



α,ω -FUNKCIONALIZÁLT POLIMEREK SZINTÉZISE

Synthesis of α,ω -functionalized polymers

Doktori (PhD) értekezés tézisei

Nagy Miklós

Témavezető:

Dr. Zsuga Miklós

Debreceni Egyetem,
Alkalmazott Kémiai Tanszék

Debrecen, 2004.

I. Bevezetés és célkitűzések

A telekelikus polimerek különösen a funkcionizált poliizobutilén származékok fontos szerepet játszanak mind a kutatásban, mind az iparban. Ipari fontosságukat nagyrészt könnyű feldolgozhatóságuknak köszönhetik. Általában kis molekulatömegű ($M_n \approx 500-10000$ g/mol) folyadékok így alacsony költségek mellett dolgozhatók fel. A kvantitatív végfunkcionizálás elengedhetetlen a felhasználás szempontjából. Reakcióik során könnyen nagyobb molekulatömegű termékek, blokk kopolimerek, ionomer és amfilikus hálózatok, gyógyszeralapanyagok, gyanták, makromonomerek állíthatók elő belőlük.

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

A telekelikus polimerek előállítására számtalan módszer ismert. Napjainkban ipari szempontból még a szabadgyökös polimerizáció a legfontosabb. A tömegtermelést ezzel a módszerrel érik el, de egyre nő az anionos és kationos technikák jelentősége is. Az ipar egyre inkább érdeklődik a kis molekulatömegű keskeny molekulatömeg eloszlású, pontos funkcionalitással ellátott polimerek pl. telekelikus poliizobutilének iránt.

A Debreceni Egyetem Alkalmazott Kémiai Tanszékén már régóta foglalkoznak funkcionizált polimerek szintézisével, azonban korábban csak korlátozott műszeres módszerek álltak rendelkezésre a funkcionalitás vizsgálatára. Ezen változtatott 2000-ben egy, a Bruker cég által gyártott igen korszerű MALDI-TOF tömegspektrométer beüzemelése tanszékünkön, amely rendkívüli mértékben kiszélesítette a tanszéken folyó kutatások spektrumát. Lehetővé vált a polimer végcsoportok pontos meghatározása, a funkcionizálási reakciók tömegspektrometriás követése. Lehetővé vált összetett problémák megoldása is pl. egy adott rendszeren belül el tudjuk különíteni a különböző végcsoporttal rendelkező polimerláncokat, sőt egy adott

polimerláncon belül is lehetőség van a fejcsoport és a végcsoport meghatározására, amely más módszerrel nem, vagy csak nehezen valósítható meg.

Kutatásaink során iparilag és tudományos szempontból is hasznos végfunkcionalitással ellátott polimerek szintézisére összpontosítottunk. Ennek során megvizsgáltunk egyszerűbb előállítási módszereket is már létező funkciós csoportok kialakítására. A funkcionálizálási reakciókban modellként használt polimereket úgy igyekeztünk kiválasztani, hogy a gyakorlati felhasználhatóság minél szélesebb körű legyen.

A karbokationos módszerek egyik speciális fajtája az élő kationos polimerizáció, melynek története alig két évtizedes múltra tekint vissza. Jelentőségét az adja, hogy felfedezésével lehetővé vált az előre tervezett molekulatömegű és molekulatömeg eloszlású, meghatározott végcsoportú és egyéb addig elképzelhetetlen tulajdonságú polimerek előállítása. Az Alkalmazott Kémiai Tanszéken már több mint egy évtizede foglalkoznak az élő kationos polimerizáció tanulmányozásával. A kísérleteink során használt funkcionálizálni kívánt kiindulási poliizobutiléneket is a tanszéken állítottuk elő.

Az élő karbokationos polimerizációra az irodalomban leírt első példának az izobutil-vinil-éter hidrogén-jodid/jód iniciátorrendszer által megvalósított polimerizációját tekintjük. A vinil éterek mint monomerek azóta is az érdeklődés középpontjában állnak. Jelentőségük abban áll, hogy szerkezetükből következően könnyen vihetők polimerizációs reakcióba. Egyre több közlemény jelenik meg a vinil-éterek protikus-savak, vagy különféle szerves molekulák/Lewis-savak által kiváltott élő polimerizációjáról. Céljaink között szerepelt új, olcsó és könnyen előállítható iniciátor kifejlesztése a *n*butil-vinil-éter élő kationos polimerizációjának megvalósítására. Egy ilyen iniciátor felfedezése nagy jelentőséggel bír ugyanis a reakciókörülmények kisebb módosításával egy egész sor monomer esetében alkalmazható lenne. Célunk volt a polimerizáció kinetikájának részletes vizsgálata is mert ezáltal értékes információkat nyerhetünk a polimerizáció mechanizmusára. Mivel a butil vinil éterek polimerizációja során a polimerláncban kiralitáscentrumok jönnek létre a butil oldalláncok egymáshoz viszonyított térbeli elhelyezkedése különböző lehet. Megfelelően választott iniciátorrendszerrel, vagy speciálisan tervezett

