



AMFIFILIKUS TULAJDONSÁGÚ TELEKELIKUS POLIMEREK SZINTÉZISE ÉS KARAKTERIZÁLÁSA

Synthesis and characterization of amphiphilic polymers containing reactive
end-groups

Doktori (PhD) értekezés tézisei

Orosz László

Témavezető:

Dr. Zsuga Miklós

Debreceni Egyetem,
Alkalmazott Kémiai Tanszék
Debrecen, 2006.

I. Bevezetés és célkitűzések

Napjaink polimerkéimiai kutatásának egyik fókuszában a telekelikus polimerek állnak. A polimerkémikusok számára ezek rendkívül fontos vegyületek, hiszen kiindulási vegyületeként használhatók fel számos polimer-analóg reakcióban és különböző blokk kopolimerek és polimer-hálózatok szintézisében. Ipari jelentőségük elsősorban könnyű feldolgozhatóságuknak tulajdonítható, mivel a telekelikus prepolimerek kis és közepes molekulatömegű ($M_n \approx 500-10000$ g/mol) folyadékok. Ezeket a polimereket általában további reakciókban használják fel, ezért a kvantitatív végfunkcionálás rendkívül fontos a megfelelő szerkezet és tulajdonság kialakításának szempontjából. Tudományos szempontból a telekelikus polimerek a tökéletes vagy modell hálózatok szintézisének fontosak. Ezek olyan hálózatok, melyekben a keresztkötések hossza pontosan megegyezik, és nem tartalmaznak „lógó” láncvéget. Az ilyen szerkezetek fontos szerepet játszanak a gumi elaszticitás elméletének és a hálózatok tanulmányozásában.

A telekelikus polimerekből a reaktív láncvégi funkciós csoportok miatt könnyen előállíthatóak nagyobb molekulatömegű termékek, blokk kopolimerek, gyanták, makromonomerek, ionomer és amfifilikus hálózatok, gyógyszeralapanyagok.

A kizárólag kationos polimerizációval előállítható telekelikus poliizobutilének jelentősége kiemelkedő, mivel számos előnyös tulajdonsággal rendelkeznek (az alacsony üvegesedési hőmérsékletnek köszönhető rugalmasság; a polimerláncot kémiai, oxidatív, termikus, biológiai és radiológiai stabilitás jellemzi). Mindezekon túlmenően a poliizobutilén biokompatibilis.

A Debreceni Egyetem Alkalmazott Kémiai Tanszékén folyó kutatások egyik legfontosabb része a telekelikus polimerek szintézise és karakterizálása. A karakterizást nagymértékben segítette a Tanszéken 2000-ben üzembe állított Bruker MALDI-TOF tömegspektrométer.

Ez a módszer többek között lehetővé tette, hogy a különböző végcsoportokat egy polimer molekulán belül is meghatározhassuk.

A csaknem két évtizeddel ezelőtt felfedezett élő kationos polimerizáció miatt a poliizobutilének jelentősége lényegesen megnőtt. Az élő kationos polimerizáció azért különleges jelentőségű, mert ily módon előre tervezett molekulatömegű és molekulatömeg-eloszlású, szabályozott végcsoporttal rendelkező polimereket lehet előállítani. Ezekből a polimerekből aztán olyan változatos szerkezetű és különleges igényeket is kielégítő nagyobb polimerek vagy polimer hálózatok előállítása vált lehetségessé, mely addig elképzelhetetlen volt. Az Alkalmazott Kémiai Tanszéken több mint egy évtizede tanulmányozzák az élő kationos polimerizációt.

A kétkomponensű hálózatok előállítása jelenleg a telekelikus poliizobutilének egyik legérdekesebb alkalmazása területe. Különösen az amfifilikus kétkomponensű hálózatok bizonyos felhasználásával kapcsolatban (kontaktlencsék, implantátumok, szabályozott gyógyszerszállító anyagok, membránok, stb.) nagy az ipari és tudományos érdeklődés.

