

——— Országos Tudományos Diákköri Dolgozat ———

PÁSZTÓI BALÁZS

**Telekelikus poliizobutilén és
polisztirol előállítása kvázielő
polimerizációval és funkcionálizálása
tiol-én click-reakcióval**

Kasza György, tudományos munkatárs,
MTA TTK AKI Polimer Kémiai Osztály
Dr. Iván Béla, egyetemi magántanár,
ELTE TTK Kémia Intézet Szerves Kémiai Tanszék
MTA TTK AKI Polimer Kémiai Osztály



——— Eötvös Loránd Tudományegyetem ———
——— Természettudományi Kar ———
—— Budapest, 2014 —

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom Kasza György tudományos munkatársnak a kutatásaim során nyújtott számos tanácsért és folyamatos támogatásért, és hogy munkámat mindvégig figyelemmel kísérte, illetve az NMR spektrumok felvételében való segítségért.

Köszönetemet szeretném kifejezni Dr. Iván Béla egyetemi magántanárnak, tudományos osztályvezetőnek, az MTA levelező tagjának, hogy biztosította számomra a lehetőséget, hogy tudományos diákköri munkámat az MTA TTK AKI Polimer Kémiai Osztályán végezhettem el.

Köszönöm Pásztor Szabolcs tudományos segédmunkatársnak, hogy biztosította számomra a karbokationos polimerizáció során alkalmazott iniciátort.

Köszönöm Szarka Györgyi tudományos munkatárs és Ignáth Tamás technikus munkáját a GPC mérések elvégzésében.

Köszönetet szeretnék mondani az MTA TTK AKI Polimer Kémiai Osztály összes dolgozójának a segítségükért.

Végezetül szeretném megköszönni családomnak, hogy minden téren támogatták és érdeklődéssel követték tanulmányaimat.

Tartalomjegyzék

Rövidítésjegyzék.....	1
1. Bevezetés	2
2. Irodalmi áttekintés	4
2.1. Polimerizációs folyamatok.....	4
2.1. Funkciós polimerek.....	4
2.2. Élő polimerizáció	7
2.2.1. Ideális élő polimerizáció	7
2.2.2. Kváziélő polimerizáció	8
2.3. Gyökös polimerizáció	9
2.3.1. Kváziélő atomátadásos gyökös polimerizáció (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP).....	11
2.4. Kváziélő karbokationos polimerizáció (QLCCP, Quasiliving Carbocationic Polymerization).....	14
2.5. Allilálás karbokationos körülmények között	15
2.6. Click-kémia.....	16
2.6.1. Tiol-én click-reakció.....	17
3. Célkitűzések.....	18
4. Kísérleti rész	19
4.1. Felhasznált vegyszerek.....	19
4.1.1. Felhasznált vegyszerek tisztítása.....	19
4.2. Telekelikus PS előállítása és funkcionálizálása.....	21
4.2.1. Bróm-telekelikus PS előállítása ATRP polimerizációval	21
4.2.2. Allil-telekelikus PS előállítása	22
4.2.3. Allil-telekelikus PS előállítása ATRP és karbokationos allilálás kombinációjával	23
4.2.4. Hidroxil-telekelikus PS előállítása tiol-én click-reakcióval.....	24
4.2.5. Hidroxil-telekelikus PS előállítása „one-pot” típusú reakcióval	25
4.3. Telekelikus PIB előállítása és funkcionálizálása.....	26
4.3.1. Allil-telekelikus PIB előállítása QLCCP polimerizációval	26
4.3.2. Hidroxil-telekelikus PIB előállítása tiol-én click-reakcióval.....	27
4.4. Polimerek analízise.....	28
4.4.1. Gélpermeációs kromatográfia (GPC).....	28
4.4.2. Proton mágneses magrezonancia spektroszkópia (¹ H-NMR).....	29
5. Eredmények értékelése	30
5.1. Funkciós PS előállítása	30
5.2. Funkciós PIB előállítása	37
6. Összefoglalás.....	40
7. Irodalomjegyzék.....	42

Rövidítésjegyzék

AIBN: azo-bisz(izobutiro-nitril)

All-PIB-All: allil-telekelikus poliizobutilén

All-PS-All: allil-telekelikus polisztirol

ATMS: allil-trimetil-szilán

ATRP: Atom Transfer Radical Polymerization – Kváziélő atomátadásos gyökös polimerizáció

BASF: Badische Anilin- und Soda-Fabrik

BPO: benzoil-peroxid

Br-PS-Br: bróm-telekelikus polisztirol

BTF: benzotrifluorid

CaH₂: kalcium-hidrid

CMRP: Cobalt-Mediated Radical Polymerization - Kobalt-közvetített gyökös polimerizáció

CuBr: réz(I)-bromid

CuCl: réz(I)-klorid

DBT: α,α -dibróm-toluol

DCM: diklór-metán

DMPA: 2,2-dimetoxi-2-fenil-acetofenon

GPC: Gel Permeation Chromatography – Gélpermeációs kromatográfia

H₂SO₄: kénsav

HO-PIB-OH: hidroxil-telekelikus poliizobutilén

HO-PS-OH: hidroxil-telekelikus polisztirol

ITP: Iodine-Transfer Polymerization - Jódátadásos polimerizáció

LiAlH₄: lítium-alumínium-hidrid

MeOH: metanol

NMR: Nuclear Magnetic Resonance – Mágneses magrezonancia

NMRP: Nitroxide-Mediated Radical Polymerization – Nitroxid-közvetített gyökös polimerizáció

PE: polietilén

PET: poli(etilén-tereftalát)

PIB: poliizobutilén

PMDETA: *N,N,N',N'',N''*-pentametil-dietilén-triamin

PP: polipropilén

PS: polisztirol

PU: poliuretán

PVC: poli(vinil-klorid)

QLCCP: Quasiliving Carbocationic Polymerization – Kváziélő karbokationos polimerizáció

RAFT: Reversible Addition-Fragmentation Chain-Transfer Polymerization – Reverzibilis addíciós-fragmentációs láncátadásos gyökös polimerizáció

RT: Room Temperature – szobahőmérséklet

tBuDiCumCl: 5-terc-butil-1,3-dikumul-klorid

TiCl₄: titán(IV)-klorid

TMEDA: *N,N,N',N'*-tetrametil-etilén-diamin

UV: Ultraibolya

1. Bevezetés

A „polimer” kifejezést Jöns Jakob Berzelius használta először 1833-ban olyan vegyületekre, melyek egy adott kémiai formula többszörösével írhatók le [1]. Ugyanakkor makromolekulák létezését Hermann Staudinger írta le elsőként [2], aki kutatásainak úttörő és meglepő eredményeit kísérleteivel is alátámasztotta [3]. Az újszerű felfedezés egy egészen különálló fejezetet nyitott meg a XX. századi kémiában, hiszen az addigi nézőpontokhoz mérve egy nehezen befogadható elképzelés született. Staudinger ugyanis azt állította, hogy ezek a „nagy molekulájú vegyületek” sok kicsi, ugyanolyan molekula kovalens összekapcsolódásával jönnek létre. A német kémikus elméletét sokáig támadták a korszak nagy tudósai. Miután azonban bebizonyosodott, hogy létezik a kémiai vegyületeknek ez a többitől eltérő tulajdonságú csoportja, egyre több kutatás fordult a téma felé, hiszen elérhetővé vált a molekuláris világ addig feltérképezetlen területének felfedezése.

A XX. század közepétől egyre nagyobb érdeklődést mutatott az ipar is a polimereken alapuló műanyagok iránt. Ezek a típusú anyagok ugyanis számos előnyös tulajdonságukkal kiemelkedtek az addig használt fa és fém alapúak közül. A műanyagok nagy mennyiségű előállítás olcsó és kevés energiát igényel, ugyanakkor sűrűségük aránylag kicsi, így szállításuk és mozgatásuk is könnyebben megoldható. A rengeteg kialakítható szerkezet következtében tulajdonságaik széles körben variálhatók, így a lágy, rugalmas és gélyszerű polimerektől kezdve egészen a kerámiákhoz hasonló keménységű termékek is megjelentek. Fontos kiemelni a funkciós polimereket, melyek olyan jellemző reaktív csoportokat tartalmaznak, amelyeknek köszönhetően új típusú alkalmazások kidolgozása válik lehetővé szélesítve a felhasználások körét. Az ipari termelés robbanásszerű növekedését jellemzi, hogy a világszinten gyártott műanyag mennyisége az 1950-es évekbeli 1,7 millió tonnáról 2011-re közel 280 millió tonnára nőtt [4]. A hat legnagyobb mennyiségben gyártott polimer a polietilén (PE), polipropilén (PP), poli(vinil-klorid) (PVC), polisztirol (PS), poli(etilén-tereftalát) (PET) illetve poliuretán (PU). Napjainkra a műanyagok a hétköznapi életben – ruházkodás, kozmetikai termékek, csomagolóanyagok, étel stabilizátorok, műszaki cikkek, közlekedési eszközök – ugyanúgy jelen vannak, mint a tudományos kutatások – biopolimerek, biokompatibilis anyagok, gyógyszerhordozók, kromatográfiás oszloptöltetek, tüzelőanyag-cellák, napelemek – élvonalában. Néhány szerző ezek alapján vaskorszak után polimer korszakot emleget a szakirodalomban [5].

Polimereknek nevezzük tehát az olyan nagy relatív tömegű vegyületeket, melyek sok kismolekula, a monomerek ismétlődő, kovalens kötéssel történő összekapcsolódásával jönnek

létre [8]. Ez a folyamat a polimerizáció, melynek során statisztikusan különböző hosszúságú láncok jönnek létre, így a polimerek molekulatömegének jellemzésére molekulatömeg-eloszlásokat használunk.

A polisztirol a negyedik legnagyobb mennyiségben gyártott polimer, felhasználása rendkívül széles körű: csomagolóanyagok, műanyag étkezési eszközök és poharak, épületek szerkezeti elemei, orvosi és gyógyászati műszerek alkatrészei. Története egészen 1839-ig nyúlik vissza, mikor egy Eduard Simon nevű gyógyszerész a keleti ámbrafa (*Liquidambar orientalis*) gyantájából kinyert egy olajos anyagot, melyet sztirolnak nevezett el. A termék több napos levegőn történő állás következtében megdermedt, ezért felfedezője a sztirol-oxid elnevezést adta neki. A polisztirol ipari gyártása az 1930-as évektől indult meg, melynek nagy lendületet adott, hogy Giulio Natta egy részben kristályos, izotaktikus szerkezetű polimert állított elő [6]. Felhasználási köre is igen széles: térhálósított változata kromatográfiás oszlopokban jelenik meg illetve az iparban is gyakran alkalmazzák funkciós makromolekulák szintézisében és fejlesztésében [7].

A poliizobutilént (PIB) 1931-ben fejlesztették ki a BASF (Badische Anilin- und Soda-Fabrik) német vegyipari vállalat kutatói. Alkalmazása a XX. század során leginkább műkaucsuk előállítására terjedt ki; legelterjedtebb fajtája ennek a butilgumi, mely az izobutilén és izoprén kopolimerje. A PIB-alapú műgumikat széleskörűen használják sportfelszerelésekben, autóabroncsokban vagy akár a rágógumiban is. A legutolsó példa kiemelkedő, mivel jól példázza a PIB biokompatibilis tulajdonságát: ugyanis ez a polimer az élő szervezetbe bekerülve nem vált ki immunreakciót. Orvostudományi szempontból ez az egyik legfontosabb anyagi tulajdonság, mely lehetővé teszi annak beépítését különböző implantátumokba, műszervekbe, gyógyászati segédeszközökbe [82].

Tudományos diákköri munkám során telekelikus polisztirolt és poliizobutilént állítottam elő két különböző mechanizmusú kváziélő polimerizációval. A láncvégi funkciós csoportokat karbokationos körülmények között alliláltam, melynek fontos előnye, hogy közvetlenül a polimerizáció után is elvégezhető, ezt meg is valósítottam. Végso módosításként reaktív és a későbbiekben akár továbbalakítható hidroxil-láncvégeket hoztam létre tiol-én click-reakcióval. Munkám egyik céljaként megkíséreltem az egyes reakciólépések összevonását, „one-pot” típusú szintézis kidolgozását (ahol tehát a folyamat hatékonyságának növelése érdekében az egyes reaktánsokat egymás után tisztítási lépés nélkül adagoljuk a reaktoredénybe). A kapott termékeket gélpermeációs kromatográfiával (Gel Permeation Chromatography, GPC) illetve proton mágneses magrezonancia spektroszkópiával (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) analizáltam.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Polimerizációs folyamatok

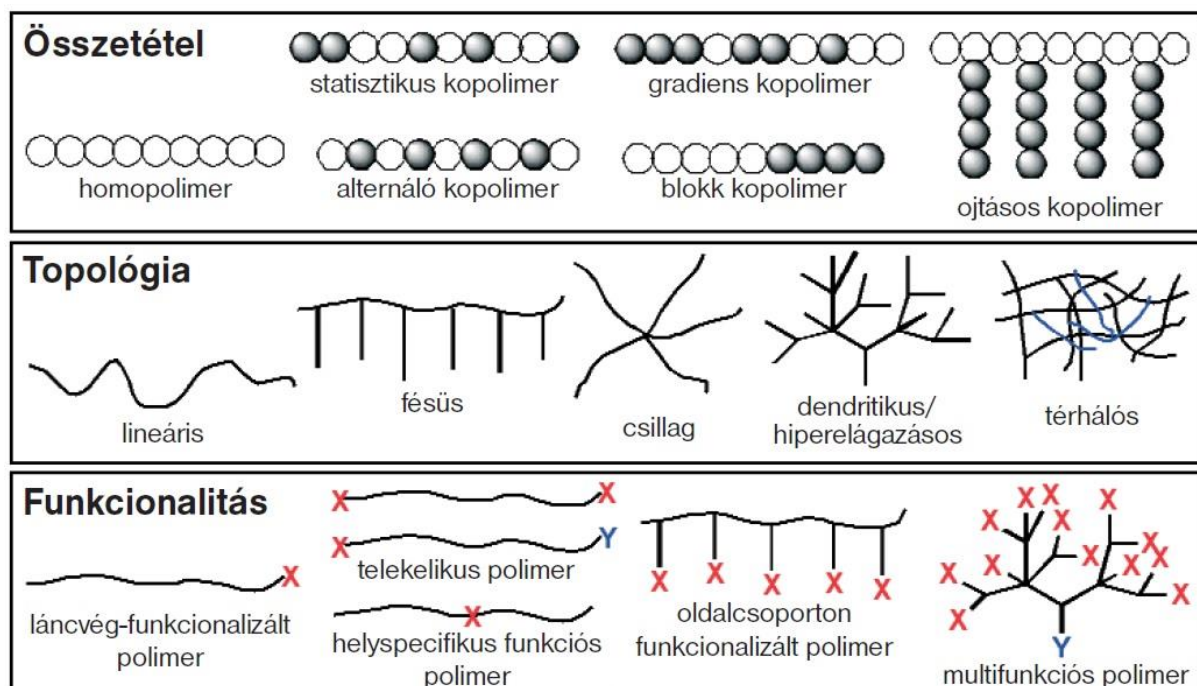
A makromolekulák képződésének mechanizmusa szerint két fő csoportot különböztetünk meg: a láncpolimerizációt és a lépcsős polimerizációt [9]. Az előbbi típus négy elemi lépésre bontható: iniciálás, láncnövekedés, lánczáródás és láncátadás (az utolsó kettő folyamatot láncletörő lépéseknek is nevezzük). Az iniciálás során az iniciátor reaktív intermediereként reagál egy monomer molekulával, mely innentől kezdve aktív centrumán keresztül képes tovább növekedni a propagációs, vagyis a láncnövekedési lépésben. Az így képződő polimer lánc egy jelen levő reaktánssal (akár egy másik polimer lánc, akár egy oldószer molekula) reagálhat, mely után már további növekedésre nem képes, tehát megtörténik a lánczáródás. A láncátadási lépésben a reaktív molekula aktív centrumát egy másiknak adja át, így a lánc növekedése nem szűnik meg, hanem egy másik molekulán folytatódik. Az olyan láncpolimerizációt, melyben a láncnövekedés addíciós reakciók sorozatával történik, poliaddíciónak nevezzük. Ezeket a folyamatokat mechanizmusuk szerint (vagyis a láncnövekedésben részt vevő aktív molekula szerkezete alapján) is megkülönböztetjük: gyökös, kationos, anionos. Jellemzően láncpolimerizációval állítják elő a polisztirolt, poliizobutilént, poli(vinil-kloridot), poli(metil-metakrilátot).

Lépcsős polimerizációs reakciókban nemcsak a monomerek reagálnak egymással, hanem egy másik polimer molekula is részt vehet a folyamatban. Ennek feltétele, hogy az alkalmazott monomerek bifunkciós tulajdonsággal rendelkezzenek (vagyis két funkciós csoportot tartsanak). Amennyiben a monomerek polimerré történő összekapcsolódása közben egy másik molekula képződik (általában víz), polikondenzációról beszélünk. Lépcsős polimerizációval állítják elő a poliuretánokat, poliésztereket, polikarbonátokat.

2.1. Funkciós polimerek

Polimerek tulajdonságai nemcsak az összetételüktől – az őket alkotó monomerek kémiai viselkedésétől –, hanem a makromolekulák topológiájától is függ [10]. A polimer láncok kapcsolódási formája erős befolyással bír az anyagi jellemzőkre, még ha ugyanazon monomerek alkotják is őket. Ugyanakkor további lehetőségeket nyit meg, ha többféle monomerből indulunk ki, ebben az esetben kopolimerekhez jutunk, melyekben az egyes építőelemek arányát és elhelyezkedését az alkalmazott monomerek reaktivitása szabja meg. Az építő monomerek elhelyezkedése és száma a polimer láncon belül további variációs lehetőségeket kínál. Az 1. ábrán a makromolekulák elsődleges osztályozásának sematikus

ábrázolása látható [28]. Természetesen ez csak egy általános összefoglalás, azonban jól tükrözi a polimerek jellegzetes megjelenési formáit.



1. ábra: Polimerek osztályozása és tipikus képviselőik

Kitüntetett helyet foglalnak el a funkciós polimerek, melyek egyedi tulajdonságokkal és felhasználhatósággal jellemezhetők. Ezek a típusú vegyületek olyan funkciós csoportokkal rendelkeznek, melyek eltérő kémiai viselkedésűek a fő lánchoz képest [11]. Ez jelentheti például egy poláris vagy ionos csoport jelenlétét egy szénhidrogén gerincen vagy egy hidrofób oldalcsoportot egy poláris láncon. A kémiai heterogenitás e fajtája sokszor megnövekedett reaktivitással, sőt akár fázisszeperációval, vagy asszociációval is járhat, mely önszerveződő rendszerekhez illetve szupramolekuláris struktúrákhoz vezethet. Fontos definiálnunk a funkcionalitást, mely az egy láncra eső funkciós csoportok átlagos számát adja meg. Lineáris polimernél ez alapján beszélhetünk mono- és bifunkciós vegyületről. Természetesen elágazó lánc esetén a funkcionalitás ennél magasabb is lehet, ebben az esetben kialakíthatók akár multifunkciós hiperelágazásos vagy dendrimer szerkezetek, illetve csillag polimerek is [12].

