



A PROPILÉN-KARBONÁT GYŰRŰFELNYÍLÁSOS ÉS ELIMINÁCIÓS POLIMERIZÁCIÓJA

Doktori (PhD) értekezés tézisei

Török János

Okleveles vegyész

Témavezető:

Dr. Zsuga Miklós

egyetemi tanár

a kémiai tudomány doktora

Debreceni Egyetem,
Alkalmazott Kémiai Tanszék

Debrecen, 2005.

I. Bevezetés

Az öttagú gyűrűs karbonátok (etilén- és propilén-karbonát) gyűrűfelníylásos polimerizációja magas hőmérsékleten ($> 100\text{ °C}$) játszódik le Lewis-sav, bázis vagy átészterezési katalizátor jelenlétében. A folyamatot széndioxid kilépés kíséri és poli(éter-karbonát)-ok keletkeznek.

Az etilén-karbonát (EC) és propilén-karbonát oligomerizációja Biszfenol-A katalizátor jelenlétében ipari szempontból értékes oligo-étereket eredményez. A megfelelő karbonát alkalmazásával az etilén-oxid és a propilén-oxid kiváltható, így a megfelelő oligo-éter állítható elő. Korábbi kromatográfiás méréseink alapján a propilén-karbonát Biszfenol-A rendszerben di- és trimer termékek képződtek. Célul tűztük ki a di- és trimerizáció részletes vizsgálatát és a reakciómechanizmus felderítését.

A Biszfenol-A-val szerzett tapasztalatok után megvizsgáltuk a propilén-karbonát oligomerizációját különböző monofunkciós, szubsztituált fenol származékok (fenol, p-tercbutil-fenol, p-krezol, p-klór-fenol) jelenlétében és heterotelekelikus oligomereket állítottunk elő.

A különböző tulajdonságú monomeregységet tartalmazó kooligomerek speciális tulajdonságú gyanták értékes kiindulási anyagai lehetnek. Ilyen tulajdonság lehet például a hidrofil/hidrofób viselkedés (etilén-oxid és propilén-oxid esetében), vagy a széles tartományban változtatható mechanikai tulajdonságok (például a propilén-oxid és kaprolakton esetében). Célunk volt megvizsgálni a kopolimerizáció lehetőségét úgy, hogy random biner (PO-EO, PO-CL és EO-CL) kopolimereket állítottunk elő tömbpolimerizációban.

II. Alkalmazott polimerizációs és műszeres módszerek

Telekelikus polimerek előállítása

A telekelikus oligomereket tömbpolimerizációs reakcióban szintetizáltuk. A gyantafőző reaktorba bemértük a számított mennyiségű iniciátort, a katalizátort (KHCO_3) és a monomert (propilén-karbonát). A kísérleteink során bifunkciós iniciátorként Biszfenol-A-t, monofunkciós iniciátorként pedig különböző szubsztituált fenolokat (fenol, p-tercbutil-fenol, p-krezol, p-klór-fenol) használtunk. A kopolimerizáció során iniciátorként csak p-tercbutil-fenolt használtunk, a komonomerként pedig propilén-karbonátot, etilén-karbonátot és ϵ -kapolaktont alkalmaztunk. A reakcióelegyet lassú nitrogénáram alatt szobahőmérsékleten kevertettük 1 órát, majd újabb 1 óra alatt $160\text{ }^\circ\text{C}$ -ra emeltük a hőmérsékletet. 23 óráig tartottuk ezen a hőmérsékleten, majd a reakcióelegy lehűtésével befagyasztottuk a reakciót.

Telekelikus oligomerek karakterizálása

Molekulatömeg-eloszlás meghatározáshoz méretkizárásos kromatográfiát (Waters W600 pumpa, W490 UV- és W410 RI-detektor) és tömegspektrometriás méréseket (Bruker BiFlex III MALDI-TOF és Bruker BioTOF II ESI-TOF) használtunk. A funkciós csoportok meghatározását a tömegspektrometriás eredményekből végeztük. A kopolimereket HPLC/MS (Waters W2695 Separations Module, W2996 DAD detektor és Bruker BioTOF II ESI-TOF) módszerrel tanulmányoztuk.

A szerkezeti információkhoz ^1H - és ^{13}C -NMR spektrumokat, (Bruker AM 360), valamint PSD MALDI-TOF MS/MS spektrumokat (Bruker BiFlex III MALDI-TOF) vettünk fel.

