagok

A dimetil-szulfoxidot (DMSO, 99,9% vízmentes), fenil-izocianátot (98%), p-tolil-izocianátot (99%), D-szorbitot (98%), glicerint (99%), ón-bisz(2-etilhexanoát)-ot (99,2-100%), pentaeritritet, pentaeritrit-etoxilátot, pentaeritrit-propoxilátot, trimetilol-propánt, 1-propanolt ($\geq 99,5\%$), kloroform-d-t (CDCl_3 , 99,8%, 0,03% TMS), ecetsavanhidridet ($\geq 99\%$) és toluolt a Sigma Aldrich-től vásároltuk meg és a toluolon kívül mindegyiket a kapott formában használtam fel. A toluolt egy irodalomból jól ismert módon vízmentesítettem.¹⁰⁰ A metanolt (HPLC tisztaságú) a Merck-től (Darmstadt, Németország), a D(+)-szacharózt (40 °C-on szárított) a Reanal-tól (Budapest, Magyarország), a ^{13}C -mal jelölt szacharózt (1- β -D-fruktofuranozil α -D-[1- ^{13}C]glükopiranozid) az Omicron Biochemicals Inc.-től vásároltuk, a Petol PA 500-5D poliolt a BorsodChem Zrt.-től szereztük be.



11. ábra: A munkám során vizsgált poliolkok szerkezetrajza.

3.2. Reakciókörülmények

3.2.1. Reakciókörülmények poliol felesleg esetében

A reakciókat 30 °C-on termosztálva, nitrogénatmoszféra alatt végeztem el minden esetben. A reakcióközegben a poliol koncentrációja 0,16 M, a fenil-izocianáté pedig 0,01 M volt, oldószerként száraz dimetil-szulfoxidot alkalmaztam. A reakcióközeg teljes térfogata 10 ml volt. A reakcióból előre meghatározott időpontokban 50 µl mintákat vettem és 950 µl metanolba fecskendezve kvencseltem azokat. Az elkészített mintákat minden további mintaelőkészítés nélkül HPLC mérésekhez használtam.

3.2.2. Reakciókörülmények izocianát felesleg esetében

9 ml DMSO-ban fenil-izocianátot és belső standardet (fenil-izocianáttal blokkolt 1-propanol) oldottam fel, hogy a koncentrációjuk a végső oldatban 0,45 M, valamint 0,01 M legyen. Ezt követően a már meglévő oldatot 1 ml DMSO-ban feloldott térhálósítószerrel egészítettem ki, hogy a koncentráció a 10 ml oldatban 0,02 M legyen a térhálósítószer hidroxilcsoportjaira nézve. A PEEO, PEPO és Petol PA 500-5D anyagok esetében belső standardet nem használtam. A reakciót 30 °C-on termosztálva, nitrogénatmoszféra alatt hajtottam végre. A reakcióból előre meghatározott időpontokban 50 µl mintákat vettem és 100 µl metanolba (950 µl-be a glicerin, PEEO, PEPO és Petol PA 500-5D esetében) fecskendezve kvencseltem azokat. A szacharóz, a szorbit, a PEEO, PEPO és Petol PA 500-5D reakcióiból vett mintákat ezt követően vákuum alá (100 mbar) helyeztem és egy éjszaka alatt eltávolítottam az oldószertartalmukat. Majd ezeket az anyagokat egy második reakcióban PTI-vel ón-bisz(2etilhexanoát) katalizátor jelenlétében elreagáltattam. Az oldószer 100 µl toluol/DMSO 1/1, a PTI koncentráció 60 mg/ml, a katalizátor koncentráció pedig 20 mg/ml volt. A reakcióidő minden esetben 24 óra volt. 24 óra elteltével a reakciókat 100 µl

metanollal kvencseltem, ezt követően pedig MALDI-TOF-MS használatával vizsgáltam meg őket. A glicerín, TMP, és PE mintákat második reakció elvégzése nélkül, HPLC segítségével vizsgáltam.

3.3. Felhasznált műszerek és alkalmazott paraméterek

3.3.1. MALDI-TOF-MS

A MALDI méréseket egy Bruker Autoflex Speed tömegspektrométerrel végeztem el reflektoron üzemmódban. Az ionforrás feszültsége (1, 2) 19 és 16,65 kV, a reflektoroné (1, 2) pedig 21 és 9,55 kV volt minden mérés esetében, a felbontás pedig $R = 20000$ volt. A lézer (355 nm) üzemeltetése 500 Hz-en 60-70%-os erősséggel történt és 2000 lövést rögzítettem. A spektrumokat külsőleg kalibráltam poli-(etilén-glikol) standardekkel ($M_n = 1000$ g/mol és $M_n = 1500$ g/mol). Mátixanyagként 2,5-dihidroxibenzoesavat (DHB, 20 mg/ml) alkalmaztam, ionizáló ágensként pedig nátrium-trifluoracetátot (NaTFA, 5 mg/ml), melyeket metanol-víz (Millipore Direct Q) 80/20 térfogatszázalékos elegyében oldottam fel, a mintákat pedig 100/1/10 V/V/V arányban (mátix/minta/ionizáló) állítottam össze. Az elkészített oldatokból 0,5 μ l térfogatot cseppentettem fel a mintatartó lemezre és levegőn hagytam megszáradni azokat. A kapott spektrumokat a Brukertől származó FlexAnalysis nevű szoftverrel értékeltem ki.

3.3.2. HPLC-MS és HPLC MS/MS mérések

A nagy teljesítményű folyadékkromatográfiás mérésekhez a reakcióból vett mintákat 20-szorosára hígítottam, majd ezeknek a mintáknak 10 μ l-ét injektáltam a készülékbe. Az alkalmazott készülék egy Waters 2696 típusú elválasztó egységből, egy termosztált (5 °C) mintázóegységből, egy kolonnaegységből (45 °C) és egy Waters 2996 diódasoros detektorból (DAD)

állt. A minták komponenseinek elválasztásához egy VDSphere PUR C18-M-SE (4,6 x 150 mm, 5 μ m) (Agilent technologies, Palo Alto, CA) (1-es kolonna) és egy Alltima Phenyl 5u (4,6 x 250 mm, 5 μ m) (2-es kolonna) típusú oszlopot használtam. A kromatográfiás elválasztás mozgó fázisaként az 1-es kolonna esetében 16% metanol 84% víz elegyet, míg a 2-es kolonna esetében 10% metanol 90% víz elegyet alkalmaztam. Az áramlási sebesség 1 ml/perc volt minden esetben. A reakciótermékeket 200 és 400 nm között működtetett diódasoros detektorral, valamint MS és MS/MS alkalmazásával mutattam ki. A HPLC-MS és HPLC-MS/MS méréseket egy Brukertől származó ESI ionforrással (Bruker Daltonics, Bréma, Németország) felszerelt MicroTOF-Q típusú Qq-TOF MS készülékkel végeztem. A HPLC-ből távozó minta közvetlenül az ionforrásba került. A porlasztó (1,6 bar) és szárítógázként (8 l/perc) nitrogént alkalmaztam, utóbbinak a hőmérsékletét 200 °C-on tartva. A kapilláris feszültsége 4 kV volt. A spektrum külső kalibrálására a nátrium-trifluoracetátot használtam. MS/MS mérések esetében ütközési gázként nitrogént alkalmaztam. Az MS és MS/MS spektrumokat egy 2 GHz-es digitalizáló segítségével gyűjtöttem össze és rögzítettem, majd a spektrumokat a Brukertől származó DataAnalysis 3.4 szoftverrel értékeltem ki.

3.3.3. NMR mérések

Az NMR mérések 310 K-en egy Bruker Avance II- 500 MHz-es és egy NEO – 700 MHz-es spektrométer használatával történtek 2 s relaxációs késleltetést használva. Korábban a ^{13}C és ^1H jelhozzárendelések, beleértve a hidroxilcsoportokat is DMSO-d₆-ban oldott szacharóz (0,1M) segítségével történtek standard NMR protokollokkal 500 MHz-en¹⁰¹. Az oldószer 39,92 és 2,51 ppm-nél lévő jeleit használtuk fel referenciaként ^{13}C , valamint ^1H –hoz. A szacharóz származékok (kb. 0,5 M) hidroximetil molekulárszeinek megkülönböztetéséhez ^{13}C - ^1H HSQC méréseket végeztünk, a termékek

menyiségi meghatározása pedig a 700 MHz-es készülék használatával valósult meg. A szubsztituált OCH₂ csoportok relatív mennyiségeinek meghatározása az 1D ¹³C-NMR spektrum C=O tartományban (CO-6 = 154,0, CO-6' = 153,86, C-1' = 153,61 ppm) való integrálásával történt. A hozzárendeléseket továbbá HSQC-TOCSY módszer segítette, a minta szerkezetigazolása pedig ¹³C-¹H több kötések csatolásokon alapult¹⁰² (HMBC) (a pontos mérőprogram: hmbcgpplpndqf, impulzus hossz: 62,5 ms).¹⁰³ A fenil-izocianát csoport OCH₂ csoportra történő kapcsolódása mind a hidrogén, mind a szénatomok esetében kémiai eltolódás növekedéséhez vezetett (H-6'a,b = 4,37 és 4,23 ppm, C-6' = 66,56 ppm, H-6a,b = 4,27 és 4,18, C-6 = 63,90 ppm, H-1'a,b = 4,15 és 4,10 ppm, C-1' = 63,23 ppm). A kis mennyiségben előforduló félacetál funkciós csoportokat a HSQC rossz jel/zaj aránya miatt nem lehetett detektálni a spektrumokban.¹⁰⁴ A keresztcsúcsok első típusa már a tiszta szacharóz HSQC spektrumaiban is megfigyelhető volt (pl: ²J_{OH-2,C-2}, ²J_{OH-3',C-3} csatolások eredményeként). Ebből kifolyólag a 2D HSQC és 1D ¹³C-NMR spektrumokban megjelenő kis jeleket nem rendeltük hozzá semmihez.

A primer/szekunder hidroxilcsoport arányok meghatározása az irodalomban is alkalmazott módszer segítségével történt.¹⁰⁵ Körülbelül 30 mg minta 500 µl CDCl₃-ban való feloldását követően a rendszerhez tízszeres mennyiségű trifluorecetsav-anhidridet adtam, így a végső koncentráció hozzávetőlegesen 30 mg/600 µl lett. A propoxilált származék és az anhidrid közti reakció 3 órát vett igénybe, majd ezt követően ¹H-NMR mérésre került sor. A primer/szekunder arány kiszámításához a 4,3 ppm (primer származékokhoz tartozó), valamint 5,3 ppm (szekunder származékokhoz tartozó) kémiai eltolódásoknál megjelenő protonjelek integráljait használtuk fel.

3.3.4. DFT számítások

A szacharózra, DMSO oldószerben számított Mulliken töltések, valamint a szorbit és izocianát származékainak APT töltéseinek és dipólus momentumainak meghatározására M06¹⁰⁶ és TZVP¹⁰⁷⁻¹⁰⁹ értékek alapján alkalmazott DFT számításokra került sor. A PDB-ből¹¹⁰ és BMRDB-ből¹¹¹ származó kezdeti geometriákat az oldószerburokra optimalizáltuk, melyeket az IEFPCM^{112,113}, illetve SMD¹¹⁴ módszerekkel modelleztük. A számítások elvégzését a Gaussian09 nevű szoftvercsomag^{115,116} használatával végeztük.

4. Eredmények

Munkám során 8 db poliolkat fenil-izocianáttal történő reakcióival foglalkoztam. A reakciókat minden esetben elvégeztem nagy izocianát, valamint nagy poliolkat felesleggel is, melyek célja a rendszer matematikai leírásának egyszerűsítése volt. Így pszeudo-elsőrendű kinetikát értem el. A felhasznált poliolkok a következők voltak: glicerín, PE, TMP, szacharóz, szorbit, PEEO, PEPO és Petol.

4.1. Glicerín, PE és TMP kinetikai vizsgálata

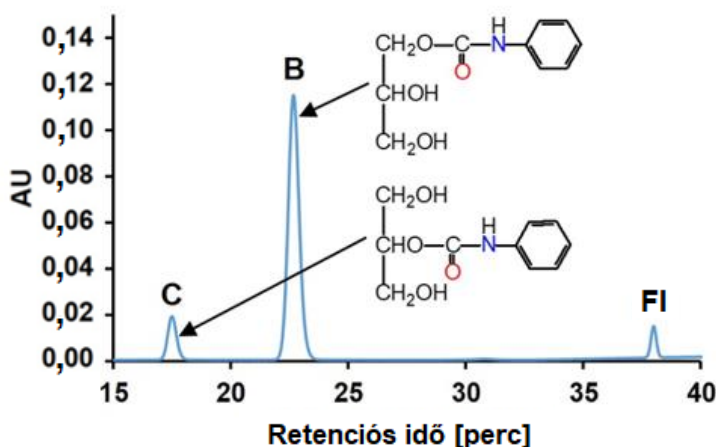
4.1.1. A reakciók kivitelezése poliolkat felesleg alkalmazásával

Glicerín

A pszeudo-elsőrendű sebességi állandók meghatározásához feltétlenül szükséges volt a móltörtek számszerűsítése. Ezért a reakció végbemenetele után HPLC-UV segítségével elválasztottam a reakciótermékeket egymástól, majd pedig a kromatogramban megjelent csúcsok területeit használtam fel ezen anyagok molarányainak kiszámításához ((1). egyenlet). Korábbi kutatásokban azt találták, hogy az aromás karbamátok moláris abszorpciós koefficiense gyakorlatilag független a reagáló alkoholtól^{117,118}, melyből az következik, hogy az UV csúcsterületek arányai közvetlenül a hozzájuk tartozó reakciótermékek molarányait tükrözik.

$$X_i = \frac{A_i}{\sum_{i=0}^n A_i} = A_{r,i} \quad (1.)$$

ahol X_i a móltört, A_i az i -edik komponens csúcsterülete, $A_{r,i}$ pedig az i -edik komponens relatív csúcsterülete.



12. ábra: Metanollal kvencselt glicerín és fenil-izocianát reakciójának HPLC-UV kromatogramja. A reakcióidő $t = 14$ perc. A detektálás $\lambda = 233$ nm hullámhosszon történt, az alkalmazott töltet C-18-as kolonna. A B és C csúcsokhoz tartozó vegyületek szerkezete a csúcsokhoz nyilazva láthatók.

Szemléltetésül a 12. ábra (glicerín és fenil-izocianát reakciójának kromatogramja) B termékének móltörtjét a (2.) egyenlet segítségével számolhatjuk ki.

$$A_{r,B} = \frac{A_B}{A_C + A_B + A_{FI}} \quad (2.)$$

ahol $A_{r,B}$ a B vegyület relatív csúcsterülete, A_C , A_B és A_{FI} pedig a C-, B-, valamint FI vegyületek csúcsterülete.

Ahogy a 12. ábra mutatja, a reakció során 2 fő termék képződött. A nagyobb intenzitású csúcs (B) ahhoz a reakciótermékhez tulajdonítható, mely esetében a glicerín primer hidroxilcsoportja reagál el a fenil-izocianáttal, míg a C csúcs ahhoz, ahol a szekunder hidroxilcsoport reagál. A reakciótermékek relatív csúcsterületének időbeli változását a (3.) – (5.) egyenletek írják le.

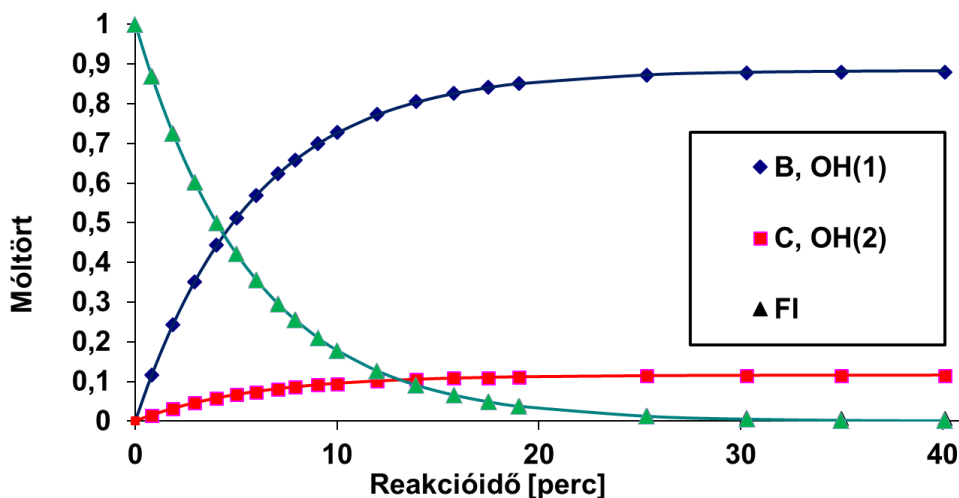
$$A_{r,B}(t) = X_B = \frac{2k_1}{2k_1 + k_2} [1 - e^{-(2k_1+k_2)t}] \quad (3.)$$

$$A_{r,C}(t) = X_C = \frac{k_2}{2k_1 + k_2} [1 - e^{-(2k_1+k_2)t}] \quad (4.)$$

$$A_{r,FI}(t) = X_{FI} = 1 - A_{r,B}(t) - A_{r,C}(t) \quad (5.)$$

ahol k_1 és k_2 a B és C termékek képződésének pszeudo-elsőrendű sebességi állandói.

A (3.) – (5.) egyenletek felhasználásával (13. ábra), lehetőség nyílt a pszeudo-elsőrendű sebességi állandók meghatározására.



13. ábra: Glicerín és fenil-izocianát reakciójában képződő származékok móltörtjének időbeli változása. A pontok a kísérleti pontokat, míg a görbék az egyenletek alapján kapott illesztéseket ábrázolják. Kísérleti körülmények: (glicerín)₀ = 0,16 M, (FI)₀ = 0,01 M, oldószer: DMSO, hőmérséklet: 30 °C.

Ahogy a 13. ábrán is látni lehet, a (3.) – (5.) egyenletekkel a glicerín és fenil-izocianát reakciója egyértelműen leírható. A meghatározott pszeudo-elsőrendű sebességi állandók értékeit az 1. táblázatban foglaltam össze.

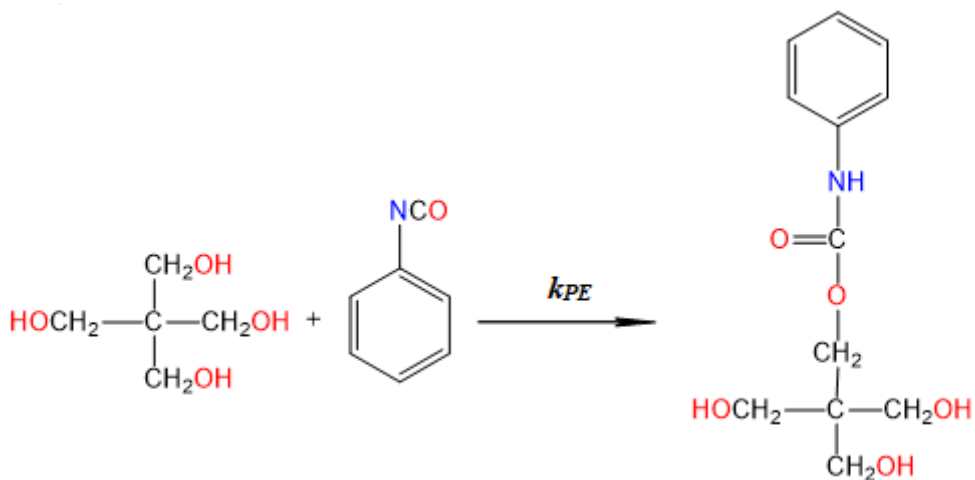
1. táblázat A glicerínre meghatározott pszeudo-elsőrendű sebességi állandó értékek. Kísérleti körülmények: (glicerín)₀ = 0,16 M, (FI)₀ = 0,01 M, oldószer: DMSO, hőmérséklet: 30 °C. A sebességi állandók szórása minden esetben kisebb volt, mint 5%.

Sebességi állandó	$k \times 10^2$ (perc ⁻¹)	Relatív érték (k_1/k_2)
$k_{\text{glicerín},1}$	7,61	3,83
$k_{\text{glicerín},2}$	1,99	

A kapott eredményekből az látható, hogy a primer hidroxilcsoportokon lejártszódó reakció sebességi állandója 3,8-szer nagyobb, mint a szekunder csoportokon végbemenő, ami jó összhangban van a korábban kapott eredményekkel MDI esetében.¹¹⁸

Pentaeritrit

A pentaeritrit és fenil-izocianát reakcióját szintén a már korábbiakban ismertetett reakciókörülmények között végeztem el, és a reakció sematikus rajzát a 14. ábrán mutatom be.



14. ábra: PE és FI reakciójának vázlatos ábrája poliol felesleg esetében. A k_{PE} a pszeudo-elsőrendű sebességi állandót hivatott jelölni.

A reakció során képződő monoszubsztituált termék és az izocianát koncentrációjának (relatív HPLC csúcsterületének) időbeli változását a (6.) és (7.) egyenletek alkalmazásával lehet leírni.

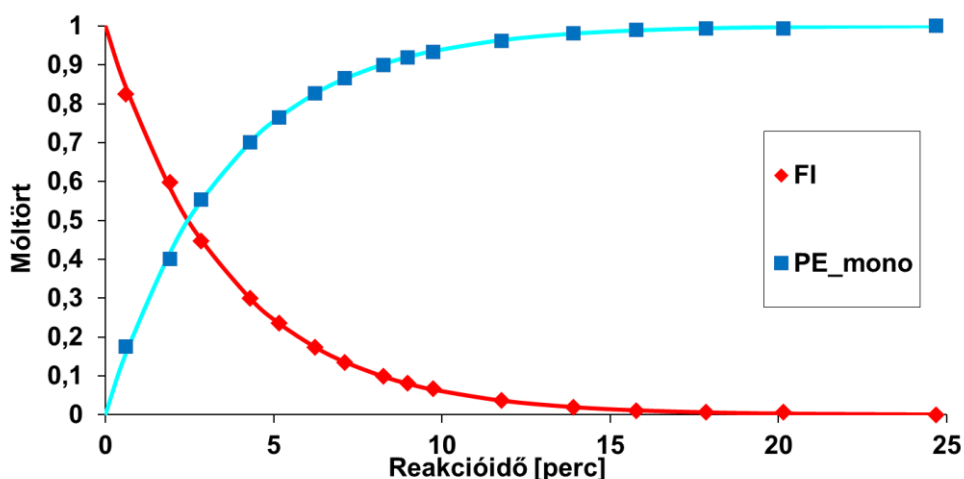
$$A_{r,FI}(t) = X_{FI} = e^{-(4k_{PE})t} \quad (6.)$$

$$A_{r,PE,mono}(t) = X_{PE,mono} = 1 - A_{r,FI}(t) \quad (7.)$$

ahol k a monoszubsztituált PE származék képződésének pszeudo-elsőrendű sebességi állandója.

Az egyenlet jobb oldalán szereplő 4-es szorzótényező azért szükséges, mert a PE a szimmetriájából adódóan 4 ekvivalens hidroxilcsoporttal rendelkezik.

A reakciót HPLC-UV segítségével követtem, a reakciótermékek móltörtjeit pedig a már korábban bemutatott módon számoltam. A (6.) és (7.) egyenletek felhasználásával az alábbi ábrát kaptam.

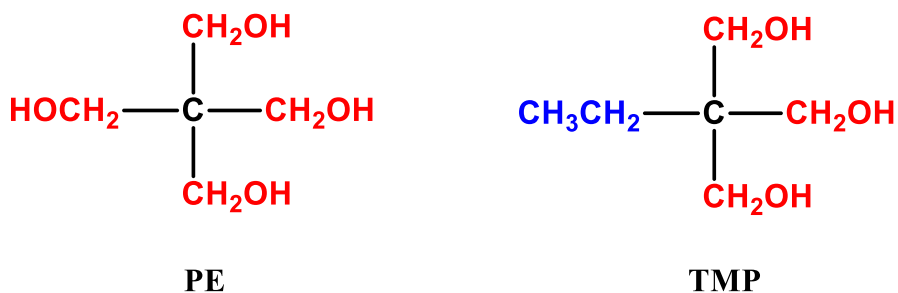


15. ábra: A pentaeritrit származék és fenil-izocianát móltörtjének változása a reakcióidő függvényében. A pontok a kísérleti pontokat, míg a görbék az egyenletek alapján kapott illesztéseket ábrázolják. Kísérleti körülmények: $[PE]_0 = 0,16 \text{ M}$, $[FI]_0 = 0,01 \text{ M}$, oldószer: DMSO, hőmérséklet: 30°C . A detektálás $\lambda = 233 \text{ nm}$ hullámhosszon történt.

Ahogy a 15. ábra mutatja, a kísérleti pontok kiválóan illeszkednek az egyenletekből származó görbékre. A reakcióra számolt pszeudo-elsőrendű sebességi együttható értéke $k_{PE} = 7,00 \times 10^{-2} \text{ perc}^{-1}$ -nek adódott.

Trimetilol-propán

A trimetilol-propán egy olyan pentaeritrit származéknak tekinthető, amelyben az egyik metilol-csoportot egy etil-csoport váltja fel. A molekula továbbra is szimmetrikus, azonban már csak 3 reaktív csoporttal rendelkezik a pentaeritrithez képest (16. ábra).



16. ábra: PE és TMP szerkezetének összehasonlítása

A reakció TMP esetében a 14. ábrán bemutatott módon játszódik le, a keletkezett monoszubsztituált termék, valamint az izocianát koncentrációjának időbeli változását a (8.) és (9.) egyenletekkel lehet leírni.