A funkciós polimerek kutatása és felhasználási köre igen széles. A kémiai alkalmazások közül érdemes kiemelni, hogy szerepelhetnek makromonomerként [14-16] vagy makro-(foto)iniciátorként [17] különböző polimerizációs folyamatokban, illetve szerves kémiai szintéziseket elősegítő organokatalizátorok is immobilizálhatók rajtuk [18,19]. Megemlítenéd még, hogy funkciós makromolekulákat alkalmaznak bizonyos üzemanyagok adalékaként is, valamint a manapság igen elterjedt informatikai és elektrotechnikai eszközök folyadékkristály kijelzőiben is jelen vannak. Fontos szerepük lehet továbbá különféle szeperációs

membránokban illetve tüzelőanyag-cellák katalizátorában is [20], de számos funkció polimerrel találkozhatunk napjainkban az orvostudomány nagymértékű fejlődése során [21,83], sőt még a génterápiában is [22].

Az olyan lineáris makromolekulákat, melyek mindkét láncvégükön reaktív funkció csoportot tartalmaznak telekelikus polimereknek nevezzük. Ezt a kifejezést először Uraneck használta 1960-ban [13]. Amennyiben a két csoport megegyezik, homotelekelikus, ellenkező esetben pedig heterotelekelikus vegyületről beszélhetünk. Az ilyen típusú makromolekulák mind ionos, mind gyökös mechanizmusú polimerizációval előállíthatóak. A láncindítást azonban sokszor olyan funkció csoportot tartalmazó iniciátorral végzik, amely már eleve a kívánt reaktív csoporttal rendelkező láncot hozza létre. Mono- illetve bifunkciós iniciátorról beszélünk, amennyiben a láncindító molekula egy illetve két olyan csoportot tartalmaz, mely aztán a polimerizáció során a láncok végére épül be. Abban az esetben, mikor ez a művelet valamilyen okból nem vihető végbe (például a kialakítandó csoportot védeni kell egy a rendszerben jelen levő másik speciesztől), ún. posztmodifikációs technikát alkalmaznak. Ennek lényege, hogy kialakítják a megfelelő típusú makromolekulát a láncvégeken esetlegesen védett csoporttal, majd azokat egy – a polimerizáció utáni lépésben – valamilyen reakcióval, például nukleofil szubsztitúcióval eltávolítják. Telekelikus polimerek kváziélő polimerizációval történő előállításáról Yagci és munkatársai közöltek egy igen részletes összefoglaló értekezést 2011-ben [23], melyben a legelterjedtebb polimerizációs eljárásokat tárgyalják. Kitérnek ugyanakkor arra is, hogy a láncvégi funkcionális makromolekulák kiváló kiindulási alapként szolgálhatnak további bonyolultabb struktúrák, például hiperelágazós, csillag, illetve ojtásos polimerek, valamint dendrimerek felépítésére is (2. ábra). Fontos témaként szerepel a kváziélő atomátadásos gyökös polimerizáció (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP) és a kváziélő karbokationos polimerizáció (Quasiliving Carbocationic Polymerization, QLCCP) is, melyek kedvelt módszerek funkció polimerek előállítására [24]. A dolgozat a következőkben ezek részletes mechanizmusát, illetve az ideális élő és kváziélő polimerizáció folyamatait tárgyalja.

Élő polimerizáció esetén az iniciálás sebessége nagyságrendekkel nagyobb a propagációnál, vagyis a növekvő (aktív) láncok száma lényegében állandó a polimerizáció folyamán, tehát koncentrációjuk ($[P^*]$) egyenlő az iniciátor koncentrációjával ($[I]_0$). Ebben az esetben a polimerizáció sebessége a következő egyenlettel írható fel:

$$R_p = k_p [I]_0 [M], \quad (1)$$

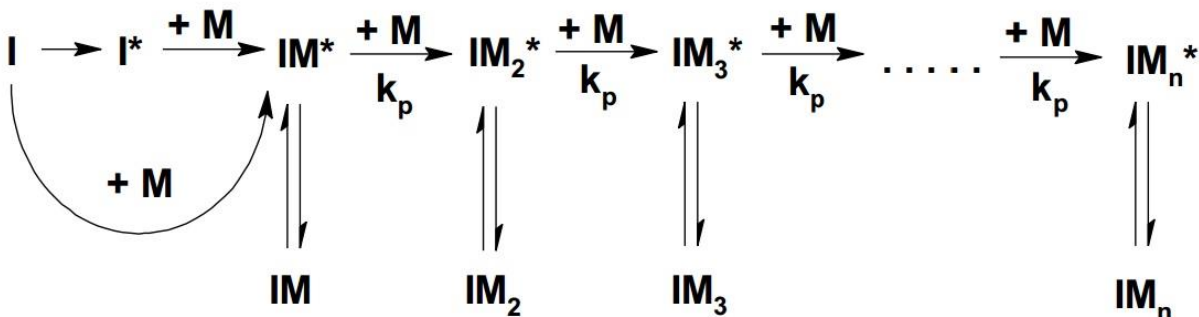
ahol $[M]$ a monomer koncentrációja.

Az (1) egyenletből látszik, hogy a lánc növekedése csak a rendszerben jelen levő monomerek számától függ (hiszen az iniciátor kezdeti koncentrációját állandónak tekinthetjük), vagyis a propagáció megáll, ha a monomer elfogy, de újabb monomer adagolásának hatására a folyamat újraindul. További fontos jellemzőként kell megemlíteni, hogy a hagyományos polimerizációs módszerekkel ellentétben, élő polimerizáció esetén a képződő termékek molekulatömege lineárisan nő a konverzióval illetve rendkívül szűk molekulatömeg-eloszlás érhető el.

Mint láthatjuk, az élő polimerizáció számos előnyös tulajdonsága miatt az utóbbi néhány évtizedben igen intenzív kutatás övezi, melynek eredményeképpen számos új típusú eljárás került kifejlesztésre [27].

2.2.2. Kváziélő polimerizáció

Az olyan polimerizációs módszereket, melyekben a láncletörő lépések megfordítható, azaz reverzibilis folyamatok, kváziélő polimerizációnak nevezzük. Ennek lényege tehát, hogy a monomerrel reagálni képes, a láncnövekedésben részt vevő (aktív vagy élő) és a láncnövekedésre nem képes (inaktív vagy nem élő) polimer láncok egymással dinamikus egyensúlyban vannak (ezt szokás a szakirodalomban kváziélő egyensúlyként említeni). A mechanizmus a 4. ábrán látható.



4. ábra: A kváziélő polimerizáció általános mechanizmusa
(I = iniciátor, M = monomer, k_p = láncnövekedési sebességi koefficiens)

Ebben az esetben a polimerizáció sebessége az alábbi egyenlettel adható meg:

$$R_p = k_p [P^*] [M] , \quad (2)$$

ahol $[P^*]$ a növekvő (aktív) láncok, $[M]$ pedig a monomer koncentrációja. Az előbbieket aktuális koncentrációja általában kicsi és pontosan nem ismert. A fenti egyenlet felírható egy másik alakban, amennyiben a kváziélő egyensúly állandóját is bele vesszük:

$$R_p = k_p [N_p] [M] / (1 + K) = k_p [I_0] [M] / (1 + K) , \quad (3)$$

ahol $[N_p]$ a rendszerben jelen levő polimer molekulák teljes koncentrációja (mely megegyezik az iniciátor koncentrációjával), K pedig az egyensúlyi állandó. Az (1) és (3) egyenlet összevetésével megállapítható, hogy az ideális élő polimerizáció származtatható a kváziélő polimerizációból oly módon, ha a K egyensúlyi állandót zérusnak vesszük.

A kváziélő kifejezést 1982-ben használták először karbokationos polimerizációs folyamatok vizsgálatánál [29,30]. Fontos azonban megjegyezni, hogy kezdetben a hasonló típusú, élő polimerizációs mechanizmuson alapuló felfedezéseknél nem terjedt még el egységes elnevezés; számos szerző egy saját szakkifejezést adott meg a publikációjában lényegében ugyanarra a folyamatra [31]. Ez a különbözőség csak néhány év elteltével csökkent, mikor a kváziélő definíciót is jobban körüljárták és tisztázták [32]. Azóta ez a terminológia már nemcsak a tudományos folyóiratokban, hanem a fontosabb témába vágó könyvekben is megjelent [26,33].

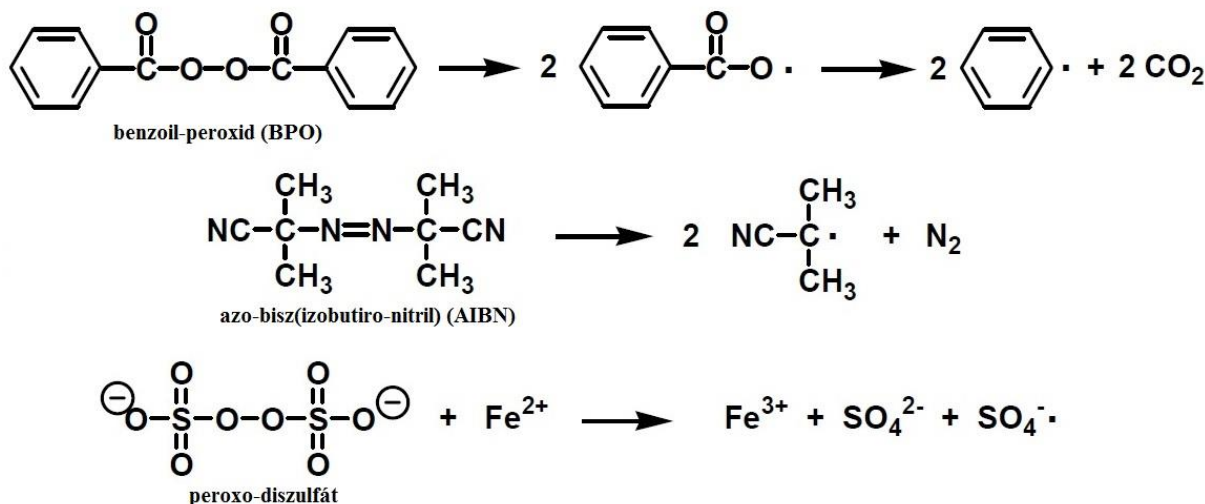
2.3. Gyökös polimerizáció

A szabad gyökös polimerizáció a láncpolimerizáció egyik típusa, melyben a propagációt párosítatlan elektronok, azaz gyökök végzik [8]. A növekedés aktív centruma jellemzően a láncvégeken található. Számos monomer polimerizálható gyökösen, mint például a sztirol, vinil-klorid, metil-akrilát, metil-metakrilát, tetrafluor-etilén, buta-1,3-dién.

Gyökös iniciáláshoz sokféle rendszer ismeretes, melyek aktiválása különböző módokon mehet végbe (5. ábra):

- A termikus iniciátorok bomlási hőmérsékletük felett a molekula egy kovalens kötése mentén homolitikusan elhasadnak, melynek eredményeképpen kettő reaktív gyök képződik. Általában szerves peroxidokat (benzoi-peroxid (BPO), dikumil-peroxid) illetve azo-vegyületeket (azo-bisz(izobutiro-nitril), AIBN) használnak.
- Igen kedveltek a fotoiniciátorok, melyek megfelelő hullámhosszú elektromágneses sugárzás hatására gerjesztődnek, majd fotolízis következtében gyökök képződnek. Példaként kiemelném a 2,2-dimetoxi-2-fenil-acetofenont (DMPA).

– Reaktív gyökök előállíthatók még különböző redoxi reakciókkal, például fémek és peroxo-diszulfát felhasználásával.



5. ábra: Gyökös iniciátorok aktiválása

Természetesen a gyökös polimerizáció lépései között is megtalálhatók a láncletörő folyamatok. A lánczáródás általában két reaktív lánc összekapcsolódásával (rekombináció), vagy az aktív centrumokon, a párosítatlan elektron áthelyeződésével (diszproporció) mehet végbe. Utóbbinál egy telítetlen és egy telített láncvég keletkezik.

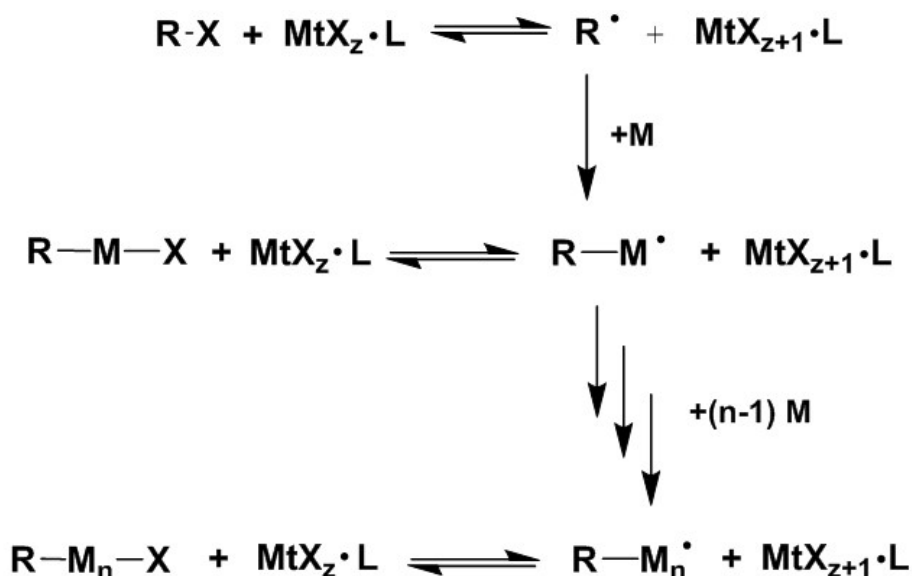
A kváziélő gyökös polimerizációs folyamatokban a növekvő és az alvó láncok között dinamikus egyensúly áll fenn. Az utóbbi néhány évtizedben számos, különböző elven alapuló eljárást dolgoztak ki [23,34,35], melyek közül néhány példa az alábbi felsorolásban olvasható:

- atomátadásos gyökös polimerizáció (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP)
- nitroxid-közvetített gyökös polimerizáció (Nitroxide-Mediated Radical Polymerization, NMP vagy NMRP)
- reverzibilis addíciós-fragmentációs láncátadásos gyökös polimerizáció (Reversible Addition-Fragmentation Chain-Transfer Polymerization, RAFT)
- jódatadásos polimerizáció (Iodine-Transfer Polymerization, ITP)
- kobalt-közvetített gyökös polimerizáció (Cobalt-Mediated Radical Polymerization, CMRP)

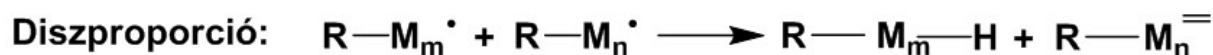
Az általam vizsgált ATRP-t a következő fejezetben részletesen tárgyalom.

2.3.1. Kvázielő atomátadásos gyökös polimerizáció (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP)

Az ATRP-t két kutatócsoport egymással párhuzamosan fedezte fel 1995-ben [36,37]. Azóta igen elterjedten használják alacsony polidiszperzitású, főleg funkciós polimerek előállítására, mivel ez a módszer igen robusztus és toleráns a gyakrabban előforduló funkciós csoportokkal szemben (allil, hidroxil, amino, epoxi). A mechanizmus általános alakja a 6. ábrán látható.



Mellékreakciók:



R-X = iniciátor

M = monomer

MtX = fém-halogenid katalizátor

L = ligandum

6. ábra: ATRP mechanizmusa

ATRP módszerrel leggyakrabban vinil-részletet tartalmazó molekulákat (sztirol, mekakrilátok, metakrilamidok, akrilnitril) polimerizálnak. A folyamat első lépése az iniciálás, mely gyorsan történik meg szűk molekulatömeg-eloszlást eredményezve. Jellemzően halogén-tartalmú iniciátorokat használnak (alkil-bromidokat vagy alkil-kloridokat), melyek akár több ilyen csoportot is tartalmazhatnak (ezáltal akár bifunkciós láncokat is kialakítva). Az iniciátor aktiválódása során a molekuláról homolitikusan lehasad egy halogénatom, ezáltal képződik egy nagy reaktivitással rendelkező szabad gyök. A halogénatom hozzákapcsolódik a folyamat

katalizátorához, egy átmenetifém-komplexhez, melynek következtében a fém oxidációs száma eggyel nő. A katalizátor szerepe ebben az esetben a kvázielő egyensúly fenntartása illetve a gyök képzése. Követelmény, hogy a fémnek elérhető legyen két oxidációs állapota (egy elektron különbséggel) illetve jó komplexképző tulajdonságokkal rendelkezzen. Erre az egyik legelterjedtebb példa a réz, melynek halogenidjeit használják: réz(I)-bromid (CuBr), réz(I)-klorid (CuCl); de használnak más, vas- illetve átmenetifém-tartalmú katalizátor-rendszereket is [34,88]. A ligandum ebben az esetben általában valamilyen nitrogén-tartalmú, tercier amin-származék, például általánosan alkalmazott a 2,2'-bipiridil, valamint *N,N,N',N'',N''*-pentametil-dietilén-triamin (PMDETA). Az iniciálás során kialakult szabad gyökhöz a következő lépésben egy monomer vegyület kötődik, ezáltal elindítva a láncnövekedést (propagáció). Ugyanakkor, mint ahogy a 6. ábrán látható, a növekvő láncok egyensúlyban állnak a növekedésre nem képes láncokkal. A fennálló egyensúly a láncnövekedésre nem képes láncok irányába tolódik el, így a pillanatnyi gyökkoncentráció alacsony lesz, mely szűk molekulatömeg-eloszlású polimer képződését eredményezi. A folyamat addig ismétlődik, míg a rendszerben szabad monomerek találhatók.