ellenionnal sztereoreguláris és/vagy sztereospecifikus polimerizáció valósítható meg. A speciálisan tervezett ellenionok rendkívül drágák és körülményes az előállításuk, ezért kutatásaink során arra törekedtünk, hogy a kifejleszteni kívánt egyszerű iniciátor sztereoreguláris polimerizációt váltson ki

II. Vizsgálati és szintézismódszerek

II.1. Felhasznált anyagok és szintézismódszerek

A butil-vinil-éter polimerizációjának kinetikai vizsgálatához elvégzett polimerizációs reakciókat dry-box technika alkalmazásával hajtottuk végre. Dry-box technikával készültek a kiindulási anyagként használt klór telekelikus poliizobutilének is. A kiindulási anyagként használt polietilén glikollt és polipropilén glikollt készen kaptuk a TVK RT-től. A polimerláncok funkcionálásánál 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 **Adrenocorticotropic Hormone** (ACTH) segítségével kalibráltuk.

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

III. Új tudományos eredmények

III.1. A *n*Butil-Vinil-Éter polimerizációjának vizsgálata AlH_2Cl jelenlétében

Megvizsgáltuk a *n*butil-vinil-éter(BVE) diklór-alán által iniciált polimerizációjának kinetikáját és a képződött polimerek szerkezetét. A polimerizáció élőnek bizonyult viszonylag magas hőmérsékleten is (0 °C). A kinetikai vizsgálatok $\text{AlHCl}^+\text{AlHCl}_3^-$ részecskék jelenlétét valószínűsítik, amelyek koncentrációja a ^{27}Al -NMR mérésekhez alacsony, elégséges viszont a BVE élő polimerizációjának iniciálásához. Meghatároztuk a polimerizáció látszólagos sebességi állandóját, valamint különböző hőmérsékleteken végzett kísérletekkel a sebességi állandó hőmérsékletfüggését és az Arrhenius összefüggés felhasználásával a reakció bruttó aktiválási energiáját. MALDI-TOF MS és ^1H NMR mérések alapján a képződött poli(butil-vinil -éter) három különböző egymásba könnyen átalakuló/átalakítható végcsoporttal (homoacetál, heteroacetál és aldehid) rendelkezett. Ez a felfedezés hasznos lehet további polimeranalóg átalakítások végrehajtása során.

III.2. A *n*Butil-Vinil-Éter polimerizáció sztereoregularitásának vizsgálata

A reakciókörülmények optimálásával sikerült megvalósítanunk a BVE sztereoreguláris polimerizációját is. A legnagyobb izotaktikus hányadot (77%) -40 °C-on a Ziegler-Natta típusú $\text{AlHCl}_2/\text{TiCl}_4$ iniciátor rendszerrel kaptuk. AlHCl_2 -t alkalmazva a maximális izotaktikus hányad -60 °C-on 75%. A sztereoreguláris polimerizáció erős oldószer és hőmérsékletfüggést mutatott. Legmegfelelőbbnek a hexán/éter elegy és a nem túl alacsony hőmérséklet (-40 °C) bizonyult. A protikus iniciálás kizárására párhuzamos kísérleteket végeztünk protoncsapda alkalmazásával. Az eredmények között nem tapasztaltunk jelentős eltérést, mely újabb bizonyíték a direkt iniciálásra.

