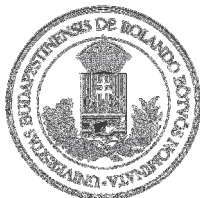


Karboxil végcsoporttal rendelkező poliizobutilén szintézise és reakciói

Pálfi Viktória

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Természettudományi Kar
Kémia Doktori Iskola
Szintetikus kémia, anyagtudomány, biomolekuláris kémia program



Doktori Iskola vezetője: Dr. Inzelt György, egyetemi tanár
Programvezető: Dr. Perczel András, egyetemi tanár
Témavezető: Dr. Iván Béla, egyetemi magántanár

Magyar Tudományos Akadémia, Kémiai Kutatóközpont
Anyag- és Környeztkémiai Intézet
Polimer Kémiai és Anyagtudományi Osztály

Budapest
2010

Köszönetnyilvánítás

Köszönetemet szeretném kifejezni témavezetőmnek, Dr. Iván Bélának, kutatómunkám figyelemmel kíséréseért, hasznos tanácsaiért és a munkám során nyújtott messzemenő támogatásáért.

Köszönöm az MTA KK AKI, Polimer Kémiai és Anyagtudományi Osztályán dolgozóknak, hogy kritikájukkal, javaslataikkal és ötleteikkel segítették munkámat. Külön köszönöm Groh Werner Péternek, hogy a kezdetektől segítette munkámat a felmerülő gyakorlati és elméleti problémák megoldásában.

Köszönettel tartozom Dr. Szesztay Andrásnének, Tyroler Endrénének és Szarka Györgyinek a GPC mérések, Dr. Domján Attilának az NMR mérések, Dr. Kéki Sándornak az MS analízisek elvégzéséért és a kiértékelésükben nyújtott segítségükért.

Továbbá köszönettel tartozom mindazon intézményeknek, amelyek doktori munkámat lehetővé tették és támogatták, így elsősorban az ELTE TTK Kémia Doktori Iskolájának, az MTA Kémiai Kutatóközpont Anyag- és Környezetkémiai Intézetnek (MTA KK AKI), a BASF-nek és a Fürst Dietrichstein'sche Stiftungnak.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	1
2. Előzmények, irodalmi összefoglaló	4
2.1. A polimerek osztályozása, képződésük és alapvető sajátágaik	4
2.2. A láncpolimerizációs folyamatok alapjai.....	7
2.2.1. A karbokationos polimerizáció és elemi lépései.....	10
2.2.2. A kváziélő karbokationos polimerizáció	12
2.3. A poliizobutilén	16
2.4. Funkciós végcsoporttal rendelkező poliizobutilének.....	18
2.5. Kvantitatív karboxilcsoport kialakítása poliizobutilén láncvégen.....	24
2.5.1. Ozonolízis	27
2.5.2. Tiol-én reakció	29
3. Munkám célkitűzései.....	30
4. Kísérleti rész	31
4.1. Felhasznált anyagok.....	31
4.2. Karboxil végcsoporttal rendelkező poliizobutilének előállítása	32
4.2.1. Oldószerek előkészítése	33
4.2.2. Iniciátorok szintézise és tisztítása	33
4.2.3. Poliizobutilén szintézise kváziélő karbokationos polimerizációval	35
4.2.4. Élő karbokationos láncvég funkcionálizálása.....	36
4.2.5. Ozonolízis	38
4.2.6. Tiol-én reakció	40
4.3. Karboxilcsoport módosítási reakciói	40
4.3.1. Észterezés Mitsunobu reakcióval.....	40
4.3.2. Módosítások savklorid intermedieren keresztül	41
4.3.3. Karboxilcsoport redukciója.....	42
4.4. Karboxil végű poliizobutilén, mint felületaktív anyag	42
4.5. Analízis módszerek.....	42
4.5.1. Gélpermeációs kromatográfia.....	43
4.5.2. Atmoszférikus nyomású fotoionizációs tömegspektrometria (APPI(-)-MS) ..	43
4.5.3. ¹ H-NMR spektroszkópia.....	44
4.5.4. Fourier-transzformációs infravörös (FT-IR) spektroszkópia.....	44
4.5.5. UV-látható spektroszkópia.....	45

5. Eredmények, diszkusszió	46
5.1. Poliizobutilén szintézise.....	46
5.1.1. Allil végsoporttal rendelkező poliizobutilén előállítás.....	46
5.1.2. Poliizobutilén láncvég funkcionálizálása 1,1-difenil-etilénnel	52
5.1.3. Poliizobutilén láncvég funkcionálizálása 2-metil-furánnal	61
5.2. Karboxil végsoporttal rendelkező poliizobutilén szintézise	63
5.2.1. Allil végsoporttal rendelkező PIB ozonolízise.....	65
5.2.2. PIB-DPV ozonolízise.....	72
5.2.3. A 2-metil-furán végsoport ozonolízise.....	76
5.2.4. Allil végsoportú poliizobutilén funkcionálizálása „tiol-én” reakcióval	79
5.3. A PIB-COOH reakciói	81
5.3.1. Észterezés Mitsunobu reakcióval.....	81
5.3.2. Módosítások savklorid intermedieren keresztül	83
5.3.3. A karboxilcsoport redukciója.....	86
5.3.4. Karboxil végű poliizobutilén hatása az <i>n</i> -hexán:víz rendszerre	86
6. Összefoglalás	89
7. Summary	90
8. Irodalomjegyzék	91
9. Függelék	96

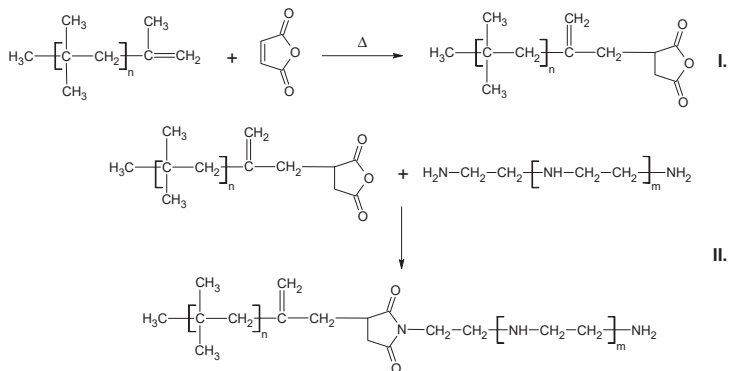
1. Bevezetés

Napjainkban a polimerek korszakát éljük. Bárhová nézünk otthonunkban, munkahelyünkön, a közlekedésben, a sportban stb., számos olyan anyaggal találkozunk, melyek célirányosan és gazdaságosan szolgálják ki a felhasználók igényeit. Az első polimerek felfedezése és előállításuk az 1800-as évek végére tehető. Ezen új anyagok kedvező, és természetes alapanyagok helyettesítésére képes tulajdonságait felismerve gyártásuk, kutatásuk és fejlesztésük jelentős ipari ágazattá alakult. A folyamatos újítások eredményeként napjainkra termékeink nagy része tartalmaz polimereket valamilyen formában, modern életünk polimerek nélkül már elképzelhetetlen. A gyógyászat és egészségügy jelentős fejlődésében, az emberek életszínvonalának javulásában, az energiafelhasználás csökkentésében is jelentős szerepük van a polimereknek. A védő csomagolások, könnyű és biztonságos gépjármű alkatrészek, otthonaink szigetelése, a mesterséges szív, biobevonatok, kontaktlencsék, chipek, törhetetlen üvegek, öngyógyuló anyagok csak pár példa közülük, de ezek is jól mutatják, hogy a polimerek használata fontos szerepet játszik a fenntartható fejlődésben, mely ezen anyagok társadalmi, gazdasági és környezeti hatásain keresztül érvényesül. A műanyagok alapjául szolgáló szintetikus polimerek termelése és felhasználása szüntelenül növekszik. Míg 1950-ben 1,5 millió tonna műanyagot állítottak elő világszerte, 2007-ben már kb. 230 millió tonna volt az éves termelés. Előrejelzések szerint ez az érték további évi 5,5%-os növekedést érhet el 2010-re.

A polimerek olyan makromolekulák, melyek nagy számú, kovalens kötésekkel összekapcsolt ismétlődő szerkezeti egységekből, monomerekből állnak. A láncvégen funkcionális polimerek nagy jelentőséggel bírnak mind az iparban, mind pedig a tudományos kutatásokban. Ahhoz azonban, hogy hatékonyan fel lehessen használni ezen funkcionális polimereket, a végcsoport funkcionális szabályozható módon kell kialakítani. A végcsoport beépítése történhet funkcionális iniciátorok alkalmazásával, a már előállított polimer lánc kémiai módosításával, vagy a polimerizáció során reaktív csoportot tartalmazó speciális, erre a célra alkalmas vegyület hozzáadásával. A láncvégen funkcionális polimerek, összefoglalóan telekelikus polimerek, a beépített csoportok számától függően csoportosíthatóak mono-, bi- stb., polifunkcionális polimerekre.

Doktori munkám során olyan funkcionális polimerek előállításával foglalkoztam, melyek szabályozott módon állíthatók elő, és kvantitatív funkcionális rendelkeznek. Ezen polimerek hasznos kiindulási anyagok lehetnek további polimer szerkezetek előállításához.

Dolgozatomban, egy eddig az irodalomban még le nem írt módon előállított, karboxil végcsoporttal rendelkező poliizobutilén (PIB) szintézisét mutatom be. A karboxil funkció csoport az egyik legértékesebb funkció csoport, köszönhetően reaktivitásának és sokoldalú átalakítási lehetőségének. Ezen túlmenően a karboxil funkció PIB-ek értékes építőelemei lehetnek különböző blokk-kopolimerek és térhálók szintézisének, valamint kiindulási anyagai további *polimeranalóg reakcióknak*, melyek a polimer funkció csoportjain játszódnak le, és a polimer polimerizációfokát változtatlanul hagyják. A kutatásainkat támogató BASF cég, egyike a világ vezető poliizobutilén gyártóinak. Glissopal[®] márkanév alatt forgalmazott, kis molekulatömegű, úgynevezett nagy reaktivitású (Highly Reactive Polyisobutylene „HR-PIB”), láncvégen olefinkötést tartalmazó termékük kiindulási anyaga a motorolajokban használt detergens-diszpergens hatású adalékoknak és viszkozitásmódosító anyagoknak, melyeket hazánkban Bartha és munkatársai tanulmányoztak [1-6]. Ezen nagy reaktivitású PIB funkcionalitása magasabb (70-80%), mint a hagyományos módon előállított PIB-eké, de még mindig nem kvantitatív, vagyis a további polimeranalóg reakciók során számos melléktermék képződik, melyek elválasztása sok esetben nem megoldott, és ez a végtermék tulajdonságait kedvezőtlenül befolyásolhatja. Az 1. ábra a PIB-poliszukcinimid adalékanyag iparban alkalmazott előállítását mutatja be. Első lépésben az olefin végcsoporttal rendelkező PIB-et magas hőmérsékleten maleinsavanhidriddel reagáltatják, majd a képződött anyagot poliaminnal acilezik [7-10]. A poliizobutilén biztosítja a megfelelő olajoldhatóságot, a nagy nitrogén tartalmú poliamin a diszpergens hatást, míg a maleinsavanhidrid ideális kapcsoló vegyület az apoláros olefinkötésű poliizobutilén és a poliamin között.



1. ábra Nagy molekulatömegű poliszukcinimidek előállítása poliizobutilénből kiindulva

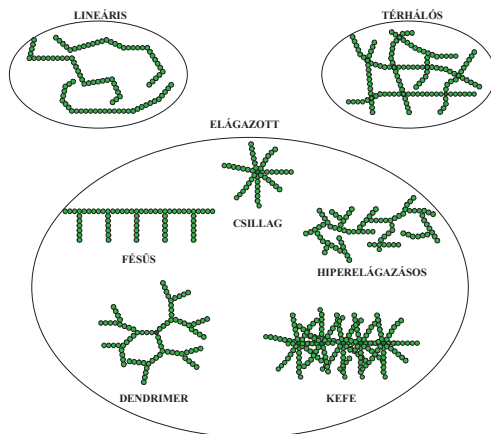
Munkám célkitűzése tehát kvantitatív karboxil funkcionálisú PIB szintézise volt egy új eljárással, mely alkalmas lehet további polimeranalóg reakciókban az olajadalékok egyszerűbb előállítására. A szabályozott szerkezet eléréséhez fontos, hogy minden egyes polimer láncon ismert helyzetű és mennyiségű olefinkötést tudjunk kialakítani. Ehhez kísérleteimben az izobutilén homopolimerizációját kváziélő karbokationos láncpolimerizációval végeztem el, majd ezen homopolimert a polimerizáció körülményei között olefin funkció csoporttal láttam el. Az ilyen polimerizációs eljárások alkalmazásával elérhető 100%-os funkcionálizálást és az olefinkötések ózonnal történő kvantitatív reakcióját használtam fel a várt szerkezetű poliizobutilén előállításához. Sikeres kísérleteket végeztem továbbá merkaptó-karbonsavak és allil végcsoporttal rendelkező PIB közötti „tiol-én” reakcióval történő funkcionálizálásra is.

2. Előzmények, irodalmi összefoglaló

2.1. A polimerek osztályozása, képződésük és alapvető sajátságai

Polimerizációnak nevezzük azt a folyamatot, mely során kis molekulákból (monomerek) valamilyen kémiai reakcióval makromolekulát, polimereket állítunk elő. A polimerek fizikai tulajdonságait számos tényező befolyásolja, ezek közé tartoznak a polimert felépítő monomerek minősége, mennyisége, kapcsolódási sorrendje. Ezek alapján különböző csoportosításokat tehetünk a polimerek területén.

A 2. ábra a polimerek szerkezet alapján történő csoportosítására láthatunk példákat. A polimer szerkezete alapján lineáris, elágazó és térhálós polimerekkel találkozhatunk.



2. ábra Polimerek osztályozása szerkezetük alapján

Amennyiben a polimert felépítő monomerek minősége szerint történik a megkülönböztetés, homopolimerekről és kopolimerekről beszélhetünk. Homopolimerek esetén a makromolekulát egyféle monomer építi fel, míg kopolimerek több monomerből épülnek fel. Ezen belül a kopolimerek feloszthatók a felépítő monomerek kapcsolódási sorrendje szerint is random, statisztikus és blokk kopolimerekre. Lineáris polimerek esetén a lehetséges csoportokat mutatja be szematikusan a 3. ábra.

HOMOPOLIMER



Blokk KOPOLIMER



Statiztikus KOPOLIMER



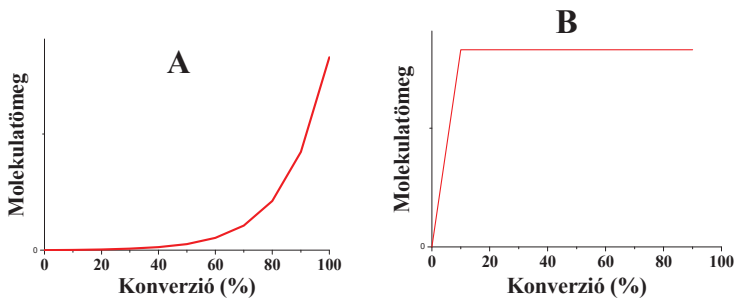
Random KOPOLIMER



3. ábra Polimerek osztályozása a láncot felépítő monomerek száma és a láncon belüli elrendeződése alapján

Carothers 1929-ben a polimerek képződése alapján kondenzációs és addíciós polimereket különböztetett meg, mely később kisebb pontosításra szorult. Ezek alapján *kondenzációs* polimereknek nevezzük azon polimereket, melyek monomerekből történő kialakulása során a polimerizációs rendszerből kis molekulájú anyag eliminálódik, és/vagy ismétlődő egységeit olyan funkciós egységek kapcsolják össze, mint például észter, amid, uretán, szulfid vagy éter. Az *addíciós* polimerek monomerekből történő előállítására kis molekulájú anyag vesztese nélkül játszódik le, és a polimer lánc nem tartalmaz láncközi funkciós egységeket. Addíciós polimerek funkciócsoportokat csak láncról lelógó formában tartalmaznak.

A polimerizáció *mechanizmusa* alapján történő felosztás szerint lépcsős és láncpolimerizációkról beszélhetünk, illetve az ily módon előállított makromolekulákat lépcsős- és láncpolimereknek nevezzük. A két típus megkülönböztetése Flory 1953-as megfogalmazásában az alapján történt, hogy mekkora idő szükséges - a teljes konverzió eléréséhez szükséges időhöz viszonyítva - a lehetséges legnagyobb makromolekula felépüléséhez. Lépcsős polimerizáció esetén a polimer molekula mérete viszonylag lassan növekszik, mivel a funkciós csoportok közötti reakció először dimereket, majd trimereket, tetramereket stb. eredményez, és csak közel 100%-os konverzió elérésekor jutunk nagy molekulatömegű makromolekulához, míg a monomerek láncpolimerizációja már a polimerizáció kezdete után nagyon rövid idő elteltével a maximális méretű makromolekulát eredményezi. A 4. ábra a lépcsős- (a) és láncpolimerizáció (b) során képződő polimerek molekulatömegét mutatja be a konverzió függvényében.



4. ábra a) Molekulatömeg változása a konverzióval lépcsős polimerizáció esetén
 b) Molekulatömeg változása a konverzióval láncpolimerizáció esetén

Egy polimerizáció során a makromolekula felépülése statisztikus folyamatok eredményeként jön létre, melyből következik, hogy egy polimer előállításánál a reakció végeztével különböző hosszúsággal rendelkező makromolekulák keverékét kapjuk. A polimerek ezért nem jellemezhetők egyetlen kitüntetett molekulatömeggel, hanem csak átlag molekulatömeggel. A korábbiakban bemutatott szerkezetek közül a legegyszerűbb lineáris szerkezettel bíró makromolekulák esetében, amennyiben a molekulatömegükről szeretnénk információt nyerni, az átlagos molekulatömeg és a molekulatömeg-eloszlás egyidejű ismerete szükséges. A polimerek molekulatömegének meghatározására különböző módszerek ismeretesek, melyekkel különböző átlag molekulatömeg értékeket határozhatunk meg. Kolligatív tulajdonságok alapján, mint például az ozmózisnyomás méréssel meghatározható molekulatömeget, szám szerinti átlag molekulatömegnek nevezzük és M_n -nel jelöljük. Definíció szerint:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i},$$

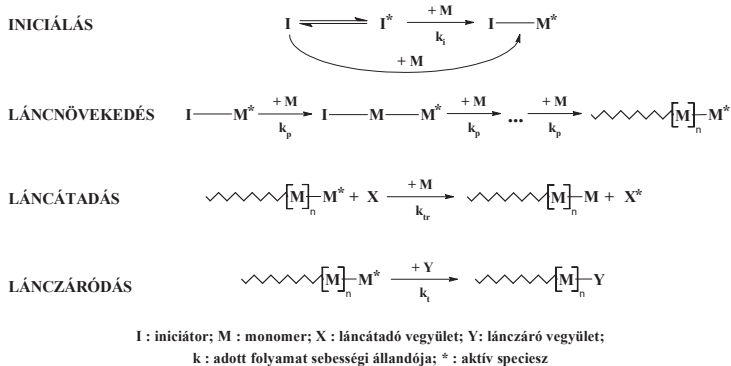
ahol n_i azon makromolekulák száma, melyek molekulatömege M_i -vel egyenlő. Fényszóródás méréssel a makromolekula tömeg szerinti átlag molekulatömegét M_w kaphatjuk meg, mely az alábbi egyenlettel fejezhető ki:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i}.$$

A molekulatömeg-eloszlás szélességére használatos mennyiség a polidiszperzitás (PD), mely a tömeg szerinti átlag molekulatömeg és a számátlag molekulatömeg hányadosa ($PD=M_w/M_n$). Egy polimer molekulatömegének jellemzése tehát ezen három érték közül kettő megadásával válik egyértelművé. Az átlagos molekulatömegek és polidiszperzitás meghatározására a gélpermeációs kromatográfia (GPC) és tömegspektrometria (MS) nyújthat lehetőséget.

2.2. A láncpolimerizációs folyamatok alapjai

Kísérleteimhez poliizobutilén homopolimert használtam fel, amely az izobutilén monomer kationos körülmények között történő láncpolimerizációjával szintetizálható. A következőkben röviden ismertetem a láncpolimerizációs folyamatok alapjait, és ezek speciális fajtáit.



5. ábra A láncpolimerizáció elemi lépései

Láncpolimerizáció során telítetlen kötést tartalmazó vagy gyűrűs monomerek reagálnak egymással, így építve fel a makromolekulát. A láncpolimerizáció elemi lépéseit mutatja be az 5. ábra, melyek az *iniciálás*, *láncnövekedés*, *láncátadás* és *lánczáródás*.

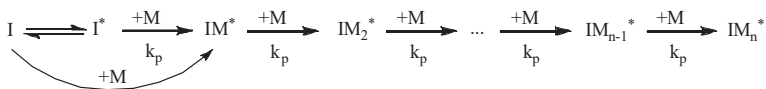
Az *iniciálási* lépésben az iniciátor és a monomer molekulák között lejátszódó reakcióval indul el a láncreakció. A képződő láncvivő speciesz szerkezetétől függően gyökös és ionos mechanizmusú polimerizációs folyamatokat különböztethetünk meg. Az iniciálás során képződött molekula képes további monomerekre addicionálódni. A *láncnövekedés* során az aktív speciesz és monomer közötti addícióval további monomeregységek épülnek be a molekulába. Az aktív polimer lánc láncletörő lépések során veszítheti el növekvő jellegét,

melyek *lánczáródási* vagy *láncátadási* folyamatok lehetnek.

Az olyan polimerizációs folyamatokat, amelyekben a láncletörő lépések hiányoznak, vagy amennyiben vannak láncletörő lépések, de azok reverzibilisek, *élő polimerizációnak* nevezzük [11,12]. Az élő polimerizációkon belül *ideális élő* polimerizációról beszélünk, ha a láncpolimerizáció elemi lépései közül csak iniciálás és láncnövekedés játszódik le a reakció során, illetve *kváziélő* polimerizációról, ha az iniciálás és láncnövekedés mellett reverzibilis lánczáró lépések is fellépnek [13,14].

Napjaink kedvelt és elterjedt polimerizációs eljárásai ezen élő polimerizációk, melyek lehetőséget nyújtanak szűk molekulatömeg-eloszlású, jól definiált szerkezetű, tervezett kezdő- és végcsoportokkal rendelkező makromolekulák szintézisére ionos és gyökös polimerizációs körülmények között is. Ezek az eljárások olyan szintetikus utat nyitottak meg a változatos és jól definiált polimer szerkezetek előállítására, melyekre eddig nem volt lehetőség. Mód nyílik a polimerek topológiájának szabályozására is, így például a különböző makromolekuláris struktúrák (ciklikus, csillag, ojtott, hiperelágazásos polimerek) egyszerűbb előállítása is lehetségessé válik. Az ideális élő és kváziélő polimerizációs eljárások legelterjedtebb és legjelentősebb alkalmazási területei a különböző monomerek egymást követő addíciójával könnyen előállítható blokk-kopolimerek, vagy a különböző funkciós csoportokat kvantitatívan hordozó polimerek szintézise, melyek fontos tudományos és ipari alapanyagok.

Ideális élő polimerizáció esetében a láncletörő lépések hiányoznak és a láncnövekedés mindaddig folytatódik, amíg monomer van a rendszerben, vagy amíg a kívánt molekulatömeg elérése után meg nem állítjuk a reakciót, ezáltal szabályozott láncnövekedést valósítva meg.

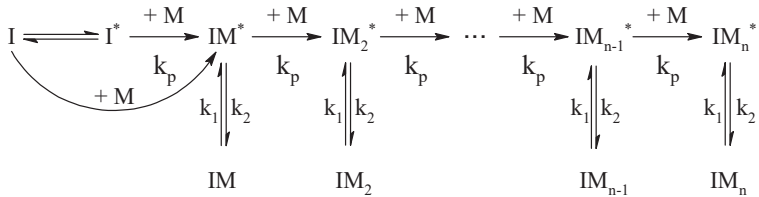


Az ideális élő polimerizáció rendkívül ritka, csak néhány kivételes esetben valósítható meg. Ilyen, ideális élő polimerizációs rendszer például a sztírol anionos polimerizációja poláris oldószerben, kis hőmérsékleten. A legtöbb ideális élő polimerizáció esetén az iniciálás sebessége nagyobb, mint a láncnövekedésé. Ebben az esetben a növekvő láncok koncentrációja ($[P^*]$) egyenlő az iniciátor kezdeti koncentrációjával ($[I]_0$), a polimerizáció sebessége (R_p) pedig az alábbi egyenlettel adható meg:

$$R_p = k_p [I]_0 [M]$$

ahol $[M]$ a monomer aktuális koncentrációja, k_p pedig a láncnövekedés sebességi állandója.

Szabályozott láncnövekedést valósíthatunk meg reverzibilis terminálódás vagy reverzibilis láncátadás fellépésekor is abban az esetben, ha az egyensúlyi folyamatok gyorsabbak, mint a láncnövekedés. Ez azt jelenti, hogy a polimerizációs folyamatban csak a láncok egy része található növekvő állapotban, és ezek dinamikus egyensúlyban állnak növekedésre nem képes makromolekulákkal.



Azokat a polimerizációs folyamatokat, melyekben reverzibilis láncletörő lépések vannak jelen, vagyis a monomerrel reagálni képes láncok egyensúlyi folyamatban átalakulhatnak a monomerrel reagálni nem képes makromolekulákká, *kvázielő polimerizációnak* nevezzük.

Ebben az esetben a polimerizáció sebessége az alábbi egyenlettel fejezhető ki:

$$R_p = k_p [P^*][M]$$

ahol $[P^*]$ a növekvő láncok, $[M]$ pedig a monomer koncentrációja. A növekvő láncok koncentrációja rendszerint ismeretlen és általában kicsi. Figyelembe véve, hogy $[P^*] \neq [I_0]$, az egyensúlyokat a következő egyenlet adja meg:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[IM_i]}{[IM_i^*]} = \frac{[P]}{[P^*]}$$

Valamint

$$I_0 = \sum_i [IM_i] + \sum_i [IM_i^*]$$

A sebességi egyenlet a következő formában írható fel:

$$R_p = \frac{k_p}{(K+1)} [I]_0 [M]$$

A $\frac{k_p}{(K+1)}$ állandókat tartalmazó tagot látszólagos sebességi állandónak (k_p^A) tekintik:

$$k_p^A = \frac{k_p}{(K+1)}$$

Ennek az R_p -t kifejező egyenletbe történő behelyettesítésével az ideális élő polimerizáció sebességi egyenletével formailag azonos kifejezést kapunk:

$$R_p = k_p^A [I]_0 [M].$$

Egy élő polimerizációs rendszerben a számátlag polimerizációfok (DP_n) megadja a polimerbe átlagosan beépült monomeregységek számát, amit a beépült monomer ($[M]_0 - [M]$) és a polimerizációt előidéző iniciátor ($[I]_0$) koncentrációjának aránya határoz meg:

$$DP_n = \frac{([M]_0 - [M])}{[I]_0}.$$

Élő és kváziélő polimerizáció esetében, ha az iniciálás sebessége nagyobb, mint a láncnövekedés sebessége, a molekulatömeg-eloszlás jó közelítéssel Poisson-eloszlással írható le, és az eloszlás szélességét jellemző polidiszperzitás (PD) a következő egyenlettel fejezhető ki:

$$PD = \frac{M_w}{M_n} = 1 + \frac{1}{DP_n}$$

Ebből az egyenletből látható, hogy hosszabb láncok esetén közel monodiszperz polimerek állíthatók elő, míg véletlenszerűen lejártszódó lánctörési lépések esetén a polidiszperzitás nem lehet kisebb kettőnél.

2.2.1. A karbokationos polimerizáció és elemi lépései

A karbokationos polimerizáció olyan láncpolimerizáció, melyben a kinetikai láncvivő species pozitív töltésű centrummal rendelkezik. A növekvő polimer láncvéget kialakító ionos részecske gyűrűfelfnyílásos polimerizáció esetén leggyakrabban óniumion, míg vinil monomerek polimerizációja esetén karbéniumion. Elterjedten ez utóbbit nevezzük karbokationos polimerizációnak. Mint ismeretes, a karbokationok jelenléte egészen Oláh György szupersavakkal végzett kísérletéig, csak mint átmeneti species volt ismeretes, mivel hosszú élettartamú karbokationt más módszerrel addig nem sikerült kimutatni. A reakciók során tapasztalt rövid élettartam oka a karbokationoknak a rendszerben jelen lévő nukleofilekkel szembeni reakcióképességükből származik. Amennyiben a polimerizációs rendszerben reaktív kation van jelen, vagy olyan vegyület, melyből reaktív kation képződhet, a monomer polimerizációja kivitelezhető. Karbokationos polimerizációra azon monomerek alkalmasak, amelyekben a képződő igen reaktív kation stabilizálva van valamilyen szubsztituens által. Ezek a szubsztituensek a polimerizációban résztvevő kettős kötésen elhelyezkedve elektronküldő tulajdonsággal rendelkeznek, ezáltal stabilizálják a reakció során képződő karbokationt. Ilyen elektronküldő csoportokkal stabilizált monomerek például a

vinil-éterek, sztirolok és 1,1-diszubsztituált alkének. A kationos polimerizáció minden lépése exoterm, így a polimerizációt jelentős hő felszabadulása kíséri, mely elvezetése elengedhetetlen a folyamat során. A polimerizáció szabályozását nehezíti az alacsony hőmérsékleten is nagy polimerizációs sebesség, a kinetikai lánc letörésével vagy átadásával járó nemkívánatos mellékreakciók, valamint a rendszer fokozott érzékenysége a szennyeződésekre. Ahhoz, hogy permanens láncletörő lépések nélküli polimerizációt valósíthassunk meg, elengedhetetlen a karbokationos polimerizáció mechanizmusának ismerete, hogy ezáltal érjük el a kívánt szerkezettel rendelkező polimerek szintézisét. Röviden tekintünk át a karbokationos polimerizáció elemi lépéseit, amelyek érvényesek kvázilévő polimerizációs rendszerekre is [15].

1) *Iniciáló lépés*: Karbokationos polimerizáció esetén az iniciálás két egymástól úgy kinetikailag, mind termodinamikailag különböző lépésből tevődik össze. A monomerre addicionálódni képes speciesz először egy *ionképződési* lépésben és az azt követő *kationálódás* során jön létre. Ezek az iniciálásra képes molekulák proton donorok, vagy kation donorok, mint például víz, hidrogén-halogenidek, alkil-halogenidek, alkoholok stb.

a) Az *ion képződése* történhet savi disszociációval ($HX \rightarrow H^+ + X^-$), vagy a szabályozott polimerizáció szempontjából fontosabb szerves halogenidek, észterek, éterek, és hidroxidok (R-X, -OCOQ, -OQ, -OH) Lewis-savakkal történő reakciójával.

b) A *kationálódás* során az R^+ és a monomer közötti reakcióban képződik az aktív speciesz, amely kulcsfontosságú a polimerizáció következő lépésében, a láncnövekedésben. A kationálódást elindító R^+ kation, mint az előbbieken láthattuk, lehet proton, karbokation, vagy óniumion is.

2) A *láncnövekedés* egy sokszor ismétlődő addicionálódási folyamat, melynek során a karbokation a monomerre addicionálódva új aktív centrumot hoz létre.

3) A *monomerre történő láncátadás* jelenti a legnagyobb problémát a kontrollált karbokationos polimerizáció kivitelezése szempontjából. Monomerre történő láncátadásnak azt a folyamatot nevezzük, melyben a növekedő láncvég a monomerrel oly módon reagál, hogy az aktív, növekvő láncvég dezaktiválódik, a monomer pedig aktiválódik, és ezzel egy új polimer lánc növekedését indítja el. A monomerre történő láncátadás a karbokation kinetikai és termodinamikai labilitására vezethető vissza. A polimerizációs folyamat során intermedierként fellépő elektronhiányos, reaktív karbokationok könnyen stabilizálódnak protonvesztéssel. A monomer láncvégre történő addíciója, és a monomerre való láncátadás közötti versengést nem lehet tökéletesen befolyásolni a hagyományos karbokationos polimerizációs reakciókban, így ezekben az esetekben a képződött polimer átlagos

molekulatömegét a monomerre történő láncátadás folyamata szabja meg. A monomerre történő láncátadást négy fő módszerrel különböztetik ki.

a) Olyan polimerizációs rendszer alkalmazásával, melyben a lánczáródás sebessége nagyobb, mint a monomerre történő láncátadás sebessége ($R_t > R_{tr,M}$).

b) Protoncsapdák, vagyis olyan vegyületek alkalmazásával, melyek protonálódása a monomer protonálódásánál gyorsabban megy végbe.

c) Amennyiben a monomerre történő láncátadás sebessége sokkal kisebb, mint az iniciátorra való láncátadás sebessége ($R_{tr,I} \gg R_{tr,M}$), akkor a monomerre történő láncátadás nem lép fel, vagy elhanyagolható mértékű lesz. Ezt a módszert, amelyben egy anyag úgy iniciátorként mint láncátadó szerként működik, *inifer* módszernek nevezzük.

d) Kváziélő polimerizációs rendszerek alkalmazásával.

4) A *lánczáródás* a polimerizáció befejező lépése. A lánczáródás során a növekvő polimer lánc, mint aktív speciesz, irreverzibilis reakcióban veszíti el aktív jellegét. A lánczáródási lépés az iongenerálással ellentétes folyamat, melynek során a növekvő pozitív töltésű aktív speciesz egyesül az ellenionnal, így alakítva ki a semleges polimer láncot. A lánczáródási lépés megfelelő kontrolljával különböző, jól definiált végcsoporttal funkcionizált termékeket kaphatunk.