ATRP kiválóan alkalmas telekelikus polimerek, például polisztirol előállítására is, mely megvalósítható bifunkciós iniciátor alkalmazásával, valamint posztmodifikációval is [23]. A kialakítható funkciós csoportok jellege szerteágazó:

- oxigén-tartalmú: hidroxil, karboxil, észter, alkoxi
- nitrogén-tartalmú: amino, nitro
- kén-tartalmú: tiol
- halogén-tartalmú: bróm, klór, fluor
- aromás: fenil, oxazin, kumarin, kinolin, pirén
- különleges struktúrák: porfirin, fullerén, fluorofór

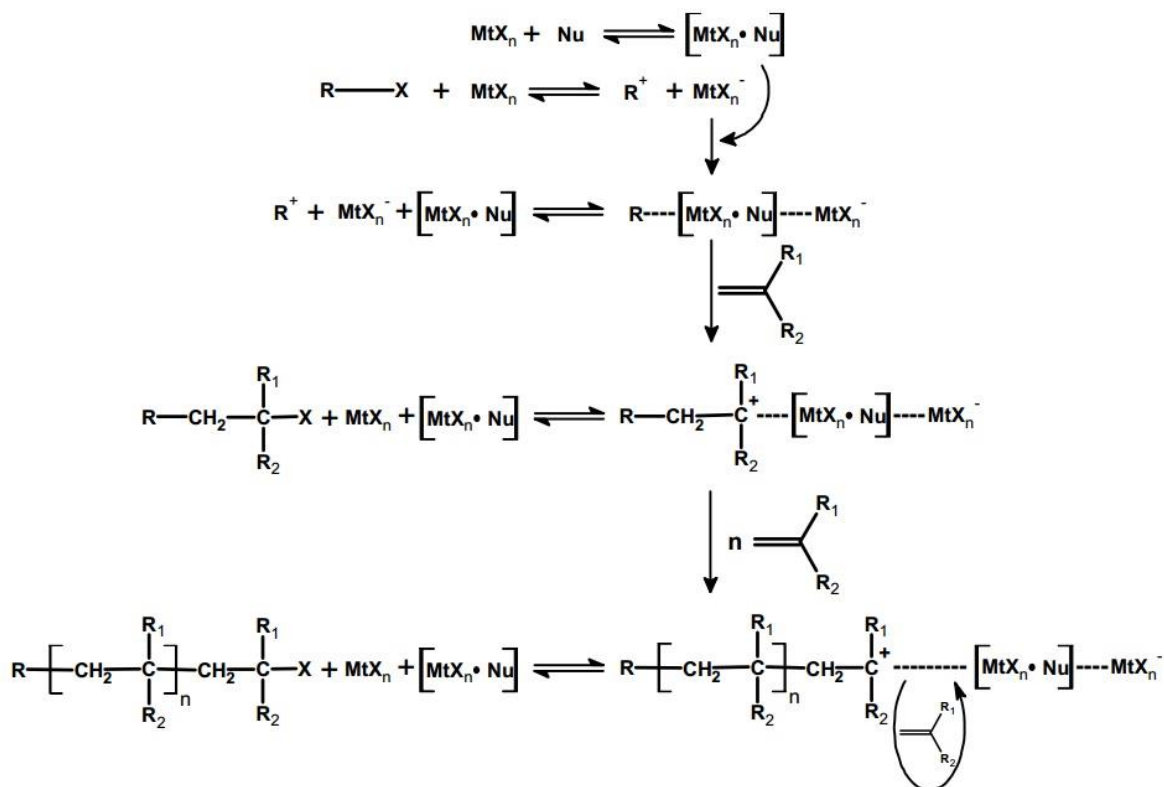
A könnyebb érthetőség kedvéért az 1. táblázatban a szakirodalomból a teljesség igénye nélkül kigyűjtött néhány ATRP-vel előállított funkciós polisztirolt foglalok össze példaként, ahol az alkalmazott reagensekre és az alkalmazott körülményekre részletesen kitérek.

1. táblázat: Funkciós polisztirolok előállítása ATRP-vel

Funkciós csoport	Funkcionalitás	Iniciátor	Katalizátor	T / °C	t / óra	Hivatkozás
bórsav-észter	mono	benzol-2,5-dibrom-metil-1,4-dibórsav bisz(1,3-propán-diol)-észter	CuBr/bipiridil	110	1	[14]
ciklohexén-oxid	mono	(3-ciklohexén-oxid)-metil-2-brom-propanoát	CuBr/bipiridil	110	1; 1,5; 3	[15]
1,3-oxazolin	mono	2-(1-brom-etil)-1,3-oxazolin, 2-(4-(1-brom-etil)-fenil)-1,3-oxazolin	CuBr/PMDETA, bipiridil	70; 90	2; 4	[16]
alkoxi-fenil-ke-ton	mono, bi	alkoxi-fenil-ke-ton származékok	CuBr/bipiridil	110	3; 4; 5; 6; 7	[17]
bróm, ftálimid	mono	1-fenil-etil-bromid, ftálimid-származék	CuBr/dinonil-bipiridil	110	változó	[38]
bróm	mono, bi	1-fenil-etil-bromid, benzál-bromid	CuBr/bipiridil	90	1; 2; 3	[39]
klór	mono	1-fenil-etil-bromid	CuCl/PMDETA	85	változó	[40]
porfirin	mono	porfirin-származék	CuBr/PMDETA	90	változó	[41]
bróm, izobutirát	mono	etil-2-brom-izobutirát, 1-fenil-etil-bromid	kobaltocén	változó	változó	[42]
kumarin	mono	7-klór-acetoxi-4-metil-kumarin	CuBr/bipiridil	110	változó	[43]
pirén	mono	1-pirenil-metil-2-brom-propionát	CuBr/bipiridil	110	4	[44]
amino, karboxil	mono	1-klór-propionát amino- és karboxil-származékai	CuCl/PMDETA	110	változó	[45]
fluorofór	mono	2-benzotiazol-2-il-5-brom-metil-fenol	CuBr/PMDETA	változó	változó	[46]
arilszulfonil	mono	p-fluor-benzol-szulfonil-klorid, p-metoxi-benzol-szulfonil-klorid	CuCl/bipiridil	120	változó	[47]
klór	mono	1-fenil-etil-klorid	CuCl/bipiridil	130	3	[36]
bróm	mono	1-brom-izobutirát	CuBr/PMDETA	110	változó	[48]
borán	mono, bi	1-brom-1-(4-trimetil-szilil-fenil)-etán	CuBr/PMDETA	110	változó	[49]
tiol	mono, bi	maleimid-származék	CuBr/PMDETA	változó	változó	[50]
bróm	mono, bi	benzil-bromid, 1,2-bisz(brom-izobutiril-oxi)-etán	CuBr/PMDETA	110	0,5	[51]
szilil	mono	trimetil-klór-szilán	CuCl/PMDETA	125	változó	[52]
bróm, formil, karboxil, hidroxil	mono, bi	változó	CuBr/bipiridil	110	változó	[53]
benzaldehyd	mono	5-klór-metil-2-metoxi-benzaldehyd, 5-klór-metil-2-hidroxil-benzaldehyd	CuCl/PMDETA	változó	változó	[54]
bróm, ftálsav-anhidrid, hidroxil, oxazolin	mono	változó	CuBr/bipiridil	változó	változó	[55]
karboxil	mono	változó	CuBr/PMDETA	110	változó	[56]
fullerén	mono	fullerén-addukt	CuBr/bipiridil	110	változó	[57]
hidroxil	mono, bi	2-hidrox-etil-2-brom-izobutirát	CuBr/PMDETA	80	2	[58]
hidroxil	mono	2-hidrox-etil-2-brom-propionát	CuBr/bipiridil	110	változó	[59]
bróm, trimetil-amónium	mono, bi	(N-Boc-propil-amino)-2-brom-izobutirát	CuBr/bipiridil	110	változó	[60]
aminooxi	mono, bi	(2-amino-oxi-etil)-4-(1-brom-etil)-benzoát	CuBr/PMDETA	80	1,5	[61]
amin	mono	(1-brom-etil)-benzol, 1-(4-dimetil-amino-fenil)-1-fenil-etilén	CuBr/bipiridil	130	12	[62]
bróm, allil	mono	etil-2-brom-propionát, allil-bromid	CuBr/PMDETA	90; 110	1; 3	[63]
alkin	mono	propargil-2-brom-izobutirát	CuBr/PMDETA	90	1,25	[64]
bróm	mono	1-fenil-etil-bromid	CuBr/PMDETA	90	48	[65]

2.4. Kváziélő karbokationos polimerizáció (QLCCP, Quasiliving Carbocationic Polymerization)

A karbokationos polimerizációban a láncvivő molekulák kationok [8]. A módszer első megjelenése az 1970-es évek végére tehető [84-87]. Általában nukleofil jellegű monomereket (vinil-éterek, sztirol és származékai, N-vinil-karbazol) polimerizálnak, fontos kiemelni a poliizobutilént, amely csak a karbokationos mechanizmusú polimerizációval állítható elő. A reakció általános formája a 7. ábrán látható.



7. ábra: QLCCP mechanizmusa

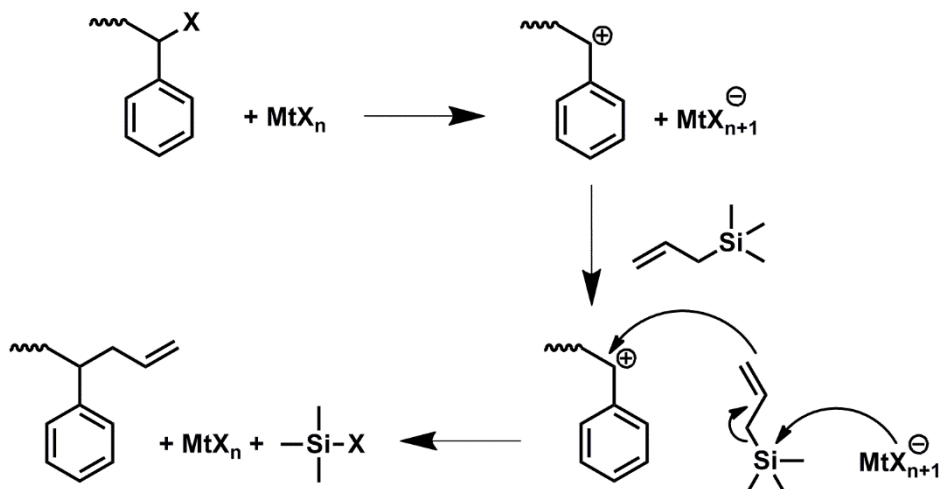
A polimerizáció első lépése itt is a láncindítás, vagyis az iniciálás. Ebben az esetben ez a folyamat két részből tevődik össze: az első az iongenerálás, mely során a halogéntartalmú iniciátorból a koiniciátor (ami lehet egy Lewis-sav) hatására egy karbokation képződik. A második részfolyamatban (kationálás) a reaktív intermedier nagy sebességgel addicionálódik a monomer kettős kötésére, miközben egy új szén-szén kötés alakul ki. Ekkor egy újabb nagy reaktivitású karbokation keletkezik, mely a láncnövekedő lépésekben ismétlődő módon további monomerekre addicionálódik, polimert eredményezve. A lánc végére pedig a halogénatom kerül.

A karbokationokon nagy reaktivitásuk miatt könnyen láncletörő lépések játszódhatnak le. A QLCCP módszerben éppen ezért különféle nukleofil adalékokat adnak a polimerizációs rendszerhez, melyek a kation reaktivitását csökkentik. Ugyanis ezek az adalékok komplexet

képeznek a koiniciátorral, melyek beékelődnek a karbokation és az ellenionja közé, szabályozottabb reaktivitású láncvivő molekulát hoznak létre. Ebben az esetben tehát már létrejön a kvázielő egyensúly a növekvő és nem növekvő láncok között. Nukleofil adalékként jellemzően dimetil-szulfoxidot vagy például *N,N,N',N'*-tetrametil-etilén-diamint (TMEDA) használnak [69].

2.5. Allilálás karbokationos körülmények között

A karbokationos allilálás kidolgozása egy jelentős előrelépés volt allil-funkcionalizált polimerek előállítására, akár közvetlen módon is. A módszert először izobutilén kvázielő karbokationos polimerizációjában alkalmazták [66]. Mint ahogy a 2.4. fejezetben részleteztem, a QLCCP során halogén-terminális makromolekulák képződnek, így más reaktív csoportok beépítése további többlelépéses átalakításokat igényelt. Éppen ezért volt újszerű az allil-trimetil-szilán (ATMS) alkalmazása, mellyel a karbokationos polimerizáció lényegében kvencselhető, és közvetlenül, a termék külön izolációját és tisztítását nélkülözve juthatunk el az allil-funkcionalizált makromolekulához. A 8. ábrán látható a folyamat mechanizmusa egy halogén-láncvégű polisztirol példáján.



8. ábra: Karbokationos allilálás mechanizmusa (X=halogén)

Fontos még kiemelni, hogy az allil-láncvég számos reakcióval továbbalakítható:

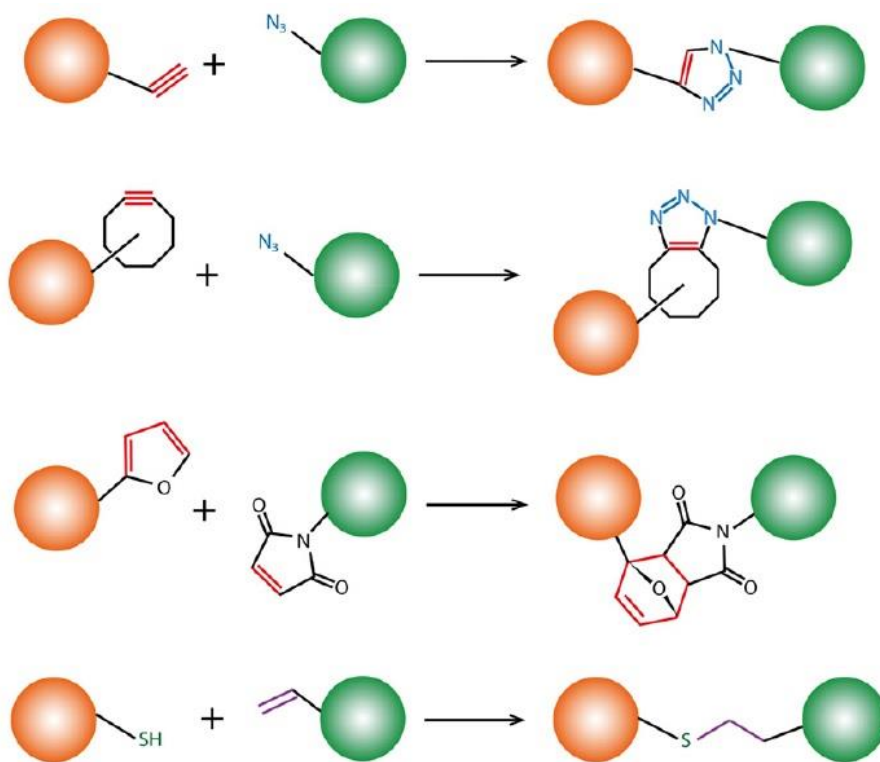
- hidroborálással alkoholokhoz juthatunk, melyekből poliészterek és poliuretánok szintetizálhatók [66-68]
- epoxidálással poliepoxidok képződnek [66]
- kopolimerek építhetők [69-71]
- ózonolízissel ózonid intermedieren keresztül karboxil és aldehid végcsoport alakítható ki [81]
- tiol-én click-reakcióval számos funkciós csoport kialakítható, melyet kutatásom során én is vizsgáltam

2.6. Click-kémia

A click-kémia tárgykörét K. Barry Sharpless és munkatársai fektették le 2001-ben [72]. Ide soroljuk az olyan reakciókat, melyek egyszerűen játszódnak le, sokszor lemásolva valamilyen természetben is végbemenő folyamatot. Sharpless és kutatócsoportja számos kritériumot állítottak fel arra vonatkozóan, hogy mely szintéziseket lehet a „click” jelzővel illetni. Ezek a következők:

- magas hozam
- ártalmatlan melléktermékek keletkezhetnek, melyek könnyen eltávolíthatók
- sztereospecifitás
- enyhe reakciókörülmények
- kevésbé veszélyes reagensek és oldószerek (vagy nincs oldószer)
- termék könnyen izolálható

Ezek alapján több click-reakció is ismert: Huisgen-féle 1,3-dipoláris cikloaddíció, Diels-Alder cikloaddíció, tiol-én reakció (9. ábra) [74].



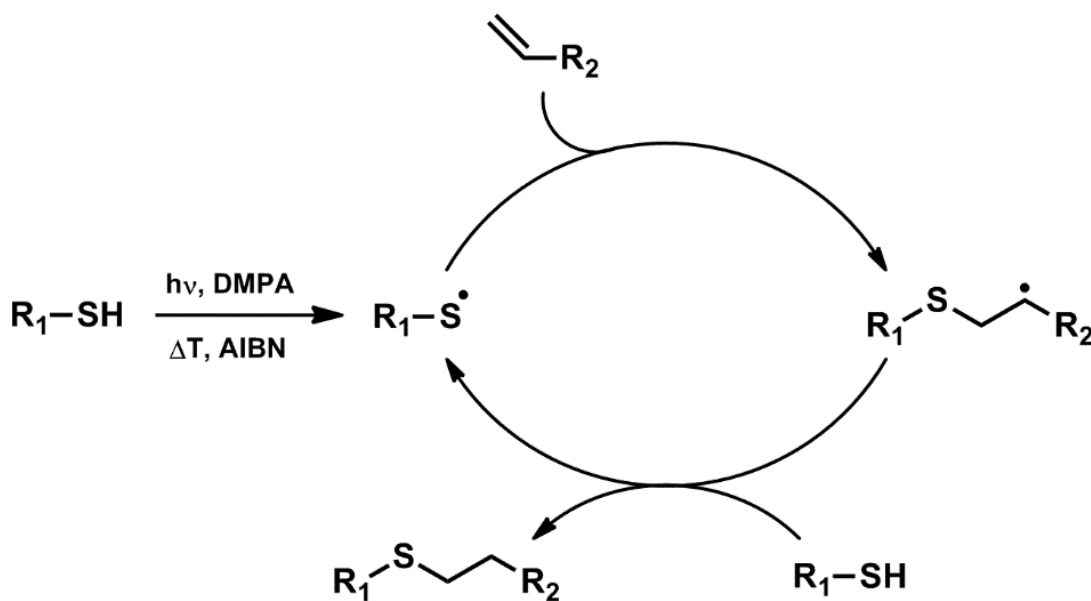
9. ábra: Click-reakciók általános ábrázolása

A click-kémia felhasználási köre rendkívül széles, ugyanakkor kiemelt helyen szerepel a hatóanyag-transzport kutatásokban [73], nanotechnológiában [74] és nem utolsósorban az anyagtudományban, beleértve a makromolekuláris vegyületek kémiáját is [75].

2.6.1. Tiol-én click-reakció

A tiol-én kémia története egészen az 1930-as évekig nyúlik vissza. A XX. században intenzív kutatás övezte a témát, melynek során nemcsak kisebb méretű vegyületeket vizsgáltak, hanem kidolgozták a tiol-én típusú polimerizációt is [76]. Az utóbbi években ezt a módszert előszeretettel alkalmazzák makromolekulák láncvégi módosítására, illetve akár polimer láncok egymással történő összekapcsolására, melynek eredményeképpen kopolimerek és egyéb bonyolult struktúrák is kialakíthatók [77,78].

A tiol-én reakcióban egy merkapto-vegyület reagál egy telítetlen kettős kötással. A folyamat sebességét leginkább ez utóbbi kötés elektronsűrűsége határozza meg; használhatunk alkéneket (akár diéneket is), sőt ciklusos (norbornén) és aromás szerkezeteket is. Az addíció gyökös és ionos mechanizmussal is lejátszódhat, előbbi anti-Markovnyikov-szabály szerint történik. A folyamat – melynek mechanizmusát a 10. ábra mutatja be – kvantitatív és a képződő tioéter kötés is stabil.



