

——— Tudományos Diákköri Dolgozat ———

VARGA BENCE
KÉMIA BSC (VEGYÉSZ SZAKIRÁNY), III. ÉVFOLYAM

Újszerű, amfifil polimer kotérhálókon alapuló aranytartalmú nanohibridek

Témavezetők:

Dr. Iván Béla egyetemi magántanár
ELTE TTK Kémiai Intézet, Szerves Kémiai Tanszék

Szabó Ákos tudományos munkatárs
MTA TTK AKI Polimer Kémiai Kutatócsoport



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

Köszönetnyilvánítás

Köszönöm Dr. Iván Bélának, az MTA levelező tagjának, az ELTE TTK Kémiai Intézete egyetemi magántanárának, hogy lehetőséget biztosított kutatómunkám végzésére az MTA TTK Anyag- és Környezetkémiai Intézetében működő Polimer Kémiai Kutatócsoportban. Hálás vagyok továbbá azért, hogy érdekes, a kémiában különlegesnek számító, eddig még nem vizsgált témának a kutatásába vont be, és a legapróbb részletekre is odafigyelve segítette munkámat.

Szabó Ákos tudományos munkatársnak köszönöm, hogy lelkiismeretes témavezetőm volt, türelemmel fogadta aprólékos kéréseimet, kérdéseimet, továbbá munkámat messzemenően támogatta és segítette.

Köszönettel tartozom a Polimer Kémiai Kutatócsoport minden tagjának az eddig együtt töltött időért, tanácsaikért és együttműködésükért. Külön szeretném megköszönni Dr. Szarka Györgyinek és Ignáth Tamásnak a GPC mérések elvégzését és egyéb feladatokban való segítségüket. Podlaviczki Blankának köszönöm, hogy közreműködött az ábrák szerkesztésében. Fábián Beátának, Koronka Dánielnek, Dr. Szabó Sándornak, illetve a kutatócsoport egykori munkatársának, Szabó Zsófiának pedig hálás vagyok mindennemű közreműködésükért, melyet munkám során nyújtottak.

Dr. Domján Attila tudományos főmunkatársnak, az MTA TTK Szerves Kémiai Intézete NMR Kutatócsoportja tagjának köszönöm, hogy lehetővé tette az előállított polimerjeim NMR spektroszkópiai vizsgálatát.

Hálásan köszönöm Dr. Ralf Thomann-nak, a Freiburgi Egyetem Anyagtudományi Központja (Materialforschungszentrum) munkatársának a transzmissziós elektronmikroszkópiai méréseket.

Tartalomjegyzék

I. Bevezetés	1
II. Irodalmi áttekintés	3
II.1. Szintetikus polimerek és előállítási eljárásaik	3
II.2. Ideális élő és kváziélő polimerizáció	5
II.3. A polimerek szerkezet szerinti csoportosítása	7
II.4. Amfifil polimer kotérhálók	8
II.5. Nanoméretű aranyrészecskék előállítása	10
III. Célkitűzések	12
IV. Kísérleti rész	13
IV.1. A kísérletekben felhasznált anyagok és tulajdonságaik	13
IV.2. Poliizobutilén előállítása	15
IV.3. Poliizobutilén funkcionálizálása	16
IV.3.1. Az allilvégű telekelikus PIB hidroborálása	16
IV.3.2. A hidroxilvégű telekelikus PIB metakrilálása	17
IV.4. Kotérhálók szintézise	20
IV.5. Poli(2-hidroxietil-metakrilát)- <i>l</i> -poliizobutilén (PHEMA- <i>l</i> -PIB) kotérhálók korábbi előállítása	22
IV.6. Amfifil polimer kotérhálók aranytartalmú nanohibridjeinek előállítása	23
IV.7. Vizsgálati módszerek	24
IV.7.1. Gélpermeációs kromatográfia	24
IV.7.2. Mágneses magrezonancia spektroszkópia	25
IV.7.3. Duzzadásvizsgálat	25
IV.7.4. Transzmissziós elektronmikroszkópia	25
IV.7.5. Atomi erőmikroszkópia	26
IV.7.6. UV-látható spektroszkópia	26
V. Eredmények és értékelésük	27
V.1. Az előállított klór- és allil-telekelikus PIB GPC eredményei	27
V.2. A hidroxil-telekelikus és a metakrilát láncvégű PIB ¹ H-NMR spektrumai	28
V.3. A PHEMA- <i>l</i> -PIB kotérhálók szerkezete	30
V.4. Duzzadásvizsgálat	31
V.5. A HAuCl ₄ oldatban duzzadt kotérhálók redukálása és transzmissziós elektronmikroszkópiai vizsgálatok	32
V.6. Az aranytartalmú nanohibridek katalitikus viselkedésének vizsgálata	35
VI. Összefoglalás	39
VII. Irodalomjegyzék	40

A dolgozatban szereplő rövidítések jegyzéke

9-BBN: 9-borabiciklo[3.3.1]nonán

AFM: atomi erőmikroszkópia

AIBN: azo-bisz-izobutiro-nitril

ATMS: allil-trimetil-szilán

DCM: diklórmétán

DMAAm: *N,N*-dimetil-akrilamid

Et₃N: trietil-amin

GPC: gélpermeációs kromatográfia

NMR: mágneses magrezonancia

PDI: polidiszperzitás

PDMAAm: poli(*N,N*-dimetil-akrilamid)

PHEMA: poli(2-hidroxietil-metakrilát)

PIB: poliiizobutilén

^tBuDiCumCl: 5-*terc*-butil-1,3-dikumil-klorid

TEM: transzmissziós elektronmikroszkópia

THF: tetrahydrofurán

TMEDA: *N,N,N',N'*-tetrametiletán-1,2-diamin (tetrametil-etilén-diamin)

TMSOEMA: 2-(trimetil-szililoxi)etil-metakrilát

UV-VIS: UV-látható spektroszkópia

Az előállított polimerek és kotérhálók jelölésrendszere:

VB M: klór-telekelikus poliiizobutilén

VB PIB: allil-telekelikus poliiizobutilén

VB1: 75 *m/m*% PIB-tartalmú PDMAAm-*l*-PIB kotérháló

VB2: 50 *m/m*% PIB-tartalmú PDMAAm-*l*-PIB kotérháló

VB3: 25 *m/m*% PIB-tartalmú PDMAAm-*l*-PIB kotérháló

VB3(a): PDMAAm-*l*-PIB@Au nanohibrid, hidrazinos redukcióban előállítva

VB3(d): PDMAAm-*l*-PIB@Au nanohibrid, NaBH₄-es redukcióban előállítva

VB4: 51 *m/m*% PIB-tartalmú PHEMA-*l*-PIB kotérháló

VB5: 56 *m/m*% PIB-tartalmú PHEMA-*l*-PIB kotérháló

I. Bevezetés

A polimer szó megalkotása *Jöns Jacob Berzelius* (1779–1848) nevéhez fűződik, bár ő még más kémiai jelenség kapcsán vezette be a fogalmat. A svéd természettudós az azonos tapasztalati, de eltérő összegképletű (következésképp eltérő tulajdonságú) vegyületek közül a nagyobb molekulatömegűeket a kisebbek polimerjeinek tartotta. A mondat, melyben először feltűnik a kifejezés, körülbelüli fordításban így hangzik: „Az összetételi hasonlóság efféle típusának megnevezésére – a tulajdonságok különbözősége mellett – a polimer (a *πολυς*: több szóból) nevet szeretném javasolni.” [1] Ma már, ha nem is merőben más, de eltérő jelentéssel bír ez a szó.

A polimer kémia az a tudományág, amely a polimerekkel, vagyis az olyan makromolekulákkal foglalkozik, melyek kis molekulákból, ún. monomer egységekből épülnek fel. A görög *μόνος* jelentése *egy*, míg a *μέρος* annyit tesz: *rész* [2]. Ezek az egyedülálló részek kapcsolódnak kovalens kötéssel egymáshoz – számtalan formációs lehetőségben. Keletkezésük eredete szerint beszélhetünk természetes és mesterséges, azaz szintetikus polimerekről. A polimer kémia elsősorban ez utóbbiakkal foglalkozik. A természetes polimerek, így például a poliszacharidok, a DNS vagy a fehérjék világa leginkább a biokémia kutatási területe.

A szintetikus polimerek jelentősége jól tükröződik mindennapjainkban is. A XXI. század '10-es éveiben nincs olyan háztartás, ahol ne lenne műanyag palack, hűtőszekrény, ruha, csomagolóanyag, hogy csak a legkézenfekvőbbeket említsük. Alapanyaguk kivétel nélkül valamilyen polimer. Ezek mind annak az elmúlt 80–90 évnek a vívmányai, melynek során a polimerek létezése bizonyítást nyert, előállításuk kutatói, majd nagyipari méreteket öltött. Napjainkban nagy érdeklődés kíséri a speciális, jól definiált szerkezetű makromolekulákat. Ezek közül is különösen jelentősek azok a polimerek, amelyek gyógyászati vagy csúcstechnológiai, mikroelektronikai és nanotechnológiai alkalmazásokkal kecsegtetnek.

A nanotechnológia és az ahhoz kapcsolódó ún. nanotudományok a nanométeres (10^{-9} m) tartományba eső, és ebből eredően különleges, a makroszkopikus méretű anyagokra nem jellemző tulajdonságokkal rendelkező anyagokkal foglalkoznak. Sokan úgy vélik, hogy a nanotudományok eredményei fogják megteremteni a XXI. század előttünk álló ipari forradalmának az alapjait [3]. Azok az anyagok tartoznak a nanotudományok területére, melyek alkotóinak mérete a tér legalább egyik irányában kisebb 100 nm-nél. Ha egy irányról

mondható ez el, akkor nanorétegekről, ha kettőről, akkor nanocsövekről vagy -rudakról, ha pedig a tér mindhárom irányában fennáll a nanoméret, akkor nanorészecskékről beszélhetünk [4].

Miért kerültek a figyelem középpontjába a nanorészecskék? A kutatási tapasztalatok azt mutatják, hogy tulajdonságaik jelentősen eltérnek a tömbfázisban, makrométerben létező anyagokétól [5]. Éppen ezért rendkívüli alkalmazási lehetőségek adódtak a biológiában és a gyógyászatban [6–8], a katalízisben [9–18], az elektronikában [19,20] és az optikában [19,21,22] egyaránt.

Kiemelkedő példa a nanométeres tartomány különlegességének az arany esete. Ahogy ugyanis az arannak különleges tulajdonságai vannak a fémek között, úgy a nanoméretű aranyrészecskéknél is a nanorészecskék között: pl. ebben a mérettartományban az arany a legstabilabb nemesfém, és míg makroszkopikus méretben inert anyag, az arany nanorészecskék reaktívnak bizonyulnak különböző kémiai folyamatokban, továbbá bizonyos reakciók kiváló katalizátorai. Emellett a nanoarany továbbra is megtartja a makroarany előnyös tulajdonságait: jó elektronvezető, valamint felületi sajátságai is egyedülállóak, pl. arany–kén kötés kialakításával szerves molekulák könnyedén kapcsolhatók hozzá [23].

A nanoméretű aranyrészecskék modernkori története az 1850-es években vette kezdetét, amikor *Michael Faraday* (1791–1867) olyan aranykolloidokat hozott létre, melyek ma is láthatók a londoni Faraday Múzeumban [24]. Több mint 100 évvel korábban, 1718-ban *Helcher* keményítővel stabilizált, vízben diszpergált aranyrészecskéket állított elő [25]. Persze ekkor még sem polimer kémiáról, sem a nanoarany gyakorlati jelentőséget is magában hordozó áttöréséről nem beszélhetünk, de a kutatási téma miatt mindenképp érdemes megjegyezni, hogy a két tudományág összekapcsolása – lévén, hogy a keményítő egy természetes polimer – már ekkor, nem tudatosan ugyan, de megtörtént.

Az utóbbi kb. két évtizedben jelentősen kiszélesedett a polimerek segítségével létrehozott nanorészecskék világa. Fémeket, oxidokat és a legkülönbözőbb vegyületeket sikerült polimerekkel stabilizálni, hozzátevé, hogy a polimer struktúrák is széles körben változtathatók [26]. Az arany nanorészecskék alkalmazásának azonban több nyitott problémáját, például az aggregációs és kiülepedési hajlamát, kémiai reakciók utáni visszanyerését mind a mai napig nem sikerült kielégítő módon megoldani.

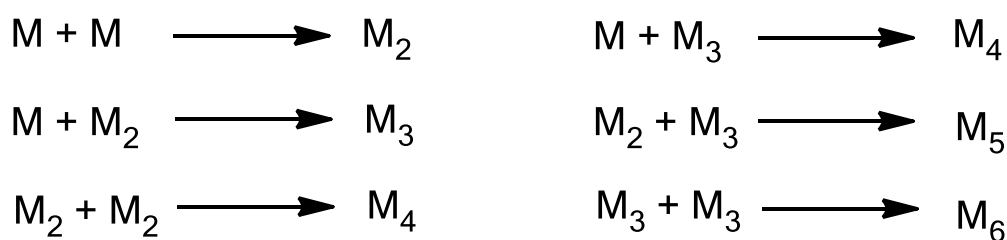
Munkám során egy új megközelítés alapjainak a vizsgálatával foglalkoztam. Megkísértem különböző összetételű, nanofázis-szerkezetű amfifil polimer kotérhálók segítségével, azokat mintegy nanoreaktorként alkalmazva létrehozni nanoméretű aranyrészecskéket, majd vizsgáltam a kapott hibrid anyagok szerkezetét és katalitikus hatását.

II. Irodalmi áttekintés

II.1. Szintetikus polimerek és előállítási eljárásaik

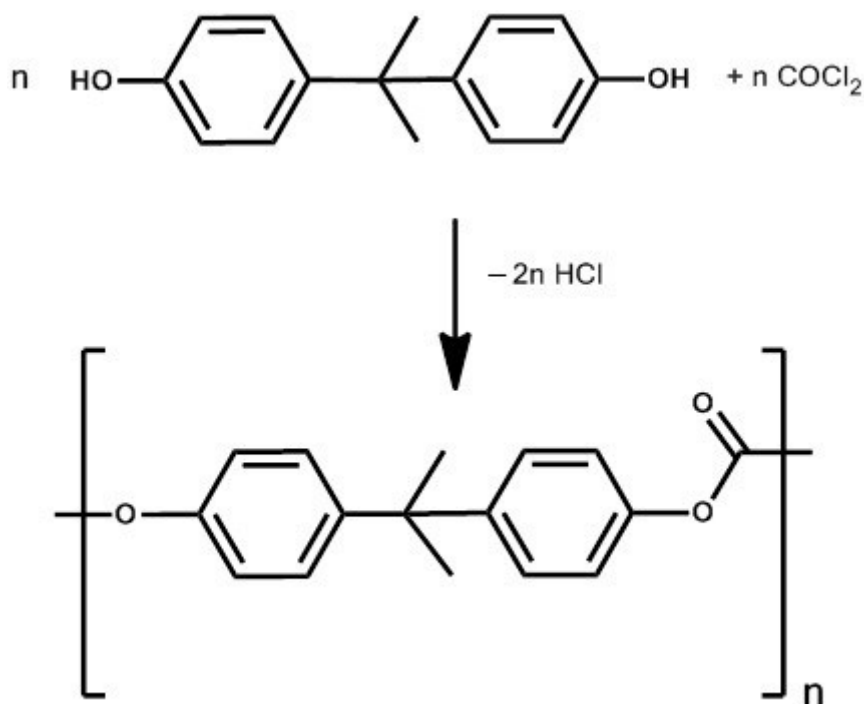
A polimerizáció az a folyamat, melynek során a monomerek polimerekké kapcsolódnak össze. Két fő fajtája a lépcsős, illetve a láncpolimerizáció [27].

Lépcsős polimerizáció során a monomerek funkciós csoportjukon vagy csoportjaikon keresztül kapcsolódnak egymáshoz. Pontosabban nemcsak monomerek, de már létrejött oligomerek és polimerek is kapcsolódhatnak monomerekhez, illetve úgyszintén egymáshoz (1. ábra). Így állítják elő többek között a járműiparban, illetve műbőralkotóként a ruhagyártásban alkalmazott poliuretánokat, amelyek diolok és diizocianátok lépcsős polimerizációs termékei.