III. Új tudományos eredmények

1. Homotelekelikus oligomerek előállítás és vizsgálata

A propilén-karbonát eliminációs oligomerizációját tanulmányoztuk biszfenol-A/ KHCO_3 iniciátorrendszer jelenlétében. A kapott reakcióelegyet mátrix segített lézer deszorpció/ionizációs tömegspektrometriával (MALDI-TOF MS) vizsgáltuk. Méréseink alapján öt oligomersorozatot azonosítottunk. Az első sorozat elemei csak propilén-oxid egységeket és Biszfenol-A iniciátormaradékot tartalmazott. A második sorozatban az iniciátormaradék és a propilén-oxid egységek mellett egy propilén-karbonát egység is beépült a láncba. A harmadik sorozat elemei az első és a második sorozat elemeiből keletkezik kondenzációs reakcióban, vízkilépéssel. A negyedik sorozat szintén kondenzációs termék, a második sorozat két elemének kondenzációjával áll elő. Az utolsó sorozat trimer termék, egy első sorozatbeli és két második sorozatbeli oligomer kondenzációjával keletkezik.

Első megfigyelésünk az volt, hogy a karbonátegység beépülésének kicsi a valószínűsége az alkalmazott $160\text{ }^\circ\text{C}$ -os hőmérsékleten. Második megfigyelésünk, hogy a di- és trimerizációhoz láncvégi karbonátegység szükséges. A tömegspektrometriás eredményekkel jól megegyeztek a ^1H -, ^{13}C -NMR és a méretkizárásos kromatográfia eredményei. Ezek alapján az oligomerizációra az alábbi mechanizmust javasoljuk:

A propilén-karbonáttal az alkoxid anion kétféle képpen reagálhat. Első lehetőség a karbonil szénatomon történő támadás. Ebben az esetben, megfordítható reakcióban oligokarbonát keletkezik. A második úton az alkoxid ion az alkilén szénatommal reagál, a láncvégi karbonátegységből szén-dioxid lép ki, így irreverzibilis reakcióban propilén-oxid egység épül be a láncba. Ha csak az alkilén szénatomon történne az anion támadása, akkor az oligomer csak propilén-oxid egységeket tartalmazna. Ugyanakkor ebben az esetben egyszerre van jelen a reakcióelegyben a láncvégi karbonát és alkoxid csoport. Mivel a

karbonátcsoport gyengébb nukleofil, mint az alkoxid, ezért a propilén-karbonát gyűrűt nem nyitja fel, viszont reagálhat az alkohol csoporttal.

A második sorozat karbonátegységet is tartalmaz, helyzetének meghatározására PSD MALDI-TOF MS/MS mérést végeztünk.

A fragmentáció során 160 Da-os tömegvesztést tapasztaltunk, ami megfelel egy propilén-oxid és egy propilén-karbonát egységnek. A karbonát kötés jelenlétét lúgos hidrolízissel is igazoltuk. A hidrolizált oligomer már nem tartalmazott karbonátegységeket, csupán az első sorozat tagjait sikerült kimutatni.

Fenti eredményeink alapján kijelenthetjük, hogy az alkalmazott körülmények között mindkét úton lejátszódik a reakció.

2. Heterotelekelikus oligomerek előállítása és vizsgálata

A propilén-karbonát gyűrűfelnyílásos oligomerizációját vizsgáltuk különböző monofunkciós szubsztituált fenolok és KHCO_3 jelenlétében. A termékeket MALDI-TOF és ESI-TOF tömegspektrometriával azonosítottuk. A tömegspektrumok alapján különböző funkcionalitású sorozatokat azonosítottunk. Az első sorozat az iniciátormaradék mellett csak propilén-oxid egységet tartalmaz. A második sorozatban a propilén-oxid egységek mellett már egy propilén-karbonát egység is megtalálható, valamint tartalmazza az iniciátormaradékot. A karbonátegység helyzete lehet láncközi vagy láncvégi, ezt nem lehet eldönteni egy egyszerű tömegspektrometriás mérésből. A harmadik sorozat tagjai tulajdonképpen hidroxil-láncvégű poli(propilén-glikol)-ok. A két utolsó sorozat mindegyike kondenzált sorozat, az első és a második, illetve két második sorozatbeli elem kondenzációjával állt elő.

A felvételek alapján egyértelmű, hogy a reakcióban a propilén-oxid egység mellett propilén-karbonát is beépül a láncba, megteremtve a kondenzáció lehetőségét. A karbonát tartalmú oligomerek szerkezetét PSD MALDI-TOF MS/MS módszerrel vizsgáltuk.

A karbonátegységet tartalmazó sorozatok PSD MALDI-TOF MS/MS vizsgálata során felderítettük a karbonátegység helyzetét. Az eredmények azt mutatják, hogy a karbonátegység nem a lánc végén van. Lúgos hidrolízis után csak az első és harmadik sorozat tagjait kaptuk. Elvégeztük az oligomerek szétválasztását fordított fázisú nagyhatékonyságú folyadékkromatográfiával. A kromatogram UV csúcsait off-line MALDI-TOF és ESI-TOF módszerrel azonosítottuk.