10. ábra: Tiol-én reakció mechanizmusa

A reakció első lépésében az S-H kötés homolitikus hasadása során egy reaktív gyök képződik. Ezt a lépést általában termikus vagy fotoiniciátorral végzik. A reaktív intermedier addicionálódik a rendszerben megjelenő telítetlen kötésre, mely aztán egy másik merkapto-vegyületről szakít le egy protont és stabil végtermék kialakulásához vezet. Mint látható, a mechanizmus egy ciklikus folyamat, így általában a tiolt feleslegben adják a rendszerhez.

Telekelikus polisztirol ilyen típusú láncvégi funkcionálisására a szakirodalomban nem található példa, poliizobutilén esetén a láncvégeken karboxil-csoportokat már sikeresen kialakítottak tiol-én click-reakcióval [81], de más tiolokkal a funkcionálizálási reakciót korábban még nem vizsgálták.

3. Célkitűzések

Munkám kiindulási alapját az adta, hogy kvázielő polimerizációval jól definiálható, szűk molekulatömeg-eloszlású funkciós polimerek állíthatók elő. Első lépésként tehát brómtelkelekikus polisztirol atomátadásos gyökös polimerizációval történő szintézisét tűztem ki célul. Katalizátorként $\text{CuBr}\cdot\text{t}$, ligandumként N,N,N',N'',N'' -pentametil-dietilén-triamint (PMDETA), iniciátorként pedig α,α -dibróm-toluol (DBT, vagy más néven benzál-bromid) bifunkciós vegyületet használtam. A reakciók elvégzését tömbpolimerizációban kíséreltem meg, tehát oldószer jelenléte nélkül.

A kialakított bróm-láncvégek továbbalakítása Lewis-sav jelenlétében (TiCl_4) karbokationos körülmények között történő allilálással kíséreltem meg. Ehhez allil-trimetilszilánt (ATMS) alkalmaztam reagensként, oldószerként pedig benzotrifluoridot (BTF, vagy más néven α,α,α -trifluor-toluol). Ez az aromás vegyület környezetileg előnyösebb és kevésbé káros, mint néhány hasonló társa (benzol, toluol, xilol), így megfelelő alternatívát jelent oldószerként történő felhasználása, akár polimerizációs folyamatokban is [65,79]. Az allilálást megkíséreltem közvetlenül a polimerizáció elvégzése után, annak reakcióközegében is elvégezni, mellyel a két szintézis közti tisztítási lépés kihagyása volt a cél.

Ezt követően hidroxil-csoportok kialakítására tettem kísérletet a kettős kötések tiol-én click-reakcióival. Gyökképzőként 2,2-dimetoxi-2-fenil-acetofenon (DMPA) fotoiniciátort, reagensként pedig 2-merkaptó-etanolt alkalmazását vizsgáltam. Ezt a típusú reakciót már sikeresen alkalmazták monofunkciós poliizobutiléne karboxil-láncvég kialakítására [81]. Munkám során megpróbáltam egy „one-pot” típusú szintézis kifejlesztését is a fenti három lépés alapján. Tehát a kísérlet során nem végeztem el az egyes termékek izolálását külön-külön, csupán megfelelő időben történő mintavétellel ellenőriztem a folyamat előrehaladását.

Munkám másik részeként allil-telkelekikus poliizobutilént előállítását kíséreltem meg kvázielő karbokationos polimerizációval. Iniciátorként bifunkciós 5-terc-butil-1,3-dikumilkloridot használtam és az allilálást végrehajtását megpróbáltam közvetlenül a polimerizációs rendszerben ATMS-nal. Ezt követően a kapott vegyületen is megkíséreltem tiol-én reakcióval hidroxil-csoportokat kialakítani a láncvégeken; ebben az esetben azonban nemcsak DMPA-t, hanem AIBN termikus iniciátort is használtam, így képet kaphattam az eltérő típusú gyökképzők esetleges hatásáról.

Minden esetben a kinyert termékeket proton mágneses magrezonancia spektroszkópiával (^1H -NMR) és gélpermeációs kromatográfiával (GPC) analizáltam.

4. Kísérleti rész

4.1. Felhasznált vegyszerek

A kísérletek kivitelezéséhez alkalmazott reagensek és oldószerek jegyzékét a 2. táblázatban foglaltam össze.

2. táblázat: Felhasznált anyagok és tulajdonságaik

Vegyszer neve	Gyártó	CAS-szám	Op. (°C)	Fp. (°C)
CuBr, 98%	Aldrich	7787-70-4	504	-
sztírol, purum	Fluka	100-42-5	-31	145-146
PMDETA, 99%	Aldrich	3030-47-5	-20	198
DBT, 97%	Aldrich	618-31-5	-	156
BTF, ≥99%	Sigma-Aldrich	98-08-8	-29	102
ATMS, 99%	Aldrich	762-72-1	-	84-88
TiCl ₄ , 99,9%	Aldrich	7550-45-0	-25	135-136
THF, ≥99%	Sigma-Aldrich	109-99-9	-108	65-57
2-merkaptó-etanol, ≥99%	Aldrich	60-24-2	-100	157
DMPA, 99%	Aldrich	24650-42-8	67-70	-
AIBN	Aldrich	78-67-1	102-104	-
TMEDA, 99%	Sigma-Aldrich	110-18-9	-55	120-122
n-hexán, ≥99%	Sigma-Aldrich	110-54-3	-95	69
DCM, ≥99%	Sigma-Aldrich	75-09-2	-97	40

4.1.1. Felhasznált vegyszerek tisztítása

CuBr: A tisztítást Keller és Wycoff alapján végeztem el [80]. Megfelelő mennyiségű szilárd anyagot egy üveg mintatartóba kimértem, majd felöntöttem jégcettel. Egy éjszakán át intenzíven kevertettem. Ezután leszűrtem, háromszor mostam metanollal és háromszor dietil-éterrel. Végül vákuumban tömegállandóságig szárítottam. A fehér, enyhén halványzöld színű port N₂ alatt hűtőszekrényben tároltam felhasználásig.

Sztírol: A monomert vákuumdesztillációval tisztítottam. Megfelelő méretű egynyakú, csiszolatos gömblombikba betöltöttem a sztírolt, gázbevezetővel rendelkező desztilláló feltéttel és szedőlombikkal szereltem össze. Ezután a folyadék kevertetése mellett a vákuum segítségével kevés előpárlatot szedtem, melyet a vákuumpumpa elé bekötött hűtött csapdában kondenzáltattam. A rendszert ezt követően N₂ árammal oxigénmentesítettem és elkezdtem a

sztírol desztillációját 37-42 °C között. A főpárlatot a vákuum megnyitásával szedtem az izopropanol-szárazjég eleggyel kifagyasztott lombikba. A kezdeti szalmasárga folyadékból teljesen színtelen, tiszta desztillátumot kaptam, melyet N₂ alatt hűtőszekrényben tároltam.

BTF: Az oldószert a sztírolhoz hasonlóan, vákuumdesztillációval tisztítottam 45-50 °C-on. A tiszta, színtelen desztillátumot N₂ alatt hűtőszekrényben tároltam.

THF: Az oldószert LiAlH₄-en refluxoltattam, majd légköri nyomáson desztilláltam. A tiszta, színtelen desztillátumot N₂-atmoszférában, hűtőszekrényben tartottam.

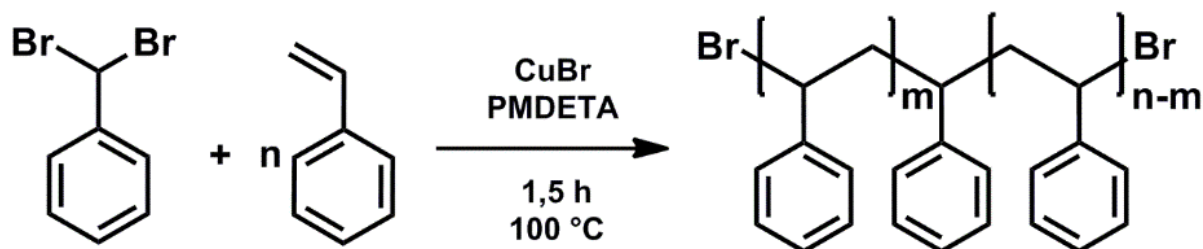
n-Hexán: Az oldószert cc. H₂SO₄-on tartottam, majd Al₂O₃-dal töltött oszlopon engedtem át, CaH₂-en refluxoltattam, végül légköri nyomáson desztilláltam. A tiszta, színtelen desztillátumot N₂-atmoszféra alatt, hűtőszekrényben tartottam.

DCM: Az oldószert CaH₂-en refluxoltattam, majd légköri nyomáson desztilláltam. A tiszta, színtelen desztillátumot N₂-atmoszféra alatt, hűtőszekrényben tartottam.

AIBN: Az iniciátort közvetlenül a felhasználás előtt metanolból kristályosítottam át, vákuumban szárítottam, majd fagyasztószekrényben N₂-atmoszférában tároltam.

4.2. Telekelikus PS előállítása és funkcionlizálása

4.2.1. Bróm-telekelikus PS előállítása ATRP polimerizációval



11. ábra: Bróm-telekelikus PS előállításának reakcióegyenlete

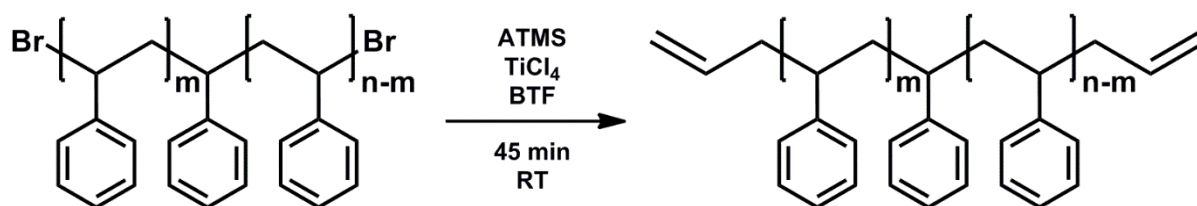
3. táblázat: Bróm-telekelikus PS előállítása során alkalmazott bemérések. 2000 g/mol teoretikus molekulatömegű polimerre számolva

	sztirol	DBT	CuBr	PMDETA
$M/(g \cdot mol^{-1})$	104,15	249,93	143,45	173,30
$\rho/(g \cdot cm^{-3})$	0,909	1,845	-	0,830
m/g	18,18	2,597	1,192	2,881
V/cm^3	20,0	1,41	-	3,47
n/mol	0,1746	0,0104	0,00831	0,0166
mol arány	16,8	1	0,8	1,6

Megfelelő méretű kétnyakú, csiszolatos gömblobbikba bemértem a CuBr-t, mágneses keverőbát tettem bele, gumiszeptummal és gázbevezetéssel szereltem fel. A lombikot vákuum alá helyeztem, majd N₂-t töltöttem fel. Ezt az oxigénmentesítési lépést a többi reagens beadagolása előtt legalább ötször ismételttem meg. Ezután befecskendeztem a sztirolt és elindítottam a kevertetést. Hozzáadtam a PMDETA-t, mely a halványzöld CuBr-t komplexálta, mélyzöld tiszta oldatot kaptam. Végül bemértem a DBT-t, melynek hatására sűrű, sötétzöld csapadék vált ki. A lombik tartalmát izopropanol-szárazjég eleggyel kifagyasztottam, a légtérét vákuummal evakuáltam, majd N₂-atmoszférában visszamelegítettem szobahőmérsékletre; az oxigénmentesítést háromszor megismételttem. Ezt követően a reakcióelegyet 100 °C-os olajfürdőre helyezve 1,5 órát intenzíven kevertettem.

A reakcióidő letelte után az oldatot hagytam lehűlni, kevés tetrahydrofuránnal (THF) hígítottam. Ezután redős szűrőpapíron leszűrtem, semleges Al₂O₃/szilikagél oszlopon átengedtem, majd nyolcszoros térfogatmennyiségű hűtött metanolba csepegtettem közepes kevertetés mellett. A kivált fehér csapadékot leszűrtem, metanollal mostam, végül vákuumban tömegállandóságig szárítottam. A kapott termék fehér por, tömege 3,21 g (18% kitermelés).

4.2.2. Allil-telekelikus PS előállítása



12. ábra: Allil-telekelikus PS előállításának reakcióegyenlete

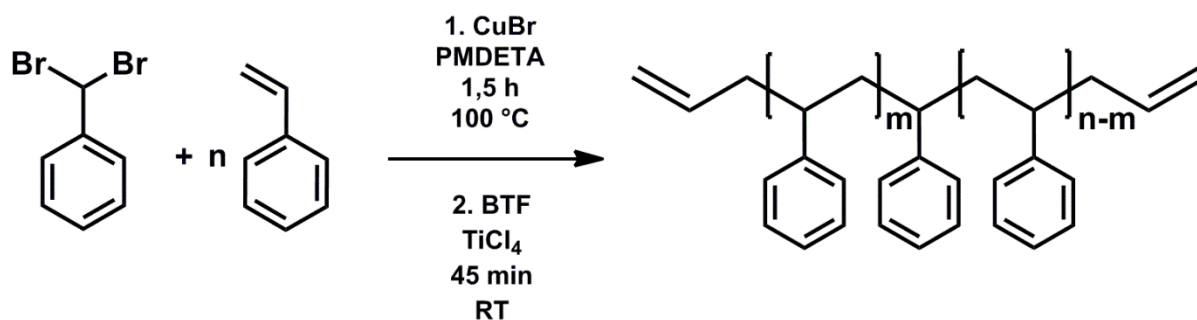
4. táblázat: Allil-telekelikus PS előállítása során alkalmazott bemérések

	Br-PS-Br	ATMS	TiCl ₄
$M/(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	1500	114,27	189,69
$\rho/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	-	0,719	1,730
m/g	2,500	0,7618	0,6955
V/cm^3	-	1,06	0,40
n/mol	0,00167	0,00667	0,00367
mol arány	1	4	2,2

Megfelelő méretű egynyakú, csiszolatos gömblobbikba bemértem a polimert, mágneses keverőbabát tettem bele, majd gumiszeptummal lezártam. Befecskendeztem a BTF-t és elindítottam a kevertetést (a polimer halványsárga szín megjelenése mellett teljesen feloldódott). A lombik tartalmának oxigénmentesítését 15 percig tartó N₂ átbuborékolatásával végeztem el. Ezt követően bemértem az ATMS-t és a TiCl₄-t (2x illetve 1,1x felesleg a láncvégekre számolva; utóbbi hatására az oldat hirtelen narancssárga színre váltott át). A reakcióelegyet szobahőmérsékleten kevertettem 45 percig. A folyamatot kevés metanol beadagolásával állítottam meg, ekkor az oldat színe újra világosabb lett.

A lombik tartalmát nyolcszoros térfogatmennyiségű hűtött keveredő metanolba csepegtettem. A kivált fehér csapadékot leszűrtem, metanollal mostam, végül vákuumban tömegállandóságig szárítottam. A kapott termék fehér por, tömege 1,045 g (42% kitermelés).

4.2.3. Allil-telekelikus PS előállítása ATRP és karbokationos allilálás kombinációjával



13. ábra: Allil-telekelikus PS „one-pot” előállításának reakcióegyenlete

5. táblázat: Allil-telekelikus PS „one-pot” előállítása során alkalmazott bemérések. 1000 g/mol teoretikus molekulatömegű polimerre számolva

	sztírol	DBT	CuBr	PMDETA	ATMS	TiCl ₄
$M/(g \cdot mol^{-1})$	104,15	249,93	143,45	173,30	114,27	189,69
$\rho/(g \cdot cm^{-3})$	0,909	1,845	-	0,830	0,719	1,730
m/g	4,5450	0,5049	0,2318	0,5598	1,1080	0,9191
V/cm^3	5,00	0,27	-	0,67	1,54	0,53
n/mol	0,04364	0,00202	0,00162	0,00323	0,00970	0,00485
mol arány	21,6	1	0,8	1,6	4,8	2,4

Megfelelő méretű kéttyakú, csiszolatos gömblombikba bemértem a CuBr-t, mágneses keverőbabát tettem bele, gumiszeptummal és gázbevezetéssel szereltem fel. A lombik terét vákuum alá helyeztem, majd N₂-t töltöttem fel. Ezután befecskendeztem a sztírolt és elindítottam a mágneses kevertetést. Hozzáadtam a PMDETA-t, mely a halványzöld CuBr-t komplexálta, mélyzöld tiszta oldatot kaptam. Végül bemértem a DBT-t, melynek hatására sűrű, sötétzöld csapadék vált ki. A lombik tartalmát izopropanol-szárazjég eleggyel kifagyasztottam, a légtérét vákuummal evakuáltam, majd N₂-atmoszférában visszamelegítettem szobahőmérsékletre; az oxigénmentesítést háromszor megismétltem. Ezt követően a reakcióelegyet 100 °C-os olajfürdőre helyezve 1,5 órát intenzíven kevertettem.

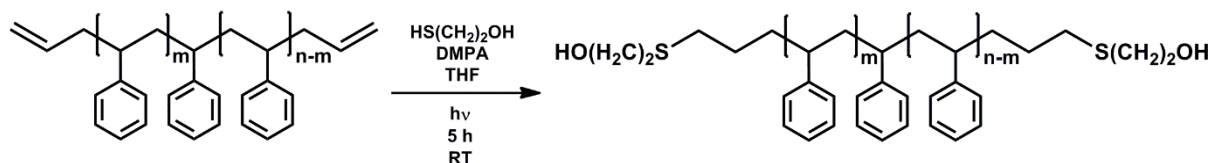
Ha ez letelt, az oldatot hagytam lehűlni, kevés BTF-dal hígítottam és fecskendő segítségével mintát vettem. Ezt redős szűrőpapíron leszűrtem, neutrális Al₂O₃/szilikagél oszlopon átengedtem, majd nyolcszoros térfogatmennyiségű hűtött keveredő metanolba csepegtettem. A kivált fehér csapadékot leszűrtem, metanollal mostam, végül vákuumban tömegállandóságig szárítottam.

A megmaradt reakcióelegyhez hozzáadtam a számított mennyiségű ATMS-t (4,8x felesleg a DBT-ra számolva), majd 5 perc kevertetést követően hűtés mellett a TiCl₄-t (1,5x felesleg a PMDETA-ra számolva; a sötétzöld oldat ekkor hirtelen sötétbarnára változott). A lombik tartalmát szobahőmérsékleten kevertettem 45 percig. A folyamatot hűtés mellett kevés metanollal állítottam meg. Ezt követően az oldatot redős szűrőpapíron leszűrtem, semleges

Al₂O₃/szilikagél oszlopon átengedtem, majd nyolcszoros térfogatmennyiségű hűtött keveredő metanolba csepegtettem. A kivált fehér csapadékot leszűrtem, metanollal mostam, végül vákuumban tömegállandóságig szárítottam.

Mindkét kapott termék fehér por, tömegük rendre 0,253 g (31% kitermelés) illetve 1,493 g (41% kitermelés).