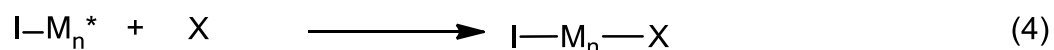
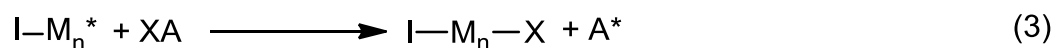
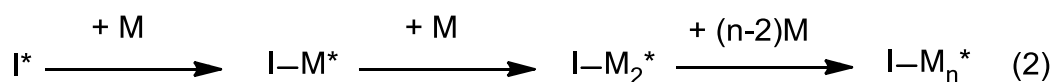
1. ábra: A lépcsős polimerizáció lépéseinek sematikus összefoglalása (M: monomer; általában két különböző összetételű vesz részt a reakcióban)

Mivel a lépcsős polimerizáció sok esetben valamilyen melléktermék kilépésével történik, ezért olykor polikondenzációként is értelmezhetőek ezek a reakciók. Ilyen például a CD-k alapanyagaként szolgáló polikarbonátok keletkezése biszfenol A és foszgén reakciójában, hidrogén-klorid kilépése mellett (2. ábra). Említhetjük még a poliamidok (pl. Nylon–6,6, szintén HCl kilépésével) vagy a poliészterek (pl. poli(etilén-tereftalát), etilén-glikol kilépésével) előállítását is.



2. ábra: A lépcsős polimerizáció speciális esete a polikondenzáció: ennek példája a polikarbonátok előállítása.

A láncpolimerizáció folyamata több lépésből tevődik össze a láncreakciók mechanizmusának mintájára: lánckezdet (iniciálás), láncnövekedési (láncvivő) szakasz, majd lánctörés, mely kétféleképp történhet, lánczáródásként vagy lánctadásként (3. ábra).



3. ábra: A láncpolimerizáció lépéseinek sematikus összefoglalása: (1) iniciálás, (2) láncnövekedés (láncvivő szakasz), (3) lánctadás, (4) lánczáródás (I: iniciátor; M: monomer; XA: tetszőleges lánctadószer; X: lánczáró ágens; *: reaktív részecske)

A láncpolimerizációs folyamatok többnyire poliaddíciónak tekinthetők, hiszen a polimer molekulák addíciós lépések sorozata eredményeként jönnek létre. Aszerint hogy a láncnövekedés során a monomerrel reagáló, láncvivő makromolekulának milyen a kémiai szerkezete, beszélhetünk kationos, anionos, gyökös és koordinatív polimerizációkról. Ezeket a típusokat az 1. táblázat foglalja össze, példareakciókkal és jellemző polimerekkel, valamint iniciátorpéldákkal kiegészítve. (Léteznek még más polimerizációs lehetőségek is, de ezek a döntő fontosságúak.) Érdekes megjegyezni, hogy polisztirol előállítására mind a négy mechanizmus alkalmas.

1. táblázat: A láncpolimerizációs reakciók egy lehetséges csoportosítása

Polimerizációtípus	Példapolimerek	Példainicítárok
kationos	poliizobutilén, polisztirol	2-klór-2-fenilpropán
anionos	polisztirol, polibutadién	butil-lítium
gyökös	poli(vinil-klorid), poli(akril-nitril), poli(metil-metakrilát), polisztirol	azo-bisz-izobutiro-nitril (AIBN), benzoil-peroxid, peroxo-diszulfát-vegyületek
koordinatív	polietilén, polipropilén, polisztirol	TiCl ₄ (C ₂ H ₅) ₃ Al-mal alkotott komplexe (Ziegler–Natta-katalizátorok)

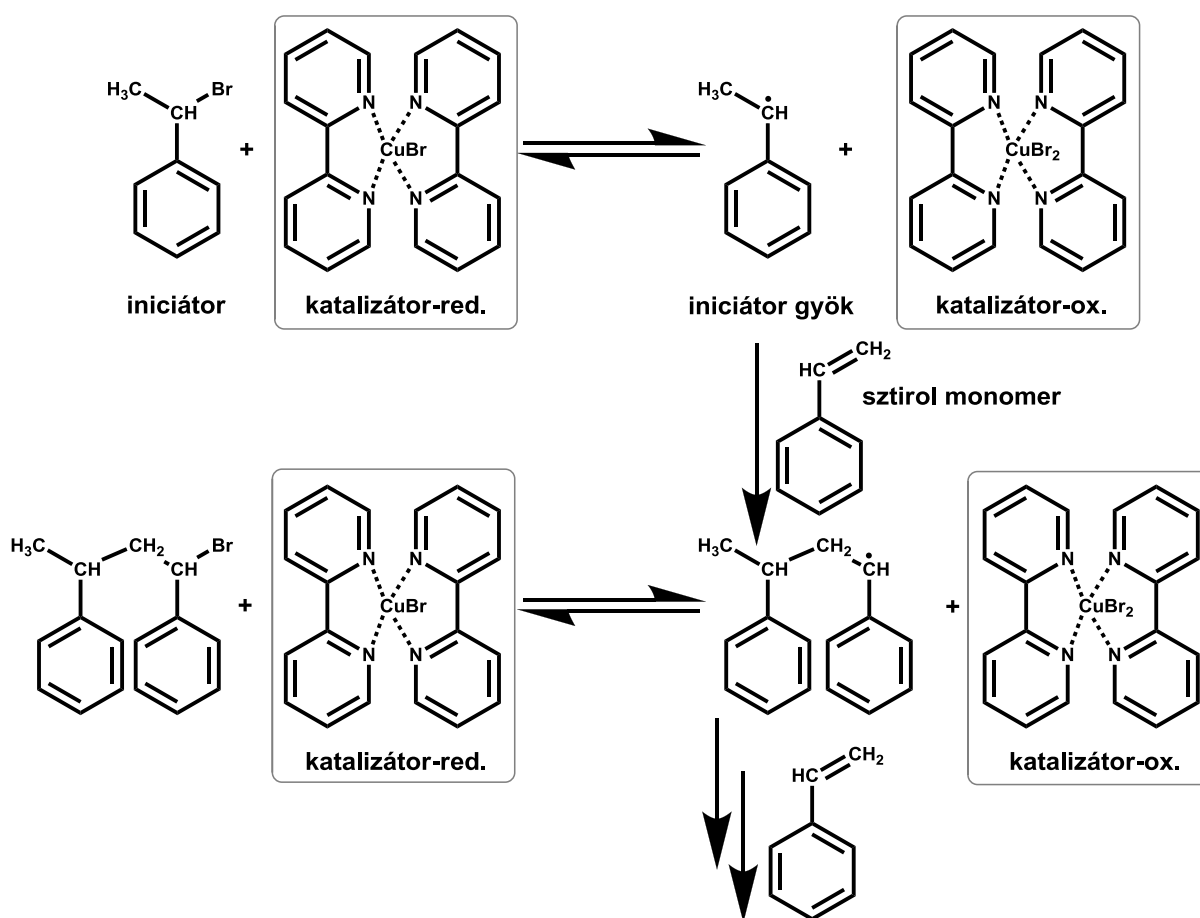
Gyökös mechanizmus esetén a lánczáródás kétféleképp alakulhat ki: vagy két reaktív gyök egyesül rekombinációval, vagy pedig az egyik reaktív gyök β -szénatomjáról (a párosítatlan elektront hordozó szénatom melletti szénatomról) egy hidrogénatom vándorol egy másik reaktív gyökhöz, így ez utóbbi telítődik, az előbbi pedig kettős kötés kialakításával gyakorlatilag olefinné alakul a láncvégen. Ez, tehát a másodikként jellemzett lehetőség a diszproporció folyamata.

II.2. Ideális élő és kváziélő polimerizáció

A láncpolimerizációs folyamatok speciális esete az, ha nem történik láncletörés. Ez annyit jelent, hogy a reaktív makromolekulák addig addíciónálódnak a monomerekre, amíg az utóbbiak el nem fogynak, s ezután, ha további monomert adunk a rendszerhez, a polimerizáció újból folytatódik [28]. Ezt a folyamatot ideális élő polimerizációnak hívjuk. Ilyen reakciót azonban a mai napig mindössze egyet ismerünk: a sztirol alacsony

hőmérsékleten ($-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on), enyhén poláros oldószerben (pl. tetrahidrofuránban) végzett anionos polimerizációját.

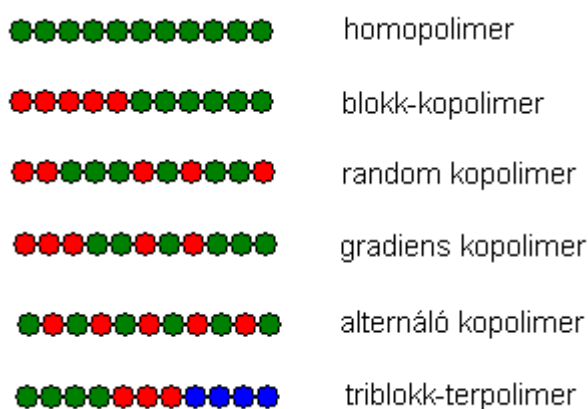
Számtalan olyan reakció létezik ugyanakkor, amelyben a láncletörő lépés egyensúlyi kémiai folyamat. A nem reaktív és a monomerrel még továbbra is reakcióképes specieszek dinamikus egyensúlyban vannak egymással – ez a kváziélő polimerizáció. Példa erre a polisztirol egyik lehetséges előállítás 1-brómetil-benzol iniciátorral, 2,2'-bipiridin komplexképző és CuBr katalizátor segítségével (4. ábra) [29].



4. ábra: Polisztirol előállítása kváziélő polimerizációval [29]

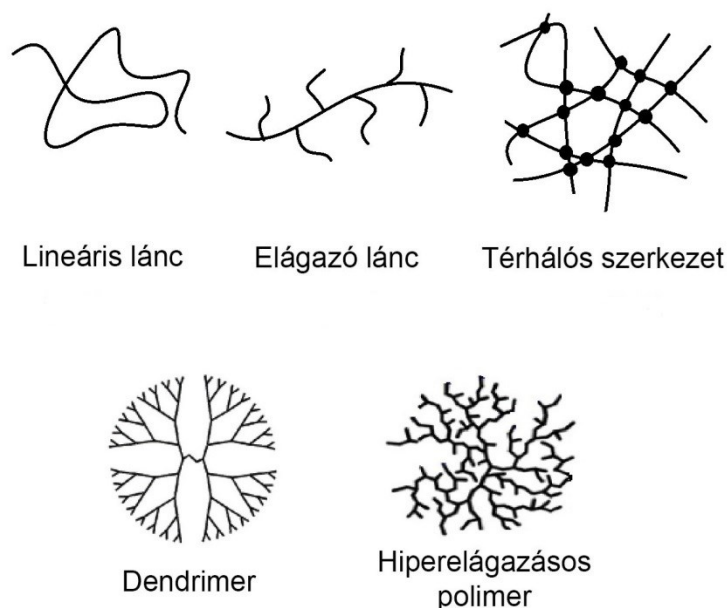
II.3. A polimerek szerkezet szerinti csoportosítása

Attól függően, hogy a polimerek egy- vagy többfajta monomerből épülnek fel, beszélhetünk homo-, illetve kopolimerekről. Ez utóbbiak továbbcsoportosíthatók aszerint, hogy a monomerek milyen formában váltják egymást a makromolekulában: többek között alternáló, véletlenszerű (random), gradiens, valamint blokk-kopolimerek (ezek speciális fajtája a periodikus kopolimer) is léteznek. A bipolimerek, terpolimerek stb. olyan kopolimerek, melyek rendre 2, 3 stb. különböző monomeregységből épülnek fel (5. ábra) [30].



5. ábra: A polimerek egy lehetséges, összetétel és a monomerek láncmenti elhelyezkedése szerinti csoportosítása [30]

A polimerek összetételétől függetlenül azok felépítése is többféle lehet. Lineáris láncnak tekintjük a legegyszerűbb polimereket. Elágazó láncú a polimer, ha van egy kitüntetett lánc, melyhez – akár különböző hosszúságú, vagy más monomerekből felépülő – oldalláncok kapcsolódnak. Az elágazások szabályozottságával, lombalakú struktúra létrehozásával kapjuk a dendrimereket, főlánc és oldalláncok megkülönböztethetőségének hiányában, illetve szabályozatlan elágazások mellett pedig az ún. hiperelágazós polimereket (6. ábra). Léteznek továbbá még más képződmények is: így például csillag- és fésűs polimerek, melyek neve alakjukra utal.

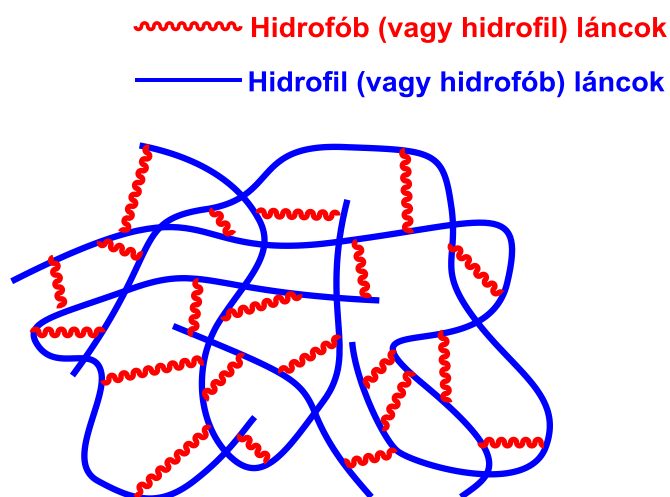


6. ábra: A polimerek szerkezeti felépítésük szerinti néhány típusa [61]

Polimer térhálók is kialakulhatnak: ezek olyan makromolekuláris szerkezetek, melyekben a polimer a tér mindhárom irányába kiterjed, a láncok kémiai kötással vagy fizikai kölcsönhatás révén egymáshoz kapcsolódnak, hálószerű struktúra jön létre három dimenzióban. A kovalens kötással kialakított térhálós polimerek oldhatatlanok, duzzadnak azonban a fő polimer lánc jó oldószereiben.

II.4. Amfifil polimer kotérhálók

A térhálós polimerek egy különleges csoportját képezik az amfifil polimer kotérhálók [30–50]. Ahogy nevük is jelzi, hidrofób és hidrofil polimer láncokat egyaránt tartalmaznak. Az egymással nem elegyedő, eltérő filicitású polimer láncokat kovalens kötés kapcsolja össze. Így olyan térhálós polimer szerkezetek jönnek létre, amelyek egyik különleges tulajdonsága, hogy mind poláros, mind apoláros oldószerben képesek a folyadékfelvételre, a duzzadásra [30–32]. Az amfifil kotérhálók sematikus felépítését mutatja a 7. ábra.



7. ábra: Az amfifil polimer kotérhálók sematikus szerkezete

Az egymással nem elegyedő, hidrofil és hidrofób polimer láncok közötti kovalens kötés miatt makroszkopikus fázisszeparáció nem jelentkezik ezekben a kotérhálókbán, de jóval kisebb, a 2–50 nm mérettartományban megfigyelhető [33–38]. Az, hogy a komponensek szétválása nagy méretben ne történjen meg, megnehezíti, de legalábbis feltételekhez köti az előállításukat. Vagy olyan oldószerben kell végezni a kotérhálók előállítását, amely mindkét – tehát a hidrofil és a hidrofób – komponenst oldja, vagy pedig az egyik összetevőt úgy kell funkcionalizálni valamilyen védőcsoporttal, hogy oldható legyen az ellentétes tulajdonságú oldószerben, és így már létrejöhet a kotérháló, amely esetében a védőcsoport eltávolítása a térhálós anyagban történik [33,36,39].

Az amfifil polimer kotérhálók előállítására ma főként három módszer ismeretes. Az egyik az ún. makromonomer-módszer, melynek lényege, hogy egy telekelikus makromonomer (általában ez a hidrofób komponens) és egy (legtöbbször hidrofil) monomer szabad gyökös kopolimerizációjában képződik a kotérháló [30–39]. A másik két lehetőség az ún. szekvenciális élő polimer térhálósítás [30,31,40,41], valamint a hidrofil és a hidrofób polimer láncok kémiai összekapcsolása térhálós szerkezetté [30,31].

Az amfifil kotérhálók iránti érdeklődés és a felhasználási jelentőségük az utóbbi időszakban érzékelhetően megnövekedett [30–50]. Biokompatibilitásuk, oxigénáteresztő-képességük, kedvező mechanikai és optikai sajátságaik a gyógyászatban, a biokémiai kutatásokban való előretörést eredményeztek. A ma is használatos kontaktlencsék például amfifil polimer kotérhálóból épülnek fel elsősorban. Fontos megemlíteni, hogy már sikeres kísérletek bizonyítják, hogy az amfifil polimer kotérhálók templátként, nanoreaktorként

használhatók nanoméretű részecskék, például nanoezüst, illetve nanopalládium előállításához [32,61].