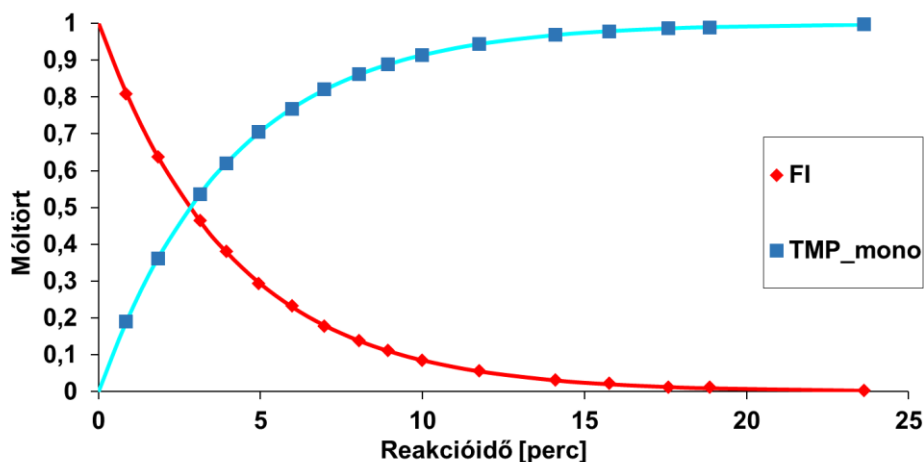
$$A_{r,FI}(t) = X_{FI} = e^{-(3k_{TMP})t} \quad (8.)$$

$$A_{r,TMP,mono}(t) = X_{TMP,mono} = 1 - A_{r,FI} \quad (9.)$$

ahol k a monoszubsztituált TMP származék képződésének pszeudo-elsőrendű sebességi állandója.

Az egyenlet jobb oldalán szereplő 3-as szorzótényező azért szükséges, mert a TMP a szimmetriájából adódóan 3 ekvivalens hidroxilcsoporttal rendelkezik.

A TMP-FI reakció során vett mintákat HPLC-UV segítségével vizsgáltam, a reakciótermékek móltörtjeit pedig a korábban ismertetett módon számítottam ki. A (8.) és (9.) egyenletek felhasználásával az alábbi ábrát kaptam.



17. ábra: A TMP származék, valamint fenil-izocianát móltörtjének változása a reakcióidő függvényében. A pontok a kísérleti pontokat, míg a görbék az egyenletek alapján kapott illesztéseket ábrázolják. Kísérleti körülmények: $[TMP]_0 = 0,16 \text{ M}$, $[FI]_0 = 0,01 \text{ M}$, oldószer: DMSO, hőmérséklet: $30 \text{ }^\circ\text{C}$. A detektálás $\lambda = 233 \text{ nm}$ hullámhosszon történt.

A TMP eredményeiből számított, valamint a PE-hez tartozó pszeudo-elsőrendű sebességi állandó értékeket 2. táblázatban foglaltam össze.

2. táblázat TMP-FI és PE-FI reakciójában számított pszeudo-elsőrendű sebességi állandók. Kísérleti körülmények: $[TMP]_0 = 0,16 \text{ M}$, $[PE]_0 = 0,16 \text{ M}$, $[FI]_0 = 0,01 \text{ M}$, oldószer: DMSO, hőmérséklet: $30 \text{ }^\circ\text{C}$. A sebességi állandó értékének szórása kisebb volt, mint 5%.

Sebességi állandó	$k \times 10^2 \text{ (perc}^{-1}\text{)}$	k_{TMP}/k_{PE}
k_{TMP}	8,19	1,17
k_{PE}	7,00	

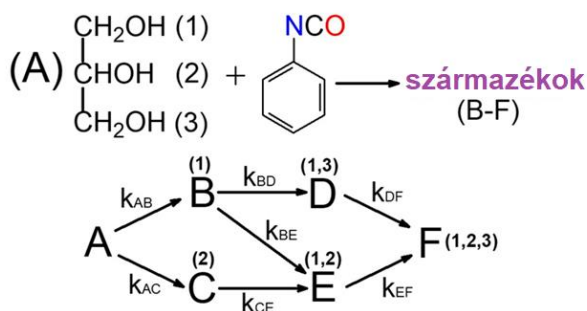
A kapott eredményekből látható, hogy a TMP hidroxilcsoportja a PE csoportjánál 1,17-szer reaktívabb. Az emelkedett reaktivitás azzal magyarázható, hogy a TMP-ben lévő etil-csoport (PE-ben ez metilol) elektronküldő csoportként funkcionál, mely némileg növeli a hidroxilcsoportok elektronsűrűségét, erősebb nukleofilekké téve őket. Továbbá megállapítható, hogy a PE-re és TMP-re kapott pszeudo-elsőrendű sebességi állandók értéke a

glicerín primer hidroxilcsoportjaihoz tartozó sebességi állandó értékének ($k_{\text{glicerín},1} = 7,61 \times 10^{-2} \text{ perc}^{-1}$) közelébe esik.

4.1.2. A reakciók kivitelezése izocianát felesleg alkalmazásával

Glicerín

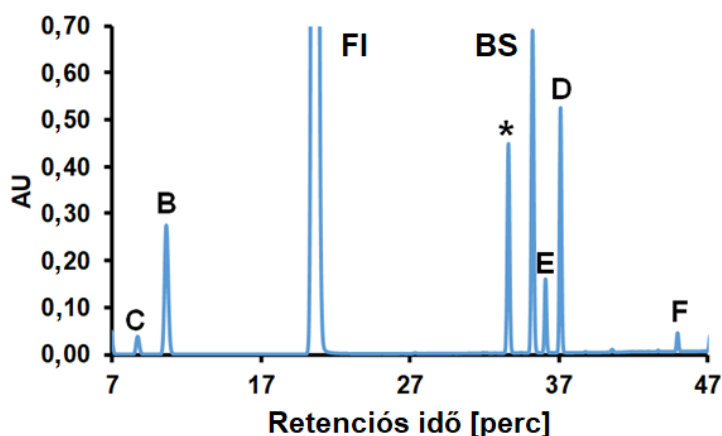
Izocianát felesleg alkalmazásával lehetőség nyílik meghatározni, hogy a térhálósítási reakcióban a jelenlévő hidroxilcsoportok közül valójában mennyi fog részt venni a keresztkötések kialakításában. Az elreagálatlan funkciócsoportok reaktivitása nagymértékben módosulhat, ha a poliol néhány hidroxilcsoportja már elreagált, ezért térhálósodás folyamatának szimulálásához a reakciókat nagy izocianát feleslegben is elvégeztem. Ahogy a 18. ábrán látható, a glicerín esetében a reakció kinetikája bonyolultabbá válik ebben az esetben, mint poliol felesleg alkalmazásakor.



18. ábra: Glicerín és fenil-izocianát reakciójának kinetikai vázlata izocianát felesleg jelenlétében.

A 18. ábra azt mutatja, hogy a térhálósodási reakcióban az első hidroxilcsoport elreagálása 2 származékhoz (B és C) vezethet, melyek szerkezetét a 12. ábrán már bemutattam. A betűk felett elhelyezett számok a glicerín fenil-izocianáttal elreagáló hidroxilcsoportjaira, míg a nyilakon lévő k az adott reakció pszeudo-elsőrendű sebességi állandóira utalnak. A B származék reakciója fenil-izocianáttal ismételten 2, de már diszubsztituált származék (D,

E) képződéséhez vezet. Ha pedig a C származék további reakcióját vesszük figyelembe, akkor látni, hogy az szintén az E származékot eredményezi, valamint mind a D, mind pedig az E származék elreagálása az F triszubsztituált végterméket. Ahogy a 19. ábra mutatja, mindegyik származék teljes, alapvonalon történő elválasztása sikeres volt. A kromatogramban *-gal jelölt csúcs a fenil-izocianát és víz reakciójában képződő anilin. Annak ellenére, hogy vízmentes oldószerrel dolgoztam, inertizáltam a reakcióközeg feletti atmoszférát, sajnos elkerülhetetlen volt a rendszer minimális vízszennyezése, ami a fenil-izocianát egy részével elreagált. A szennyezés oka a DMSO erősen higroszkópos tulajdonságának köszönhető.¹¹⁹



19. ábra: Glicerín és fenil-izocianát reakciójában képződött termékek HPLC-UV kromatogramja. A reakcióidő $t = 14$ perc, a detektálás $\lambda = 233$ nm hullámhosszon történt. A BS névvel jelölt csúcs az alkalmazott belső standard, ami propanollal blokkolt fenil-izocianát volt. A *-gal jelölt csúcs az anilin és fenil-izocianát reakciójában képződött N,N-difenilkarbamid, melyet HPLC-MS segítségével egyértelműen azonosítani tudtam.

A származékok móltörtjét a korábban tárgyalt módszerhez hasonlóan, az UV kromatogramokból kapott csúcsterületek felhasználásával határoztam meg. Mindemellett az elválasztott csúcsok azonosítása is sikeresen megtörtént. Azon származékok esetében, ahol a glicerín hidroxilcsoportjaival már több fenil-

izocianát is elreagált, már számolni kellett azzal is, hogy a molekula elnyelése növekedni fog. Feltételezvé, hogy a moláris abszorpciós koefficiens arányos a molekulán lévő FI csoportokkal, az azonosított csúcsok területeit ennek megfelelően az FI csoportok számával el kellett osztani. Továbbá az elreagálatlan glicerín molekulát az UV detektor nem tudta azonosítani, mivel kromofor csoportok hiányában ennek az anyagnak nincs UV elnyelése. Ahhoz viszont, hogy követni lehessen a kiindulási anyag fogyását, belső standard (BS) alkalmazására volt szükség (a BS 1-propanollal blokkolt fenil-izocianát volt). Ahogy az a 20/a. ábrán látható, ha a származékok csúcs alatti területeit összegezzük ($A_{össz}$), ezt az értéket a belső standard területével elosztjuk ($A_{össz}/A_{BS}$), majd pedig ezt a számot az idő függvényében ábrázoljuk, akkor azt tapasztaljuk, hogy a görbe telítésbe fut és nagyjából 15 perc után konstanssá válik. Ez azt bizonyítja, hogy a glicerín 15 perc alatt teljesen elreagált. Továbbá ez azt is jelenti, hogy a származékok moláris abszorpciós koefficiense valóban arányos a molekulához kötődött FI csoportok számával.

A glicerín és reakciótermékei relatív csúcsterületeinek változását a (10.) – (15.) egyenletek írják le.

$$A_{r,A}(t) = e^{-(2k_{AB}+k_{AC})t} \quad (10.)$$

$$A_{r,B}(t) = \frac{2k_{AB}}{2k_{AB} + k_{AC} - k_{BD} - k_{BE}} \left[e^{-(k_{BD}+k_{BE})t} - e^{-(2k_{AB}+k_{AC})t} \right] \quad (11.)$$

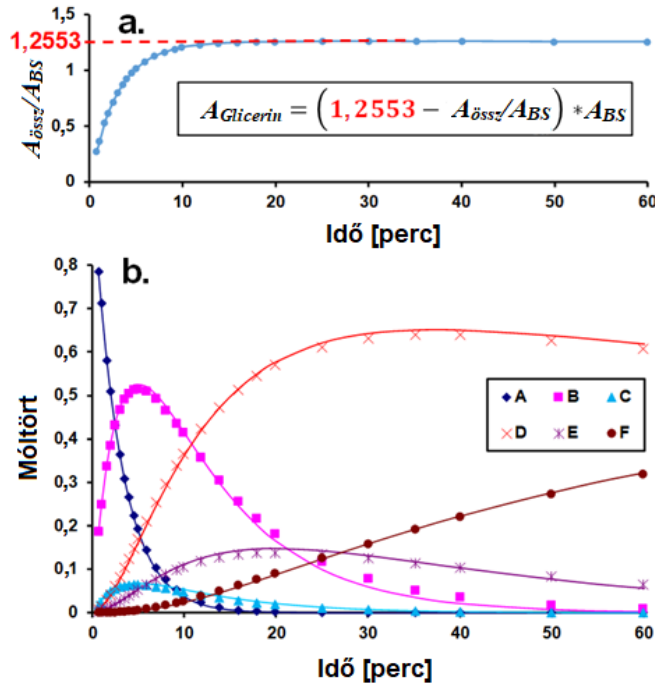
$$A_{r,C}(t) = \frac{k_{AC}}{2k_{AB} + k_{AC} - 2k_{CE}} \left[e^{-2k_{CE}t} - e^{-(2k_{AB}+k_{AC})t} \right] \quad (12.)$$

$$A_{r,D}(t) = \frac{2k_{AB} \cdot k_{BD}}{(2k_{AB} + k_{AC} - k_{BD} - k_{BE})(k_{BD} + k_{BE} - k_{DF})} \left[e^{-k_{DF}t} - e^{-(k_{BD}+k_{BE})t} \right] + \frac{2k_{AB} \cdot k_{BD}}{(2k_{AB} + k_{AC} - k_{BD} - k_{BE})(2k_{AB} + k_{AC} - k_{DF})} \left[e^{-(2k_{AB}+k_{AC})t} - e^{-k_{DF}t} \right] \quad (13.)$$

$$A_{r,E}(t) = \left(\frac{a_2}{a_3 - a_1} - \frac{a_2}{a_4 - a_1} + \frac{a_5}{a_6 - a_1} - \frac{a_5}{a_4 - a_1} \right) \cdot e^{-a_1 t} - \frac{a_2}{a_3 - a_1} \cdot e^{-a_3 t} + \frac{a_2}{a_4 - a_1} \cdot e^{-a_4 t} - \frac{a_5}{a_6 - a_1} \cdot e^{-a_6 t} + \frac{a_5}{a_4 - a_1} \cdot e^{-a_4 t} \quad (14.)$$

$$A_{r,F}(t) = 1 - A_{r,A}(t) - A_{r,B}(t) - A_{r,C}(t) - A_{r,D}(t) - A_{r,E}(t) \quad (15.)$$

ahol k_{AB} , k_{AC} , k_{BD} , k_{BE} , k_{CE} , k_{EF} a 18. ábrán szemléltetett pszeudo-elsőrendű sebességi állandók.



20. ábra: (a) Az összesített csúcsterület és belső standard csúcsterület hányadosának változása a reakcióidő függvényében, és a még elreagálatlan glicerín csúcsterületének kiszámítása. (b) Glicerín és fenil-izocianát reakciójában keletkező termékek eloszlása az idő függvényében. Kísérleti körülmények: (glicerín)₀ = 0,0067 M, (FI)₀ = 0,45 M, oldószer: DMSO, hőmérséklet: 30 °C.

Az $A_{\text{össz}}/A_{BS}$ értékét (ami egy idő után konstans 1,2553 volt) felhasználva a 20/a. ábrán látható összefüggéssel meghatároztam a glicerín látszólagos területét, mely ismeretében a (16.) egyenlettel kiszámoltam az egyes származékok területtörtjeit is:

$$A_{r,X} = \frac{A_X/n}{A_{glicerin} + A_{össz}} \quad (16.)$$

ahol A_X az adott származék (azaz $X = B, C, D, E$ és F) csúcsterülete, n a glicerinhez kötődött FI csoportok száma (B és C esetében $n = 1$, D és E származéknál $n = 2$, míg az F termékénél $n = 3$), valamint $A_{össz} = A_B + A_C + A_D/2 + A_E/2 + A_F/3$.

Ahogy a 20/b. ábrán látni lehet, a (10.) – (15.) egyenletek megfelelően leírják a kísérleti kinetikai adatokat. Így a pszeudo-elsőrendű sebességi állandókat meghatároztam, melyeket a 3. táblázatban foglaltam össze.

3. táblázat A glicerinre meghatározott pszeudo-elsőrendű sebességi állandó értékek. Kísérleti körülmények: $(glicerin)_0 = 0,0067 \text{ M}$, $(FI)_0 = 0,45 \text{ M}$, oldószer: DMSO, hőmérséklet: $30 \text{ }^\circ\text{C}$. A sebességi állandók szórása minden esetben kisebb volt, mint 10%.

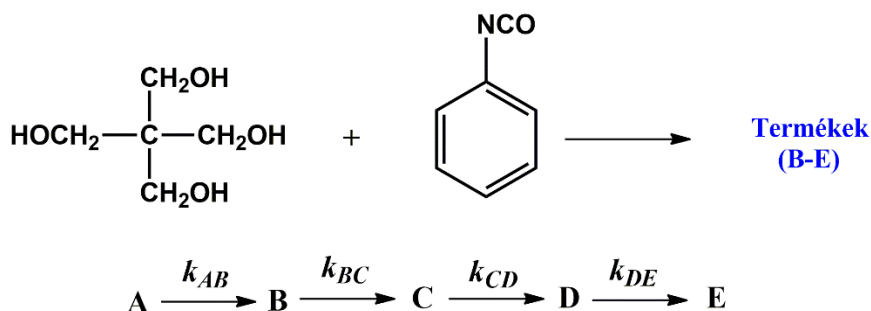
Sebességi állandó	$k \times 10^2 \text{ (perc}^{-1}\text{)}$
k_{AB}	14,67
k_{AC}	3,72
k_{CE}	5,06
k_{BD}	8,50
k_{BE}	1,70
k_{EF}	3,36
k_{DF}	0,37

Ha a 3. táblázat eredményeit áttekintjük, és megnézzük a k_{AB} és k_{AC} sebességi állandók hányadosát, akkor a kapott érték 3,94 lesz. Ez a szám nagyon hasonló a poliol felesleg esetében a primer és szekunder hidroxilcsoportok sebességi állandóinak arányához (3,84). Ez a megfigyelés azt bizonyítja, hogy

a glicerín hidroxilcsoportjainak relatív reaktivitásai függetlenek attól, hogy az izocianátot vagy a poliolt alkalmazzuk nagy feleslegben. Továbbá összehasonlítva a k_{AB} értékét k_{CE} és k_{BD} értékekkel (primer hidroxilcsoportokhoz tartozó sebességi állandó értékek), az a következtetés vonható le, hogy a glicerín hidroxilcsoportjainak reaktivitása jelentősen csökken az elreagált hidroxilcsoportok számának növekedésével. Ez a jelenség a szekunder hidroxilcsoport esetében is valósnak bizonyult ($k_{AC} > k_{BE}$), ami minden bizonnyal a negatív induktív effektus és szterikus hatásoknak köszönhető. Érdeemes megemlíteni, hogy ezek a hatások annál erősebben hatnak egy szabad hidroxilcsoportra, minél közelebb helyezkedik el hozzá már elreagált hidroxilcsoport.

Pentaeritrit

Mivel a pentaeritrit hidroxilcsoportjai teljesen ekvivalensnek számítanak, ezért az izocianát feleslegben lezajló reakció során azonos szubsztitúciós fok esetében azonos származékok képződnek. Tehát a reakció során csupán egyféle mono-, di-, tri- és tetraszubsztituált termékek képződhetnek.



21. ábra: PE és FI reakciójának vázlatos ábrája izocianát felesleg esetén. A k a pszeudo-elsőrendű sebességi állandókat jelöli.

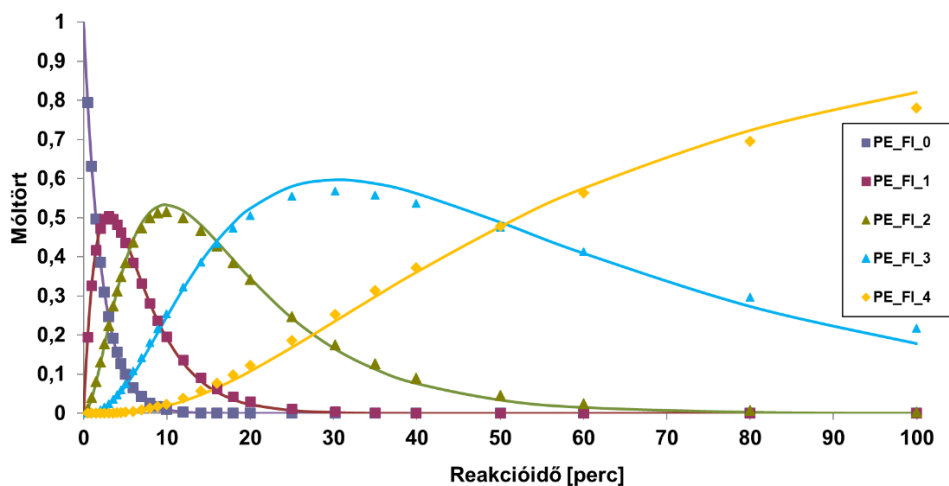
Tehát a PE (A) első hidroxilcsoportja elreagál az izocianáttal, mely a B terméket adja, ami tovább reagál szintén és még 2 egymást követő reakcióban megkapjuk az E végterméket. A molekula szimmetriájából adódóan a köztitermékek száma kicsi, amely lehetővé teszi a reakció HPLC-UV segítségével történő követését. Az egyetlen nehézséget az a korábban említett tény jelenti, hogy a kiindulási alkoholnak nincs UV elnyelése. Ezért ezen reakció esetében is szükséges volt belső standard (BS) használata, ami ebben az esetben is propanollal blokkolt fenil-izocianát volt. A móltörtök időbeli változását itt a Bateman-egyenlet segítségével írtam le (18. egyenlet), amit gyakorta használnak konszekutív reakciók leírására.¹²⁰

$$I_{r,0}(t) = I_{r,\text{poliol}}(t) = e^{-k_1 t} \quad (17.)$$

$$I_{r,n}(t) = \sum_{i=1}^{n+1} \left[\left(\prod_{j=i}^n k_j \right) \cdot \left(\sum_{j=i}^{n+1} \frac{e^{-k_j t}}{\prod_{p=i, p \neq j}^{n+1} (k_p - k_j)} \right) \right] \quad (18.)$$

$$I_{r,6}(t) = 1 - I_{r,\text{poliol}}(t) - \sum_{l=1}^n I_{r,n}(t) \quad (19.)$$

A (17.) – (19.) egyenletek felhasználásával az alábbi ábrát kaptam.



22. ábra: A reakciótermékek mennyiségének időbeli változása PE-FI reakciója során, izocianát felesleg alkalmazása esetén. Kísérleti körülmények: $[PE]_0 = 0,0062$ M, $[FI]_0 = 0,45$ M, $[BS]_0 = 0,01$ M, oldószer: DMSO, hőmérséklet: $30\text{ }^{\circ}\text{C}$. A bekeretezett részben a PE mögött elhelyezkedő szám a molekulához kapcsolódó FI csoportok számát jelöli. A detektálás $\lambda = 233$ nm hullámhosszon történt.

A 22. ábrán megfelelő illeszkedés tapasztalható, így kiszámoltam a reakcióra jellemző pszeudo-elsőrendű sebességi állandókat, melyeket a 4. táblázatban összegeztem.

4. táblázat PE-FI reakciójában számított pszeudo-elsőrendű sebességi állandók értékei izocianát felesleg esetében. A Bateman-egyenletből kapott sebességi állandókat az ekvivalens hidroxilcsoportok számával osztva korrigáltam. Kísérleti körülmények: $[PE]_0 = 0,0047$ M, $[FI]_0 = 0,45$ M, $[BS]_0 = 0,01$ M, oldószer: DMSO, hőmérséklet: $30\text{ }^{\circ}\text{C}$. A sebességi állandók értékeinek szórása minden esetben kisebb volt, mint 5%.

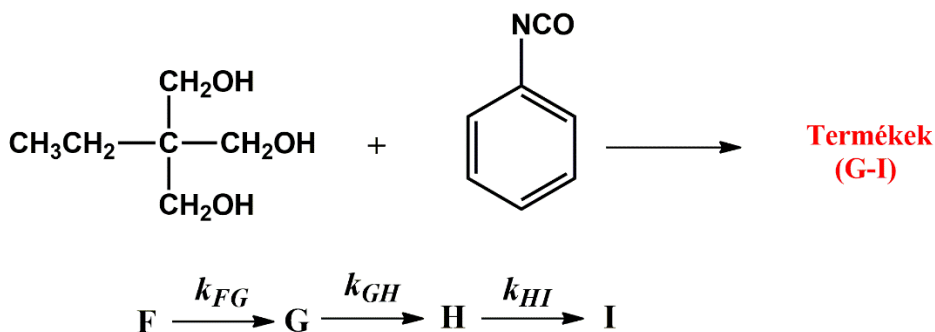
Sebességi állandó	$k \times 10^2 \text{ (perc}^{-1}\text{)}$
k_{AB}	11,67
k_{BC}	7,34
k_{CD}	4,02
k_{DE}	2,19

A 4. táblázat eredményein egyértelműen látható, hogy izocianát felesleg alkalmazása esetén, a még elreagálatlan hidroxilcsoportok reaktivitása

meredeken csökken a már elreagált csoportok számának növekedésével. Közel 50%-os reaktivitáscsökkenés tapasztalható minden egyes elreagált funkciós csoporttal. Ennek az oka a már említett szterikus és induktív hatások együttes jelenléte lehet.

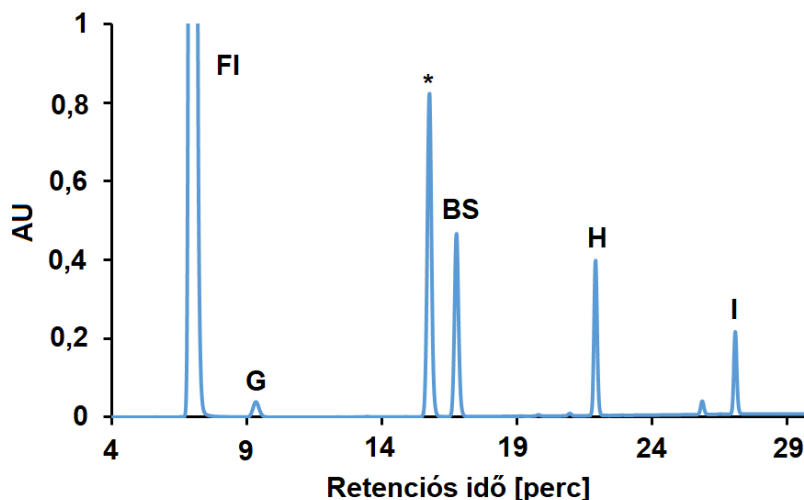
Trimetilol-propán

A PE-hez hasonlóan a TMP esetében adott szubsztitúciós fokhoz 1 termék tartozik. Így a keletkezett reakciótermékek kis száma miatt, ebben az esetben is alkalmazható volt a HPLC-UV-val történő elválasztás. Belső standard használatára szükség volt.