4.2.4. Hidroxil-telekelikus PS előállítása tiol-én click-reakcióval



14. ábra: Hidroxil-telekelikus PS előállításának reakcióegyenlete

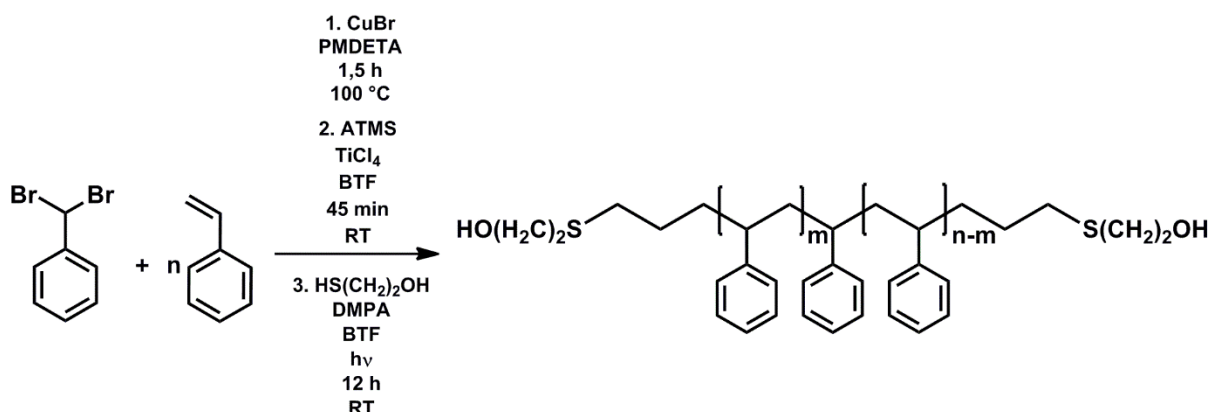
6. táblázat: Hidroxil-telekelikus PS előállítása során alkalmazott bemérések

	All-PS-All	DMPA	SH(CH ₂) ₂ OH
<i>M</i> /(g·mol ⁻¹)	1500	256,30	78,13
<i>ρ</i> /(g·cm ⁻³)	-	-	1,114
<i>m</i> /g	0,300	0,205	0,625
<i>V</i> /cm ³	-	-	0,56
<i>n</i> /mol	0,0002	0,0008	0,008
mol arány	1	4	40

Kis, egynyakú reaktorcsőbe bemértem a polimert és a DMPA-t (2x felesleg a láncvégekre számolva), majd gumiszeptummal lezártam. Befecskendeztem a THF-t, halványsárga színű tiszta oldatot kaptam. Az edény tartalmának oxigénmentesítését 15 percig tartó N₂ átbuborékoltatásával végeztem el. Ezt követően bemértem a 2-merkaptó-etanolt (20x felesleg a láncvégekre számolva). A reakcióedényt szobahőmérsékleten 256 nm hullámhosszú, 1,4-1,6 mW/cm² fényerősségű UV-fénnyel (Vilber Lourmat UV-lámpa) sugároztam be 5 óráig.

A reakció során a reakcióelegy enyhén felmelegedett, ezért a reakcióidő leteltét követően hagytam az oldatot szobahőmérsékletre hűlni, majd nyolcszoros térfogatmennyiségű hűtött keveredő metanolba csepegtettem. A kivált fehér csapadékot leszűrtem, metanollal mostam, végül vákuumban tömegállandóságig szárítottam. A kapott termék fehér por, melynek tömege 0,2321 g (77% kitermelés).

4.2.5. Hidroxil-telekelikű PS előállítása „one-pot” típusú reakcióval



15. ábra: Hidroxil-telekelik PS „one-pot” szintézisének reakcióegyenlete

7. táblázat: Hidroxil-telekelikus PS „one-pot” szintézise során alkalmazott bemérések. 3500 g/mol teoretikus molekulatömegű polimerre számolva

	sztírol	DBT	CuBr	PMDETA	ATMS	TiCl ₄	PMDETA	DMPA	SH(CH ₂) ₂ OH
<i>M</i> /(g·mol ⁻¹)	104,15	249,93	143,45	173,30	114,27	189,69	173,30	256,30	78,13
<i>ρ</i> /(g·cm ⁻³)	0,909	1,845	-	0,830	0,719	1,730	0,830	-	1,114
<i>m</i> /g	4,545	0,3493	0,1607	0,3882	0,3769	0,3952	0,3316	0,6225	1,1860
<i>V</i> /cm ³	5,00	0,19	-	0,47	0,52	0,23	0,40	-	1,07
<i>n</i> /mol	0,0436	0,00140	0,00112	0,00224	0,00330	0,00208	0,00191	0,00243	0,0152
mol arány	31,2	1	0,8	1,6	3,8	1,5	3	6,1	38

Kis egynyakú reaktorcsőbe bemértem a CuBr-t, mágneses keverőbabát tettem bele, majd gumiszeptummal lezártam. Befecskendeztem a sztírolt és elindítottam a kevertetést. Oxigénmentesítés céljából az oldaton N₂-t buborékolttam keresztül 15 percig. Ezt követően bemértem a PMDETA-t, végül a DBT-t. A reakcióelegyet 100 °C-ra felfűtött alumínium blokkba helyezve 1,5 órát intenzíven kevertettem.

Ezután hagytam az edény tartalmát szobahőmérsékletre hűlni, hígítottam 5 cm³ BTF-dal és fecskendő segítségével 3 cm³ mintát vettem. Ezt redős szűrőpapíron leszűrtem, semleges Al₂O₃/szilikagél oszlopon átengedtem, majd nyolcszoros térfogatmennyiségű hűtött keveredő metanolba csepegtettem. A kivált fehér csapadékot leszűrtem, metanollal mostam, végül vákuumban tömegállandóságig szárítottam.

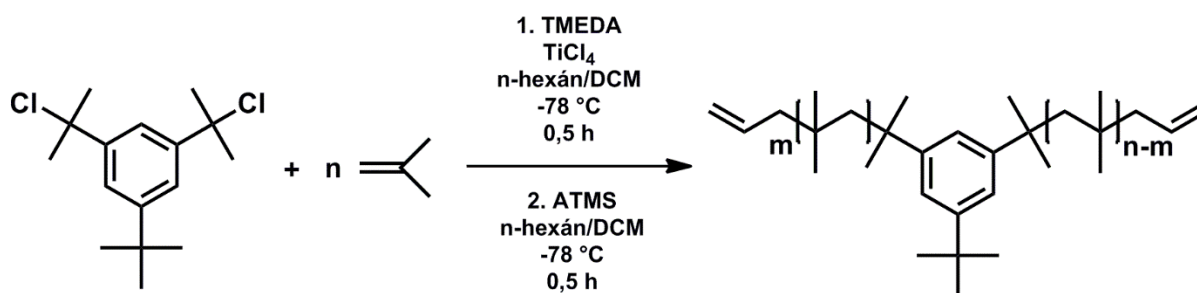
A megmaradt reakcióelegyhez hozzáadtam az ATMS-t, majd hűtés mellett a TiCl_4 -t (a sötétzöld oldat ekkor hirtelen sötétbarnára változott). A mintatartó tartalmát szobahőmérsékleten kevertettem 45 percig. A folyamatot hűtés mellett kevés PMDETA-nal kvencseltem (2x felesleg a TiCl_4 -ra számolva). Ezt követően újra 3 cm^3 mintát vettem fecskendővel. Ezt redős szűrőpapíron leszűrtem, semleges Al_2O_3 /szilikagél oszlopon átengedtem, majd nyolcszoros térfogatmennyiségű hűtött keveredő metanolba csepegtettem. A kivált fehér csapadékot leszűrtem, metanollal mostam, végül vákuumban tömegállandóságig szárítottam.

Az edény tartalmát ekkor ismételten hígítottam 5 cm³ BTF-dal és leszűrtem egy új mintatartóba. Szeptummal lezártam és N₂-t buborékolttam át a homokszínű oldaton 15 percig. Ezután befecskendeztem a számított mennyiségű DMPA-t (1,6x felesleg az ATMS-ra számolva) és 2-merkaptó-etanolt (10x felesleg az ATMS-ra számolva) tartalmazó BTF-oldatot, melynek hatására mély narancssárga szín jelent meg. A reakcióelegyet szobahőmérsékleten 256 nm-es 1,4-1,6 mW/cm² fényerősségű UV-fénnyel (Vilber Lourmat UV-lámpa) sugároztam be 12 órán át. A reakció lejártszódása után a reakcióelegyet redős szűrőpapíron leszűrtem és nyolcszoros térfogatmennyiségű hűtött keveredő metanolba csepegtettem. A kivált fehér csapadékot leszűrtem, metanollal mostam, végül vákuumban tömegállandóságig szárítottam.

A kapott termékek fehér porok, tömegük rendre 0,519 g (31% kitermelés), 0,653 g (68% kitermelés), valamint 0,407 g (84% kitermelés).

4.3. Telekelikus PIB előállítása és funkcionálizálása

4.3.1. Allil-telekelikus PIB előállítása QLCCP polimerizációval



16. ábra: Allil-telekelikus PIB előállításának reakcióegyenlete

8. táblázat: Allil-telekelikus PIB előállítása során alkalmazott bemérések. 4000 g-mol teoretikus molekulatömegű polimerre számolva

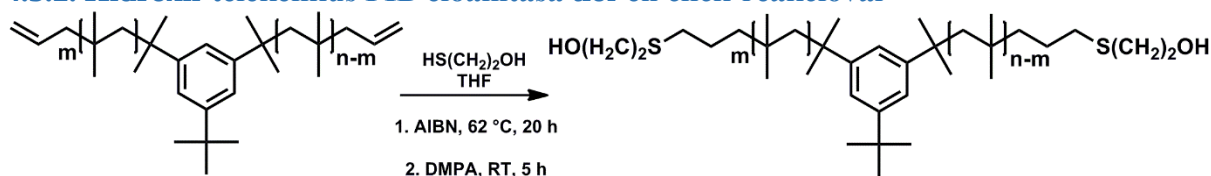
	tBuDiCumCl	izobutilén	TiCl ₄	TMEDA	ATMS
$M/(g \cdot mol^{-1})$	287,27	56,11	189,69	116,20	114,27
$\rho/(g \cdot cm^{-3})$	-	0,72	1,730	0,775	0,719
m/g	0,1507	2	1,5934	0,1220	0,3599
V/cm^3	-	2,78	0,92	0,16	0,50
n/mol	0,000525	0,03571	0,0084	0,00105	0,00315
mol arány	1	68	16	2	6

Kétnyakú 100 cm³-es gömblombikba mágneses keverőbabát tettem, lezártam gumiszeptummal, az oldalágon N₂-t vezettem be, izopropanol-szárazjég eleggyel behűtöttem. Bemértem 30 cm³ n-hexánt és 16,24 cm³ DCM-t, elindítottam a kevertetést és hozzáadtam az iniciátor 3,76 cm³ DCM-os oldatát. Ezután befecskendeztem a TMEDA-t, majd az izobutilént (melyet előzőleg gázpalackból izopropanol-szárazjég eleggyel behűtött szívólombikba kondenzáltattam). Utolsó lépésként a reakcióelegyhez adtam a TiCl₄-ot, melynek hatására a

színtelen oldat homokszínűre váltott át. A lombik tartalmát -78 °C-on kevertetem 30 percig, majd hozzáadtam az ATMS-t, és további 30 percig kevertetem ugyanolyan hőmérsékleten. A folyamatot metanollal kvencseltem.

A reakcióelegyet 400 cm³ metanolba csepegtettem (sárgás opálos oldat), kevertetés után kitisztult, áttetsző fehér szirup vált ki az edény falán. A tiszta oldatot dekantáltam, a terméket kevés THF-ban feloldottam és centrifugacsőbe töltött metanolban újra kicsaptam. Centrifugálást követően az oldószert dekantáltam a cső alján összegyűlt polimerről, melyet vákuumban tömegállandóságig szárítottam. A termék átlátszó ragacsos anyag, tömege 1,303 g (65% kitermelés).

4.3.2. Hidroxil-telekelikus PIB előállítása tiol-én click-reakcióval



17. ábra: Hidroxil-telekelikus PIB előállításának reakcióegyenlete

9. táblázat: Hidroxil-telekelikus PIB előállítása során alkalmazott bemérések

	All-PIB-All	AIBN	DMPA	SH(CH ₂) ₂ OH
<i>M</i> /(g·mol ⁻¹)	4000	164,21	256,30	78,13
<i>ρ</i> /(g·cm ⁻³)	-	-	-	1,114
<i>m</i> /g	0,1000	0,0090	0,0141	0,0586
<i>V</i> /cm ³	-	-	-	0,053
<i>n</i> /mol	2,5·10 ⁻⁵	5,5·10 ⁻⁵	5,5·10 ⁻⁵	7,5·10 ⁻⁴
mol arány	1	2,2	2,2	30

Kis, egyenylakú reaktorcsőbe mágneses keverőbabát tettem és gumiszeptummal lezartam. Befecskendeztem a polimer THF-s törzsoldatát és elindítottam a kevertetést (halványsárga színű tiszta oldat keletkezett). Ezután hozzáadtam az iniciátorok (AIBN illetve DMPA) THF-s törzsoldatát, végül beadagoltam a 2-merkaptó-etanol. Az edények tartalmának oxigénmentesítését 15 percig tartó N₂ átbuborékolatásával végeztem el. A termikus iniciátort tartalmazó reakcióedényt 62 °C-ra felfűtött alumínium blokkba helyeztem és egy éjszakán át kevertetem. A fotoiniciátort tartalmazó reakcióedény 265 nm-es 1,4-1,6 mW/cm² fényerősségű UV-fénnyel (Vilber Lourmat UV-lámpa) sugároztam be 5 órát.

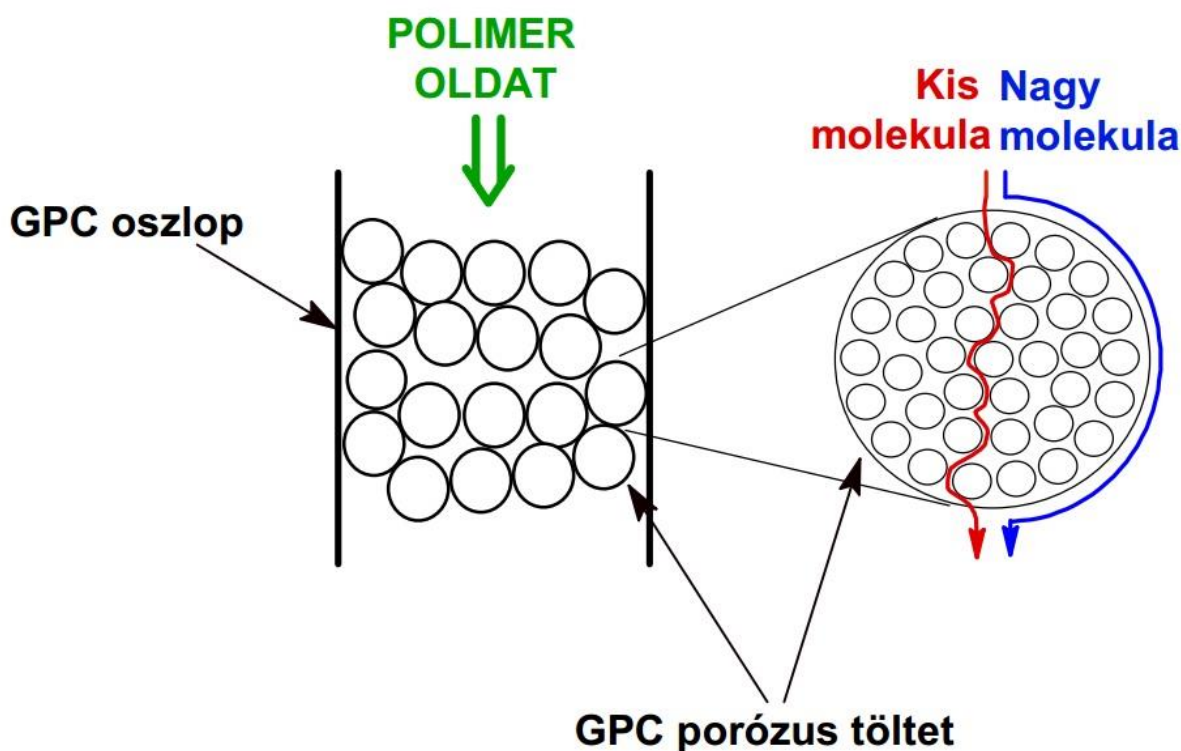
A reakció lejátszódása után hagytam az oldatokat szobahőmérsékletre hűlni, majd nyolcszoros térfogatmennyiségű hűtött keveredő metanolba csepegtettem. A kivált fehér csapadékot leszűrtem, metanollal mostam, végül vákuumban tömegállandóságig szárítottam. A kapott termékek szintelen nyúlós anyagok, tömegük 0,082 g (79% kitermelés) illetve 0,041 g (39% kitermelés).

4.4. Polimerek analízise

4.4.1. Gélpermeációs kromatográfia (GPC)

A gélpermeációs kromatográfia (GPC) egy modern elválasztástechnikai módszer, mely a vizsgálandó mintában lévő molekulákat méretük szerint szeparálja. Ez a technika tehát kiválóan alkalmas makromolekulák illetve polimerek elválasztására és azok méretének, valamint molekulatömeg-eloszlásának könnyű és gyors meghatározására.

A mérés elve, hogy a vizsgálandó minta egy olyan oszlopon halad át, mely a mintával szemben affinitással nem rendelkező porózus töltetet (legtöbbször megfelelő polisztirolból képzett térhálós gél) tartalmaz. Az eluálódó molekulák hidrodinamikai térfogatuk szerint szétválnak, mivel a kisebbek behatolnak a pórusokba, ezáltal több időt töltenek az oszlopon, míg a nagyobbak gyorsabban áthaladnak (18. ábra). Vagyis az adott méretű molekulák a megfelelő elúciós térfogathoz jelennek meg; mivel ez a kettő fordítottan arányos, így a legnagyobb molekula a legkisebb elúciós térfogathoz eluálódik és fordítva.



18. ábra: Gélpermeációs kromatográfia elve

Az oszlopon túljutva a molekulák egy olyan detektorba jutnak, mely a koncentrációjukkal arányos jelet ad. Ez leggyakrabban valamilyen típusú differenciál refraktométer, UV abszorpciós detektor vagy differenciál viszkoziméter. A detektor viselkedéséből következően eluensként kis törésmutatójú és viszkozitású oldószert szükséges alkalmazni, ami legtöbbször THF. A kapott jeleket az elúciós térfogat függvényében ábrázolva kapjuk a kromatogramot, mely alapján kiszámítható a polimerek számátlag és tömegátlag

molekulatömege illetve polidiszperzitása. Mivel ez a módszer nem abszolút mérésen alapul, ezért kalibrációt igényel. A kiértékelés ezért univerzális kalibrációs görbe alapján történt, melyet 22 különböző, szűk molekulatömeg-eloszlású PS standard alapján készítettünk.