III.3. Új szintézismódszer dihidroxi-telekelikus poliizobutilén előállítására

A gyakorlatban elterjedten alkalmazott hidoborálás/oxidációs eljárás alternatívjaként új egyszerű módszert dolgoztunk ki primer hidroxil végű poliizobutilén előállítására. A módszer molekulatömegtől függetlenül alkalmazható, mert a polimer kicsapódását okozó vizes fázist sikerült kizárnunk a folyamatból. Első

lépéseként kidolgoztuk az α,ω -di(2-metil-2,3-epoxipropil)poliizobutilén új szintézismódját α,ω -di(izobutenil)poliizobutilén-ből kiindulva dimetil-dioxiránt használva oxidálószerként. Ez a reakcióút nagyon hatékonynak és kényelmesnek bizonyult, mert a reakció gyors és a képződő termék tisztítása rendkívül egyszerű mivel melléktermékek nem keletkeznek. Részletesen vizsgáltuk az epoxidálási reakció kinetikáját és MALDI-TOF MS mérések alapján azt találtuk, hogy a polimerek reakcióképessége nem függ a lánchossztól. Párhuzamos méréseket végeztünk ^1H NMR és MALDI TOF MS módszerrel a reakció követésére, a két módszerrel kapott eredmények nagyon jó egyezést mutattak. Megmutattuk azt is, hogy a reakciósebességi állandók hányadosa közel van az elméletileg várt 0,5-ös értékhez, ami a két olefin végcsoport egyforma reaktivitását bizonyítja. Az epoxidálási reakció rendkívül gyors, már 30 perc alatt teljes átalakulás érhető el. Az epoxi láncvégeket cink-bromiddal aldehid funkcióvá alakítottuk, majd lítium–alumínium-hidrides redukcióval primer hidroxil csoporthoz jutottunk. A módszer nagy molekulatömegű PIB-ek esetén is alkalmazható és az egyes lépések között nem szükséges a polimert tisztítani, miáltal jelentősen csökkenthetjük a polimervesztést.

III.4. Aminotelekelikus poliizobutilén, poli(propilén-glikol) és poli(etilén-glikol) szintézise és karakterizálása.

Megvalósítottuk primer amino láncvég egyszerű és kényelmes kialakítását három különböző polaritású polimerre (PEG, PPG, PIB) hidroxil végcsoportból kiindulva. A reakció imidazol-1-karboxilát észterek képződésén keresztül megy végbe. A megfelelő imidazol-1-karboxilát észtereket sikerült tiszta formában előállítanunk és tanulmányoznunk MALDI-TOF MS és PSD MALDI-TOF MS/MS módszerekkel. Jelentőségük abban áll, hogy fontos kiindulási anyagai lehetnek blokk kopolimerek és hálózatok kialakításának, mert N-nukleofilekkel könnyen reakcióba vihetők.

A képződött amino végű polimerek szerkezetét ^1H -NMR, 2D-NMR HSQC és TOCSY, valamint MALDI-TOF MS módszerekkel minden kétséget kizáróan bizonyítottuk. A szintézismódszer bármilyen hidroxil csoportot tartalmazó polimerre kiterjeszhető.

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. Sándor Kéki, **Miklós Nagy**, György Deák, Miklós Zsuga: Kinetics and Mechanism of Polymerization of n-Butyl Vinyl Ether Initiated by Dichloro Alane (AlHCl_2): A New Cationic Initiating System. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 9896 (2001) IF: 3,38
2. Sándor Kéki, **Miklós Nagy**, György Deák, Albert Lévai, Miklós Zsuga: Dimethyldioxirane: A New Effective Oxidation Agent for the Epoxidation of α,ω -Di(isobutenyl)Polyisobutylene. A Convenient Synthesis of α,ω -di(2-methyl-3-hydroxy-propyl)polyisobutylene. *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.* **40**, 3974 (2002) IF: 2,37
3. Sándor Kéki, **Miklós Nagy**, György Deák, Pál Herczegh, Miklós Zsuga: Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometric Study of Bis(imidazole-1-carboxylate) Endfunctionalized Polymers, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **14**, 117 (2003) IF: 3,32
4. **Miklós Nagy**, Sándor Kéki, György Deák, Miklós Zsuga: Stereoregular Polymerization of Butyl Vinyl Ether Using the New $\text{AlCl}_3/\text{LiAlH}_4$ Initiator System, *Polym. Adv. Technol.* **14**, 807 (2003) IF: 1,02
5. Sándor Kéki, **Miklós Nagy**, György Deák, Pál Herczegh, Miklós Zsuga: Aminotelechelic: A Convenient Synthesis and Characterization of Primary Amino Terminated Telechelic Poly(Propylene Glycol) and Poly(Isobutylene), *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.* **42**, 587 (2004) IF: 2,37

IF(összes):12,46

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

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

7. Deák György., Orosz László., **Nagy Miklós.**, Kéki Sándor., Zsuga Miklós.: Nagy molekulatömegű hidroxil telekelikus poliizobutilének szintézise és karakterizálása, *IX. Vegyészkonferencia*, Kolozsvár, 2003. november 14-16.

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