A hidrofil és hidrofób blokk szegmenst tartalmazó polimereket amfifilikus blokk kopolimereknek nevezzük. Az amfifilikus jelleg miatt mind az amfifilikus hálózatok, mind pedig az amfifilikus blokk kopolimerek tulajdonságaiban lényeges változás figyelhető meg. A poliizobutilént tartalmazó amfifilikus hálózatok legjellemzőbb tulajdonsága, hogy mind hidrofil, mind hidrofób oldószerekben duzzadnak. Híg vizes oldatokban az amfifilikus blokk kopolimerek a kritikus micella koncentráció (CMC) felett különféle aggregátumokat képeznek. A legáltalánosabb a gömbszerű micella, hidrofób, vízben oldhatatlan maggal és hidrofil tulajdonságú héjjal. A micellák jellemzőit, mint például a CMC-t, az aggregációs számot (N_{agg}), a teljes méretet és a szerkezetet számos tényező befolyásolja (hőmérséklet, kémiai természet, oldószer-polimer kölcsönhatások, pH, stb.). Az újabb kutatások kimutatták, hogy mindezen jól ismert tényezőkön kívül a makromolekuláris szerkezetnek is

fontos hatása van a micellajellemzőkre. A blokk kopolimerek micellaképzése blokk-szelektív oldószerben az elmúlt évtizedben igen nagy figyelmet kapott. A polimer micellák számos fontos gyakorlati alkalmazásra tettek szert, ezeket a következő felhasználásokkal kapcsolatban tanulmányozták: különleges mágneses és optikai tulajdonságú nanoméretű tartályok, nanoreaktorok, kenési tulajdonságok javítására használt gépolaj adalékanyagok, stb. Szintén növekszik az érdeklődés a polimer micelláris nanorészecskék biológiai és gyógyszerészeti alkalmazásával kapcsolatban, például gyógyszerszállító „tartályokként”, különösen vízben rosszul oldódó gyógyszerek esetében. Az amfifilikus blokk kopolimerek micelláinak egyik legfontosabb tulajdonsága, hogy képesek szolubilizálni (oldhatóvá tenni) az apoláros vegyületeket a magjukban. Ez a tulajdonság rendkívül fontos a gyógyszerek élőlényekben való szállításában vagy a környezettudományban.

Kutatásaink során olyan végfunktionalitással rendelkező telekelikus polimerek szintézisét és karakterizálását tűztük ki célul, melyek lehetővé tehetik különleges szerkezetű és tulajdonságú amfifilikus polimerek és blokk kopolimerek szintézisét. Célunk volt továbbá olyan amfifilikus tulajdonságú telekelikus poliizobutilén előállítása is, mely biokompatibilis jellegéből kifolyólag jelentős gyógyászati felhasználással is bírhat.

II. Vizsgálati és szintézismódszerek

II.1. Felhasznált anyagok és szintézismódszerek

A kiindulási anyagként használt klór-telekelikus poliizobutilént dry-box technika alkalmazásával állítottuk elő. A polimerláncok funkcionizálásánál a legmodernebb szerves kémiai félmikro szintézismódszereket alkalmaztuk.

II.2. Alkalmazott műszeres módszerek és szoftverek

A MALDI MS és PSD MALDI MS/MS méréseket Bruker gyártmányú BIFLEX IIITM típusú, repülési idő (TOF) tömeganalizátorral felszerelt, valamint reflektoronnal ellátott tömegspektrométeren végeztük. A kapott spektrumokat a Bruker által szállított XMASS 5.0 elnevezésű szoftver segítségével értékeltük ki. A PSD spektrumokat adrenokortikotróp hormon (ACTH) segítségével kalibráltuk.

A polimerek funkcionalitását ¹H-NMR, illetve ¹³C-NMR spektroszkópiával vizsgáltuk. Az ¹H-NMR és ¹³C-NMR spektrumokat *BRUKER AM 360 (360 MHz)* típusú készüléken rögzítettük. Oldószerként deuterált kloroformot használtunk. A kémiai eltolódás referencia csúcsa a tetrametil-szilán jele volt ($\delta=0$ ppm). A Correlation Spectroscopy (COSY), a Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy (NOESY) és a Heteronuclear Single Quantum Coherence (HSQC) méréseket *Bruker DRX-500 (500 MHz)* készüléken végeztük 300 K-en. Az oldószer deuterio-kloroform, a referencia a tetrametil-szilán jele. A Diffusion-Ordered Spectroscopy (DOSY) méréseket *Bruker DRX-500 (500 MHz)* típusú készüléken hajtottuk végre, a referencia vegyületként tetrametil-szilánt és toluolt használtunk (oldószer:CDCl₃).