A polimerizációs folyamatok során nem egyforma hosszúságú láncok keletkeznek, hanem különböző méretűek statisztikus eloszlásban. Ezért polimerek esetén általában nem egy meghatározott molekulatömegről, hanem a képződött láncok molekulatömeg-eloszlásról beszélhetünk. A különböző fizikai-kémiai tulajdonságok mérése alapján megkülönböztetünk számátlag (M_n) illetve tömegátlag (M_w) molekulatömeget (n_i az i számú monomerből felépülő polimer molekulák száma, M_i pedig ezek molekulatömege):

$$M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \quad (4)$$

$$M_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} \quad (5)$$

A molekulatömeg-eloszlás jellemzésére használhatjuk a polidiszperzitást, mely az eloszlás szélességét adja meg, vagyis hogy mennyire sokféle tömegű makromolekula keletkezett. Szűk molekulatömeg-eloszlás esetén (mint amelyet az élő polimerizációk alkalmazásával kaphatunk) értéke 1 és 1,5 között változik. A polidiszperzitás megadható a tömegátlag és a számátlag molekulatömeg hányadosaként:

$$D = \frac{M_w}{M_n} \quad (6)$$

A munkám során előállított anyagok analizálására Waters 717plus Autosampler injektorral, Waters 515 HPLC pumpával, Jetstream 2+ termosztáttal és Varian MIXED C típusú oszloprendszerrel felszerelt készüléket használtunk. A detektálást Agilent 1260 Infinity kettős detektorrendszerrel (differenciál refraktométer és differenciál viszkoziméter) végeztük. A mérések 35 °C-on, THF eluenssel, 1 ml/perc áramlási sebességgel történtek. Az adatok kiértékelését PSS WinGPC UniChrom szoftverrel végeztük.

4.4.2. Proton mágneses magrezonancia spektroszkópia ($^1\text{H-NMR}$)

A mágneses magrezonancia spektroszkópia (NMR) a kémiai szerkezetkutatás egyik alapvető módszere. Mivel általánosan alkalmazott analitikai eljárás, elvének és működésének részletes ismertetésére dolgozatomban nem térek ki.

Munkám során az egyes reakciók lejátszódása egyszerűen követhető volt $^1\text{H-NMR}$ spektroszkópiával, mivel az egyes funkciós csoportokhoz és az azok melletti protonhoz tartozó jelek egyértelműen beazonosíthatók. Az NMR mérésekhez Varian VXR 200 típusú készüléket használtunk, az analízist CDCl_3 oldószerben, szobahőmérsékleten végeztük.

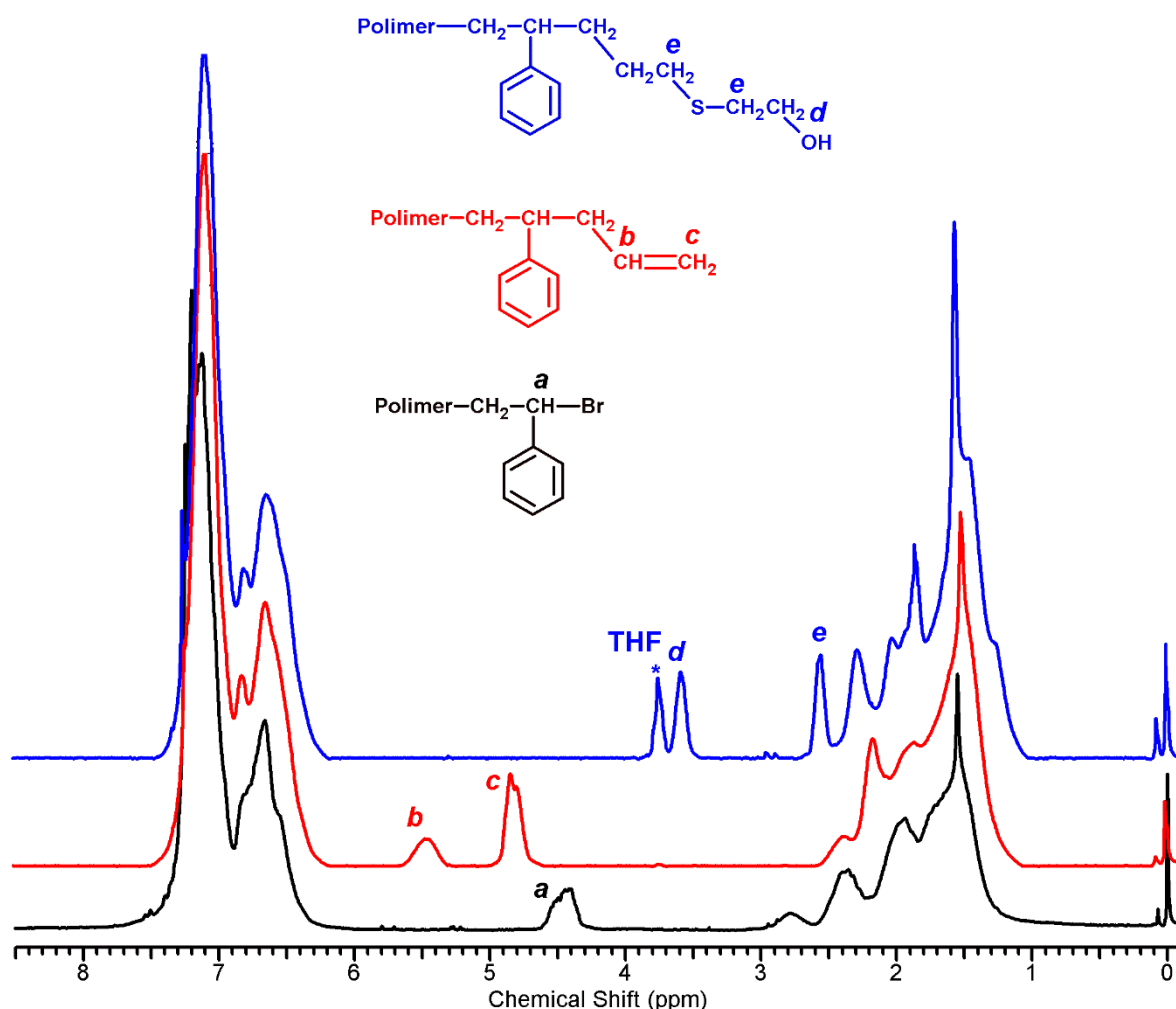
5. Eredmények értékelése

Mint azt a dolgozatban fentebb már részletesebben kifejtettem, a funkciós polimerek előnyös tulajdonságaik révén számos alkalmazási területen jelen vannak. Éppen ezért is fontos, hogy kváziélő polimerizációs technikákkal és utólagos módosításokkal könnyen és hatékonyan előállíthatók legyenek. A PS és a PIB széleskörűen alkalmazott polimerek, ezek funkciós származékainak előállítása is intenzíven vizsgált kutatási terület. A polimerizációs folyamatok és a click-reakciók kombinálásával további variációs lehetőségek nyílnak mind az alkalmazhatóság, mind a kialakítandó molekulák alakja, struktúrája és további funkcionálizálása terén.

Munkám során funkciós PS-t és PIB-t állítottam elő két különböző típusú kváziélő polimerizációval: ATRP-vel illetve QLCCP-vel. Az így kapott makromolekulák láncvégeinek továbbalakítására irányult kutatásom további része. Ennek keretében karbokationos allilálást és azt követő tiol-én click-reakciót kíséreltem meg. Az egyes lépések közti tisztítási folyamatok elhagyásával az átalakítás egyszerűsítése érdekében „one-pot” típusú szintézisek kidolgozására tettem kísérletet. Az izolált termékeket ^1H -NMR spektroszkópiával és gélpermeációs kromatográfiával analizáltam. A továbbiakban a két polimer előállításának és funkcionálizálásának eredményeit külön fejezetekben tárgyalom.

5.1. Funkciós PS előállítása

Munkám első lépéseként bróm-láncvégekkel rendelkező PS-t állítottam elő ATRP módszerrel. A 19. ábrán látható ^1H -NMR spektrum alapján megállapítható, hogy a reakció lejátszódott és a kívánt szerkezetű polimer képződött. Megjelentek a polimerláncra utaló kémiai eltolódások: az aromás protonok 6,2-7,5 ppm, az alifás gerinc pedig 1,2-3,0 ppm tartományban. Látszódik a láncvégi brómatom melletti metin-csoport protonjának kémiai eltolódása is 4,5 ppm-nél.

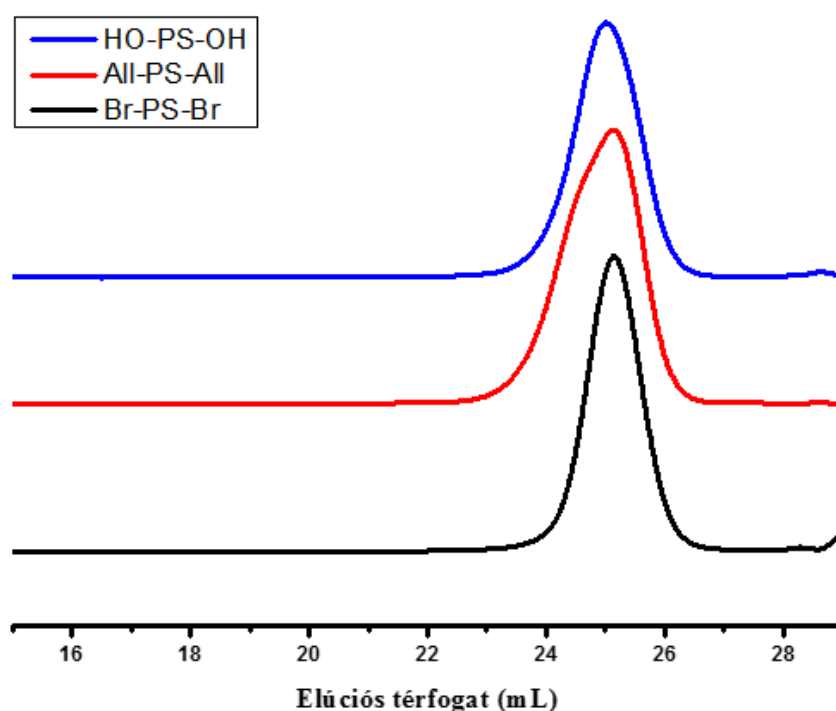


19. ábra: Általam előállított bróm-, allil- és hidroxil-telekelikus PS-ok ^1H -NMR spektrumai

A GPC kromatogram (20. ábra) alapján kijelenthető, hogy szűk molekulatömeg-eloszlású polimer képződött (a lépésenként előállított és izolált PS termékekről készült GPC analízis alapján számolt molekulatömeg- és polidiszperzitás-értékeket a 10. táblázatban foglaltam össze). A reagensek bemérési arányát 2000 g/mol teoretikus molekulatömegű polimerre számítottam ki. A kisebb érték oka az lehet, hogy a reakciót nem végeztem 100%-os konverzióig, mivel élő (illetve kváziélő) polimerizációnál a molekulatömeg és a beépült monomerek mennyisége egyenesen arányosan nő a reakcióidő függvényében. Továbbá nagyobb monomerkonverzió elérése esetén az ATRP-t jellemző alacsony gyökkoncentráció ellenére is felléphetnek nemkívánatos láncletörő lépések, melyek a funkcionalitás csökkenését eredményezhetnék.

A tisztított, szárított és analizált polimert a következő lépésben feloldottam BTF-ban és Lewis-sav jelenlétében ATMS reagenssel reagáltattam. Az így kapott termék ^1H -NMR analízise során egyértelműen az várható, hogy a bróm melletti $-\text{CH}-$ proton jele eltűnik. A 19. ábra alapján kijelenthető, hogy az allil-láncvég kialakítása teljes mértékben sikerült. Ugyanis a

bróm melletti proton jele a spektrumban nem jelentkezik, mindemellett megjelenik a láncvégi allil-csoporthoz tartozó két új jel 4,6-4,9 és 5,3-5,6 ppm-es tartományokban. Fontos megjegyezni azt is, hogy ilyen körülmények között a lánc végén kialakuló karbokation elektrofil szubsztitúciós reakcióban (Friedel-Crafts alkilezés) képes megtámadni egy másik láncon található aromás csoportokat, melynek következtében elágazások alakulhatnak ki. Az így létrejövő CH-csoport protonja 3,0-3,3 ppm-nél jelenne meg, ami a 19. ábrán egyértelműen nem jelentkezik, köszönhetően a bemérések során alkalmazott négyszeres (tehát láncvégenként kétszeres) ATMS feleslegnek. A GPC analízis szintén szűk molekulatömeg-eloszlású polimer képződését igazolja, a kromatogramok alakja nem szélesedett ki jelentősen, illetve eltolódás is csak csekély mértékben történt. Ez azért is fontos, mert a 20. ábra alapján is egyértelműen megállapítható, hogy elágazások nem alakultak ki a polimer láncok között az allilálás során, mindemellett valószínűsíthető, hogy a korábban sikeresen kialakított funkcionalitás sem csökkent. A GPC vizsgálat eredményeit a 10. táblázat tartalmazza.



20. ábra: Funkciós PS-ok GPC kromatogramjai

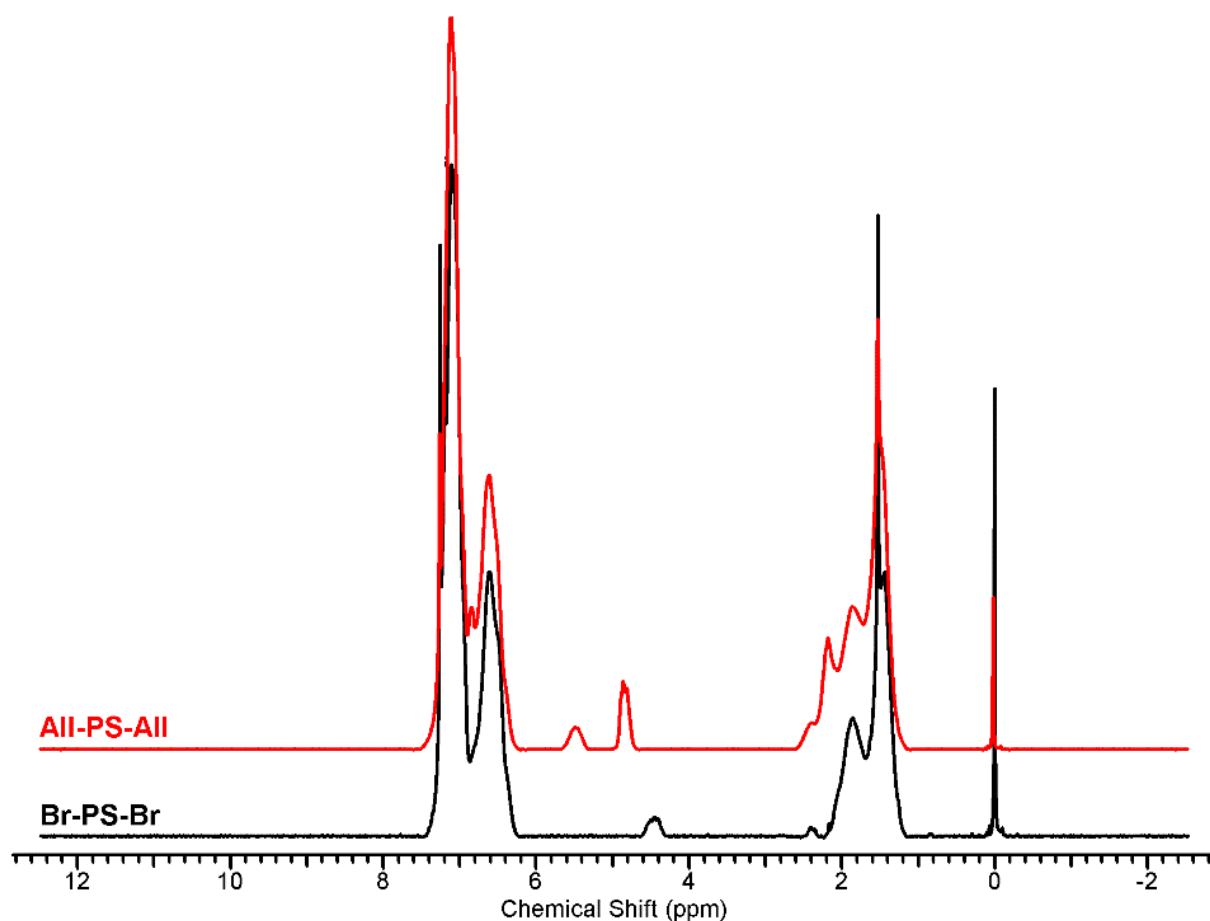
10. táblázat: Lépésenként előállított funkciós PS-ok átlagos molekulatömege és polidiszperzitása

Termék	$M_n/(g \cdot mol^{-1})$	$M_w/(g \cdot mol^{-1})$	Polidiszperzitás
Br-PS-Br	2840	2880	1,01
All-PS-All	2740	3430	1,25
HO-PS-OH	2750	3340	1,21

Utolsó lépésként 2-merkapto-etanollal alakítottam át a láncok végén található kettős kötéseket. Az UV-fényben végzett fotoiniciátor jelenlétében végzett tiol-én kapcsolás során tioéter kötések alakultak ki. Erről a kénatom melletti protonok egyértelmű információt adnak a spektroszkópiai analízis során. A 19. ábrán látható a hidroxil-telekelikus PS ^1H -NMR spektruma. A reakció lejátszódását egyértelműen igazolja az allil-csoportozhoz tartozó jelek eltűnése. A kialakuló tioéter kötés melletti protonoktól származnak a 2,2-2,3 ppm közötti és 2,4-2,6 között megjelenő jelek, illetve 3,5 ppm-nél jelenik meg a hidroxil-csoportozhoz és az amelletti metil-csoport kémiai eltolódása (meg kell jegyezni, hogy a spektrumban megfigyelhető a tisztítás során alkalmazott THF-oldószer jele 3,75 ppm-nél, amely alapján a minta szárítása nem volt elégséges). Ezek alapján kijelenthető, hogy a tiol-én click-reakció lejátszódott és a kívánt hidroxil-telekelikus PS képződött. A termékről készített kromatográfiás analízis alapján (20. ábra) az átlagos molekulatömeg csekély mértékben változott, mindamellett a polidiszperzitás sem módosult jelentősen (10. táblázat). Ez várható eredmény, hiszen lényegében minden láncvégen egy gyökös addíciós folyamat játszódott le, melynek során a telítetlen kötésekre egy-egy funkciós csoport épült be.