23. ábra: TMP és FI reakciójának vázlatos ábrája izocianát felesleg esetén. A k a pszeudo-elsőrendű sebességi állandókat jelöli.

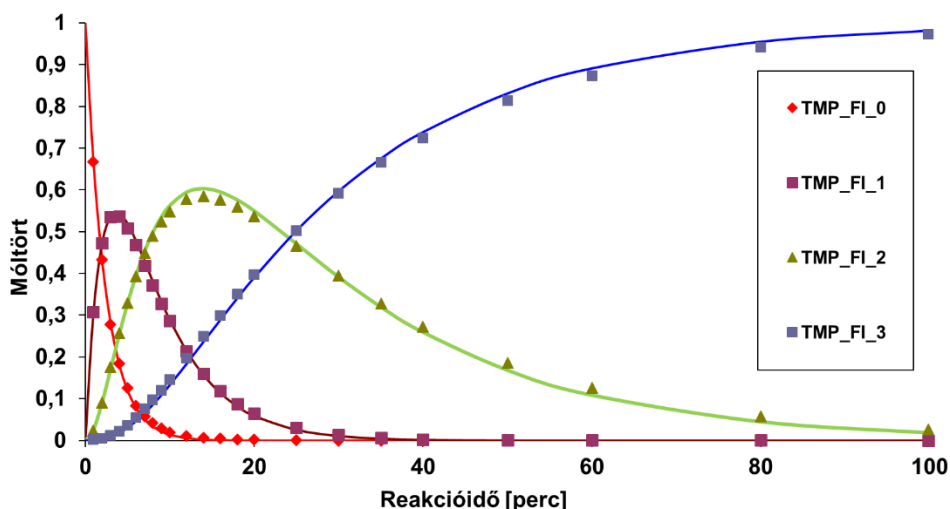
A kromatográfias elválasztásról készült HPLC-UV kromatogramot a 24. ábrán mutatom be.



24. ábra: TMP-FI reakciójának HPLC-UV kromatogramja izocianát felesleg alkalmazása esetén. FI a metanollal blokkolt fenil-izocianátot, míg a *-gal jelöl csúcs fenil-izocianát és víz reakciójában képződő anilint jelöli. A reakció idő $t = 12$ perc. A belső standard (BS) 1-propanollal blokkolt fenil-izocianát volt, melynek koncentrációja minden esetben 0,01 M volt. A detektálás $\lambda = 233$ nm hullámhosszon történt.

A csúcsterületek ismeretében kiszámoltam a móltörteket, majd ezeket az értékeket a reakcióidő függvényében ábrázolva a (17.) és (18.) egyenletek felhasználásával (25. ábra), illesztéssel meghatároztam a sebességi állandók értékeit.

Az eredményekből számolt pszeudo-elsőrendű sebességi állandókat a 5. táblázatban összesítettem.



25. ábra: A reakciótermékek mennyiségének időbeli változása TMP-FI reakciója során, izocianát felesleg alkalmazása esetén. Kísérleti körülmények: $[TMP]_0 = 0,0062$ M, $[FI]_0 = 0,45$ M, $[BS]_0 = 0,01$ M, oldószer: DMSO, hőmérséklet: $30\text{ }^{\circ}\text{C}$. A bekeretezett részben a TMP mögött elhelyezkedő szám a molekulához kapcsolódó FI csoportok számát jelöli. A detektálás $\lambda = 233$ nm hullámhosszon történt.

5. táblázat TMP-FI reakciójában számított pszeudo-elsőrendű sebességi állandók értékei izocianát felesleg esetében. A Bateman-egyenletből kapott sebességi állandókat az ekvivalens hidroxilcsoportok számával osztva korrigáltam. Kísérleti körülmények: $[TMP]_0 = 0,0062$ M, $[FI]_0 = 0,45$ M, $[BS]_0 = 0,01$ M, oldószer: DMSO, hőmérséklet: $30\text{ }^{\circ}\text{C}$. A sebességi állandók értékeinek szórása minden esetben kisebb volt, mint 5%.

Sebességi állandó	Érték $\times 10^2$ (perc $^{-1}$)
k_{FG}	14,10
k_{GH}	8,29
k_{HI}	4,39

Az 5. táblázat egyértelműen mutatja, hogy a pentaeritrithez hasonlóan a trimetilol-propán esetében is a hidroxilcsoportok reaktivitásának jelentős csökkenése tapasztalható az elreagált funkciós csoportok számának növekedésével. Ennek magyarázatára is a sztérikus és induktív hatások együttes jelenlétét lehet felhozni. Továbbá, ha megnézzük, hogy izocianát felesleg alkalmazásakor milyen az elsőnek reagáló hidroxilcsoportok pszeudo-elsőrendű

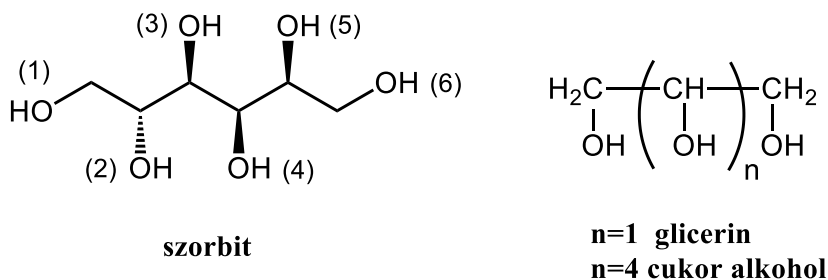
sebességi állandóinak aránya TMP és PE esetében ($k_{FG}/k_{AB} = 1,21$) azt tapasztaljuk, hogy nincs számottevő különbség a poliol felesleges arányhoz képest ($k_{TMP} / k_{PE} = 1,17$). Ez azt jelenti, hogy az elsőnek reagáló hidroxilcsoport relatív reaktivitása független attól, hogy melyik reaktánst alkalmazzuk feleslegben. Végül pedig érdemes megemlíteni, hogy a TMP hidroxilcsoportjaira kapott sebességi állandó értékek izocianát felesleg esetében is némileg nagyobbak, mint a PE sebességi állandó értékei ($k_{AB} = 11,67 \times 10^{-2}$, $k_{BC} = 7,34 \times 10^{-2}$, $k_{CD} = 4,02 \times 10^{-2}$, $k_{DE} = 2,19 \times 10^{-2}$) ami már a poliol felesleg esetén tárgyalt molekulaszervezetbeli különbségből adódik.

4.2. Szorbit és szacharóz kinetikai vizsgálta

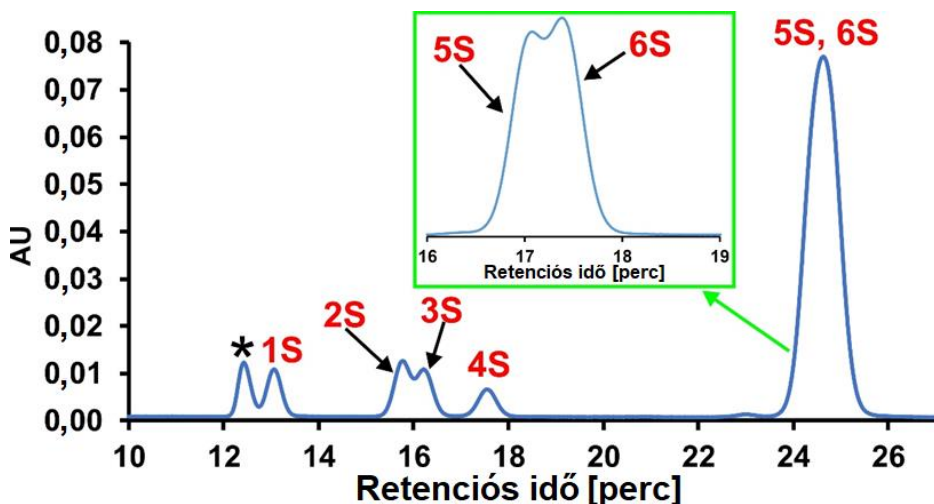
4.2.1. A reakciók tanulmányozása poliol felesleg alkalmazása esetén

Sorbit

A glicerinhez hasonlóan a szorbitot (26. ábra) is használják térhálósítószerként és/vagy iniciátorként a poliuretán kémiában, ezért fontosnak tartottam e molekula primer és szekunder hidroxilcsoportjainak reaktivitását is megvizsgálni. Poliol felesleg esetén végrehajtott reakció esetében a mintákat szintén HPLC-UV segítségével vizsgáltam és a 27. ábrán mutatom be az elválasztás során kapott kromatogramot.



26. ábra: A szorbit és n + 2 szénatomszámú cukoralkoholok szerkezete.



27. ábra: Szorbit és FI reakciója során elválasztott termékek kromatogramja. A detektálás $\lambda = 233$ nm hullámhosszon történt, a reakcióidő $t = 14$ perc. Az elválasztást egy C18-PFP típusú kolonnán végeztem. A bekeretezett ábrán az 5. és 6. csúcs jobb elválasztását mutatom be, mely esetében gradiens módszert alkalmaztam. A * a víz és FI reakciójában képződött anilint jelöli. A rendszer teljes vízmentesítése annak ellenére sem lehetséges, hogy a reakciót frissen bontott vízmentes dimetil-szulfoxid oldószerben, száraz nitrogén- vagy argonatmoszféra alatt végeztem el.

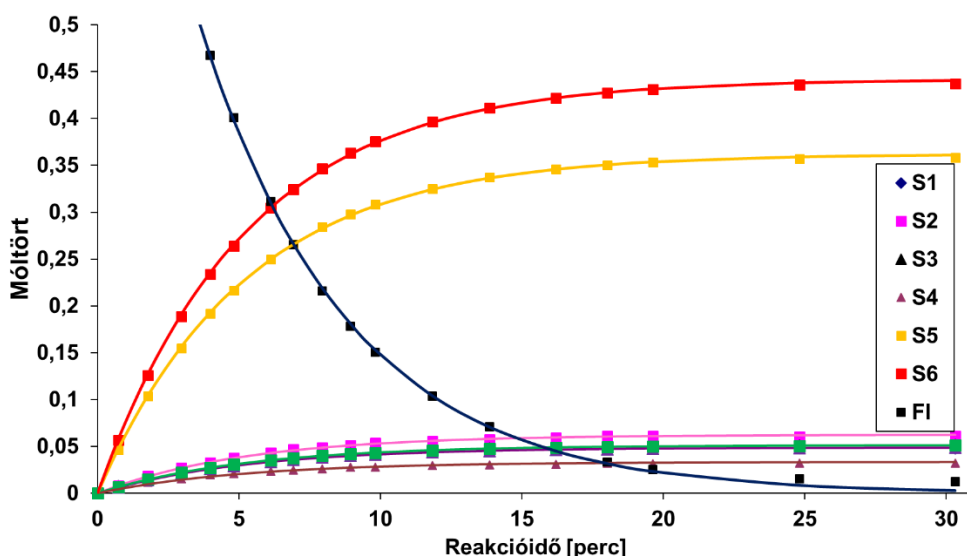
Ahogy a 27. ábra mutatja, a szorbit hidroxilcsoportjai és fenil-izocianát reakciójához 6 különböző csúcsot sikerült hozzárendelni. Habár a 2., 3., 5. és 6. csúcs teljes alapvonali elválasztása sikertelen volt, a csúcsok oly módon fedtek át, hogy mégis meg tudtam határozni a termékek móltörtjeit ((1.) egyenlet). Az említett móltörtek időbeli változását a (20.) és (21.) egyenletek írják le.

$$A_{r,i}(t) = \frac{k_i}{\sum_{i=1}^n k_i} \left(1 - e^{-\sum_{i=1}^n k_i t} \right) \quad (20.)$$

$$A_{r,PI}(t) = 1 - \sum_{i=1}^n A_{r,i}(t) \quad (21.)$$

ahol $A_{r,i}$ az i -edik komponens móltörtje (területtörtje) és k_i a szorbit egyéni hidroxilcsoportjainak sebességi állandója (a k értékek számozása a csúcsok megjelenésének sorrendjében történt).

A (20.) és (21.) egyenletek felhasználásával, illesztésekkel (28. ábra) meghatároztam az egyes hidroxilcsoportokhoz tartozó pszeudo-elsőrendű sebességi állandó értékeket, melyeket a 6. táblázatban foglaltam össze.



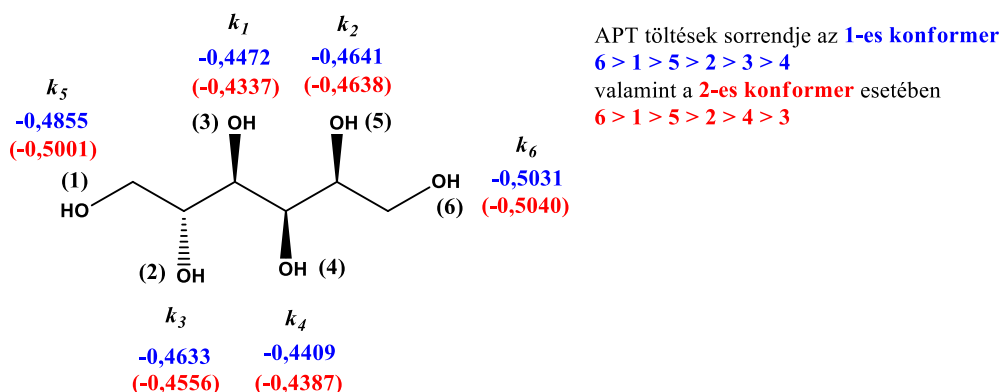
28. ábra: Szorbit és FI reakciójában képződött származékok (27. ábrán bemutatott 1. – 6. csúcsához tartozó termékek) móltörtjének időbeli változása. A pontok a kísérleti pontokat, míg a görbék az egyenletek alapján kapott illesztéseket ábrázolják. Kísérleti körülmények: $(\text{szorbit})_0 = 0,16 \text{ M}$, $(\text{FI})_0 = 0,01 \text{ M}$, oldószer: DMSO, hőmérséklet: $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

6. táblázat A szorbit esetében meghatározott pszeudo-elsőrendű sebességi állandók értékei. Kísérleti körülmények: (szorbit)₀ = 0,16 M, (FI)₀ = 0,01 M, oldószer: DMSO, hőmérséklet: 30 °C. A sebességi állandók szórása minden esetben kisebb volt, mint 5%.

Sebességi állandó	$k \times 10^2$ (perc ⁻¹)	Relatív érték k_i/k_6
k_1	0,93	0,11
k_2	1,19	0,14
k_3	0,98	0,12
k_4	0,64	0,08
k_5	6,91	0,82
k_6	8,43	1,00

A 6. táblázat eredményei alapján egyértelműen látható, hogy a k_5 és k_6 sebességi állandó értékek jelentősen nagyobbak a többinél, így ezeket minden kétséget kizáróan a primer hidroxilcsoportokhoz lehet rendelni. Továbbá összehasonlítva a glicerín és szorbit primer hidroxilcsoportjainak reaktivitását, megállapítható, hogy nincs számottevő különbség ezek között (glicerín esetében $k = 7,61 \times 10^{-2}$). Viszont, ha a szorbit k_5 és k_6 sebességi állandók értékeinek átlagát vesszük ($(k_5 + k_6)/2 = 7,67 \times 10^{-2}$), akkor a kapott érték szinte megegyezik a glicerín primer hidroxilcsoportjához tartozó értékkel. Végül pedig kijelenthető, hogy szorbit esetében a szekunder és primer hidroxilcsoportok reaktivitása közötti különbség jóval nagyobb, mint a glicerinnél, ami arra enged következtetni, hogy a >CH-OH egységek (n) (lásd 26. ábra) növekedésével a szekunder hidroxilcsoportok reaktivitása csökken. Ahogy korábban említettem, a k_5 és k_6 értékeket egyértelműen hozzá lehetett rendelni a megfelelő funkciós csoportokhoz, azonban a többi érték hozzárendeléséhez már további vizsgálatokra volt szükség. Ezért a következő lépésben DFT számítások alkalmazására volt szükség, mely azt a célt szolgálta, hogy meghatározzam a szorbit oxigénatomjainak APT töltéseit. Ezeket a töltéseket 2 az irodalomban is megtalálható konformer esetében határoztam

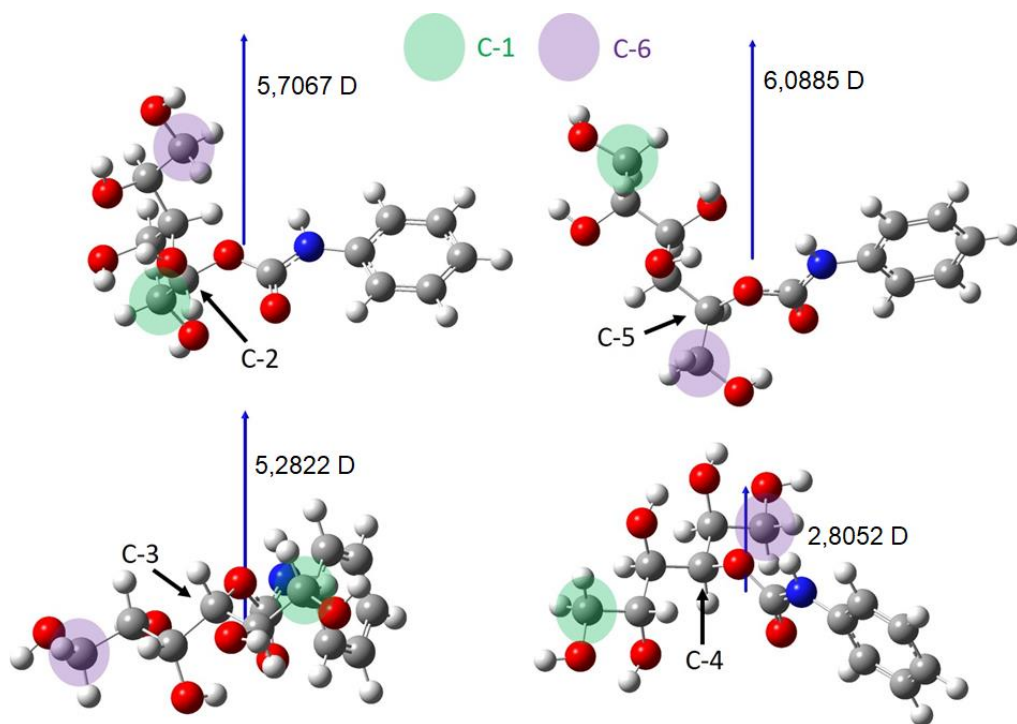
meg¹¹¹. Figyelembe véve a tényt, hogy az izocianáto- és hidroxilcsoportok között nukleofil addíciós reakció játszódik le, feltételezhető, hogy minél nagyobb a negatív töltés az oxigénatomon, annál nagyobb a reaktivitása az izocianáto-csoport felé.



29. ábra: A sebességi állandók funkciós csoportokhoz rendelése az APT töltések alapján 2 különböző konformer esetében.

A 29. ábra megmutatja, hogy az APT számítások szerint a legnegatívabb parciális töltések mindkét konformer esetében az 1-es és 6-os helyzetben lévő oxigénatomokon vannak. Így feltételezhető, hogy ezek reaktivitása a legnagyobb az izocianátocsoport felé. Ez a megállapítás jó összhangban van a poliuretán irodalomban kapott eredményekkel, miszerint a primer hidroxilcsoportok reaktivitása nagyobb az izocianátok felé, mint a szekundereké.^{91,118} Tehát a számítások alapján a k₅ és k₆ sebességi állandók az OH(1) valamint OH(6)-hoz rendelhetők. Az ábráról egyértelműen leolvasható, hogy az első 4 hidroxilcsoport reaktivitásának sorrendje mindkét konformer esetében megegyezik. A harmadik és negyedik legnagyobb sebességi állandó érték (k₂ és k₃) a 5-ös és 2-es helyzetben lévő funkciós csoporthoz tartozik. Másrészt az OH(1) – OH(6), OH(2) – OH(5), és az OH(3) – OH(4) párok termékeinek nagyon hasonló a polaritása, vagyis a szorbit molekula végétől lévő

azonos távolságuk végett ezek HPLC-vel történő elválasztása meglehetősen nehéz feladat. Továbbá korábban már azt találták, hogy különböző hexanol izomerek és izocianát reakciótermékeinek elválasztása közel azonos kromatográfiás környezetben a retenciós idők csökkenéséhez vezet a termékek alábbi sorrendjében: 1-hexanol > 2-hexanol > 3-hexanol.¹¹⁸ Ezen eredmények ismeretében a 27. ábra az alábbi módon értelmezhető: az 5S és 6S csúcsok egyértelműen a primer hidroxilcsoportokhoz rendelhetők (1-es és 6-os helyzet, 26. ábra), a 2S és 3S csúcsok a 2-es és 5-ös helyzetben lévő hidroxilcsoportokhoz tartoznak, míg a kb. 13. percnél lévő csúcs pedig a 3-as és 4-es hidroxilcsoportok csúcsai. Azonban az 1S és 4S csúcsok szimplán az APT töltések felhasználásával nem rendelhetők hozzá a 3-as és 4-as helyzetben lévő csoportokhoz, mert, ahogy a 29. ábra is mutatja, a parciális töltéseik értékei nagyon közel esnek egymáshoz és a 2 konformer esetén különböznek. Ugyanakkor a 27. ábrán pedig az látható, hogy ez a 2 reakciótermék teljesen elválasztható volt egymástól, ez a fent említett gondolatmenetnek ellent mond. Így a 2 termék retenciós idejében lévő számottevő különbségnek a magyarázatára kiszámoltam a szekunder hidroxilcsoporttal képzett uretán termékek dipólus momentumát, melyek a 30. ábrán láthatók.



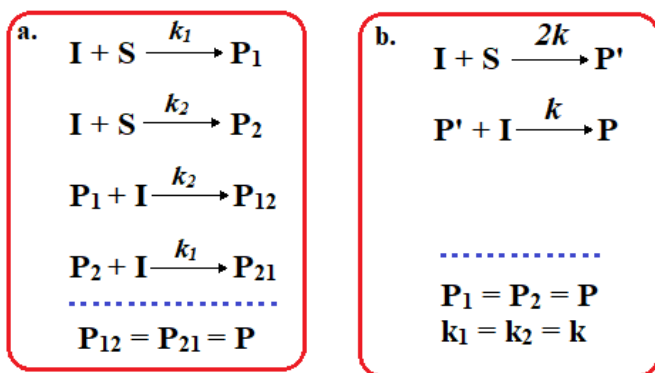
30. ábra: A szorbit szekunder hidroxilcsoportjainak fenil-izocianáttal képzett termékeinek dipólus momentuma.

A 30. ábrán a szénatomok számozása az hidroxilcsoportok számozását követi (tehát az OH(1) csoport az 1-es szénatomhoz kapcsolódik). Az ábra a dipólus momentumok tekintetében semmilyen fontos különbséget nem mutat a C(2), C(3) és C(5) izomerek között, azonban a C(4) izomeré (2,8052 D) jelentősen kisebb, mint a másik háromé (5,3 – 6,1 D). Ez a különbség akár befolyásolhatja a retenciós időt a fordított fázisú C18-as kolonnán. Természetesen azonos kromatográfiás körülmények között egyéb más paraméterek, mint például az elreagált hidroxilcsoport a pozíciója vagy a molekula konformációja, is befolyásolhatják a retenciós időt, de megjegyzendő, hogy a C(4)-es izomer retenciós ideje valószínűleg jóval nagyobb, mint a másik háromé. Így pedig a 4S és 1S, azaz k_4 és k_1 sebességi állandók, a 4-es és 3-as helyzetben lévő hidroxilcsoportokhoz tulajdoníthatók. Következtetésképp

elmondható, hogy a szorbit hidroxilcsoportjainak reaktivitása az alábbi sorrendben csökken: $\text{OH}(6) > \text{OH}(1) > \text{OH}(5) > \text{OH}(2) > \text{OH}(3) > \text{OH}(4)$.

Szacharóz

Szacharóz esetében a nagy alkohol felesleggel történő reakció során 8 db reakcióterméket vártam (nem beleszámítva az elreagálatlan izocianátot). A nagy felesleg továbbra is a pszeduo-elsőrendű kinetika eléréséhez volt szükséges, azonban kulcsfontosságú azért is, hogy a lehető legkisebb mértékűre szorítsuk le a diszubsztituált termékek képződését, ugyanis már 8 származék kromatográfiás elválasztása sem bizonyult könnyű feladatnak. Ahhoz, hogy meg lehessen becsülni a képződött diszubsztituált termékek mennyiségét a monosubsztituált termékek mennyiségéhez képest, egy egyszerűsített reakciósémát készítettem (31. ábra).



31. ábra: Vázlatos (a) és egyszerűsített vázlatos (b) képe mono- és diszubsztituált termékek képződési útjának.

A továbbiakban 2 egyszerűsítő feltételezést alkalmazunk. Először is, hogy a szacharóznak (S) 2 funkciós csoportja van, ugyanis több funkciós csoport már jelentősen bonyolítaná a kinetikát (30/a. ábra). Másodszor pedig feltételezzük, hogy az izocianát (I) beépülésével nem változik a következő funkciós csoport reaktivitása (30/b. ábra). Így a kiindulási anyagok (I és S)

fogyásának, valamint a termékek (P' és P) keletkezésének sebessége az alábbi egyenletekkel írható le:

$$d[I] / dt = -k [I](2[S] + [P']) \quad (22.)$$

$$d[S] / dt = -2k[I][S] \quad (23.)$$

$$d[P'] / dt = k[I]([2S] - [P']) \quad (24.)$$

$$d[P] / dt = k[I][P'] \quad (25.)$$

A (22.) – (25.) egyenletek megoldásával a (26.) és (27.) egyenletekhez jutunk, melyek P és P' termékek koncentrációját az alábbi módon adják meg:

$$[P'] \cong 2([S]_0 - [I]_0)^{1/2} \{ [S]_0^{1/2} - ([S]_0 - [I]_0)^{1/2} \}^2 \quad (26.)$$

$$[P] \cong [I]_0 + [S]_0 \ln \left(1 - \frac{[I]_0}{[S]_0} \right) + 3 \{ [S]_0^{\frac{1}{2}} - ([S]_0 - [I]_0)^{1/2} \}^2 \quad (27.)$$

ahol $[I]_0$ és $[S]_0$ a kiindulási I és S reaktánsok kezdeti koncentrációját jelöli.