II.5. Nanoméretű aranyrészecskék előállítása

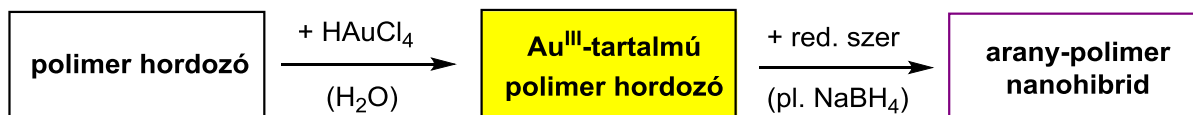
Az arany nanorészecskék (angolul gold nanoparticles: GNPs vagy AuNPs) tervezett szintézisének kezdete a XX. század közepére datálható. Ahogy általánosságban a nanorészecskékről, az aranyról is elmondhatók kedvező tulajdonságai ebben a mérettartományban: pl. felhasználható CO katalitikus oxidációjára [56–58] vagy bioszenzorok készítésére [21] stb.

John Turkevich (1907–1998) és munkatársai 1951-ben publikálták a ma már főként Turkevich–Frens-módszerként ismeretes szintetikus eljárást arany nanorészecskék előállítására [51]. (Frens 1973-ban fejlesztette tovább a 20 évvel korábban közreadott módszert [52].) 1994-ben pedig a témában ma az egyik legtöbbet hivatkozott szakmai közlemény, a Brust–Schiffrin-eljárás látott napvilágot [53]. A nanoméretű részecskék létrehozásának legfőbb problémája a stabilitás. Stabilizálószer hiányában a részecskék aggregálódnak, makroméretű fémfázis jön létre. A Turkevich-féle módszer citrátokat, a Brust–Schiffrin-féle szintézis tiol-csoporttal rendelkező, funkcionáliszt molekulákat alkalmaz stabilizátorként. A különösen erős Au–S kötés miatt vált igen jól használhatóvá ez utóbbi eljárás.

Számos polimerrel kísérelték már meg az arany nanorészecskék stabilizálását. Néhány példa közülük, melyeket az utóbbi egy-két évben közöltek a szakirodalomban: tiol-végű poli(etilén-glikol) és poli(metakrilamidok) [7], poli(dialildimetilammónium-klorid), elágazó láncú poli(etilén-imin), polisztirol-szulfonát és poli(klórt trifluor-etilén) [8], poli(etilén-glikol-dimetakrilát) [10], poli(vinil-pirrolidon) [13] és poli(3-metil-1-vinil-2-pirrolidon) [12], poli[(2-dietilamino)etil-metakrilát] [54] stb. Nemcsak homopolimereket, de kopolimereket is alkalmaznak a nanoarany stabilizálására: *Scaravelli* és munkatársai poli(etilén-oxid)-*b*-poli(2,3-dihidroxipropil-metakrilát)-*b*-poli[2-(diizopropilamino)etil-metakrilát] triblokk-kopolimert és öt másik, szerkezetében rokon blokk-kopolimert vizsgáltak [55]. További kopolimerek, melyeket felhasználtak ebben a témában: poli(2-vinilpiridin)-*b*-polisztirol-*b*-poli(2-vinilpiridin) [9], szindiotaktikus poli(sztirol-*ko-cisz*-1,4-butadién) [11], poli(*N*-izopropilakrilamid-*ko*-allilamin) [14].

Hogyan történik a polimerekkel védett arany nanorészecskék előállítása? Általánosságban elmondható, hogy először a polimer hordozót készítik el, majd ebbe beviszik

vegyület formájában az aranyat. Végül redukálószer (pl. NaBH_4 , aszkorbinsav) segítségével elemi állapotúvá redukálják azt (8. ábra).



8. ábra: Nanoarany előállításának sematikus ábrája

Az alkalmazott aranyvegyület szinte kivétel nélkül a $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ vagy ennek kristályvizes formája, esetleg káliumsója [59]. (Az egyszerűség kedvéért a továbbiakban elhagyom a komplex aniont jelölő szögletes zárójelet a vegyület képletéből.) Vizes oldatban, erőteljes kevertetés mellett kivitelezhető a reakció. A nanoaranyat tartalmazó oldat színe általában sötétvörös, lila vagy barna, ami a részecskék nagyságától és koncentrációjától függ. A kísérleti eredmények azt mutatják, hogy az arany nanorészecskék minősége erőteljesen függ a pH-tól, sőt akár a $[\text{nitrogén}]/[\text{Au}]$ sztöchiometriai aránytól is, ha a polimer–aranyfelület kapcsolatot N-atomokon keresztül hozzuk létre, például aminocsoportok segítségével [55]. A folyadék/folyadék határfelületen egyedülálló önrendeződési viselkedést, továbbá általánosságban magas termikus stabilitást is megfigyeltek adott polimerekkel létrehozott nanoarany esetében [9]. Mint fentebb már említettem, a nanoaranyat tartalmazó anyagi rendszerek legfőbb problémája a stabilitás, amely hosszútávú és sokszori alkalmazásuknak jelentős korlátot szab. Az előbbi alfejezetben említett nanofázisú amfifil polimer kotérhálók alkalmazásáról arany nanorészecskék létrehozásában még nem sikerült semmiféle eredményt találni az irodalomban. Az amfifil kotérhálók szerkezetéből várhatóan adódik az a feltételezés, hogy stabil nanoarany/kotérháló hibrid anyagok állíthatók elő. Munkám során ennek létrehozását kíséreltem meg.

III. Célkitűzések

Munkám elsődleges célkitűzése annak tanulmányozása volt, hogy létrehozhatók-e amfifil polimer kotérháló alapú, arany nanorészecskéket tartalmazó szervetlen-szerves nanohibrid anyagok. Sikeres szintézis esetén pedig a kapott új anyagok szerkezetének és elsősorban katalitikus tulajdonságának a vizsgálata volt az ezt követő célkitűzés.

Mindezt megelőzően első lépésként a célom különböző összetételű poli(*N,N*-dimetil-akrilamid)-*l*-poliizobutilén (PDMAAm-*l*-PIB) amfifil polimer kotérhálók szintézise volt. Az elnevezésben az -*l*- a „linked by” angol kifejezés rövidítése, mely tehát azt jelenti, hogy a PIB a hidrofób makromolekuláris keresztkötő ebben a térhálós rendszerben. A kotérhálók sikeres szintézisét követően a következő cél az volt, hogy vizsgáljam a PDMAAm-*l*-PIB, valamint korábban előállított poli(2-hidroxietil-metakrilát)-*l*-poliizobutilén (PHEMA-*l*-PIB) kotérhálók hidrogén-[tetrakloro-aurát(III)]-oldatban való duzzadását. Ezt követően – miután a duzzadás sikeresnek bizonyult – különböző redukálószeres hatékonyságának a vizsgálata a polimer hordozóba bevitt Au(III)-részecskék redukciójára nézve volt a következő célkitűzés. A nanoméretű aranyrészecskék létrejöttének igazolására transzmissziós elektronmikroszkópiai mérések elvégzése szerepelt a tervek között.

Végezetül pedig olyan modellreakció elvégzése volt a célom, amelynek segítségével a nanoaranyat hordozó polimer kotérhálók katalitikus aktivitását kívántam tanulmányozni, távlati célként kijelölendő, hogy jelentős, katalizátort igénylő folyamatokban is lehessen alkalmazni ezeket a teljesen újszerű nanohibrideket.

IV. Kísérleti rész

IV.1. A kísérletekben felhasznált anyagok és tulajdonságaik

2. táblázat: A kísérletekben felhasznált anyagok

Név	M / (g/mol)	ρ / (g/cm ³)	CAS-szám	Tisztaság	Megjegyzés
5- <i>terc</i> -butil-1,3-dikumil-klorid (^t BuDiCumCl)	287,25	–	–	–	a
TiCl ₄	189,71	1,730	7550–45–0	99,9%	–
tetrametil-etilén-diamin (TMEDA)	116,21	0,77	110–18–9	99,5%	–
diklórmétán (DCM)	84,93	1,325	75–09–2	–	b
<i>n</i> -hexán	86,18	0,659	110–54–3	–	c
metanol	32,05	0,79	67–56–1	99,8%	–
allil-trimetil-szilán (ATMS)	114,27	0,716	762–72–1	97%	–
NaHCO ₃	84,01	–	144–55–8	99,8%	–
MgSO ₄	120,37	–	7487–88–9	99,5%	–
tetrahidrofurán (THF)	72,11	0,887	109–99–9	–	d
9-borabiciklo[3.3.1]nonán (9-BBN)	122,02	0,894	280–64–8		0,5 M THF-es oldat
KOH	56,11	–	1310–58–3	–	–
H ₂ O ₂	34,02	1,110	7722–84–1	–	35 m/m%-os oldat
trietyl-amin (Et ₃ N)	101,19	0,726	121–44–8	99,5%	–
metakrilóil-klorid	104,53	1,07	920–46–7	97%	e
acetón	58,08	0,79	67–64–1	99,5%	–
Al ₂ O ₃ (semleges)	101,96	–	1344–28–1	–	–
szilikagél	–	–	–	Kieselgel- 100	–
azo-bisz-izobutiro-nitril (AIBN)	164,21	–	78–67–1	–	f
<i>N,N</i> -dimetil-akrilamid	99,13	0,962	2680–03–7	–	g

HAuCl ₄ ·3H ₂ O	393,83	–	16961–25–4	49,0% Au-tartalom	–
NaBH ₄	37,83	–	16940–66–2	98,5%	–
L-aszkorbinsav	176,12	–	50–81–7	99+%	–
hidrazin	32,05	1,00	302–01–2	98%	64–65%-os
4-nitrofenol	139,11	–	100–02–7	99%	–

Megjegyzések:

- a: a kutatócsoport által korábban előállított 5-*terc*-butil-1,3-dikumil-hidroxidból szintetizálva; hexánból átkristályosítva
- b: felhasználás előtt CaH₂-en, inert atmoszférában (N₂) frissen desztillálva
- c: felhasználás előtt CaH₂-en, inert atmoszférában (N₂) frissen desztillálva; a desztilláció előtt egy hónapig tömény kénsavon tároltuk, majd bázikus Al₂O₃ oszlopon tisztítottuk, így végezve az olefinmentesítést
- d: frissen desztillálva N₂ atmoszférában
- e: vákuumdesztillációval tisztítva
- f: metanolból átkristályosítva
- g: a laboratóriumunkban korábban desztillált anyag

A felhasznált anyagok az alábbi gyártóktól származtak:

Sigma-Aldrich: TiCl₄, TMEDA, 9-BBN, H₂O₂, L-aszkorbinsav, AIBN, hidrazin, NaBH₄, HAuCl₄·3H₂O, 4-nitrofenol, MgSO₄, Al₂O₃

Fluka: ATMS, metakrilóil-klorid, Et₃N, szilikagél

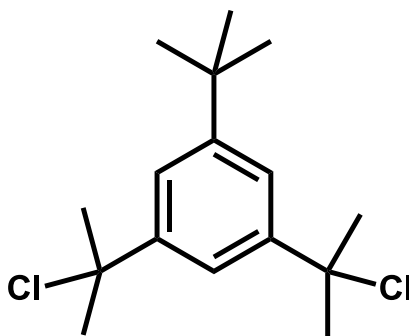
Spektrum-3D Kft. (jelenleg VWR International): hexán, DCM, metanol, THF, NaHCO₃

Reanal: KOH

Molar: aceton

IV.2. Poliizobutilén előállítása

Izobutilén kváziélő karbokationos polimerizációjával állítottam elő a kotérhálók szintéziséhez szükséges telekelikus (a polimer lánc mindkét végén funkciós csoportot hordozó) poliizobutilént. Iniciátorként korábban szintetizált 5-*terc*-butil-1,3-dikumil-kloridot (^tBuDiCumCl) használtam (9. ábra). A vegyület bifunkciós iniciátor, azaz a monomer az iniciátor két csoportjához is kapcsolódni tud.



9. ábra: Az 5-*terc*-butil-1,3-dikumil-klorid (^tBuDiCumCl) iniciátor szerkezeti képlete.

Mindennapos elnevezése a kumil-csoportok miatt megtévesztő lehet, szabályos nevét (1,3-bisz(1-klór-1-metiletil)-5-(1,1-dimetiletil)benzol) [60] ugyanakkor nem használjuk.

A reakció koiniciátora titán-tetraklorid (TiCl_4) volt, az élő polimerizációhoz szükséges adalékanyag pedig tetrametil-etilén-diamin (TMEDA). A folyamatot inert atmoszféra alatt, folyamatos N_2 áramban hajtottam végre. Mivel ez a polimerizációs reakció alacsony hőmérsékleten ($-78\text{ }^\circ\text{C}$) megy végbe, ezért izopropanol–szárazjég keverékét alkalmaztam hűtőközeg gyanánt. A művelet során mechanikus keverővel homogenizáltam a reakcióelegyet.

Mind a szintézishez használt lombikokat (reakcióedény, izobutilén kondenzációjára használt lombik, illetve túmosó lombik), mind a tüket egy éjszakán át $130\text{ }^\circ\text{C}$ -on tartottam szárítószekrényben, illetve használatba vétel előtt N_2 -nel öblítettem ezeket.

A reakcióedény egy háromnyakú, 2 literes lombik volt. Először ebbe mértem be 650 cm^3 diklórmetánt (DCM) és 450 cm^3 *n*-hexánt. $2,1523\text{ g}$ ($0,0075\text{ mol}$) iniciátort 50 cm^3 *n*-hexánban oldottam, majd ezt szintén a reakcióedénybe töltöttem. Az így kialakult oldószerkelet $56,5\text{ V/V}\%$ -os DCM-re, $43,5\text{ V/V}\%$ -os *n*-hexánra nézve. Ezután mindhárom lombikot egy órán át hűlni hagytam a hűtőkeverékben. $2,3\text{ cm}^3$ ($0,0153\text{ mol}$) TMEDA-t, 5 cm^3 ($0,0642\text{ mol}$) izobutilént és 10 cm^3 TiCl_4 -ot ($0,0910\text{ mol}$) mértem be a reakcióelegybe ebben a sorrendben. 5–10 perces

időközökkel rendre további 10, 10, 10, 9, végül 7 cm³ izobutilént (összesen 0,5907 mol) fecskendeztem a reakcióelegybe.

Negyedóra várakozást követően előre lehűtött 3,5 cm³ metanolba fecskendeztem a reakcióelegy 10 cm³-ét (vizsgálati célt szolgáló mintavételezés). Végül 4,9 cm³ (0,0308 mol) allil-trimetil-szilánt (ATMS) adtam a reakcióelegyhez, ezzel leállítva a polimerizáció folyamatát. Félóra várakozás elteltével 20, majd 80 cm³ metanolt adtam az elegyhez. A lombik tartalmát rázótolcsérbe öntöttem, ahol a két (metanolos és hexános) fázist elválasztottam egymástól. A felső (hexános) fázist ismét 2 l-es gömblombikba töltöttem.

Az oldószert rotációs vákuumbepárlóval eltávolítottam az elegyből, majd a maradékot hexán izomerelegyben (400 ml) újraoldottam. Félóra várakozás után választótölcsérben háromszor extraháltam a polimert is tartalmazó oldatot: desztillált vízzel, nátrium-hidrogénkarbonát-oldattal (töménysége: 6,9 g / 100 cm³ víz), majd ismét vízzel (40-40 cm³). A szerves fázist végül egy éjszakán át MgSO₄-on szárítottam. Szűrés és rotációs bepárlás után a polimert vákuumszekrényben szárítottam az ATMS hozzáadása előtt vett mintával együtt.

Az előállított poliizobutilén tömege 38,5 g (kitermelés: 98,7%). A termék és a klórvégű minta részletét gélpermeációs kromatográfiával analizáltam (17. ábra).

IV.3. Poliizobutilén funkcionizálása

Az általam előállítani kívánt polimer kotérhálók szintézise olyan telekelikus poliizobutilén makromonomert követel meg, amely a láncvégen metakrilát csoportot tartalmaz. Ennek érdekében az ATMS hozzáadása után a láncvégen kettős kötést hordozó poliizobutilént először hidroboráltam, majd a hidroxilvégű telekelikus PIB-et metakriláltam.