A szabályozott karbokationos polimerizáció szempontjából a két legfontosabb polimerizációs módszer az úgynevezett inifer módszer és a kváziélő karbokationos polimerizáció (angol nevéből, *quasiliving carbocationic polymerization*, eredő rövidítése: QLCCP) [16]. Az inifer módszer a kváziélő karbokationos polimerizáció felfedezésével háttérbe szorult, mivel ez utóbbival sokkal szűkebb molekulatömeg-eloszlású polimereket lehet előállítani. A következőkben ez utóbbi folyamat alapjait részletezem.

2.2.2. A kváziélő karbokationos polimerizáció

Jól definiált szerkezettel rendelkező, szűk molekulatömeg-eloszlású polimer előállításához szükséges, hogy a láncnövekedési folyamat szabályozott módon menjen végbe. Ezalatt azt értjük, hogy a láncnövekedést ne szakítsa meg irreverzibilis láncletörés, azaz láncátadás vagy lánczáródás mindaddig, amíg monomer van jelen a polimerizációs rendszerben, vagy addig, amíg a kívánt molekulatömeg elérése után a reakciót meg nem szakítjuk. Elsőként anionos mechanizmussal sikerült ilyen módon polimert előállítani, melyet az 1930-as években Ziegler [17], illetve Abkin és Medvedev [18] írtak le. Az 1950-es évek második felében Szwarc és munkatársai [19] mutatták be ezen eljárás széleskörű alkalmazhatóságát a polimerek és kopolimerek szintézise terén, és vezették be általánosan a

gyakorlatba. Manapság ez egyike a legismertebb és leggyakoribb polimerizációs eljárásnak a makromolekuláris tervezés területén.

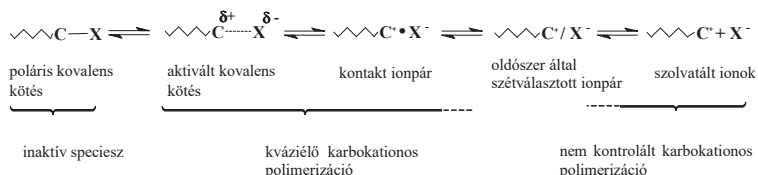
A Szwarc és mások által elért anionos polimerizációs sikerek [20-22] ösztönözték a kutatókat, hogy kationos körülmények között is hasonló élő polimerizációt valósítsanak meg. A *kváziélő karbokationos polimerizáció* kifejllesztése viszonylag sokáig váratott magára, mivel a láncvégi karbokation túlzott reaktivitása miatt gyakran stabilizálódott proton eliminációval, vagy különböző izomerizációs folyamatokkal, ami a polimerizációs lánc letörését eredményezte. A molekulatömeg és molekulatömeg-eloszlás szabályozását is kedvezőtlenül befolyásolja a proton eliminációja, mivel ez a proton egy új polimer lánc növekedését képes elindítani. Ezen folyamatok eredménye a szabályozhatatlan iniciálás, széles molekulatömeg-eloszlás és különböző polimer szerkezetek kialakulása. A sikeres kontroll megvalósításához ezen problémák megoldására volt szükség, vagyis megvalósítani a szabályozott inicálást, reverzibilis lánczáródást, valamint a nem kívánatos láncátadás visszaszorítását.

Mіндеzen problémák ellenére, 1970-ben Higashimura és munkatársai *p*-metoxi-sztirol [23] illetve izobutil-vinil-éter [24] polimerizációját valósították meg apoláris oldószerben, I₂ mint Lewis-sav jelenlétében, mellyel sikerült az első viszonylag hosszú életű növekvő karbokationos láncot előállítaniuk. Ezekben a polimerizációs rendszerekben az iniciálás folyamata lassan játszódott le, a I₂ pedig az iniciátor és a koiniciátor szerepét is betöltötte. Az első *kváziélő karbokationos polimerizációs rendszert* 1984-ben Higashimura és munkatársai [25] valósították meg, izobutil-vinil-éter monomert, apoláros oldószert és HI/I₂ iniciátor rendszert alkalmazva.

Közel azonos időben Kennedy és munkatársai elsőként valósították meg az izobutilén kváziélő karbokationos polimerizációját, felfedezve, hogy *tercier*-alkil és *tercier*-aril észter [26-28] illetve éter [29-31] iniciátorokkal, BCl₃ illetve TiCl₄ Lewis-sav koiniciátorok jelenlétében a polimerizáció követi a kváziélő polimerizációra jellemző szabályszerűséget. Később úgy találták, hogy szűk molekulatömeg-eloszlású poliizobutilént nyerhetnek, ha olyan szokásos *tercier*-alkil- és *tercier*-aril-klorid, éter és alkohol/Lewis-sav tartalmú iniciátorokat alkalmaznak, amelyekhez különböző nukleofil jellegű adalékanyagokat (elektron donorokat) adnak, mint például a dimetilszulfoxid, N,N-dimetil-acetamid, etilacetát, piridin és származékai stb. [32-44]. Ebben az esetben a polimerizáció sebessége csökken, míg az élő jellege megmarad.

A továbbiakban a kváziélő karbokationos polimerizáció mechanizmusát a [15] hivatkozás alapján szeretném röviden bemutatni. A különböző láncnövekedést letörő

folyamatokért közvetve a növekvő láncok karbokationjainak túlzott reaktivitása a felelős, ezért fontos az aktív speciesz ellenionjának minősége, mely jelentős szerepet játszik a polimerizáció élő jellegének kialakításában. A karbokation pozitív töltése a környező atomokon delokalizálódhat, így az aktív centrum melletti hidrogének részleges pozitív töltéssel rendelkeznek. Ezáltal a láncnövekedés során a savas hidrogén és a karbénium centrum között kompetitív reakció játszódik le a monomerért. Az izobutilén és vinil-éterek homopolimerizációját összehasonlítva megfigyelték, hogy a vinil-éterek polimerizációjánál a monomerre történő láncátadás nem lép fel. Ennek oka, hogy a növekvő speciesz polarizált kovalens kötéssel rendelkezik, így a karbénium centrum melletti hidrogének savassága lecsökken, vagyis a monomerre történő láncátadás visszaszorítható. Ez a megfigyelés vezetett el oda, hogy a karbénium centrum ionosságát kevésbé erős nukleofil adalék segítségével csökkentésük le (erős nukleofilek az aktív centrum terminálódását okozzák). Ezáltal a karbénium centrum reaktivitása és stabilitása megmarad, viszont ionosságát hatékonyan lecsökkenti. A karbokation ionossága és aktivitása közötti összefüggést a Winstein-féle ionizáltsági skála, az úgynevezett Winstein-spektrum adja meg (6. ábra).



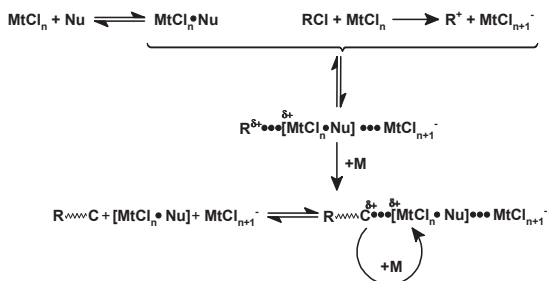
6. ábra A Winstein-spektrum

Attól függően, hogy a nukleofil adalékot milyen módon juttatjuk a rendszerbe, négy különböző kváziélő *karbokationos* eljárásról beszélhetünk:

- 1) Külső nukleofil adalékos módszerről beszélünk akkor, amikor a nukleofil kívülről adjuk a polimerizációs rendszerhez annak érdekében, hogy komplexet alkosson az ott jelenlevő koiniciátor szerepét betöltő Lewis-savval.
- 2) Amennyiben a nukleofil a Lewis-savval az iniciálás folyamatában az iniciátor és a koiniciátor közti reakcióban képez komplexet, akkor belső nukleofilis módszerről van szó.
- 3) Alkalmazhatjuk a fenti két módszer keverékét is, ekkor úgynevezett belső-külső nukleofilis módszerről beszélünk.
- 4) Az aktív speciesz töltését a nukleofil jellegű oldószerek nem specifikus szolvatációja is befolyásolhatja bármely adalék hiányában.

Napjainkban szinte kizárólag az első módszert alkalmazzák polimerek szintézisére. A

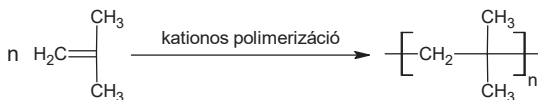
külső nukleofil adalékos módszer esetén végbemenő kvázielő karbokationos polimerizáció elemi lépéseit a 7. ábra szemlélteti.



7. ábra A kvázielő karbokationos polimerizáció mechanizmusa külső nukleofil (Nu) jelenlétében

Első lépésben a Lewis-sav koiniciátorból (MtCl_n) és a nukleofil vegyületből egy $\text{MtCl}_n \bullet \text{Nu}$ komplex keletkezik. Az egyensúly erősen el van tolva a felső nyíl irányába, mivel a reakcióban egy erős Lewis-sav reagál egy erős Lewis-bázissal. A következő lépés az iongenerálás és a folyamat során képződött karbokation kölcsönhatása az $\text{MtCl}_n \bullet \text{Nu}$ komplexszel. Ez a kölcsönhatás eredményezi az $\text{R}^{\delta+} \cdots \text{[MtCl}_n \bullet \text{Nu}] \cdots \text{MtCl}_{n+1}^-$ specieszt, amelyben a kation ionosságát az $\text{MtCl}_n \bullet \text{Nu}$ komplex szabja meg. A „ \cdots ” az elektrofil és nukleofil speciesz közötti kölcsönhatásra utal. Az olyan rendszerekben, ahol hiányzik az $\text{MtCl}_n \bullet \text{Nu}$ komplex, a karbokation reaktivitása miatt a polimerizáció során nemkívánatos láncátadásos folyamatok lépnek fel. Az MtCl_{n+1} ellenion nem elég erős nukleofil ahhoz, hogy megfelelően lecsökkentse az aktív karbokation ionosságát, ehhez az $\text{MtCl}_n \bullet \text{Nu}$ komplex nukleofilicitására van szükség, aminek másik előnyös tulajdonsága az, hogy a nukleofilicitása nem túl erős ahhoz, hogy ezzel lezárja a növekvő polimer láncot. Az $\text{R}^{\delta+} \cdots \text{[MtCl}_n \bullet \text{Nu}] \cdots \text{MtCl}_{n+1}^-$ speciesz képződését a kationálódás és a láncnövekedés követi. Az ilyen külső nukleofil adalékos rendszerek esetében láncátadás nem lép fel, mivel az aktív specieszek hiperkonjugációs képessége csökkent mértékű. Az irreverzibilis lánczóródás szintén hiányzik, ami az aktív és az inaktív speciesz közötti gyors, kvázielő egyensúlynak köszönhető. Ez az egyensúly szabja meg a növekvő láncvégek koncentrációját. A 7. ábrán látható hurok az $\text{MtCl}_n \bullet \text{Nu}$ komplex által stabilizált karbokation és a monomer sorozatos reakciójával történő láncnövekedést jelöli.

2.3. A poliizobutilén



8. ábra Az izobutilén monomer és a belőle felépülő homopolimer ismétlődő egysége

Az izobutilén homopolimere egy teljesen telített, szénhidrogén típusú, előnyös fizikai, kémiai és biológiai tulajdonságokkal bíró, lineáris láncot alkotó makromolekula. Amint a 8. ábra is mutatja, a polimer minden második szénatomján két metilcsoport helyezkedik el, mely a polimer láncok olyan mértékű illeszkedését eredményezi, hogy a polimer a legtöbb gáz számára átjárhatatlanná válik. Alacsony üvegesedési (-60 °C) és magas bomlási (>300 °C) hőmérséklettel rendelkezik, ami lehetővé teszi a PIB széles hőmérséklet tartományban történő felhasználását. Az izobutilén kizárólag karbokationosan polimerizálható, mivel semmilyen más mechanizmussal (anionos, gyökös, Ziegler-Natta polimerizációval stb.) eddig nem sikerült poliizobutilént előállítani. Az izobutilén homopolimerizációjára tett szabad gyökös polimerizációs próbálkozások egyike sem vezetett eredményre [45], és a kopolimerizációs kísérletek is azt mutatták [46], hogy a *tert*-butil gyök, feltehetően sztérikus okok miatt, nem addicionálódik az izobutilénre. Az utóbbi időben bemutatott eredmények szerint sikeresen állítottak elő gyökös iniciátor jelenlétében elágazott szerkezetű PIB-et bizonyos bórvegyületek jelenlétében, de a feltételezett gyökös mechanizmus még vita tárgyát képezi [47]. Az izobutilén polimerizációja anionos körülmények között sem vezetett eredményre, mely azt jelenti, hogy vagy nem képződött anion az izobutilénből, vagy ha képződött is, az nem reagált tovább a monomerrel.

A karbokationos polimerizáció kivitelezésének fő problémája a kialakuló karbokation túlzott reaktivitása, aminek következménye a lánc gyors terminálódása különböző nemkívánatos reakciókban. Az izobutilén esetében viszont a karbokationos körülmények között történő polimerizáció során kialakuló reaktív centrum egy *tert*-butil kation, mely stabilitása elégséges ahhoz, hogy polimerizáció valósuljon meg, bizonyos feltételek mellett pedig, mint azt az előzőekben bemutattam, szabályozott polimerizáció játszódjon le.

Az iparilag előállított polimereket molekulatömegüktől függően kis (<5000 g/mol), közepes (10000-100000 g/mol) és nagy molekulatömegű (>200000 g/mol) poliizobutilénekre oszthatjuk. A PIB színtelen, szagtalan, a kis- és közepes molekulatömegű polimerek egyre viszkózusabb folyadékok, a nagy molekulatömegű PIB-ek gumirugalmas állagú anyagok. A

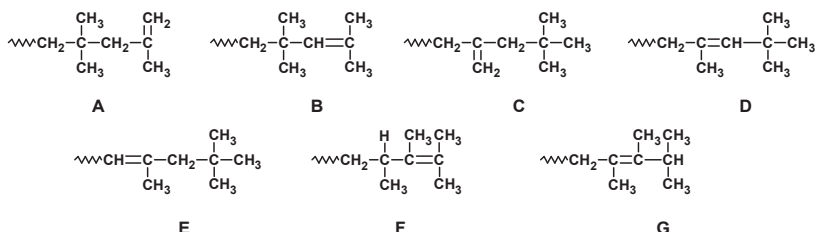
különböző molekulatömegű izobutilén homopolimerek számos területen használhatóak, leggyakrabban kémiai stabilitásukat, hidrofób jellegüket, gáz- és vízzáró tulajdonságukat, valamint széles hőmérséklet tartományban történő alkalmazhatóságukat használják ki. Fontos megemlítenünk azt is, hogy ezen kiváló tulajdonságok mellett az izobutilén monomer olcsó és könnyen hozzáférhető, mivel az olefingyártás mellékterméke. A poliizobutilén ipari gyártása az 1940-es évektől vált jelentőssé. Ekkor legnagyobb mennyiségben butilkaucsuk gyártására használták fel az izobutilént, melyet diénekekkel (pl. izoprén) karbokationos körülmények között kopolimerizáltak majd vulkanizáltak. Napjainkban a poliizobutilént már a kenőolaj adalékokban, felületaktív anyagokban, építőipari segédanyagokban, élelmiszeriparban, csomagolásokban, ragasztóanyagokban is megtalálhatjuk, de a gyógyászatban is számos alkalmazásra találhatunk példát [48].

Az első kváziélő karbokationos polimerizációt izobutilén monomerrel Kennedy és munkatársai írták le az 1980-as évek végén [26]. Ezen sikeres kísérletek végre lehetővé tették a szabályozott szerkezettel és szűk molekulatömeg-eloszlással rendelkező poliizobutilének szintézisét, melyek az anyagtudományi kutatások területén fontos szereppel bírnak. Az iniciátorként alkalmazott aromás vagy alkil *tercier*-észterek, -éterek, -kloridok BCl_3 vagy TiCl_4 Lewis-sav koiniciátor jelenlétében, mérsékelt poláros oldószerben, alacsony hőmérsékleten alkalmasak az izobutilén kváziélő karbokationos polimerizációjára. A folyamat során első lépésben az iniciátor és Lewis-sav reakciójából kialakul az aktív karbokation, mely képes tovább reagálni a rendszerben jelenlévő monomerrel és reverzibilis módon az ellenionnal. A következő lépés az aktív karbokation addíciója az izobutilén monomer kettős kötésére, mely láncszerűen folytatódik mindaddig, míg monomer van jelen a rendszerben. Az izobutilén polimerizációja során, ezen körülmények között a kváziélő polimerizáció bemutatásakor ismertetett egyensúly alakul ki az aktív, növekedésre képes és inaktív, növekedésre nem képes láncok között. Ezen egyensúllyal érzjük el az aktív specieszek kis koncentrációját a polimerizációs rendszerben, melynek következtében a nemkívánatos láncátadási folyamatok valószínűsége lecsökken és szabályozott molekulatömeget, szűk molekulatömeg-eloszlást valósíthatunk meg. A polimerizáció leállítására olyan reakciók alkalmasak, melyek a Lewis-savat alkalmatlanná teszik a kváziélő egyensúlyban kialakuló inaktív lánc ismételt aktiválására, így az említett iniciátor rendszer alkalmazásakor *tercier*-klorid láncvéggel rendelkező poliizobutiléneket szintetizálhatunk.

2.4. Funkciós végcsoporttal rendelkező poliizobutilének

A funkciós végcsoporttal rendelkező, más néven telekelikus poliizobutilének iránt napjainkban jelentős mind a tudományos, mind pedig az ipari érdeklődés. Ipari jelentőségük abban rejlik, hogy a kis és közepes átlagos molekulatömeggel rendelkező ($M_n \approx 500 - 10000 \text{ g/mol}$) makromolekulák folyékony halmazállapotúak, így kis viszkozitásuk miatt könnyű őket feldolgozni, és viszonylag olcsón, különböző termékek állíthatók elő belőlük. Megfelelő funkciós csoport beépítése a makromolekulába lehetőséget nyújt további szelektív kémiai reakciók lejárására, amely a PIB egyre szélesebb körű felhasználását teszi lehetővé. Ezáltal válik lehetővé a PIB katalizátorhordozóként, diszpergensként, detergensként történő felhasználása, és így valósítható meg a különböző mechanizmusú polimerizációs módszerek összekapcsolása, szabályozott szerkezetű kopolimerek előállítására.

Az izobutilén kationos polimerizációja az iparban $AlCl_3$, BCl_3 vagy BF_3 katalizátor és valamilyen protikus vegyület, mint iniciátor jelenlétében történik. A kívánt átlagos molekulatömegű PIB előállítását a lánctörő lépések kinetikájának ismeretében a hőmérséklet alkalmas megválasztásával és a megfelelő katalizátorrendszer alkalmazásával érik el [49]. Ezen hagyományos karbokationos körülmények között a képződött poliizobutilén az előállítás körülményeitől függően az egyik láncvégen általában *terc*-butil csoportot, míg a lánc másik végén különböző arányban eltérő olefinkötésű szerkezeteket tartalmaz, melyek protontranszfer és izomerizációs reakciók eredményeként alakulnak ki. A leggyakoribb olefinkötést tartalmazó szerkezeteket a 9. ábra mutatja be.

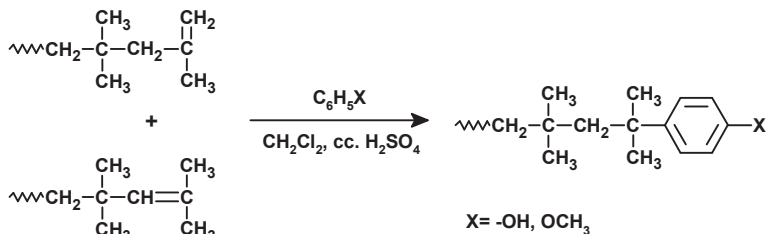


9. ábra Karbokationos módszerrel előállított poliizobutilén lehetséges láncvégi olefincsoportjai [50]

A „Highly Reactive Polyisobutylene (HR-PIB)”-ként forgalmazott polimer napjainkban hagyományos karbokationos polimerizációval az iparban legmagasabb

funkcionalitással előállítható PIB. Az előállítás körülményei miatt a termék olyan PIB-ek keveréke, melyek láncátadás révén különböző láncvégekkel rendelkeznek, és a legújabb fejlesztések eredményeként is maximálisan csak 70-80%-os arányban tartalmazzák az exo-olefin láncvéget, melyet a 9. ábrán az *A* szerkezet jelöl. A kereskedelmi forgalomban kapható poliizobutilén olcsó kiindulási anyag, de 100%-nál kisebb funkcionálizáltsága jelentős korlátokat szab további módosítására és felhasználhatóságára, mivel a képződő inhomogén termék annak tulajdonságromlásához vezethet.

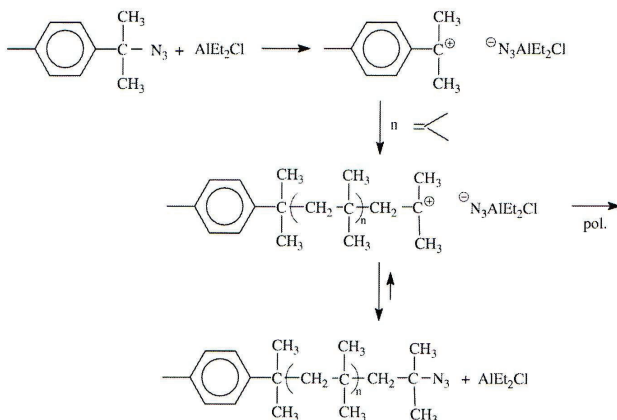
Az utóbbi években Bergbreiter és munkatársai dolgoztak ki egy lépéses eljárást HR-PIB-ek kvantitatív funkcionálizálására, mely azon alapul, hogy a szerkezetileg eltérő olefinkötésű láncvégeket egy Friedel-Crafts alkilezési lépéssel ugyanazon 4-poliizobutenil-fenol láncvégű termékékké alakítják (10. ábra) [50]. Ezzel megoldották a reaktivitási és homogenitási problémákat a további reakciók során, de hátránya, hogy a reakcióban erősen aktivált aromás vegyületre van szükség. Bergbreiter és munkatársai más módszerek alkalmazásával további funkciós poliizobutiléneket is előállítottak, de ezeknél a már említett termék inhomogenitásának problémáját nem, vagy csak több lépéses reakciók alkalmazásával sikerült kiküszöbölniük. Az így előállított polimereket, mint katalizátor hordozót sikeresen alkalmazták számos folyadék-folyadék kétfázisú reakcióban [51-59]. Ezen kutatások jelentősége abban rejlik, hogy a poliizobutilénnek köszönhetően a reakció végeztével a hozzákötött katalizátor könnyen elválasztható a terméktől és szinte teljes mértékben visszanyerhető.



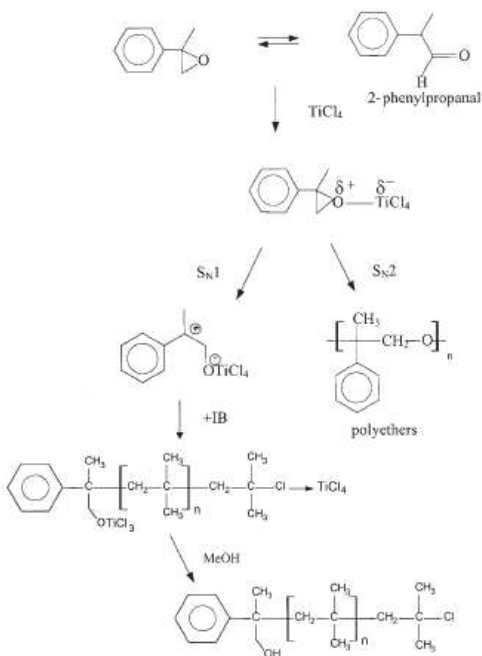
10. ábra Azonos láncvég szerkezettel rendelkező PIB egyidejű előállítása exo- és endo-olefin láncvégű PIB-ekből [50]

Az anyagtudományi kutatásokhoz, illetve egyéb, speciális alkalmazásokhoz a PIB kvantitatív funkcionálizálása elengedhetetlen. A kváziélő karbokationos polimerizáció

lehetőséget nyújt kvantitatív funkcionálizáltságú, kívánt molekulatömegű és szűk molekulatömeg-closzlású polimerek szintézisére. A PIB lánc kvantitatív funkcionálizálására a következőkben bemutatásra kerülő lehetőségek állnak rendelkezésünkre. Az izobutilén kváziélő karbokationos polimerizációját metanollal állítva le, a poliizobutilén láncvégén *tercier*-klorid végcsoport alakul ki [60], mely polimeranalóg reakcióban módosítható például allil-[61,62], fenil- [63] vagy szulfátcsoporttá [64], valamint a klór végű poliizobutilén dehidroklórozásával [65,66] *exo*-olefin láncvéggel rendelkező PIB-et nyerhetünk. Amennyiben az izobutilén kváziélő karbokationos polimerizációját alkil-azid, vagy alkil-izotiocianát iniciátorral AlEt_2Cl koiniciátor jelenlétében végezzük, a termék azid illetve tiocianát funkciós végcsoportot tartalmaz (11. ábra) [67]. Puskás és kutatócsoportja olyan PIB szintézisét valósította meg szubsztituált epoxid iniciátort alkalmazva, mely egyik láncvégén hidroxil- míg másik láncvégén *terc*-klorid csoportot tartalmaz (12. ábra) [68].



11. ábra Poliizobutilén lánc funkcionálizálása pszeudo halogenid iniciátorból kiindulva [67]



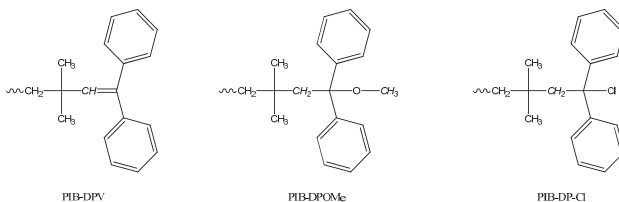
12. ábra Poliizobutilén lánc α , ω -funkcionalizálása epoxid iniciátor alkalmazásával [68]

Mivel a kváziélő polimerizációs folyamat során a reaktív centrum nem veszíti el aktivitását még akkor sem, ha a rendszerből az összes monomer beépül a polimer láncba, lehetőség nyílik a lánc kvantitatív funkcionálizálására olyan olefinekkel, melyek nem polimerizálódnak kationos körülmények között. Az izobutilén karbokationos polimerizációja *tercier*-klorid iniciátor, TiCl_4 koiniciátor, nukleofil adalékanyag jelenlétében, diklór-metán és *n*-hexán 40/60 V/V% oldószerkezelegetében, inert atmoszférában és -78°C -on kváziélő karbokationos polimerizáció mechanizmusa szerint játszódik le. A polimerizációt metanollal fagyasztva be (kvencselve) szűk molekulatömeg-eloszlású, kvantitatív *tercier*-klorid láncvégű poliizobutilént nyerhetünk [15,32,35,60,69]. Amennyiben a polimerizációt nem metanollal, hanem egy megfelelően kiválasztott, homopolimerizációra képtelen olefinnel kvencseljük, a választott olefin addíciója történik a polimer lánc végére. A nem homopolimerizáló olefinekkel történő kvencseléses funkcionálizálás fontos felfedezése volt a kváziélő karbokationos polimerizációs kutatásoknak.

Gyakorlati szempontból is fontos polimer nyerhető az Iván és Kennedy által kidolgozott eljárással, mely az izobutilén kváziélő karbokationos polimerizációjának körülményei között eredményez allil végcsoporttal rendelkező poliizobutilént. Az allil-trimetil-szilánnal történő „in-situ” funkcionálisítás 100%-ban eredményezi az olefin végcsoporttal rendelkező PIB-et [69]. Ez a polimer kiindulási anyagként szolgál számos polimeranalóg reakció kivitelezéséhez, melyek eredményeként például makromonomerek szintetizálhatók [15].

További homopolimerizációra képtelen monomerek, melyek a PIB lánc átmeneti kvantitatív funkcionálisítására alkalmasak, például a Faust kutatócsoportja által tanulmányozott 2-alkil-furánok [70,71] és a tiofén [72,73] is, melyek főként a blokk-kopolimerek szintézisének területén kerültek felhasználásra.

Szintén Faust és kutatócsoportja által leírt és részletesen tanulmányozott homopolimerizációra képtelen olefin az 1,1-difenil-etilén is [74-81]. Az izobutilén polimerizációját 1,1-difenil-etilénnel kvencselve az olefin kvantitatív monoaddíciója történik a láncvégre. Megjegyzik, hogy a reakció leállítására csak ammóniás metanollal eredményez teljes 1,1-difenil-1-metoxi (PIB-DPOME) láncvég funkcionálisítást, mivel a savas reakciókörülmények a metil-éter csoport részleges eliminációjához vezet, és ezáltal 1,1-difenil-etenil (PIB-DPV) és PIB-DPOME láncvégek egyidejűleg képződnek. Müller és munkatársai Faustékkal egy időben közzétették a PIB láncvég funkcionálisításának lehetőségét 1,1-difenil-etilénnel, amely reakció más iniciátor rendszert alkalmazva és bifunkciós iniciátorból kiindulva PIB-DPV és PIB-DP-Cl láncvégeket eredményez [82]. A 13. ábra az ilyen szintézisek során nyert láncvég szerkezeteket mutatja be.

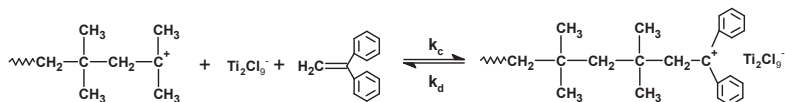


13. ábra Élő poliizobutilén láncvég funkcionálisítása 1,1-difenil-etilénnel

Későbbi tanulmányaik során eltérő termékösszetételt kaptak az alkalmazott katalizátortól függően. Míg BCl_3 katalizátor alkalmazásával PIB-DPV képződött, addig TiCl_4 jelenlétében PIB-DPV és PIB-DPOME termékek keverékét kapták [83]. A két katalizátort

együttesen alkalmazva és a reakciót előhűtött metanollal befagyasztva PIB-DPV-t nyertek. A funkcionizálás eltéréseit a BCl_3 és TiCl_4 katalizátorok eltérő nukleofilitásával magyarázzák, mivel a TiCl_4 esetében az aktív és inaktív polimer láncvégek kváziélő egyensúlya az ionizált forma irányába tolódik el, ezáltal a metanolos kvencselés PIB-DPOME láncvéget eredményez. BCl_3 esetén a kváziélő egyensúly az inaktív láncvég irányában van eltolva, így PIB-DP-Cl láncvég alakul ki, mely szobahőmérsékletre melegedve HCl vesztese után alakítja ki a PIB-DPV láncvéget. Ezen témához kapcsolódó következő közleményükben Feldthusen és munkatársai [84] eljutottak a PIB-DPOME láncvég kvantitatív kialakításához TiCl_4 katalizátort és ammóniás metanol oldatot alkalmazva ($\text{pH}>8$), mely a metoxicsoport savkatalizált eliminációját megakadályozza. Metanollal állítva le a reakciót, majd 4 óra „pihentetés” után tisztítva a terméket viszont kizárólag PIB-DPV végcsoportot kaptak. A DPE addíciója után kialakítható stabil 1,1-difenil-karbén centrum további nukleofil vegyületekkel reagáltatva kvantitatív láncvégi funkcionizálást eredményezhet, valamint iniciátorként használható további élő polimerizációkban, például anionos és csoporttranszfer polimerizációban, és így különböző, előnyös tulajdonságokkal bíró blokk-kopolimerek előállítására nyílik lehetőség [85-87].

Faust és munkatársai a DPE addíció kinetikájának vizsgálata során megállapították, hogy a DPE egyensúlyi reakcióban addicionálódik a láncvégre (14. ábra). Ez az egyensúly a kvantitatív funkcionizáltság irányába eltolható az olefin koncentrációjának növelésével, a reakció hőmérsékletének csökkentésével illetve az oldószer polaritásának növelésével. Továbbá megállapították, hogy az DPE addíció egyensúlyát jelentősen befolyásolja a hőmérséklet, és eltérés mutatkozott a modellvegyületként alkalmazott diizobutilén és poliizobutilén addíciós készsége között is. Míg a hőmérséklet emelése $-80\text{ }^\circ\text{C}$ -ról $-40\text{ }^\circ\text{C}$ -ra négy nagyságrenddel csökkenti a látszólagos egyensúlyi állandó értékét, a lánchossz hatásának vizsgálata alapján a poliizobutilén ($n\approx 36$) és a DPE hétszer gyorsabban reagál egymással, mint a modellvegyületként alkalmazott diizobutilén ($n=2$) és DPE [88]. A fenilcsoportokon lévő szubsztituensek szintén hatással vannak az addíciós reakció kinetikájára [89].



14. ábra Az 1,1-difenil-etilén addíciója a PIB láncvégre egyensúlyi folyamat

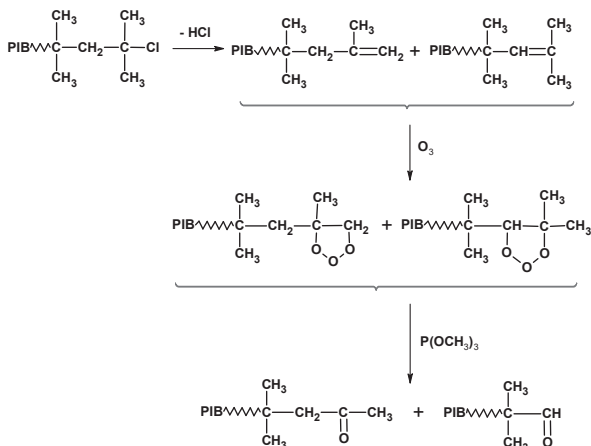
Már itt meg szeretném jegyezni, hogy kutatásaim során az ebben az alfejezetben bemutatott két funkcionizáló vegyülettel, allil-trimetil-szilánnal és 1,1-difenil-etilénnel végeztem el a láncvégi olefin funkció csoportok kialakítását és így jutottam terminális kettős kötésű poliizobutilénekhez.