A tömegspektrometriás eredmények alapján az oligomerizációs reakció mechanizmusa lényegében azonos a homotelekelikus oligomereknél leírtakkal. A hidroxiltelekelikus oligomerek jelenléte bizonyíték a karbonát kötések hasadására az oligomerizációs reakció körülményei között.

3. Biner kopolimerek előállítása és tanulmányozása LC/MS-sel

Biner random kopolimerek előállítását tanulmányoztuk p-tercbutil-fenol/ KHCO_3 iniciátorrendszerrel a következő monomerekből: etilén-karbonát, propilén-karbonát és ϵ -kapolakton. A HPLC/MS vizsgálataink alapján három fő oligomersorozatot azonosítottunk. Végcsoportként p-tercbutil-fenil és hidroxil csoportot azonosítottunk, valamint egyértelműen bizonyítottuk a gyűrűs oligomerek jelenlétét. A nyílt láncú sorozatokban a fő sorozatokhoz képest nagyon kis mennyiségben találtunk karbonátkötést tartalmazó sorozatot is, a gyűrűs oligomereknél viszont nem. A kooligomerizáció mellett a propilén-karbonát és az etilén-karbonát homooligomerizációja is lejátszódott, az ϵ -kapolakton esetében lineáris homooligomert nem találtunk.

Az etilén-karbonát és ϵ -kapolakton kopolimerizációja esetén az n_{EO} és n_{CL} egységet tartalmazó tercbutil-fenil végcsoportú oligomer nominális tömege megegyezik az $n_{\text{EO}+3}$ és n_{CL} számú komonomert tartalmazó hidroxil végcsoportú oligomer tömegével. Természetesen egyszerű tömegspektrometriás méréssel nem lehet meghatározni, hogy melyik oligomersorozat van jelen, ezért a tömegspektrometriás mérést folyadékkromatográfiával kombináltuk. Az

extrahált ion kromatogramok segítségével megfigyeltük, hogy ugyanahhoz a tömeghez két kromatográfiás csúcs tartozik egy kisebb és egy nagyobb retenciós idővel. A pontos azonosítást a párhuzamos UV detektálás segítette, ugyanis a kisebb retenciós idejű csúcsonál nem tapasztaltunk UV elnyelést, tehát ez a hidroxil-végsoportozhoz tartozik, a nagyobb retenciós idő, ahol intenzív UV elnyelés is volt, a tercbutil-fenilhez.

Az etilén-oxid és propilén-oxid kooligomer esetében is elvégeztük az extrahált ion kromatogramok vizsgálatát. Azt tapasztaltuk, hogy a gyűrűs kooligomerek esetében a kapacitásfaktor logaritmus (logk) lineárisan változik a propilén-oxid egységek számával és független az etilén-oxid egységek számától. Eredményeink alapján a lineáris és a gyűrűs oligomerek kialakulásának mechanizmusa a következő:

Az alkoxid láncvég nukleofil támadása (backbiting) a láncközi alkilén szénatomon gyűrűs oligomert eredményez. Ugyanez a támadás a karbonátcsoport karbonil szénatomján karbonáttartalmú kooligomert eredményezne, de ilyen oligomersorozatot nem találtunk, tehát az alkalmazott reakciókörülmények között ez a reakció nem játszódik le. Az észter csoport karbonil-szénatomján történő nukleofil támadás egy gyűrűs és egy alkoxid végű lineáris kooligomert eredményez.

IV. Tudományos közlemények és konferenciárészvételek

1. Az értekezés témájához kapcsolódó közlemények

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

2. Egyéb közlemények

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

3. Az értekezés témájához kapcsolódó konferenciárészvételek

1. László Sz. Szilágyi, Sándor Kéki, János Török, György Deák, Miklós Zsuga: A MALDI-TOF MS alkalmazása a kémiai szerkezetfelderítésben, Nemzetközi Vegyészkonferencia, Arad, Románia (2001) (előadás)
2. S. Kéki, I. Bodnár, J. Borda, J. Török, Gy. Deák, M. Zsuga, „*MALDI MS Characterization of Polar Synthetic Polymers*”, IUPAC World Polymer Congress 2002: 39th International Symposium on Macromolecules, Beijing, China, July 7-12 2002. (előadás)
3. S. Kéki, I. Bodnár, J. Borda, J. Török, Gy. Deák, M. Zsuga, „*MALDI MS characterization of biologically degradable polymers*”, MoDeSt 2002. Second International Conference on Polymer Modification, Degradation and Stabilisation Budapest, Hungary, 30 June - 4 July 2002. (Keynote lecture)
4. Sándor Kéki, János Török, György Deák, Miklós Zsuga, „*Heterotechellic Polypropylene Oxide Oligomers by Anionic Ring Opening Polymerization of Propylene Carbonate*”, IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization, Boston, MA, June 30-July 04. 2003. (előadás)