III. Új tudományos eredmények

III.1. Karboxil-telekelikus poliizobutilének előállítása és karakterizálása

Megvalósítottuk az α,ω -dikarboxil-telekelikus, az α,ω -bisz(β -hidroxil-karboxil)-telekelikus és az α,ω -bisz(β -oxo-karboxil)-telekelikus poliizobutilén egyszerű és kényelmes szintézisét. Jelentőségük abban áll, hogy fontos kiindulási anyagai lehetnek blokk-kopolimerek és (amfifilikus) hálózatok kialakításának, mert megfelelően reaktívak és igen nagyszámú reakciójuk ismert.

A reakciókhoz klór-telekelikus poliizobutilént használtunk kiindulási anyagként. Ezt követően t BuOK-tal előállítottuk az exo-olefin-telekelikus poliizobutilént, majd *m*-klór-perbenzoesavval a megfelelő epoxi-telekelikus poliizobutilént szintetizáltuk, melyet ZnBr_2 felhasználásával egy izomerizációs reakcióban a megfelelő aldehid-telekelikus poliizobutilénné alakítottunk. Az α,ω -dikarboxil-telekelikus poliizobutilént az aldehid-telekelikus-poliizobutilén dimetil-dioxirános oxidációjával állítottuk elő CH_2Cl_2 -ban. Az α,ω -bisz(β -hidroxil-karboxil)-telekelikus poliizobutilént az ecetsav és BuLi reakciójával előzetesen előállított dilítium-acetát és az aldehid-telekelikus-poliizobutilén reakciójával állítottuk elő -70°C -on, absz. THF-ban. Az α,ω -bisz(oxo-karboxil)-telekelikus- poliizobutilént az α,ω -bisz(β -hidroxil-karboxil)-telekelikus poliizobutilénből állítottuk elő dimetil-dioxirános oxidációval, CH_2Cl_2 -ban.

A képződött polimereket ^1H NMR és J-modulált ^{13}C NMR, 2D HSQC és COSY spektroszkópiai módszerekkel valamint MALDI-TOF tömegspektrometriával tanulmányoztuk. Ezen vizsgálatok alapján a reakciók kvantitatíven lejátshódtak.

III.2. A bisz(α,β -D-glükopiranozil)poliizobutilén előállítása és karakterizálása

Egyszerű módszert dolgoztunk ki a bisz(α,β -D-glükopiranozil)poliizobutilén előállítására.

A reakció első lépése során fenil-2,3,4,6-tetra-O-benzil-1-tio- α -D-glükopiranozt reagáltattunk dihidroxil-telekelikus poliizobutilénnel, N-jód-szukcinimid és katalitikus mennyiségű trifluormetán-szulfonsav jelenlétében, -45°C-on. Ezt követően, a szintézis második lépéseként a benzil-védőcsoportok eltávolításához a kiszárított polimert feloldottuk 40 ml diklórmétán/metanol (8:2 V/V) oldószerkeverékben, egy csepp jégecetet és 100 mg 10 %-os Pd-szenet adtunk az oldathoz. Az oldatot hidrogén atmoszféra alatt kevertettük egy éjszakán át.

A képződött polimert ^1H és kétdimenziós (COSY, NOESY, HSQC) NMR spektroszkópiái, valamint MALDI-TOF tömegspektrometriás módszerekkel karakterizáltuk. A számolt tömegsorozatok jó egyezésben voltak a MALDI-TOF alapján meghatározott értékekkel, ami arra utal, hogy a reakció teljesen lejátszódott, melléktermék képződése nélkül. Ezt támasztja alá az is, hogy az iniciátorfragsmens melletti első izobutilénegység metilén protonjainak és a glükopiranozil gyűrű α és β anomer protonok összintegráljának arányából a funkcionalitás 2-nek adódott. A láncvégi glikozides kötés konfigurációjának meghatározásának céljából 2D HSQC (Heteronuclear Single Quantum Coherence) NMR méréseket is végrehajtottunk. Az ezen mérésből meghatározott α és β glikozidok jelének intenzitásaránya 33 % (α) 66 % (β), azaz anomer keverék képződött annak ellenére, hogy a kiindulási glükóz-származék tiszta α anomer volt. Ezt egy olyan mechanizmussal magyaráztuk, melynek során glükozilium ion képződik, melyet a nukleofil hidroxil csoport támadhat α - vagy β -oldalról, ennek megfelelően képződhet az α illetve a β anomer.