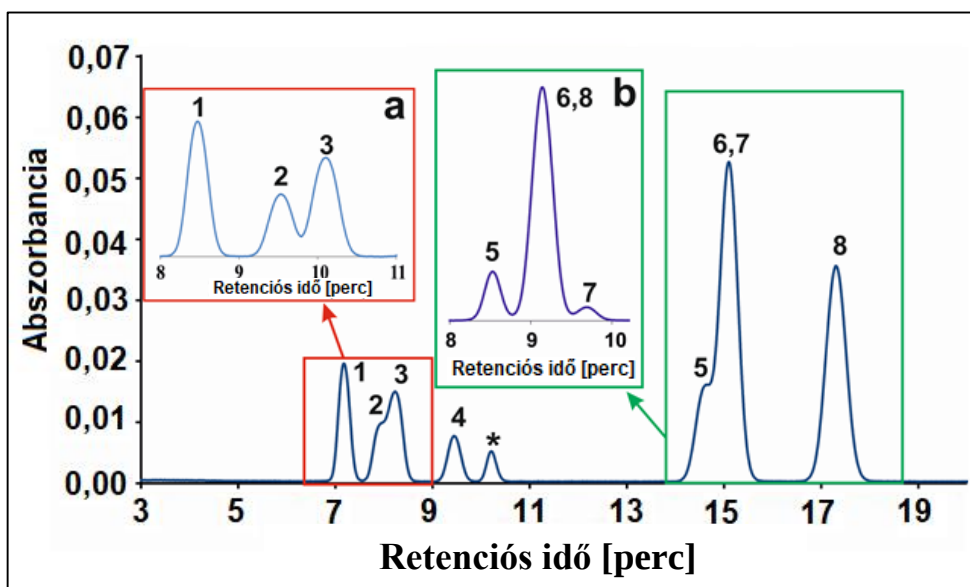
Ha a kiindulási koncentrációkat $[I]_0 = 0,01$ M és $[S]_0 = 0,16$ M-nak vesszük, majd behelyettesítjük őket a (26.) és (27.) egyenletekbe, akkor $[P'] \approx 9,8 \times 10^{-3}$ M és $[P] \approx 1,6 \times 10^{-4}$ M ($[P'] / [P] \approx 60$). Ez azt jelenti, hogy ha az izocianáthoz képest nagy alkohol felesleggel dolgozunk, akkor a diszubsztituált termékek keletkezése valóban elhanyagolható a monosubsztituált termékek keletkezéséhez képest. Így tehát az imént említett reakciókörülmények között elméletileg a szacharóz FI reakcióban főleg monosubsztituált termékek képződnek, a diszubsztituált termékek mennyisége elhanyagolható. A $P_1, P_2 \dots P_8$ termékek koncentrációinak változását ($[P]_i(t)$) a (28.) egyenlet írja le.

$$[P_i](t) = [I]_0 \frac{k_i}{\sum_{i=1}^n k_i} e^{-\sum_{i=1}^n k_i t} \quad (28.)$$

ahol k_i a P_i termék képződéséhez tartozó sebességi állandó.

A (28.) egyenletből könnyen levezethető, hogy a relatív sebességi állandó arányokat a hozzájuk tartozó sebességi állandók értékeiből megkaphatjuk: $k_i/k_j = [P_i]/[P_j]$.

Tekintve, hogy az alábbi kísérleti körülmények között csak monoszubsztituált termék képződése várható, a HPLC-UV kromatogramon 8 db termékcsúcsot vártam.



32. ábra: A szacharóz-FI reakció C18-as kolonnán (16% MeOH és 84% H₂O). Az ábrán a bekeretezett **a** és **b** részek a C18 (14% MeOH és 86% H₂O) valamint fenil kolonnán végzett ismételt elválasztásokhoz tartozó kromatogramok. A csúcsok számozásai a C18-as kolonnán történő megjelenésük sorrendjében történt. A *-gal jelölt csúcs az anilint jelöli, amely a FI és a rendszer minimális víztartalma közötti reakcióban képződött. Ez a víztartalom még a szigorú szárítási folyamatok ellenére sem távolítható el a rendszerből a DMSO oldószer erősen higroszkópos tulajdonsága miatt. A detektálás $\lambda = 233$ nm hullámhosszon történt.

Ahogy a 32. ábrán látható, a C18-as kolonnával a várt 8 termékből 7-et sikerült azonosítani. Ezen az elválasztáson kívül egy második és harmadik elválasztást is alkalmaztam egy ismételt C18-as (14% MeOH és 86% H₂O) és fenil kolonnával. Ahogy a 32. ábra bekeretezett részeiben is látható, így a 1-es, 2-es, 3-as, 5-ös és 7-es csúcsok jól szétválnak, azonban ebben az esetben a 6-os és 8-as csúcsok fednek át. A többszöri próbálkozások és erőfeszítések ellenére a 6-os csúcsot sajnos egyszer sem sikerült tisztán elválasztani. De mivel a 7-es csúcs elválasztása sikeresen megtörtént, ezért a 6-os csúcshoz tartozó relatív csúcsterületet ($A_{r,6}$) könnyen meg tudtam határozni a (29.) egyenlet segítségével.

$$A_{r,6} = A_{r,5,6,7} - A_{r,5} - A_{r,7} \quad (29.)$$

ahol $A_{r,5,6,7}$ az 5-ös, 6-os és 7-es csúcsok relatív csúcsterületeinek összege (összegezve a kromatogramot a 14 és 16 perc retenciós idők között), $A_{r,5}$ és $A_{r,7}$ pedig a 32. ábra *b* részén bemutatott csúcsok relatív csúcsterülete.

Következtetésképpen meg tudtam állapítani mind a 8 termék relatív csúcsterületét. Fontos még kiemelni, hogy a csúcsokat HPLC-MS segítségével is sikerült azonosítani, melyek mindegyike kloridionnal alkotott adduktot m/z 496 értéknél (negatív ion mód).

A szacharóz-FI reakciójában képződő termékek relatív csúcsterületeinek változása a (30.) egyenlet segítségével írható le.

$$A_{r,i}(t) = \frac{\varepsilon_i k_i / \sum_{i=1}^n k_i (1 - e^{\sum_{i=1}^n k_i t})}{\varepsilon_{IP} e^{\sum_{i=1}^n k_i t} + \sum_{i=1}^n \varepsilon_i k_i / \sum_{i=1}^n k_i (1 - e^{\sum_{i=1}^n k_i t})} \quad (30.)$$

ahol ε_i és ε_{IP} a szacharóz származékok, valamint a metanollal blokkolt fenil-izocianát válaszfaktora.

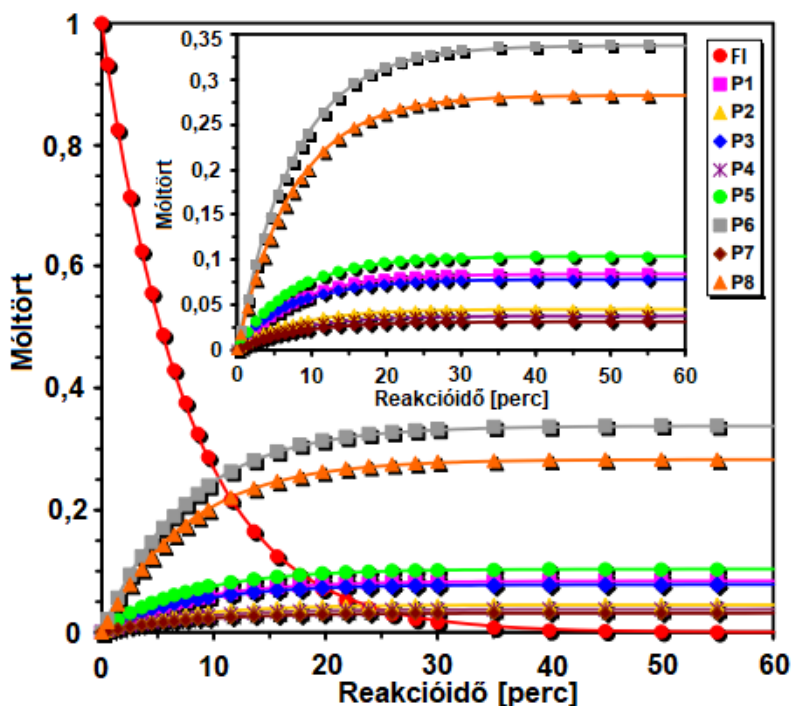
Ahhoz, hogy meghatározzuk a sebességi állandók értékét (k_i) a (30.) egyenletből, mind ε_i , mind pedig ε_{IP} értékét tudni kell. Azonban a szacharóz-FI reakcióban képződő karbamát származékok nagyfokú hasonlósága végett ez a moláris abszorpciós koefficiens közel azonosnak tekinthető mindegyik származékra, és ez igaz a metilfenil-karbamátra is. Ez a feltételezést kétféleképpen is megerősítettem: (i) a reakció során a kromatogramban lévő csúcsok területeinek összege nem változott. (ii) a kinyert és normalizált UV-spektrumok mindegyik csúcs esetében ugyanazt a mintázatot mutatták és nem történt hullámhosszbeli eltolódás a $\lambda = 210 - 290$ nm tartományban. Azonos moláris abszorpciós koefficienst (válaszfaktort) feltételezve a (30.) egyenlet a (31.) egyenletté egyszerűsödik.

$$A_{r,i}(t) = \frac{k_i}{\sum_{i=1}^n k_i} (1 - e^{\sum_{i=1}^n k_i t}) \quad (31.)$$

A blokkolt fenil-izocianát relatív csúcsterületének változását ($A_{r,FI}$) a (32.) egyenlettel számíthatjuk ki.

$$A_{r,FI}(t) = 1 - \sum_{i=1}^n A_{r,i}(t) \quad (32.)$$

A (31.) és (32.) egyenletek felhasználásával az alábbi ábrát kaptam.



33. ábra: A fenil-izocianát és szacharóz származékok relatív móltörtjének időbeli változása. A pontok a kísérleti pontokat, míg a görbék az egyenletek alapján kapott illesztéseket ábrázolják. Kísérleti körülmények: $[\text{szacharóz}]_0 = 0,16 \text{ M}$, $[\text{FI}]_0 = 0,01 \text{ M}$, oldószer: DMSO, hőmérséklet: 30°C .

Ahogy az a 33. ábrán látszik, a kísérleti pontok kiválóan illeszkednek a (31.) és (32.) egyenletekből illesztett görbékre. A meghatározott sebességi állandó értékeket a 7. táblázatban foglaltam össze.

7. táblázat Szacharóz és fenil-izocianát reakciójában a (31.) és (32.) egyenletek felhasználásával kapott sebességi állandó értékek és azok relatív értékei.

Sebességi állandó*	$k \times 10^2$ (perc ⁻¹)	Relatív érték**
k_1	1,11	0,25
k_2	0,59	0,13
k_3	1,03	0,23
k_4	0,50	0,11
k_5	1,36	0,31
k_6	4,45	1,00
k_7	0,41	0,09
k_8	3,72	0,84

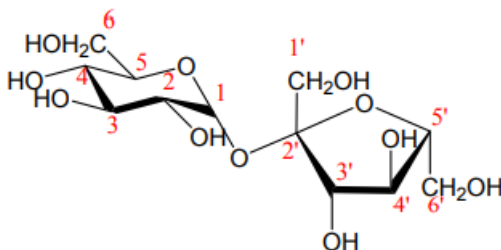
* A sebességi állandók számozása a C18-as tölteten megjelenő csúcsok sorrendjében történt.

** A sebességi állandók relatív értékeit az alábbi kifejezéssel határoztam meg: k_i/k_{max} , ahol k_{max} a legnagyobb sebességi állandó (ebben az esetben k_6)

A feltételezés, miszerint kismértékben diszubsztituált termékek képződése is várható, igaznak bizonyult, ugyanis ezeket HPLC-UV/MS segítségével egyértelműen azonosítani tudtam. Ezeknek a termékeknek a mennyisége a monosubsztituált termékeknek csupán a 2%-át (kísérleti) tette ki, mely eredmény jó összhangban van a 31. ábrán bemutatott kinetikai modellből levezetett differenciál egyenletek megoldásának eredményével (az integráláshoz a 7. táblázat sebességi állandó értékeit használtam fel és az így kapott diszubsztituált termékek mennyisége $\sim 3\%$ (elméleti érték)). Ez azt támasztja alá, hogy a reakció során alkalmazott koncentrációk valóban elhanyagolható mennyiségű diszubsztituált termék képződéséhez vezetnek.

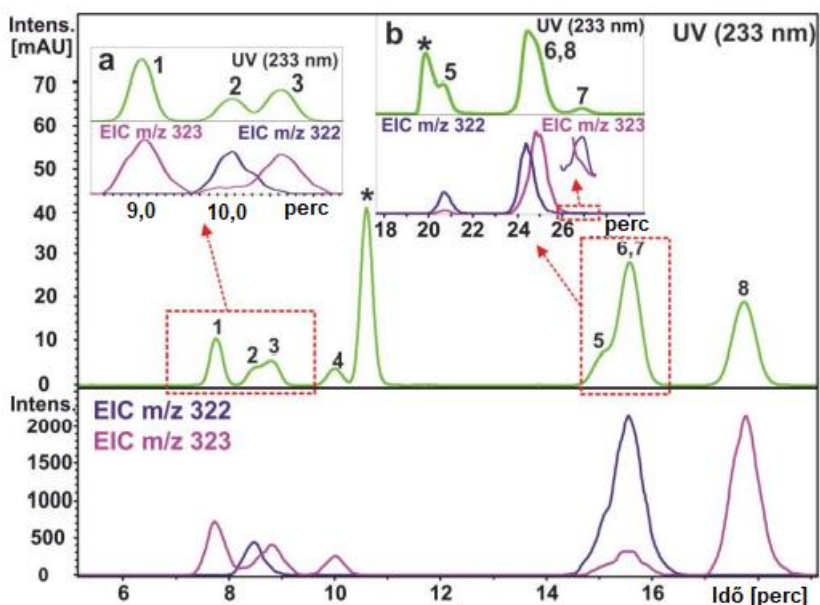
A sebességi állandók hidroxilcsoportokhoz való hozzárendeléséhez 2 egymástól független módszert alkalmaztam. Az első megközelítés azon alapult, hogy a reakciót ismét elvégeztem C-1 helyzetben ¹³C-atommal jelzett

szacharózzal és fenil-izocianáttal, majd a mintákat HPLC-MS/MS segítségével vizsgáltam.



34. ábra: A szacharóz molekula szerkezeti képlete a szénatomok számozásával feltüntetve.

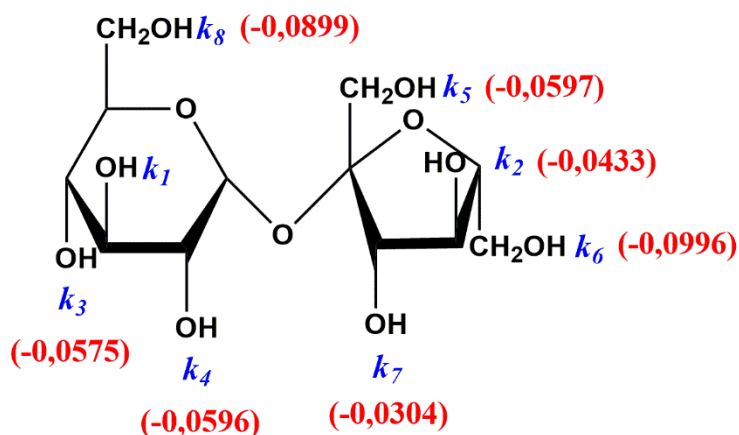
A módszer hátterében az a tény állt, hogy a szacharóz fragmentációja a glikozidos kötésnél történik meg¹²¹, amely 2 fragmentációs terméket eredményez 302 m/z, valamint 304 m/z értéknél. Izotópos jelölés hiányában sajnos nem lehetne megmondani a fragmentáció után, hogy vajon a glükóz, vagy a fruktóz molekularészleten helyezkedik el (azonos tömegük végett) az addicionált izocianát, ám ezzel a módszerrel már erre lehetőség bizonyult. A reakcióközegből nyert termékek HPLC-MS/MS és HPLC-UV kromatogramja a 35. ábrán látható.



35. ábra: ^{13}C -nel jelölt szacharóz és FI reakciójában $\lambda = 233 \text{ nm}$ hullámhosszon detektált HPLC-UV komatogram (felül), valamint a HPLC-MS/MS mérések során 322 és 323 m/z értéknél kinyert kromatogramjai (alul). A kromatogramokat C18-as kolonna használata során kaptuk, ám a bekeretezett **a** és **b** részek ismételt elválasztást jelölnek C18-as (14% MeOH és 86% H_2O) és fenil kolonnán.

A jelölés helyéből adódóan magától értetődő, hogy ha a FI csoport a glükóz molekularészhez kapcsolódott, akkor a fragmentáció után azonosított tömeg 323 m/z, ha pedig a fruktóz molekularészhez, akkor pedig 322 m/z. Ezt követően már a sebességi állandók 2 nagy csoportba sorolhatók: az egyik csoporthoz a glükóz molekularészleten lévő hidroxilcsoportok rendelhetők, míg a másikhoz a fruktóz molekularészleten elhelyezkedők. A 35. ábra bekeretezett **a** és **b** részeiben bemutattam, hogy az 1-es, 3-as, 4-es és 8-as csúcsok a glükóz molekularészlethez, míg a 2-es, 5-ös, 6-os és 7-es csúcsok a fruktóz molekularészlethez tartoznak. A 34. ábrát nézve látható, hogy a szacharóz 3 db primer hidroxilcsoporttal rendelkezik, amiből következik, hogy a 3 legnagyobb értékkel rendelkező sebességi állandó, tehát k_6 , k_8 és k_5 , ezekhez a csoportokhoz tartozik. Ezt az állítást részben alátámasztja az a tény, hogy a HPLC-MS/MS mérések során a 6-os és 5-ös csúcs termékionja 322 m/z-nél (fruktóz rész), a 8-

as csúcs pedig a 323 m/z-nél (glükóz rész) jelent meg. A szacharóz származékok azonosítására 2D-NMR méréseket (HMBC, HSQC-TOCSY) végeztem, melyek egyértelműen bizonyították, hogy a primer hidroxilcsoportok a legreaktívabbak és reaktivitási sorrendjük a következő: 6'-OH > 6-OH > 1'-OH. Az NMR által meghatározott relatív mennyiségük pedig (1:0,83:0,21)-nek adódott, ami jó összhangban van a HPLC mérések során kapott eredményekkel (1:0,84:0,31). A további sebességi állandók hidroxilcsoportokhoz való rendelése NMR segítségével a származékok kis koncentrációja miatt nem valósult meg. Így a következő lépésben DFT számítások során meghatároztam a hidroxilcsoportok Mulliken-töltését, melyeket a 36. ábrán mutatok be.



36. ábra: A Mulliken-töltések, valamint a sebességi állandók a hozzájuk tartozó hidroxilcsoportokhoz való rendelése szacharóz esetében.

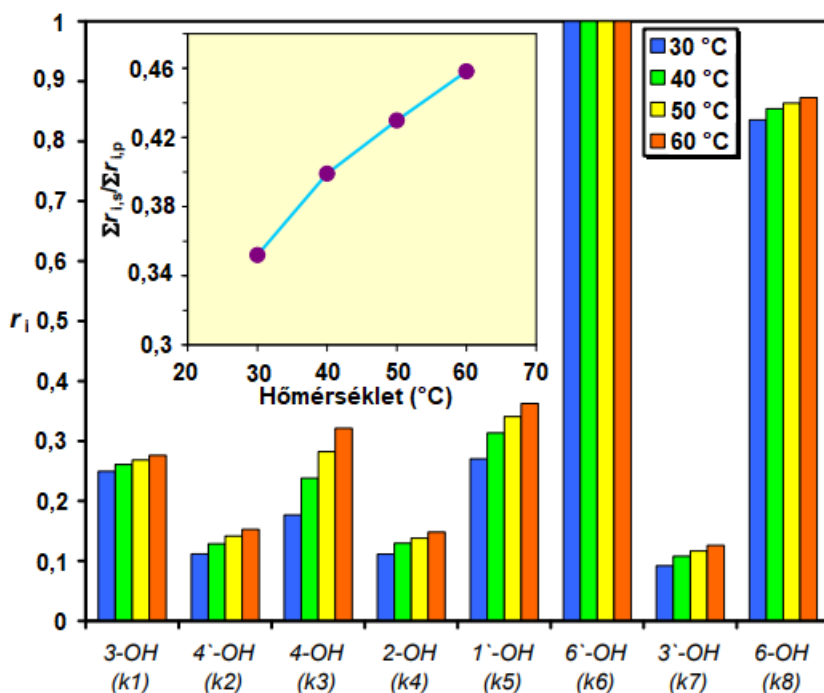
A korábbi gondolatmenetet követve, feltételezhető, hogy a nukleofil addíció azon az hidroxilcsoporton játszódik le gyorsabban, ahol a Mulliken-töltés a legnegatívabb. Ahogy a HPLC mérések során megállapítottam, a 2-es, 5-ös, 6-os és 7-es csúcsok a fruktóz gyűrűhöz tartoznak, és az NMR mérések, valamint DFT számítások alapján a legnagyobb csúcshoz a 6'-OH (k_6) tartozik, míg a második legnagyobbhoz az 1'-OH (k_5). Továbbá a sztérikus hatások, valamint a Mulliken-töltések alapján a legkisebb csúcsokhoz (2-es és 7-es) a 4'-

OH (k_2) és 3'-OH (k_7) csoportok rendelhetők. Szintén igazoltam, hogy a glükóz gyűrűhöz tartozó csúcsok az 1-es, 3-as, 4-es és 8-as csúcsok. Az NMR mérések és Mulliken-töltések alapján a legnagyobb csúcshoz a 6-OH (k_8) csoport tartozik. A 3-OH (k_1) csoporton a Mulliken-töltés egyértelműen nagyobb, mint a 4-OH (k_3) és 2-OH (k_4) csoportokon, amely összhangban van a korábbi feltételezésemmel. Azonban a 4-OH (k_3) és 2-OH (k_4) csoportok töltései szinte azonosnak tekinthetők, bár valószínűsíthető, hogy a sztérikus hatások csökkennek a glikozidos kötéstől távolabb, melyből az következik, hogy a k_3 értéke valamivel nagyobb lesz, mint a k_4 .

Összehasonlítva a szacharóz primer hidroxilcsoportjaihoz tartozó pszeudo-elsőrendű sebességi állandókat a glicerín és a szorbit primer csoportjaival, az tapasztalható, hogy a szacharóz sebességi állandói jelentősen kisebbek. Valamint megfigyelhető, hogy a szorbit primer hidroxilcsoportjaihoz tartozó sebességi állandók aránya ($k_5/k_6 = 0,82$) szinte megegyezik a szacharóz 2 legnagyobb sebességi állandójának arányával ($k_{OH(6)}/k_{OH(6')} = 0,84$).

4.2.2. A relatív sebességi állandók hőmérsékletfüggése

Szacharóz esetében a sebességi állandók hőmérsékletfüggését is megvizsgáltam a 30 °C – 60 °C-os tartományban annak érdekében, hogy több információt tudjak meg az aktiválási paraméterekről az FI-vel történő reakcióban. A reakciót tehát újra végrehajtottam az eredeti körülmények között, azzal a különbséggel, hogy a hőmérséklet értéket 40, 50, majd pedig 60 °C-on tartottam. Minden egyes hőmérséklet értéken meghatároztam a hidroxilcsoportok relatív reaktivitását, melyeket összehasonlítás céljából a 37. ábrán mutatok be.



37. ábra: A hidroxilcsoportok relatív sebességi állandóinak változása a hőmérséklet függvényében szacharóz és fenil-izocianát reakciójának esetében. A keretben szereplő diagram azt mutatja, hogy a szekunder hidroxilcsoportok összreaktivitása milyen mértékben növekszik a primer reaktivitások rovására a hőmérséklet növelésére.