2.5. Kvantitatív karboxilcsoport kialakítása poliizobutilén láncvégen

Miután az élő és kváziélő módszerek megismerték és felismerték a bennük rejlő lehetőséget a polimer láncok egyszerű funkcionizálására, a kutatások a legkülönbözőbb csoportok kialakítására és azok széleskörű felhasználására irányultak. Például a sztírol élő anionos polimerizációját követő egyszerű, CO₂-dal történő funkcionizálás (karbonálás) kvantitatívan eredményezte a karboxil végcsoporttal rendelkező polisztirolt [90]. Izobutilén esetében a QLLCP során alkalmazható úgy nevezett „one-pot” vagy „in-situ” funkcionizálások nem alkalmasak közvetlenül karboxilcsoport kialakítására, ezért egyéb utat kell találni a kívánt termék előállítására. A 16. ábra egy kivonata az eddig az irodalomban megtalálható különböző módszerekkel nyert karboxil végcsoporttal rendelkező poliizobutilének szerkezeteinek.

Kennedy és kutatócsoportja úttörő munkát végzett az izobutilén kváziélő karbokationos polimerizációjának területén és ezen polimerek funkcionizálását is elsőként kutatták (lásd pl. [15] és ebben felsorolt referenciákat). A karboxil végcsoport kialakítása a poliizobutilén láncvégen már az első funkcionizálási kísérletek során felmerült. Irodalmi hivatkozást találhatunk 1990-ből, melyben a poliizobutilénből metallálással, butil-lítium vagy kálium-*terc*-butoxid alkalmazásával kialakított aniont reagáltatták CO₂-vel [91]. Az eljárás a hivatkozás alapján mellékreakció nélkül játszódott le. Egy másik eljárás karboxilcsoport kialakítására az ugyancsak Kennedy és munkatársai által közölt több lépéses reakcióút, mely a *tercier*-klorid láncvéggel rendelkező poliizobutilén dehidroklórozását követő hidrororálással hidroxil végcsoportot alakít ki, majd ezután ezt adipinsav-kloriddal reagáltatják egy észterestési lépésben [92]. A poliizobutilén lánc átmeneti funkcionizálása 1,1-difenil etilénnel majd a kialakuló difenil-karbén centrum reakciója 1-metoxi-1-trimetil-sziloxipropénnel vagy 1-metoxi-1-trimetil-sziloxieténnel olyan végcsoportot eredményez, mely hidrolízise karboxil funkcióhoz vezet [93]. Storey és csoportja poliizobutilének módosítására az ózonnal történő kettős kötések oxidációját kísérte meg karboxilcsoport kialakítása céljából [94]. Kísérleteik során *tercier*-klorid láncvéggel rendelkező PIB dehidroklórozása az első lépésük, mely exo- és endo-olefin láncvégek kialakulását egyidejűleg eredményezi, amint ezt a 15. ábra szemlélteti. Következő lépésben a kialakult

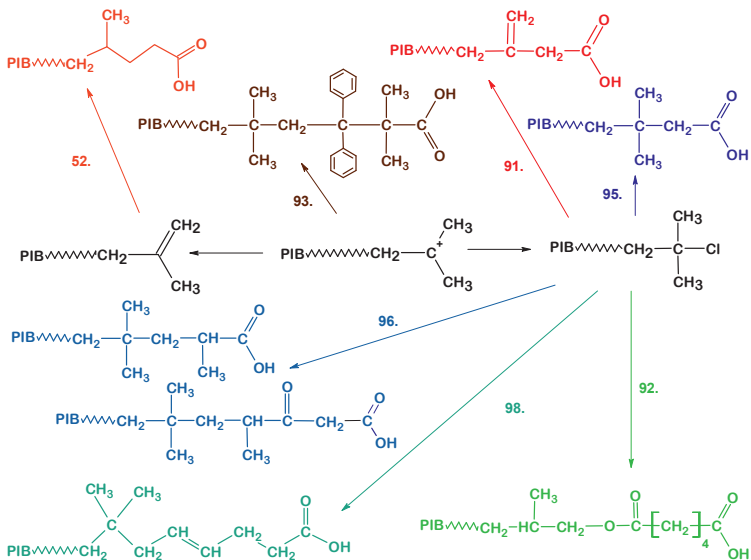
olefin végcsoportokat reagáltatták ózonnal ozonidgyűrűs termékek képződése közben. A gyűrű bontását redukcióval, trimetil-foszfít alkalmazásával valósították meg. Ez az eljárás aldehid és metil-keton végcsoportot eredményezett. Következő munkájukban [95] a dehidroklórozást már regiospecifikusan végezték el, ezáltal csak *exo*-olefin láncvéggel rendelkező PIB-et nyertek. Ezen polimer ozonolízise metil-keton végcsoportot eredményezett, melyet idő- és vegyszerigényes haloform reakció alkalmazásával oxidálták sikeresen karboxil végcsoporttá.



15. ábra Kísérlet karboxil végcsoport kialakítására ozonolízis alkalmazásával [94]

Karbokationos polimerizációval iparilag előállított nagy reaktivitású, ~80%-ban *exo*-olefint tartalmazó poliizobutilénből kiindulva Bergbreiter és munkatársai többlépéses reakcióval jutottak számos hasznos funkció csoporttal rendelkező poliizobutilénhez, többek között karboxil végcsoporthoz is [52]. Az olefinkötést először hidrobórázással hidroxilcsoporttá alakították, majd mezilezték, ezt dietil-malonáttal reagáltatták és hidrolízisnek vetették alá. Zsuga és munkatársai az aldehid végcsoporttal rendelkező PIB-et oxonnal oxidálták sikeresen karbonsavvá, valamint butil-litium jelenlétében esetsav addícióját is megvalósították aldehid végcsoportra, mely β -hidroxi-karbonsavat eredményezett [96]. Storey és csoportja nem adta fel az ozonolízissel kapcsolatos kísérleteit és újabb próbálkozást tettek a karboxil funkció elérésére [97]. A már ismertetett eljárásukat módosították annyiban, hogy első lépésben a kiindulási *exo*-olefinkötéssel rendelkező poliizobutilénet különböző

módszerekkel állították elő, majd ezeket reagáltatták ózonnal. A képződött metil-keton végcsoporttal rendelkező polimert ezután egy következő lépésben oxidálták haloform reakcióban vagy klorofomban alkálifém hidroxidok/alkoxidok jelenlétében. A haloform reakció ugyan karboxil végcsoportot eredményezett, de ezúttal is csak hosszú reakcióidő után, míg a klorofomban végzett oxidáció már 6 óra után bizonyult eredményesnek.



16. ábra Karboxil végcsoporttal rendelkező poliizobutilén szerkezetei az irodalom alapján

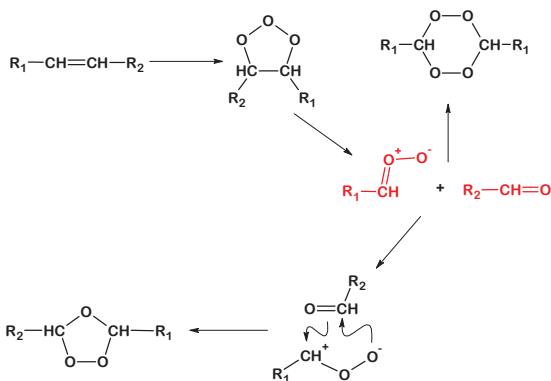
Faust és csoportja legutóbbi munkáiban az élő poliizobutilén láncvéget 1,3-butadiénnel funkcionizálták a polimerizáció körülményei között. Az így kialakuló allil-halogenid láncvéggel rendelkező polimert dimetil-malonáttal reagáltatva, majd hidrolizálva jutottak karboxil láncvégű poliizobutilénhez [98]. Látható tehát, hogy a karboxil végcsoport kialakítása PIB láncvégen csak több lépéses reakciókkal, az eddigi módszerek alapján igen munka- és anyagigényes módon, továbbá hosszú reakcióidő alkalmazásával valósítható meg. A 16. ábra összefoglalja a fent említett reakcióutakat, melyek karboxil végcsoporttal rendelkező poliizobutilénhez vezetnek.

2.5.1. Ozonolízis

Munkámban a karboxil végcsoport kialakítására egy egyszerű és gyors oxidációs eljárást valósítottam meg. Az eljárás során a kvázielő karbokationos polimerizációval előállított, „in-situ” körülmények között kialakított olefin végcsoporttal funkcionizált PIB-et ózonnal oxidáltam. Az ózon és a szerves vegyületek olefinkötései között lejátszódó reakciót ozonolízisnek nevezzük. Ezen reakciót gyakran alkalmazták a molekulák szerkezetének felderítésében az olefinkötés helyzetének meghatározására, illetve az olefinkötés átalakítására (ketonokká, aldehidekké, alkoholokká, savakká). Az ózon az oxigén allotróp módosulata, szúrós szagú, mérgező gáz, az egyik legerősebb oxidálószer. Toxikus hatását elsősorban a szerkezetben megtalálható telítetlen vegyületek, (pl. zsírsavak, proteinek) oxidatív bontásán keresztül fejti ki. Ebből ered egyik legfontosabb alkalmazása is, mint fertőtlenítőszer [99]. Olvadáspontja $-192,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, forráspontja $-111,9\text{ }^{\circ}\text{C}$. Előállítására leggyakrabban oxigénből vagy levegőből koronakisülés segítségével lehetséges. Ez egy egyszerű, iparilag is széles körben alkalmazott eljárás ózon előállítására.

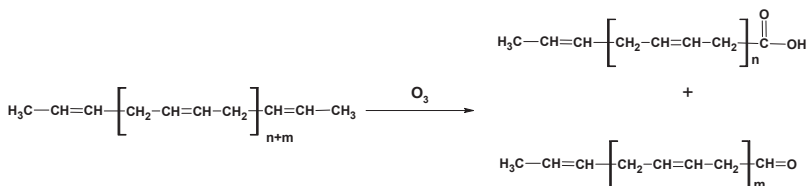
Az ózon minden olyan molekulát képes megtámadni, amely többszörös kötést tartalmaz. A kísérleti eredmények alapján az ózon és szerves molekulák közötti reakció sebességét tekintve felállítható általános reaktivitási sorrend szerint az ózon az olefinkötésekkel reagál leggyorsabban, ezt követik a hármás kötésű vegyületek majd pedig az aromások [100].

Napjainkra az ozonolízis mechanizmusára a Criegee által javasolt „szin-anti” ikerionos mechanizmus a legelfogadottabb [101]. Az ózon reakciója egy ozonidgyűrűs intermedieren keresztül, karbonil és karboxil vegyületek keletkezése közben az olefinkötés elbomlásához vezet, így okozva az olefinkötést tartalmazó szerves vegyületek, polimerek fragmentálódását. Az ozonolízis folyamata az ózon és olefinkötés közötti addícióval kezdődik, mely instabil ún. „molozonid” adduktot eredményez. Ezen instabil addukt a következő lépésben karbonil és instabil 'karbonil-oxid' csoportot tartalmazó vegyületekre bomlik. A harmadik lépés során a 'karbonil-oxid' vegyület stabilizálódása játszódik le, amelynek egyik módja a molozonid bomlásakor képződő karbonil vegyülettel történő reakciója. Ez viszonylag stabil 1,2,4-trioxolán gyűrű képződését eredményezi. Ezen kívül más úton is stabilizálódhat a karbonil-oxid vegyület (például diperoxid képződésével), melyeket a 17. ábra mutat be.



17. ábra Az ozonolízis mechanizmusa

Kettős kötést tartalmazó polimerek ózon hatására a bemutatott mechanizmus alapján reagálnak, és a többszörös kötés helyén az 1,2,4-trioxolán (ozonid) vagy a diperoxid bomlásával „elszakadnak”. Így két olyan, az eredetinel rövidebb polimer lánc keletkezik, amelynek a végén oxigéntartalmú funkciók helyezkednek el. A polimer láncok tördelődése a polimerből készült anyag tulajdonságát megváltoztatja, lerontja. Tipikus példa ezen folyamatra a polibutadién alapú műgumi öregedése, mely folyamat a lánc kettős kötéseinek ozonolízisének is a következménye (18. ábra).



18. ábra A polibutadién degradációja ózon hatására

A polimerek ozonolízise a degradációs folyamatok vizsgálatában játszott fontos szerepet, mivel a különböző környezeti hatások közül az ózon, bár nagyon kis mennyiségben van jelen az atmoszférában, mégis jelentős károkat okozhat a telítetlen kötést tartalmazó makromolekulákban [102]. Anyagtudományi szempontból az ózon figyelemreméltó alkalmazása egyes polimerek (poli(vinil-klorid) [103], polietilén [104]) felületi módosítása is, mely eredményeként a kialakuló hidrofíl felülettel rendelkező polimer különböző területeken használható fel.

Karboxil végcsoporttal rendelkező poliizobutilén szintézise a hagyományos szintetikus eljárások szerint csak több reakciólépésen keresztül valósítható meg (2.5 fejezet). Mivel a poliizobutilén egy teljesen telített szénláncú polimer, ezért a főlánc ózonnal nem lép reakcióba csak a poliizobutilén funkcionálizálása során kialakított láncvégi olefinkötés. Így merül fel az a lehetőség, hogy az ózon ezen olefinkötés hasításával karbonil illetve karboxil végcsoportokat eredményezhet, amire vonatkozó kutatásaim eredményeit a későbbiekben ismertetek dolgozatomban.

2.5.2. Tiol-én reakció

A kis, és közepes molekulatömegű poliizobutilének ipari méretekben történő funkcionálizálása mind a mai napig a maleinsavanhidriddel történő „én” reakcióra korlátozódik, mint azt a Bevezetésben bemutattam. A poliizobutilén tiolokkal történő funkcionálizálása az utóbbi években vált jelentőssé miután a kontrollált módon előállítható láncvégi vinilcsoport szintézisére mód nyílt. Tiol-én reakciónak nevezzük a S-H kötés addícióját telítetlen kötésű molekulákra, mely gyökös és ionos mechanizmussal is lejátszódhat. A tiolok gyökös mechanizmusú addíciója anti-Markovnyikov szabály szerint játszódik le akár UV-fény vagy szerves gyökös iniciátorok hatására. Az addíció szinte teljesen kvantitatív, regioselektív, enyhe reakciókörülményeket igényel, víz jelenléte sem zavarja, számos funkciós csoporttal szemben toleráns, valamint a képződő tioéter kötés stabil, ellenálló. A reakciót magas kitermelése miatt sokan „klikk”-reakciónak tekintik. Az 1980-as évek végétől találhatunk szabadalmakat [105,106] tioéter funkciós polibutének előállítására, majd a 2000-es évek elején közlemények is bemutatják az eljárás alkalmazhatóságát poliizobutilén [107] vagy polibutadién [108] funkcionálizálására. Poliizobutilén esetében azonban az alkalmazott körülmények között még igen hosszú reakcióidő esetén (több mint 3 nap) sem értek el nagy funkcionálizálási fokot, aminek elsősorban az az oka, hogy többféle eltérő reaktivitású, a 9. ábrán bemutatott kettős kötéseket tartalmazó PIB-et kíséreltek meg tiol-én reakcióval funkcionalizálni.

Tekintettel arra, hogy egyszerű funkcionálizálási eljárással lehet kvantitatívan olefin végű poliizobutilént előállítani kvázielő karbokationos polimerizációval, felmerült a lehetséges az ilyen PIB-ek tiol-én reakcióval történő funkcionálizálásának is. Így munkám során megkíséreltem ilyen eljárással is karboxil végű poliizobutilén előállítását

3. Munkám célkitűzései

A viszonylag kis molekulatömegű, láncvégi funkciós csoporttal rendelkező, teljesen telített szénláncú poliizobutilén hasznos kiindulási anyaga a polimer különböző területeken történő felhasználásának. Napjainkra a poliizobutilén láncvégen már számos funkciós csoport kialakítása lehetségessé vált, melyek többek között az izobutilén (IB) kváziélő karbokationos polimerizációja (QLCCP) során történő „in-situ” funkcionálizálásával valósíthatók meg, vagy a szintén QLCCP körülményei között képződő *tercier*-klorid láncvég polimeranalóg módosításaival vált lehetővé. A kívánt végcsoport kialakításához szükséges polimeranalóg reakciók gyakran munka- és időigényesen több lépésesek, és különböző reagenseket igényelnek.

Kutatómunkám célja kvantitatív karboxil végcsoporttal rendelkező poliizobutilén előállítása volt az eddig ismerteknél egy kedvezőbb eljárással, mivel ezen végcsoport kialakítására az irodalomban csak sok lépésből álló, hosszú reakcióidőt és/vagy magas hőmérsékletet igénylő reakcióutakat találhatunk. Munkám jelentősége, hogy a karboxil funkciós csoport kiemelkedő reaktivitása és számos egyszerű átalakítási lehetősége miatt kívánatos akár a bevezetőben már említett olajadalékok előállításában, akár más területen történő felhasználásokban. A poliizobutiléne alapuló olajadalékok valójában poliizobutilén és poliamin, vagy poliol blokk-kopolimerjei, melyek összekapcsolását maleinsavanhidriddel történő reakción keresztül valósítják meg. Az eljárás hátrányait a kiindulási poliizobutilén szerkezeti inhomogenitásából, a maleinsavanhidriddel történő reakció körülményeinek megfelelő megválasztásából a kívánt addíció eléréséhez, valamint a melainsavanhidrid acilezési reakciójának körülményeiből és szelektivitásából adódó nehézségek jelentik. Ezen problémák megoldására céloom kváziélő karbokationos polimerizációval előállított és „in-situ” körülmények között olefin végcsoporttal kvantitatívan funkcionálizált poliizobutilén előállítása volt első lépésében, majd ezen polimer reakciója ózonnal, mely szándékaink szerint karboxil végcsoporttal rendelkező poliizobutilént eredményez. Ugyancsak megkísértem karboxilcsoport kialakítását a poliizobutilén láncvégen a terminális kettős kötés és megfelelő szerkezetű tiol közötti „tiol-én” reakcióval is. Megvizsgáltam a kialakított karboxil végcsoport reaktivitását alkoholokkal és egy aminnal, mely a további felhasználások lehetőségeit hivatottak bemutatni.

4. Kísérleti rész

Doktori munkám során karboxil végcsoporttal funkcionizált poliizobutiléneket állítottam elő egy eddig az irodalomban még le nem írt módszerrel. Az alkalmazott szintézis során elsőként szabályozott szerkezettel rendelkező, kvantitatív olefin végcsoporttal funkcionizált mono- és bifunkciós poliizobutiléneket állítottam elő, mely olefinkötéseit a következő lépésben ózonnal történő reakcióban oxidáltam karboxil végcsoporttá.

4.1. Felhasznált anyagok

A munkám során alkalmazott legfontosabb anyagokat, nevük rövidítését, beszerzési helyüket és tisztaságukat az alábbi táblázatban ismertetem. A megfelelő szerkezeteket a Függelék 75. ábrája mutatja be.

Rövidítés	vegyület neve	beszerzés helye	tisztaság
Hx	<i>n</i> -hexán	Scharlau	analitikai tisztaságú
DCM	diklór-metán	Chemolab	analitikai tisztaságú
CHCl ₃	kloroform	Chemolab	analitikai tisztaságú
	aceton	Chemolab	analitikai tisztaságú
	metanol	Chemolab	analitikai tisztaságú
	etanol	Spektrum 3D	analitikai tisztaságú
	izopropanol	Chemolab	analitikai tisztaságú
	toluol	Riedel-de Haen	analitikai tisztaságú
THF	terahidrofurán	Chemolab	analitikai tisztaságú
TMP	2,4,4-trimetilpentén	Aldrich	99 %
	<i>terc</i> -butil-izoftálsav	Aldrich	99 %
	metil-magnézium-bromid oldat	Aldrich	3M dietil-éter
cc. H ₂ SO ₄	kénsav	Merck	96 %
NH ₄ Cl	ammónium-klorid	Scharlau	analitikai tisztaságú
TiCl ₄	títán-tetraklorid	Aldrich	99,9 %

TMEDA	N,N,N',N'-tetrametil-etiléndiamin	Aldrich	99,5+ %
IB	izobutilén	Izobutilén Kft	99,8 %
ATMS	allil-trimetil-szilán	Fluka	>97 %
DPE	1,1-difenil-etilén	Aldrich	97 %
	2-metil-furán	Aldrich	99 %
HCl	hidrogén-klorid	Messer Griesheim	99,8 %
AIBN	2,2'-azo-bisz-izobutiro-nitril	Aldrich	98 %
	3-merkaptó-propionsav	Aldrich	> 99 %
	4-merkaptó-benzoésav	Aldrich	90 %
TPP	trifenil-foszfín	Aldrich	99 %
DIAD	diizopropil-azodikarboxilát	Aldrich	95 %
	propilamin	Aldrich	99 %
HEMA	2-hiroxietil-metakrilát	Aldrich	99 %
LiAlH₄	lítium-amumíniumhidrid	Aldrich	95 %
CaH₂	kálcium-hidrid	Aldrich	95 %
CaCl₂	kálcium-klorid	Scharlau	analitikai tisztaságú
dibromantin	1,3-dibróm-5,5-dimetilhidantoin	Aldrich	98 %
	kálium-acetát	Lach-ner	analitikai tisztaságú
	tionil-klorid		
	kristályibolya indikátor		

4.2. Karboxil végcsoporttal rendelkező poliizobutilének előállítás

Doktori munkám célja olyan poliizobutilén előállítása volt, mely láncvégén kvantitatívan karboxilcsoportot hordoz. Ezen makromolekula szintéziséhez elsőként olyan *poliizobutilén szintézisét* valósítottam meg, mely szabályozható szerkezettel és funkcionalitással rendelkezik. A kvázielő karbokationos polimerizáció alkalmas módszer arra, hogy az izobutilén monomerből tervezett átlagos molekulatömegű és szűk molekulatömeg-eloszlású polimert nyerjünk. Kutatásaim során az izobutilén polimerizációját *n*-hexán:diklór-

metán 60:40 (V/V%) arányú elegyében, szerves halogenid iniciátor, TiCl_4 koiniciátor és N,N,N',N'-tetrametil-etilén-diamin nukleofil adalék jelenlétében nitrogén atmoszféra alatt $-78\text{ }^\circ\text{C}$ -on valósítottam meg. A polimerizáció a fent említett katalizátorrendszer és körülmények között a kváziélő karbokationos polimerizáció mechanizmusa szerint játszódik le. Második lépésként az élő poliizobutilén láncvég *funkcionalizálását* hajtottam végre, mely a kváziélő polimerizáció tulajdonságaiból adódóan a polimerizáció körülményei között, egy lépésben elvégezhető. A funkcionalizáláshoz olyan vegyületeket választottam, melyek kvantitatívan addicionálódnak a polimer lánc végére, és ott olefinkötést alakítanak ki. Ezen olefinkötések egy *oxidációs* lépésben egyszerűen továbbalakíthatók karboxilcsoporttá. Az alábbiakban az alkalmazott műveletek részletes leírására kerül sor.

4.2.1. Oldószeres előkészítése

Az *n*-hexánban található olefinek az aktív centrumokat irreverzibilisen terminálhatják, ezért ezeket a szennyezőket a polimerizáció előtt eltávolítottam. A *n*-hexánt $\text{cc. H}_2\text{SO}_4$ -en tároltam legkevesebb 2 hétig, mely során a különböző hexének kerültek eltávolításra. A kénsavról dekantált hexánt bázisos alumínium-oxiddal töltött oszlopon engedtem át desztilláció előtt. A diklór-metán bomlásakor HCl keletkezik, és kis mennyiségű oldott vizet is tartalmaz. Mindkét oldószert N_2 atmoszférában CaH_2 -ről desztilláltam közvetlenül a polimerizációs kísérletek előtt. A tiol-én reakcióhoz szükséges tetrahydrofuránt (THF) CuCl-ról, majd Na/benzofenonról desztilláltam le. A CuCl a peroxidokat távolítja el, míg a Na/benzofenon az O_2 és a víznyomokat.

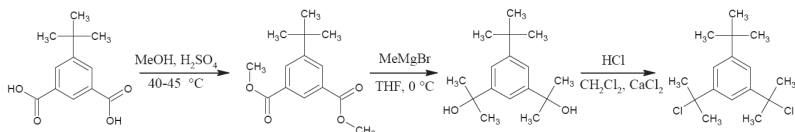
4.2.2. Iniciátorok szintézise és tisztítása

A láncpolimerizációs folyamatok ismertetése során láthattuk, hogy a szabályozott szerkezetű polimer előállításához elengedhetetlen a kontrollált iniciálás. Kísérleteimben olyan szerves haloid iniciátorokat alkalmaztam, melyek Lewis-sav katalizátor és nukleofil adalékanyag jelenlétében alkalmasak kváziélő karbokationos polimerizáció indítására.

A monofunkciós TMPCI iniciátor szintézise 2,4,4-trimetil-1-pentén sósavas addíciójával történt DCM oldószer és CaCl_2 szárítószer jelenlétében $-40\text{ }^\circ\text{C}$ -on. 50 g 2,4,4-trimetil-pentént bemértem egy 250 ml-es kétnyakú lombikba, melyet mágneses keverőbárával és gázvezetéssel láttam el. 50 ml diklór-metánt és 10 g CaCl_2 -t adtam hozzá, majd $-40\text{ }^\circ\text{C}$ -ra hűtöttem kevertetés közben. A reakcióelegyet száraz HCl gázzal feltöltöttem a gáz oldaton történő átbuborékolatásával. A reakciót 1 órán keresztül kevertettem $-40\text{ }^\circ\text{C}$ -on, majd hagytam szobahőmérsékletre melegedni. A felesleg HCl-t nitrogén átbuborékolatásával

üztem ki az elegyből. A termékről a CaCl_2 -t szűrtem, majd a diklór-metánt rotációs vákuumbepárlón távolítottam el. A terméket vákuumdesztillációval tisztítottam tovább. A ledesztillált iniciátort felhasználásig $-20\text{ }^\circ\text{C}$ -on nitrogén alatt tároltam, és a polimerizációt megelőzően ismételt vákuumdesztillációval tisztítottam. A termék szintelen, szűrős szagú folyadék, kitermelése: 98,5%. Az iniciátor szerkezetének azonosítása $^1\text{H-NMR}$ spektroszkópiával történt, a felvett spektrumot a Függelék 76. ábrája mutatja (97. oldal). Látható, hogy a termékre jellemző jelek ($(\text{CH}_3)_3\text{C-}$) 1,05 ppm, $(-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{-Cl})$ 1,68 ppm, $(-\text{C-CH}_2\text{-C-})$ 1,88 ppm-nél jelennek meg a spektrumban 9:6:2-es integrál aránnyal. A kiindulási olefinre utaló protonok jelei 4,6-4,8 ppm-nél nem mutatkoznak a spektrumban, vagyis megállapítható, hogy a tisztított termék csak az iniciátort tartalmazza.

Az 1-*tert*-butil-3,5-dikumilklorid (*t*BuDCC) iniciátor előállítása a [109] hivatkozás alapján három lépésben, 5-*tert*-butil-izoftálsavból kiindulva történt. Az előállítás rövid sémáját a 19. ábra foglalja össze. A *tert*-butil-izoftálsavat metanolban feloldottam, és forrás közben lassan cc. kénsavat csepegtettem hozzá. 6 óra után a reakcióelegyet $-20\text{ }^\circ\text{C}$ -ra hűtöttem. A kiváló csapadékot szűrtem, majd metanolból átkristályosítottam. A következő lépésben a *t*Bu-metil-izoftalátot vízmentes THF-ben oldottam, és nitrogén atmoszférában $0\text{ }^\circ\text{C}$ -ra hűtöttem. A Grignard-reagnest hozzácsepegtettem, majd 12 óra után a reakcióelegyet ammónium-klorid jeges vizes oldatára öntöttem. A kivált csapadékot szűrtem, THF-fel mostam, szárítószeren vízmentesítettem és rotáltam. A *tert*-butil-dikumil-hidroxid terméket etil-acetátból átkristályosítottam, szűrtem és vákuum szárítószekrényben szárítottam. Utolsó lépésben az előállított hidroxid vegyületet feloldottam diklór-metánban, és CaCl_2 jelenlétében sósav gázzal telítettem a reakcióelegyet. 1 óra reakcióidő után az elreagálatlan HCl gázt N_2 átbuborékolatásával kiűztem, a CaCl_2 -t leszűrtem, és a diklór-metánt lerotáltam. A terméket hexánból kristályosítottam át, szűrtem majd N_2 alatt hűtőben tároltam. A reakciók eredményeként a képződött iniciátor fehér, kristályos anyag, kitermelése 56%. A *t*BuDCC iniciátor spektrumát a Függelék 77. ábrája mutatja. A termék $(\text{CH}_3)_3\text{C-}$ jele 1,35 ppm-nél, a $(-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{-Cl})$ jele 2,01 ppm-nél, míg az aromás protonok 7,54 és 7,61 ppm-nél mutatkoznak a spektrumban.



19. ábra A *tert*-butil-dikumil-klorid iniciátor szintézisének rövid sémája

4.2.3. Poliizobutilén szintézise kváziélő karbokationos polimerizációval

A polimerizációs kísérlet megtervezésekor az oldószerkelet összetétele, az iniciáló csoportok koncentrációja és a reagensek iniciátorhoz viszonyított aránya (koiniciátor, nukleofil adalék, stb.) állandó volt. A polimer molekulatömegének tervezése az M_n definíciójából és a kváziélő karbokationos polimerizáció kinetikájából adódóan az iniciátor és a monomer koncentrációjának megfelelő megválasztásával történt az $M_n = [M]_0 / [I]_0$. A polimerizációhoz használt üvegedények tisztítása KOH/izopropanolos fürdőben 24 órán át történő áztatással, majd 3,5%-os HCl fürdőben történő 24 órás áztatással történt, melyeket ezután alaposan átöblítettem desztillált vízzel és 130 °C-os szárítószekrényben szárítottam 24 órán át.

$V_{\text{össz}}$ (cm ³)	500					
$C_{\text{iniciáló csoport}}$ (mol/dm ³)	0,01					
Anyagok	Felesleg	M (g/mol)	ρ (g/cm ³)	n (mól)	m (g)	V (cm ³)
TMPCl	1	148,72		0,0050	0,7436	
<i>t</i> BuDCC	0,5	287,27		0,0025	0,1436	
TMEDA	1	116,21	0,770	0,0050	0,5811	0,75
TiCl ₄	8	189,71	1,726	0,0400	7,5884	4,40
IB	33	56,11	0,720	0,1650	9,2582	12,86
ATMS (4.2.4.1)	1	114,26	0,719	0,0050	0,5713	0,79
DPE (4.2.4.2)	2	180,25	1,021	0,0100	1,8025	1,77
2-Me-Furán (4.2.4.3)	1,1	82,10	0,910	0,0055	0,4516	0,50

1. táblázat Funkciós poliizobutilének előállításánál felhasznált anyagok mennyiségei

A tiszta reakciólombikot mágneses keverővel, N₂ gáz be- és kivezetéssel, valamint septumokkal láttam el. A frissen desztillált diklór-metán és *n*-hexán bemérése 40:60 térfogat arányban, N₂ visszavezetés mellett, fecskendővel történt. Az iniciátorokból törzsoldatot

készítettem, majd ebből mértem be a megfelelő mennyiséget a reakciólombikba. Monofunkciós poliizobutilén előállításához TMPCl iniciátort, bifunkciós PIB szintéziséhez *t*BuDCC iniciátort alkalmaztam.

Az iniciáló csoportok koncentrációja a kísérletek során 0,01 mol/dm³ volt. A lombikot izopropanol-szárzójég fürdő segítségével -78 °C-ra hűtöttem le. A lehűlt reakcióelegyhez a megfelelő mennyiségű TMEDA-t, majd TiCl₄-t fecskendővel adtam hozzá. A reakcióelegy 60 percnyi hűtése után a polimerizációt az időközben külön lombikban cseppfolyósított izobutilén hozzáadásával indítottam be. A reakció indításától számított 10. percben mintát vettem a reakcióelegyekből, melyet a funkcionálizálás követett. A mintát metanolba csaptam ki. Egy 2000 g/mol átlagos molekulatömegű ~10 g monofunkciós illetve ~5 g bifunkciós poliizobutilén előállításának beméréseit az 1. táblázat tartalmazza.

4.2.4. Élő karbokationos láncvég funkcionálizálása

A kváziélő karbokationos polimerizáció lehetővé teszi „in-situ” módon az élő karbokationos láncvég funkcionálizálását nem homopolimerizálódó monomerekkel.

4.2.4.1. Funkcionálizálás allil-trimetil-szilánnal

Mintavétel után állandó kevertetés mellett a reakcióelegybe fecskendeztem a reakcióelegy hőmérsékletére hűtött, az iniciáló csoportokhoz viszonyított sztöchiometrikus mennyiségű allil-trimetil-szilánt. A befecskendezés utáni 30. percben a reakciót hűtött metanollal állítottam le. A reakció során az alkalmazott iniciátortól függően allil végcsoporttal rendelkező mono- vagy bifunkciós poliizobutilént kaptam.