IV.3.1. Az allilvégű telekelikus PIB hidroborálása

A poliizobutilén 35,6 g-ját ($M_n = 5700$ g/mol, 0,0063 mol) 220 cm³ frissen desztillált tetrahidrofuranban (THF) oldottam. Ezután 125 cm³ 0,5 mol/dm³ koncentrációjú 9-borabiciklo[3.3.1]nonán THF-es, frissen felbontott oldatát csöpögtettem hozzá ehhez az oldathoz. Végig mágneses keverést és N₂ atmoszférát alkalmaztam. Több mint 17 óra kevertetés után 8,684 g KOH 120 cm³ metanollal készült oldatát csepegtettem az oldathoz jeges-vizes hűtés mellett, majd 50 cm³ 35 m/m%-os H₂O₂ oldatot csepegtettem a reakcióelegyhez, és ezután megszüntettem a nitrogénáramot. Kis idő elteltével további 20 cm³ tömény hidrogén-peroxid-oldatot, illetve 1,112 g KOH 20 cm³ metanollal készült oldatát adtam a reakcióelegyhez felesleg biztosítása érdekében. Egy éjszakán át, szobahőmérsékleten kevertettem a reakciólombik tartalmát.

110 cm³ hexán izomerelegy hozzáadása után 10 percig kevertetem az oldatot, majd 110 cm³ desztillált víz hozzáadása után ugyanígy jártam el. A szerves fázist választótölcsérben elválasztottam, majd az oldószert rotációs bepárlón eltávolítottam. A visszamaradt anyagot 400 cm³ hexán izomerelegyben újraoldottam, majd rázótlecsérben négyszer extraháltam: NaHCO₃ oldattal, majd háromszor desztillált vízzel. Az oldatot éjszakára vízmentes MgSO₄-on hagytam száradni. Szűrés, majd ismételt rotálás után vákuumszekrényben szárítottam a terméket, melynek tömege ezt követően 34,9 g-nak adódott.

Mivel a ¹H-NMR spektroszkópiai mérés azt mutatta, hogy a kapott hidroxilvégű telekelikus PIB szennyezőket is tartalmaz (18. ábra), további tisztítás céljából ezt a nyersterméket 300 cm³ hexános oldatból metanolban (600 cm³) kicsaptam. Ezután – vákuumban való szárítás nélkül – 32,9 g-ra (kitermelés: 83,8%) csökkent a polimer tömege.

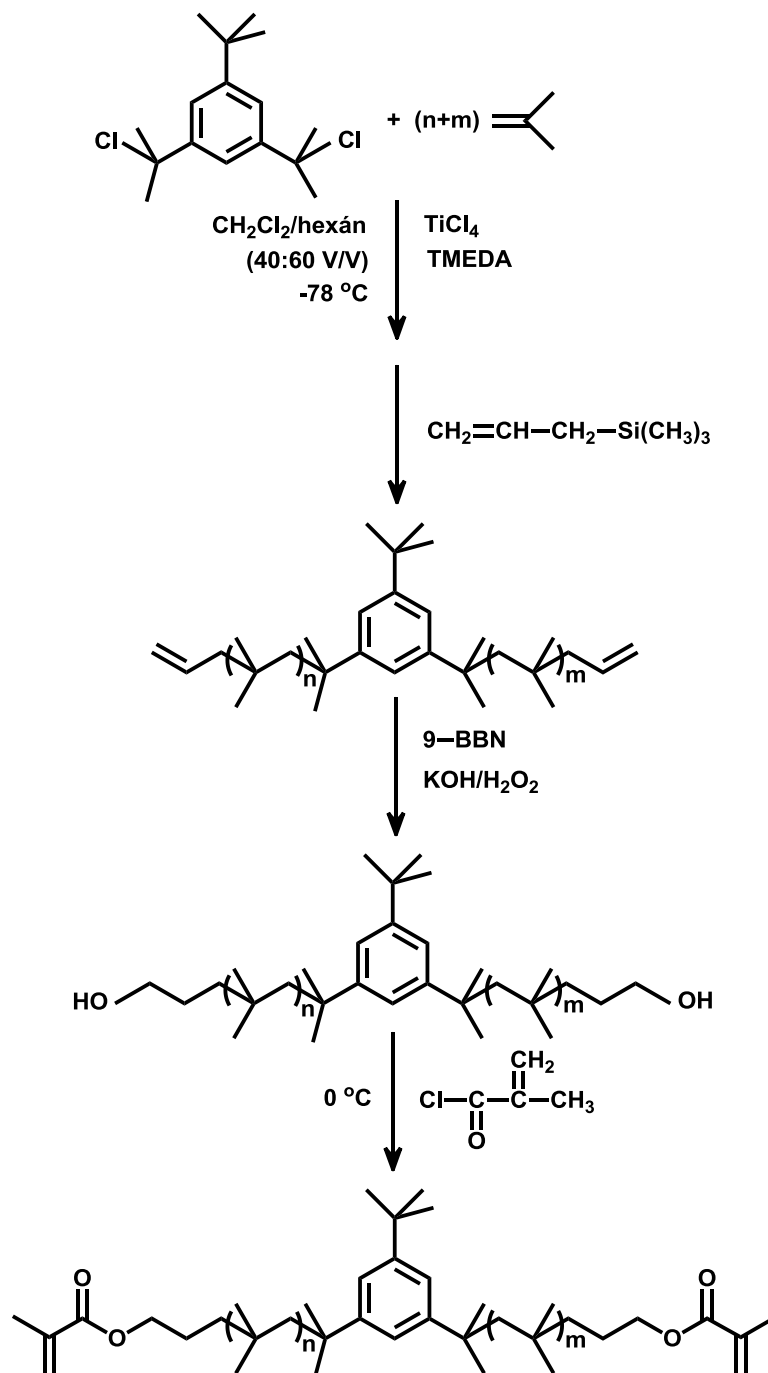
IV.3.2. A hidroxilvégű telekelikus PIB metakrilálása

A kicsapással tisztított hidroxil-telekelikus poliizobutilént desztillált diklórmétán alábbi részleteivel mostam át 1 l-es gömblombikba: 250, 50, majd 20 cm³. Ezután N₂ atmoszféra alatt 50 cm³ (0,3587 mol) trietil-amint (Et₃N) adtam az oldathoz, amely a metakrilálás során fejlődő HCl megkötésére alkalmas. Végül mágneses keverés és jeges-vizes hűtés mellett 20 cm³ (0,2047 mol) desztillált metakrilóil-kloridot csepegtettem az oldatba. Ezt követően szobahőmérsékleten hagytam keveredni a lombik tartalmát egy éjszakán keresztül.

A reakció végeztével 90 cm³ hexán izomerelegy hozzáadását és rövid keverést követően acetonban (1400 cm³) csaptam ki a polimert tartalmazó oldatot a kis molekulatömegű anyagok eltávolítása érdekében. A kicsapódott anyagot 500 cm³ hexán izomerelegyben oldottam, illetve azzal mostam az abban nem oldódó részeket. A kapott oldatot választótölcsérbe szűrtem, ahol a tiszta oldatot hatszor extraháltam: desztillált vízzel, háromszor NaHCO₃ oldattal, majd kétszer ismét desztillált vízzel. Éjszakára vízmentes MgSO₄-on hagytam száradni az oldatot, hűtőben, sötétben tárolva, hogy a metakrilát-csoportok ne reagáljanak el.

Szűrést, majd rotálást követően rövid időre vákuumszekrénybe tettem száradni az anyagot, amelynek ezt követően a tömege 29,3 g volt. ¹H-NMR spektroszkópiai analízis igazolta a reakció lejátszódását, ugyanakkor kimutatta, hogy szennyezőket is tartalmaz a termék. Ezeknek eltávolítása érdekében hexán izomerelegyben (300 cm³) való oldást követően metanolban csaptam ki a polimert (650 cm³). Hexánban való újbóli oldást követően háromszor extraháltam desztillált vízzel az oldatot, majd éjszakára vízmentes MgSO₄-on

hagytam száradni. Szűrést követően olyan neutrális Al_2O_3 töltettel rendelkező kromatográfiás oszlopon engedtem át ezt az oldatot, amelyben a töltet tetején kevés szilikagél volt, illetve az oszlop után redős szűrőt iktattam be. Rotációs bepárlást követően vákuumszekrényben szárítottam a láncvégen metakrilát funkciós csoportot tartalmazó poliizobutilént, majd ismét ^1H -NMR spektroszkópiai mérést végeztünk rajta. Ez azt mutatta, hogy a korábban érzékelt szennyezők már nem voltak jelen (19. ábra). Az így előállított telekelikus polimer tömege: 25,7 g (kitermelés: 63,8%).



10. ábra: A kotérhálók szintéziséhez szükséges metakrilát-telekelikus poliizobutilén makromonomer előállításának reakciósémája

IV.4. Kotérhálók szintézise

A láncvégeken metakrilát csoportot hordozó telekelikus PIB mint makromonomer felhasználásával, *N,N*-dimetil-akrilamid szabad gyökös kopolimerizációjával különböző összetételű amfifil polimer kotérhálókat állítottam elő. Az iniciátor azo-bisz-izobutiro-nitril (AIBN), az oldószer pedig desztillált THF volt. A részletes bemérési adatokat a 3. táblázat tartalmazza. Az iniciátoroldat koncentrációja: 0,0097 g / 20 cm³ THF. A szintézis során alkalmazott $[\text{monomer}] / \sqrt{[\text{iniciátor}]}$ érték 1 (mol/cm³)^{1/2} volt.

3. táblázat: PDMAAm-*I*-PIB kotérhálók előállításához tartozó bemérési adatok

A minta azonosítója	A minta névleges PIB-tartalma	$m(\text{PIB}) / \text{g}$	$m(\text{DMAAm}) / \text{g}$	$V(\text{AIBN oldat}) / \text{cm}^3$	$V(\text{THF}) / \text{cm}^3$
VB1	75 m/m%	0,7514	0,2527	0,53	3,42
VB2	50 m/m%	0,5003	0,4998	1,83	2,12
VB3	25 m/m%	0,2514	0,7516	3,95	0

Az egyes mintákhoz tartozó anyagokat – a feltüntetett mennyiségben – egy-egy 5 cm³-es mintatartóba mértem be, majd egy nitrogénnel töltött, ún. atmosbagben töltöttem a kotérháló kialakítására alkalmas moldba. Az atmosbaget kilencszer vetettem alá a vákuumozás–nitrogénezés ciklusnak, mielőtt az oldatokat a moldba töltöttem volna. Egy fémszerkezet segítségével a moldot lezártam, majd 60 °C-on szárítószekrénybe tettem három napra (11. ábra).



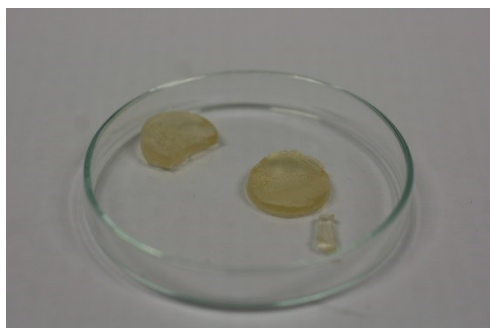
11. ábra: A kotérhálók előállításához használt teflon öntőforma (mold) és a lezárására alkalmas fémszerkezet (fotó: Mezey Péter)

A reakció végeztével egy éjszakán át elszívófülke alatt, szabad levegőn hagytam a kapott anyagokat az oldószer elpárolgása érdekében, majd háromszor hexán izomereleggyel, háromszor pedig desztillált vízzel extraháltam a térhálós polimereket. Mindig egy teljes napot töltöttek az előállított térhálók az adott extrahálószerben. Az extraktumokat főzőpohárban összegyűjtöttem, és a hexán elpárolgása után a vizet is kiforraltam, a visszamaradó, kevés szilárd anyag (bepárlási maradék) tömegét mértem így meg, ebből számolható a gélhányad. A térhálókkal kapcsolatos tömegértékeket a 4. táblázat foglalja össze.

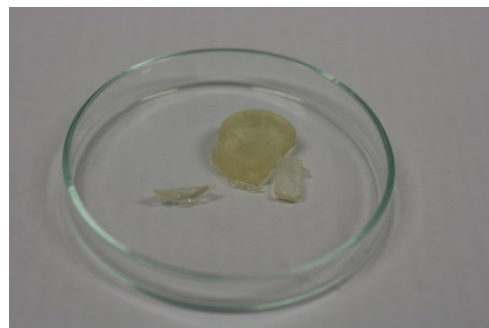
4. táblázat: Az előállított térhálók tömege, illetve a gélhányad értéke

A minta sorszáma	$m(\text{kotérháló}) / \text{g}$	$m(\text{bepárlási maradék}) / \text{g}$	Gélhányad
VB1	0,8748	0,0171	98 m/m%
VB2	0,8831	0,0180	98 m/m%
VB3	0,7433	0,1746	81 m/m%

Az előállított kotérhálókat az alábbi képek mutatják be:



(a)



(b)



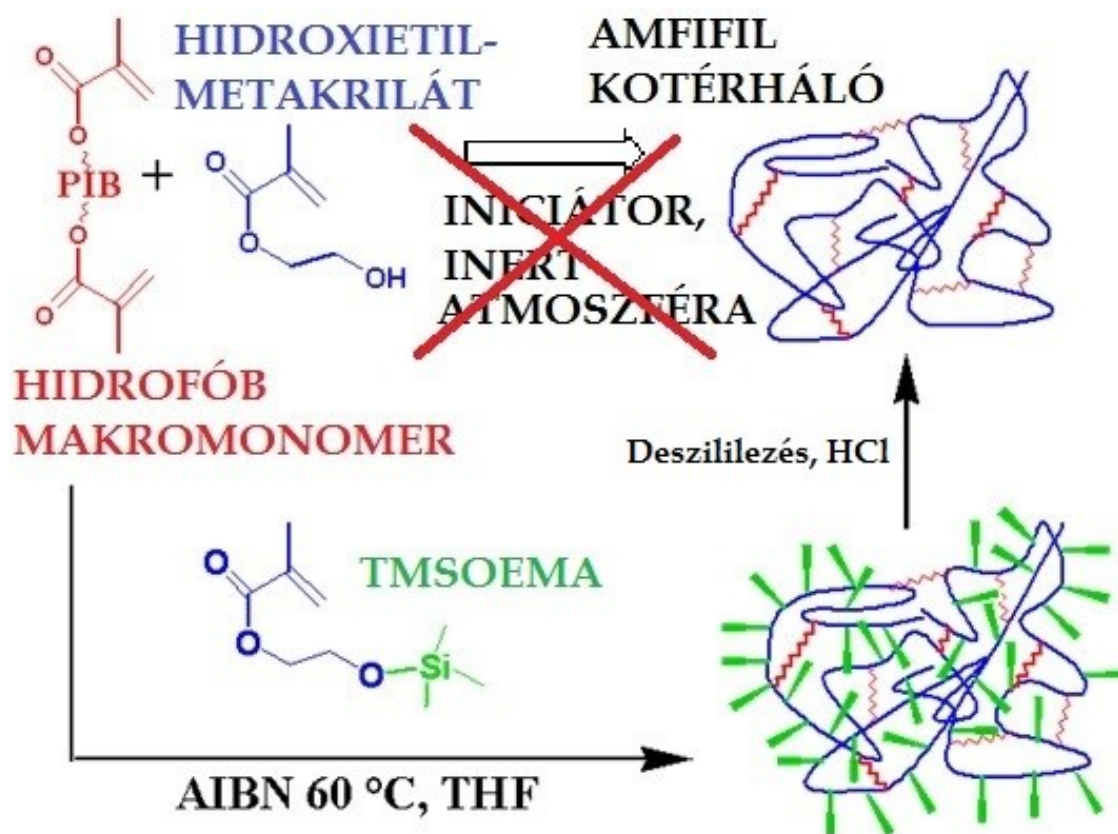
(c)

12. ábra: Az előállított PDMAAm-*l*-PIB kotérhálók. (a): VB1, (b): VB2, (c): VB3

IV.5. Poli(2-hidroxietil-metakrilát)-*l*-poliizobutilén (PHEMA-*l*-PIB) kotérhálók korábbi előállítása

Ahogy a célkitűzésekben megfogalmaztam, az aranytartalmú nanohibridek létrehozását nemcsak az általam előállított PDMAAm-*l*-PIB, de a laboratóriumunkban korábban szintetizált PHEMA-*l*-PIB kotérhálókkal is megkísérleltem.

A PIB makromonomer ugyanazzal az eljárással készült, melyet bemutattam a IV.2. és IV.3. alfejezetekben. Ebben az esetben azonban a közvetlen, hidroxietil-metakriláttal végzett kopolimerizáció nem működik, ezért a láncvégeken metakrilát-csoportot hordozó PIB molekulákat (trimetil-szililoxi)etil-metakriláttal (TMSOEMA) kopolimerizálták. Az eljárás többi része megegyezik azzal, melyet leírtam a IV.4. pontban. A (trimetil-szilil)-csoportok eltávolítására a térhálókat metanol, metil-glikoléter és tömény sósav 500:500:1 térfogatarányú elegyét használták. A folyamatokat a 13. ábra foglalja össze [35].