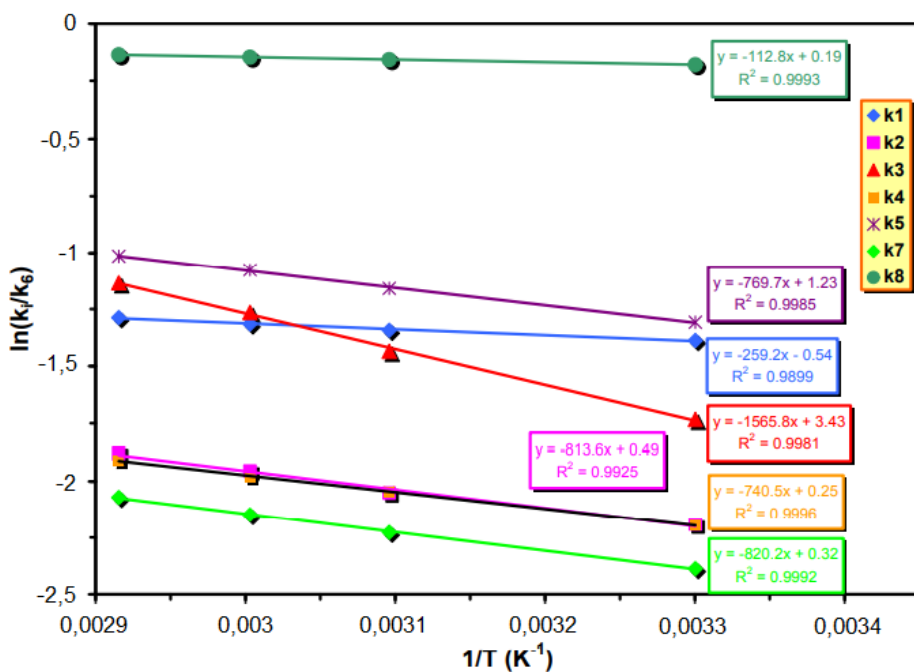
Ahogy az a 37. ábrán is látszik, a hőmérséklet növelésével a hidroxilcsoportok relatív reaktivitása némileg nő a 6'-OH csoporthoz viszonyítva. A leglátványosabb növekedés a hőmérséklet 30 °C-ról 60 °C-ra való növelése során a 4-OH (k_3) (r_3 0,18-ról 0,32-re nőtt) valamint az 1'-OH esetében (k_5) (r_5 0,27-ről 0,36-ra változott) figyelhető meg. A 37. ábra bekeretezett részében ábrázolt görbe egyértelműen megmutatja, hogy a szekunder hidroxilcsoportok relatív reaktivitása a hőmérséklet emelésével folyamatosan nő a primer hidroxilcsoportokhoz képest. Az eredményekből egyértelműen levonható a következtetés, miszerint a térhálók kialakításának a magasabb hőmérséklet kedvez.

Az aktiválási paraméterek meghatározásához az Arrhenius-modelt alkalmaztam ((33.) egyenlet).

$$\ln\left(\frac{k_i}{k_R}\right) = \ln\left(\frac{A_i}{A_R}\right) + \frac{E_R - E_i}{RT} \quad (33.)$$

ahol k_i és k_R , A_i és A_R , E_i és E_R az adott és a referencia hidroxilcsoport sebességi állandói, pre-exponenciális tényezői és aktiválási energiái.

Az ábrázolt Arrhenius-görbéket a 38. ábrán mutatom be, és az ezekből számolt aktiválási paramétereket pedig a 8. táblázatban összesítettem.



38. ábra: A relatív sebességi állandók hőmérsékletfüggése.

8. táblázat A szacharóz hidroxilcsoportjaira kapott relatív aktiválási paraméterek fenil-izocianáttal való reakció esetében. Az aktiválási paraméterek referenciaértéke a 6'-OH-hoz tartozó érték volt (a legreaktívabb hidroxilcsoport, k_6).

Reagáló hidroxilcsoport	A_i/A_R	$E_i - E_R$ (kJ/mol)
3-OH (k_1)	0,6	2,2
4'-OH (k_2)	1,6	6,8
4-OH (k_3)	31	13
2-OH (k_4)	1,3	6,2
1'-OH (k_5)	3,4	6,4
3'-OH (k_7)	1,4	6,8
6-OH (k_8)	1,2	0,9

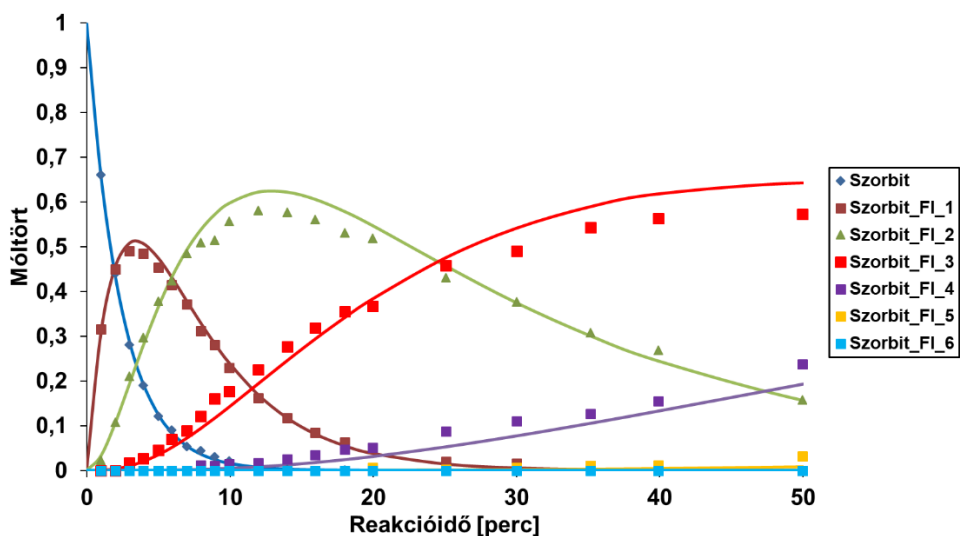
4.2.3. A reakciók végrehajtása fenil-izocianát felesleggel

Szorbit

A glicerín esetében látható volt, hogy az izocianát felesleg alkalmazásával a közttermékek száma jelentősen megnő, ami pedig a kinetikát és ezzel együtt az elválasztást csak bonyolítja. Ez tovább bonyolódik, hogy ha még több hidroxilcsoport reagálhat el a reakció során. Például a szorbit esetében, beleértve az elreagálatlan molekulát is, 64 db reakciótermékről beszélhetünk ($\sum_{m=0}^n \binom{n}{m} = 2^n$, ahol n a molekulában lévő hidroxilcsoportok száma, m pedig a már elreagált csoportok száma). Abban az esetben, amikor a szorbitnak 3 hidroxilcsoportja reagál el ($\binom{6}{3}$), azaz 20 izomer együttes jelenlétéről beszélhetünk. Szacharóz esetében a helyzet még bonyolultabb, ugyanis a molekula 8 hidroxilcsoportjának jelenléte már 255 különböző reakciótermék képződéséhez vezet. Az izomerek számát látván könnyen belátható, hogy ezek HPLC segítségével nem választhatók el egymástól és ezért a rendszer nem kezelhető a glicerínhez hasonlóan.

A probléma kezeléséhez először is az adott reakciólépésben képződött molekulákat (izomereket) nem kezeltem külön, hanem egyetlen anyagnak tekintettem (egyszerűsített konszekutív reakció feltételezése), másrészt pedig a komponensek minőségi és mennyiségi azonosítását MALDI-TOF-MS segítségével végeztem el. Azonban valószínűsíthető, hogy a reakciótermékek különböző ionizációs hatások révén a MALDI-TOF-MS spektrumok csúcsainak intenzitásarányai közvetlen nem alakíthatók át molaránnyá (például a szorbit ionizációs hatása lényegesen kisebb, mint azoknak a szorbit származékoknak, amelyeken már 1 vagy több hidroxilcsoport elreagált az izocianáttal). Emellett a kiindulási anyag és a termékek közti hatalmas tömegkülönbség okán a tömegdiszkrimináció jelensége is felléphet, mely hatására a komponensek intenzitásarányai nem tükrözik a hozzájuk tartozó molarányokat (például a szorbit tömege $M = 182$ Da, a teljesen elreagált szorbité pedig $M = 896$ Da). Ennek kiküszöbölésére származékképzési reakciót vezettem be. Az előre meghatározott időpontban vett mintákat metanolban kvencseltem, majd 24 órára vákuum alá helyeztem és szárazra pároltam. Ezt követően a még elreagálatlan hidroxilcsoportokat PTI-vel vittem reakcióba. A mintákat MALDI-TOF-MS segítségével vizsgáltam.

A reakciótermékek adott időbeni móltörtjeinek meghatározása a HPLC-s módszerhez hasonlóan történt, azonban ebben az esetben nem a csúcsterületek arányait, hanem a csúcsintenzitás arányokat használtam fel. A MALDI-MS intenzitások időbeli változását a (17.) – (19.) egyenletek segítségével írhatjuk fel.



39. ábra: A fenil-izocianát és szorbit származékok relatív móltörtjének időbeli változása. A pontok a kísérleti pontokat, míg a görbék az egyenletek alapján kapott illesztéseket ábrázolják. Kísérleti körülmények: $[\text{szorbit}]_0 = 0,16 \text{ M}$, $[\text{FI}]_0 = 0,01 \text{ M}$, oldószer: DMSO, hőmérséklet: 30°C .

A számított sebességi állandó értékeket a 9. táblázatban összegeztem.

9. táblázat A szorbit esetében meghatározott pszeudo-elsőrendű sebességi állandók értékei. Kísérleti körülmények: $(\text{szorbit})_0 = 0,0033 \text{ M}$, $(\text{FI})_0 = 0,45 \text{ M}$, oldószer: DMSO, hőmérséklet: 30°C . A sebességi állandók szórása minden esetben kisebb volt, mint 15%.

Sebességi állandó	$k \times 10^2 \text{ (perc}^{-1}\text{)}$
k_1	41,56
k_2	19,50
k_3	4,45
k_4	1,00
k_5	0,24
k_6	0,07

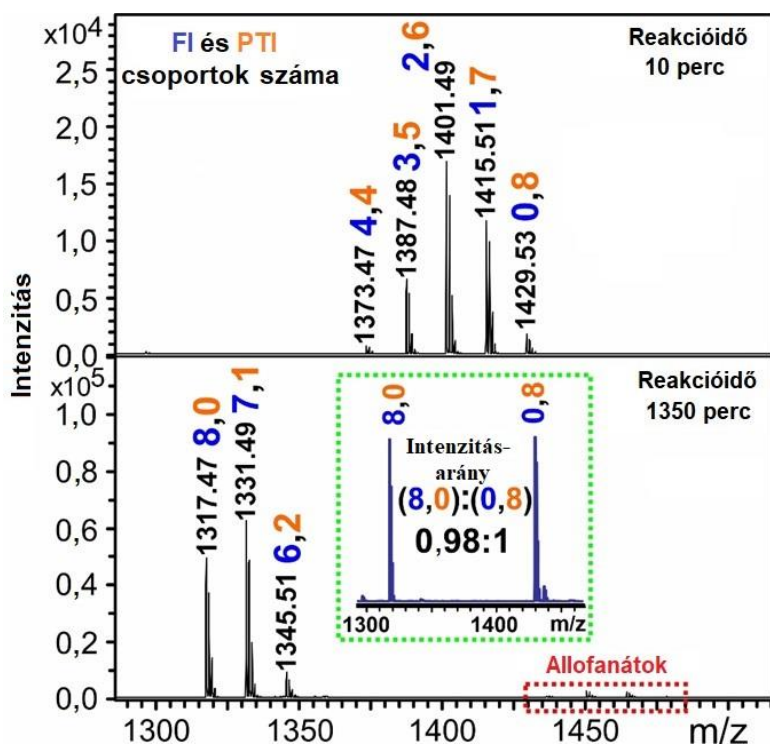
A 9. táblázat eredményeiből egyértelműen leolvasható, hogy a pszeudo-elsőrendű sebességi állandó értékek számottevően lecsökkennek az alkoholhoz

kapcsolódó fenil-izocianát csoportok számának növekedésével. Összehasonlítva a legreaktívabb és legkevésbé reaktív hidroxilcsoportot mind alkohol, mind izocianát felesleg esetén, azt tapasztalhatjuk, hogy míg alkohol felesleg alkalmazásánál kb. 1 nagyságrendnyi különbség van ($k_6/k_4 = 8,43 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1} / 0,64 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1} = 13,17$), addig izocianát felesleg esetében ez nagyobb, mint 2 nagyságrend ($k_1/k_6 = 41,56 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1} / 0,07 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1} = 593,71$). A kapott eredmény arra enged következtetni, hogy az FI csoportok számának növekedésével a negatív induktív és/vagy sztérikus hatások fokozódhatnak.

Szacharóz

A szorbithoz hasonlóan a szacharóz-FI reakció sem vizsgálható HPLC-UV alkalmazásával a nagyszámú reakciótermékek képződése miatt. Így e molekula esetében is MALDI-TOF-MS használatára, és az ebből fakadó ionizációs hatások és tömegdiszkriminációs problémák kiküszöbölésére extra származékképzési reakcióra volt szükség.

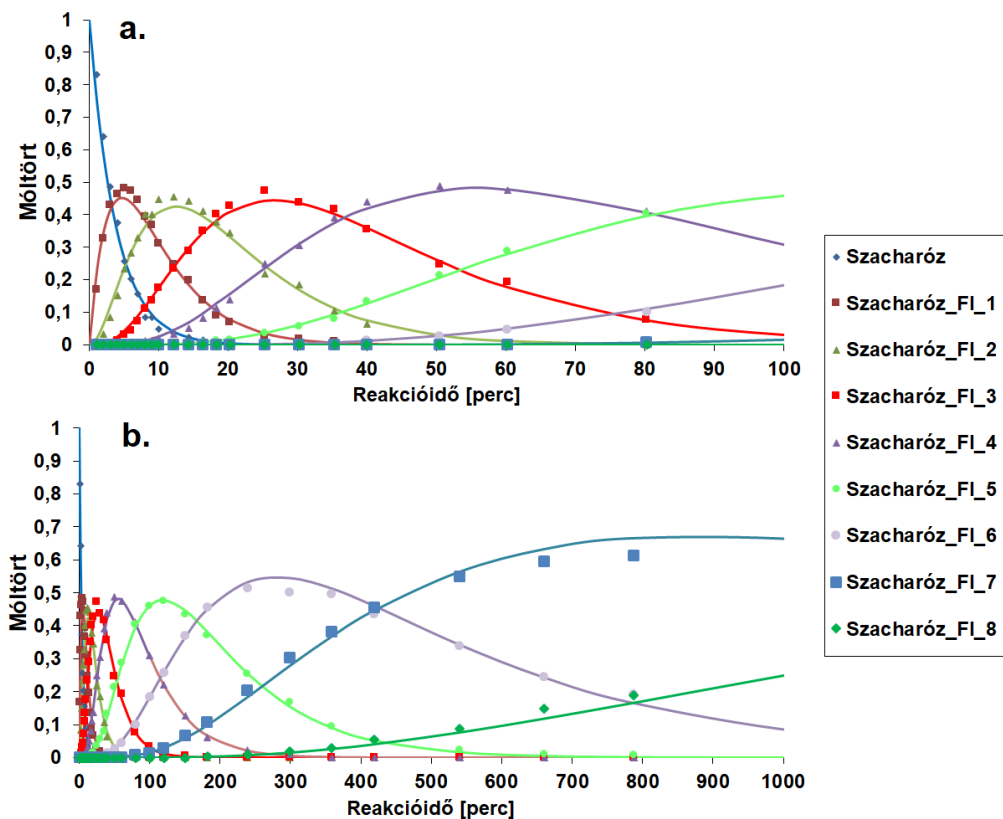
A származékképzés, és a spektroszkópiás vizsgálat a szorbittal analóg módon történt. A származékképzési reakcióról készült spektrumok közül 2 db-ot (10 perc és 1350 perc reakcióidőnél) a 40. ábrán mutatok be.



40. ábra: Szacharóz és FI reakciójában keletkező termékek MALDI-TOF-MS spektruma 10 és 1350 perc reakcióidőnél, PTI-vel történő származékképzési reakció után. A csúcsok m/z értéke feletti számok a szacharóz molekulához kapcsolódott FI és PTI csoportokat jelölik. A bekeretezett részben a teljesen FI-vel, valamint teljesen PTI-vel elreagált szacharóz csúcsai láthatók 1:1 mólarányuk esetén. A PTI-vel történő reakció esetében elhanyagolható mennyiségű allofanát képződött.

Az ionizációs hatások tesztelésére a szacharózt teljesen elreagáltattam FI-vel és PTI-vel egymástól függetlenül, majd pedig a 2 szacharóz származékból 1:1 mólarányú oldatokat készítettem. A 40. ábra bekeretezett részében jól látható, hogy a 2 származék intenzitása közel azonos, mely arra enged következtetni, hogy az ionizációs hatásokbeli különbségük elhanyagolható, vagyis az intenzitásarányok megfeleltethetők a mólarányoknak. A MALDI-TOF-MS mérések során az intenzitásarányok szórása minden esetben kevesebb volt, mint 10%. A reakciótermékek relatív intenzitásainak változását a már korábban említett Bateman-egyenlet

((18.) egyenlet) segítségével számítottam ki. A kapott egyenletek felhasználásával a 41. ábrát kaptam.



41. ábra Szacharóz és FI reakciójában a termékek eloszlása az idő függvényében (reakcióidő **a** = 0 – 100 perc, **b** = 0 – 1000 perc). Kísérleti körülmények: [szacharóz]₀ = 0,0025 M, [FI]₀ = 0,45 M, oldószer: DMSO, hőmérséklet: 30 °C.

A számított pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatókat a 10. táblázatban foglaltam össze.

10. táblázat Szacharóz és FI reakciójában meghatározott pszeudo-elsőrendű sebességi állandók. Kísérleti körülmények: Kísérleti körülmények: [szacharóz]₀ = 0,0025 M, [FI]₀ = 0,45 M, oldószer: DMSO, hőmérséklet: 30 °C. A pszeudo-elsőrendű sebességi állandók értékeinek szórása minden esetben kisebb volt, mint 15%.

Sebességi állandó	$k \times 10^2$ (perc ⁻¹)
k_1	26,26
k_2	16,89
k_3	9,33
k_4	4,66
k_5	2,04
k_6	0,96
k_7	0,32
k_8	0,06

A 10. táblázatban összefoglalt eredmények egyértelműen megmutatják, hogy a szacharóz hidroxilcsoportjainak reaktivitása erőteljesen csökken a reakció előrehaladtával. A szorbithoz hasonlóan, szacharóz felesleg esetében a legreaktívabb és a legkevésbé reaktív funkciós csoport sebességi állandói között körülbelül 1 nagyságrendnyi különbség van (8. táblázat), míg izocianát felesleg alkalmazása esetén ez a szám már több mint 2 nagyságrend.

4.3. Kinetikailag ekvivalens funkcionalitás meghatározása glicerín, szorbit és szacharóz esetében

Ahogy azt fentebb kifejtettem, a reakciókat egyrészt nagy poliol, másrészt nagy izocianát felesleggel is végrehajtottam. Az előbbieknél a poliol koncentrációja 0,16 M míg az utóbbiaknál az izocianaté 0,45 M volt. Feltételezve azt, hogy a reakciók során a reakciósebesség elsőrendű kinetikát követ mind poliol, mind izocianát felesleg esetében, a monoszubsztituált termékek képződésére kapott pszeudo-elsőrendű sebességi állandók egymással

összehasonlíthatók. Például, a bruttó sebességi együttható meghatározásához, összegezzük a pszeudo-elsőrendű sebességi állandókat, ami glicerín esetében poliol feleslegnél (0,16 M) ($k = 2k_1 + k_2 = 0,1721 \text{ perc}^{-1}$), izocianát feleslegnél (0,45 M) pedig ($k = 2k_{Ab} + k_{AC} = 0,3306 \text{ perc}^{-1}$). Ahhoz, hogy ezt a 2 sebességi állandó értéket össze tudjuk hasonlítani, figyelembe kell venni a feleslegben használt reaktánsok koncentrációját, melyet a (34.) egyenlet segítségével tehetünk meg.

$$k_{korr} = k \frac{[CA]_0}{[FI]_0} \quad (34.)$$

ahol k_{korr} a koncentrációval korrigált pszeudo-elsőrendű sebességi állandó, k a bruttó pszeudo-elsőrendű sebességi állandó poliol felesleg esetében, $[CA]_0$ és $[FI]_0$ pedig a kiindulási poliol és izocianát koncentrációk.

Így a (34.) egyenlet szerint, glicerín esetében, a k_{korr} értéke $0,3306 \cdot 0,16 / 0,45 = 0,1175 \text{ perc}^{-1}$. A korrigált sebességi állandókat a glicerínhez analóg módon számítottam ki a szorbitra és a szacharózra is, melyeket a 11. táblázatban foglaltam össze.

11. táblázat Glicerínre, szorbitra és szacharózra kapott pszeudo-elsőrendű sebességi állandók értéke poliol (0,16 M) felesleg és a korrigált állandók (k_{korr}) izocianát (0,45 M) felesleg esetében. A k_{korr} értékét a feleslegben lévő reaktánsok koncentrációjával korrigáltam a (34.) egyenlet szerint.

Poliol	$k \times 10^2 \text{ (perc}^{-1}\text{)}$ (poliol felesleg)	$k_{korr} \times 10^2 \text{ (perc}^{-1}\text{)}$ (izocianát felesleg)	k_{korr}/k
glicerín	17,21	11,75	0,68
szorbit	19,08	14,78	0,77
szacharóz	13,17	9,34	0,71

Ahogy a 11. táblázatból olvasható, a glicerinre és a szorbitra kapott sebességi állandók nagyobbak, mint a szacharózé, mely a szacharóz gyűrűhöz kötődő hidroxilcsoportok csökkent reaktivitását jelzi. Mindemellett megfigyelhető, hogy izocianát felesleg esetében alacsonyabb sebességi állandó értékeket kaptam, mint poliol feleslegnél. Ennek aránya (k_{korrt}/k) minden esetben kb. 0,7. A különbségnek 2 alapvető oka is lehet. Az egyik, hogy a feltételezésem, miszerint a reakciók elsőrendű kinetikát követnek, nem teljesül maradéktalanul. Másrészt valószínűleg a reakcióközeg polaritása izocianát felesleg és poliol felesleg esetében eltérő.

Az izocianát felesleggel végrehajtott reakcióra kapott pszeudo-elsőrendű sebességi állandókból a (35.) egyenlet felhasználásával kiszámítható a molekulák kinetikailag ekvivalens funkcionalitása. Ezt azt fejezi ki, hogy a molekula hány olyan funkciós csoporttal rendelkezik, ami a térhálósodási folyamatban ténylegesen részt vesz.

$$f_k = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{k_i}{n-i+1}}{\frac{k_1}{n}} \quad (35.)$$

ahol n a poliolban lévő hidroxilcsoportok számát, k_i egy adott reakciólépésben képződő termékek bruttó pszeudo-elsőrendű sebességi állandója (tehát k_1 a reakcióban képződő monoszubsztituált termékek bruttó pszeduo-elsőrendű sebességi együtthatója, k_2 a diszubsztituált termékeké, stb.).

Fontos ismét megemlíteni, hogy izocianát felesleg alkalmazásakor szorbit és szacharóz esetében nem tudtam meghatározni az egyedi hidroxilcsoportok reakciójának sebességi állandóját. Azonban a glicerin esetében (kevés reakciótermék) sikerült, melyeket a 3. táblázatban foglaltam össze. Így

glicerinre a (35.) egyenletben szereplő k_1 , k_2 és k_3 értékét $k_1 = 2k_{AB} + k_{AC}$, $k_2 = k_{BD} + k_{BE} + 2k_{CE}$ stb. módon számítottam ki.

Mindemellett a poliol felesleg esetén számolt pszeudo-elsőrendű sebességi állandókból is lehet kinetikailag ekvivalens funkcionalitást (f_k) számolni, melyhez a (36.) egyenlet megoldásával juthatunk.

$$f_k = \frac{\sum_{i=1}^n k_i}{k_{\max}} \quad (36.)$$

ahol $\sum k_i$ a poliol hidroxilcsoportjaira kapott pszeudo-elsőrendű sebességi állandóinak összege, $k_{\max}$ pedig az adott poliol legreaktívabb hidroxilcsoportjának pszeudo-elsőrendű sebességi állandója.

A (35.) és (36.) egyenletek felhasználásával kiszámoltam a glicerin, szorbit és szacharóz kinetikailag ekvivalens funkcionalitását mindkét reakciórendszer esetében, melyeket a 12. táblázatban foglaltam össze.

12. táblázat Poliol- és izocianát felesleg esetén pszeudo-elsőrendű sebességi állandók alapján meghatározott kinetikailag ekvivalens funkcionalitás értékek glicerin, szorbit és szacharóz molekulákra. A zárójelben lévő értéket a szekunder hidroxilcsoportok felhasználása nélkül számoltam ki.

Poliol	f_k	f_k
	(poliol felesleg)	(izocianát felesleg)
glicerin	2,26	2,26
szorbit	2,26	1,80 (2,02)
szacharóz	2,96	2,81

A 12. táblázat egyértelműen megmutatja, hogy a funkcionalitás értékekben nincs számottevő különbség aszerint, hogy a felhasznált sebességi

állandók poliol- vagy izocianát felesleges reakciókból származnak. Glicerín esetében némileg nagyobb funkcionalitás értéket kaptam, mint szorbitnál, annak ellenére, hogy az utóbbi több hidroxilcsoporttal rendelkezik. A szorbit az első reakciólépésben lényegében bifunkcionális molekulának (láncnövelő) tekinthető, még a második reakciólépésben monofunkcionálisnak. Ha szorbit esetében elhanyagoljuk a szekunder hidroxilcsoportokat és $k_1/2$, valamint k_2 értékeket helyettesítjük a (35.) egyenletbe, akkor a korábbtól egy némileg nagyobb értéket (2,02) kapunk. Ezekből az értékekből arra lehet következtetni, hogy a szekunder hidroxilcsoportok csökkent reaktivitása miatt a cukoralkoholok funkcionalitása a 2-höz esik közelebb. Végül pedig a szacharóznál tapasztalt nagyobb funkcionalitás értékek nagy valószínűséggel a molekulán belül jelenlévő 3 primer hidroxilcsoportnak köszönhető.