A reakcióelegy feldolgozása az alábbiak szerint történt: a reakcióelegyet választótölcsérbe öntöttem, majd az alsó metanolos, diklór-metános fázist elválasztottam. A polimert tartalmazó felső hexános fázisban lévő oldatról pedig az oldószert rotációs vákuum bepárlóval eltávolítottam. A lombikban maradt anyagot kis mennyiségű hexánban feloldottam, és metanolba kicsaptam. A leülepedett polimerről leöntöttem a metanol, majd híg hexános oldatot készítettem belőle, amit semleges Al₂O₃-dal töltött oszlopon engedtem át. Ezután 1 napon keresztül vízmentes MgSO₄-on szárítottam a hexános oldatokat, majd leszűrtem, az oldószert rotációs vákuumbepárlón eltávolítottam, és a visszamaradt poliizobutilént vákuum-száritószekrényben szárítottam szobahőfokon súlyállandóságig.

4.2.4.2. Funkcionalizálás 1,1-difenil-etilénnel

Mintavétel után állandó kevertetés mellett a reakcióelegybe fecskendeztem az *n*-hexán: diklór-metán 60:40 (V/V%) arányú elegyében feloldott és a reakcióelegy hőmérsékletére hűtött, az iniciáló csoportokhoz viszonyított kétszeres mennyiségű 1,1-difenil-etilént. A befecskendezés utáni 45. percen a reakciót hűtött metanollal állítottam le. Termékként 1,1-difenil-etenil (PIB-DPV) és 1,1-difenil-1-metoxi (PIB-DPOMe) végcsoporttal rendelkező PIB-ek elegyét kaptam mono- és bifunkciós esetben is.

A reakcióelegy feldolgozása a 4.2.4.1 fejezetben ismertetettek alapján történt. Az elreagálatlan 1,1-difenil-etiléntől hexánból 4 °C-ra hűtött acetonba történő kicsapással tisztítottam meg a terméket.

4.2.4.2.1 A metoxicsoport eliminációja

Az irodalmi adatokkal megegyezően az 1,1-difenil-etilénnel végzett funkcionálizálás során PIB-DPOMe és PIB-DPV végcsoporttal rendelkező polimerek keveréke képződött [81-84]. A kívánt kettős kötés kialakításának céljából a kapott keverék terméket CHCl₃-ban feloldottam, és nyomnyi HCl hozzáadása után 12 órán át mágneses keverővel kevertettem. A reakció befejeztével a poliizobutilént metanolba kicsaptam. A metanolt a leülepedett polimerről leöntöttem, majd híg hexános oldatot készítettem belőle, amit vákuumszáritószekrényben száritottam. A reakció során 1,1-difenil-etenil végcsoporttal rendelkező PIB keletkezett.

A metoxicsoport eliminációját megkísértem a polimerizációs reakció befejeztével, a termék feldolgozása nélkül is elvégezni. Ebben az esetben a polimerizációt, funkcionálizálást és metanos befagyasztást követően a reakcióelegyet kevertetés közben szobahőmérsékletre hagytam felmelegedni. Az eliminációt mintavétellel követtem. Az irodalmi adatok alapján vizsgáltam a befagyasztáshoz használt metanol minőségének hatását is a képződött láncvégek összetételére. Ezekben a kísérletekben a metanol mellett ammóniával telített metanolt és sósavval telített metanolt alkalmaztam a polimerizáció befagyasztásához, majd vizsgáltam a kapott termékek összetételét és az elimináció sebességét az idő függvényében. A mintákat metanolba csaptam ki. Az eliminációs reakció végén a reakcióelegyet a 4.2.4.2 fejezet alapján dolgoztam fel. A termékek láncvégeinek analízise ¹H-NMR spektroszkópiával történt, molekulatömegüket és polidiszperzításukat GPC-vel vizsgáltam.

4.2.4.3. A 2-metil-furánnal funkcionizált poliizobutilén előállítása

A szakirodalom szerint az élő karbokationos láncvég szintén kvantitatív reakcióban reagál különböző 2-alkil-furán vegyületekkel [70,71]. A 2-metil-furánnal történő funkcionizálást csak monofunkciós poliizobutilén esetén végeztem el. A polimerizáció 4.2.3. szakaszban leírtak alapján történt. A polimerizáció 10. percében történt mintavétel után állandó kevertetés mellett a reakcióelegybe fecskendeztem az *n*-hexán: diklór-metán 60:40 (V/V%) arányú elegyében feloldott és a reakcióelegy hőmérsékletére hűtött, az iniciáló csoportokhoz viszonyított azonos mennyiségű 2-metil-furánt. A befecskendezés utáni 5. percben a reakciót hűtött metanollal állítottam le. A reakcióelegy feldolgozása a 4.2.4.1 szakasz alapján történt. Termékként a reakció során 2-metil-furán végső csoporttal rendelkező PIB-et kaptam.

4.2.5. Ozonolízis

A telítetlen szerves vegyületek oxidációja ózonnal kvantitatív reakció, mely során különböző oxigéntartalmú funkciós csoportokat nyerhetünk. Ezen reakciót ozonolízisnek nevezzük. A poliizobutilén funkcionizálása során sikeresen kialakított 100%-os láncvégi olefinkötések ozonolízisével kísértem meg a láncvégi karboxil funkciós csoportot hordozó polimer előállítását. Az ozonolízis reakciókat oldatban valósítottam meg mivel az előállított polimer erősen viszkózus anyag. A PIB apoláros jellege miatt korlátozott azon oldószerek száma, melyek az ozonolízis során alkalmazhatók. A PIB oldószerei közül a diklór-metánt, hexánt, toluolt és THF-et próbáltam ki ozonolízishez.

Ózont laboratóriumi ozonizátoron (OzoneLab™ OL80W, Yanco Industries Ltd.) oxigéngáz átvezetésével (300 cm³/perc) állítottam elő. Az így nyert ózon tartalmú oxigént vezettem a funkcionizált poliizobutilén ~10 m/m %-os oldatába. A reakciók során vizsgáltam az oldószert, a hőmérsékletet, az időt és az ózonfelesleg hatását a kettős kötések bomlására. A reakciók végeztével 2-3 percig a reakciólombikon N₂-t áramoltattam keresztül az el nem reagált ózon eltávolításának céljából. A polimer oldatot ezután metanolba csepegtetve kicsaptam, majd a metanolt leöntve hexános oldatokat készítettem, szükség esetén kicsapással tovább tisztítottam. Végül az oldószert elpárologtattam. Ezt követően a terméket vákuumban szárítottam súlyállandóságig.

4.2.5.1. Hőkezelés

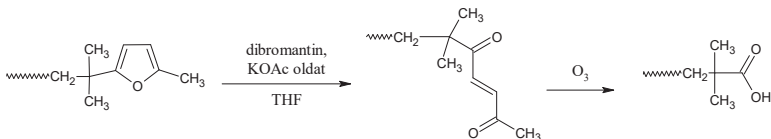
Az allil végesoporttal rendelkező poliizobutilének ozonolízise olyan termék képződéséhez vezet, melyben nem bomlik el a reakció során képződő ozonid gyűrű (17. ábra). Ennek bontására hőkezelést alkalmaztam toluol oldószerben. A PIB mintát toluolban oldottam, és 24 órán át refluxoltattam N₂ atmoszféra alatt.

Lehetőségem nyílt a hőkezelés kivitelezését egy mikrohullámú készülékben is elvégezni. Ehhez az ozonolízis befejeztével N₂-t áramoltattam át a reakcióelegyen az elreagálatlan ózon eltávolítása érdekében, majd a lezárható mikrohullámú reaktorba töltöttem, és 15 perc alatt 110 °C-on hőkezelttem. A termék feldolgozása metanolos kicsapással történt.

4.2.5.2. Furán gyűrű nyitása 2-metil-furánnal funkcionizált PIB esetén

Irodalmi adatok alapján az alkil-furánok ozonolízise glioxál, metil-glioxál, hangyasav és ecetsav képződését eredményezi különböző arányokban [110]. Ahhoz, hogy a képződő termék egységesen karboxil funkciós csoporttal rendelkezzen, egy reakcióban úgy nyitjuk fel a furán gyűrűt, hogy az olefinkötés kialakulását eredményezze a polimer láncvégen. A szakirodalom alapján az ezt követő ozonolízis már csak a kívánt karbonsavat eredményezi [111], amint azt a 20. ábra mutatja.

A kiindulási polimert THF-ben oldottuk, és THF-ben oldott dibromantintadtunk hozzá, majd pedig a kálium-acetát vizes oldatát. 3 órán át szobahőmérsékleten reagáltattuk, majd a reakcióidő leteltével 20 cm³ vizet adtunk az elegyhez. Diklór-metánnal kiráztuk, a szerves fázisokat egyesítettük, MgSO₄-on szárítottuk, majd szűrés után rotációs vákuumbepárlón eltávolítottuk az oldószert. A képződött polimert szobahőmérsékleten 24 órán keresztül kevertettük DCM-ben, majd -20 °C-ra hűtöttük és ozonolizáltuk.



20. ábra Láncegyi furán gyűrű nyitása és azt követő ozonolízise

4.2.6. Tiol-én reakció

A 4.2.4.1 szakaszban, kvázielő karbokationos polimerizációval előállított, allil-trimetil-szilánnal lezárt monofunkciós poliizobutilént gyökös körülmények között reagáltattam kétféle karboxi-tiollal. A reakciót gyökös iniciátorral, AIBN-nel indítottam el. Egy tiszta, kiszáritott kétnyakú gömblombikba bemértem az allil végcsoportú PIB-et. Visszafolyós hűtővel, N₂-bevezetéssel és mágneses keverőbabával láttam el, majd bemértem a 2. táblázatban szereplő anyagokat. A reakcióelegyet 24 órán át refluxoltattam, majd hagytam szobahőmérsékletre hűlni. A THF-es reakcióelegyet harmadára rotáltam be, és metanolba kicsaptam. A metanolt dekantáltam, kevés hexánban feloldottam, majd a polimert vákuumban szárítottam.

	mólarány	M _t (g/mol)	ρ (g/cm ³)	n (mól)	m (g)	V (cm ³)
Allil-PIB	1	M _n =2230	-	4,48*10 ⁻⁴	1,0000	-
AIBN	0,6	164,21	-	2,69*10 ⁻⁴	0,0442	-
3-merkaptopropionsav	20	106,14	1,218	8,97*10 ⁻³	0,9519	0,78
4-merkaptobenzoesav	20	154,19	-	8,97*10 ⁻³	1,3831	-

2. táblázat Tiol-én reakció során alkalmazott bemérések

4.3. Karboxilcsoport módosítási reakciói

Olyan reakciókat választottam a karboxilcsoport módosítási reakcióira, melyek amellet, hogy újabb PIB alapú termékek előállítását mutatják be, a karboxilcsoportra jellemzőek ezáltal annak igazolására is alkalmasak. Ilyen módon végeztem kísérleteket a PIB-COOH savkloriddá alakítására, észterezésére, aminálására és redukálására.

4.3.1. Észterezés Mitsunobu reakcióval

A poliizobutenil-karbonsav észterezését metanollal és etanollal a szakirodalomban leírtaknak megfelelően végeztem el [112].

Egy keverőbabával ellátott 20 ml-es lombikba bemértem a PIB-COOH-t és a PPh₃-t, N₂ bevezetéssel láttam el a lombikot, majd hozzáadtam a 3. táblázatban szereplő reagenseket. Oldószerként vízmentes THF-et fecskendeztem a reakciólombikba, majd a molekulaszita segítségével vízmentesített metanolt vagy etanolt. A reakcióelegyet víz-jég fürdővel 0 °C-ra hűtöttem és lassan csepegtetve hozzáadtam a DIAD-ot. Becsepegtetés után 5 percig hagytam 0 °C-on keveredni, majd szobahőmérsékleten kevertettem. A reakció végeztével desztillált

vízet adtam hozzá. A fázisok elválasztása után a szerves fázist berotáltam, majd újra oldottam hexánban, vízzel és telített NaCl oldattal mostam. Végül metanolba csaptam ki, és vákuum-száritószekrényben szárítottam.

	mólarány	Mt (g/mol)	ρ (g/cm ³)	mól	m (g)	V (cm ³)
PPh ₃	1,5	262,29		$6,73 \cdot 10^{-4}$	0,1764 g	
PIB-COOH	1	2230		$4,48 \cdot 10^{-4}$	1,0000 g	
DIAD	1,5	202,2	1,027	$6,73 \cdot 10^{-4}$		0,14 cm ³
Metanol	4	32,04	0,791	$1,79 \cdot 10^{-3}$		0,05 cm ³
Étanol	4	46,07	0,789	$1,79 \cdot 10^{-3}$		0,07 cm ³

3. táblázat Mitsunobu észterezés során használt reagensek és mennyiségeik

4.3.2. Módosítások savklorid intermedieren keresztül

Visszafolyós hűtővel és gáznyelető berendezéssel ellátott 50 ml-es gömlombikba nitrogén visszavezetés mellett bemértem a PIB-COOH-t, desztillált toluolt, majd a tionil-kloridot. Ezt az elegyet 3 órán keresztül refluxoltattam, majd a visszafolyós hűtőt desztillációs feltételre cseréltem le, és a felesleg tionil-kloridot kidesztilláltam a reakcióelegyből. Szobahőmérsékletre hűlés után adtam a reakcióelegyhez a további reagenseket, melyekkel a képződött savklorid észterezését, illetve aminálását végeztem el. A kísérletek beméréseit a 4. táblázat tartalmazza. Amennyiben az első lépésben képződő PIB-savkloridot (PIB-COCl) szobahőmérsékletre hűlés után feleslegben alkalmazott metanolba történő kicsapással feldolgoztam, a savklorid metanolízise történt meg.

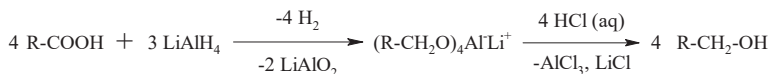
I.	mólarány	Mt (g/mol)	n (mól)	ρ (g/cm ³)	m (g)	V (cm ³)
PIB-(COOH) ₂	1	1700	$2,94 \cdot 10^{-4}$		0,5000	
SOCl ₂	5	118,97	$1,47 \cdot 10^{-3}$	1,638	0,1750	0,11
HEMA	10	130,14	$2,94 \cdot 10^{-3}$	1,071	0,3828	0,36

II.	mólarány	Mt (g/mol)	n (mól)	ρ (g/cm ³)	m (g)	V (cm ³)
PIB-COOH	1	2230	$4,48 \cdot 10^{-4}$		1,0000	
SOCl ₂	2,5	118,97	$1,13 \cdot 10^{-3}$	1,638	0,1334	0,08
propilamin	5	59,11	$2,24 \cdot 10^{-3}$	0,719	0,1325	0,18

4. táblázat Bemérések poliizobutil-savklorid szintéziséhez és további reakciójához 2-hidroxietil-metakriláttal (I.) illetve propilammal (II.)

4.3.3. Karboxilcsoport redukciója

A karboxilcsoport redukcióját hidroxilcsoporttá laboratóriumi körülmények között LiAlH_4 -gyel lehetséges elvégezni. A kísérlethez egy kétnyakú gömblombikba bémérem a számított mennyiségű LiAlH_4 -et, és nitrogén atmoszféra alatt hozzáadtam a desztillált THF-et. A PIB-COOH-ból ~10 m/m%-os THF-es oldatot készítettem, és egy csiszolatos csepegtető tölcésér segítségével lassan a 0 °C-ra hűtött LiAlH_4 oldathoz adtam. A LiAlH_4 : PIB-COOH aránya ~ 6:5 volt. Becsepegtetés után még 30 percig hagytam hűtés közben keveredni, majd előhűtött sósavas metanollal állítottam le a reakciót. Az általános reakció a 21. ábrán bemutatott egyenlettel írható le.



21. ábra A karboxilcsoport laboratóriumi redukálásának egyenlete

4.4. Karboxil végű poliizobutilén, mint felületaktív anyag

A motorolajokban használt poliizobutilén alapú adalékok sokoldalú szerepet töltenek be, többek között a poláros szennyeződések micellába zárására is alkalmasak. Az apoláros PIB lánc végén elhelyezkedő poláros karboxilcsoport feltehetően szintén alkalmas micella képzésére. Ehhez a víz:n-hexán nem elegyedő oldószerpárt vizsgáltam meg PIB-COOH jelenlétében. Egy mintatartóban azonos térfogatú kristályibolya indikátor vizes oldatát összeráztam *n*-hexánnal, PIB-allil 10 m/m%-os hexános oldatával és PIB-COOH 10 m/m%-os hexános oldatával. A fázisok ismételt elválása után a hexános fázisból vett mintát UV-látható spektrofotometriával vizsgáltam. A megfigyelések értelmezése érdekében megvizsgáltam az indikátor oldódását hexánban, PIB-allil hexános oldatában és PIB-COOH hexános oldatában is.

4.5. Analízis módszerek

A kísérletek során előállított minták átlagos molekulatömegét és molekulatömegeloszlását gélpermeációs kromatográfiával (4.5.1) és APPI(-)MS spektroszkópiával (4.5.2), szerkezetüket NMR spektroszkópiával (4.5.3) valamint FT-IR spektroszkópiával (4.5.4) vizsgáltuk. UV-látható spektrofotometriás vizsgálatokkal a PIB-COOH makromolekula hatását vizsgáltuk nem elegyedő *n*-hexán:víz rendszerre (4.5.5).

4.5.1. Gélpermeációs kromatográfia

Az előállított poliizobutilén minták molekulatömeg-eloszlását és átlagos molekulatömeg értékeit gélpermeációs kromatográfiával (GPC) határozzuk meg. A mérés elve, hogy a makromolekulák olyan töltetes kromatográfiás oszlopon haladnak keresztül, melynek töltete porózus, és a vizsgált anyaggal szembeni affinitása kicsi. A molekulák az oszlop töltetének pórusain áthaladva hidrodinamikai térfogatuktól függően eluálódnak az oszlop végén, vagyis a nagyobb méretű molekulák a kisebb elúciós térfogatnál jelennek meg.

Ezeket a méréseket Waters gyártmányú ultra-Styragel töltetű oszlopokból álló oszloprendszereken végeztük. Az oszlopok átlag pórusméretei 10^4 , 10^3 , 10^2 és 50 nm, amely széles molekulatömeg tartomány mérését teszi lehetővé. Eluensként frissen desztillált THF-et használtunk, az elúciós sebesség 1,5 ml/perc volt, a hőmérséklet 25 °C, belső standardként 10 µL sztiroil adtunk a mintákhoz. A berendezés egy differenciál refraktómeterral (RI) és differenciál viszkoziméterrel (DV) ellátott kettős detektorral van felszerelve. Minden mérést két különböző kromatogram alakjában regisztráltunk: RI és DV görbepárként. A készülék szűk molekulatömeg-eloszlású polisztirol standardokkal van kalibrálva.

4.5.2. Atmoszférikus nyomású fotoionizációs tömegspektrometria (APPI(-)-MS)

A polimerek közvetlen molekulatömeg meghatározására a tömegspektrometria is alkalmas bizonyos körülmények között. Az apoláros polimerek vizsgálata lágyionizációs tömegspektrometriás módszerekkel (pl.: MALDI: Matrix Assisted Laser Desorption Ionization, ESI: Electrospray Ionization) nehezen kivitelezhető ezen polimerek alacsony ionizálhatósága miatt. Az apoláros makromolekulák vizsgálatára az atmoszférikus nyomású fotoionizációs tömegspektrometria (APPI-MS) alkalmas, így az apoláros polimerek molekulatömege, ismétlődő egységei és végcsoportjai is meghatározhatóak. Negatív ion módú APPI körülmények között (APPI(-)-MS) fragmentáció nélkül ionizálhatóak az apoláros polimerek. Toluol dopant és szén-tetraklorid segédáram jelenlétében a polimer kloridionnal képzett, egyszeres töltésű adduktionjainak megjelenését figyelhetjük meg a tömegspektrumban [113]. A bemutatásra kerülő poliizobutilének APPI(-)-tömegspektruma klorid ionok által ionizált polimer láncok jelenlétét mutatja, vagyis az ionizáció során $[PIB+Cl]^-$ addukt ionok képződnek. A spektrum szerkezetére jellemző, hogy a megjelenő molekulaionok a polimer felépüléséből adódóan 56,1 Da távolságra eső izotópcúcsok, vagyis a különböző polimerizációs fokkal rendelkező polimer molekulák külön-külön jelennek meg a

spektrumban, ahol a jelek intenzitása arányos az analizált minta mennyiségével. Ennek ismeretében és néhány ismert összetételű oligomer kísérleti és elméleti izotóposzlásából számolva a PIB-ek végcsoportjai a pontos tömegmérések alapján meghatározhatók. A spektrumok kiértékelése a Függelékben látható 81. ábra (100. oldal) segítségével történt. A számolt m/z értékek minden esetben a bemutatott nagyított spektrumrészlet megfelelő szerkezetéhez rendelhetők. Továbbá az M_n értékeket is megkaphatjuk az $M_n = \sum I_i \cdot M_i / \sum I_i$ képlet alapján, ahol I_i az M_i tömeggel megjelenő polimer intenzitása a tömegspektrumban. Hasonlóképp megkapható az M_w , valamint a polidiszperzitás értéke is a spektrumokból az ismert összefüggések alapján.

A méréseket egy Bruker MicroTOF-Q, Qq-TOF MS készüléken végezték a Debreceni Egyetemen Dr. Kéki Sándor vezetésével. A készülék APPI forrása egy PhotoMate[®], a Syagen Ltd.-től. A poliizobutilén mintákat toluolban oldották 1 mg/mL koncentrációban. A PIB oldatokat 25 $\mu\text{L}/\text{min}$ áramlási sebességgel, a szén-tetrakloridot 200 $\mu\text{L}/\text{min}$ áramlási sebességgel juttatták közvetlenül a 400 °C-os APPI forrásba. A tömegspektrumok kiértékelése a Bruker cég DataAnalysis 3.1 szoftverével történt, a szükséges kalibrációt a 600-1600 m/z tartományban a Bruker APCI/APPI kalibráló keverékkel végezték. Az m/z értékek meghatározásának pontossága kisebb, mint 1% volt.

4.5.3. ¹H-NMR spektroszkópia

A poliizobutilén mintákról az ¹H-NMR és ¹³C-NMR felvételek Varian Gemini 2000 típusú készüléken 200 MHz-en, CDCl_3 oldószerben és szobahőfokon készültek. Az NMR spektroszkópia elsősorban a poliizobutilén láncvég kvalitatív analizésére alkalmas. A spektrumok kiértékelése során problémaként jelentkezik, hogy a polimerek láncmenti protonjainak jelei nagy intenzitással jelentkeznek a láncvégi protonokhoz képest, ezért a láncvégre utaló jelek –különösen nagyobb molekulatömegek esetén – nemegyszer a jel/zaj arány miatt nehezen értékelhetők.

4.5.4. Fourier-transzformációs infravörös (FT-IR) spektroszkópia

Az FT-IR spektroszkópiai mérések Nicolet Magna 750 FT-IR készülékkel, KBr kristály felületére felvitt PIB film mintákkal történtek. A polimer film két KBr lap közé történt feckendezésével készült. A spektrumok 4 cm^{-1} felbontással 128 scanból átlagolva lettek felvéve.

4.5.5. UV-látható spektroszkópia

A hexán-víz rendszer elegyedésének vizsgálatára UV-látható spektroszkópiát használtam. A hexános fázist tanulmányozva a spektrumot 200-800 nm tartományban vettem fel Thermo Spectronic Unicam UV500 típusú készülékkel. Referenciaként tiszta hexánt használtam.

5. Eredmények, diszkusszió

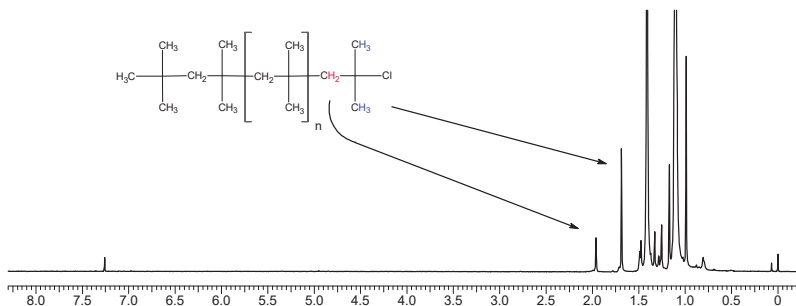
5.1. Poliizobutilén szintézise

Kutatómunkám sikeres megvalósításához elsőként adott molekulatömegű, szűk molekulatömeg-eloszlású poliizobutilén szintézisét hajtottam végre. Ez a lépés kulcsfontosságú, mivel a szabályozott molekulatömegű és monomodális termék előállításával hatással van a kapott polimer tulajdonságaira. A kutatáshoz szükséges számos kísérlet elvégzéséhez több alkalommal állítottam elő poliizobutilént allil vagy 1,1-difenil-etenil láncvéggel. Mivel a láncvégi olefinkötések reakcióját vizsgáltam, és feltehetően ezek reaktivitása nem vagy csak kis mértékben függ a lánc hosszától a vizsgált molekulatömeg tartományban (1500-2500 g/mol), a polimer szintézisek során a kvantitatív olefinkötésű láncvég mellett a szűk molekulatömeg-eloszlás és közel azonos molekulatömegű PIB-ek előállítása volt a célom. A karboxil végcsoporttal rendelkező poliizobutilén előállítását olefin végcsoportot tartalmazó PIB-ek ozonolízisével kíséreltem meg. Az izobutilén kváziélő karbokationos polimerizációját és az azt követő funkcionálizálási reakciót egy lépésben a 4.2.4.1 fejezetben leírtak alapján végeztem el. A funkcionálizáló szer kvantitatív reakciója a karbokationokkal lehetővé teszi ezen két reakció összevonását. A poliizobutilén szintézisének sémáját a Függelékben a 78. ábra (98. oldal) mutatja be monofunkciós, a 79. ábra pedig bifunkciós esetben.

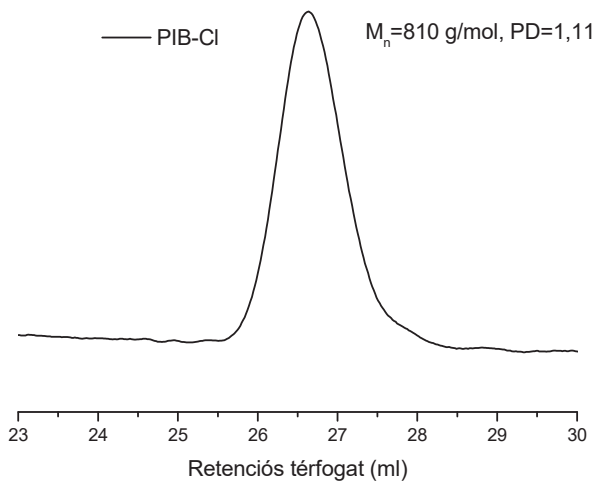
5.1.1. Allil végcsoporttal rendelkező poliizobutilén előállítása

Az izobutilén kváziélő karbokationos polimerizációja monofunkciós, 2,4,4-trimetilpentilklorid iniciátorból kiindulva, TiCl_4 katalizátor és nukleofil adalékanyag jelenlétében, $-78\text{ }^\circ\text{C}$ -on, diklórmetán/*n*-hexán (40/60 V/V%) oldószeregyben szűk molekulatömeg-eloszlású, tervezettnél megfelelő átlagos molekulatömeggel rendelkező polimert eredményez a folyamat kváziélő jellege miatt [114]. A polimerizációs rendszerből funkcionálizálás előtt vett minta a polimerizáció ellenőrzésére szolgál, ezáltal nyerhetünk információt a reakció során esetlegesen fellépő melléreakciókról, melyek a láncvégeket irreverzibilisen terminálhatják. Ezen folyamatok eredményeként olyan irreverzibilisen terminálódott poliizobutiléneket kapnánk eredményül, melyeket a 9. ábrán (18. oldal) mutattam be. A minta $^1\text{H-NMR}$ spektrumában csak a *tercier*-klorid láncvéggel rendelkező PIB (PIB-Cl) jeleit figyelhetjük meg (22. ábra), melléreakciókban kialakuló láncvégi olefinkötésekre és átrendeződött láncvégi szerkezetek megjelenésére utaló jelek nem

mutatkoznak. A láncvégre jellemző $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{Cl}$ jele 1,96, a $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{Cl}$ jele pedig 1,69 ppm-nél, a PIB láncmenti $-\text{CH}_2-$ és $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ csoportok protonjainak a jelei pedig 1,11 és 1,41 ppm-nél mutatkoznak. A minta gélpermeációs kromatográfiás vizsgálata szűk molekutaömeg-eloszlású polimer képződését igazolta (23. ábra). A bemutatott kromatogram kiértékelése alapján a polidiszperzitás kicsi ($\text{PD}=1,11$), a számszerinti átlag molekutaömeg pedig a tervezett molekutaömegnek megfelelő volt.

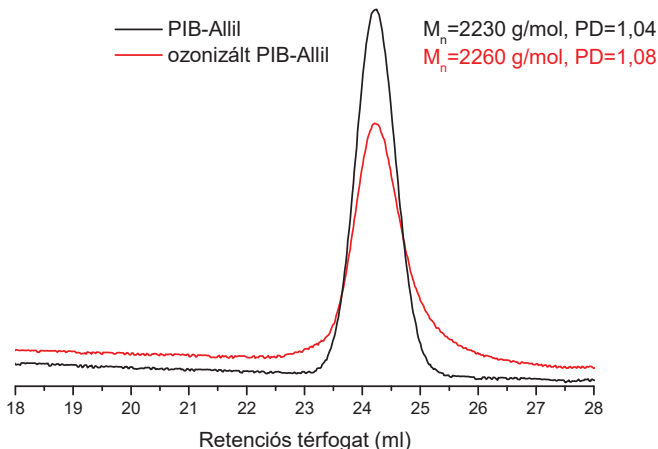


22. ábra A *tercier*-klorid láncvéggel rendelkező PIB $^1\text{H-NMR}$ spektruma



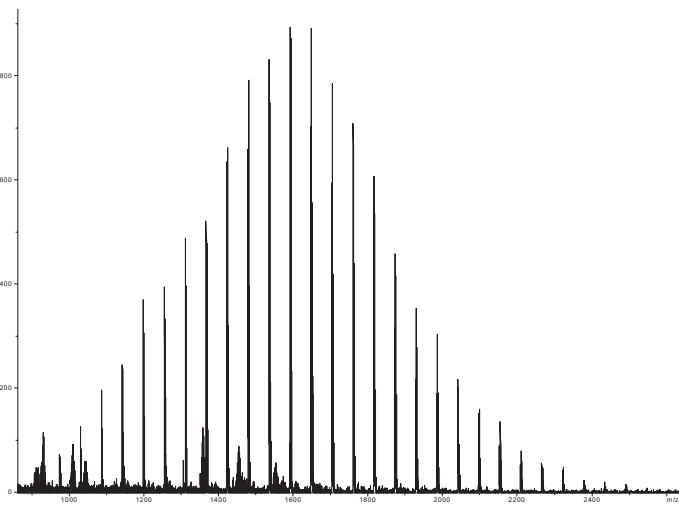
23. ábra A *tercier*-klorid láncvéggel rendelkező monofunkciós poliizobutilén GPC kromatogramja

Az allil-trimetil-szilánnal történő funkcionizálás sémáját a Függelék 80. ábrája mutatja. A funkcionizálás során képződött termék analízise géppermeációs kromatográfiás (GPC), $^1\text{H-NMR}$ és APPI(-)-MS spektroszkópiás vizsgálatokkal történt. Az analízis eredmények szerint szűk molekulatömeg-eloszlású, tervezett átlagos molekulatömegű, allil végcsoporttal rendelkező PIB-et állítottam elő. A 24. ábra egy kísérlet eredményeként kapott PIB-allil és ozonizált termékének GPC kromatogramjait mutatja be.

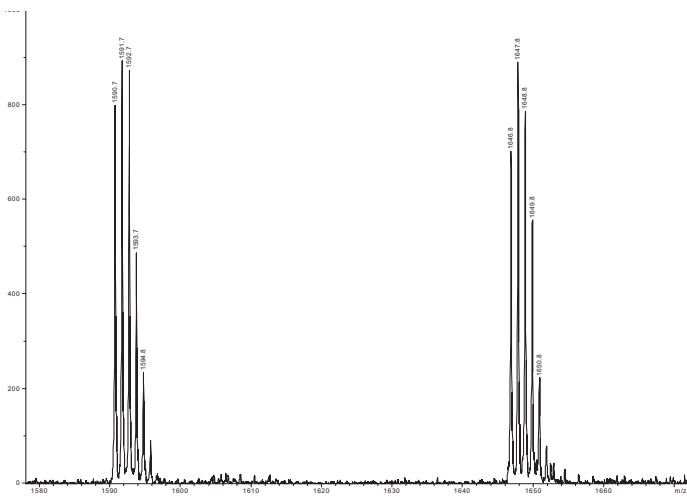


24. ábra Allil végcsoporttal rendelkező monofunkciós poliizobutilén és ozonizált termékének GPC kromatogramjai

Egy monofunkciós PIB-allilról készült tömegspektrumot a 25. ábra mutat be. A tömegspektrumban megjelenő csúcsok az ionizáció következtében kialakult $[\text{M}+\text{Cl}]^+$ addukt ionok jelei, ahol M a makromolekulát jelöli. A várt szerkezet alapján az addukt ionra számolt m/z értékek $[\text{M}+\text{Cl}]^+ \equiv [\text{C}_8\text{H}_{17} + n \cdot \text{C}_4\text{H}_8 + \text{C}_3\text{H}_5 + \text{Cl}] = \text{C}_{11}\text{H}_{22+n} \cdot \text{C}_4\text{H}_8 + \text{Cl} = 189.14 + n \cdot 56.06$ m/z értéknél jelentkeznek, ahol n a poliizobutilén polimerizációs foka. Ezek alapján a 26. ábrán bemutatott nagyításban az 1590,7 m/z csúcs a $\text{C}_{111}\text{H}_{222}\text{Cl}$ összegképlettel rendelkező, 25 ismétlődő izobutilén egységet tartalmazó allil végcsoporttal rendelkező makromolekulához rendelhető. A spektrumból a jel intenzitások alapján kiszámolhatóak az M_n , M_w és polidiszperzitás értékek is, melyek szintén szűk molekulatömeg-eloszlást igazoltak ($M_n=1030$ g/mol, $M_w/M_n=1,019$). Ezek az adatok jól egyeznek az ugyanerre a mintára GPC-vel mért értékekkel ($M_n=900$ g/mol, $M_w/M_n=1,09$) [115].