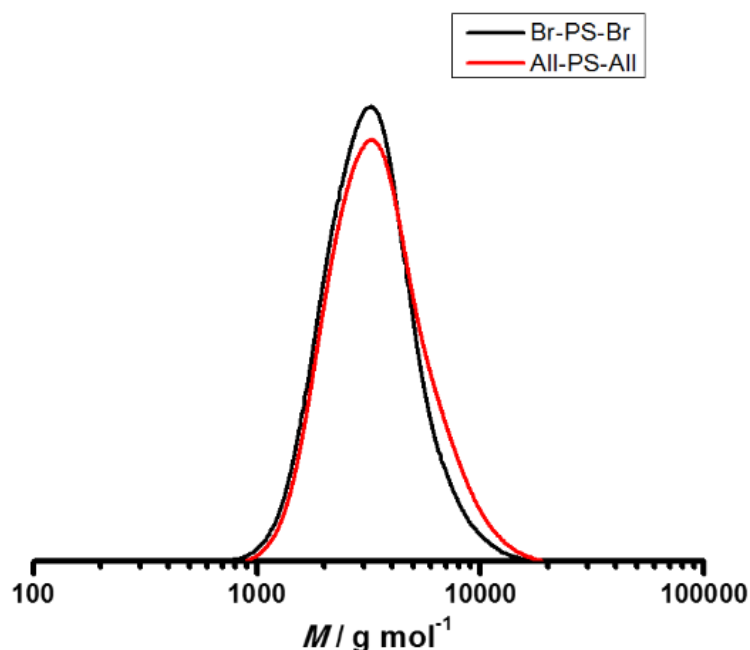
Ezen eredmények tükrében kijelenthető, hogy a polimerizációt követő két funkcionálizálási lépéssel allil- és hidroxil-telekelikus polisztirolt állítottam elő, mely alapján a kidolgozott eljárás alkalmas lehet további tiolokkal homotelekelikus funkciós polisztirol előállítására, melyre példa a korábbi szakirodalomban nem lelhető fel.

A kvázielő polimerizáció és az utána következő karbokationos allilálást egymás után is megkísértem véghezvinni. Ehhez azonban megfelelő feleslegben kellett alkalmazni a második lépésben hozzáadott reagenseket. Az ATMS-t az iniciátorra számoltam oly módon, hogy négyszeres mennyiségben adtam a rendszerhez (ez kétszeres felesleg a láncvégekre). A TiCl_4 mennyiségét a PMDETA-hoz viszonyítottam, mivel előbbi komplexképződés közben elreagál aminok jelenlétében (éppen ezért a Lewis-savat szintén feleslegben használtam). A 21. ábrán a bróm-telekelikus PS és a belőle közvetlenül, tisztítási lépés közbeiktatása nélkül nyert allil-módosulat ^1H -NMR spektrumait egymás alatt ábrázoltam, így könnyebben összehasonlítható a két termék. A brómatom melletti protonokhoz tartozó kémiai eltolódás jól látszik 4,5 ppm-nél a polimerizációs termék spektrumán. A láncvégeken elvégzett módosítás után ez a csúcs nem jelentkezik, ugyanakkor megjelennek az allil-csoport jelenlétére utaló kémiai eltolódások a 4,8 és 5,5 ppm körüli tartományokban. Ez alapján tehát a gyökös polimerizáció és annak reakcióközegében végrehajtott karbokationos allilálás sikeres volt.



21. ábra: Direkt allilálás termékeinek ^1H -NMR spektrumai

A GPC analízis alapján számolt és ábrázolt molekulatömeg-eloszlások (22. ábra) is alátámasztják, hogy a polimerizáció során képződött szűk molekulatömeg-eloszlású funkciós polimer továbbalakítása során nem történt összekapcsolódás a láncok között. Az allil-végtermék polidiszperzitása és átlagos molekulatömege (11. táblázat) a bróm-funkcionalizált PS-től nem különbözött jelentősen.



22. ábra: Direkt allilálás termékeinek molekulatömeg-eloszlása

11. táblázat: Közvetlenül előállított bróm- és allil-telekelik PS átlagos molekulatömege és polidiszperzitása

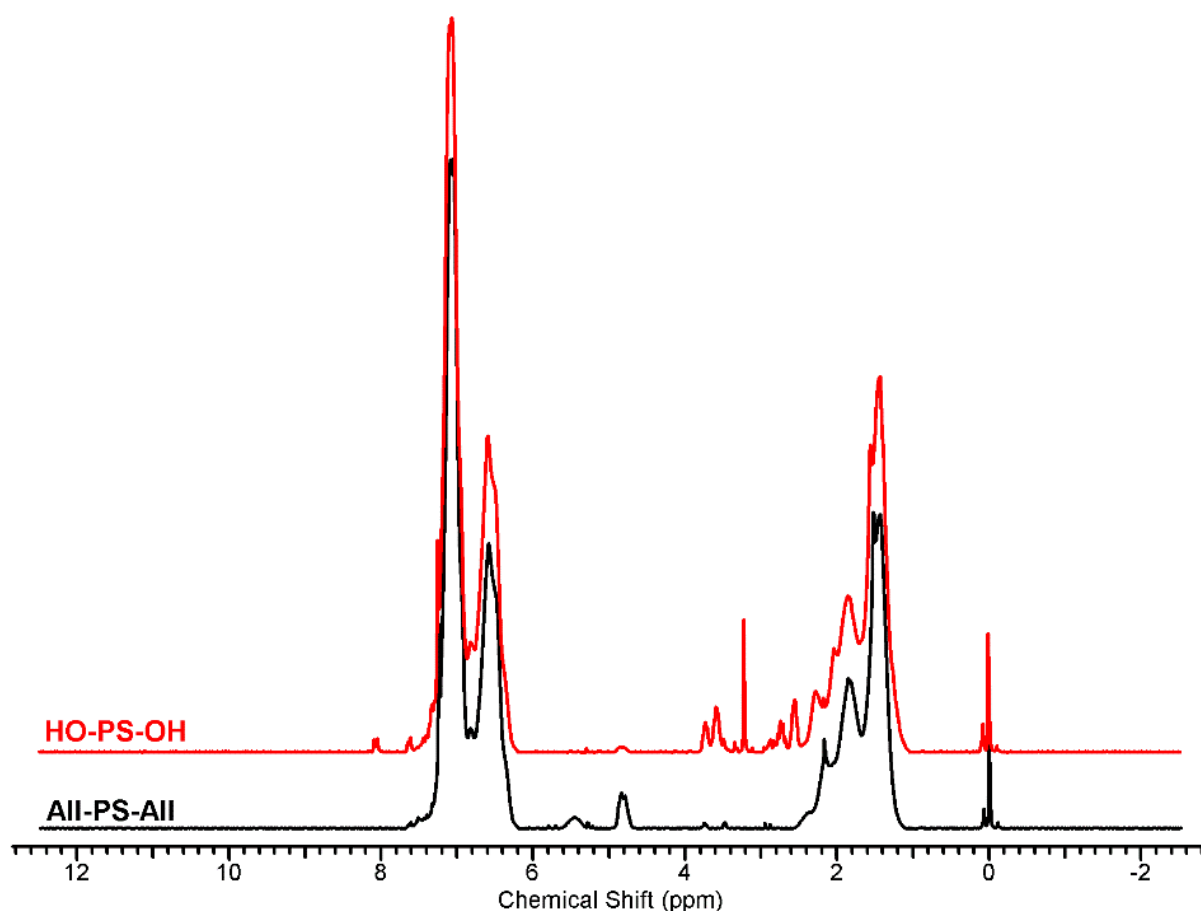
Termék	$M_n/(g \cdot mol^{-1})$	$M_w/(g \cdot mol^{-1})$	Polidiszperzitás
Br-PS-Br direkt	2860	3489	1,220
All-PS-All direkt	3080	3880	1,260

Ezen eredmények tükrében egyértelműen kijelenthető, hogy a kationos körülmények közt végbemenő allilást a reaktánsok megfelelő arányának megválasztása esetén nem zavarja az ATRP polimerizációs közeg, azaz allil-telekelikus polisztirol közvetlenül, úgynevezett „one-pot” eljárással is előállítható.

A fenti eredmények alapján indultam el afelé, hogy az eddig elvégzett három reakciót egymás után, egy „one-pot” típusú szintézisben kíséreljem meg elvégezni. Az első lépés után nem vettem mintát, hiszen a közvetlen allilálás eredményességét a fentebb bemutatott eredmények igazolják. Így csak az allilálás és a click-reakció során kapott termékeket dolgoztam fel és analizáltam. Az alkalmazott reagensek mennyiségét a mintavételeket is figyelembe véve számoltam. Az első két szintézist a korábbihoz hasonlóan végeztem, az utóbbi folyamatot ezúttal nem metanollal, hanem PMDETA-nal állítottam meg (melynek mennyiségét a $TiCl_4$ -ra számoltam). Ekkor szükségesen beiktattam egy egyszerű szűrési lépést, mely indokolt volt a hatékonyabb UV-besugárzás érdekében, mivel a reakcióedény fala és tartalma is sűrű sötétbarna színű lett a reagensek beadagolása során. A tiol-én reakcióban szereplő

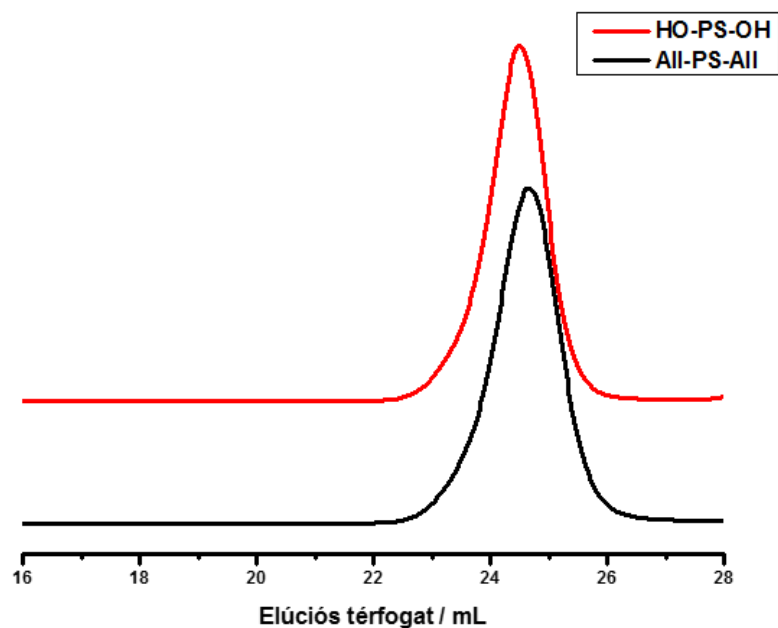
DMPA fotoiniciátort és a 2-merkapto-etanol az ATMS reakcióelegyben elméletileg megmaradt mennyiségére számolva alkalmaztam, mindkettőt feleslegben. A kinyert termékek ^1H -NMR spektroszkópiai vizsgálatának eredményeit a 23. ábra mutatja be.

Az allil-telekelikus PS láncvégének kémiai eltolódásai láthatók a 4,8 és 5,5 ppm tartományban. A tiol-én reakció után kapott termék spektrumán ezek a csúcsok már nincsenek jelen; ugyanakkor a kialakult tioéter kötés melletti protonok 2,2-2,3 és 2,4-2,6 ppm közötti jelei, illetve 3,5 ppm-nél a hidroxil-csoport és a mellette levő metil-csoport kémiai eltolódása már egyértelműen látszódnak. Itt is meg kell jegyezni, hogy 3,75 ppm-nél megfigyelhető a THF-oldószer, illetve a 3,2 ppm-nél megjelenő csúcs az el nem reagált tiol-reagenshez tartozik. Ebből következően a „one-pot” szintézis termékének tisztítási eljárását a jövőben javítani kell.



23. ábra: „One-pot” szintézis termékeinek ^1H -NMR spektrumai

A GPC analízis (24. ábra) alapján elmondható, hogy a polimerizáció szűk molekulatömeg-eloszlású terméket eredményezett, az allil- és a hidroxil-funkciós vegyületek hasonló elúciós térfogatnál jelentek meg, tehát láncok közötti összekapcsolódás vagy a makromolekulák bármilyen mértékű degradációja nem történt meg. Ezek alapján kijelenthető, hogy hidroxil-telekelikus PS állítható elő az általam kidolgozott eljárással ATRP – „in situ” allilálás – tiol-én click-reakció kombinálásával, a köztermékek izolálása nélkül.



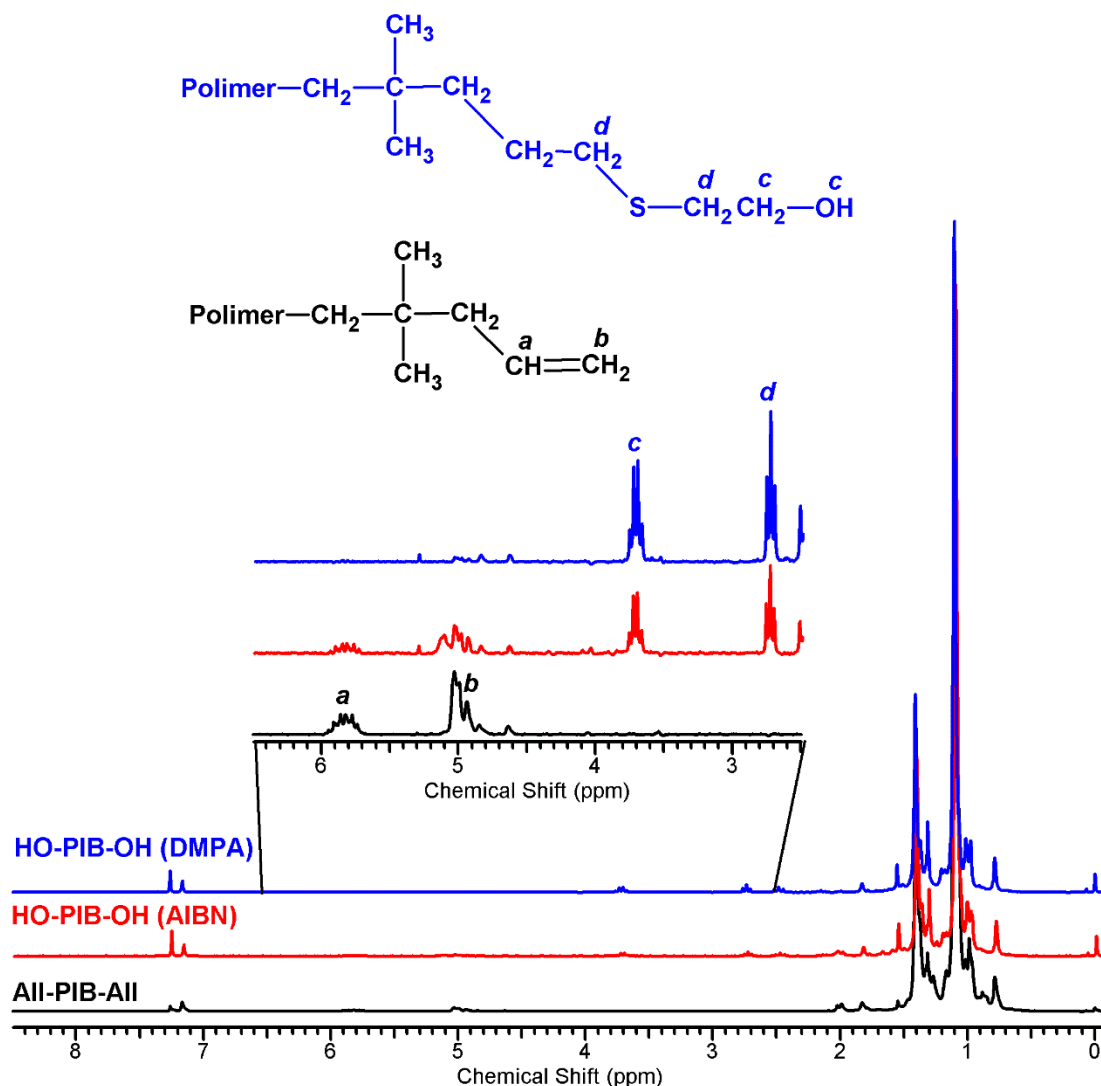
24. ábra: „One-pot” szintézis termékeinek GPC kromatogramja

12. táblázat: „One-pot” szintézis során előállított allil- és hidroxil-telekelikus PS átlagos molekulatömege és polidiszperzitása

Termék	$M_n/(g \cdot mol^{-1})$	$M_w/(g \cdot mol^{-1})$	Polidiszperzitás
All-PS-All „one-pot”	3720	4170	1,121
HO-PS-OH „one-pot”	4397	4880	1,110

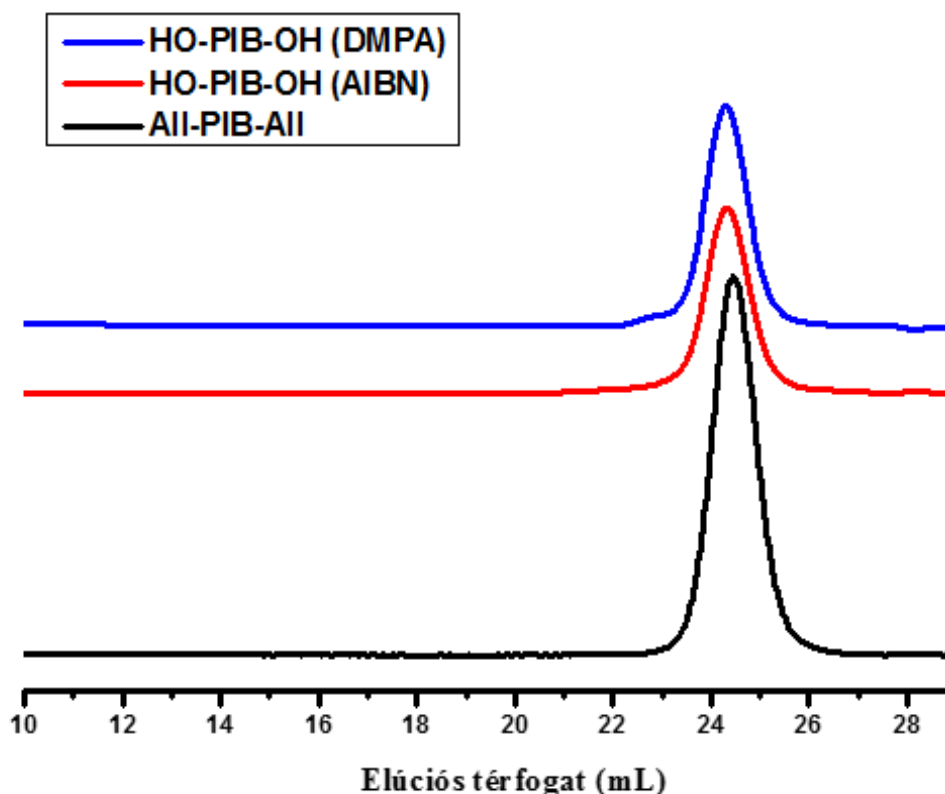
5.2. Funkciós PIB előállítása

Kváziélő karbokationos polimerizációval, 5-terc-butil-1,3-dikumul-klorid bifunkciós iniciátor segítségével előállítottam allil-telekelikus PIB-t. Az izolált termék 1H -NMR spektruma a 25. ábrán látható. A 0,8-1,8 ppm közötti tartományban a főláncához tartozó CH_2 - és CH_3 -csoportok jelei találhatók. Az allil-láncvéghöz tartozó protonok 5,0 és 5,8 ppm-es eltolódásnál jelennek meg. 7,15 ppm-nél a kiindulási iniciátor aromás csúcsa látható.