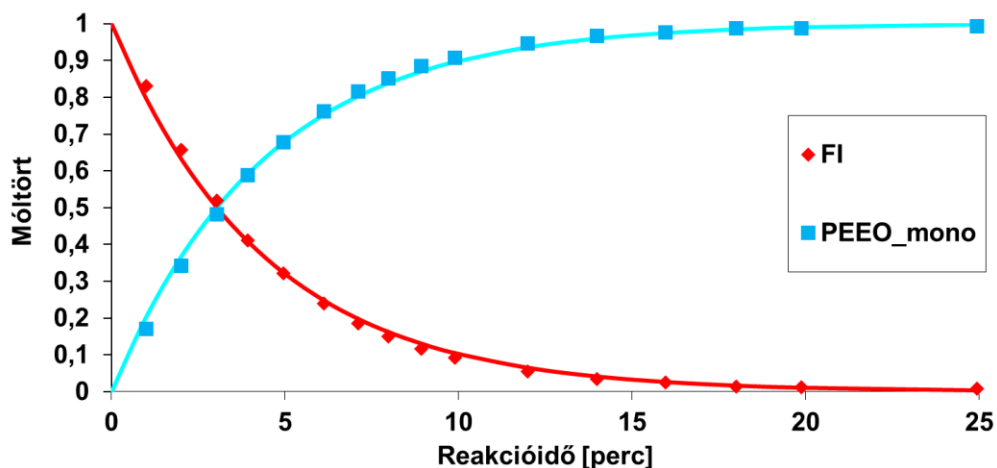
4.4. PEEO, PEPO és Petol PA 500-5D kinetikai vizsgálata

4.4.1. A reakciók végrehajtása poliol felesleggel

Pentaeritrit-etoxilát

A pentaeritrit különböző alkoxilált oligomer származékai szintén gyakorta használt térhálósítószer a poliuretán kémiában. A pentaeritrit-etoxilát szerkezete a 42. ábrán látható. Feltételezhető, hogy az éter kötésű oxigének jelenléte miatt ennek a pentaeritrit származéknak a pentaeritrithez képest valamennyivel kisebb lesz a reaktivitása az izocianátok felé.

Az (6.) és (7.) egyenletek felhasználásával az alábbi ábrát kaptam.



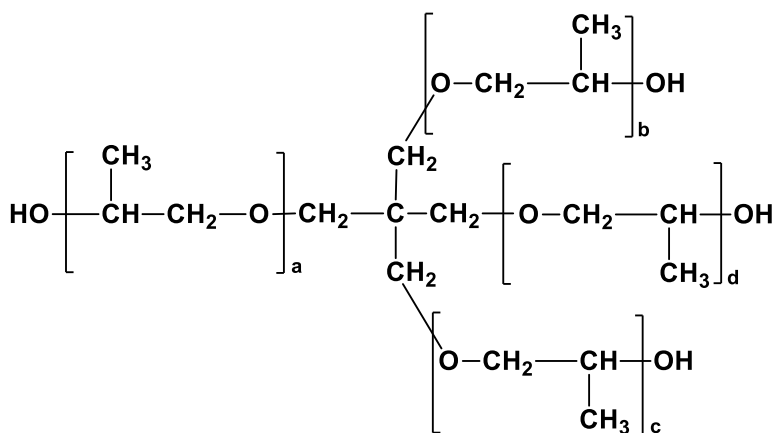
44. ábra: A monoszubsztituált PEEO származék, valamint fenil-izocianát móltörtjének változása a reakcióidő függvényében. A pontok a kísérleti pontokat, míg a görbék az egyenletek alapján kapott illesztéseket ábrázolják. Kísérleti körülmények: $[PEEO]_0 = 0,16 \text{ M}$, $[FI]_0 = 0,01 \text{ M}$, oldószer: DMSO, hőmérséklet: 30°C . A detektálás $\lambda = 233 \text{ nm}$ hullámhosszon történt.

A kapott eredményekből kiszámoltam a reakcióra jellemző pszeudo-elsőrendű sebességi állandó értékét, ami $k_{PEEO} = 5,70 \times 10^{-2} \text{ perc}^{-1}$ -nek adódott. Ez az érték alátámasztja azt a kezdeti feltételezésemet, hogy az éter kötésű oxigén jelenléte csökkenti a PEEO-on lévő hidroxilcsoportok elektronsűrűségét, ami kisebb reaktivitást jelent a PE hidroxilcsoportjaihoz képest.

Pentaeritrit-propoxilát

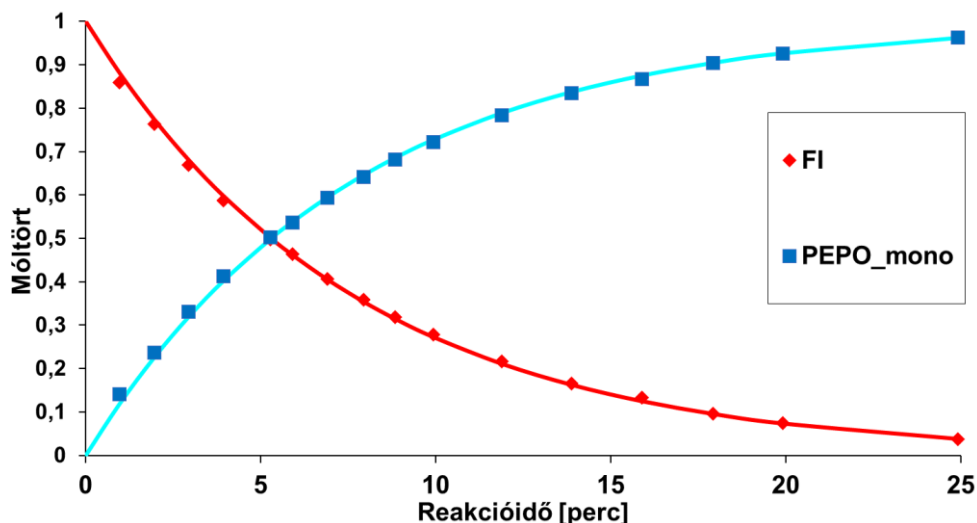
A pentaeritrit egy másik térhálósítóként alkalmazott származéka a molekula propoxilált változata. Etoxilált változatához hasonlóan az oligomerláncok hossza változhat, így a reakciótermékek száma jelentősen nő. Vizsgálatom során a hidroxilcsoportok reaktivitását a karok hosszától (PO egységek számától) függetlenül, azonosnak tekintettem. Így a számításokból

nyert pszeudo-sebességi együttható értéke a hidroxilcsoportok átlagos reaktivitását mutatja meg.



45. ábra: Pentaeritrit-propoxilát szerkezeti rajza

A reakció követése HPLC-UV használatával történt, a móltörtök számítását pedig a csúcsterületek felhasználásával a már korábban ismertetett módon végeztem (4.1.1. bekezdés). A reakciórendszer leírására a már PE esetében használt kinetikai egyenleteket használtam (6. és 7. egyenletek), melyek a 46. ábrát eredményezték.



46. ábra: A monoszubsztituált PEPO származék, valamint fenil-izocianát móltörtjének változása a reakcióidő függvényében. A pontok a kísérleti pontokat, míg a görbék az egyenletek alapján kapott illesztéseket ábrázolják. Kísérleti körülmények: $[PEPO]_0 = 0,16 \text{ M}$, $[FI]_0 = 0,01 \text{ M}$, oldószer: DMSO, hőmérséklet: $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Az elválasztás rögzítése $\lambda = 233 \text{ nm}$ hullámhosszon történt.

Így a következő lépésben kiszámoltam a reakcióhoz tartozó pszeudo-elsőrendű sebességi állandó értékét. Ezt és az etoxilált változatra kapott számot, az összehasonlítás megkönnyítése érdekében, a 13. táblázatban foglaltam össze.

13. táblázat PEEO és PEPO fenil-izocianáttal történő reakciója során számított pszeudo-elsőrendű sebességi állandói. Kísérleti körülmények: $[PEEO]_0$, $[PEPO]_0 = 0,16 \text{ M}$, $[FI]_0 = 0,01 \text{ M}$, oldószer: DMSO, hőmérséklet: $30 \text{ }^\circ\text{C}$. A pszeudo-elsőrendű sebességi állandó értékek szórása minden esetben kisebb volt, mint 5%.

Sebességi állandó	$k \times 10^2 \text{ (perc}^{-1}\text{)}$	k_{PEEO}/k_{PEPO}
k_{PEEO}	5,70	1,74
k_{PEPO}	3,27	

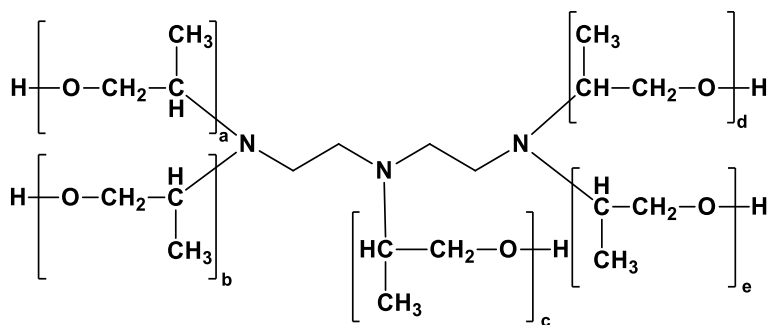
A PEPO-hoz tartozó sebességi állandó megvizsgálásából kiderül, hogy értéke kisebb, mint a PE hidroxilcsoportjaihoz tartozó érték ($7,00 \times 10^{-2} \text{ perc}^{-1}$), ami összhangban van a vártakkal. A propoxi-csoportban (az etoxi-csoportéhoz hasonlóan) jelenlévő éter kötésű oxigének jelenléte csökkenti

a hidroxilcsoport elektronsűrűségét, ami reaktivitásbeli csökkenéshez vezet. Az etoxilált és propoxilált származékok összehasonlításából kiderül, hogy az etoxilált származék 1,74-szor reaktívabb. Az irodalomban jelentett primer és szekunder hidroxilcsoportok közti reaktivitásbeli eltérés 2,1-től 5,9-szeres különbséget mutatott.¹¹⁸ Úgy feltételeztem, hogy esetemben az 1,74-szoros különbség annak köszönhető, hogy a propoxilált származék nem csak szekunder hidroxilcsoportokkal rendelkezik, hanem bizonyos százalékban primer hidroxilcsoportokat is tartalmaz, melyek a reaktivitásbeli különbséget jelentősen csökkentik. Poli(propilén-glikol) esetében a primer hidroxilcsoportok aránya nagymértékben függ a polimer előállításához használt polimerizációs módtól. Így előfordulhatnak ezek a polimerek 0-10%, de akár 45-55%-os primer hidroxil tartalommal is.¹²¹ ¹H-NMR mérések után igazoltam, hogy a reaktáns esetében ez az arány 16 – 84% a szekunder csoportok javára.

Petol PA 500-5D

A Petol PA 500-5D egy ötkarú, dietilén-triamin alapú propoxilált polioli, ami az iparban is gyakran alkalmazott térhálósítószer. Gyakori alkalmazásának oka az lehet, hogy tercier amin jellegéből adódóan ez a molekula nem csupán keresztkötések kialakítására képes, hanem valószínűleg a reakció gyorsításában is részt vesz.

Az irodalomban is jól ismert, hogy a tercier aminok katalitikus hatással bírnak⁸²⁻⁸⁴, ezért azt feltételeztem, hogy ennek a molekulának a reaktivitása jelentősen nagyobb lesz, mint a korábban használt anyagoké. Az oligomer láncok eltérő hossza, és a PEPO példáján tanulva a primer-szekunder láncvég variációk miatt ennél a molekulánál (47. ábra) is számos végtermékre számítottam már polioli felesleg esetében is.



$$n = a + b + c + d + e$$

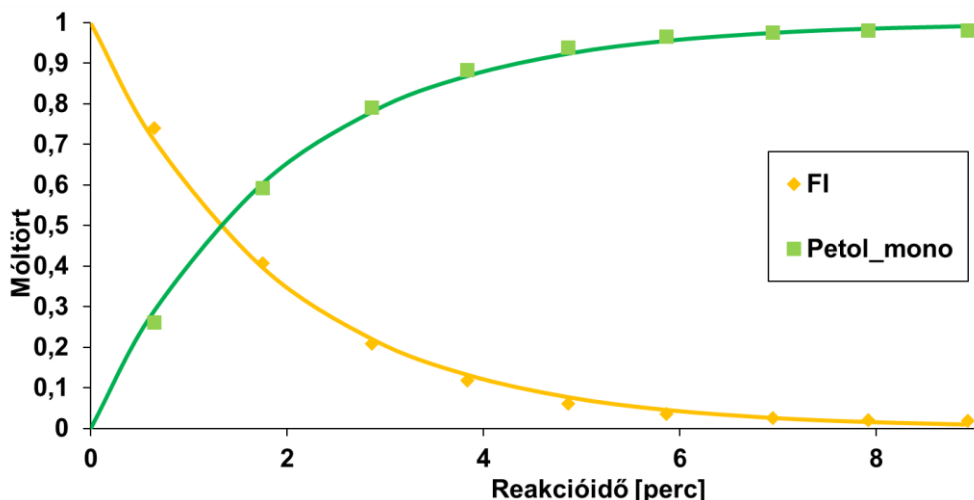
47. ábra: A Petol PA 500-5D szerkezeti rajza.

Ezért a PEEO és PEPO molekulákhoz hasonlóan, az azonos szubsztitúciós fokon megjelenő termékeket 1 terméknek vettem (szimmetrikus molekulaként kezelve), és az így kapott sebességi állandó értéke is átlagérték. A rendszerben történő változások leírására a (37.) és (38.) egyenleteket használtam fel:

$$A_{r,FI}(t) = X_{FI} = e^{-(5k_{Petol})t} \quad (37.)$$

$$A_{r,Petol,mono}(t) = X_{Petol,mono} = 1 - A_{r,FI} \quad (38.)$$

ahol k a monoszubsztituált Petol származék képződésének átlagos pszeudo-elsőrendű sebességi állandója. A (37.) egyenlet jobb oldalán szereplő 5-ös szorzótényező azért szükséges, mert a Petol 5 hidroxilcsoportját, egyszerűsítés céljából, egymással ekvivalensnek tekintettem. Az egyenletek felhasználva az alábbi ábrát kaptam.



48. ábra: A monoszubsztituált Petol származék, valamint fenil-izocianát móltörtjének változása a reakcióidő függvényében. A pontok a kísérleti pontokat, míg a görbék az egyenletek alapján kapott illesztéseket ábrázolják. Kísérleti körülmények: $[\text{Petol}]_0 = 0,16 \text{ M}$, $[\text{FI}]_0 = 0,01 \text{ M}$, oldószer: DMSO, hőmérséklet: 30°C . A detektálás $\lambda = 233 \text{ nm}$ hullámhosszon történt.

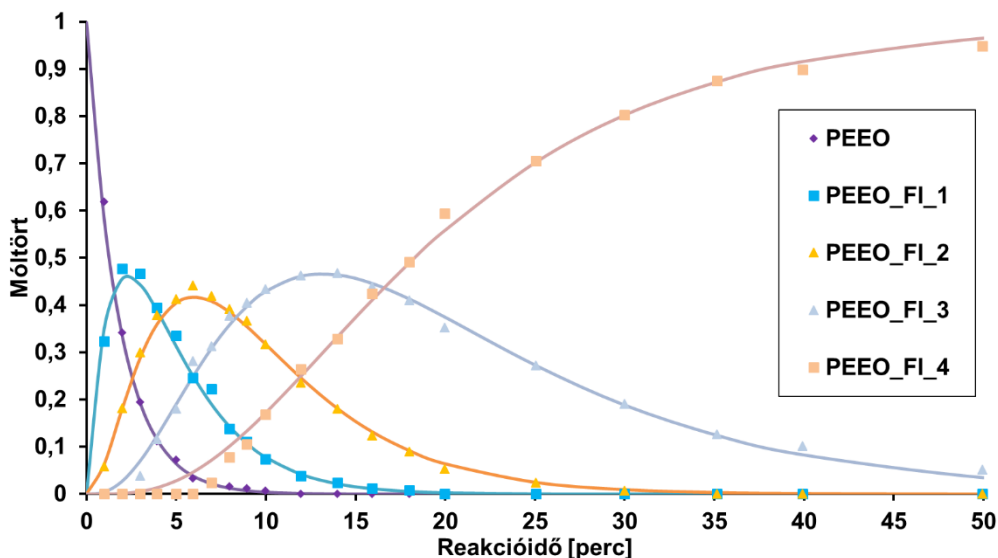
A reakcióra számolt átlagos pszeudo-elsőrendű sebességi állandó értéke $10,57 \times 10^{-2} \text{ perc}^{-1}$ lett. Ez az érték igazolja a feltételezést, miszerint ehhez a molekulához rendelhető a legnagyobb reaktivitás, még az éteres kötésű oxigének jelenléte esetén is. A második legreaktívabb poliólnál (szorbit, $k = 8,43 \times 10^{-2} \text{ perc}^{-1}$) a Petol ~25%-kal reaktívabb, míg a másik 2 vizsgált alkoxilált poliólnál, tehát a PEEO-nál ($k_{\text{PEEO}} = 5,70 \times 10^{-2} \text{ perc}^{-1}$) és a PEPO-nál ($k_{\text{PEPO}} = 3,27 \times 10^{-2} \text{ perc}^{-1}$) jóval nagyobb sebességi állandóval rendelkezik. Ez valószínűleg a Petol katalitikus hatásával magyarázható, ami megmagyarázza, hogy miért is gyakran használt ipari térhálósítószer.

4.4.2. A reakciók végrehajtása izocianát felesleggel

Pentaeritrit-etoxilát

A PEEO hosszú oligomer láncai miatt feltételeztem, hogy a hidroxilcsoportok közötti távolság oly mértékű, hogy azoknak egymásra gyakorolt hatása elhanyagolható. Ami azt jelenti, hogy e molekula esetében a

szterikus, valamint induktív hatások lényegesen kisebb mértékben befolyásolják a molekula reaktivitását, mint PE-nél. Így feltételezhető az is, hogy a pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatók értékeit kevésbé fogja befolyásolni az elreagált hidroxilcsoportok mennyisége. Az oligomer láncok eltérő hossza miatt, izocianát felesleg alkalmazása során a reakciótermékek száma olyan nagy, hogy ezt a rendszert már HPLC-UV segítségével nem lehetett vizsgálni, így a reakciót MALDI-TOF-MS segítségével vizsgáltam. Az ionizációs hatások és tömegdiszkriminációs hatások kiküszöbölését a már említett módon (származékképzés PTI-vel) végeztem. A Bateman-egyenlet felhasználásával az alábbi ábrát kaptam.



49. ábra: A reakciótermékek mennyiségének időbeli változása PEEO-FI reakciója során, izocianát felesleg alkalmazása esetén. A pontok a kísérleti pontokat, míg a görbék az egyenletek alapján kapott illesztéseket ábrázolják. A bekeretezett részben az FI mögött elhelyezkedő szám a molekulához kapcsolódó FI csoportok számát jelöli. Kísérleti körülmények: $[PEEO]_0 = 0,0187 \text{ M}$, $[FI]_0 = 0,45 \text{ M}$, oldószer: DMSO, hőmérséklet: 30°C .

Az eredményekből kiszámoltam a reakcióhoz tartozó pszeudo-elsőrendű sebességi állandók értékeit, melyeket a 14. táblázatban foglaltam össze.

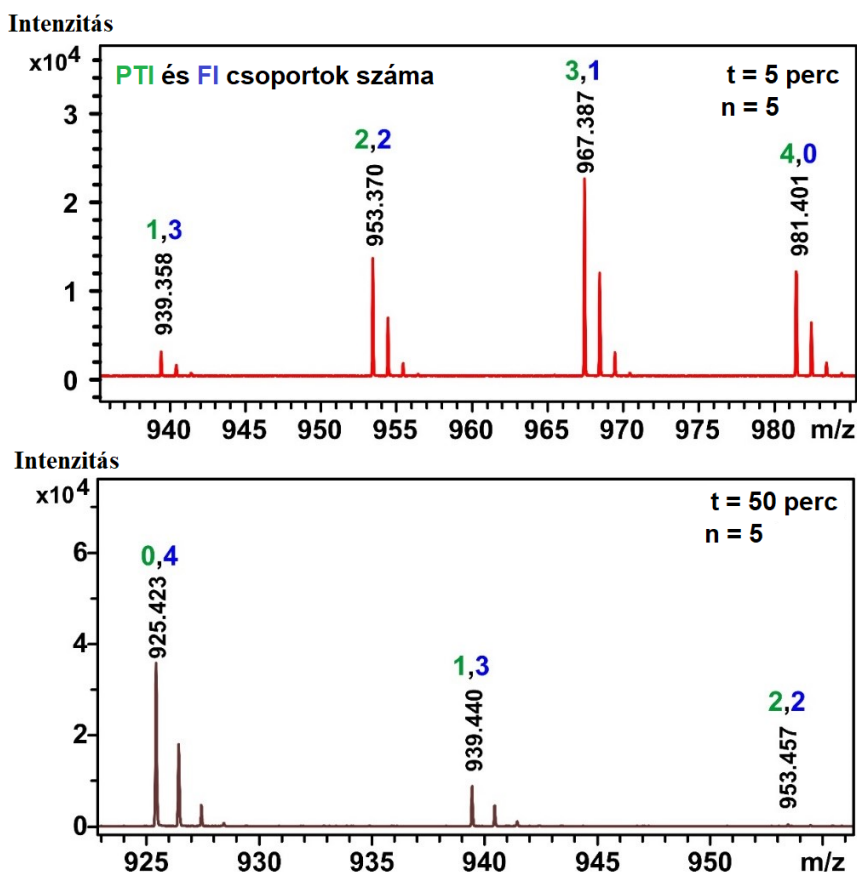
14. táblázat PEEO-FI reakciójában számított pszeudo-elsőrendű sebességi állandók értékei izocianát felesleg esetében. Kísérleti körülmények: [PEEO]₀ = 0,0187 M, [FI]₀ = 0,45 M, oldószer: DMSO, hőmérséklet: 30 °C. A *k* értékek indexében lévő számok a molekulához kapcsolódó FI csoportok számát jelöli.

Sebességi állandó	<i>k</i> x 10 ² (perc ⁻¹)
<i>k</i> _{PEEO,1}	13,71
<i>k</i> _{PEEO,2}	11,27
<i>k</i> _{PEEO,3}	9,95
<i>k</i> _{PEEO,4}	8,81

Összehasonlítva a 14. táblázat eredményeit a 4. táblázat értékeivel, egyértelműen látható, hogy az oligomer molekula (PEEO) esetében az elreagált hidroxilcsoportok mennyisége jóval kisebb hatással van az elreagálatlan csoportok reaktivására. Míg a PE-FI reakcióban az hidroxilcsoportok reaktivitása közelítőleg feleződött minden szubsztitúciós foknál, addig az etoxilált származék funkciós csoportjainak esetében ~10-20% -os csökkenés tapasztalható. Következtetésként levonható, hogy feltételezésem, miszerint a szterikus és induktív hatások kevésbé érvényesülnek a hidroxilcsoportok távolsága végett, igaznak bizonyult. Ez az eredmény azt is alátámasztja, hogy az etoxilált származék gyakrabban alkalmazott térhálósítószer az iparban, mint a PE.

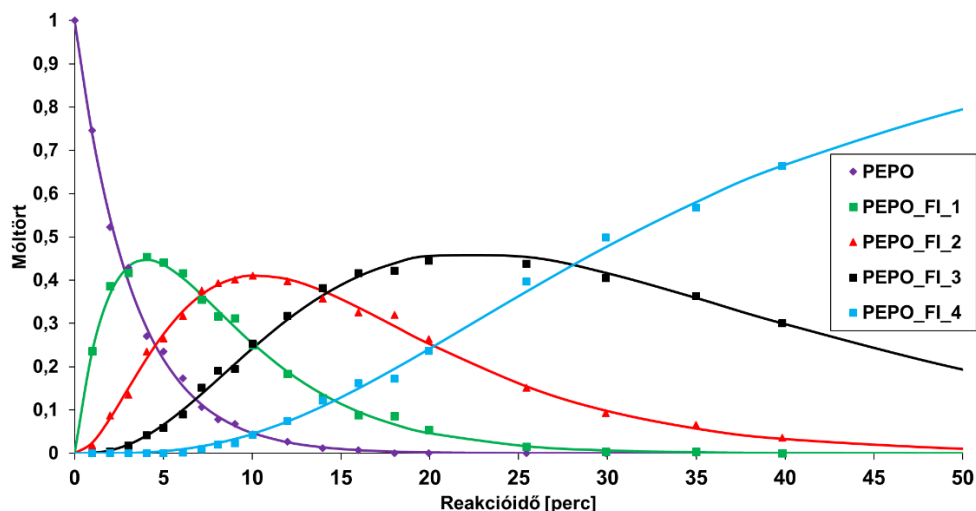
Pentaeritrit-propoxilát

A propoxilált pentaeritrit és fenil-izocianát reakcióját izocianát felesleg esetén analóg módon végeztem el az etoxilált változattal. Az ionizációs hatásfokbeli különbségek eliminálására származékképzési reakciót végeztem el p-tolil-izocianáttal. A származékképzés után felvett MALDI-TOF-MS spektrumot a 50. ábrán mutatom be.



50. ábra: PEPO és FI reakciójának (izocianát felesleg) felnagyított MALDI-TOF-MS spektruma 5 és 50 perc reakcióidőnél, származékképzési reakció után. A csúcsok felett lévő fekete számok a hozzájuk tartozó m/z értékeket, az azok felett elhelyezkedő zöld és kék számok pedig a PEPO-hoz kapcsolódó FI és PTI csoportokat jelölik.

A reakciótermékek és közttermékek időbeli változását a Bateman-egyenlet alkalmazásával írtam le. A kinetikai egyenleteket a kísérleti pontokra helyeztem és megfelelő illeszkedést tapasztaltam.



51. ábra: A reakciótermékek mennyiségének időbeli változása PEPO-FI reakciója során, izocianát felesleg alkalmazása esetén. A pontok a kísérleti pontokat, míg a görbék az egyenletek alapján kapott illesztéseket ábrázolják. A bekeretezett részben az FI mögött elhelyezkedő szám a molekulához kapcsolódó FI csoportok számát jelöli. Kísérleti körülmények: $[PEPO]_0 = 0,0187 \text{ M}$, $[FI]_0 = 0,45 \text{ M}$, oldószer: DMSO, hőmérséklet: 30°C .