III.3. A bisz(α,β -D-glükopiranozil)poliizobutilén aggregációs tulajdonságának vizsgálata

A bisz(α,β -D-glükopiranozil)poliizobutilén aggregációs tulajdonságát dinamikus fényszórás fotometriával, DOSY (Diffusion-Ordered Spectroscopy) és NOESY (Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy) NMR spektroszkópiai módszerekkel vizsgáltuk.

Tetrahidrofurános oldatban az aggregátumok méreteloszlását DLS-sel határoztuk meg. A mérések alapján 177 nm átlagos átmérőjű és szűk eloszlású (polidiszperzitás:1,06) aggregátumok képződtek. Habár a dinamikus fényszórás fotometria segítségével számos fontos információt nyerhetünk a képződött aggregátumokról (pl. átlagos részecskeméret, részecskeméret-eloszlás, stb.), azonban az aggregátumok szerkezetére vonatkozóan nem nyújt adatokat. A modern NMR módszerek, mint például a NOESY és a DOSY nemcsak a részecskék méretére, illetve tömegére vonatkozóan, hanem a képződött aggregátumok szerkezetével kapcsolatosan is szolgáltatnak információt. A NOESY mérések egyértelműen utalnak az 1,2-transz-diaxiális-kölcsönhatásra, valamint ezen túlmenően megfigyelhető az is, hogy a glükopiranoz gyűrűk szokatlanul merevek, míg a poliizobutilén lánc igen flexibilis. Ezek egyértelműen a micellaképződés következményei. A képződött aggregátumok méretét DOSY technikával vizsgáltuk. Ezek alapján 83 mg/ml koncentráció esetén a képződött aggregátumok számított molekulatömege 65 ± 6 kDa volt.

Köszönetnyilvánítás

Köszönöm a K62213 számú OTKA pályázat, a RET 006/2004 pályázat, valamint a GVOP-3.2.1.-2004-04-0152/3.0 és az MU-00204/2001 számú műszerpályázatok anyagi támogatását.

I. Introduction and objectives

Telechelic polymers are macromolecules capped by functional end-groups. Telechelics are of great current interest for both science and technology. Industrial interest in telechelics is mainly due to their ease of processibility. Because of their low viscosity, telechelics can be processed at a relatively low cost. Quantitative end-functionality is mandatory for the efficient application of telechelic polymers. They are valuable materials for polymer chemists as they can serve as starting materials for a number of polymer analogue reactions and for the synthesis of block copolymers and networks. Scientifically, telechelics are important for the synthesis of perfect or model networks (i. e. networks in which the molecular weights of network elements between crosslinks are equal and that do not contain any free chain-ends).

Telechelics could be synthesized by all kinds of mechanisms, however, their synthesis by carbocationic means has become very recently. Despite the fact that currently the free radical polymerization is the most commonly applied method in the industry, carbocationic mechanism has great advantages because this route leads to products not attainable by any other means. The industrial demands require end-functionalized polymers with strictly defined molecular weight and very narrow molecular weight distribution. Living polymerization techniques (anionic and carbocationic) are the best methods to achieve it.

Telechelic polyisobutylenes, which could be synthesized by cationic mechanism exclusively, are of great significance since they have a number of advantageous properties (flexibility due to the low T_g ; the polymer chain resists to chemical agents, to oxidative damage, to thermal degradation, to the radiation and it cannot be decomposed biologically).

The synthesis of bicomponent conetworks is one of the most interesting applications of telechelic polyisobutylenes. The amphiphilic bicomponent conetworks (contact lens, implants, controlled drug-delivery materials,

membranes) show special industrial and scientific interest. The typical property of the amphiphilic networks comprising polyisobutylene is the swelling in both hydrophilic and hydrophobic solvents.