13. ábra: A PHEMA-*l*-PIB kotérhálók előállítása [35]

Miután két napig voltak az előállított kotérhálók a savas elegyben, a folyadékot THF és metanol 1:5 térfogatarányú elegyre cserélték. Egy nap elteltével pedig négy napon át tartó

metanolos extrakció következett (a 2. nap végén friss metanolra cserélték a folyadékot), majd dekantálást követően szárítás szabad levegőn, szobahőmérsékleten egy, vákuumszekrényben négy, végül 130 °C-on (szintén vákuumban) három napig. Hexános extrakció (3 nap) után újból szárításnak vetették alá a kotérhálókat.

Az általam felhasznált minták összetétele elemanalízis alapján:

- VB4: 51 $m/m\%$ PIB
- VB5: 56 $m/m\%$ PIB

IV.6. Amfifil polimer kotérhálók aranytartalmú nanohibridjeinek előállítása

Az általam előállított PDMAAm-*l*-PIB, illetve a korábban szintetizált PHEMA-*l*-PIB kotérhálókat HAuCl_4 oldatban duzzasztva, majd a duzzasztott géleket redukálva hoztam létre a polimer kotérhálók nanoaranyat hordozó hibridjeit.

Az aranyoldat minden esetben kristályvizes hidrogén-[tetrakloro-aurát(III)]-ból ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) készült, és koncentrációja $0,01 \text{ mol/dm}^3$ volt (14. ábra). A szilárd vegyület könnyen oldódott desztillált vízben, savra vagy egyéb adalékanyagra nem volt szükség. A vegyülettel, annak oldatával, illetve az aranyoldatban duzzadt kotérhálódarabokkal (15. ábra) is kizárólag üveg-, illetve műanyag eszközökkel dolgoztam, mert a fémeszközöket még a szilárd formában lévő vegyület is oxidálja.



14. ábra: A $0,01 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú HAuCl_4 oldat



15. ábra: A HAuCl_4 oldatban duzzadt amfilil polimer kotérhálók (PHEMA-*l*-PIB)

Munkám során többféle redukálószer is kipróbáltam arany nanorészecskék előállítására céljából: NaBH_4 -et, hidrazint és aszkorbinsavat. A hidrazinnak 65 $m/m\%$ -os oldatát (gyári kizsérelés), a NaBH_4 -nek minden esetben frissen készült, $0,05 \text{ mol/dm}^3$ -es, az aszkorbinsavnak pedig $0,1 \text{ mol/dm}^3$ -es oldatát használtam.

IV.7. Vizsgálati módszerek

IV.7.1. Gélpermeációs kromatográfia

A gélpermeációs kromatográfia (GPC) segítségével a polimereket hidrodinamikai térfogatuk alapján választhatjuk el. Ez valójában egy nagynyomású folyadékkromatográfias eljárás, ahol az oszlop töltete általában egy polimer gél, amely különböző méretű pórusokat tartalmaz. Így az eltérő hidrodinamikai térfogatú polimer láncok eltérő sebességgel eluálódnak, hiszen a nagyobbak – a pórusokba behatolni nem tudván – előbb, míg a kisebb méretűek később jönnek le az oszlopról.

Az analitikai módszer alkalmas polimerek frakcionálására, molekulatömeg-eloszlásának és átlagos molekulatömeg-értékeinek a meghatározására. Detektorként többfajta készülék is alkalmazható: törésmutató-, viszkozitás- vagy fényszóródás-detektor. A GPC kalibrációt igénylő analitikai módszer: általában szűk molekulatömeg-eloszlású polisztirolból készült sztenderdek segítségével veszik fel a kalibrációs görbét.

Az általam előállított poliizobutilént (mind klór-, mind allilvégű formában) THF-es oldatban, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ -on, $1 \text{ cm}^3/\text{min}$ áramlási sebességgel vizsgáltuk. A készülék adatai: három PLgel MixedC oszlop, Jetstream oszloptermostát, Waters 717plus automata injektor, Waters 515 HPLC pumpa, Viscotek törésmutató- és oldatviszkozitás-mérő detektor. A kalibrációs

görbét 18 (szűk molekulatömeg-eloszlású, különböző átlag-molekulatömegű) polisztirol sztenderd felhasználásával vettük fel.

IV.7.2. Mágneses magrezonancia spektroszkópia

A mágneses magrezonancia (NMR) spektroszkópia az atomok eltérő környezetéből eredő eltérő mágneses viselkedésén alapuló analitikai módszer. Segítségével felderíthető a molekulák szerkezete, vizsgálhatók a polimer láncok funkciós csoportjai.

A hidroxil-végű, illetve a láncvégen metakrilát-csoportot hordozó telekelikus PIB-et is vizsgáltuk ^1H -NMR segítségével. A készülék 600 MHz-es Varian spektrométer volt.

IV.7.3. Duzzadásvizsgálat

Ahogy az irodalmi bevezetőben is megfogalmaztam, az amfifil polimer kotérhálók egyik jellegzetes tulajdonsága a különböző folyadékokban (oldószerekben, oldatokban) való duzzadási készségük, amely a kotérháló hidrofil és hidrofób polimer láncok által meghatározott összetételétől függ.

Mind a PHEMA-*l*-PIB, mind pedig a PDMAAm-*l*-PIB kotérhálók duzzadási kinetikáját vizsgáltam HAuCl_4 0,01 M-os oldatában. Először lemértem a száraz polimer kotérhálók tömegét (kb. 0,02–0,04 g), majd az oldatba helyezést követően bizonyos időközönként ismét megmértem a tömegüket. Ezek után az alábbi képlettel számolható a duzzadási fok (R_t):

$$R_t = \frac{m_t - m_0}{m_0},$$

ahol m_t az adott időpillanatban mért tömegérték (duzzadt kotérhálóé), m_0 pedig a kiindulási, száraz tömeg.

IV.7.4. Transzmissziós elektronmikroszkópia

A módszer lényege, hogy kriomikrotóm segítségével a vizsgálni kívánt mintát 60–100 nm vastagságú darabokra szeletelik. Ezeken a darabokon nagyvákuumban elektronsugarat bocsátanak keresztül, majd a mintán áthaladó elektronokat detektálják, és így alkotnak képet az analizált objektumról.

Transzmissziós elektronmikroszkópiai (TEM) mérések készültek az általam előállított aranytartalmú polimer kotérháló nanohibridekről. A felvételeket LEO 912 Omega típusú berendezéssel készítették, 120 kV gyorsítófeszültség alkalmazásával.

IV.7.5. Atomi erőmikroszkópia

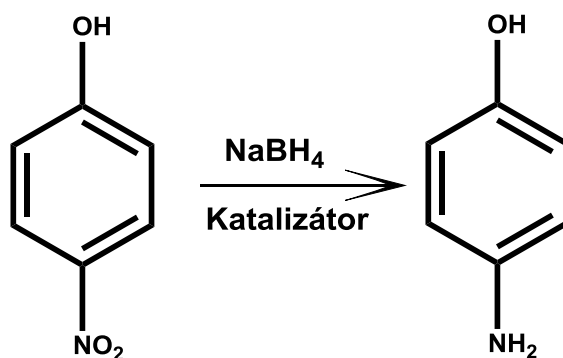
Az atomi erőmikroszkópia (AFM) lényege, hogy egy vékonyított, csúcsátmérőjében nanométeres nagyságrendű tűvel hatnak kölcsön a vizsgálni kívánt minta felületével, így arról kép alkotható.

A laboratóriumunk által korábban szintetizált PHEMA-*l*-PIB kotérhálókat vizsgálták ezzel a módszerrel, fázismódban, Nanoscope III (Digital Instruments) AFM készülékkel.

IV.7.6. UV-látható spektroszkópia

Az UV-látható spektroszkópia (UV-VIS) az anyagok fényelnyelésén alapuló analitikai módszer. A Lambert–Beer-törvény segítségével meghatározható a vizsgált minták abszorbanciája, és minthogy bizonyos vegyületeknek jellemző spektruma van ebben a hullámhossz-tartományban, kvalitatív vizsgálatok is végezhetők.

UV-VIS segítségével követtem Jasco V-650 típusú készüléken az előállított nanohibridek katalitikus hatását. Modellreakcióként a *p*-nitrofenol NaBH_4 -del történő redukcióját (16. ábra) választottam, mivel ez egy bevált, sokak által alkalmazott módszer a fém nanorészecskék világában [32,61]. A küvetákba minden esetben 1 cm^3 $0,1\text{ mmol/dm}^3$ koncentrációjú 4-nitrofenol-oldatot és 2 cm^3 $0,12\text{ mmol/dm}^3$ koncentrációjú NaBH_4 oldatot mértem be. Ezek az oldatok frissen készültek, és argonnal 20 percen át öblítettem azokat. A mérés tartománya 250 és 500 nm között volt.

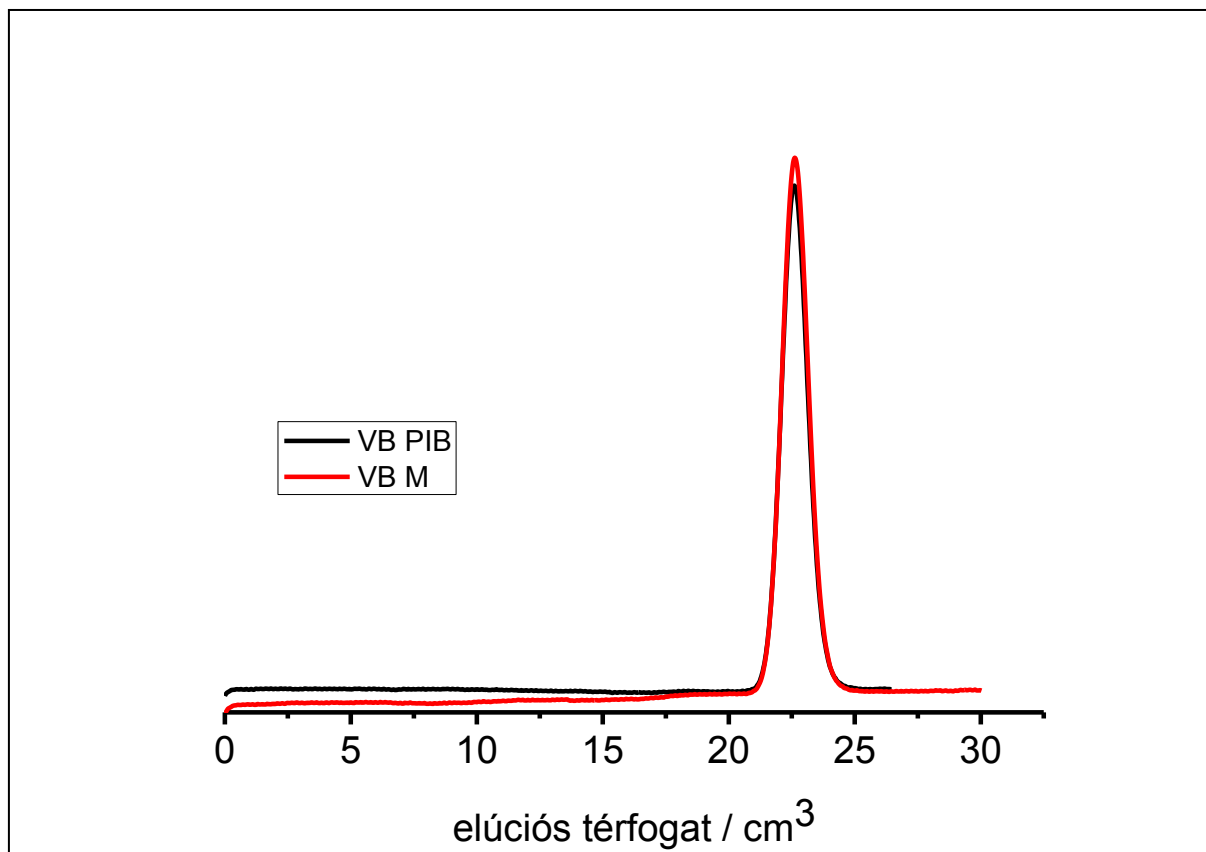


16. ábra: A 4-nitrofenol katalitikus redukciója 4-aminofenollá [61]

V. Eredmények és értékelésük

V.1. Az előállított klór- és allil-telekelikus PIB GPC eredményei

Az előállított klór-telekelikus (VB M) és allil-telekelikus (VB PIB) PIB minták gélpermeációs kromatográfiai görbéit mutatja a 17. ábra. A kromatogram alapján megállapítható, hogy a láncvégek funkcionálizálása a polimerek molekulatömeg-eloszlásán és átlagos molekulatömegén nem változtat. Mindkét esetben szűk molekulatömeg-eloszlás figyelhető meg, illetve monomodális görbéket kaptunk, tehát egy csúcs érzékelhető. A számátlag-molekulatömegeket (M_n), a tömeg szerinti átlag-molekulatömegeket (M_w) és a polidiszperzitást ($PDI = M_w/M_n$) az 5. táblázat foglalja össze.



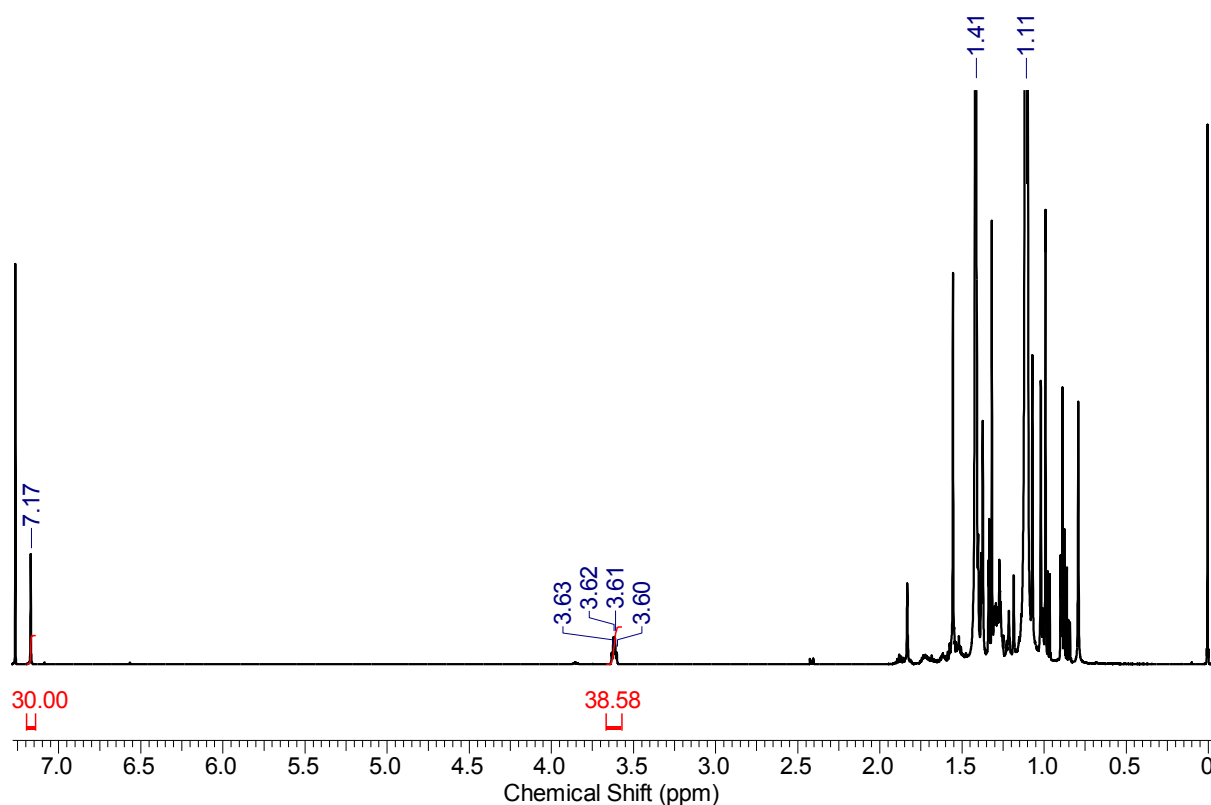
17. ábra: Az allil-telekelikus (VB PIB) és a klór-telekelikus (VB M) poliizobutilén gélpermeációs kromatogramja

5. táblázat: A klór-telekelikus (VB M) és allil-telekelikus (VB PIB) minták GPC méréseinek eredményei