Az illesztést követően kiszámoltam a reakcióhoz tartozó pszeudo-elsőrendű sebességi állandók értékeit, melyeket a 15. táblázatban mutatom be.

15. táblázat PEPO-FI reakciójában számított pszeudo-elsőrendű sebességi állandók értékei izocianát felesleg esetében. Kísérleti körülmények: $[PEPO]_0 = 0,0187 \text{ M}$, $[FI]_0 = 0,45 \text{ M}$, oldószer: DMSO, hőmérséklet: 30°C . A k értékek indexében lévő számok a molekulához kapcsolódó FI csoportok számát jelölik.

Sebességi állandó	$k \times 10^2 \text{ (perc}^{-1}\text{)}$
$k_{PEPO,1}$	7,62
$k_{PEPO,2}$	6,67
$k_{PEPO,3}$	5,92
$k_{PEPO,4}$	5,25

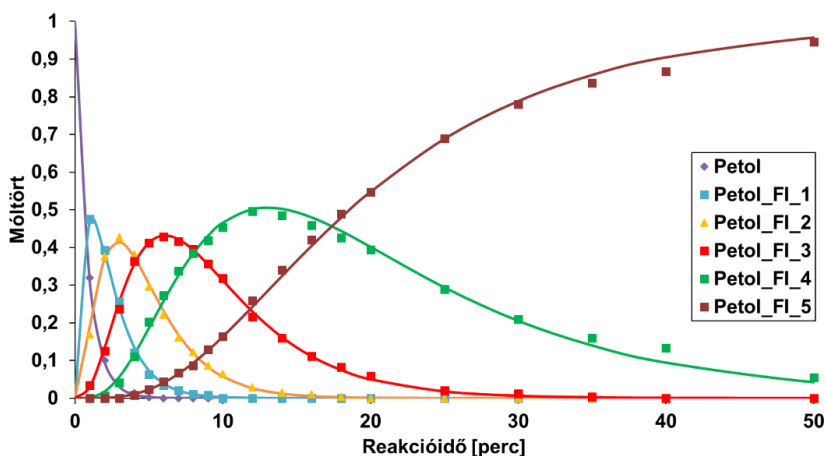
A 15. táblázat adatai igazolják, hogy PEPO esetében is kevésbé tudnak érvényesülni a sztérikus és induktív hatások, így az elreagált hidroxilcsoportok

mennyiségének jóval kisebb hatása van az elreagálatlan csoportok reaktivására, mint PE esetében. A sebességi állandó értékek azt is megmutatják, hogy a propoxilált változat reaktivitása kisebb, mint az etoxilálté. Az első hidroxilcsoportok reaktivitásának aránya izocianát felesleg esetében ($k_{PEEO,1}/k_{PEPO,1} = 1,80$) közel azonos értéket adott, mint poliol felesleg alkalmazásánál ($k_{PEEO}/k_{PEPO} = 1,74$), ami bizonyítja, hogy a hidroxilcsoportok reaktivitása független attól, hogy melyik reaktánst alkalmazzuk feleslegben.

Petol PA 500-5D

Fenil-izocianát felesleg esetében a már korábbi módon jártam el. A reakciót származékképzési reakció követte p-tolil-izocianáttal, a közti- és végtermékek arányainak időbeli változását pedig MALDI-TOF-MS segítségével határoztam meg.

A Bateman-egyenlet (18. egyenlet) felhasználásával az alábbi ábrát kaptam.



52. ábra: A reakciótermékek mennyiségének időbeli változása Petol-FI reakciója során, izocianát felesleg alkalmazása esetén. A pontok a kísérleti pontokat, míg a görbék az egyenletek alapján kapott illesztéseket ábrázolják. A bekeretezett részben az FI mögött elhelyezkedő szám a molekulához kapcsolódó FI csoportok számát jelöli. Kísérleti körülmények: $[Petol]_0 = 0,0187$ M, $[FI]_0 = 0,45$ M, oldószer: DMSO, hőmérséklet: 30 °C.

A reakcióra számolt pszeudo-elsőrendű sebességi állandók értékeit a 16. táblázatban foglaltam össze.

16. táblázat Petol-FI reakciójában számított pszeudo-elsőrendű sebességi állandók értékei izocianát felesleg esetében. Kísérleti körülmények: $[\text{Peto}]_0 = 0,0187 \text{ M}$, $[\text{FI}]_0 = 0,45 \text{ M}$, oldószer: DMSO, hőmérséklet: 30°C . A k értékek indexében lévő számok a molekulához kapcsolódó FI csoportok számát jelöli.

Sebességi állandó	Érték $\times 10^2 \text{ (perc}^{-1}\text{)}$
$k_{\text{Peto},1}$	23,25
$k_{\text{Peto},2}$	16,97
$k_{\text{Peto},3}$	13,72
$k_{\text{Peto},4}$	10,65
$k_{\text{Peto},5}$	8,12

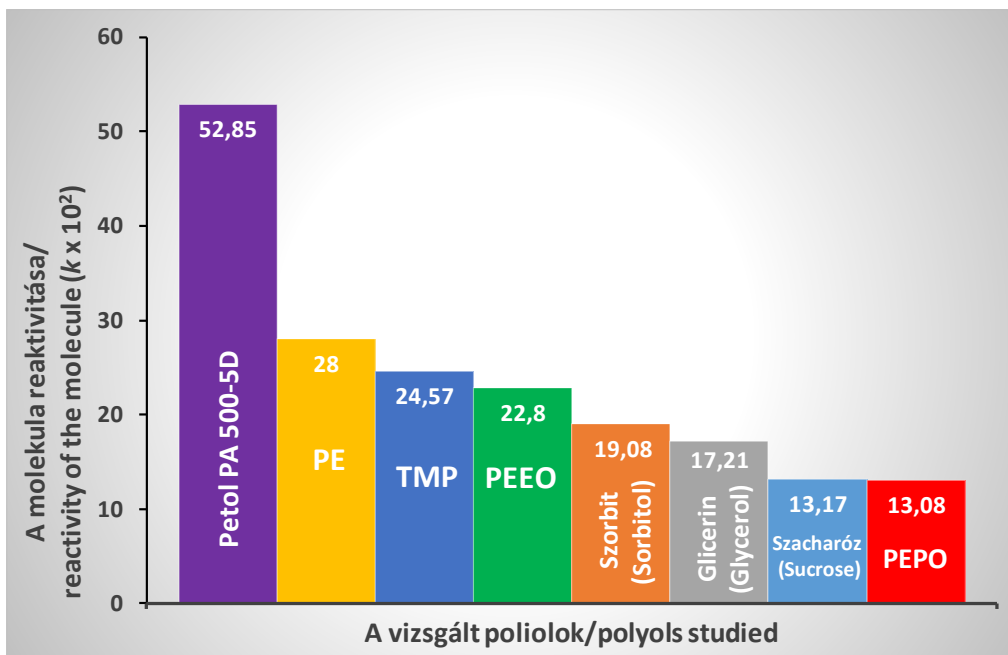
Összehasonlítva a Petolra és PEPO-ra kapott pszeudo-elsőrendű sebességi állandók értékeit az tapasztalható, hogy Petol esetében az elreagált csoportok mennyiségének sokkal nagyobb hatása van az elreagálatlan hidroxilcsoportok reaktivitására. Ennek a legnagyobb valószínűséggel az lehet az oka, hogy a reakció előrehaladtával, tehát az hidroxilcsoportok elreagálásával, a molekula katalitikus hatása folyamatosan csökken.

5. Összefoglalás

Kutatásom során 8 különböző, iparban térhálósítószerként alkalmazott poliol és fenil-izocianát reakcióit vizsgáltam, célom a molekulákban található hidroxilcsoportok reaktivitásának meghatározása volt. A kapott eredmények ismeretében lehetőség nyílt ezen polioloak összehasonlítására, többek közt a kinetikailag ekvivalens funkcionalitás, valamint a reaktivitásuk hőmérsékletfüggése szempontjából.

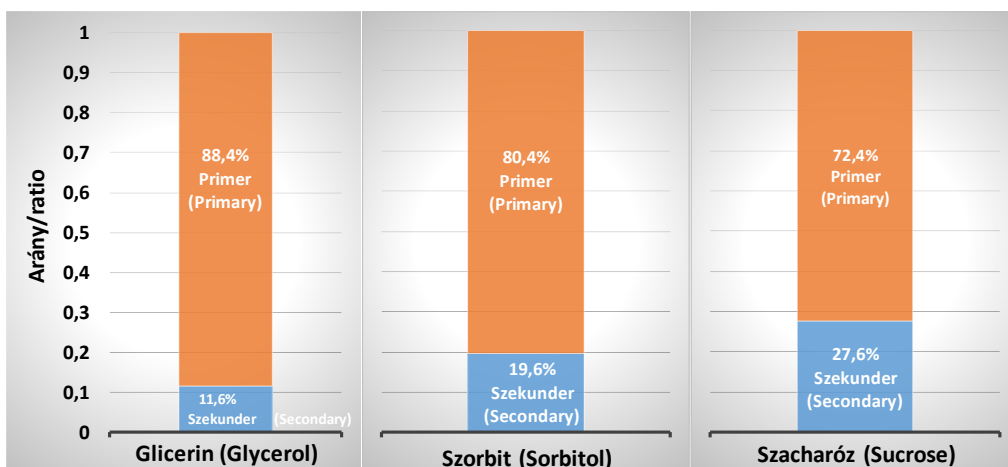
A reakciókat elvégeztem nagy izocianát, valamint nagy poliol feleslegben is, amivel pszeudo-elsőrendű kinetikát értem el, továbbá sikeresen visszaszorítottam a víztartalommal lejátsszó mellékreakciókat.

Poliol felesleg esetén a számított sebességi együtthatók felhasználásával sikeresen meghatároztam a vizsgált polioloak reaktivási sorát, melyet az 53. ábra mutat be. Az ábráról könnyen leolvasható, hogy a legreaktívabb molekulának a Petol PA 500-5D bizonyult, melyet a molekula katalitikus hatásával lehet magyarázni. A sorban a második és harmadik legreaktívabb molekula a pentaeritrit, valamint trimetilol-propán voltak. Habár a trimetilol-propán hidroxilcsoportjai reaktívabbak, mint a pentaeritrité (a TMP-ben lévő etilcsoportnak köszönhetően), a PE mégis reaktívabb molekula. Ennek a magyarázata az, hogy a PE-ben 1 primer hidroxilcsoporttal több található, mint a TMP-ben. Az etoxilált pentaeritrit származék (PEEO) reaktivitása a 4. legnagyobb a reaktivitási sorban. Kisebb reaktivitással bír, mint a pentaeritrit, mivel a molekulában lévő éter kötésű oxigének csökkentik valamelyest a reaktivitását, de közel kétszer reaktívabb, mint a propoxilált pentaeritrit származék (a legkevésbé reaktív molekula). Ennek a csökkent reaktivitásnak az oka a propoxilált molekulában lévő nagymennyiségű szekunder hidroxilcsoport. Az 5., 6. és 7. legreaktívabb molekula a szorbit, glicerín és szacharóz.



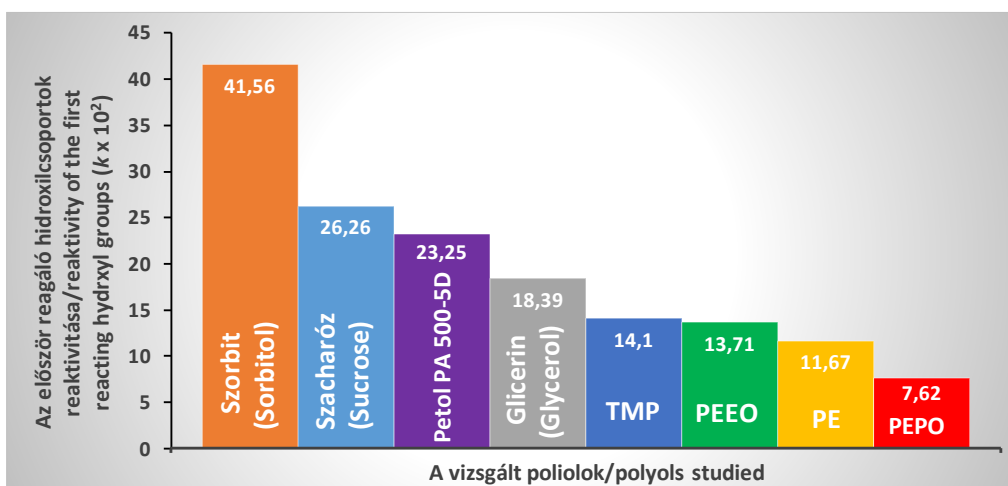
53. ábra (figure 53.): A vizsgált poliolo reaktivitási sora poliolo felesleg használata esetén. A molekulák reaktivitását a molekulában lévő hidroxilcsoportokhoz tartozó sebességi állandók összegzésével határoztam meg. The reactivity order of the studied polyols in the case of high polyol excess. Reactivity of the molecule was calculated by summing the rate constant values of hydroxyl groups in each molecule.

A glicerín, szorbit és szacharóz esetében megvizsgálható a primer, illetve szekunder hidroxilcsoportok reaktivitásának arányai, melyet az 54. ábrán mutatok be. Az ábráról leolvasható, hogy míg a 3 szénatomos glicerín esetében a szekunder hidroxilcsoport 11,6 %-át teszi ki a molekula reaktivitásának, addig szorbitnál ez a szám 19,6 %, a szacharóznál pedig már 27,6 %. Az adatokból egyértelműen látszik, hogy ezekben a molekulákban a szénatomszám növekedésével egyre jelentősebb lesz a szekunder hidroxilcsoportok reaktivitása, ami valószínűleg a szekunder hidroxilcsoportok számának növekedéséből fakad.



54. ábra (figure 54.): A primer-szekunder hidroxilcsoportok reaktivitásaink arányai glicerín, szorbit és szacharóz esetében poliól felesleg alkalmazásakor. Reactivity ratios of primary and secondary hydroxyl groups for glycerol, sorbitol and sucrose.

Izocianát felesleg alkalmazása esetében számított molekulareaktivitásokat az 55. ábrán mutatom be.

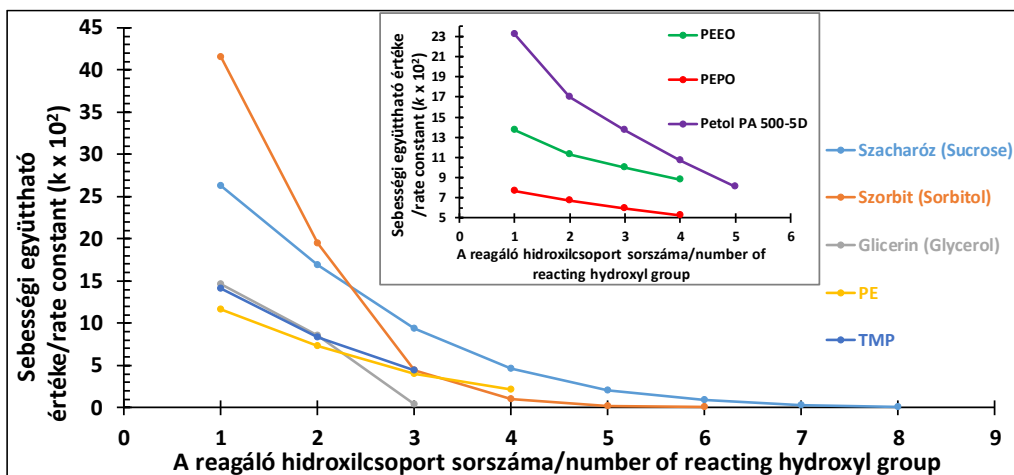


55. ábra (figure 55.): A vizsgált poliólak reaktivitási sora izocianát felesleg használata esetén. The reactivity order of the studied polyols in the case of high isocyanate excess.

Izocianát felesleg esetében a legreaktívabb molekula a szorbit volt, melyet a szacharóz és a Petol követett a sorban. A Petol csökkent reaktivitásának az az oka, hogy ebben az esetben kisebb koncentrációban volt jelen a reakcióban, és a reakció során folyamatosan csökkent a koncentrációja,

ami a katalitikus hatásának csökkenését okozta. A 4. legreaktívabb molekulának a glicerín adódott, melyet a TMP, az etoxilált pentaeritrit és a pentaeritrit követett. Az utóbbi 3 molekula reaktivitása csak kismértékben tért el egymástól. A legkevésbé reaktív molekulának izocianát felesleg esetében is a propoxilált pentaeritrit származék bizonyult, melynek szintén a nagy szekunder hidroxilcsoport tartalma az oka.

Habár az alkoxilált pentaeritrit származékok kisebb reaktivitással rendelkeznek a reakció elején, mint a cukoralkohol vagy a szénhidrát, a reakció előrehaladtával sokkal kisebb mértékben veszítenek ebből a reaktivitásból, amely megmagyarázza, hogy miért is gyakran használt vegyületek az iparban. Az 56. ábra a hidroxilcsoportok reaktivitását mutatja be a már elreagált hidroxil csoportok számának függvényében.



56. ábra (figure 56.): A poliolkok hidroxilcsoportjainak reaktivitása az elreagált csoportok számának függvényében. A pontok összekötésének csupán a szemléletessé tétele a célja. Reactivity of hydroxyl groups of polyols in the function of number of reacted hydroxyl groups. Connection of the points serves the purpose of understanding.

Az 56. ábráról egyértelműen leolvasható, hogy az alkoxilált származékok reaktivitása az utolsó reagálandó hidroxilcsoport esetén is magasabb, mint a többi vizsgált molekulán lévő funkciós csoporté. A Petol reaktivitása némileg nagyobb mértékben csökken, mint a PEEO és PEPO esetében, melynek az oka az, hogy a Petol molekula a reakció során folyamatosan veszít katalitikus hatásából, ami a később reagáló hidroxilcsoportok reaktivitásának csökkenéséhez vezet.

6. Summary

In my research, I studied the reactions of 8 different polyols with phenyl-isocyanate in order to determine the reactivity of hydroxyl groups in these molecules. By means of the results, these polyols can be compared in terms of their kinetically equivalent functionality and temperature dependency of their reactivity.

Reactions were carried out in high isocyanate, as well as, in high polyol excess, by which pseudo-first order kinetics was achieved. Side-reactions due to water content were successfully minimized.

For the analysis of the samples, two methods were utilized. In case of reactions providing less products HPLC-UV was used, while for more complicated reactions MALDI-TOF-MS was applied. In order to reduce mass discrimination and ionization efficiency differences an extra derivatization reaction was carried out. In case of sucrose, it was proved that intensity ratios of peaks reflected molar ratios of the products.

The examined polyols were the followings: glycerol, pentaerythritol (PE), trimethylol-propane (TMP), sorbitol, sucrose, pentaerythritol-ethoxylate (PEEO), pentaerythritol-propoxylate (PEPO), Petol PA 500-5D. Pseudo-first order rate constants were calculated by Microsoft Excel.

In case of polyol excess it was determined that glycerol's primary hydroxyl groups were nearly 4 times (3.83) more reactive than the secondary one. As PE and TMP are symmetrical molecules, only one rate constant value was obtained for both materials. It was discovered that TMP's hydroxyl groups were 20% more reactive than that of PE. It can be stated that ethyl group in TMP can function as an electron-donating group increasing electron density around OH groups, which results in higher reactivity toward isocyanates.

It was determined that sorbitol's primary OH groups are more reactive compared to secondary ones than it was experienced in the case of glycerol. It

was calculated that rate constants for sorbitol's primary OH groups were nearly the same than those of glycerol. In order to assign the rate constants to the corresponding secondary OH groups, electron density around oxygen atoms was determined by DFT method. By means of these results, reactivity order of hydroxyl groups in sorbitol was successfully determined: OH(6) > OH(1) > OH(5) > OH(2) > OH(3) > OH(4).

The assignment of rate constants and OH groups in sucrose was aided by ^{13}C -labeled sucrose, NMR, and DFT measurements. By studying fragmentation of the molecules, it could be determined that the three most reactive OH groups were in primary position, and this was proved by NMR measurements as well. Since the amount of products derived from secondary OH groups were low, NMR measurements were not appropriate for the analysis of those molecules. Hence, electron density around sucrose's oxygen atoms was also calculated, by which rate constants could be assigned to the corresponding secondary OH groups. It was discovered that sucrose's OH groups are less reactive than those of glycerol or sorbitol. Moreover, it was calculated that ratio of the two most reactive OH groups (0.84) was similar to the value obtained for sorbitol (0.82). Temperature dependence measurements clearly proved that higher temperature favoured crosslink formation, while at lower temperature polymers with less crosslinks were expected.

Comparing the alkoxyated pentaerythritol derivatives, it can be stated that the ethoxyated compound has a higher reactivity than the propoxyated material. This was also proved by NMR measurements, by means of which primary (16%) and secondary (84%) OH group content was also calculated. The results proved that PE was more reactive than its derivatives.

As it can be seen in figure 53, the most reactive molecule in case of polyol excess was Petol, which can be explained by its catalytic effect. The high Petol content also meant high catalyst content in that reaction. The second and

third most reactive substances were PE and TMP. Although hydroxyl groups of TMP are more reactive than that of PE, the reactivity of pentaerythritol molecule was higher, since it contains 4 primary hydroxyl groups (while TMP contains 3). Alkoxyated pentaerythritol derivatives (PEEO: 4th, PEPO: 8th) were measured to be less reactive compared to PE due to the presence of alkoxy groups and secondary hydroxyl groups. Glycerol (5th), sorbitol (6th), and sucrose (7th) also have decreased reactivity. These molecules contain less primary, and more secondary hydroxyl groups than the most reactive substances, and the cyclic structure of sucrose also reduces its reactivity. In case of glycerol, sorbitol, and sucrose reactivity ratio of primary and secondary hydroxyl groups were also calculated, which can be seen in figure 54. While for glycerol, the secondary hydroxyl group possesses 11.6% of the total reactivity, for sorbitol and sucrose these values are 19.6% and 27.6%, respectively.

In addition, the reactions were also carried out in high isocyanate excess. Having obtained the rate constants for sorbitol and sucrose, the following was observed: in the case of high alcohol excess the reactivity difference between the most and least reactive hydroxyl groups was one order of magnitude, while in the case of high isocyanate excess the difference was higher than two orders of magnitude. This can be explained by negative inductive and steric effects.

For the ethoxylated and propoxylated derivatives, it was determined that reactivities of OH groups slightly decreased in time. This proved that in case of long oligomer chains the functional groups were so far from each other that steric and inductive effects became less significant. Moreover, in high isocyanate excess, the ratio of primary and secondary OH groups (3.94) was nearly identical to that value, which was obtained for high alcohol excess (3.84). Consequently, it can be stated that relative reactivities do not depend on which material is applied in high excess. In addition, it was proved that the values of

rate constants decrease in time, which was possibly due to negative inductive and steric effects.

Similar tendency was also experienced in the case of PE and TMP.

The reactivity order of the polyols for isocyanate excess can be seen in figure 55. The most reactive molecule was sorbitol, then sucrose, and Petol. The decreased reactivity of petol can be explained by the reaction condition. In this case less amount of petol was used, which also meant less catalyst concentration. It can also be assumed that catalytic effect of Petol continuously decreases in time. The 4th, 5th, 6th and 7th most reactive molecules were glycerol, TMP, PEE0 and PE. The propoxylated pentaerythritol, due to the high amount of secondary hydroxyl groups, happened to be the least reactive molecule for isocyanate excess, too.

For isocyanate excess, alkoxyated derivatives have less reactivity compared to sugar alcohol and carbohydrate, however, their reactivity does not considerably change in time, which explains why these molecules are frequently used in industry. This phenomenon is shown in figure 56.

In the case of glycerol, sorbitol and sucrose, kinetically equivalent functionality values were calculated. The results unambiguously showed that glycerol and sorbitol could be considered bifunctional molecules (chain extender), while sucrose acted as a trifunctional material (crosslinker).

7. Irodalomjegyzék

1. A. Samimi. *Use of Polyurethane Coating to Prevent Corrosion in Oil and Gas Pipelines Transfer*. International Journal of Innovation and Applied Studies, ISSR Journals, **2012**, 1 (2), pp.186-193.
2. B.F. Malichenko, O. N. Tsypina, A. Y. Nesterov, A. S. Shevlyakov, Y. S. Lipatov. *Polyurethanes from toluylene di-isocyanates and 1,4-butanediol*. Polymer Science U.S.S.R., **1967**, 9(12), 2975–2979.
3. I. Izarra, A. M. Borreguero, I. Garrido, J.F. Rodríguez, M. Carmona. *Comparison of flexible polyurethane foams properties from different polymer polyether polyols*. Polymer Testing, **2021**, 100, 107268.
4. D. Lumcharoen, O. Saravari. *Preparation and Characterization of Flexible Polyurethane Foams from Palm Oil-Based Polyol*. Advanced Materials Research, **2014**, 911, 352–356.
5. R. T. Sherman, H. Lyons. *The biological fate of implanted rigid polyurethane foam*. Journal of Surgical Research, **1969**, 9(3), 167–171.
6. N. Gama, A. Ferreira, A. Barros-Timmons. *Polyurethane Foams: Past, Present, and Future*. Materials, **2018**, 11(10), 1841.
7. P. Foreman, B. Dunn, G. Eagle. *New urethane adhesives and adhesive sealants for bonding SMC*. International Journal of Adhesion and Adhesives, **1980**, 1(2), 102–104.
8. W. Jiang, R. Hosseinpourpia, V. Biziks, S. A. Ahmed, H. Militz, S. Adamopoulos. *Preparation of Polyurethane Adhesives from Crude and Purified Liquefied Wood Sawdust*. Polymers (Basel), **2021**, 13(19), 3267.
9. G. Sung, J. G. Gwon, J. H. Kim. *Characteristics of polyurethane adhesives with various uretonimine contents in isocyanate and average alcohol functionalities*. Journal of Applied Polymer Science, **2016**, 133(31).