Macromolecular association has been the subject of many studies for more than 40 years now, since aggregating systems are of great academic interest (structure-property relations) and have potential for applications in the applied sciences.

Polymers containing hydrophilic and hydrophobic block segments are called amphiphilic block copolymers. Amphiphilic block copolymers create different types of aggregates in dilute aqueous solution if their concentrations exceed a certain value (critical micelle-forming concentration). The most common is the spherical micelle with water-insoluble core and hydrophilic shell. The structural parameters of the micelles (overall size, core and shell dimensions and microstructure) and their fundamental properties such as aggregation number are influenced by many factors such as chemical nature, molecular weight of the blocks, solvent-block interactions, concentration, temperature and architecture of the copolymer. Recent studies have been shown that the macromolecular structure has also a great effect on the micellar properties.

Polymer micelles are used in several industrial applications of great importance (e. g. nanovessels with special magnetic and optical feature, nanoreactors, tribological oil-additives, etc.).

There has been a growing interest for the biological and medical application of polymer micellar nanoparticles (e. g. they can be used as a drug delivery device especially in case of poorly water-soluble drugs). One of the most important properties of the micelles of amphiphilic block copolymers is that they can solubilize the hydrophobic compounds in their core. This phenomenon plays a very important role in the drug delivery in the living species and in the environmental science.

This so-called self-assembly phenomenon by which the individual polymer molecules assemble into micelle-like aggregates can also be expected when one of the blocks is replaced with end-groups of molecular mass comparable to that of the polymer chain. When the end-group is hydrophilic and the block is hydrophobic amphiphilic micelles may form in water. Natural hydrophilic compounds, such as amino acids and sugars are well suited to the synthesis of hydrophobic polymers with large hydrophilic end-groups. Using natural compounds for the modification of the chain-ends of hydrophobic polymers has a number of advantages. Natural molecules, e.g., sugars are cheap and well-defined compounds having relative high molecular weights.

Our aim was to synthesize and characterize end-functionalized polymers which can be used in the reactions yielding amphiphilic (block co)polymers of specific structure and special properties. It was also our aim to synthesize amphiphilic polyisobutylene carrying reactive terminal groups which may have potential application in the medical science because of its biocompatibility.

II. Investigation and synthetic methods

II.1. Materials and synthetic methods

Chloro-telechelic polyisobutylene was used as starting material which was synthesized by living carbocationic polymerization using dry-boksz techniques. We applied modern semi and micro organic synthetic methods for the functionalization of the polyisobutylene chains.

II.2. Instruments and softwares

MALDI MS and PSD MALDI MS/MS experiments were performed by a Bruker BIFLEX IIITM typed mass spectrometer equipped with a time-of-flight (TOF) mass analyzer and a reflectron. The obtained spectra were evaluated by Bruker XMASS 5.0 software. The PSD spectra were calibrated by Adrenocorticotrophic Hormone (ACTH).

The functionality of the polymers formed was investigated by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy. The ¹H and ¹³C NMR spectra were recorded in CDCl₃ at 300 K on a BRUKER AM 360 (360 MHz) spectrometer with tetramethylsilane as the internal standard.

Correlation Spectroscopy (COSY), Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy (NOESY) and Heteronuclear Single Quantum Coherence (HSQC) measurements were performed in CDCl₃ on a BRUKER DRX-500 (500 MHz) spectrometer at 300 K and tetramethylsilane was used as internal standard. Diffusion-Ordered Spectroscopy (DOSY) measurements were also carried out with a BRUKER DRX-500 (500 MHz) spectrometer and the internal standards were tetramethylsilane and toluene (solvent:CDCl₃).