5. Török János, Kéki Sándor, Deák György, Zsuga Miklós, *„Propilén-karbonát gyűrűfelnnyílásos polimerizációja fenolátokkal”*, Vegyészkonferencia Kolozsvár, Románia, 2000. november 17-19. (előadás)
6. Török János, Kéki Sándor, Deák György, Zsuga Miklós, *„Ring-opening oligomerization of propylene carbonate initiated by the Bisphenol-A/KHCO₃ system: a matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectroscopic study of the oligomers formed”*, Zilele Academice Aradene, Arad, 2001. május 18-20. (előadás)
7. Deák György, Kéki Sándor, Török János és Zsuga Miklós, *„Etilén- és propilén-oxid oligomerek szintézise és karakterizálása”*, VII. Vegyészkonferencia, Félixfürdő, 2001. november 16-18. (előadás)
8. Török János, Deák György, Kéki Sándor, Zsuga Miklós, *„Heterotelekelikus propilén-karbonát-oligomerek szintézise”*, VII. Vegyészkonferencia, Félixfürdő, 2001. november 16-18. (előadás)
9. Török János, Deák György, Kéki Sándor, Zsuga Miklós, *„A propilén-karbonát gyűrűfelnnyílásos/eliminációs polimerizációja: fenol/bázis iniciátorrendszerrel”*, Mechanoplast 2002, Gyula, 2002. március 12-14. (előadás)
10. Deák Gy., Török J., Kéki S., Zsuga M., *„Propilén-karbonát alapú heterotelekelikus polimerek szintézise”*, Aradi Akadémiai Napok, Arad, 2003. május 16-17. (előadás)
11. Török J., Deák Gy., Kéki S., Zsuga M. *„Propilén-oxid tartalmú kopolimerek előállítása és karakterizálása”*, IX. Vegyészkonferencia, Kolozsvár, 2003. november 14-16. (előadás)
12. Kéki Sándor, Török János, Bodnár Ildikó, Borda Jenő, Deák György, Zsuga Miklós, *„Szintetikus polimerek vizsgálata MALDI-TOF MS módszerrel”*, MTA Anyagtudományi és Technológiai Komplex Bizottságának Modern anyagtudomány: szerkezet, funkció, vizsgálati módszerek című ülése. Budapest, MTA, 2002. május 10. (előadás)

4. Egyéb konferenciárszvételek

1. Szilágyi Sz. László, Kéki Sándor, Török János, Deák György, Zsuga Miklós, „Ezüst-klaszterek előállítása MALDI körülmények között” Nemzetközi Vegyészkonferencia, Arad, Románia (2003)(előadás)
2. J. Török, S. Kéki, Gy. Deák, L. Daróczi, M. Zsuga, „Association of StarburstTM (PAMAM) Dendrimer Generation 4 in the Presence of Metal Ions”, 1st International Dendrimer Symposium, Frankfurt, Main (3-5 october 1999) (poszter)
3. S. Kéki, J. Török, G. Deák, L. Daróczi, M. Zsuga, „Dendrimer Nanophotoreactor Synthesis and Characterization of Silver-Nanoclusters”, 1st International Dendrimer Symposium, Frankfurt, Main (3-5 october 1999) (poszter)
4. Kéki, S.; Török, J.; Deák, Gy.; Daróczy, L.; Zsuga, M., „Synthesis and characterization of silver-nanoclusters in the presence of Pamam dendrimers”, International seminar on polymer materials in 21st century, New Delhi, India, 21-23 February 2000. (előadás)
5. J. Török, S. Kéki, Gy. Deák, L. Daróczi, M. Zsuga „Photochemical Reduction of Ag⁺ in the Presence of Carboxyl and Amino Terminated PAMAM Dendrimers”, World Polymer Congress, IUPAC Macro 2000, Warsaw, Poland, 9-14 July 2000 (poszter)
6. Török J., Kéki S., Deák Gy., Zsuga M. „Fém-nanoklaszterek szintézise dendrimerekkel”, Vegyészkonferencia '99, Kolozsvár, 1999. november 26-28. (előadás)
7. Kéki Sándor, Török János, Szilágyi Sz. László, Deák György, Zsuga Miklós, „Ezüstklaszterek kialakítása Gőzfázisban”, VIII. Vegyészkonferencia, Kolozsvár, Románia (2002. november 15-17.) (előadás)

8. Török János, Kovácsné Hadady Katalin, „*Különböző módszerekkel előállított kationos felületaktív anyagra érzékeny membránok vizsgálata*”, Vegyészkonferencia, Eger, 1996
9. J. Török, K. Kovács-Hadady, „*Impregnation of Thin-Layers with Cationic Ion-Pairing Reagents by Using Personal OPLC Instrument*”, 9th International Symposium on Instrumental Planar Chromatography, Interlaken, Switzerland, 1997.