10. J. M. Cuevas, R. Cobos, L. Germán, B. Sierra, J. M. Laza, J. L. Vilas-Vilela. *Enhanced mar/scratch resistance in automotive clear coatings by modifying crosslinked polyurethane network with branched flexible oligomers*. Progress in Organic Coatings, **2022**, Volume 163, 106668.
11. D. Naldzhiev, D. Mumovic, D., M. Strlic. *Polyurethane insulation and household products – a systematic review of their impact on indoor environmental quality*. Building and Environment, **2019**, 106559.
12. A. Demharter. *Polyurethane rigid foam, a proven thermal insulating material for applications between +130°C and –196°C*. Cryogenics, **1998**, 38(1), 113–117.
13. S. S. Letha, A. S. Kumar, U. Nisha, M. J. Rosemary. *Electrospun polyurethane-gelatin artificial skin scaffold for wound healing*. The Journal of The Textile Institute, **2021**, 1–10.
14. S. Wendels, L. Avérous. *Biobased polyurethanes for biomedical applications*. Bioactive Materials, **2021**, 6(4), 1083–1106.
15. D. K. Chattopadhyay, K. V. S. N. Raju. *Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications*. Progress in Polymer Science, **2007**, 32(3), 352–418.
16. M. Malik, R. Kaur. *Influence of aliphatic and aromatic isocyanates on the properties of poly(ether ester) polyol based PU adhesive system*. Polymer Engineering & Science, **2017**, 58(1), 112–117.
17. A. Das, P. Mahanwar. *A Brief Discussion on Advances in Polyurethane Applications*. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, **2020**, 93-101.
18. J. Ozimek, D. Sternik, P. Radzik, E. Hebda, K. Pielichowski. *Thermal degradation of POSS-containing nanohybrid linear polyurethanes based on 1,6-hexamethylene diisocyanate*. Thermochimica Acta, **2021**, 697, 178851.

19. M. Alishiri, A. Shojaei, M. J. Abdekhodaie, H. Yeganeh. *Synthesis and characterization of biodegradable acrylated polyurethane based on poly(ϵ -caprolactone) and 1,6-hexamethylene diisocyanate*. Materials Science and Engineering: C, **2014**, 42, 763–773.
20. P. Kardar. *Preparation of polyurethane microcapsules with different polyols component for encapsulation of isophorone diisocyanate healing agent*. Progress in Organic Coatings, **2015**, 89, 271–276.
21. L. H. Chan-Chan, R. Solis-Correa, R. F. Vargas-Coronado, J. M. Cervantes-Uc, J. V. Cauich-Rodríguez, P. Quintana, P. Bartolo-Pérez. *Degradation studies on segmented polyurethanes prepared with HMDI, PCL and different chain extenders*. Acta Biomaterialia, **2010**, 6(6), 2035–2044.
22. P. Scholz, V. Wachtendorf, U. Panne, S. M. Weidner, S. M. *Degradation of MDI-based polyether and polyester-polyurethanes in various environments - Effects on molecular mass and crosslinking*. Polymer Testing, **2019**, 77, 105881.
23. H. Murakami, R. Nishiide, S. Ohira, A. Ogata. *Synthesis of MDI and PCL-diol-based polyurethanes containing [2] and [3]rotaxanes and their properties*. Polymer, **2014**, 55(24), 6239–6244.
24. S. Kumagai, S. Motokucho, R. Yabuki, A. Anzai, T. Kameda, A. Watanabe, H. Nakatani, T. Yoshioka. *Effects of hard- and soft-segment composition on pyrolysis characteristics of MDI, BD, and PTMG-based polyurethane elastomers*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **2017**, 126, 337–345.
25. D. Allan, J. H. Daly, J. J. Liggat. *Oxidative and non-oxidative degradation of a TDI-based polyurethane foam: Volatile product and condensed phase characterisation by FTIR and solid state ^{13}C NMR spectroscopy*. Polymer Degradation and Stability, **2019**, 161, 57–73.

26. H. N. Cheng, R. F. Furtado, C. R. Alves, M. do Socorro Rocha Bastos, S. Kim, A. Biswas. *Novel polyurethanes from xylan and TDI: Preparation and characterization*. International Journal of Polymer Analysis and Characterization, **2016**, 22(1), 35–42.
27. J. Blackwell, M. R. Nagarajan. *Conformational analysis of poly(MDI-butandiol) hard segment in polyurethane elastomers*. Polymer, **1981**, 22(2), 202–208.
28. N. N. Smirnova, K. V. Kandehev, A. V. Markin, T. A. Bykova, T. G. Kulagina, A. M. Fainleib. *Thermodynamics of linear polyurethanes on basis of 1,4-diisocyanatobutane with 1,4-butanediol and 1,6-hexanediol in the range from $T \rightarrow 0$ to 490 K*. Thermochimica Acta, **2006**, 445(1), 7–18.
29. A. Spokoyny, D. Jung, F. Raffan-Montoya, R. Ramachandran, Y. Zhang, T. Islamoglu, G. Marin, E. A. Qian, R. M. Dizedzic, O. K. Farha, S. I. Stoliarov. *Cross-Linked Porous Polyurethane Materials Featuring Dodecaborate Clusters as Inorganic Polyol Equivalents*. Chemical Communications, **2019**, 55, 8852-8855.
30. S. Kizil, H. Bulbul Sonmez. *Star PEG-based amphiphilic polymers: synthesis, characterization and swelling behaviors*. Polymer Bulletin, **2018**, 76, 2081–2096.
31. Y.-C. Chung, T. K. Cho, B. C. Chun. *Flexible cross-linking by both pentaerythritol and polyethyleneglycol spacer and its impact on the mechanical properties and the shape memory effects of polyurethane*. Journal of Applied Polymer Science, **2009**, 112(5), 2800–2808.
32. S. Arévalo-Alquichire, M. Morales-Gonzalez, K. Navas-Gómez, L. E. Diaz, J. A. Gómez-Tejedor, M.-A. Serrano, M. F. Valero. *Influence of Polyol/Crosslinker Blend Composition on Phase Separation and Thermo-Mechanical Properties of Polyurethane Thin Films*. Polymers, **2020**, 12(3), 666.

33. A. Magnin, E. Pollet, V. Phalip, L. Avérous. *Evaluation of biological degradation of polyurethanes*. Biotechnology Advances, **2019**, 107457.
34. S. S. Macdonald, J. H. Pereira, F. Liu, G. Tegl, A. DeGiovanni, J. F. Wardman, S. Deutsch, Y. Yoshikuni, P. D. Adams, S. G. Withers. *A Synthetic Gene Library Yields a Previously Unknown Glycoside Phosphorylase That Degrades and Assembles Poly- β -1,3-GlcNAc, Completing the Suite of β -Linked GlcNAc Polysaccharides*. ACS Central Science, **2022**, 8 (4), 430-440.
35. I. C. C. De Moraes Porto. *Polymer Biocompatibility*. Polymerization, **2012**, 47-64.
36. J. A. Galbis, M. de G. García-Martín, M. V. de Paz, E. Galbis. *Bio-Based Polyurethanes from Carbohydrate Monomers*. Aspects of Polyurethanes, **2017**, 155-192.
37. A. Solanki, J. Mehta, S. Thakore. *Structure–property relationships and biocompatibility of carbohydrate crosslinked polyurethanes*. Carbohydrate Polymers, **2014**, 110, 338–344.
38. M.-Y.Lu, A. Surányi, B. Viskolcz, B. Fiser. *Molecular Design of Sugar-Based Polyurethanes*. Croatica Chemica Acta, **2018**, 91(3).
39. K. Kizuka, S. Inoue. *Synthesis and Properties of Polyurethane Elastomers Containing Sucrose as a Cross-Linker*. Open Journal of Organic Polymer Materials, **2015**, 5, 103-112.
40. J. Xiang, S. Yang, J. Zhang, J. Wu, Y. Shao, Z. Wang, M. Yang. *The preparation of sorbitol and its application in polyurethane: a review*. Polymer Bulletin, **2022**, 79, 2667–2684.
41. Y.-C. Chung, W. S. Kim, T. K. Cho, B. C. Chun. *Effect of glycerol cross-linking and PDI on the shape memory effect and mechanical properties of polyurethane*. Fibers and Polymers, **2008**, 9(4), 388–392.

42. A. H. Shaik, R. Jain, S. Manchikanti, K. Krishnamoorthy, D. Kumar Bal, A. Rahaman, S. Agashe, M. Rehaan Chandan. *Reinstating Structural Stability of Castor Oil based Flexible Polyurethane Foam using Glycerol*. ChemistrySelect, **2020**, 5(13), 3959–3964.
43. P. Król, B. Pilch-Pitera. *Mechanical properties of crosslinked polyurethane elastomers based on well-defined prepolymers*. Journal of Applied Polymer Science, **2007**, 107(3), 1439–1448.
44. H. J. Choi, J. H. Kim. *Static and dynamic comfort properties of polyurethane foams including a flexible amine crosslinker*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, **2020**, 90, 260–265.
45. A. F. Senyurt, C. E. Hoyle, H. Wei, S. G. Piland, T. E. Gould. *Thermal and Mechanical Properties of Cross-Linked Photopolymers Based on Multifunctional Thiol–Urethane Ene Monomers*. Macromolecules, **2007**, 40(9), 3174–3182.
46. J. Moon, T. K. Sinha, S. B. Kwak, J. U. Ha, J. S. Oh. *Study on Seating Comfort of Polyurethane Multilayer Seat Cushions*. International Journal of Automotive Technology, **2020**, 21(5), 1089–1095.
47. N. Gama, A. Ferreira, A. Barros-Timmons. *Polyurethane Foams: Past, Present, and Future*. Materials, **2018**, 11(10), 1841.
48. P. Scarfato, L. Di Maio, L. Incarnato. *Structure and physical-mechanical properties related to comfort of flexible polyurethane foams for mattress and effects of artificial weathering*. Composites Part B: Engineering, **2017**, 109, 45–52.
49. G. Kiss, G. Rusu, G. Bandur, I. Hulka, D. Romecki, F. Péter. *Advances in Low-Density Flexible Polyurethane Foams by Optimized Incorporation of High Amount of Recycled Polyol*. Polymers, **2021**, 13(11), 1736.
50. M. Szycher. *Szycher's Handbook of Polyurethanes* (2nd ed.). CRC press, **2012**.

51. D. B. Morris, B. Fogg. *Rigid polyurethane foam: Refrigerator cabinet design and construction*. International Journal of Refrigeration, **1979**, 2(2), 105–112.
52. S.-X. Wang, H.-B Zhao, W.-H. Rao, S.-C. Huang, T. Wang, W. Liao, Y. Z. Wang. *Inherently flame-retardant rigid polyurethane foams with excellent thermal insulation and mechanical properties*. Polymer, **2018**, 153, 616–625.
53. C. Yang, L. Fischer, S. Maranda, J. Worlitschek. *Rigid polyurethane foams incorporated with phase change materials: A state-of-the-art review and future research pathways*. Energy and Buildings, **2015**, 87, 25–36.
54. M. F. Sonnenschein. *Polyurethanes: Science Technology Markets and Trends*. Wiley, **2015**.
55. A. Von Wurtz. *Ueber die Verbindungen der Cyanursäure und Cyansäure mit Aethyloxyd, Methyloxyd, Amyloxyd und die daraus entstehenden Producte; Acetyl- und Metacetylharnstoff, Methylamin, Aethylamin, Valeramin*. Annalen Der Chemie Und Pharmacie, **1849**, 71(3), 326–342.
56. E. A. Larson, J. Lee, A. Paulson, Y. J. Lee. *Structural Analysis of Polyurethane Monomers by Pyrolysis GC TOFMS via Dopant-Assisted Atmospheric Pressure Chemical Ionization*. Journal of the American Society for Mass Spectrometry, **2019**, 30(6), 1046–1058.
57. K. Kojio, M. Furukawa, Y. Nonaka, S. Nakamura. *Control of Mechanical Properties of Thermoplastic Polyurethane Elastomers by Restriction of Crystallization of Soft Segment*. Materials, **2010**, 3(12), 5097–5110.
58. P. J. Peruzzo, P. S. Anbinder, O. R. Pardini, J. R. Vega, J. I. Amalvy. *Influence of diisocyanate structure on the morphology and properties of waterborne polyurethane-acrylates*. Polymer Journal, **2011**, 44(3), 232–239.

59. L. Jiang, Z. Ren, W. Zhao, W. Liu, H. Liu, C. Zhu. *Synthesis and structure/properties characterizations of four polyurethane model hard segments*. Royal Society Open Science, **2018**, 5(7), 180536.
60. E. Sharmin, F. Zafar. *Polyurethane: An Introduction*. Polyurethane, **2012**.
61. L. Gabriel, C. Zavaglia, A. Jardini, C. Dias, R. Maciel Filho. *Isocyanates as Precursors to Biomedical Polyurethanes*. Chemical Engineering Transactions, **2014**, 38, 253-258.
62. N. Von der Assen, M. Lampe, L. Müller, A. Bardow. *Life-Cycle Assessment Principles for the Integrated Product and Process Design of Polymers from CO₂*. Computer Aided Chemical Engineering, **2015**, 1235–1240.
63. J. K. Fink. *Poly(urethane)s*. Reactive Polymers: Fundamentals and Applications, **2018**, 71–138.
64. D. Glittenberg. *Starch-Based Biopolymers in Paper, Corrugating, and Other Industrial Applications*. Polymer Science: A Comprehensive Reference, **2012**, 165–193.
65. H. Shirasaka, S. Inoue, K. Asai, H. Okamoto. *Polyurethane Urea Elastomer Having Monodisperse Poly(oxytetramethylene) as a Soft Segment with a Uniform Hard Segment*. Macromolecules, **2000**, 33(7), 2776–2778.
66. M. J. O’Sickey, B. D. Lawrey, G. L. Wilkes. *Structure-property relationships of poly(urethane-urea)s with ultralow monol content poly(propylene glycol) soft segments. III. influence of mixed soft segments of ultralow monol poly(propylene glycol), poly(tetramethylene ether glycol), and tri(propylene glycol)*. Journal of Applied Polymer Science, **2003**, 89(13), 3520–3529.
67. C. A. Lukey. *Thermoset Coatings*. Encyclopedia of Materials: Science and Technology, **2001**, 9209–9215.
68. T. Yazıcı, M. Çelebi. *Synthesis and Characterization of Bio-Based Polyester Polyol*. JOTCSA, **2016**, 3(3):721–30.

69. K. P. Ang, C. S. Lee, S. F. Cheng, C. H. Chuah. *Synthesis of palm oil-based polyester polyol for polyurethane adhesive production*. Journal of Applied Polymer Science, **2013**, 131(6).
70. N. Muhammad Zain, S. H. Ahmad, E. S. Ali, S. A. Zubir, N. A. Ahad. *Characteristics of Hydrolysis Resistant Polycaprolactone/Palm Kernel Oil Based Polyol*. Advanced Materials Research, **2012**, 576, 334–337.
71. S.-H. Pyo, P. Persson, M. A. Mollaahmad, K. Sörensen, S. Lundmark, R. Hatti-Kaul. *Cyclic carbonates as monomers for phosgene- and isocyanate-free polyurethanes and polycarbonates*. Pure and Applied Chemistry, **2011**, 84(3), 637–661.
72. Z. S. Petrović, M. Ilavský, K. Dusek, M. Vidaković, I. Javni, bozo Banjanin. *The effect of crosslinking on properties of polyurethane elastomers*. Journal of Applied Polymer Science, **1991**, 42(2), 391–398.
73. T-T. Hsieh, K-H. Hsieh, G. P. Simon, C. Tiu, H-P. Hsu. *Effect of crosslinking density on the physical properties of interpenetrating polymer networks of polyurethane and 2-hydroxyethyl methacrylate-terminated polyurethane*. Journal of Polymer Research, **1998**, 153 - 162.
74. E. Kontou, G. Spathis, M. Niaounakis, V. Kefalas. *Physical and chemical cross-linking effects in polyurethane elastomers*. Colloid & Polymer Science, **1990**, 268(7), 636–644.
75. B.-S. Chiou, P. E. Schoen. *Effects of crosslinking on thermal and mechanical properties of polyurethanes*. Journal of Applied Polymer Science, **2001**, 83(1), 212–223.
76. F. Zhao, W. Bi, S. Zhao. *Influence of Crosslink Density on Mechanical Properties of Natural Rubber Vulcanizates*. Journal of Macromolecular Science, Part B, **2011**, 50(7), 1460–1469.

77. R. Hagen, L. Salmén, B. Stenberg. *Effects of the type of crosslink on viscoelastic properties of natural rubber*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, **1996**, 34(12), 1997–2006.
78. J. L. Valentín, J. Carretero-González, I. Mora-Barrantes, W. Chassé, K. Saalwächter. Uncertainties in the Determination of Cross-Link Density by Equilibrium Swelling Experiments in Natural Rubber. *Macromolecules*, **2008**, 41(13), 4717–4729.
79. H. Knözinger, K. Kochloefl. *Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, **2003**.
80. R. Van Maris, Y. Tamano, H. Yoshimura, K. M. Gay. *Polyurethane Catalysis by Tertiary Amines*. Journal of Cellular Plastics, **2005**, 41(4), 305–322.
81. A. L. Silva, J. C. Bordado. *Recent Developments in Polyurethane Catalysis: Catalytic Mechanisms Review*. Catalysis Reviews, **2004**, 46(1), 31–51.
82. R. Bacaloglu, L. Cotarcă, N. Marcu, S. Tölgyi. *Kinetics and mechanism of isocyanate reactions. II. Reactions of Aryl Isocyanates with Alcohols in the presence of tertiary amines*. Journal Für Praktische Chemie, **1988**, 330(4), 530–540.
83. H. Sardon, A. Pascual, D. Mecerreyes, D. Taton, H. Cramail, J. L. Hedrick. *Synthesis of Polyurethanes Using Organocatalysis: A Perspective*. *Macromolecules*, **2015**, 48(10), 3153–3165.
84. G. N. Marchenko, D. G. Batyr, M. S. Fedoseyev, V. T. Balan. *Catalytic activity of the adducts of aromatic and heterocyclic amines with cobalt (II) β -diketonate in polyurethane formation*. Polymer Science U.S.S.R., **1972**, 14(2), 516–525.
85. W. J. Blank, Z. A. He, E. T. Hessel. *Catalysis of the isocyanate-hydroxyl reaction by non-tin catalysts*. Progress in Organic Coatings, **1999**, 35(1-4), 19–29.

86. P. Arnould, L. Bosco, F. Sanz, F. N. Simon, S. Fouquay, G. Michaud, J. Raynaud, V. Monteil. *Identifying competitive tin- or metal-free catalyst combinations to tailor polyurethane prepolymer and network properties*. Polymer Chemistry, **2020**, 11(36), 5725–5734.
87. D. Grzęda, G. Węgrzyk, A. Nowak, G. Komorowska, L. Szczepkowski, J. Ryszkowska. *Effect of Different Amine Catalysts on the Thermomechanical and Cytotoxic Properties of 'Visco'-Type Polyurethane Foam for Biomedical Applications*. Materials, **2023**, 16(4):1527.
88. S. Ephraim, A. E. Woodward, R. B. Mesrobian. *Kinetic Studies of the Reaction of Phenyl Isocyanate with Alcohols in Various Solvents*. Journal of the American Chemical Society, **1958**, 80(6), 1326–1328.
89. K. G. Flynn, D. R. Nenortas. *Kinetics and Mechanism of the Reaction between Phenyl Isocyanate and Alcohols. Strong Base Catalysis and Deuterium Isotope Effects*. The Journal of Organic Chemistry, **1963**, 28(12), 3527–3530.
90. M.-C. Chang, S.-A. Chen. *Kinetics and mechanism of urethane reactions: Phenyl isocyanate–alcohol systems*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, **1987**, 25(9), 2543–2559.
91. C. O. C. López, Z. Fejes, B. Viskolcz. *Microreactor assisted method for studying isocyanate–alcohol reaction kinetics*. Journal of Flow Chemistry, **2019**, 9(3).
92. P. Noriega, G. Gortaire, E. Osorio. *Mass Spectrometry and Its Importance for the Analysis and Discovery of Active Molecules in Natural Products*. Natural Drugs from Plants, **2022**.
93. C. S. Ho, C. W. Lam, M. H. Chan, R. C. Cheung, L. K. Law, L. C. Lit, K. F. Ng, M. W. Suen, H. L. Tai. *Electrospray ionisation mass spectrometry: principles and clinical applications*. Clin Biochem Rev, **2003**, 24(1):3-12.

94. D. Garrozzo, G. Impallomeni, E. Spina, L. Sturiale, F. Zanetti. *Matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry of polysaccharides*. Rapid Communications in Mass Spectrometry, **1995**, 9(10), 937–941.
95. T. Yalcin, Y. Dai, L. Li. *Matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry for polymer analysis: solvent effect in sample preparation*. Journal of the American Society for Mass Spectrometry, **1998**, 9(12), 1303–1310.
96. S. N. Thomas. *Mass spectrometry. Contemporary Practice in Clinical Chemistry*. Academic Press, **2019**, 171–185.
97. O. E. Petrova, K. Sauer. *High-Performance Liquid Chromatography (HPLC)-Based Detection and Quantitation of Cellular c-di-GMP*. Methods in Molecular Biology, **2017**, 33–43.
98. A. H. Ali. *High-Performance Liquid Chromatography (HPLC): A review*. Annals of Advances in Chemistry, **2022**, 6: 010-020.
99. R. Malviya, V. Bansal, O. Pal, P. Sharma. *High performance liquid chromatography: A short review*. Journal of Global Pharma Technology, **2010**, 2. 22-26.
100. K. M. Kadish, X. Mu, J. E. Anderson. *Recommended methods for the purification of solvents and tests for impurities: Benzene and toluene*. Pure and Applied Chemistry, **1989**, 61(10), 1823–1828.
101. K. Bock, R. U. Lemieux. *The conformational properties of sucrose in aqueous solution: intramolecular hydrogen-bonding*. Carbohydrate Research, **1982**, 100(1), 63–74.
102. G. Batta, A. Lipták. *An approach to oligosaccharide sequencing: 2D n.m.r. DEPT experiment for detection of interglycosidic ^{13}C – ^1H spin–spin coupling*. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, **1985**, (6), 368–370.

103. A. Bax, M. F. Summers. *Proton and carbon-13 assignments from sensitivity-enhanced detection of heteronuclear multiple-bond connectivity by 2D multiple quantum NMR*. Journal of the American Chemical Society, **1986**, 108(8), 2093–2094.
104. K. E. Kövér, G. Batta. *A General Scheme for Suppression of ABX Strong Coupling Signals in Heteronuclear Scalar and Dipolar Correlation Experiments*. Journal of Magnetic Resonance, **1999**, 138(1), 89–97.
105. M. Wojtania, P. Kubisa, S. Penczek. *Polymerization of propylene oxide by activated monomer mechanism. Suppression of macrocyclics formation*. Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia, **1986**, 6(1), 201–206.
106. Y. Zhao, D. G. Truhlar. *The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals*. Theoretical Chemistry Accounts, **2007**, 120(1-3), 215–241.
107. A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs. *Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr*. The Journal of Chemical Physics, **1994**, 100(8), 5829–5835.
108. F. Weigend, R. Ahlrichs. *Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy*. Physical Chemistry Chemical Physics, **2005**, 7(18), 3297.
109. F. Weigend. *Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn*. Physical Chemistry Chemical Physics, **2006**, 8(9), 1057.
110. H. M. Berman. *The Protein Data Bank*. Nucleic Acids Research, **2000**, 28(1), 235–242.

111. E. L. Ulrich, H. Akutsu, J. F. Doreleijers, Y. Harano, Y. E. Ioannidis, J. Lin, M. Livny, S. Mading, D. Maziuk, Z. Miller, E. Nakatani, C. F. Schulte, D. E. Tolmie, R. K. Wenger, H. Yao, J. L. Markley. *BioMagResBank*. Nucleic Acids Research, **2007**, 36(Database), D402–D408.
112. J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi. *Quantum Mechanical Continuum Solvation Models*. Chemical Reviews, **2005**, 105(8), 2999–3094.
113. S. Miertuš, E. Scrocco, J. Tomasi. *Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of AB initio molecular potentials for the prevision of solvent effects*. Chemical Physics, **1981**, 55(1), 117–129.
114. A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar. *Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions*. The Journal of Physical Chemistry B, **2009**, 113(18), 6378–6396.
115. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, et al. Gaussian 16, Revision A.03; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA, **2016**.
116. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E.

- Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski and D. J. Fox, Gaussian 09, Revision E.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2013**.
117. T. Nagy, B. Antal, K. Czifrák, I. Papp, J. Karger-Kocsis, M. Zsuga, S. Kéki. *New insight into the kinetics of diisocyanate-alcohol reactions by high-performance liquid chromatography and mass spectrometry*. Journal of Applied Polymer Science, **2015**, 132(25).
118. L. Nagy, T. Nagy, Á. Kuki, M. Purgel, M. Zsuga, S. Kéki. *Kinetics of Uncatalyzed Reactions of 2,4'- and 4,4'-Diphenylmethane-Diisocyanate with Primary and Secondary Alcohols*. International Journal of Chemical Kinetics, **2017**, 49(9), 643–655.
119. T. J. Waybright, J. R. Britt, T. G. McCloud. *Overcoming Problems of Compound Storage in DMSO: Solvent and Process Alternatives*. Journal of Biomolecular Screening, **2009**, 14(6), 708–715.
120. H. Bateman. *Solution of a system of differential equations occurring in the theory of radioactive transformations*. Cambridge Philosophical Society, **1910**, 15. 423-427.
121. Y. Queneau, S. Jarosz, B. Lewandowski, J. Fitremann. *Sucrose chemistry and applications of sucrochemicals*. Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry, **2007**, Volume 61, 217-292.
122. M. Bednarek, P. Kubisa, S. Penczek. *Polymerization of propylene oxide by activated monomer mechanism - kinetics*. Die Makromolekulare Chemie, **1989**, 15(S19891), 49–60.