III. New scientific results

III.1. Synthesis and characterization of carboxyl-terminated polyisobutylenes

A new simple and effective synthetic methods for the preparation of carboxyl, namely α,ω -dicarboxyl, α,ω -di(β -hidroxy-carboxyl) and α,ω -di(β -oxo-carboxyl) terminated polyisobutylenes starting from the corresponding formyl-terminated polymers were performed. The α,ω -dicarboxyl telechelic polyisobutylenes (PIB) can play a very important role in the synthesis of amphiphilic block copolymers and co-networks since one of the most valuable end-groups is the carboxyl because of its reactivity and versatile convertibility. Carboxyl derivatives such as anhydrides, nitriles, and halides are easy to prepare and possess higher reactivity compared to that of the carboxyl group. For the preparation of the carboxyl group we used both the oxidation and the addition method. In the oxidation method dimethyl dioxyrane in dichloromethane solution was used. According to the signal integral ratios of the protons of the initiator moiety (7.23 ppm) and that of the terminal CH groups the number average functionality was found to be $F_n=1.95\pm0.05$. The preparation is very pure as no side products are formed except acetone. The main advantage of this method is that the main isobutylene chain remains unchanged. The β -hydroxyl-carboxyl group is more versatile and reactive compared to the carboxyl group that is why it got in the focus of our interest. The β -hydroxy-carboxyl group can be prepared by the addition of acetic acid to the aldehyde end-group. The synthesis involves a two-step reaction. First, a double anion was prepared by the reaction of BuLi and acetic acid. Then, in the second step, this carbanion was added to the aldehyde group during the formation of the carbon-carbon bond and the hydroxyl group. The hydroxyl carboxyl terminated polyisobutylene was reacted with DMD in order to convert the hydroxyl group to a carbonyl group. By the preparation of an oxo carboxyl

acid terminated polymer we can increase the active groups at the chain-end. The carbonyl group can serve as a nucleophil center for addition reactions; the methylene group has an acidic character and can be used in oxo-ester syntheses. The terminal carboxyl group is reactive and can be converted in a number of useful derivatives.

According to the NMR spectra complete conversion can be obtained in all 3 cases. The structure of the resulting polymers were also investigated by MALDI-TOF MS.

III.2. Synthesis and characterization of bis(α,β -D-glucopyranosyl) Polyisobutylene

A new simple and effective synthetic method for the preparation of glucose-terminated polyisobutylenes starting from the corresponding hydroxyl-terminated polymers was carried out. The synthesis involves a two-step reaction. In the first step the dihydroxy-terminated polyisobutylene was glycolysated. The thioglycosidic bond was activated by iodonium ions which are formed from NIS in the presence of TfOH. In the second step, the removal of the protecting benzyl groups was carried out via catalytic hydrogenation in the presence of a small amount of acetic acid. For the determination of the steric properties of the terminal glycosydic bonds, additional 2D-HSQC NMR experiments were performed. According to the signal intensity ratios 66 % of β and 33 % of α glycosides, i.e., anomeric mixtures were formed although the starting sugar derivative was a pure α anomer. The formation of anomeric mixture, despite the fact that the starting sugar derivative was an α anomer, was explained by the attack of HO-PIB-OH on the glycosylium ion proceeds via formation of α and/or β anomers.

Detailed NMR and Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometric (MALDI-TOF MS) investigations showed the exclusive presence of bis(α,β -glucopyranosyl) polyisobutylene.

III.3. Investigation of the aggregation behavior of bis(α,β -D-glucopyranosyl) Polyisobutylene

The dynamic light scattering study of the solutions of Glu-PIB-Glu in water and in tetrahydrofuran revealed the presence of aggregates (average molecular sizes are 280 nm and 177 nm, respectively). However, DLS gives information on the micellar parameters such as average particle size and particle size distribution it does not render any particular information about the structure of the polymer-aggregates. Modern NMR methods, such as NOESY and DOSY are able to provide information not only on the average particle size but on the structure of the polymer-aggregates formed, as well. The analysis of DOSY (Diffusion-ordered NMR Spectroscopy) experiments of the solution of Glu-PIB-Glu showed the presence of aggregates that was corroborated with dynamic light scattering.

It was shown that the glucopyranosyl rings lack the mobility expected for the terminal parts of the molecules. Most probably, the micelle-formation is responsible for this inflexibility because of the vicinity of the intermolecular glucopyranosyl end-groups. Possible hydrogen bonding and other intermolecular interactions may hinder internal motions within the aggregates. In β -D-glucopyranosides the 1,2-trans-diaxial NOE interaction is generally weak (because of the large intra-ring distance) but in case of Glu-PIB-Glu the anomeric hydrogen showed strong interaction with H2 (the hydrogen on the adjacent carbon atom) which is probably due to the micelle generation. The 1,2-trans-diaxial interaction was observed in the NOESY spectrum even at 3,3 mg/ml concentration.