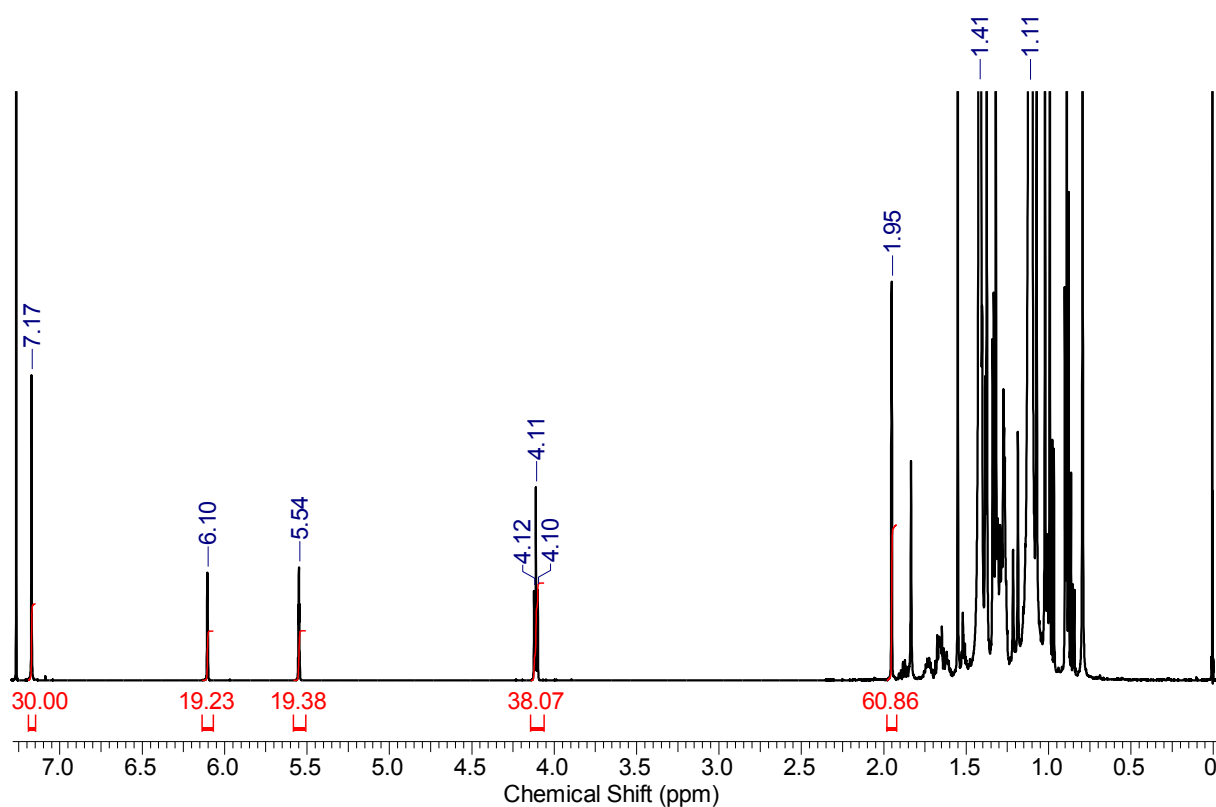
Minta	M_n / (g/mol)	M_w / (g/mol)	PDI
VB M	5630	5984	1,06
VB PIB	5681	6033	1,06

V.2. A hidroxil-telekelikus és a metakrilát láncvégű PIB ^1H -NMR spektrumai

A hidrobórlást (18. ábra), valamint a metakrilálást követően is ^1H -NMR spektroszkópiával analizáltuk a funkcionizált poliizobutilént. Ahogy a IV.3.2. alfejezetben megjegyeztem, a metakrilálást követő spektrum azt mutatta, hogy szennyezőket is tartalmaz az anyag, ezért az ott leírt módon tisztítottam a polimert. A tisztítást követően ismét felvettünk egy ^1H -NMR spektrumot, amely szennyezőktől mentes metakrilát-telekelikus PIB képződését igazolja (19. ábra).



18. ábra: A hidroxil-telekelikus poliizobutilén ^1H -NMR spektruma



19. ábra: A metakrilát-telekelikus poliizobutilén ^1H -NMR spektruma

6. táblázat: Eltolódások a ^1H -NMR spektrumokban

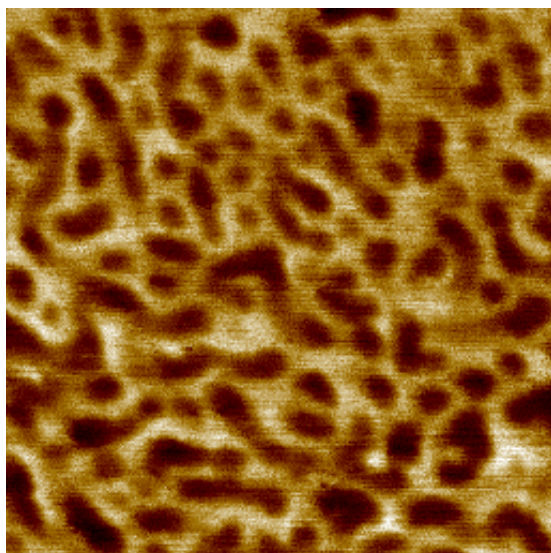
Eltolódás / ppm	Az eltolódáshoz tartozó hidrogén(ek)
1.11	$-\text{CH}_3$ a monomeregységekben
1.41	$-\text{CH}_2-$ a monomeregységekben
1.95	$-\text{CH}_3$ a láncvégeken
3.60–3.63	$-\text{CH}_2-\text{OH}$
4.09–4.12	$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$
5.54	$-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (az oxigéntől távolabbi hidrogén)
6.10	$-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (az oxigénhez közelebbi hidrogén)
7.17	aromás hidrogének

A ^1H -NMR spektrumok bizonyítják, hogy mind a hidroxil-telekelikus, mind a metakrilát-telekelikus poliizobutilén előállítása sikeres volt. (A fontosabb kémiai

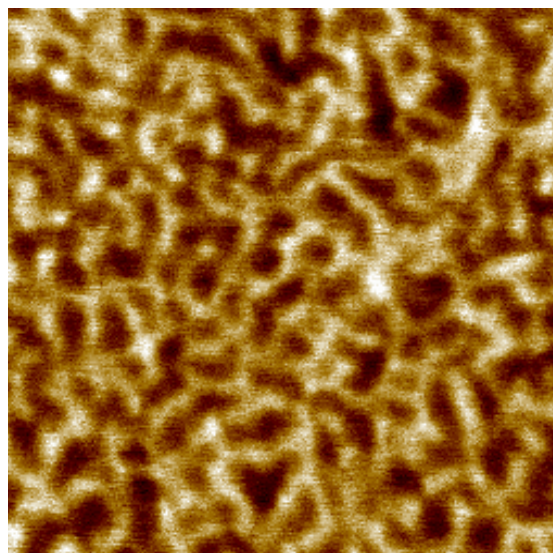
eltolódásokat a 6. táblázat foglalja össze.) Megállapítható, hogy a tisztítási folyamat valóban elérte célját, eltűntek a szennyezőkre jellemző eltolódások a spektrumból. Az is egyértelműen látszik, hogy a telekelikus polimerek funkcionálizálása közel 100%-os volt, hiszen a 18. ábra alapján a hidroxil-telekelikus PIB átlagos láncvégi funkcionálitása 1,93, a 19. ábra alapján a metakrilát-telekelikus PIB funkcionálitása szintén 1,93 (100% esetén lenne 2,00).

V.3. A PHEMA-*l*-PIB kotérhálók szerkezete

A laboratóriumunkban korábban előállított PHEMA-*l*-PIB kotérhálók szerkezetének felderítésére korábban AFM méréseket végeztek. Ezeket illusztrálják az alábbi felvételek. A mérések azt mutatták, hogy kofolytonos morfológiával jellemezhetők ezek a kotérhálók, és a VB4 esetén az átlagos doménméret 12 nm, a VB5-nél pedig 8 nm.



(a)

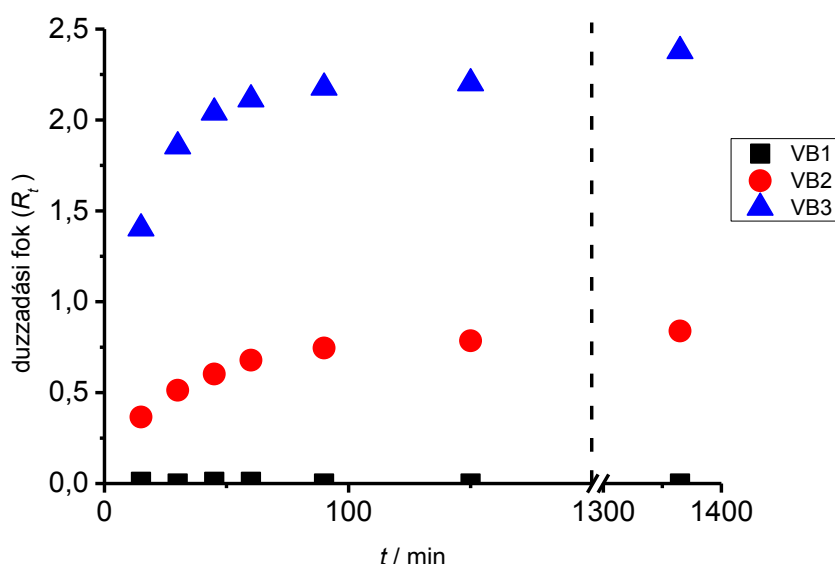


(b)

20. ábra: A VB4 jelű (a), 51 m/m% PIB-tartalmú és a VB5 jelű (b), 56 m/m% PIB-tartalmú kotérhálók AFM felvételei

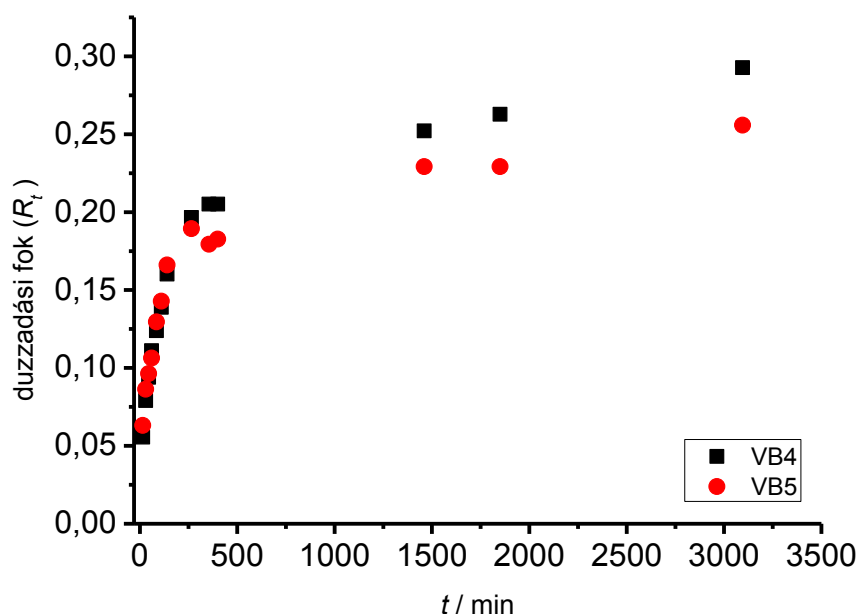
V.4. Duzzadásvizsgálat

A IV.7.3. alfejezetben megfogalmazottak szerint készítettem az alábbi diagramokat a kotérhálók duzzadásáról HAuCl_4 oldatban, melyek a duzzadási fokot mutatják az idő függvényében.



21. ábra: PDMAAm-*l*-PIB kotérhálók duzzadása 0,01 mol/dm³ koncentrációjú HAuCl_4 oldatban

A kotérhálók duzzadása és összetétele (3. táblázat) jól látható összhangban van. A legtöbb hidrofób (75 m/m% PIB) összetevőt tartalmazó kotérháló (VB1) gyakorlatilag egyáltalán nem duzzadt a poláros oldatban, míg a 25 m/m% PIB-et tartalmazó kotérháló saját tömegének közel 240%-át kötötte meg közel egy nap alatt. Az itt bemutatott eredmények alapján döntöttem úgy, hogy a további vizsgálatokat először csak a VB3 azonosítójú, 25 m/m% PIB-et tartalmazó mintával végzem el.

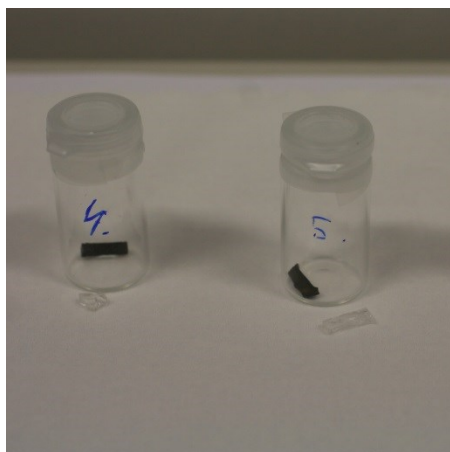


22. ábra: A PHEMA-*l*-PIB kotérhálók duzzadása 0,01 mol/dm³ koncentrációjú HAuCl₄ oldatban

A PHEMA-*l*-PIB kotérhálóknál is megfigyelhető ugyanaz a jelenség, mint az előzőekben, tehát a kevesebb hidrofób részt tartalmazó (VB4) minta nagyobb mértékben duzzad (22. ábra). Mivel azonban itt nincs olyan nagy eltérés a duzzadást illetően, mint a PDMAAm-*l*-PIB kotérhálóknál, ezért itt mindkét összetételű mintával párhuzamosan folytattam a kísérleteket.

V.5. A HAuCl₄ oldatban duzzadt kotérhálók redukálása és transzmissziós elektronmikroszkópiai vizsgálatok

A redukciók minden esetben sötétvörös, illetve sötétbarna, majd közel fekete színű kotérhálót eredményeztek (23. (a) ábra). Mivel az aranyoldatban duzzadt kotérhálókat általában egy teljes éjszakán át hagytam a redukálószer oldatában, a redukció olykor a makroarany felületen való megjelenéséhez vezetett (23. (b) ábra).



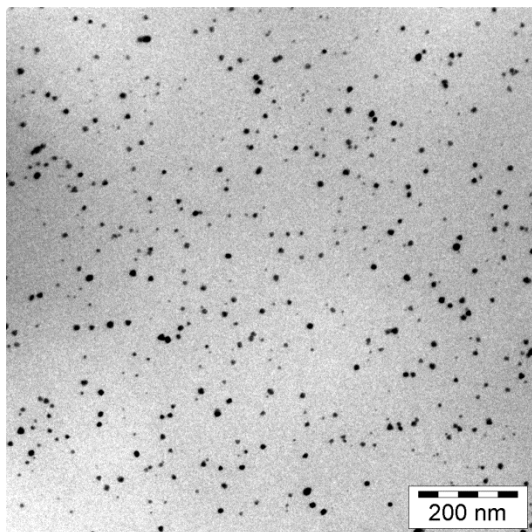
(a)



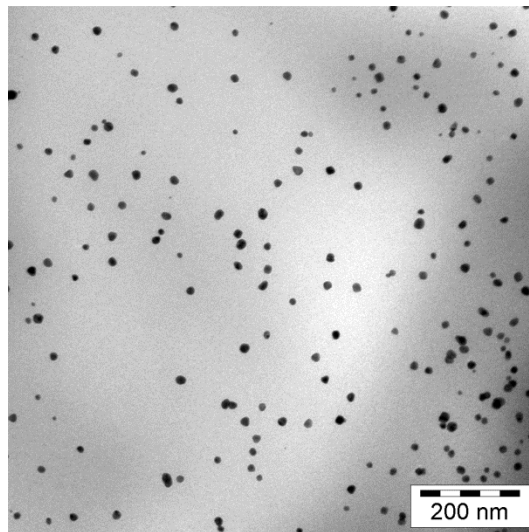
(b)

23. ábra: A HAuCl_4 oldattal duzzasztott kotérhálók képe NaBH_4 -del történt redukció után; (a): nanoaranyat hordozó és kiindulási PHEMA-*l*-PIB kotérhálók; (b): sárga színű makroarany a felületen (VB5)

A PHEMA-*l*-PIB mintákat (VB4, VB5) $0,05 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú NaBH_4 oldattal, a PDMAAm-*l*-PIB mintákat (VB3(a), VB3(d)) rendre 65 *m/m%*-os hidrazinnal, illetve $0,05 \text{ mol/dm}^3$ -es NaBH_4 oldattal redukáltam. Ezekről a mintákról készültek TEM felvételek (24. és 25. ábrák).