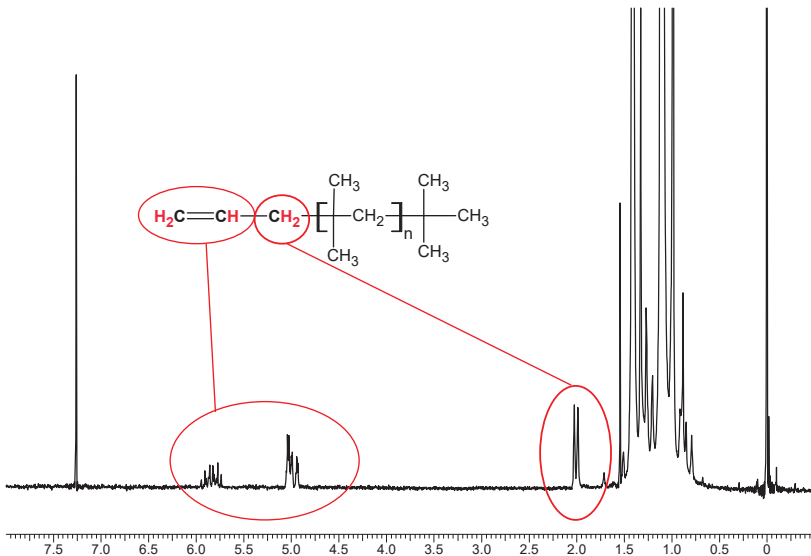


25. ábra Allil végcsoporttal rendelkező monofunkciós poliizobutilén APPI(-)-MS spektruma



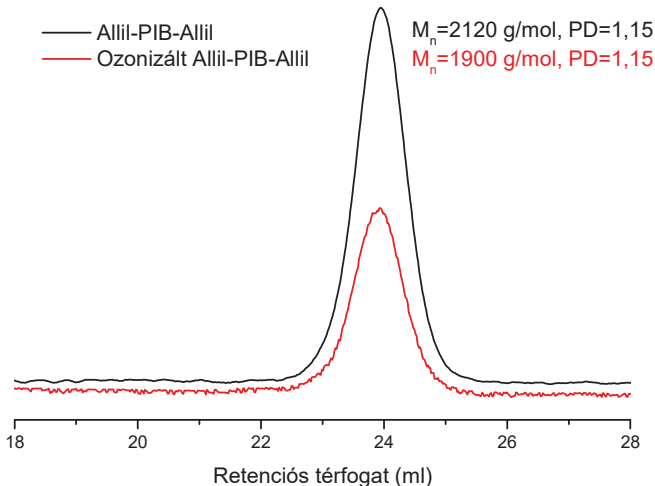
26. ábra PIB-allil APPI(-)-MS spektrumának nagyítása

A PIB ATMS-sel történő funkcionizálása után kapott allil végcsoportú PIB $^1\text{H-NMR}$ spektruma a 27. ábrán látható. A terminális $=\text{CH}_2$ csoport jele 5,01 ppm-nél, a $=\text{CH}-$ csoport multiplettje 5,82 ppm-nél, a kettős kötéssel szomszédos metilénecsoport dublettje pedig 2,02 ppm-nél jelenik meg. A tömegspektrum és az $^1\text{H-NMR}$ spektrum is igazolta a kvantitatív allil végcsoporttal rendelkező PIB sikeres előállítását.

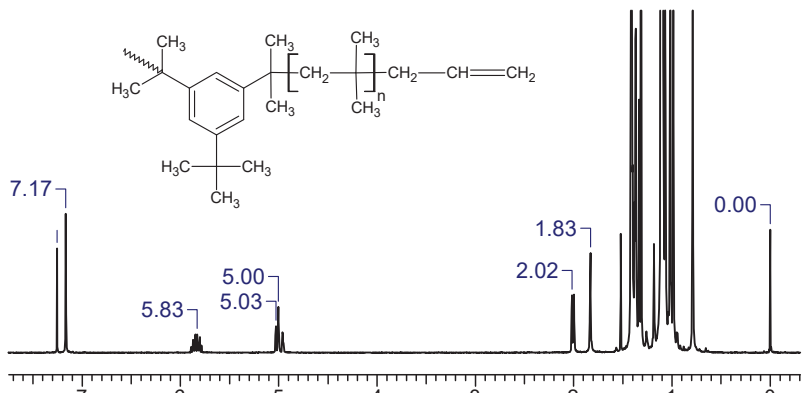


27. ábra PIB-allil $^1\text{H-NMR}$ spektruma

A bifunkciós *t*BuDCC iniciátorból induló izobutilén kvázielő karbokationos polimerizációja, majd azt követő funkcionizálása ATMS-sel mindkét láncvégén allilcsoporttal rendelkező polimert eredményez. Az előállított bifunkciós termék APPI(-)MS spektruma (Függelék 82. ábra) és GPC kromatogramja (28. ábra) szűk molekulatömeg-eloszlású poliizobutilén képződését igazolta (GPC: $M_n=2120$ g/mol, $PD=1,15$, APPI(-)MS: $M_n=1710$ g/mol, $PD=1,018$). Az $^1\text{H-NMR}$ spektrumban (29. ábra) megjelennek az allil végcsoport jelei 2,02, 5,00 és 5,83 ppm-nél, valamint az iniciátor aromás protonjainak jele 7,17 ppm-nél. A spektrum nem mutat sem *tercier*-klorid láncvégre, sem pedig átrendeződött láncvégre utaló jeleket. Ezen analízis alapján megállapítható, hogy a szintetizált bifunkciós poliizobutilén mindkét láncvégén allil végcsoporttal rendelkezik.



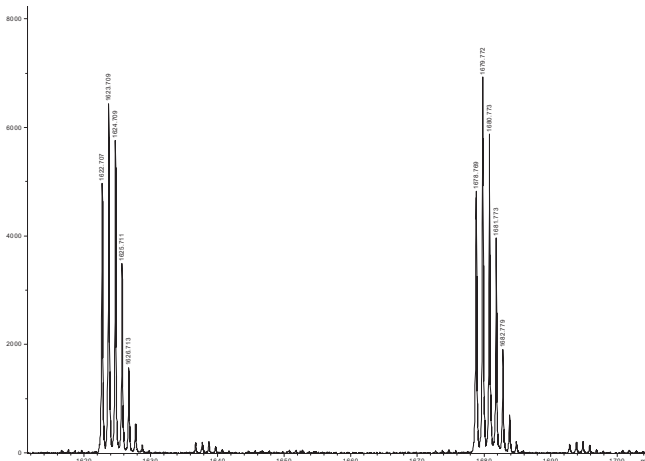
28. ábra Bifunkciós PIB-allil és ozonizált termékének GPC kromatogramjai



29. ábra Bifunkciós allil végcsoportot tartalmazó PIB $^1\text{H-NMR}$ spektruma

A bifunkciós polimer tömegspektrumának kiértékeléséhez az előbbiekből alapján az $[M+Cl]^- \equiv [C_{16}H_{24} + n \cdot C_4H_8 + 2 \cdot C_3H_5 + Cl]^- = C_{22}H_{34} + n \cdot C_4H_8 + Cl = 333,23 + n \cdot 56,06$ m/z értékek várhatóak, amennyiben mindkét láncvégen allilcsoport helyezkedik el. A spektrum nagyításában a 30. ábrán bemutatott csúcsok a 23 és 24 polimerizációfokkal rendelkező

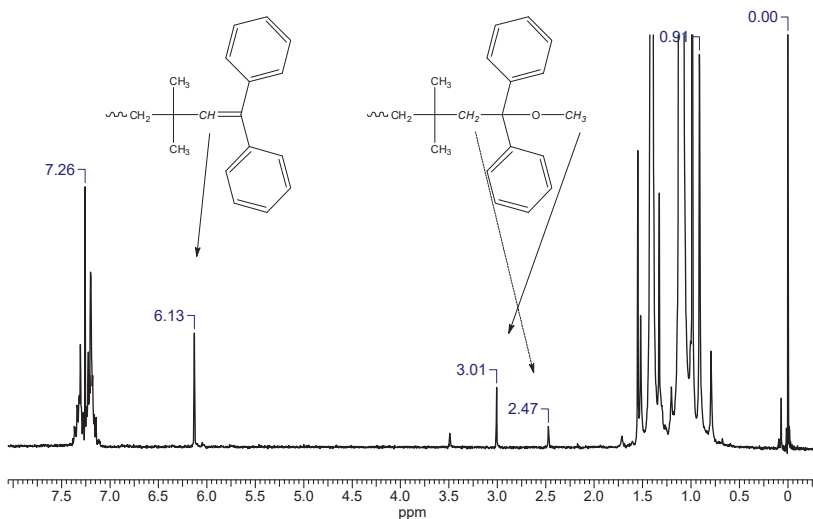
bifunkciós, allil végcsoportú PIB-ekhez rendelhetők. (A teljes APPI(-)-MS spektrumot a Függelék 82. ábrája, 101. oldal szemlélteti.) A spektrumok tanúsága szerint a bifunkciós PIB funkcionálizálása ATMS-sel szintén kvantitatívan játszódott le.



30. ábra Bifunkciós PIB-allil APPI(-)-MS spektrum részlete

5.1.2. Poliizobutilén láncvég funkcionálizálása 1,1-difenil-etilénnel

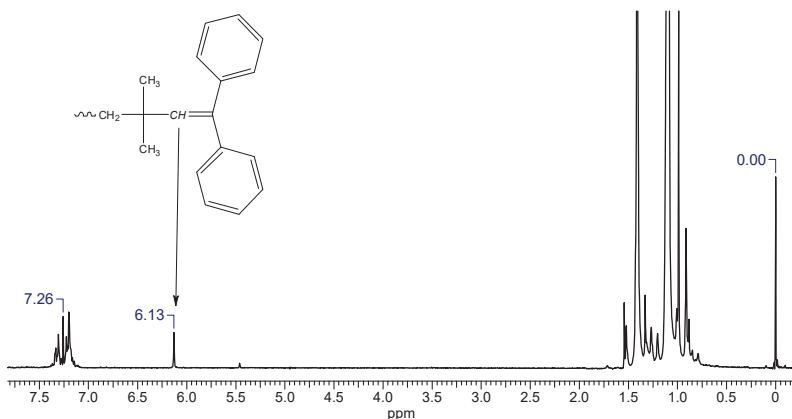
A PIB funkcionálizálása egy lépésben, a karbokationos polimerizáció körülményei között történt, DPE funkcionálizálószer adagolásával a 4.2.4.2 fejezetben leírtak szerint. A funkcionálizálás sémáját a Függelékben a 83. ábra ismerteti. Az izobutilén polimerizációjának körülményei között történő funkcionálizálás eredményeként kapott termék $^1\text{H-NMR}$ spektrumát a 31. ábra mutatja be. A $^1\text{H-NMR}$ spektrumot kiértékelve megállapítható, hogy a termék nem tartalmaz PIB-Cl-t, vagyis a DPE addíciója kvantitatívan lejátszódott. A spektrumból továbbá látható, hogy a termék 1,1-difenil-etenil és 1,1-difenil-1-metoxi végű PIB-ek elegyét egyidejűleg tartalmazta. A PIB-DPOMe végcsoport jellemző jelei 3,01 ppm ($-\text{O}-\text{CH}_3$), 2,47 ppm-nél ($-\text{CH}_2-\text{C}(\Phi)_2$), a PIB-DPV végcsoport jele 6,13 ppm-nél ($-\text{CH}=\text{C}(\Phi)_2$) látható.



31. ábra Az 1,1-difenil-etilénnel funkcionizált poliizobutilén kvencselése metanollal

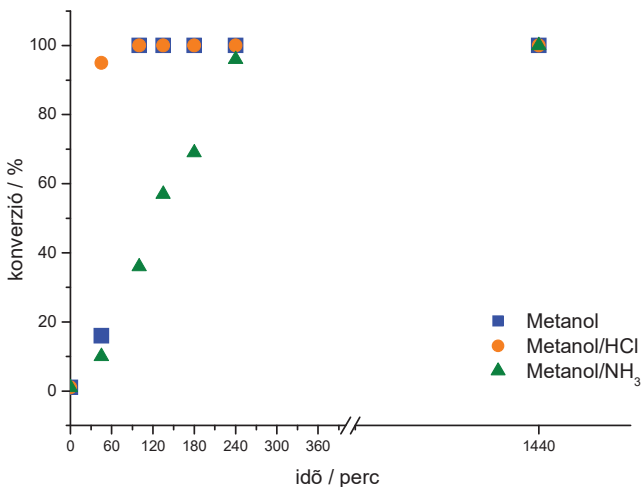
5.1.2.1. Metoxicsoport eliminációja

A láncvégi olefinkötésű (PIB-DPV) szerkezet kialakítását az irodalomban talált módszerek alapján végeztem el [81-84]. A PIB-DPOME láncvégből ezek alapján savkatalizált eliminációs reakcióban képződik PIB-DPV, mely megvalósítható a termék közvetlen feldolgozása előtt és után is. A termék feldolgozása után a polimer keveréket CHCl_3 -ban oldottam, és katalitikus mennyiségű HCl jelenlétében hajtottam végre az eliminációt, melynek eredményeként kapott termék $^1\text{H-NMR}$ spektruma a 32. ábrán látható. Az elimináció sikerességét mutatja, hogy a termék spektruma már csak az 1,1-difenil-etenil végcsoport jeleit mutatja 6,13 ppm-nél, ami a láncvégi $-\text{CH}=\text{C}(\Phi)_2$ protonnal azonosítható. A spektrumban 5,45 ppm-nél a feleslegben adagolt és el nem reagált 1,1-difenil-eten $\text{CH}_2=\text{C}(\Phi)_2$ jele látható.



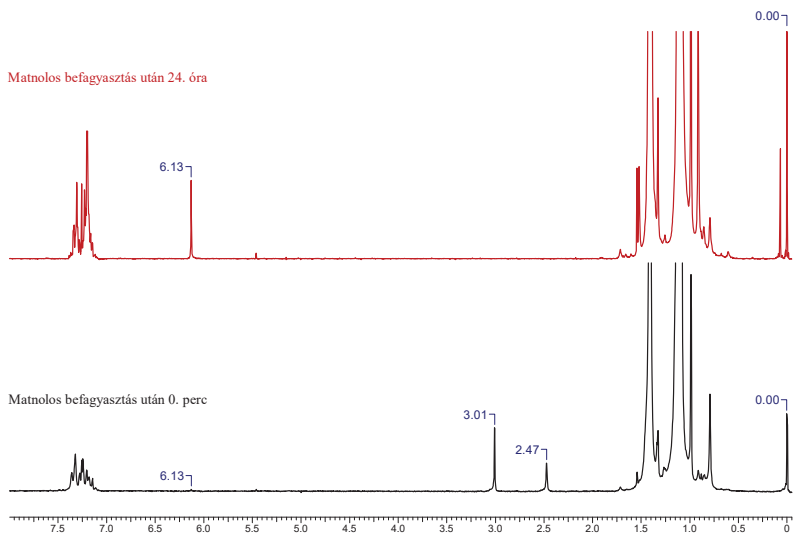
32. ábra A metoxicsoprot eliminációja után kapott termék $^1\text{H-NMR}$ spektruma

Az olefin végcsoportot eredményező eljárás egyszerűbb kivitelezése, a polimerizációt követő funkcionálizálási reakció befagyasztása után közvetlenül is megvalósítható, mivel a kvencselés során a polimerizációs reakcióban katalizátorként jelenlévő TiCl_4 a metanollal reagál HCl képződése közben, mely az eliminációt elősegíti. Az irodalmi tapasztalatok ellenőrzésére három párhuzamos reakciót végeztem el a kvencseléshez használt metanol hatásának a tanulmányozására. Metanolt, HCl gázzal telített metanolt és ammóniával telített metanolt adtam a funkcionálizálás végén a reakcióelegybe, majd hagytam szobahőmérsékletre melegedni ezeket kevertetés közben. Közben 45, 100, 135, 180, 240 perc és 24 óra elteltével vettem mintákat, melyek láncvég szerkezeteit $^1\text{H-NMR}$ spektroszkópiával vizsgáltam. Az eliminációs reakció kezdetén (0 perc) és végén (24 óra) vett minták $^1\text{H-NMR}$ spektrumait a 34., 35. és 36. ábrák mutatják be, a spektrumokból számolt konverziót pedig a 33. ábra szemlélteti az idő függvényében. A spektrumokban nem található PIB-Cl-re utaló jel, ezért megállapítható, hogy a DPE addíciója kvantitatívan lejátszódott. A kapott eredmények alapján megállapítható, hogy a kvencseléshez használt metanol minősége csak kis mértékben befolyásolja a kvencselés során elsődlegesen képződő termék összetételét.

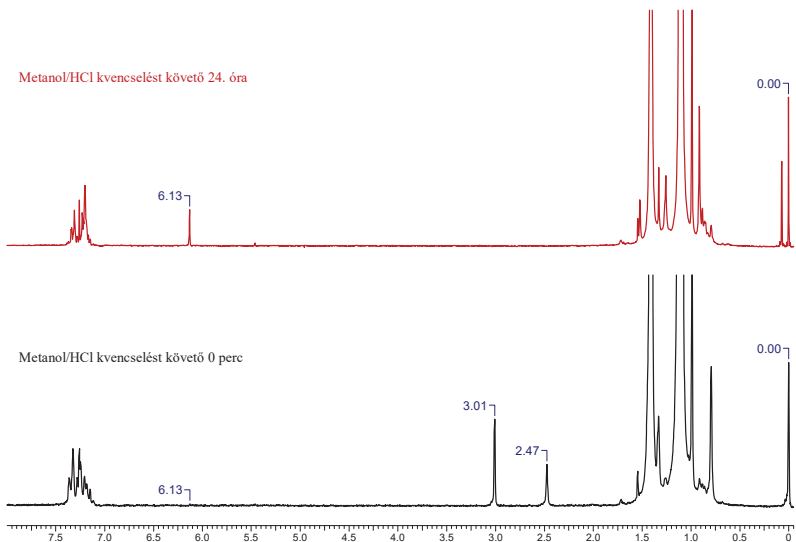


33. ábra PIB-DPOME metoxicsoportjának eliminációja az idő függvényében

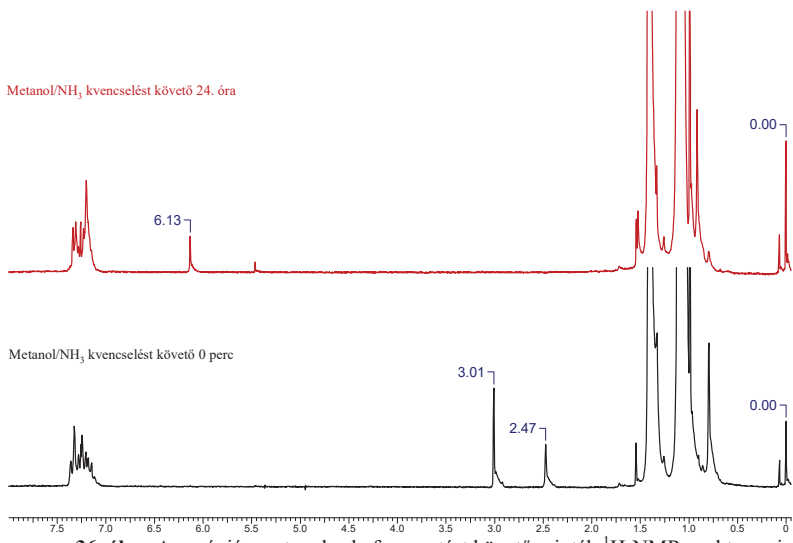
Mindhárom esetben egyidejűleg képződött PIB-DPV és PIB-DPOME, igaz a PIB-DPV-re utaló jel az ¹H-NMR spektrumban nagyon kis intenzitással jelentkezik. Míg a metanollal kvencselte reakció 0. percében a spektrumból jól kivehetően PIB-DPV képződését figyelhetjük meg (34. ábra), addig a sósavas vagy ammóniás metanol hatására a PIB-DPV-re utaló jeleket csak az alapvonal zajában találhatjuk meg (35. és 36. ábra). Ezen megfigyelésekből arra következtethetünk, hogy a kvencselésére használt metanol minősége nincs egyértelmű hatással a képződő termék összetételére. Továbbá megállapítható, hogy kvencseléssel közvetlenül nem nyerhető tiszta PIB-DPV láncvégű termék, ehhez a reakció befagyasztása után képződő PIB-DPOME és PIB-DPV láncvégek együttesét tartalmazó termék további átalakítása szükséges. Mint az jól látható a 33. ábrán, az elimináció előrehaladtával a metanolos és sósavas-metanolos reakciók 100 perc után már csak PIB-DPV terméket tartalmaztak, míg az ammóniás-metanolos reakció csak 24 óra eltelte után mutatott egységesen PIB-DPV láncvégű terméket. A PIB-DPOME láncvég metoxicsoportjának eliminációját a hőmérséklet emelése és sav jelenléte katalizálja. Leggyorsabban a metanol/HCl hatására játszódik le az elimináció ezt követi a metanolos kvencselés, végül a metanol/NH₃.



34. ábra Metanosos befagyasztást követő minták $^1\text{H-NMR}$ spektrumai

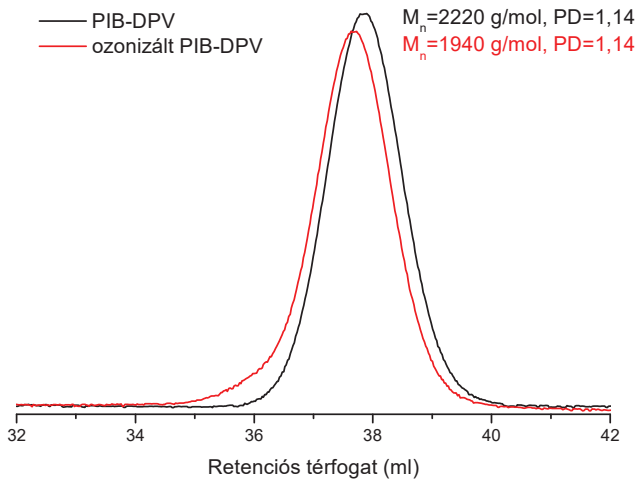


35. ábra Sósavas-metanosos befagyasztást követő minták $^1\text{H-NMR}$ spektrumai

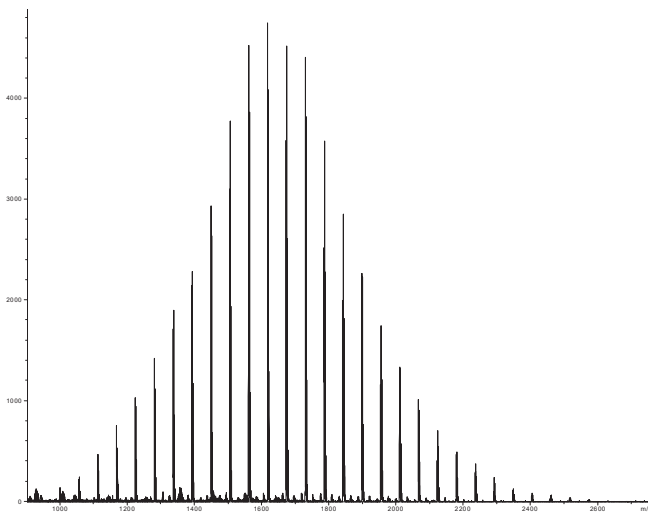


36. ábra Ammóniás-metanolos befagyasztást követő minták $^1\text{H-NMR}$ spektrumai

Figyelembe véve az elimináció vizsgálata során kapott eredményeket, a PIB-DPV előállítására vonatkozóan, további kísérleteimben az 1,1-difenil-etenil történő funkcionálizálást metanollal fagyasztottam be, és szobahőmérsékletre melegedés közben kevertetve az elegyet 100 perc elteltével dolgoztam fel a terméket. Ezzel az eljárással készült polimer GPC (37. ábra), $^1\text{H-NMR}$ (32. ábra) és APPI(-)-MS (38. ábra) analízise szerint a láncvégek szerkezete 1,1-difenil-etenil csoport, és szűk molekulatömeg-eloszlású láncok képződtek. (GPC: $M_n=2220$ g/mol, $PD=1,14$, APPI(-)-MS: $M_n=1620$ g/mol, $PD=1,010$).

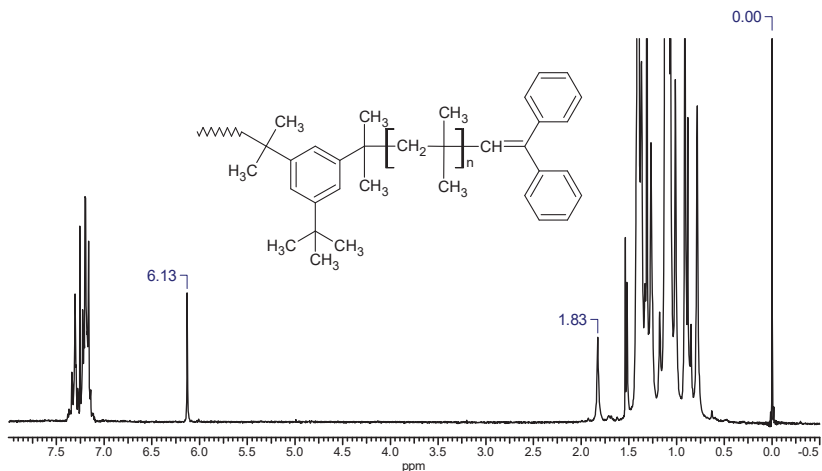


37. ábra Monofunkciós PIB-DPV és ozonizált termékének GPC kromatogramjai

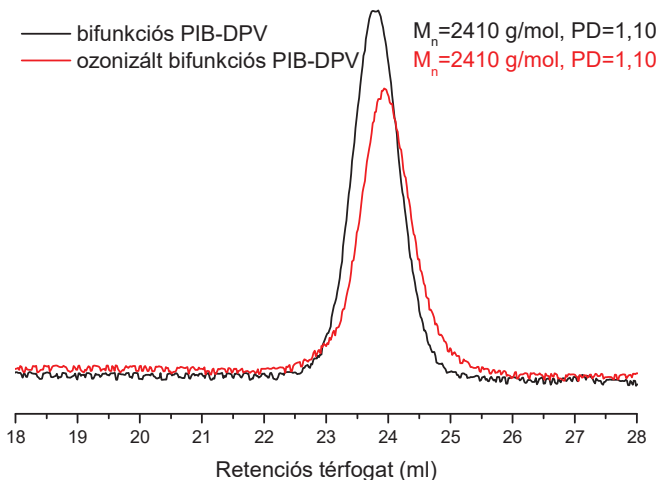


38. ábra Monofunkciós PIB-DPV APPI(-)-MS spektruma

Bifunkciós iniciátorból kiinduló izobutilén kváziélő karbokationos polimerizációja, majd 1,1-difenil-etilénrel történő funkcionálizálása olyan polimert eredményez, mely mindkét végén 1,1-difenil-etenil végcsoporttal rendelkezik. A funkcionálizálás végeztével a monofunkciós esetben kidolgozott eliminációs eljárást alkalmaztam az olefinkötés kialakításának céljából. Az így kapott termék $^1\text{H-NMR}$ spektrumán látható (39. ábra), hogy csak az olefinkötés melletti $=\text{CH}-$ protonjának jelét mutatja 6,13 ppm-nél, az 1,1-difenil-1-metoxi végcsoportra jellemző proton eltolódások hiányoznak a spektrumból, ezzel igazolva az általam kidolgozott eliminációs eljárás alkalmazhatóságát és reprodukálhatóságát. A GPC (36. ábra) és APPI(-)-MS (Függelék 84. ábra) analízis eredményei szerint szűk molekulatömeg-eloszlású poliizobutilént előállítottam elő. (GPC: $M_n=2410$ g/mol, $PD=1,10$, APPI(-)-MS: $M_n=1720$ g/mol, $PD=1,010$).

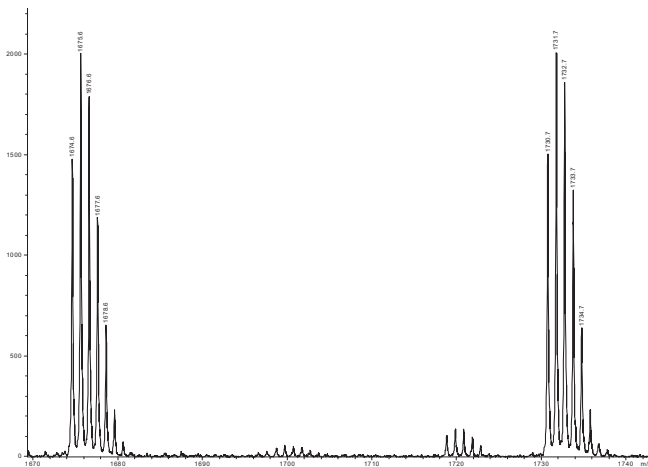


39. ábra Bifunkciós, DPE-vel funkcionálizált poliizobutilén $^1\text{H-NMR}$ spektruma



40. ábra Bifunkciós PIB-DPV és ozonizált termékének GPC kromatogramjai

A tömegspektrum nagyításában (41. ábra) megjelenő bifunkciós polimer $[M+Cl]^-$ addukt ionjaihoz rendelhető csúcsok mellett nagyon kis intenzitással megfigyelhetünk olyan jeleket is, melyeknek csak egyik láncvégén található 1,1-difenil-etenil végcsoport. Ennek egyik oka lehet például, hogy a bifunkciós iniciátornak csak az egyik iniciáló csoportja indított polimerizációt, ezáltal olyan polimer láncok is keletkeztek, melyek egyik végén DPV csoportot, a másik végén pedig az iniciátor inaktív csoportját tartalmazzák.

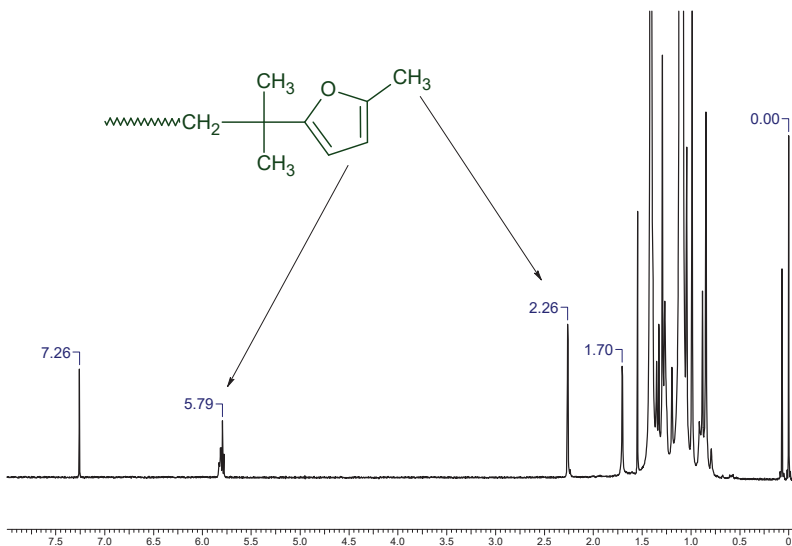


41. ábra Bifunkciós PIB-DPV APPI(-)-MS spektrum részlete

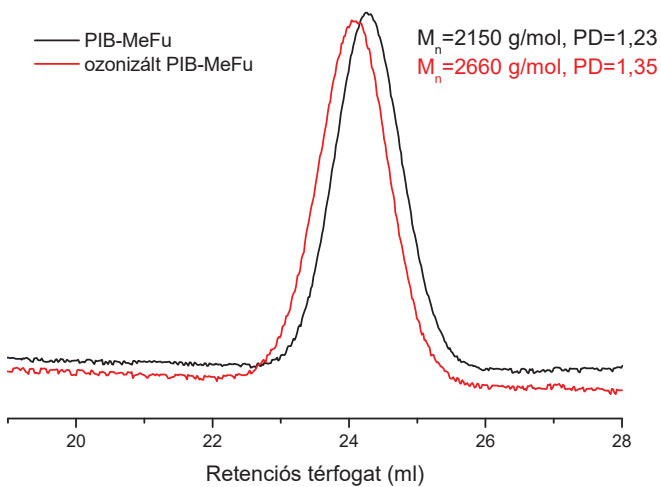
Sikerült tehát a poliizobutilén láncvég funkcionálizálását megvalósítanom 1,1-difenil-etilénnel egy egyszerű, reprodukálható módszerrel oly módon, hogy a reakció eredményeként kettős kötést végcsoportban tartalmazó, 100%-osan funkcionizált PIB-et kaptam mono- és bifunkciós esetben is.