The diffusion data were also processed by inverse Laplace transformation. According to this technique, the mass of the polymer aggregates is much larger than that of the individual polymer. The apparent diffusion coefficients of the aggregates and those of the reference compounds (TMS and toluene) were obtained using a single exponential fit of Stejskal-Tanner equation because inverse Laplace transformation is considered to be less accurate than exponential fitting of Stejskal-Tanner equation. The dependence of the molecular weight of the aggregates on the Gluc-PIB-Gluc concentration indicates an open association mechanism for the polymer-aggregate formation. In addition, according to the NOESY experiments, due to the lack of mobility of the glucopyranosyl rings and higher flexibility of the PIB chains in the aggregates, it can be suggested that the glucopyranosyl rings form the core, while the PIB chain constitutes the shell of striped flower-like micelle and/or loose branched structure.

Acknowledgements

I am grateful to the K62213 OTKA, RET 006/2004, GVOP-3.2.1.-2004-04-0152/3.0 and MU-00204/2001 grants for financial support.

IV. Tudományos közlemények és konferencia-részvételek / Scientific publications and lectures

IV.1. Az értekezés témájához kapcsolódó közlemények / Publications in the field of the dissertation

1. Miklós Nagy, **László Orosz**, Sándor Kéki, György Deák, Pál Herczegh, Miklós Zsuga, „*New Type of Telechelic Polyisobutylenes I.: Synthesis and Characterization of the Bis(α,β -D-glucospyranosyl) Polyisobutylene*”
Macromolecular Rapid Communications **25 (11)** 1073-1077. (2004) IF: 3,37
2. Miklós Nagy, Sándor Kéki, **László Orosz**, György Deák, Pál Herczegh, Albert Lévai Miklós Zsuga, „*Synthesis and Characterization of Carboxyl-Terminated Polyisobutylenes*”
Macromolecules **38 (10)** 4043-4046. (2005) IF: 4,02
3. **László Orosz**, Gyula Batta, Sándor Kéki, Miklós Nagy, György Deák, Miklós Zsuga, „*Self-association of Bis(α,β -D-glucopyranosyl) Polyisobutylene*”
Carbohydrate Research **342 (10)** 1323-1328. (2007) IF: 1,70

IF(összes): 9,09

IV. 2. Az értekezés témájához kapcsolódó konferencia-részvételek / Lectures in the field of the dissertation

1. **Orosz L.**, Kéki S., Deák Gy., Zsuga M., „Poliizobutilén-glükóz polimerek előállítása”, IX. Vegyészkonferencia, Kolozsvár, 2003. november 14-16.
2. Nagy M., **Orosz L.**, Kéki S., Deák Gy., Herczegh P., Zsuga M., „Cukortartalmú telekelikus polimerek 1.”, MTA Anyagtudományi és Technológiai Komplex Bizottsága, MTA Műanyag és Természetes Anyagok Munkabizottságai, valamint a DAB Polimer Munkabizottsága együttes tudományos ülése, Debrecen, 2004. április 6.
3. Nagy M., **Orosz L.**, Kéki S., Deák Gy., Herczegh P., Zsuga M., „A bisz(α,β -glükopiranozil.poliizobutilén előállítása és vizsgálata”, X. Nemzetközi Vegyészkonferencia, Kolozsvár, 2004. november 12-14.
4. **Orosz L.**, Nagy M., Kéki S., Deák Gy., Zsuga M., „Karboxil-telekelikus poliizobutilén előállítása és karakterizálása”, X. Nemzetközi Vegyészkonferencia, Kolozsvár, 2004. november 12-14.
5. **Orosz L.**, Kéki S., Nagy M., Deák Gy., Zsuga M., „Glükóz-telekelikus poliizobutilén szintézise és karakterizálása”, MTA Természetes Polimerek és Műanyag Munkabizottság Ülése, Budapest, 2005. április 26.
6. **L. Orosz**, S. Kéki, M. Nagy, Gy. Deák, P. Herczegh, M. Zsuga, „Synthesis and Characterization of the bis(α,β -D-glucopyranosyl) Polyisobutylene”, 2nd Austrian-Hungarian Carbohydrate Conference, Somogyaszaló, 2005. május 24-26.