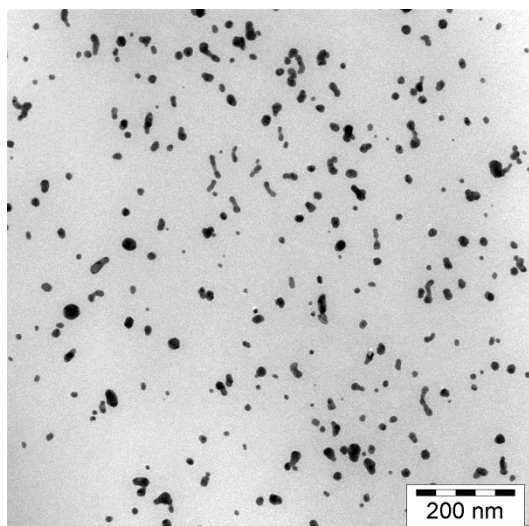


(a)

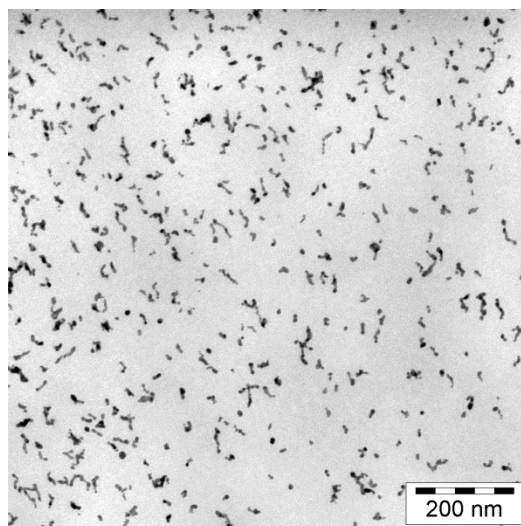


(b)

24. ábra: PHEMA-*l*-PIB kotérhálók aranytartalmú nanohibridjeinek TEM felvétele; (a): VB4, (b): VB5



(a)



(b)

25. ábra: PDMAAm-*l*-PIB kotérhálók aranytartalmú nanohibridjeinek TEM felvétele; (a): VB3(a), (b): VB3(d)

A mérések alapján az arany nanorészecskék átlagos mérete (átmérője) az alábbi:

7. táblázat: A kotérháló gélek hidrofil nanofázisában képződött arany nanorészecskék átlagos mérete a TEM vizsgálatok eredményei alapján

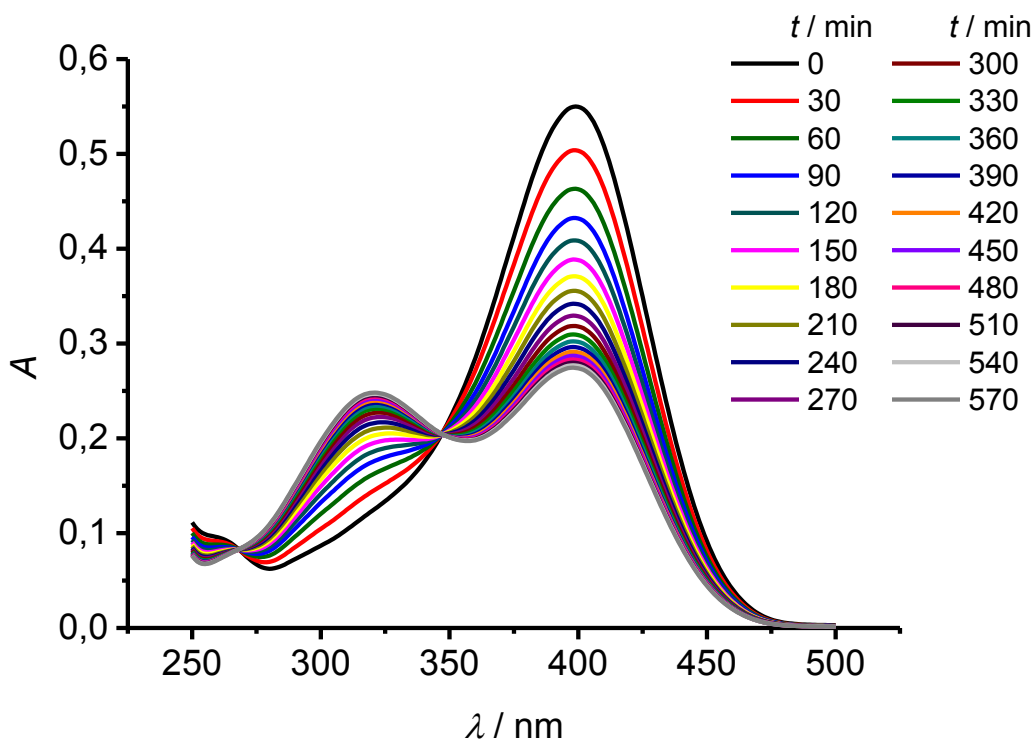
Minta azonosítója	$d(\text{átlag}) / \text{nm}$
VB4	$11,9 \pm 3,0$
VB5	$11,2 \pm 3,8$
VB3(a)	$17,0 \pm 7,8$
VB3(d)	$13,9 \pm 7,2$

Ezek az értékek kettős értelemben is fontosak. Egyrészt sikerült a 10–20 nm-es mérettartományban arany nanorészecskéket előállítanunk amfifil kotérhálókban, amit eddig a szakirodalomban tudomásunk szerint nem írt le senki. Másrészt pedig a PHEMA-*l*-PIB kotérhálóknál az átlagos részecskeméretet (11–12 nm) összevetve a korábbi AFM mérések átlagos doménméretével (8–12 nm) látható, hogy kiváló nanoreaktorként működnek ezek az amfifil polimer kotérhálók. Elképzelhető, hogy a doménméretek szabályozhatóságával irányíthatóvá válik az arany nanorészecskék méret szerinti szintetizálása.

V.6. Az aranytartalmú nanohibridek katalitikus viselkedésének vizsgálata

A IV.7.6. alfejezetben bemutatott módon végeztem el a kísérleteket. Kizárólag a VB4 (PHEMA-*l*-PIB) és a VB3 (PDMAAm-*l*-PIB) jelű mintákat vizsgáltam. A könnyebb áttekinthetőség kedvéért, a görbék alakjának szemléltetésére csak két teljes spektrumot közlök.

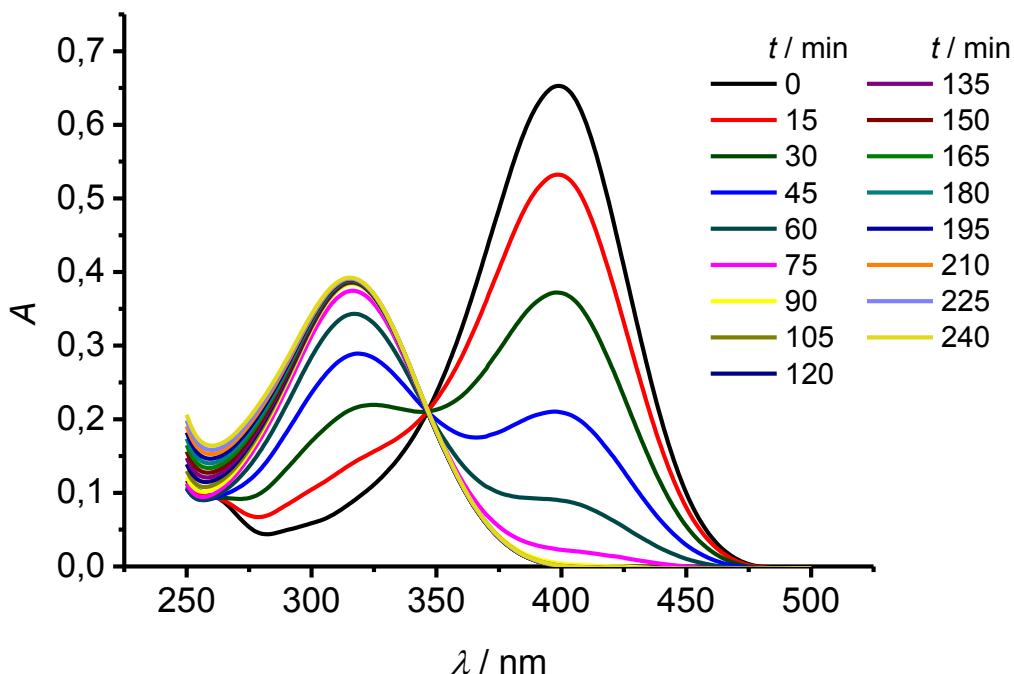
Az első a referenciaként vizsgált, katalizátor nélküli reakcióelegy (26. *ábra*). A 4-nitrofenol abszorpciós maximuma (a redukálószer biztosította lúgos közegben) 400 nm környékén van, ez az idő előrehaladásával csökken, míg a 4-aminofenolé (320 nm környékén) nő. A spektrumot 10 órán át, negyedóránként rögzítette a készülék, én itt most – szintén a jobb áttekinthetőség kedvéért – csak a félórás időközökben felvett spektrumokat mutatom be.



26. ábra: 4-nitrofenol redukciója NaBH_4 -del, katalizátor nélkül (30 perces időközökkel rögzített spektrumok)

A másik teljes spektrum ahhoz a vizsgálathoz tartozik, amelyben a HAuCl_4 oldatban duzzasztott PHEMA-*l*-PIB kotérhálót NaBH_4 -del, de mindössze 6–8 percig redukáltam (27. *ábra*). Ebben az esetben kiugróan magas katalitikus aktivitást figyeltem meg, amely mindenképp figyelemreméltó. Minden bizonnyal szerepe van annak, hogy a redukálószer oldatában mennyit tölt a duzzadt kotérháló, hiszen az egy teljes éjszakán át redukált minták észlelt katalitikus aktivitása (28–29. *ábra*) meg sem közelíti az ennél a mintánál észleltet (27.

és 30. ábra). Itt is 10 órán át, 15 percenkénti spektrumfelvétellel zajlott az elemzés, de mindössze az első 4 óra eredményeit tüntettem fel, mert ennyi idő alatt (sőt már 2–2,5 óra elteltével) gyakorlatilag 100%-ban lejátszódott a reakció.



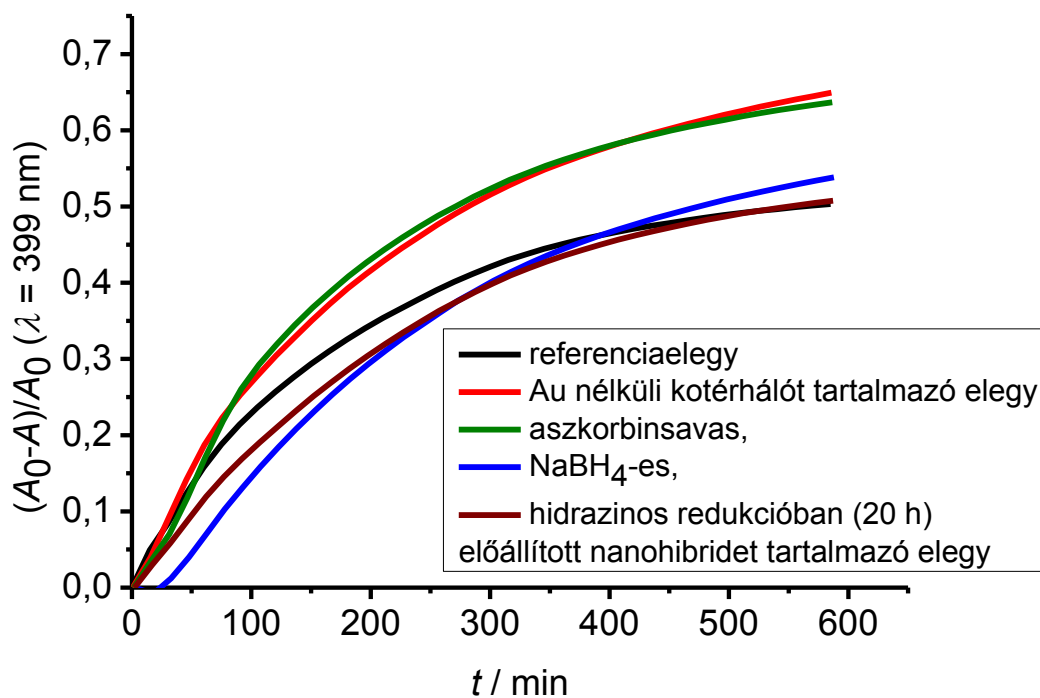
27. ábra: 4-nitrofenol redukciója NaBH_4 -del, PHEMA-*l*-PIB kotérháló (NaBH_4 -del rövid ideig redukált) aranytartalmú nanohibridjének katalízise mellett (15 perces időközökkel rögzített spektrumok)

A további kísérleteket a 28–30. ábra foglalja össze. Az idő függvényében ábrázoltam a 4-nitrofenol abszorpciós maximumának (399 nm hullámhossz) segítségével kiszámított konverziót:

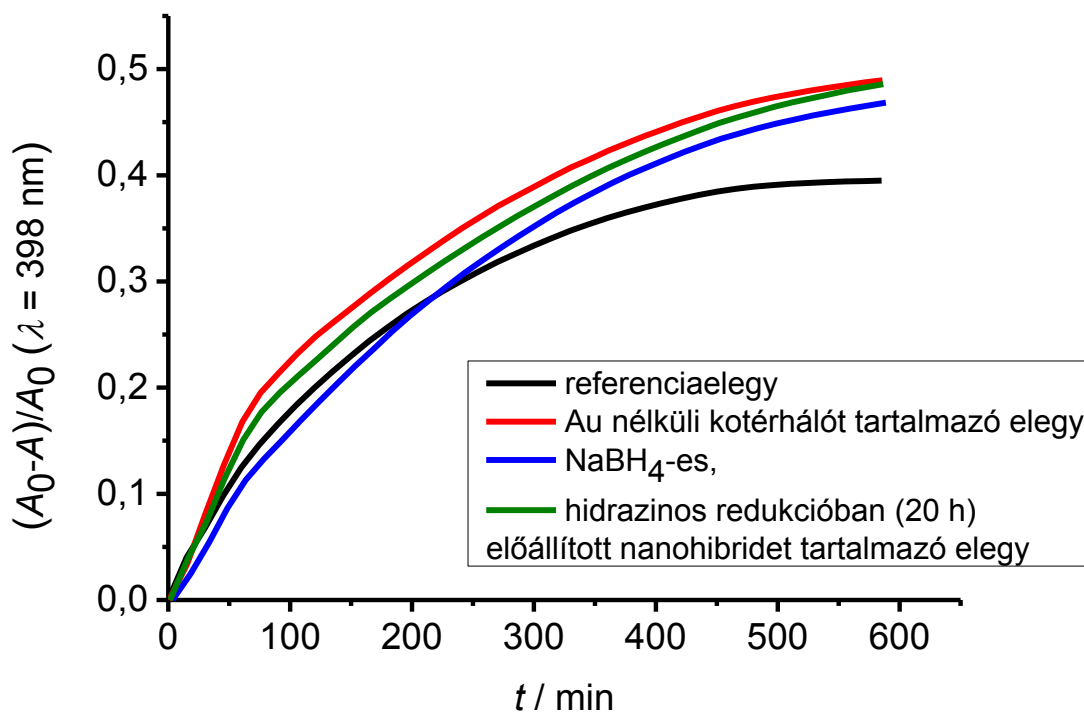
$$\text{konverzió} = \frac{A_0 - A}{A_0},$$

ahol A a 399 nm-en, az adott időpillanatban mért abszorbancia, míg A_0 a 399 nm-en, a 0 időpillanatban mért abszorbancia.