5.1.3. Poliizobutilén láncvég funkcionálizálása 2-metil-furánnal

A poliizobutilén láncvég funkcionálizálása 2-metil-furánnal a 4.2.4.3 fejezetben leírtak és a Függelék 85. ábráján bemutatott séma alapján történt. A termék $^1\text{H-NMR}$ spektrumát felvéve (42. ábra) a 2-metil-furán 100%-os addícióját figyelhetjük meg, PIB-Cl vagy átrendeződött láncvégre utaló jelet nem láthatunk. A 2-metil-furán 5-ös helyzetben addicionálódik a PIB láncvégre, melynek karakterisztikus jelei a furángyűrűhöz 2-es helyzetben kapcsolódó metilcsoport protonjainak eltolódása 2,26 ppm-nél és a gyűrű 3-as és 4-es szénatomjához kapcsolódó protonok jele 5,78 ppm-nél mutatkoznak az $^1\text{H-NMR}$ spektrumban. A GPC (43. ábra) és APPI(-)-MS mérések eredményei szűk molekulatömegeloszlást igazoltak.

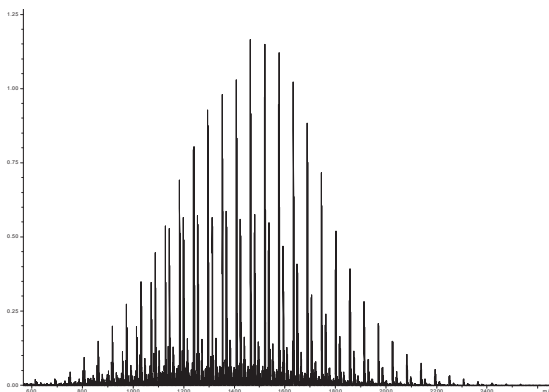


42. ábra A 2-metil-furánnal funkcionizált poliizobutilén ^1H -NMR spektruma



43. ábra A 2-metil-furánnal funkcionizált poliizobutilén és ozonizált termékének GPC kromatogramjai

A tömegspektrometriás vizsgálat eredményeként kapott spektrum a 44. ábrán látható. A spektrum szűk molekulatömeg-eloszlású, de eltérő láncvéggel rendelkező polimerek keverékét mutatja. A spektrum intenzív jelei a 2-metil-furánnal funkcionizált PIB [PIB-MeFu+Cl]⁻ addukt ionjainak m/z értékeivel azonosíthatók. A spektrum kis intenzitású jelei minden valószínűség szerint a minta APPI körülmények között történő fragmentációjának következtében jelennek meg. A spektrum nagyítása a Függelék 86. ábráján látható.



44. ábra A 2-metil-furánnal funkcionizált poliizobutilén APPI(-)-MS spektruma

5.2. Karboxil végcsoporttal rendelkező poliizobutilén szintézise

A kívánt karboxil funkciós poliizobutilén előállítását az allil-, 1,1-difenil-etenil és 2-metil-furán láncvégek oxidatív átalakításával kíséreltem meg. A reakció célja egy olyan eljárás kifejlesztése volt, mely egyszerűen, reprodukálható módon és nem utolsó sorban kvantitatívan alakít ki karboxil funkciós csoportot a PIB láncvégén. Az ózonnal történő reakció előnye, hogy az ózon a kettős kötéseket pillanatszerűen, 100%-ban oxidálja, a reakció végzetével pedig az oxidálószer feleslege könnyen eltávolítható, azaz ebből a reagensből nem marad vissza sem felesleg, sem pedig melléktermék. Az olefin végcsoportot tartalmazó poliizobutilének ozonolízisének vizsgálata során az oldószer, hőmérséklet, reakcióidő és ózonfelesleg hatását tanulmányoztam az optimális reakciókörülmények kidolgozásához. Munkám kezdeti szakaszában egy régi mikroozonizátort használtam az ózon generálásához, mely működése megbízhatatlan volt. Sajnos ez csak számos kísérlet elvégzése után derült ki,

mivel az eredmények nem tűntek reprodukálhatónak. Míg például egyik esetben az ozonolízis 1 óra alatt lezajlott, addig egy másik esetben, bár a körülmények azonosak voltak, a reakció több óra elteltével sem mutatott eredményes oxidációt. Azonban ezek a kísérletek sem voltak eredmény nélküliek, mert számos megfigyelést tettem, melyek későbbi munkámban az egyszerűbb reakciókörülmények és módszerek kidolgozásához vezetett.

Elvégeztük egy ún. ozonizáló lombik tökéletesítését a kísérletek egyszerűbb kivitelezéséhez. A berendezés sematikus rajza a Függelék 91. ábráján látható. A csiszolatos lombikhoz olyan feltétet terveztünk, mely a gáz bevezetését a reakcióelegybe egy lyuggatott gömbben végződő üvegcsőven keresztül valósítja meg, ezáltal segítve az ózon minél hatékonyabb eloszlását és oldódását a reakcióelegyben. Az átbuborékoló és a reakcióelegyből távozó gázok pedig egy kivezető csőven keresztül hagyják el a lombikot, lehetővé téve az el nem reagált ózon elnyelését. A megfelelő körülmények között kivitelezett kísérletek bizonyították, hogy az ozonolízis alkalmazható a PIB láncvégén elhelyezkedő olefinkötések kvantitatív elbontására.

PIB-allil ozonolízise során megfigyeltük a gyűrűs ozonid szerkezet kialakulását, melynek elbontása termikus módszerrel vált eredményessé. Ezt az 5.2.1 alfejezetben tárgyalom részletesen.

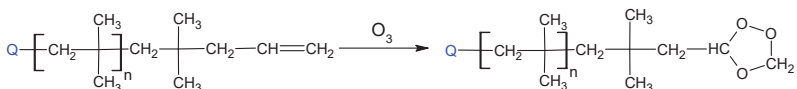
A reakcióidő vizsgálata során tett megfigyelések alapján a reakcióidő optimalizálásra volt szükség, mivel hosszú reakcióidőknél a termékek spektruma olyan termékek képződését is mutatta, melyek feltehetőleg az ózon erélyes oxidáló jellege miatt alakultak ki. Itt gondolhatunk például különböző peroxid jellegű vegyületek képződésére, melyek gyökös folyamatokat indítva akár az oldószerral akár a polimer láncsal reagálhatnak, ezáltal befolyásolva a képződött termék összetételét. Ezek a folyamatok leginkább az aromás iniciátort tartalmazó bifunkciós PIB-ek esetén válhatnak számottevővé. A reakcióidő megfelelő megválasztásával elérhető, hogy az aromás molekularészletek minél kisebb mértékben reagáljanak az ózonnal.

A különböző oldószerekben végzett ozonolízisek eredményeként megállapítottam, hogy THF nem használható ozonolízis során a PIB oldószereként, mivel az ózon a THF-et is oxidálja. A hexán, diklór-metán és toluol viszont alkalmas reakcióközege a reakciónak, mivel ezen oldószerek nem lépnek reakcióba az ózonnal az alkalmazott körülmények között. Az ¹H-NMR analízisek azonos termék képződését igazolták mindhárom oldószერben az alkalmazott reakcióidőknél. Ennek ellenére a legtöbb kísérletet hexánban végeztem el, mivel a polimer oldhatósága még alacsony hőmérsékleten is hexánban a legjobb, illetve irodalmi adatok alapján az ózon még hosszú reakcióidők mellett sem lép reakcióba az *n*-hexánnal.

A hőmérséklet hatása nem mutatott eltérést az ozonolízis során képződött termék összetételére. Egyedüli eltérés a szobahőmérsékleten és alacsony hőmérsékleten végzett reakciók között a kvantitatív reakció eléréséhez szükséges időben mutatkozott. Ennek oka visszavezethető a gázok oldhatóságának csökkenésére a hőmérséklet emelkedésével.

5.2.1. Allil végcsoporttal rendelkező PIB ozonolízise

Az allil végcsoport ozonolízisét mind monofunkciós, mind bifunkciós PIB esetén alacsony hőmérsékleten és szobahőmérsékleten vizsgáltam. Hexánban és toluolban a reakciót -78 °C-on végeztem, míg diklór-metánban -20 °C-on, mivel a poliizobutilén oldhatósága diklór-metánban alacsony hőmérsékleten korlátozott. A reakció vizsgálata során elsődlegesen megállapítható, hogy az allil végcsoport reakciója ózonnal a 45. ábrán látható ozonidgyűrűs termék képződését eredményezi.



45. ábra Allil végcsoporttal rendelkező PIB ozonolízise

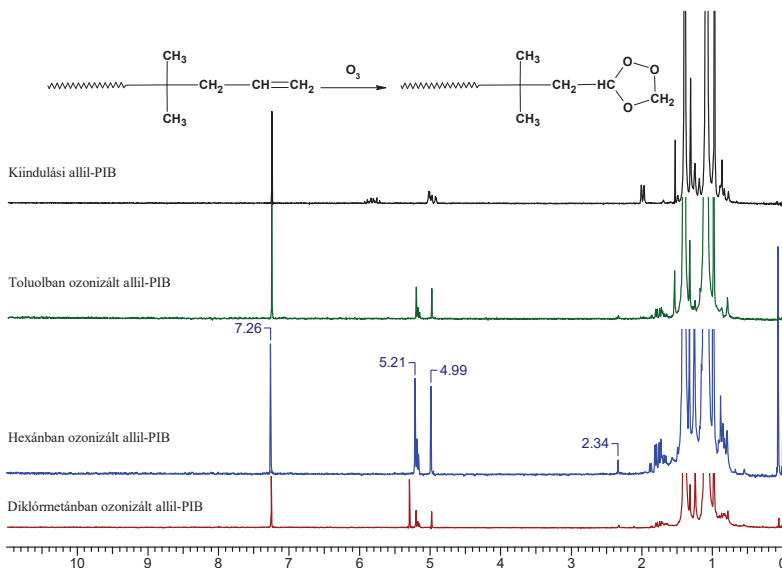
A reakciókörülmények optimalizálása során megállapítottam, hogy az alacsony hőmérsékleten végrehajtott ozonolízis végét az oldatban megjelenő ózon kék színe jelzi. Ez az irodalomban is leírt megfigyelésekkel összhangban áll, miszerint a reakcióelegyben csak az olefinek elreagálása után jelenik meg az ózon feleslege. Alacsony hőmérsékleten ez szemmel látható, mert az ózon jellegzetes kékes színe a reakcióelegyben láthatóvá válik (46. ábra).



46. ábra Ozonolízis során megfigyelhető az oldószerben megjelenő felesleg ózon kék színe

Monofunkciós PIB-allil ozonolízisekor képződött termék ¹H-NMR spektrumát a 47. ábra mutatja be. A felső spektrum a kiindulási polimerről, az alsó három pedig a különböző

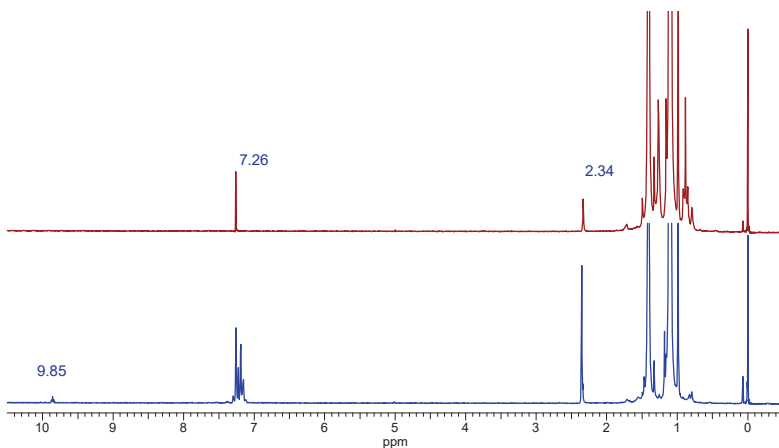
oldószerekben végzett reakciók termékéről készült. A termék spektrumának szerkezete a kiindulási anyag spektrumához képest megváltozott. Az allil végcsoportra jellemző terminális $=CH_2$ csoport jele 5,01 ppm-nél, a $=CH-$ csoport multiplettje 5,82 ppm-nél, a kettős kötéssel szomszédos metilénecsopott dublettje pedig 2,02 ppm-nél az ozonolízis után már nem jelennek meg a termékben, vagyis az ózon a kettős kötések kvantitatív átalakulását eredményezte. Az allilcsoport két multiplettje helyett két szingulettet és egy triplettet találhatunk a spektrumban. Ez a spektrum egy gyűrűs ozonid szerkezetnek feleltethető meg. Ebben, a gyűrűvel szomszédos láncvégi $-CH_2-$ jele (1,8 ppm) multiplett, a gyűrű $-CH$ jele nagyeltolódású (5,2 ppm) triplett, a gyűrű $-CH_2$ jele pedig a két szingulett 5,00 és 5,21 ppm-nél (a két proton nem ekvivalens a rögzített szerkezet miatt). Az 1H -NMR spektrumban 2,34 ppm-nél megjelenő protonokat a karboxil végcsoport melletti $-CH_2-$ jeleivel azonosíthatjuk, vagyis kis mértékben képződött karboxil végű poliizobutilén is.



47. ábra Allil végcsoporttal rendelkező PIB ozonolízise során képződő ozonid gyűrűs szerkezet igazolása 1H -NMR spektroszkópiával

Az ozonidgyűrű karboxil végcsoportot eredményező bontását termikusan valósítottam meg. Ehhez a polimert toluolban oldottam és 24 órán keresztül refluxoltattam. A reakció

végeztével kapott termék $^1\text{H-NMR}$ spektruma a 48. ábrán kék színnel látható. Megfigyelhetjük, hogy az ozonid végcsoportra jellemző eltolódások a spektrumban már nem mutatkoznak, míg 2,34 ppm-nél a láncvégi karboxilcsoport melletti $-\text{CH}_2-$ protonokkal azonosított jel továbbra is megfigyelhető és intenzitása is megnövekedett. A 9,85 ppm-nél aldehid jelenlétére utaló jel a tisztítás után már nem mutatkozik a spektrumban (48. ábra pirossal jelölt spektruma). Ebből arra következtethetünk, hogy a spektrumban megjelenő aldehidcsoport nem a PIB lánchoz kapcsolódik, vagyis a toluolban végzett hőkezelés során képződő társtermékét figyelhetjük meg ily módon. Az ozonidgyűrű termikus bontását reflux körülmények között elvégeztem más alacsonyabb forráspontú oldószerekben is, de ezek a kísérletek nem vezettek eredményre, az ozonid gyűrű nem bomlott el teljesen sem diklór-metánban, sem tetrahydrofuranban vagy hexánban.

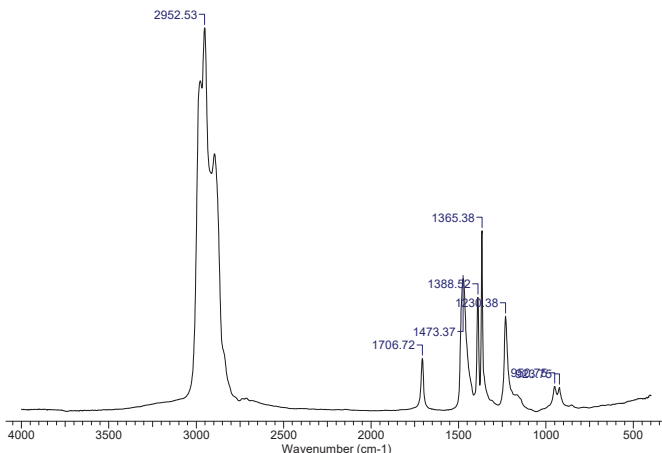


48. ábra Ozonid gyűrűs poliizobutilén hőkezelése (kék) és tisztítása után (piros) kapott termék $^1\text{H-NMR}$ spektrumai

Csoportunk egy rövid időre kipróbálásra kapott egy Synthos 3000 típusú mikrohullámú készüléket. A készülék nyomásálló reaktorcsövekkel volt felszerelve, mely ötletet adott arra, hogy a hőkezelést elvégezzem ebben a reaktorban az ozonolízis során alkalmazott oldószerekben, de forráspontjuknál magasabb hőmérsékleten, ezzel egyszerűsítve az eljárást. Így a hexánban és diklór-metánban végzett ózonolízis után a reakcióelegyeket a reaktorcsövekbe töltöttem és $110\text{ }^\circ\text{C}$ -ra fűtöttem őket 15 percig. A hőkezelés végeztével a termékek analízise alapján az alkalmazott reakcióidő alatt az ozonidok bomlása megindult, de

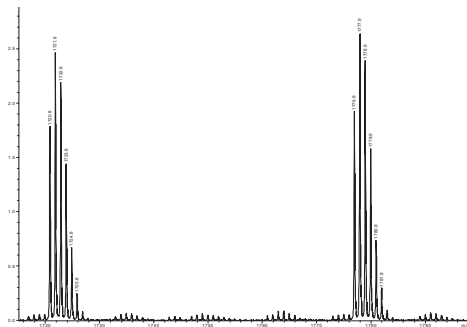
nem bomlottak el teljes mértékben. Sajnos további kísérletekre nem volt módom, így az eljárás optimalizálását, ami hosszabb reakcióidők alkalmazását igényelte volna, nem tudtam elvégezni.

A toluolban végzett hőkezelés után kapott termékről készült $^1\text{H-NMR}$ spektrumon (48. ábra) a karboxil vegyületek spektrumában megjelenő nagyeltolódású $-\text{COOH}$ protont nem láthatjuk. Ennek oka, hogy a karbonsavak savanyú $-\text{OH}$ hidrogénje közismerten ellaposodó, gyakran azonosíthatatlan jelet ad. A tömegspektrometriás és FT-IR vizsgálatok viszont egyértelműen karbonsav keletkezését igazolták. A 49. ábrán látható FT-IR spektrum mutatja a karbonilsoport vegyértékrezgésének sávját 1706 cm^{-1} -nél.



49. ábra Monofunkciós PIB-allil ozonolízise és hőkezelése után kapott termék FT-IR spektruma

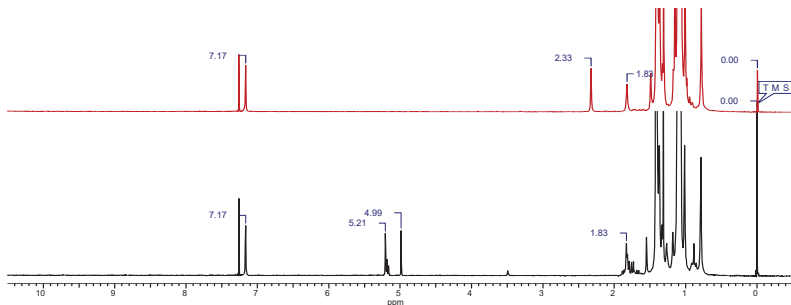
Az 50. ábrán látható tömegspektum alapján pedig a molekulacsúcsok megfeleltethetők a $[\text{PIB-CH}_2\text{-COOH+Cl}]^+$ szerkezettel. A spektrumok alapján tehát egyértelműen kijelenthetjük, hogy a karboxil végcsoporttal rendelkező poliizobutilén szintézise az allil végcsoport ozonolízisével sikeresnek bizonyult a fent ismertetett kétlépéses eljárással.



50. ábra Monofunkciós PIB-allil ozonolízise, majd azt követő hőkezelése után kapott APPI(-)MS spektrum részlete

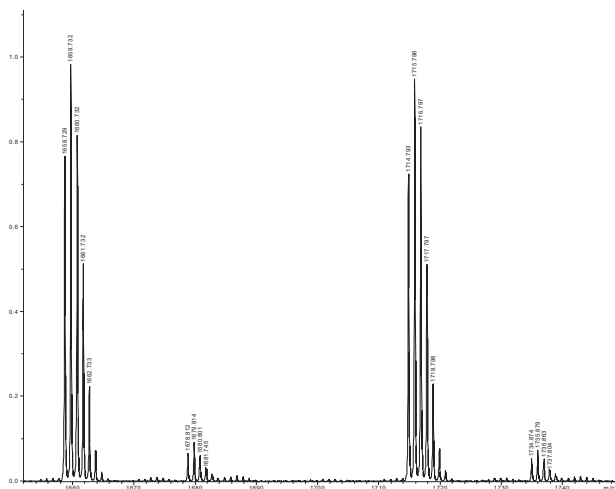
A tömegspektrometriás (Függelék 87. ábra) és GPC (lásd. 24. ábra, 48. oldalon) mérések továbbra is szűk molekulatömeg-eloszlást igazoltak, és az átlagos molekulatömeg sem változott jelentős mértékben, vagyis a reakció során nem lépett fel sem a polimer lánc tördelődése, sem pedig a láncok összekapcsolódása.

A monofunkciós PIB-allil estében karboxil végcsoporttal rendelkező PIB előállítására kidolgozott eljárást alkalmaztam a továbbiakban bifunkciós allil végcsoporttal rendelkező poliizobutilénre is. Ezek alapján a polimeret hűtött reakcióközegben ozonizáltam a felesleg ózon megjelenéséig. Az 51. ábrán bemutatott $^1\text{H-NMR}$ spektrumokon alul az ozonolízis során kialakult ozonid gyűrűt azonosíthatjuk, míg felül a termékről hőkezelés után készült spektrumot láthatjuk.



51. ábra Bifunkciós PIB-allil $^1\text{H-NMR}$ spektrumai ozonolízis (fekete) és hőkezelés (piros) után

A spektrumot kiértékelve megállapíthatjuk, hogy a végtermék nem tartalmaz sem allil, sem pedig ozonid végcsoportokat, egyedül a láncvégi karboxil funkciós csoport melletti -CH₂- csoport eltolódásai láthatók 2,34 ppm-nél. Erre bizonyítékként szolgál a mintáról készült APPI(-)-MS spektrum is (52. ábra).



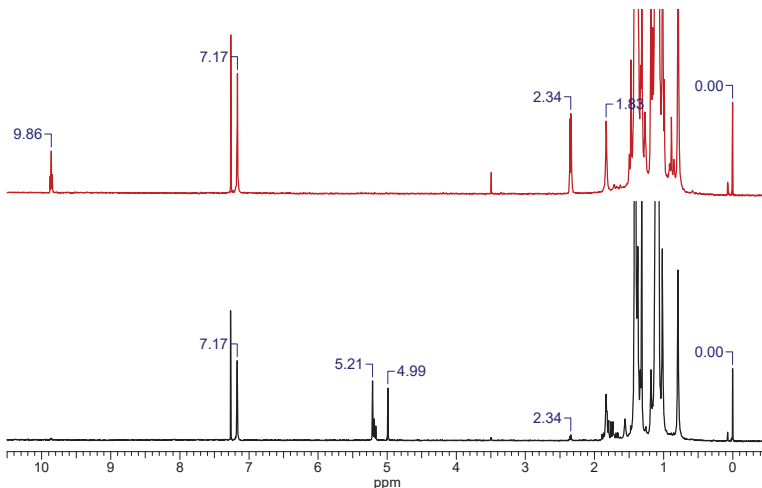
52. ábra Bifunkciós PIB-allil ozonolízis és hőkezelés után felvett APPI(-)-MS spektruma

Az 52. ábrán bemutatott APPI(-)-MS spektrum nagyításában látható, hogy a 23 és 24-es polimerizációfokkal rendelkező bifunkciós karboxil végcsoporttal rendelkező PIB intenzív jelei mellett kis intenzitású jeleket figyelhetünk meg. Ezek az egymástól ugyancsak 56,1 Da távolságban jelentkező izotópcsúcsok a kiindulási bifunkciós PIB-allillal azonosíthatók. Megállapítható tehát, hogy a reakció ebben az esetben nem zajlott le 100 %-ban, mely csak az MS mérésekkel vált bizonyítottá. Az ¹H-NMR spektrumban a kiindulási polimerre jellemző eltolódásokat nem figyelhettük meg, a kis láncvégi funkciós csoport koncentráció miatt.

A GPC (28. ábra) és tömegspektrometriás (Függelék 88. ábra) vizsgálatok tanúsága szerint az ozonolízis és hőkezelés nem változtatta meg jelentősen a termék átlagos molekulatömegét és molekulatömeg-eloszlását, vagyis ebben az esetben is sikeres polimeranalóg reakciót hajtottam végre.

Amennyiben az ozonolízist hexánban vagy diklór-metánban végezzük, a hőkezelési

lépés oldószer váltását igényli. A reakció egyszerűsítése érdekében az ozonolízist elvégeztem toluolban is, majd a felesleg ózon eltávolítása után hőkezelttem a polimert. Az ozonolízis után vett minta és a hőkezelés után kapott termék $^1\text{H-NMR}$ spektrumait az 53. ábra mutatja be. A spektrumokon láthatjuk, hogy első lépésben ozonid gyűrűs szerkezet alakul ki a láncvégen, mely hőkezelés hatására karboxil- és aldehydcsoportok képződése közben bomlik el. A spektrumban látható aldehydre utaló jel 9,86 ppm-nél, mint azt a monofunkciós allil végű poliizobutilén esetében bemutattam, a hőkezelés során képződő aldehyd társtermékhez rendelhető.

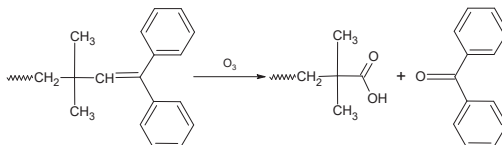


53. ábra Toluolban végzett bifunkciós PIB-allil ozonolízise (fekete) és hőkezelés (piros) után felvett $^1\text{H-NMR}$ spektrumok

Az előzőekben ismertetett, hexánban végzett reakció spektrumával összehasonlítva (51. ábra) megállapítható, hogy a reakció azonos lefolyású volt toluolban is, elsőként az ozonid gyűrűs polimer képződését figyelhetjük meg, majd a hőkezelés az ozonid bomlását eredményezte. A 2,34 ppm eltolódásnál megjelenő protonok jele a karboxilcsoport melletti $-\text{CH}_2-$ csoporttal azonosítható, akárcsak az előbbi esetben. Megállapítható tehát, hogy toluolban végezve az allil végű PIB ozonolízisét, oldószerváltás nélkül juthatunk karboxil végű poliizobutilénhez.

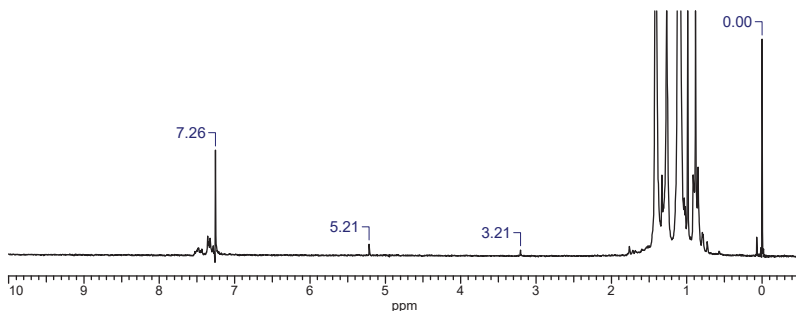
5.2.2. PIB-DPV ozonolízise

Az 1,1-difenil-etenil végcsoporttal rendelkező poliizobutilének ozonolízisét az ismertetett módon, különböző oldószerekben, alacsony hőmérsékleten az ózon színének megjelenéséig folytattam. Ebben az esetben az 53. ábrán látható folyamat lejátszódása várható.



54. ábra Az 1,1-difenil-etenil végcsoport ozonolízise

A 40. ábrán (60. oldal) bemutatott összehasonlító GPC kromatogramok alapján megállapítható, hogy a reakció nem befolyásolta jelentősen a polimer átlagos molekulatömegét. Az ¹H-NMR vizsgálat szerint a PIB-DPV ozonolízise már az első lépésben az olefinkötés teljes bontását eredményezte. A kiindulási polimer olefinkötés melletti metincsoport protonjának jele 6,13 ppm-nél már nem látható a termék ¹H-NMR spektrumában (55. ábra).

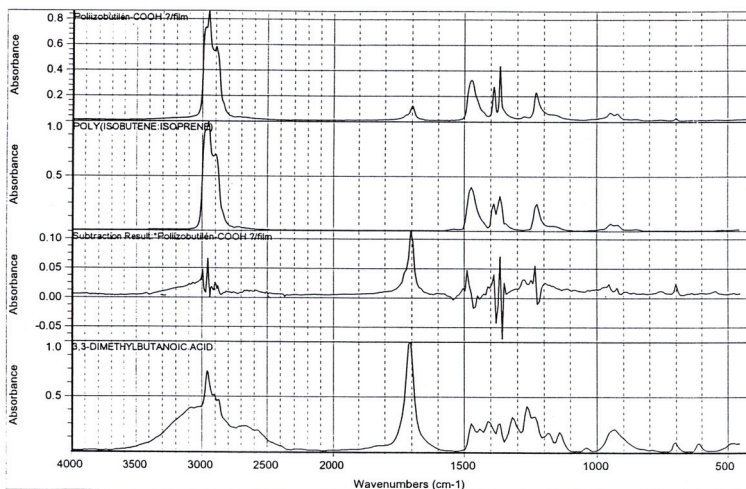


55. ábra PIB-DPV ozonolízise után kapott termék ¹H-NMR spektruma

Amennyiben a reakció az 54. ábra szerinti termékek képződését eredményezi, akkor a kialakuló karbonsav végcsoport melletti metil- és metilénsoportok protonjainak eltolódása a spektrum alacsony eltolódású tartományában várható. Ezek elkülönítése a szintén 0,8-1,8 ppm tartományban mutatkozó láncmenti protonok jelének nagy intenzitása miatt nem

végezhető el megbízhatóan. A spektrumban újonnan megjelenő két csúcás 3,21 és 5,21 ppm-nél, valamint az aromás tartományban látható protoneltolódások arra utalnak, hogy a reakció nem egységes termék képződését eredményezi.

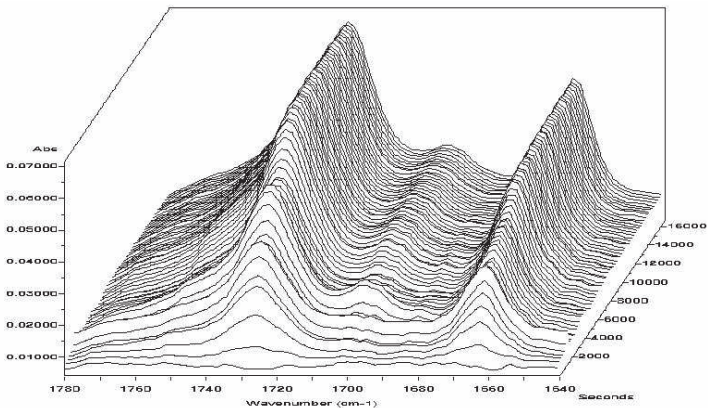
Mivel felmerült a karbonsav keletkezése a szerkezet igazolását FT-IR vizsgálattal is elvégeztük. A termék FT-IR spektrumában (56. ábra) megfigyelhető karbonilcsoportra jellemző vegyértékrezgési sáv 1730 cm^{-1} -nél és a 2500 – 3500 cm^{-1} -nél jelentkező széles sáv igazolja a karbonsav jelenlétét. Az IR spektrum modellvegyületekkel való összehasonlítása is karboxil végcsoport keletkezését bizonyítja.



56. ábra PIB-DPV ozonolízise után kapott termék FT-IR spektruma

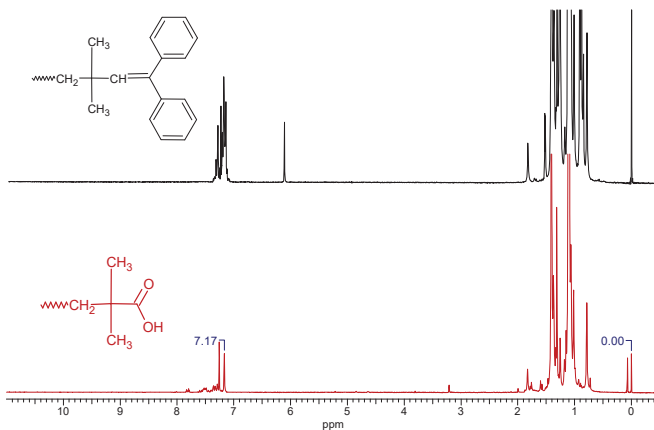
Alkalmam nyílt egy ASI ReactIR 1000 típusú készülékkel is megvizsgálni a PIB-DPV ozonolízisét in-situ módon. A készülék meghatározott időközönként rögzített FT-IR spektrumait az 57. ábrán láthatjuk. A spektrumokból jól látható, hogy az idő előrehaladtával az 1730 cm^{-1} -nél és 1666 cm^{-1} -nél jelentkező sávok növekedésnek indulnak. Az egyik a polimer lánc végén kialakuló karboxilcsoport karbonil sávja, míg másik a társterméként képződő benzofenonhoz rendelhető. A benzofenon társtermék konjugált elektronrendszere hajtóerőt jelenthet az ozonidból való kilépésre, amelynek eredményeképpen az ozonizáló reaktorban karboxil funkcionizált PIB keletkezhetett. Az eddig ismertetetteken kívül látható még két kisebb intenzitású sáv is a karbonil vegyértékrezgés tartományában. Az ozonolízis mechanizmusa alapján feltételezhető, hogy ezen két sáv szintén egy karboxil és keton vagy

aldehidosoporthoz rendelhető (egyik 1690 cm^{-1} -nél, másik pedig az 1730 cm^{-1} -es sáv vállaként jelenik meg). Az $^1\text{H-NMR}$ spektrumban megjelenő kis intenzitású csúcsok ismeretében és az FT-IR spektrum alapján olyan társtermék képződését feltételezzük, mely az aromás gyűrű oxidációja következtében jön létre. A termékről nem készült tömegspektrum, így a kialakuló szerkezetről nem állapítható meg biztonsággal, hogy csak mint „szennyező” van jelen a termék spektrumában, vagy a polimer láncvégehez kapcsolódva található meg.