25. ábra: Általam előállított allil- és hidroxil-telekelikus PIB-ek ^1H -NMR spektrumai

A telítetlen kötések tiol-én reakcióját termikus és UV-iniciátorral egyaránt elvégeztem. A kapott hidroxil-funkciós termékek ^1H -NMR spektrumait szintén a 25. ábrán ábrázoltam. Jól látszik a különbség a két eltérő típusú iniciátor alkalmazásánál: AIBN esetén jelentős mennyiségű kiindulási kettős kötés maradt a polimer láncok végén. A fotoiniciátorral végzett kísérlet spektrumán azonban egyértelműen megállapítható, hogy a kettős kötések jelei eltűntek, közel kvantitatíven lejátszódott az átalakulás. Az allil-telekelikus és annak két hidroxil-származékának GPC kromatogramjait az összehasonlíthatóság kedvéért együtt a 26. ábrán tüntettem fel. A GPC analízis alapján számolt átlagos molekulatömeg- illetve polidiszperzitás-értékek a 13. táblázatban szerepelnek.



26. ábra: Allil-telekelikus PIB és hidroxil-származékainak GPC kromatogramjai

A kváziélő karbokationos polimerizáció során szűk molekulatömeg-eloszlású termék keletkezett. Az ezt követő tiol-én módosítással nyert polimerek kromatogramja sem a termikus sem az UV-iniciátorral végzett átalakítás során nem szélesedett ki és nem tolódott el. Ezek alapján tehát a láncvégek módosítása során nem változott meg jelentősen a kapott vegyületek átlagos molekulatömege. Kijelenthető tehát, hogy az általam végzett tiol-én click-reakció alkalmas, fotoiniciátor alkalmazása esetén hidroxil-telekelikus PIB előállítására szobahőmérsékleten.

13. táblázat: Allil- és hidroxil-telekelikus PIB átlagos molekulatömege és polidiszperzitása

Termék	$M_n/(g \cdot mol^{-1})$	$M_w/(g \cdot mol^{-1})$	Polidiszperzitás
All-PIB-All	3736	3932	1,063
HO-PIB-OH (AIBN)	3682	4117	1,118
HO-PIB-OH (DMPA)	3416	3831	1,121

6. Összefoglalás

A XX. század egyik legnagyobb hatású tudomány és a hétköznapi világra egyértelműen a makromolekulák felfedezése és elterjedése gyakorolta. A polimerkémia kiemelkedően fontos képviselői a funkcionális polimerek, melyek a főlánctól eltérő kémiai tulajdonságú csoporttal/csoportokkal rendelkeznek. A funkcionális csoportok a molekulán belül változatos szerkezeti helyeken jelenhetnek meg, a makromolekula alakja is sokszínű lehet: a lineáristól egészen a hiperelágazásos vagy dendrimer struktúrákig. A telekelikus polimerek mindkét láncvégükön funkcionális csoportokat tartalmaznak, melyek számos ismert kémiai reakcióval továbbalakíthatók. Az ilyen módszereknél előnyös lehet azonban, ha nem szükséges minden lépés előtt izolálni a terméket, hanem az egyes átalakítások közvetlenül egymás után, egyfajta tandem reakciósorozatban kivitelezhetők. Egy ilyen technika kifejlesztése nemcsak munka és idő megspórolásához vezethet, hanem például jelentős mennyiségű oldószer (és költség) takarítható meg.

Munkám során bróm-telekelikus polisztirolt állítottam elő kváziélő atomátadásos gyökös polimerizációval. A tömbpolimerizációt dibrómtoluol bifunkcionális iniciátorral végeztem. A ^1H -NMR és GPC vizsgálatok eredményei alapján szűk molekulatömeg-eloszlású, kis átlag molekulatömegű terméket kaptam. Az izolált vegyületet ezután Lewis-sav jelenlétében módosítottam allil-trimetil-szilánnal. Az átalakulás sikeresen végbement, a kettős kötések megjelentek a láncvégeken, melyet az analízis is egyértelműen alátámasztott. Ugyanakkor a láncok között nem játszódott le a karbokation elektrofil szubsztitúciója, tehát elágazások nem alakultak ki, mely a funkcionális csökkenéséhez és az átlagos molekulatömeg növekedéséhez vezetett volna. Utolsó lépésként elvégeztem a láncvégi kettős kötések módosítását 2-merkapto-etanollal történő gyökös mechanizmusú tiol-én click-reakcióval. Ehhez DMPA fotoiniciátort használtam, melynek során hidroxil-csoportokat alakítottam ki a láncvégeken. Homotelekelikus hidroxil-funkcionális polisztirolt tiol-én click reakcióval tudomásunk szerint én állítottam elő elsőként.

A karbokationos allilálást direkt módon az ATRP polimerizációs rendszerben, tisztítási lépések közbeiktatása nélkül is kiviteleztem. Ebben az esetben a polimerizáció lejátszódása után mintavétellel ellenőriztem annak sikerességét, majd ugyanabban a reakcióközegben hajtottam végre az allilálást. A ^1H -NMR spektrumok alapján az allilálás is sikeres volt. Ez alapján kijelenthető, hogy ATRP-s reakcióközegben a termék izolálása és tisztítása nélkül kivitelezhető a láncvégek allilálása, azaz a karbokationos mechanizmusú reakciót – a reagensek megfelelő

arányának megválasztása esetén – nem befolyásolja a réz-só illetve a PMDETA komplexképző jelenléte.

A korábbi biztató eredmények alapján kísérletet tettem egy „one-pot” típusú szintézis kidolgozására is, melyben a fentebb ismertetett három lépést (ATRP – allilálás – tiol-én click-reakció) egymás után végeztem el. Az egyes reakciók után mintát vettem, melyeket feldolgozásukat követően ^1H -NMR és GPC módszerekkel analizáltam. A vizsgálatok szerint a láncvégek átalakítása sikeres volt, a végső termékben megjelentek a kívánt hidroxil-csoportok. Ezen eredmény alapján elmondható, hogy olyan új egyszerűen kivitelezhető eljárást dolgoztam ki, melyben a reaktánsok és a reakciókörülmények helyes megválasztásával, a köztitermékek izolálása nélkül hidroxil-telekelikus polisztirol állítható elő. Az eljárás az egyszerű kivitelezésen túl – a helyenként feleslegben alkalmazott reagensek ellenére – igen gazdaságosnak tekinthető a tisztítások során felhasznált oldószerek figyelembevételével.

Korábban az irodalomban hidroxil-telekelikus poliizobutilént csak az allil-csoportok hidrobóráásával és azt követő oxidációval állítottak elő, valamint csak a 3-merkaptopropionsavval és AIBN termikus iniciátorral végzett tiol-én click-reakcióját tanulmányozták. Munkám másik részeként allil-telekelikus poliizobutilént állítottam elő kvázielő karbokationos polimerizációval, melynek módosítási lehetőségét vizsgáltam 2-merkaptó-etanol tiol-én click-reakciójával termikus és fotoiniciátor alkalmazása esetén. A kapott analízis eredmények összevetésével megállapítottam, hogy a szobahőmérsékleten UV-fény hatására végzett folyamat során sikerebben ment végbe, mint termikus iniciálás esetén.

Tudományos diákköri kutatásaimat összefoglalva tehát kijelenthető, hogy sikeresen állítottam elő jól definiált funkciós polimert, melyet karbokationos allilálással tiol-én click-reakcióval sikeresen továbbalakítottam. Kísérletet tettem az egyes lépések összevonására, ezáltal jelentős időt és költséget megtakarítva. Az analízis során nyert biztató eredmények alapján a jövőben a kísérletek optimalizálását (konverzió és reakcióidő) tervezem, valamint szeretném az eljárást további merkaptó-vegyületek alkalmazásával kibővíteni újabb funkciós csoportok (pl. amin és karboxil) kialakítására.

7. Irodalomjegyzék

- [1] J. Berzelius *Jahres-Bericht*, **1833**, 12, 63-67
- [2] H. Staudinger *Berichte d. D. Chem. Gesellschaft.*, **1920**, 53(6), 1073-1085
- [3] H. Staudinger, J. Fritsch *Helv. Chim. Acta*, **1922**, 5(5), 785-806
- [4] PlasticsEurope, *Plastics - the Facts* **2012**
- [5] G. C. Pimentel, J. A. Coonrod *Opportunities in Chemistry: Today and Tomorrow*, **1987**, 62-75
- [6] G. Natta, P. Corradini, I. W. Bassi *Il Nuovo Cimento*, **1960**, 10(15), 68-82
- [7] J. Maul, B. G. Frushour, J. R. Kontoff, H. Eichenauer, K-H. Ott, C. Schade *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, **2007**, 20311-20359
- [8] A. D. Jenkins, P. Kratochvíl, R. F. T. Stepto, U. W. Suter *Pure & Appl. Chem.*, **1996**, 68(12), 2287-2311
- [9] Náray-Szabó Gábor *Kémia*, Akadémiai Kiadó, Budapest, **2006**
- [10] K. Matyjaszewski *Science*, **2011**, 26, 1104-1105
- [11] D. N. Schulz, A. O. Patil *Func. Polym.*, **1998**, 1, 1-14
- [12] K. Inoue *Prog. Polym. Sci.*, **2000**, 25(4), 453-571
- [13] C. A. Uraneck, H. L. Hsieh, O. G. Buck *J. Polym. Sci.*, **1960**, 46, 535-539
- [14] I. Cianga, Y. Yagci *Polym. Bull.*, **2001**, 47, 17-24
- [15] M. Degirmenci, O. Izgin, A. Acikses, N. Genli *React. Func. Polym.*, **2010**, 70, 28-34
- [16] H. Malz, J. Pionteck, P. Pötschke, H. Komber, D. Voigt, J. Luston, F. Böhme *Macromol. Chem. Phys.*, **2001**, 202, 2148-2154
- [17] M. Degirmenci, I. Cianga, Y. Yagci *Macromol. Chem. Phys.*, **2002**, 203, 1279-1284
- [18] B. Heurtefeu, C. Bouilhac, É. Cloutet, D. Taton, A. Deffieux, H. Cramail *Prog. Polym. Sci.*, **2011**, 36(1), 89-126
- [19] N. Kann *Molecules*, **2010**, 15, 6306-6331
- [20] M. Ulbricht *Polymer*, **2006**, 47, 2217-2262
- [21] J. Jagur-Grodzinski *React. Func. Polym.*, **1999**, 39, 99-138
- [22] J. H. Jeong, S. W. Kim, T. G. Park *Prog. Polym. Sci.*, **2007**, 32(11), 1239-1274
- [23] M. A. Tasdelen, M. U. Kahveci, Y. Yagci *Prog. Polym. Sci.*, **2011**, 36, 455-567
- [24] V. Coessens, T. Pintauer, K. Matyjaszewski *Prog. Polym. Sci.*, **2001**, 26(3), 337-377
- [25] M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, 78(11), 2656-2657
- [26] Graeme Moad, D. H. Solomon *The Chemistry of Radical Polymerization*, Elsevier, **2005**
- [27] B. Iván *Macromol. Symp.*, **1994**, 88, 201-215

- [28] Iván B., Fodor Cs., Haraszti M., Kali G., Kasza Gy., Mezey P., Osváth Zs., Pálfi V., Pásztor Sz., Soltész A., Szabó Á., Szabó S., Szanka I., Szarka Gy., Verebélyi K., *Magyar Kémikusok Lapja*, **2012**, 67, 138-140
- [29] J. P. Kennedy, T. Kelen, F. Tüdös *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **1982**, 18(9), 1189-1207
- [30] R. Faust, A. Fehérvári, J. P. Kennedy *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **1982**, 18(9), 1209-1228
- [31] B. Iván *Macromol. Chem. Phys.*, **2000**, 201(17), 2621-2628
- [32] J. P. Kennedy, B. Iván *Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering: Theory and Practice*, Hanser Publishers, **1992**
- [33] G. Odian *Principles of Polymerization*, Fourth Edition, Wiley, **2004**
- [34] W. A. Braunecker, K. Matyjaszewski *Prog. Polym. Sci.*, **2007**, 32, 93-146
- [35] K. Matyjaszewski, J. Spanswick *Materials Today*, **2005**, 8(3), 26-33
- [36] J.-S. Wang, K. Matyjaszewski *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 5614-5615
- [37] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura *Macromolecules*, **1995**, 28, 1721-1723
- [38] A. Postma, T. P. Davis, G. Moad, M. S. O'Shea *React. Func. Polym.*, **2006**, 66, 137-147
- [39] M. Al-Harthi, A. Sardashti, J. B.P. Soares, L. C. Simon *Polymer*, **2007**, 48, 1954-1961
- [40] Z. Cheng, X. Zhu, N. Zhou, J. Zhu, Z. Zhang *Rad. Phys. Chem.*, **2005**, 72, 695-701
- [41] F. de Loos, I. C. Reynhout, J. J. L. M. Cornelissen, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte *Chem. Commun.*, **2005**, 60-62
- [42] X. Luo, Y. Zhuang, X. Zhao, M. Zhang, S. Xu, B. Wang *Polymer*, **2008**, 49, 3457-3461
- [43] L. Cheng-Mei, B. Rui, Q. Jin-Jun, H. Fen, X. Yan, Z. Chen, Z. Yun *Polym. Bull.*, **2006**, 57, 139-149
- [44] M. Erdogan, Y. Hepuzer, I. Cianga, Y. Yagci, O. Pekcan *J. Phys. Chem. A*, **2003**, 107, 8363-8370
- [45] J. Hegewald, J. Pionteck, L. Häussler, H. Komber, B. Voit *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2009**, 47, 3845-3859
- [46] L. Zhang, Q. Xu, N. Li, J. Lu, F. Yan, X. Xia, L. Wang, Q. Zhou *e-Polymers*, **2008**, 161, 1-10
- [47] V. Percec, B. Barboiu *Macromolecules*, **1995**, 28, 7970-7972
- [48] K. Kim, A. Hasneen, H-J. Paik, T. Chang *Polymer*, **2013**, 54, 6133-6139
- [49] Y. Qin, C. Cui, F. Jäkle *Macromolecules*, **2007**, 40, 1413-1420
- [50] Z. P. Tolstyka, J. T. Kopping, H. D. Maynard *Macromolecules*, **2008**, 41, 599-606
- [51] Y. Y. Durmaz, I. Cianga, Y. Yagci *e-Polymers*, **2006**, 50, 1-9
- [52] H. Li, S. Chen, X. Zhang, Y. Lu, Y. Hu *Eur. Polym. Jour.*, **2005**, 41, 2874-2879

- [53] S. Yurteri, I. Cianga, Y. Yagci *Macromol. Chem. Phys.*, **2003**, 204, 1771-1783
- [54] Q.-F. Xu, J.-M. Lu, Z. Yang, X.-W. Xia, L.-H. Wang *Polym. Jour.*, **2007**, 39(3), 213-219
- [55] H. Malz, H. Komber, D. Voigt, I. Hopfe, J. Pionteck *Macromol. Chem. Phys.*, **1999**, 200, 642-651
- [56] X. Zhang, K. Matyjaszewski *Macromolecules*, **1999**, 32, 7349-7353
- [57] P. Zhou, G.-Q. Chen, C.-Z. Li, F.-S. Du, Z.-C. L, F.-M. Li *Chem. Commun.*, **2000**, 797-798
- [58] T. Sarbu, K.-Y. Lin, J. Spanswick, R. R. Gil, D. J. Siegwart, K. Matyjaszewski *Macromolecules*, **2004**, 37, 9694-9700
- [59] V. Coessens, K. Matyjaszewski *Macromol. Rapid Commun.*, **1999**, 20, 127-134
- [60] G. Toquer, S. Monge, K. Antonova, C. Blanc, M. Nobili, J.-J. Robin *Macromol. Chem. Phys.*, **2007**, 208, 94-102
- [61] J. T. Kopping, Z. P. Tolstyka, H. D. Maynard *Macromolecules*, **2007**, 40, 8593-8599
- [62] G. J. Summers, M. P. Ndwuni, C. A. Summers *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2001**, 39, 2058-2067
- [63] M. Uygun, M. A. Tasdelen, Y. Yagci *Macromol. Chem. Phys.*, **2010**, 211, 103-110
- [64] N. V. Tsarevsky, B. S. Sumerlin, K. Matyjaszewski *Macromolecules*, **2005**, 38, 3558-3561
- [65] K. Verebelyi, Á. Szabó, B. Iván *Polymer*, **2012**, 53, 4940-4946
- [66] B. Iván, J. P. Kennedy *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **1990**, 28, 89-104
- [67] G. Kali, T. K. Georgiou, B. Iván, C. S. Patrickios *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2009**, 47, 4289-4301
- [68] T. K. Georgiou, C. S. Patrickios, P. Werner Groh, B. Iván *Macromolecules*, **2007**, 40, 2335-2343
- [69] M. Miyata, F. Meyer, Y. Chujo, P. Werner Groh, B. Iván *Polym. Bull.*, **2004**, 52, 25-31
- [70] T. Fónagy, U. Schulze, H. Komber, D. Voigt, J. Pionteck, B. Iván *Macromolecules*, **2007**, 40, 1401-1407
- [71] U. Schulze, T. Fónagy, H. Komber, G. Pompe, J. Pionteck, B. Iván *Macromolecules*, **2003**, 36, 4719-4726
- [72] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 2004-2021
- [73] H. C. Kolb, K. B. Sharpless *Drug Discovery Today*, **2003**, 8(24), 1128-1137
- [74] G. K. Such, A. P. R. Johnston, K. Liang, F. Caruso *Prog. Polym. Sci.*, **2012**, 37, 985-1003
- [75] W. H. Binder, R. Sachsenhofer *Macromol. Rapid. Commun.*, **2007**, 28, 15-54
- [76] C. E. Hoyle, T. Y. Lee, T. Roper *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2004**, 42, 5301-5338
- [77] C. E. Hoyle, C. N. Bowman *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 1540-1573

- [78] A. B. Lowe *Polym. Chem.*, **2010**, 1, 17-36
- [79] K. Verebélyi, B. Iván *Polymer*, **2012**, 53, 3426-3431
- [80] R. N. Keller, H. D. Wycoff *Inorg. Synth.*, **1946**, 2, 1-4
- [81] Pálfi Viktória *Karboxil végcsoporttal rendelkező poliizobutilén szintézise és reakciói*,
Doktori Értekezés, **2010**
- [82] C. Götz, G. T. Lim, J. E. Puskas, V. Altstädt *J. Mech. Beh. Biomed. Mat.*, **2012**, 10, 206-215
- [83] D. J. Siegwart, J. K. Oh, K. Matyjaszewski *Prog. Polym. Sci.*, **2012**, 37(1), 18-37
- [84] T. Higashimura, O. Kishiro *Polym. J.*, **1977**, 9(1), 87-93
- [85] T. Ohtori, Y. Hirokawa, T. Higashimura *Polym. J.*, **1979**, 11, 471
- [86] M. Miyamoto, M. Sawamoto, T. Higashimura *Macromolecules*, **1984**, 17(3), 265-268
- [87] T. Higashimura, M. Mitsuhashi, M. Sawamoto *Macromolecules*, **1979**, 12(2), 178-182
- [88] F. di Lena, K. Matyjaszewski *Prog. Polym. Sci.*, **2010**, 35, 959-1021