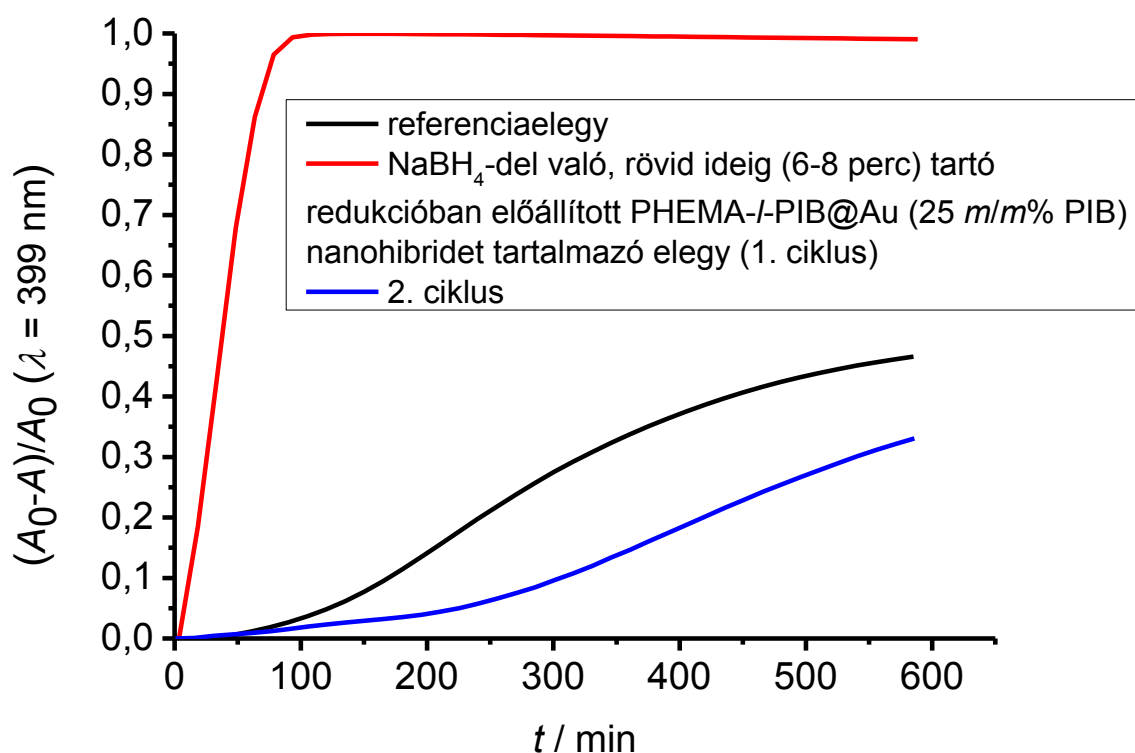
Látható, hogy az előzőekben részletesen elemzett, rövid ideig redukált kotérháló az egyetlen kimagasló katalitikus aktivitást mutató nanohibrid (30. ábra). Az ábrákon, a jelmagyarázatokban feltüntetett vegyületnevek jelentik a redukálószer, melynek a IV.6. alfejezetben leírt koncentrációjú oldatát használtam a duzzadt kotérháló redukációjára. Különböző redukálószer használata esetén nem tapasztalható nagymértékű eltérés a nanohibridek katalitikus aktivitását illetően, a redukció ideje viszont úgy tűnik, befolyásolja azt.



28. ábra: PHEMA-*l*-PIB (VB4) kotérhálók aranytartalmú nanohibridjei katalitikus hatásának vizsgálata: a *p*-nitrofenolát 399 nm-nél mért abszorpciós maximumának segítségével számított konverzió az idő függvényében



29. ábra: PDMAAm-*l*-PIB (VB3) kotérhálók aranytartalmú nanohibridjei katalitikus hatásának vizsgálata: a *p*-nitrofenolát 398 nm-nél mért abszorpciós maximumának segítségével számított konverzió az idő függvényében



30. ábra: Katalitikus aktivitást mutató PHEMA-I-PIB@Au nanohibridet (VB4) tartalmazó reakcióelegy konverzió-idő grafikonja (a konverziót a *p*-nitrofenolát 399 nm-nél mért abszorpciós maximumának segítségével számítva)

A redukciós időnek a katalitikus aktivitásra való befolyását ezután fogjuk szisztematikus kísérletekben felderíteni. Egy lehetséges magyarázata a bemutatott jelenségnek az, hogy hosszú redukciós idő során a nanohibrid felületén túl sok makroarany képződik, amely meggátolja a reaktánsoknak a hibrid belsejébe való behatolását, így a nanoméretű aranyrészecskékkal való kölcsönhatását.

Fontos továbbá, hogy a megismételt kísérletben (2. ciklus, 30. ábra) már a korábban aktív nanohibridnek sem volt katalitikus aktivitása. Célunk, hogy minél többször újrahasznosítható katalizátort tudjunk előállítani, így ez is az elkövetkezendő munkánk része lesz.

VI. Összefoglalás

Munkám elsődleges célja volt, hogy amfifil polimer kotérhálókból stabilizált arany nanorészecskéket állítsak elő. Ehhez korábban szintetizált poli(2-hidroxiethyl-metakrilát)-*l*-poliizobutilén (PHEMA-*l*-PIB), illetve általam előállított poli(*N,N*-dimethyl-akrilamid)-*l*-poliizobutilén (PDMAAm-*l*-PIB) kotérhálókat használtam fel.

A PDMAAm-*l*-PIB kotérháló előállításának kiindulási lépése a telekelikus PIB makrokeresztkező szintézise volt. Kvázielő karbokationos polimerizációval állítottam elő a polimert, majd hidrobórással a hidroxil-telekelikus, végül metakrilálással a metakrilát-telekelikus származékát szintetizáltam. A sikeres láncvégi funkcionálizálást $^1\text{H-NMR}$ spektroszkópiai mérések igazolták. *N,N*-dimethyl-akrilamid és az előállított metakrilát-telekelikus PIB szabad gyökös kopolimerizációjával sikeresen szintetizáltam PDMAAm-*l*-PIB kotérhálókat.

A PHEMA-*l*-PIB és a PDMAAm-*l*-PIB kotérháló duzzadását vizsgáltam HAuCl_4 oldatban. Ezt követően a magas duzzadási fokot mutató kotérháló gélekben redukáltam az Au^{III} -at arannyá, többféle redukálószerrel is kipróbálva. A nanoméretű aranyrészecskék képződését transzmissziós elektronmikroszkópiai vizsgálatok támasztották alá. 4-nitrofenol NaBH_4 -del való redukcióját mint modellreakciót felhasználva vizsgáltam az előállított nanohibridek katalitikus aktivitását. Sikertől olyan arany/kotérháló (PHEMA-*l*-PIB) nanohibridet létrehozni, amely magas katalitikus aktivitást mutatott, azaz viszonylag rövid idő alatt 100%-os átalakulást eredményezett.

Olyan, amfifil polimer kotérhálókbal stabilizált nanoméretű aranyrészecskéket tartalmazó hibrid géleket sikerült létrehozni, melyek közül találunk olyat, melyet hatékony katalizátorként is tudunk alkalmazni. Tekintve, hogy számos polimer biokompatibilis, elképzelhető, hogy az ily módon szintetizált nanoméretű aranyrészecskék a gyógyászatban, biológiai kutatásokban is szerephez jutnak majd. Nem elképzelhetetlen, hogy a polimer kotérhálókon alapuló arany nanorészecskéket tartalmazó hibrid anyagok előállítása révén a nanoméretű aranyrészecskék kémiájának újabb fejezetét nyitottuk meg.

VII. Irodalomjegyzék

- [1] Berzelius, J. J.: Jahres-Bericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften, p. 63–64., Heinrich Laupp, Tübingen, **1833**.
- [2] <http://de.wikipedia.org/wiki/Monomer> (2014. november)
- [3] <http://en.wikipedia.org/wiki/Nano-> (2014. november);
<http://www.omninano.org/nano/our-future-and-nanotech> (2014. november);
<http://www.theculture.org/adastra/history/21/Nano.html> (2014. november);
http://www.fundacionbankinter.org/system/documents/6591/original/5_nanotechnology_EN.pdf (2014. november)
- [4] Bevezetés a nanoszerkezetű anyagok világába (szerk. Csanády Andrásné, Kálmán Erika, Konczos Géza), p. 15–17, ELTE Eötvös Kiadó, Budapest, **2009**.
- [5] Zhao, P.; Li, N.; Astruc, D., *Coordination Chemistry Reviews*, **2013**, 257, 638–665.
- [6] Mazloum-Ardakani, M.; Ahmadi, R.; Heidari, M. M.; Sheikh-Mohseni, M. A., *Analytical Biochemistry*, **2014**, 455, 60–64.
- [7] Freese, C.; Gibson, M. I.; Klok, H.-A.; Unger, R. E.; Kirkpatrick, C. J., *Biomacromolecules*, **2012**, 13, 1533–1543.
- [8] Jahan, S.; Mansoor, F.; Kanwal, S., *Biosensors and Bioelectronics*, **2014**, 53, 51–57.
- [9] Shang, K.; Geng, Y.; Xu, X.; Wang, C.; Lee, Y.-I.; Hao, J.; Liu, H.-G., *Materials Chemistry and Physics*, **2014**, 146, 88–98.
- [10] Liu, B.; Wang, X.; Zhao, Y.; Wang, J.; Yang, X., *Journal of Colloid and Interface Science*, **2013**, 395, 91–98.
- [11] Buonerba, A.; Noschese, A.; Grassi, A., *Chemistry: A European Journal*, **2014**, 20, 5478–5486.
- [12] Zhang, J.; Yuan, Y.; Kilpin, K. J.; Kou, Y.; Dyson, P. J.; Yan, N., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2013**, 371, 29–35.
- [13] Xiao, C.; Chen, S.; Zhang, L.; Zhou, S.; Wu, W., *Chemical Communications*, **2012**, 48, 11751–11753.
- [14] Xiao, C.; Wu, Q.; Chang, A.; Peng, Y.; Xu, W.; Wu, W., *Journal of Materials Chemistry A*, **2014**, 2, 9514–9523.
- [15] Rodriguez, P.; Plana, D.; Fermin, D. J.; Koper, M. T. M., *Journal of Catalysis*, **2014**, 311, 182–189.

- [16] Li, L.; Chai, S.-H.; Binder, A.; Brown, S.; Veith, G. M.; Dai, S., *Catalysis Letters*, **2014**, *144*, 912–919.
- [17] Li, J.; Liu, C.; Liu, Y., *Journal of Materials Chemistry*, **2012**, *22*, 8426–8430.
- [18] Miguel-García, I.; Berenguer-Murcia, Á.; Cazorla-Amorós, D., *Applied Catalysis B: Environmental*, **2010**, *98*, 161–170.
- [19] Mirzaei, J.; Urbanski, M.; Kitzrow, H.-S.; Hegmann, T., *ChemPhysChem*, **2014**, *15*, 1381–1394.
- [20] Li, W.; Chen, M., *Applied Surface Science*, **2014**, *290*, 240–245.
- [21] Li, K.; Liu, G.; Wu, Y.; Hao, P.; Zhou, W.; Zhang, Z., *Talanta*, **2014**, *120*, 419–424.
- [22] Bharadwaj, R.; Mukherji, S., *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2014**, *192*, 804–811.
- [23] Shan, J.; Tenhu, H., *Chemical Communications*, **2007**, *43*, 4580–4598.
- [24] Faraday, M., *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **1857**, *147*, 145–181.
- [25] Helcher, H. H.: Aurum Potabile oder Gold Tinstur, Johann Herbord Klossen, Breslau és Leipzig, **1718**.
- [26] Krumpfer, J. W.; Schuster, T.; Klapper, M.; Müllen, K., *Nano Today*, **2013**, *8*, 417–438.
- [27] Kémia (főszerkesztő: Náray-Szabó Gábor), p. 503–513. Akadémiai Kiadó, Budapest, **2006**.
- [28] Odian, G.: Principles of Polymerization, p. 389–394., John Wiley and Sons, Hoboken, **2004**.
- [29] Varga, B., *Magyar Kémikusok Lapja*, **2010**, 86–89.
- [30] Szabó Á.: Poliizobutilén és poli(poli(etilén-glikol)-metakrilát) alapú makromolekuláris anyagi rendszerek, PhD értekezés, ELTE TTK Kémia Doktori Iskola, Budapest, **2014**.
- [31] Erdődi, G.; Kennedy, J. P., *Progress in Polymer Science*, **2006**, *31*, 1–18.
- [32] Mezey P.: Poli(*N,N*-dimetil-akrilamid)-*l*-poliizobutilén amfilil kotérhálók előállítása, szerkezeti jellemzése és nanohibridjeik, PhD értekezés, ELTE TTK Kémia Doktori Iskola, Budapest, **2009**.
- [33] Scherble, J.; Thomann, R.; Iván, B.; Mülhaupt, R., *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, **2001**, *39*, 1429–1436.
- [34] Iván, B.; Almdal, K.; Mortensen, K.; Johannsen, I.; Kops, J., *Macromolecules*, **2001**, *34*, 1579–1585.
- [35] Domján, A.; Erdődi, G.; Wilhelm, M.; Neidhöfer, M.; Landfester, K.; Iván, B.; Speiss, H. W., *Macromolecules*, **2003**, *36*, 9107–9114.

- [36] Iván, B.; Haraszti, M.; Erdődi, G.; Scherble, J.; Thomann, R.; Mülhaupt, R., *Macromolecular Symposia*, **2005**, 227, 265–273.
- [37] Bruns, N.; Scherble, J.; Hartmann, L.; Thomann, R.; Iván, B.; Mülhaupt, R.; Tiller, J. C., *Macromolecules*, **2005**, 38, 2431.
- [38] Lequieu, W.; Van De Velde, P.; Du Prez, F.; Adriaenssens, P.; Strome, L.; Gelan, J., *Polymer*, **2004**, 45, 7943–7951.
- [39] Haraszti, M.; Tóth, E.; Iván, B., *Chemistry of Materials*, **2006**, 18, 4952–4958.
- [40] Kali, G.; Georgiou, T. K.; Iván, B.; Patrickios, C. S.; Loizou, E.; Thomann, Y.; Tiller, J. C., *Macromolecules*, **2007**, 40, 2192–2200.
- [41] Kali, G.; Georgiou, T. K.; Iván, B.; Patrickios, C. S.; Loizou, E.; Thomann, Y.; Tiller, J. C., *Langmuir*, **2007**, 23, 10746–10755.
- [42] Fodor, Cs.; Kali, G.; Iván, B., *Macromolecules*, **2011**, 44, 4496–4502.
- [43] Domján, A.; Fodor, Cs.; Kovács, Sz.; Marek, T.; Iván, B.; Süvegh, K., *Macromolecules*, **2012**, 45, 7557–7565.
- [44] Fodor, Cs.; Domján, A.; Iván, B., *Polymer Chemistry*, **2013**, 4, 3714–3724.
- [45] Kali, G.; Vavra, Sz.; László, K.; Iván, B., *Macromolecules*, **2013**, 46, 5337–5344.
- [46] Némethy, Á.; Solti, K.; Kiss, L.; Gyarmati, B.; Deli, M. A.; Csányi, E.; Szilágyi, A., *European Polymer Journal*, **2013**, 49, 2392–2403.
- [47] Wei, Z.; Yang, J. H.; Du, X. J.; Xu, F.; Zrínyi, M.; Osada, Y.; Li, F.; Chen, Y. M., *Macromolecular Rapid Communications*, **2013**, 34, 1464–1470.
- [48] Hu, Z. K.; Chen, L.; Betts, D. E.; Pandya, A.; Hillmyer, M. A.; DeSimone, J. M., *Journal of the American Chemical Society*, **2008**, 130, 14244–14252.
- [49] Tobis, J.; Tiller, J. C., *Biotechnology Letters*, **2014**, 36, 1661–1667.
- [50] Achilleos, M.; Demetriou, M.; Marinica, O.; Vekas, L.; Krasia-Christoforou, T. *Polymer Chemistry*, **2014**, 5, 4365–4374.
- [51] Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J., *Discussions of the Faraday Society*, **1951**, 11, 55–75.
- [52] Frens, G., *Nature Physical Science*, **1973**, 241, 20–22.
- [53] Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R., *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1994**, 801–802.
- [54] Chen, H.; Lentz, D. M.; Hedden, R. C., *Journal of Nanoparticle Research*, **2012**, 14, 690.
- [55] Barros Scaravelli, R. C.; Dazzi, R. L.; Giacomelli, F. C.; Machado, G.; Giacomelli, C.; Schmidt, V., *Journal of Colloid and Interface Science*, **2013**, 397, 114–121.

- [56] Grisel, R.; Weststrate, K.-J.; Gluhoi, A.; Nieuwenhuys, B. E., *Gold Bulletin*, **2002**, 35/2, 39–45.
- [57] Li, L.; Chai, S.-H.; Binder, A.; Brown, S.; Veith, G. M.; Dai, S., *Catalysis Letters*, **2014**, 144, 912–919.
- [58] Haruta, M., *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, **2004**, 7, 163–172.
- [59] Pong, F. Y.; Lee, M.; Bell, J. R.; Flynn, N. T., *Langmuir*, **2006**, 22, 3851–3857.
- [60] http://www.lookchem.com/cas/89700-84-5_897015-79-1.html (2014. november)
- <http://www.google.com/patents/US20130190525> (2014. november)
- [61] Tóth R. V.: Poli(*N*-vinil-imidazol)-*l*-poli(tetrahidrofurán) kotérhálók tulajdonságai és palládiummal alkotott hibridjei, MSc szakdolgozat, **2014**.