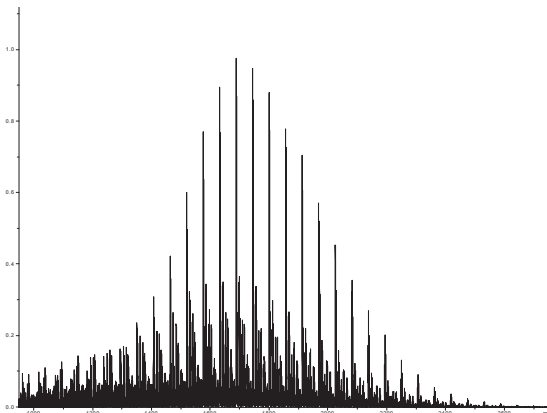
57. ábra PIB-DPV ozonolízisének követése ASI ReactIR 1000 típusú készülékkel

Bifunkciós PIB-DPV ozonolízisét elvégezve a termékről készült $^1\text{H-NMR}$ spektrumot összehasonlítva a kiindulási polimer spektrumával (58. ábra) megállapítható, hogy a reakció a láncvégi olefinkötések 100%-os bontását eredményezte. A spektrumban szintén megjelennek kis intenzitással a monofunkciós esetben is ismertetett 3,21 és 5,21 ppm eltolódásoknál mutatkozó csúcsok.



58. ábra Bifunkciós PIB-DPV összehasonlító $^1\text{H-NMR}$ spektruma

A termékről készült APPI(-)-MS spektrum (59. ábra) az $^1\text{H-NMR}$ mérésekkel összhangban keverék termék képződését mutatja. Szem előtt tartva, hogy az ozonolízis előtt már a kiindulási polimer sem volt egységes (monofunkciós és bifunkciós láncvégeket is azonosítottunk az MS mérések alapján), várható volt, hogy a reakció után felvett tömegspektrum is összetett szerkezetet mutat. A nagyításban bemutatott intenzív csúcsok a mindkét láncvégen karboxilsoporttal rendelkező PIB-hez rendelhetők (Függelék 89. ábra). Ezen csúcsoktól 10 Da-ra eső csúcsok, olyan polimer szerkezetnek felelnek meg, melyek csak egyik láncvégükön rendelkeznek karboxilsoporttal.

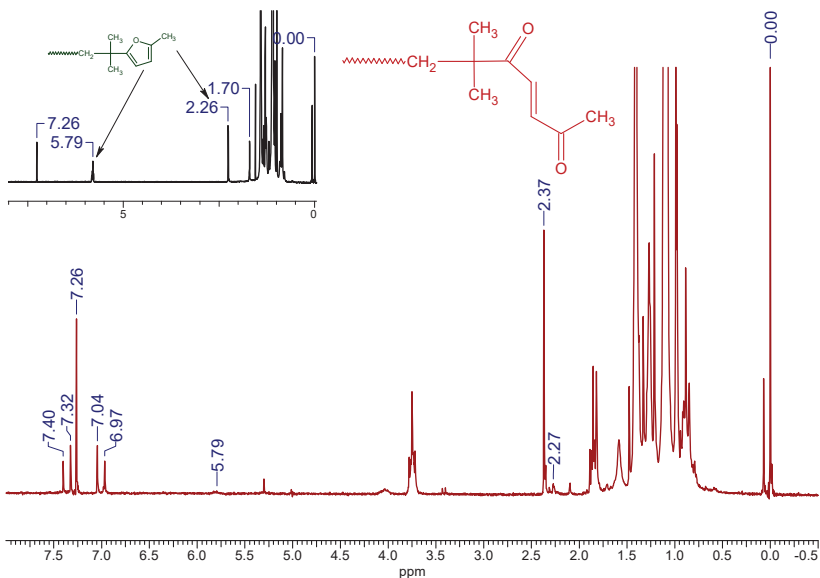


59. ábra Bifunkciós PIB-DPV ozonolízise után felvett APPI(-)-MS spektrum

Az 1,1-difenil-etenil végcsoporttal rendelkező poliizobutilén ozonolízise az $^1\text{H-NMR}$ spektrumok alapján közvetlenül vezet karboxil végcsoport kialakulásához. Bifunkciós polimer esetében minden valószínűség szerint az iniciálás vagy funkcionizálás során kialakuló heterogén láncvégek ozonolízise olyan összetett termék képződését eredményezi, melynek fő komponense bifunkciós karboxil végcsoporttal rendelkező PIB.

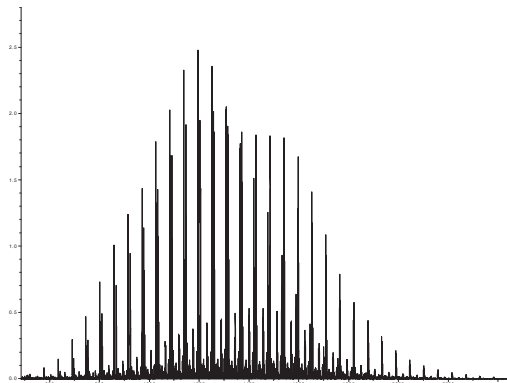
5.2.3. A 2-metil-furán végcsoport ozonolízise

A 2-metilfuránnal funkcionizált poliizobutilén esetében először a furán gyűrű nyitását végeztük el, majd ezt követte az ozonolízis. A furán gyűrű nyitásával képződő termék $^1\text{H-NMR}$ spektruma a 60. ábrán látható. A furanil végcsoportra jellemző proton eltolódások 5,19 és 2,26 ppm-nél már csak kis intenzitással mutatkoznak, míg a spektrumban újonnan megjelenő nagyeltolódású protonok jele 6,97-7,40 ppm tartományban a gyűrű felnyílásának következtében kialakuló, a 20. ábrán bemutatott olefinkötésű szerkezettel azonosítható.



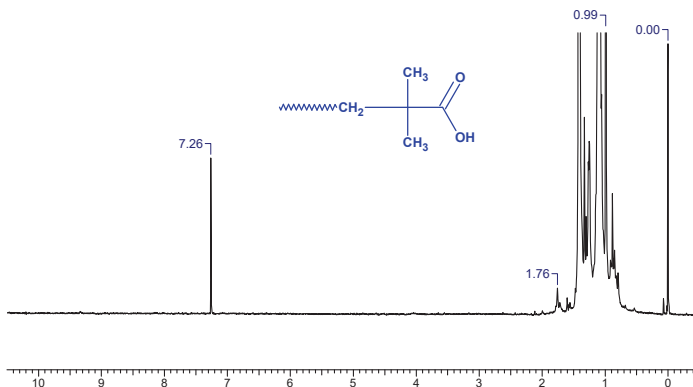
60. ábra A 2-metil-furán láncvég gyűrűnyitási reakciója után kapott termék ¹H-NMR spektruma

Bár nem kaptam kvantitatív funkcionalitással rendelkező terméket ebben az esetben, mégis fontosnak tartottam az ozonolízis végrehajtását ezen a polimer keveréken is. Az ozonolízist elvégezve a termékről készült GPC kromatogram (43. ábra) a kiindulási vegyülethez képest nem mutatott molekulatömeg változást. A tömegspektrumot (61. ábra) és nagyított részletét (Függelék 90. ábra) megvizsgálva látható, hogy különböző szerkezettel rendelkező termékek vannak ebben a mintában. Ezek között megtalálható a monofunkciós PIB-COOH (1314,4 Da) szerkezethez rendelhető m/z csúcs is, mely igazolja a karboxilcsoporttal rendelkező PIB képződését a reakció során.



61. ábra Monofunkciós PIB-MeFu ozonolízise után felvett APPI(-)-MS spektrum

A termék $^1\text{H-NMR}$ spektruma a 62. ábrán látható. A spektrum sem a kiindulási polimerre (5,79 és 2,26 ppm), sem pedig a furán gyűrű nyitása során képződött olefinre jellemző csúcsokat (6,97-7,40 ppm) nem mutatja, de ennél több információt nem nyerhetünk a spektrumból.

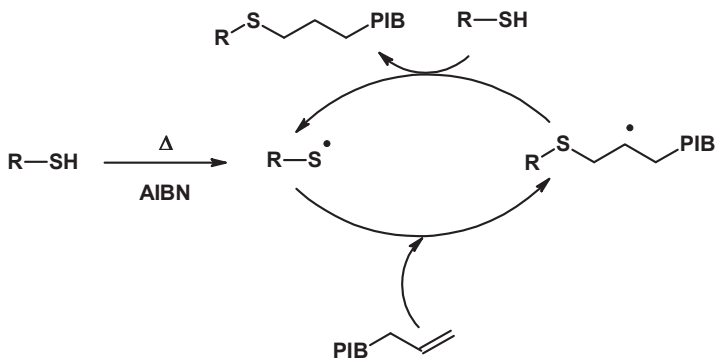


62. ábra Monofunkciós PIB-MeFu ozonolízise után felvett $^1\text{H-NMR}$ spektrum

Összességében megállapítható, hogy a reakció során sikerült karboxil végcsoporttal rendelkező PIB-et szintetizálnunk, de feltehetően más láncvégi szerkezettel rendelkező polimerek is képződnek. A termékek azonosításához további reakciók és analízisek elvégzése szükséges.

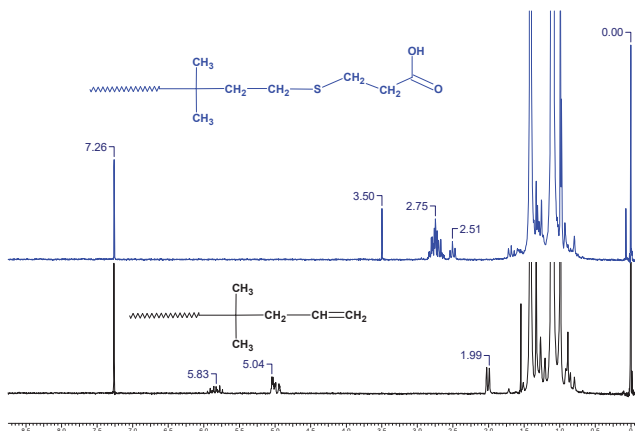
5.2.4. Allil végcsoportú poliizobutilén funkcionizálása „tiol-én” reakcióval

Tiolok addíciója kettős kötésű vegyületekre AIBN jelenlétében gyökös mechanizmus szerint a 63. ábrán bemutatott séma alapján játszódik le.



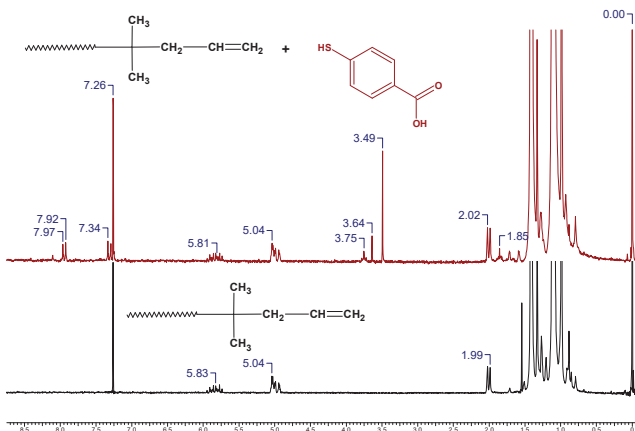
63. ábra Tiol addíciója allil végcsoporttal rendelkező poliizobutilénre

A reakciók leírása a 4.2.6 fejezetben található. Karboxil végcsoport kialakítását kétféle tio-karbonsavval, 3-merkaptó-propionsavval és 4-merkaptó-benzoésavval kísérelték meg. A termékekről készült 1H -NMR spektrumok alapján a tiolok addíciója csak az egyik esetben zajlott le az alkalmazott reakciókörülmények között. A 3-merkaptó-propionsav addíciója után készült 1H -NMR spektrumon (64. ábra) már nem láthatóak az allil végcsoportra jellemző jelek, vagyis a reakció során az olefinkötések elreagáltak. A spektrumban megjelenő új jelek pedig a 3-merkaptó-propionsav addíciójával képződő végcsoporttal azonosíthatóak. A kén melletti $-S-CH_2-$ multiplettje 2,75 ppm-nél, a karboxilcsoport melletti $-CH_2-$ jele pedig 2,51 ppm-nél jelentkezik.



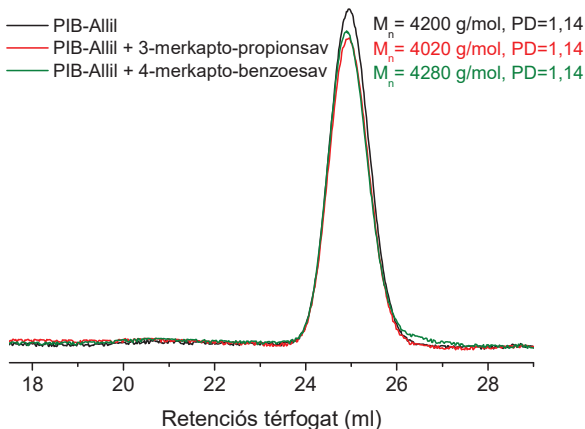
64. ábra A PIB-allil (alsó) és a 3-merkpto-propionsavval történő reakció utáni minta (felső) ¹H-NMR spektruma

A 4-merkpto-benzoészav reakciója a 65. ábrán bemutatott ¹H-NMR spektrum alapján nem eredményezte a kívánt addíciós terméket. Ebben az esetben csak kismértékű addícióra utaló jelek jelentek meg a spektrumban. Ez a reakció valószínűleg a tiofenol kisebb reaktivitása miatt nem játszódott le teljes mértékben.



65. ábra A PIB-allil (alsó) és a 4-merkpto-benzoészavval történt reakció utáni minta (felső) ¹H-NMR spektruma

A kiindulási polimer és a termékek gélpermeációs kromatográfias analízisével kapott kromatogramok a 66. ábrán láthatók. Kiértékelve őket megállapíthatjuk, hogy a reakció során az átlagos molekulatömeg és a molekulatömeg-eloszlások nem változtak, vagyis a gyökös mechanizmusú reakció nem eredményezte a poliizobutilén láncok összekapcsolódását.



66. ábra GPC kromatogramok a „tiol-én” reakció eredményeiről

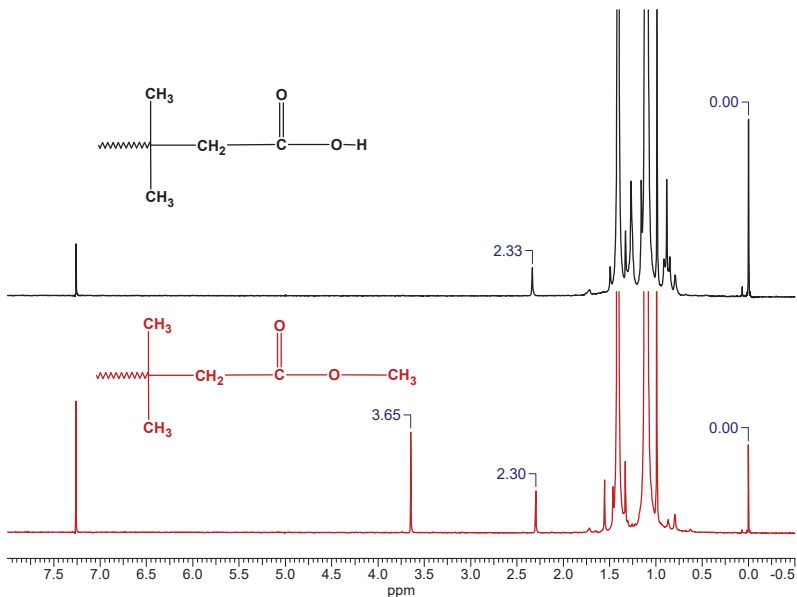
5.3. A PIB-COOH reakciói

Az allil végcsoporttal rendelkező poliizobutilénből ozonolízissal, majd hőkezeléssel előállított karboxilcsoporttal rendelkező poliizobutilén reakciói közül elsőként az észterezést, majd pedig a savklorid szintézisét valósítottam meg. Ezek a reakciók amellet, hogy igazolják a karbonsav jelenlétét, a további egyszerű módosítások lehetőségét is bemutatják.

5.3.1. Észterezés Mitsunobu reakcióval

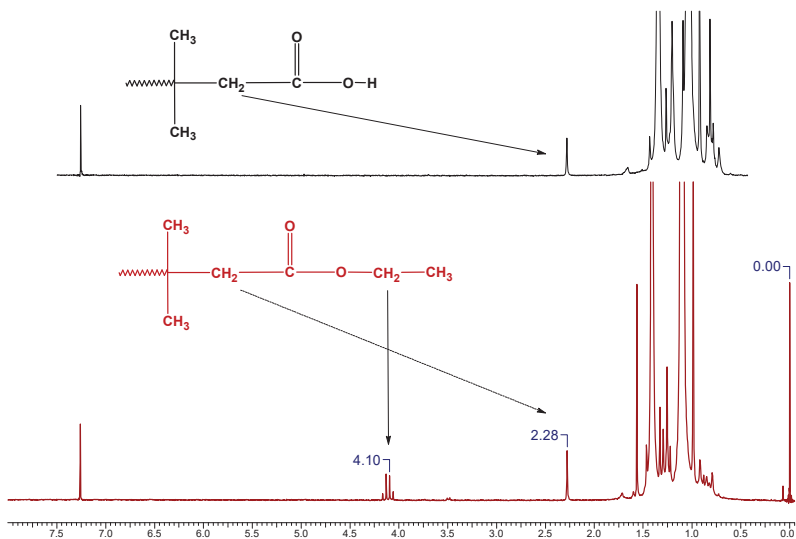
A PIB-COOH észterezését metanollal és etanollal kísértem meg. A közvetlen észterezést, mely mint ismeretes egyensúlyi reakció és ezért nem kvantitatív, elvettem, helyette a Mitsunobu reakcióként ismert trifenil-foszfin és DIAD jelenlétében lezajló, alkoholok módosítási reakcióját választottam. Az irodalmi körülmények [112] alapján elvégezve a kísérletet, 45 perces reakcióidőt alkalmazva, és a termékek analízisét elvégezve, csak minimális mértékben játszódtott le az észterezés. A reakciót megismételtem hosszabb, 19 órás reakcióidő alkalmazásával is. A reakció termékeinek $^1\text{H-NMR}$ spektrumát (67. ábra)

felvéve és kiértékelve láthatjuk, hogy a metanolos észterezés után a spektrumban 3,65 ppm-nél megjelenő jel a metilészter $-CH_3-$ protonjainak jelével azonosítható, míg a láncvégi $-CH_2-$ proton eltolódása 2,30 ppm-nél figyelhető meg.



67. ábra A PIB-COOH (felső) és a Mitsunobu reakcióban metanollal észterésített minta (alsó) $^1\text{H-NMR}$ spektruma

A PIB-COOH etanollal végzett észterésítése a $^1\text{H-NMR}$ spektrum alapján (68. ábra) szintén sikeresnek bizonyult. Az etilészter metilén protonjai 4,10 ppm-nél, a láncvégi $-CH_2-$ protonjainak eltolódása pedig 2,28 ppm-nél jelentkeznek.

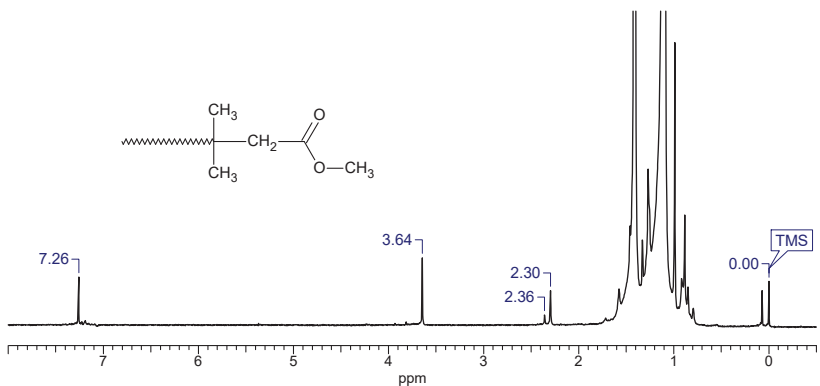


68. ábra A PIB-COOH (felső) és a Mitsunobu reakcióban etanollal észterezett minta (alsó) ¹H-NMR spektruma

A fenti eredmények alapján megállapítható, hogy Mitsunobu észteressítéssel az erősen apoláros poliizobutilén láncvégi karboxilcsoportja kvantitatívan reagál, és a megfelelő észterek képződnek. Ezek alapján várható, hogy számos alkohollal elvégezhető ez a reakció, ami további funkcionálizálási reakcióknak nyit új lehetőségeket.

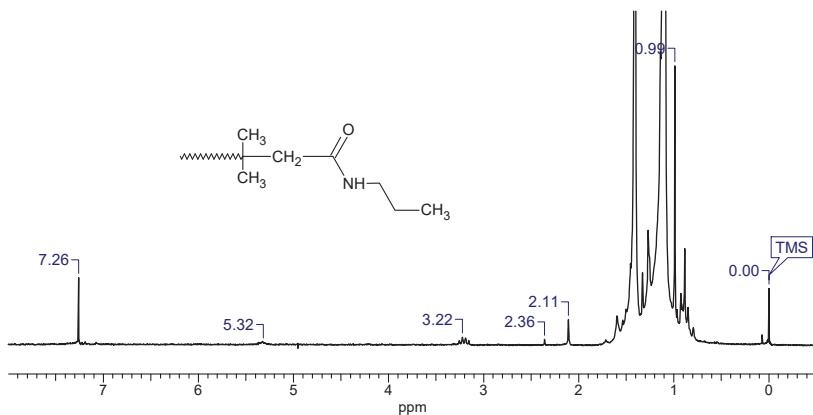
5.3.2. Módosítások savklorid intermedieren keresztül

A karboxilcsoport savkloriddá alakítása a poliizobutenil karbonsavat reaktívabb teszi annak további átalakításai során. A savklorid előállításához tionil-kloridot alkalmaztam, így a reakció során csak gáznemű melléktermékek képződnek, valamint a feleslegben alkalmazott tionil-klorid a reakció végeztével egyszerű módszerekkel eltávolítható a reakcióelegyből. A tionil-kloriddal végzett reakció után a termék polimert metanolos kicsapással feldolgozva metilészter képződését várhatjuk. Az így kapott polimer ¹H-NMR spektruma is ezt igazolja (69. ábra), ugyanis ez megegyezik a 67. ábrán látható PIB-metilészter spektrumával.



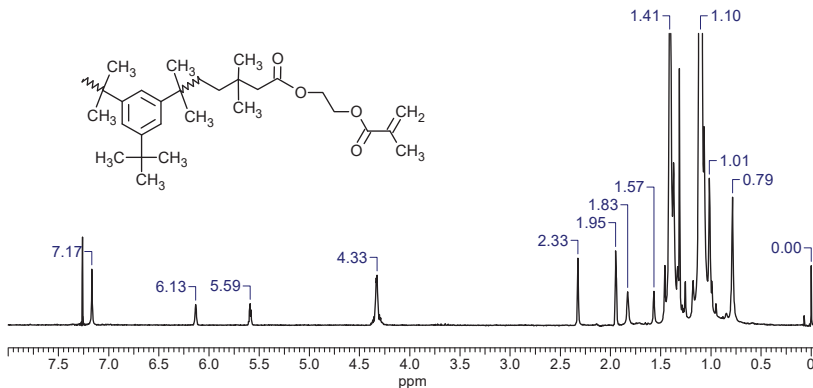
69. ábra PIB-COCl metanolba történő kicsapása után keletkezett minta ¹H-NMR spektruma

A savklorid kialakítása után a reakcióelegyet szobahőmérsékletre hűtve és egy primer amin adva hozzá várhatóan a polimer és amin reakciója valósul meg amid kötésen keresztül. A termékről készült ¹H-NMR spektrum a 70. ábrán látható. Az -NH- csoport protonjának jele 5,32 ppm-nél az *n*-propil csoport nitrogén melletti -CH₂- csoportjának jele 3,22 ppm-nél, a polimer láncvégi karbonilcsoport melletti -CH₂- csoport protonjainak eltolódását 2,11 ppm-nél figyelhetjük meg. A spektrum alapján a reakció a karbonsav teljes átalakulását mutatja, mivel a kiindulási PIB-COOH-ra jellemző láncvégi -CH₂- csoport jele hiányzik a termék spektrumából.



70. ábra PIB-COCl és propilamin reakciója után képződött PIB $^1\text{H-NMR}$ spektruma

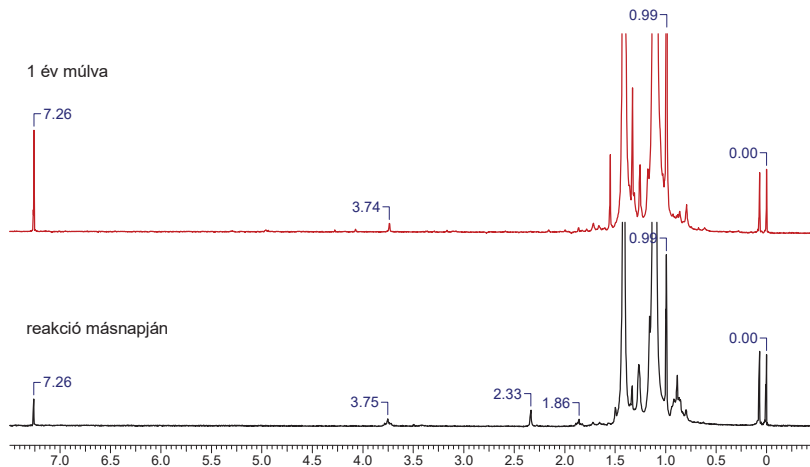
Az anyagtudományi kutatásokban makromonomerként alkalmazható poliizobutilén szintézisét is megvalósítottam bifunkciós karboxil végcsoporttal rendelkező poliizobutilénből kiindulva. Savkloridá alakítása után 2-hidroxietil-metakriláttal észtereztem a láncvéget, így bifunkciós metakrilát végcsoportokkal rendelkező PIB-et nyertem. A termékről készült $^1\text{H-NMR}$ spektrum (71. ábra) a karboxilcsoport észtereződését igazolja. A HEMA etilcsoportjának jele 4,33 ppm-nél, akriláts csoportjának protonjai 6,13 és 5,59 ppm-nél, a metilcsoport eltolódása pedig 1,95 ppm-nél látható. A PIB láncvégi $-\text{CH}_2-$ csoportjának jele 2,33 ppm-nél mutatkozik a spektrumban.



71. ábra Bifunkciós PIB-COOH és HEMA reakciója után kapott minta $^1\text{H-NMR}$ spektruma

5.3.3. A karboxilcsoport redukciója

Karbonsavak redukciója laboratóriumi körülmények között LiAlH_4 -gyel valósítható meg. A PIB-COOH THF-es oldatban végzett reakciójának termékéről felvett $^1\text{H-NMR}$ spektrum (72. ábra) továbbra is mutatja a kiindulási karboxil végcsoport melletti $-\text{CH}_2-$ csoport protonjainak jelét, valamint 3,75 ppm-nél egy új jelet láthatunk. Ezt a csúcsot először kizárólag a redukció során kialakuló alkohol $-\text{OH}$ protonjával azonosítottam. A mintát ~ 1 év múlva újra megmértem $^1\text{H-NMR}$ spektroszkópiával, és a 72. ábrán pirossal látható spektrumot kaptam eredményül. A $-\text{CH}_2-$ csoport jele teljesen eltűnt a spektrumból, míg a 3,75 ppm eltolódású proton jele továbbra is látható a spektrumban. Ezt a jelet a láncvégi $-\text{OH}$ csoport protonjának lehet tulajdonítani. Valószínűsíthető, hogy a mintában redukálószer maradt és lassú redukció játszódott le. Az eljárás optimalizálására további szisztematikus kísérletek elvégzése szükséges.



72. ábra PIB-COOH LiAlH_4 -gyel történt redukálása során kapott minta $^1\text{H-NMR}$ spektruma közvetlenül a reakció után, valamint egy év múlva (felső)

5.3.4. Karboxil végű poliizobutilén hatása az *n*-hexán:víz rendszerre

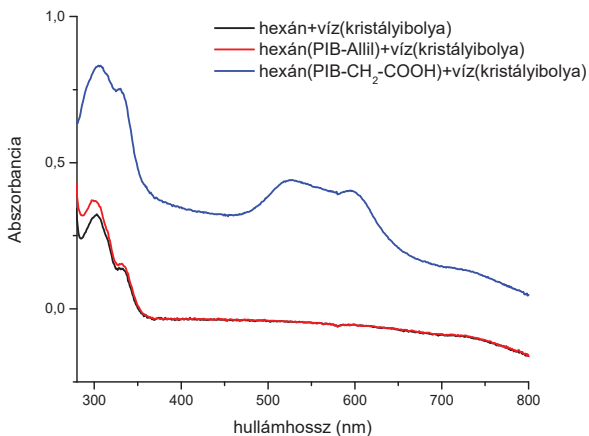
Az apoláros PIB lánc végén elhelyezkedő poláros karboxilcsoport feltehetően alkalmas a víz micellákba zárására a polimer hexános oldatában. Ahhoz, hogy ezt vizuálisan is megfigyelhessük, a vizes és hexános fázisok eltérő színe teheti lehetővé. Olyan

színezőanyagot használtam fel, mely csak az egyik fázisban oldódik, illetve csak az egyik fázisban oldódva mutat színváltozást. Erre a feladatra a kristályibolya indikátort találtam alkalmasnak, mely vízben lila színnel oldódik, de hexánban szintelen. Az indikátor hexánban és PIB-allil hexános oldatában nem mutatott színváltozással járó oldódást, vagyis amennyiben a hexános fázis lila elszíneződést mutat, az a vizes kristályibolya oldat jelenléte miatt figyelhető meg. A 73. ábrán bemutatott fényképek közül a felső a mintatartókban elvégzett kísérlet eredményét mutatja, míg az alsón a hexános fázis az UV méréshez használt kvarcküvetákba töltve látható. Az első két esetben összerázást követően a fázisok elválása után a hexános fázis szintelen maradt, csak az üveg falán megtapadt vízcseppeket figyelhetjük meg. A harmadik mintatartóban a falra tapadt vízcseppeken kívül a hexános fázis halvány lila elszíneződést mutatott. Az alsó képen a hexános fázissal töltött kvarcküveták láthatók, ahol már egyértelmű a harmadik mintánál megfigyelt színváltozás.



73. ábra Hexán és víz rendszer vizuális vizsgálata

Az UV-VIS mérést a rendelkezésre álló teljes (200-800 nm) tartományban felvettem, a spektrumokat a 74. ábra mutatja. A mérés célja egyedül a PIB-COOH hatásának vizsgálata volt a víz-hexán rendszerre, mennyiségi meghatározást nem végeztem.



74. ábra Hexános fázis UV-látható spektroszkópiás vizsgálata

A felvett spektrumok sem a hexán-víz (fekete görbe) sem a PIB-allil hexános oldata és víz (piros görbe) rendszer esetén nem mutat elnyelést a 450-650 nm-es tartományban. A karboxilcsoportot tartalmazó polimer hexános oldatának spektruma (kék görbe) viszont igazolta a szemmel is megfigyelt színváltozást. Összehasonlítva az általam mért spektrumokat a kristályibolya indikátor vizes oldatának UV adatbázisból letöltött spektrumával (Függelék 92. ábra) megállapítható, hogy a PIB-COOH hexános oldata vizes kristályibolya oldatot tartalmaz, vagyis a két fázis elegyedése valósult meg a polimer által.

6. Összefoglalás

A poliizobutilén (PIB) az izobutilénnek karbokationos polimerizációjával előállított polimere, mely teljesen telített szénlánc és apoláros jellege miatt kiemelkedő kémiai ellenálló képességgel rendelkezik. A speciális alkalmazásokban használatos polimerek többsége megfelelő láncvégi szerkezettel rendelkező PIB előállítását kívánja meg. Jelentős előrelépést jelentett az izobutilén kváziélő karbokationos polimerizációjával (QLCCP) megvalósítható közvetlen, kvantitatív láncvégi funkcionálizálás, amely számottevően kibővítette mind a PIB kémiáját, mind pedig az alkalmazási lehetőségeit.

Doktori munkám során karboxil végcsoporttal rendelkező poliizobutilén (PIB-COOH) előállítását valósítottam meg egy egyszerű és közel 100%-os konverziójú eljárással, mely alkalmas lehet PIB alapú olajadalekok kiindulási anyagának [115-117]. A szintézis kváziélő karbokationos polimerizációval kapott, láncvégi kettős kötéssel rendelkező polimerék ozonolízisen alapszik. Három különböző funkcionálizálószer alkalmaztam az izobutilén polimerizációja során a polimer lánc végcsoportjának megfelelő kialakításához, melyek addíciója kvantitatív reakciót mutatott a polimerizáció körülményei között.

Az 1,1-difenil-etilén addíciója olyan PIB-ek keverékéhez vezet, melyek 1,1-difenil-1-metoxi vagy 1,1-difenil-etenil végcsoporttal rendelkeznek. Megállapítottam, hogy kvantitatívan láncvégi olefinkötést tartalmazó homogén termék előállítása kivitelezhető metoxicsoport savas katalízis, illetve hő hatására lejátszódó eliminációjával. Az 1,1-difenil-etenil végcsoport ozonolízise egy lépésben eredményezi a karboxil végcsoport képződését.

A 2-metil-furánnal történő funkcionálizálás kvantitatív reakciót mutatott a PIB láncvégekkel. Ezen végcsoportból két lépésben alakítottam ki karboxil végcsoportot. Első lépésben a furán gyűrű nyitását végeztem el, majd az ezt követő ozonolízis karbonsav képződéséhez vezetett az analízisek alapján.

Allil-trimetil-szilánnal történő láncvég funkcionálizálás allil végcsoporttal rendelkező PIB-et eredményezett. Ennek ozonolízisével és 3-merkaptó-propionsavval végzett tiol-én reakciójával láncvégi karboxilcsoporttal rendelkező poliizobutilén szintézisét valósítottam meg. Megállapítottam, hogy az ózon hatására az allil végcsoport kettős kötése ozonid gyűrűs köztiterméket eredményez, melynek termikus bontásával karboxil láncvéggel rendelkező PIB-et nyerhetünk.

Igazoltam, hogy az allil végcsoportú PIB-ből nyert karboxil végű PIB alkalmas további reakciók kivitelezésére, és így újabb felhasználási lehetőségek nyílnak meg ennek a stabil és egyúttal biokompatibilis polimernek az alkalmazása előtt.

7. Summary

Polyisobutylene (PIB) is a hydrophobic polymer, which can be synthesised by carbocationic polymerization of isobutylene. Due to its fully saturated hydrocarbon backbone, it has outstanding chemical resistance and stability, however it also prevents the further modifications of PIB. Specialty applications of polymers require well-defined structure and functionality. The quasilinging carbocationic polymerization of isobutylene has resulted in a significant improvement in the direct, quantitative chain end functionalization of polyisobutylene, although no carboxylic chain end can be obtained by these methods.

A simple and nearly quantitative process was developed in the course of my Ph. D. research in order to obtain polyisobutenyl carboxylic acid (PIB-COOH) as a starting material for oil additives [115-117]. This process is based on the production of PIB with quantitative olefinic chain end and its subsequent ozonolysis, which leads to carboxylic chain end functionality by the decomposition of the double bond.

Three different functionalizing agents were used for the quantitative chain end formation during the polymerization of isobutylene. The addition of 1,1-diphenylethylene to the reaction mixture yields a combination of PIBs with 1,1-diphenyl-1-methoxy and 1,1-diphenyl-vinyl (PIB-DPV) endgroups. The synthesis of homogenous product was carried out by acid catalyzed elimination of the methoxy group. Ozonolysis of PIB-DPV resulted in carboxylic chain end in one step.

The reaction of polyisobutenyl carbocation with 2-methylfuran took place quantitatively. The further modification of this chain end to obtain PIB-COOH involves two steps. The first one is the opening of the furan ring, and the second is its ozonolysis. The analysis of the reaction product indicated PIB-COOH formation.

Functionalization with allyltrimethylsilane results in PIB with allyl chain end (PIB-allyl). Its modification by ozonolysis and thiol-ene reactions were examined. The formation of PIB-COOH proved to be successful by both the ozonolysis and the thiol-ene reaction with 3-mercaptopropionic acid. The ozonolysis of PIB-allyl results in the formation of an intermediate stable ozonide product. Decomposition of this ozonide induced by heat treatment leads to PIB-COOH.

Further reactions of PIB-COOH were also demonstrated by esterification, amination and reduction. These findings with PIB-COOH can open new fields in the application of this chemically inert and biocompatible polymer.

8. Irodalomjegyzék

- [1] J. Hancsók, L. Bartha, J. Baladincz, J. Auer, F. Oszvald, *Pet. Coal*, **1997**, 39, 21.
- [2] J. Hancsók, L. Bartha, J. Baladincz, F. Oszvald, *Lubr. Sci.*, **1999**, 11, 297.
- [3] F. Oszvald, J. Baladincz, L. Bartha, J. Hancsók, *Hung. J. Ind. Chem.*, **2001**, 29, 139.
- [4] R. Sági, L. Bartha, J. Baladincz, Á. Beck, *Int. J. Appl. Mech. Eng.*, **2006**, 11, 507.
- [5] L. Bartha, G. Kis, J. Hancsók, J. Baladincz, *Lubr. Sci.*, **2004**, 16, 347.
- [6] L. Bartha, Gy. Deák, J. Hancsók, J. Baladincz, J. Auer, F. Oszvald, *Lubr. Sci.*, **2001**, 13, 313.
- [7] G. R. Normann, Lyndhurst, W. M. Le Suer, *US Patent 3219666*, **1968**.
- [8] W. M. Le Suer, *US Patent 3381022*, **1968**.
- [9] J. F. Palmer, *US Patent 3912764*, **1975**.
- [10] J. J. Harrison, R. R. William, *US Patent 6156850*, **2000**.
- [11] B. Iván, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 2621.
- [12] B. Iván, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **1993**, 67, 311.
- [13] J. P. Kennedy, T. Kelen, F. Tudos, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **1983**, A18, 1189.
- [14] R. F. Storey, C. L. Curry, L. K. Hendry, *Macromolecules*, **2001**, 34, 5416.
- [15] J. P. Kennedy, B. Iván, *Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering: Theory and Practice*, Hanser, München, New York, **1992**.
- [16] B. Iván, J. P. Kennedy, *Macromolecules*, **1990**, 23, 2880.
- [17] K. Ziegler, *Angew. Chem.*, **1936**, 49, 493.
- [18] A. Abakin, S. Medvedev, *Trans. Faraday Soc.*, **1936**, 32, 286.
- [19] R. Milkovich, M. Szwarc, M. Levy, *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, 78, 2656.
- [20] S. Schlick, M. Levy, *J. Phys. Chem.*, **1960**, 64, 883.
- [21] F. Bahsteter, J. Smid, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 3909.
- [22] J. C. Saam, D. J. Gordon, S. Lindsey, *Macromolecules*, **1970**, 3, 1.
- [23] T. Higashimura, O. Kishiro, *Polym. J.*, **1977**, 9, 87.
- [24] T. Ohtori, Y. Hirokawa, T. Higashimura, *Polym. J.*, **1979**, 11, 471.
- [25] M. Miyamoto, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules*, **1984**, 17, 265.
- [26] R. Faust, J. P. Kennedy, *Polym. Bull.*, **1986**, 15, 317.
- [27] R. Faust, J. P. Kennedy, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **1987**, 25, 1847.
- [28] G. Kaszás, J. E. Puskás, J.P. Kennedy, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **1988**, 13, 473.

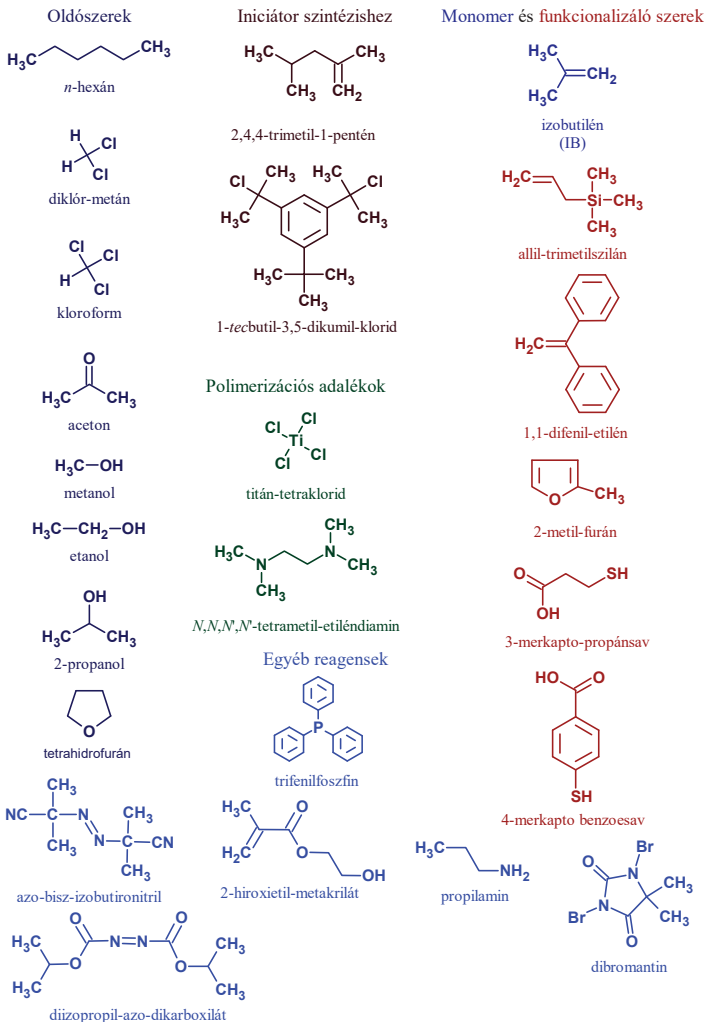
- [29] M. K. Mishra, J. P. Kennedy, *Polym. Bull.*, **1987**, *17*, 7.
- [30] M. K. Mishra, J. P. Kennedy, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **1987**, *A24*, 933.
- [31] G. Kaszás, J. E. Puskás, J. P. Kennedy, *Polym. Bull.*, **1987**, *18*, 123.
- [32] G. Kaszás, J. E. Puskás, C. C. Chen, J. P. Kennedy, *Polym. Bull.*, **1988**, *20*, 413.
- [33] G. Kaszás, J. E. Puskás, J. P. Kennedy, C. C. Chen, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **1989**, *A26*, 1099.
- [34] G. Kaszás, J. E. Puskás, C. C. Chen, J. P. Kennedy, *Macromolecules*, **1990**, *23*, 3909.
- [35] M. Zsuga, J. P. Kennedy, *Polym. Bull.*, **1989**, *21*, 5.
- [36] M. Zsuga, R. Faust, J. P. Kennedy, *Polym. Bull.*, **1989**, *21*, 273.
- [37] R. Faust, B. Iván, J. P. Kennedy, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **1991**, *A28*, 1.
- [38] L. Balogh, R. Faust, *Polym. Bull.*, **1992**, *28*, 367.
- [39] R. F. Storey, Y. K. Lee, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **1992**, *29*, 1017.
- [40] R. F. Storey, B. J. Chisholm, L. B. Brister, *Macromolecules*, **1995**, *28*, 4055.
- [41] R. F. Storey, K. R. Choate, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 4799.
- [42] Y. C. Bae, R. Faust, *Macromol. Symp.*, **1998**, *132*, 11.
- [43] R. F. Storey, A. B. Donnalley, *Macromolecules*, **2000**, *33*, 53.
- [44] J. P. Kennedy, A. Hayashi, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **1991**, *A28*, 197.
- [45] E. Collinson, F. S. Dainton, H. A. Gillis, *J. Phys. Chem.*, **1959**, *63*, 909.
- [46] K. Mashita, S. Yasui, M. Hirooka, *Polymer*, **1995**, *36*, 2973.
- [47] V. Volkis, H. Mei, R. K. Shoemaker, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 3132.
- [48] J. P. Kennedy, K. S. Rosenthal, B. Kashibhatla, *Des. Mon. Polym.*, **2004**, *7*, 485.
- [49] Y. A. Sangalov, K. S. Minsker, G. E. Zaikov, *New Concepts in Polymer Science: Polymers Derived from Isobutylene Synthesis, Properties, Application*, VSP Utrecht, Boston, Köln, Tokyo, **2001**.
- [50] J. Li, S. Sung, J. Tian, D.E. Bergbreiter, *Tetrahedron*, **2005**, *61*, 12081.
- [51] D. E. Bergbreiter, D. Ortiz-Acosta, *Tetrahedron Lett.*, **2008**, *49*, 5608.
- [52] D. E. Bergbreiter, J. Li, *Chem. Commun.*, **2004**, *1*, 42.
- [53] D. E. Bergbreiter, S. D. Sung, J. Li, D. Ortiz, P. N. Hamilton, *Org. Process Res. Dev.*, **2004**, *8*, 461.
- [54] D. E. Bergbreiter, J. H. Tian, *Tetrahedron Lett.*, **2007**, *48*, 4499.
- [55] C. Hongfa, J. H. Tian, H. S. Bazzi, D. E. Bergbreiter, *Org. Lett.*, **2007**, *9*, 3259.
- [56] D. E. Bergbreiter, P. N. Hamilton, N. M. Koshti, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 10666.

- [57] C. Hongfa, J. H. Tian, J. Andreatta, D. J. Darensbourg, D. E. Bergbreiter, *Chem. Commun.*, **2008**, 8, 975.
- [58] C. Hongfa, H. L. Su, H. S. Bazzi, D. E. Bergbreiter, *Org. Lett.*, **2009**, 11, 665.
- [59] D. E. Bergbreiter, C. Hobbs, J. Tian, H. Koizumi, H. L. Su, C. Hongfa, *Pure Appl. Chem.*, **2009**, 81, 1981.
- [60] Majoros, J. P. Kennedy, T. Kelen, T. M. Marsalkó, *Polym. Bull.*, **1993**, 31, 255.
- [61] L. Wilczek, J. P. Kennedy, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1987**, 25, 3255.
- [62] L. V. Nielsen, R. R. Nielsen, B. Gao, J. Kops, B. Iván, *Polymer*, **1997**, 38, 2529.
- [63] G. Deak, T. Pernecker, J. P. Kennedy, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **1995**, A32, 979.
- [64] R. F. Storey, Y. K. Lee, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1991**, 29, 317.
- [65] P. Kennedy, V. S. C. Chang, R. A. Smith, B. Iván, *Polym. Bull.*, **1979**, 1, 575.
- [66] P. Kennedy, A. Smith, *Polym. Prepr.*, **1979**, 20, 316.
- [67] H. A. Nguyen, C. Guis, H. Cheradame, *Macromol. Symp.*, **2000**, 157, 121.
- [68] J. Song, J. Bodis, J. E. Puskas, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **2002**, 40, 1005.
- [69] B. Iván, J. P. Kennedy, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **1990**, 28, 89.
- [70] S. Hadjikyriacou, R. Faust, *Macromolecules.*, **1999**, 32, 6393.
- [71] R. Faust, *Macromol. Symp.*, **2000**, 157, 101.
- [72] N. Martinez-Castro, M. G. Lanzendörfer, A. H. E. Müller, J. C. Cho, M. H. Acar, R. Faust, *Macromolecules*, **2003**, 36, 6985.
- [73] N. Martinez-Castro, M. F. Zhang, D. V. Pergushov, A. H. E. Muller, *Des. Monomers Polym.*, **2006**, 9, 63.
- [74] Z. Fodor, R. Faust, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **1994**, A31, 1985.
- [75] D. W. Li, R. Faust, *Macromolecules*, **1995**, 28, 1383.
- [76] D. W. Li, R. Faust, *Macromolecules*, **1995**, 28, 4893.
- [77] Z. Fodor, S. Hadjikyriacou, D. Li, A. Takacs, R. Faust, *Macromol. Symp.*, **1995**, 95, 57.
- [78] A. Takacs, R. Faust, *Macromolecules*, **1995**, 28, 7266.
- [79] S. Hadjikyriacou, R. Faust, *Macromolecules*, **1996**, 29, 5261.
- [80] B. Charleux, M. Moreau, J. V. Vairon, S. Hadjikyriacou, R. Faust, *Macromol. Symp.*, **1998**, 132, 25.
- [81] S. Hadjikyriacou, Z. Fodor, R. Faust, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem*, **1995**, A32, 1137.

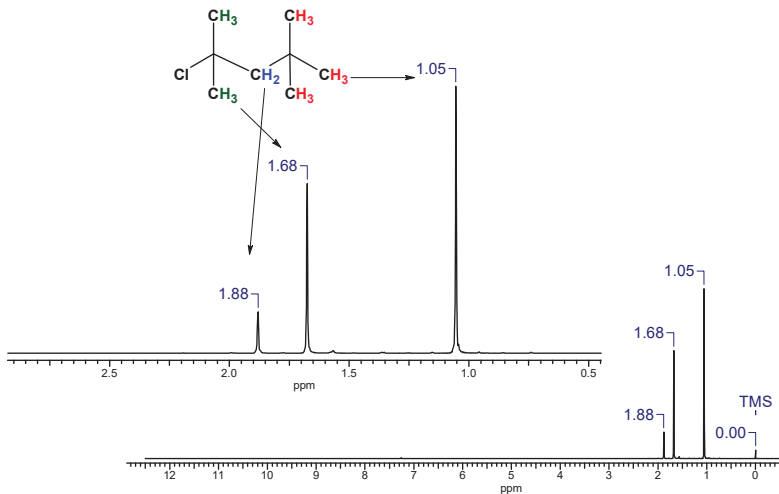
- [82] J. Feldthusen, B. Iván, A. H. E. Müller, J. Kops, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **1995**, *A32*, 693.
- [83] J. Feldthusen, B. Iván, A. H. E. Müller, J. Kops, *Macromol. Symp.*, **1996**, *107*, 189.
- [84] J. Feldthusen, B. Iván, A. H. E. Müller, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 578.
- [85] J. Feldthusen, B. Iván, A. H. E. Müller, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 6989.
- [86] Y. Kwon, R. Faust, C. X. Chen, E. L. Thomas, *Macromolecules*, **2002**, *35*, 3348.
- [87] S. Kim, R. Faust, *Polym. Bull.*, **2002**, *48*, 127.
- [88] H. Schlaad, K. Erentova, R. Faust, B. Charleux, M. Moreau, J.-P. Vairon, H. Mayr, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 8058.
- [89] H. Schlaad, Y. Kwon, R. Faust, H. Mayr, *Macromolecules*, **2000**, *33*, 743.
- [90] X. F. Zhong, A. Eisenberg, *Macromolecules*, **1994**, *27*, 1751.
- [91] S. Nemes, K. L. Peng, L. Wilczek, J. P. Kennedy, *Polym. Bull.*, **1990**, *24*, 187.
- [92] B. Zaszke, J. P. Kennedy, *Macromolecules*, **1995**, *28*, 4426.
- [93] B. Köröskényi, R. Faust, *ACS Symp. Ser.*, **1998**, *704*, 135.
- [94] R. F. Storey, A. B. Donnalley, *Polym. Prepr.*, **1997**, *38*, 174.
- [95] R. F. Storey, A. B. Donnalley, *Polym. Prepr.*, **1997**, *38*, 283.
- [96] Nagy, S. Kéki, L. Orosz, Gy. Deák, P. Herczegh, A. Lévai, M. Zsuga, *Macromolecules*, **2005**, *38*, 4043.
- [97] L. K. Kemp, A. B. Donnalley, R. F. Storey, *J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem.*, **2008**, *46*, 3229.
- [98] U. Ojha, R. Rajkhowa, S. R. Agnihotra, R. Faust, *Macromolecules*, **2008**, *41*, 3832
- [99] U. von Gunten *Water Res.*, **2003**, *37*, 1469.
- [100] P. S. Bailey, *Ozonation in Organic Chemistry, Vol. 2*, **1978**, Academic Press, p. 1.
- [101] P. S. Bailey, *Ozonation in Organic Chemistry, Vol. 1*, **1978**, Academic Press, p. 72.
- [102] *Plastics Additives Handbook*, Eds. R. Gächter, H. Müller, Hanser Publishers, München, New York, **1993**.
- [103] K. Kurose, T. Okuda, S. Nakai, T. Y. Tsai, W. Nishijima, M. Okada, *Surface Review and Letters*, **2008**, *15*, 711.
- [104] H. B. Gu, J. N. Wu, H. Doan, *Chemical Engineering & Technology*, **2009**, *32*, 726.
- [105] T. Iwahara, K. Noda, K. Isayama, *EP0252372*, **1988**
- [106] B. Mazeaud, S. Boileau, R. Blackborow, *EP0342792*, **1989**
- [107] S. Boileau, B. Mazeaud-Henri, R. Blackborow, *Eur. Polym. J.*, **2003**, *39*, 1395.
- [108] J. Justynska, Z. Hordyjewicz, H. Schlaad, *Polymer*, **2005**, *46*, 12057.
- [109] J. P. Kennedy, I. S. Isayeva, *US2003232925*, **2003**.

- [110] P. S. Bailey, *Ozonation in Organic Chemistry, Vol. 2*, **1978**, Academic Press, p. 112.
- [111] B. A. Pearlman, A. G. Padilla, J. T. Hach, J. L. Havens, M. D. Pillai, *Org. Lett.*, **2006**, *8*, 2111.
- [112] K. W. Choi, H. S. He, P. H. Toy, *J. Org. Chem.*, **2003**, *68*, 9831.
- [113] S. Keki, M. Nagy, Gy. Deak, M. Zsuga; P. Herczegh, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2003**, *14*, 117.
- [114] P. W. Groh, *The Effect of Reaction Conditions on Quasiliving Carbocationic Polymerization of Isobutylene*, PhD Thesis, Budapest, **2005**.
- [115] L. Nagy, V. Pálfi, N. Mijid, Á. Kuki, A. Nyíri, B. Iván, M. Zsuga, S. Kéki, *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.*, **2009**, *20*, 2342.
- [116] A. Lange, H. Mach, H. P. Rath, U. Karl, B. Iván, P. W. Groh, Zs. T. Nagy, V. Pálfi: *Method for producing carboxyl-terminated polyisobutene*, **2004**, *WO Patent 2004/101631*.
- [117] V. Pálfi, B. Iván, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **2009**, *101*, 1630.

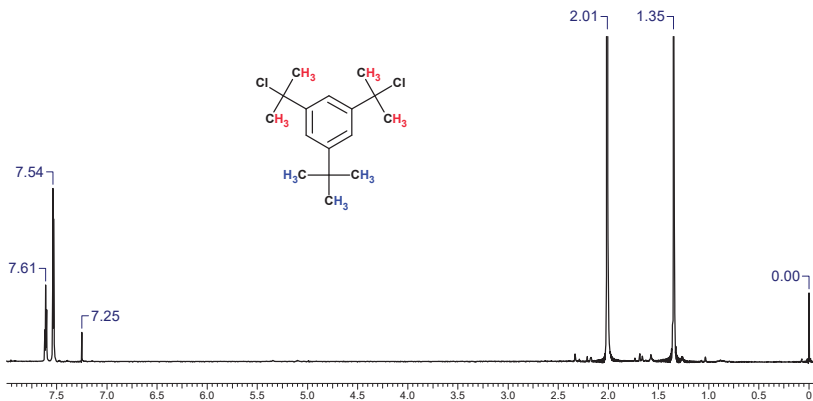
9. Függelék



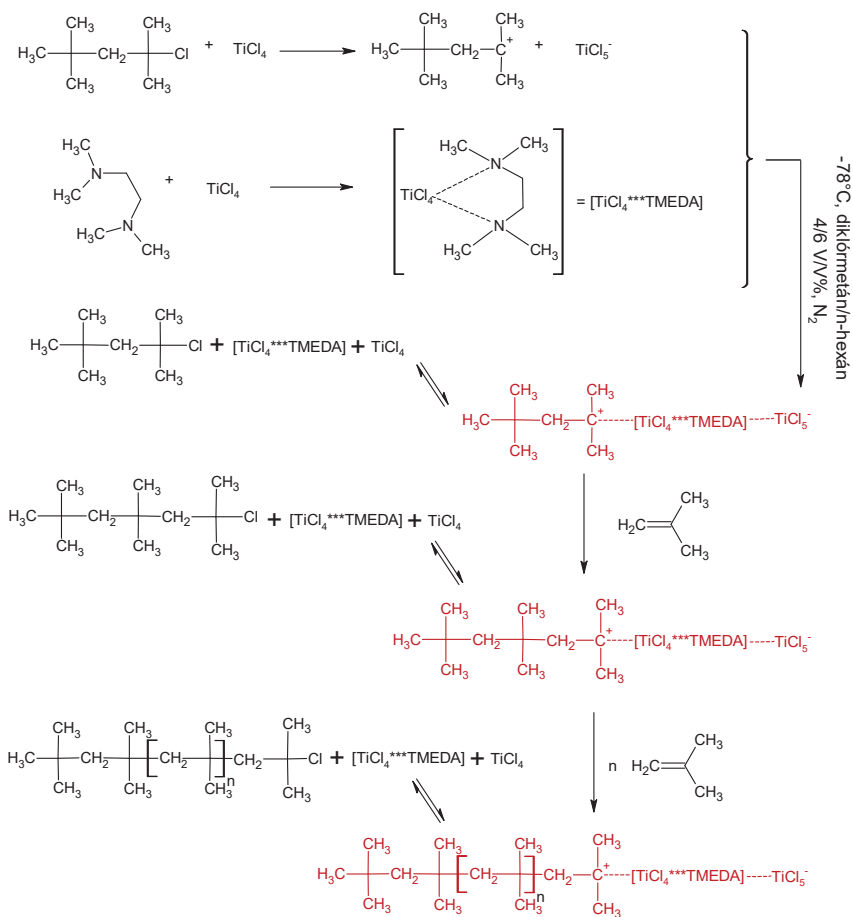
75. ábra Felhasznált anyagok szerkezete



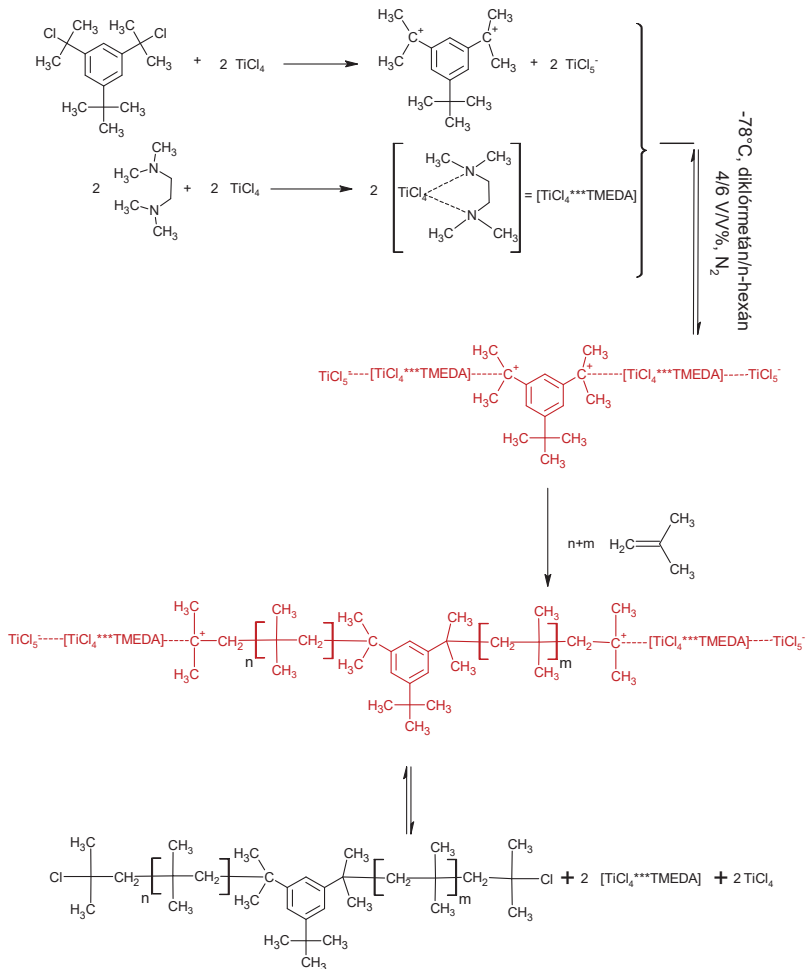
76. ábra 2,4,4-trimetil-pentil-klorid (TMPCl) iniciátor ¹H-NMR spektruma



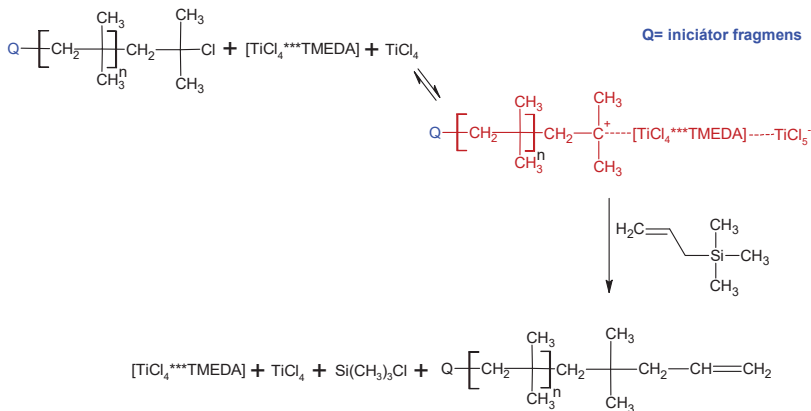
77. ábra A bifunkciós iniciátor ¹H-NMR spektruma



78. ábra Monofunkciós poliizobutén előállítása kvázielő karbokationos polimerizációval



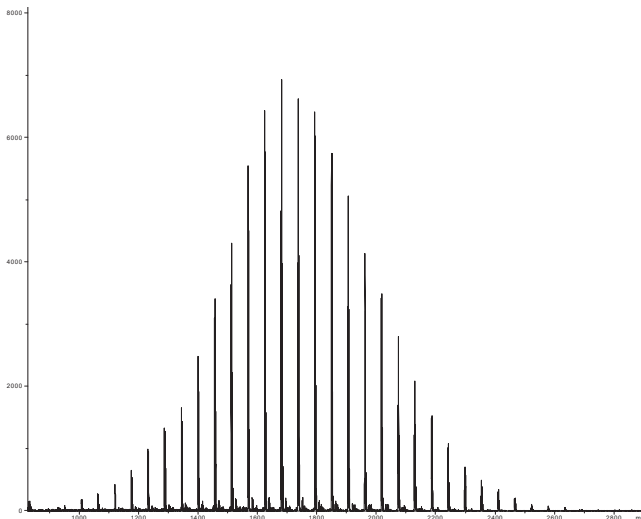
79. ábra Bifunkciós poliizobutilén előállítása kváziélő karbokationos polimerizációval



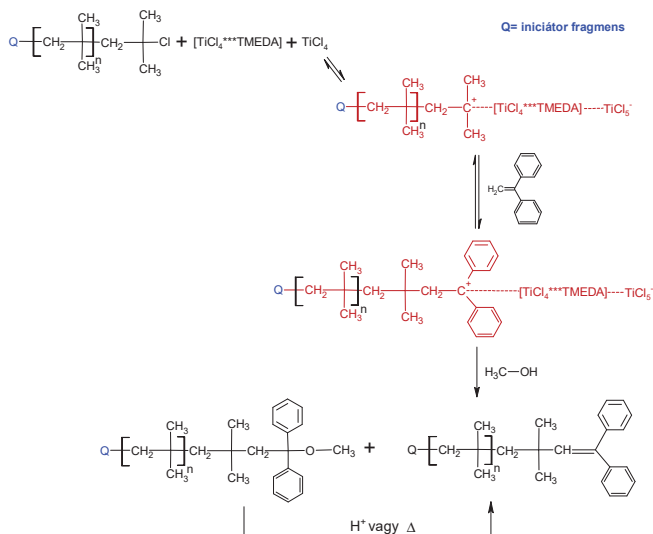
80. ábra Élő poliizobutilén láncvég funkionalizálása allil-trimetil-szilánnal

		M	[M+Cl] ⁻	m/z #	
<p>Iniciátor_m = C₉H₁₇</p> <p>Iniciátor_f = C₁₆H₂₄</p> <p>n IB = n C₄H₈</p>	<p>Allil = C₃H₅</p> <p>$\text{---CH}_2\text{---CH}=\text{CH}_2$</p> <p>karboxil_A = C₂H₃O₂</p> <p>$\text{---CH}_2\text{---C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$</p> <p>1,1-difenil-etenil = C₁₄H₁₅</p> <p>karboxil_b = CHO₂</p> <p>$\text{---CH}_2\text{---C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array}$</p> <p>2-metil-furán = C₆H₈O</p>	<p>n=25 C₁₁₁H₂₂₂</p> <p>n=23 C₁₁₄H₂₁₈</p> <p>n=27 C₁₁₈H₂₃₆O₂</p> <p>n=23 C₁₁₂H₂₁₄O₄</p> <p>n=22 C₁₁₀H₂₀₄</p> <p>n=19 C₁₂₀H₁₉₈</p> <p>n=23 C₁₁₀H₂₁₀O₄</p> <p>n=21 C₉₇H₁₉₀O</p>	<p>C₁₁₁H₂₂₂Cl</p> <p>C₁₁₄H₂₁₈Cl</p> <p>C₁₁₈H₂₃₆O₂Cl</p> <p>C₁₁₂H₂₁₄O₄Cl</p> <p>C₁₁₀H₂₀₄Cl</p> <p>C₁₂₀H₁₉₈Cl</p> <p>C₁₁₀H₂₁₀O₄Cl</p> <p>C₉₇H₁₉₀OCl</p>	<p>1590.706</p> <p>1622.674</p> <p>1720.805</p> <p>1658.623</p> <p>1560.565</p> <p>1674.518</p> <p>1630.592</p> <p>1406.451</p>	
	# http://www.sisweb.com/reference/tools/exactmass.htm				

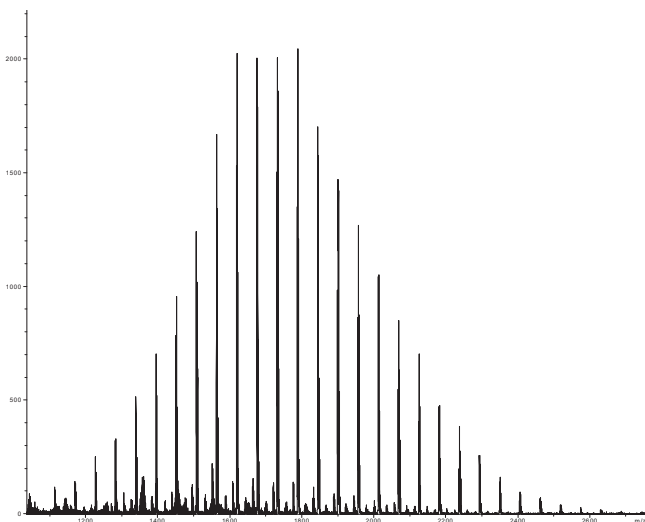
81. ábra Szerkezeti és összegképletek az APPI(-)MS mérések kiértékeléséhez



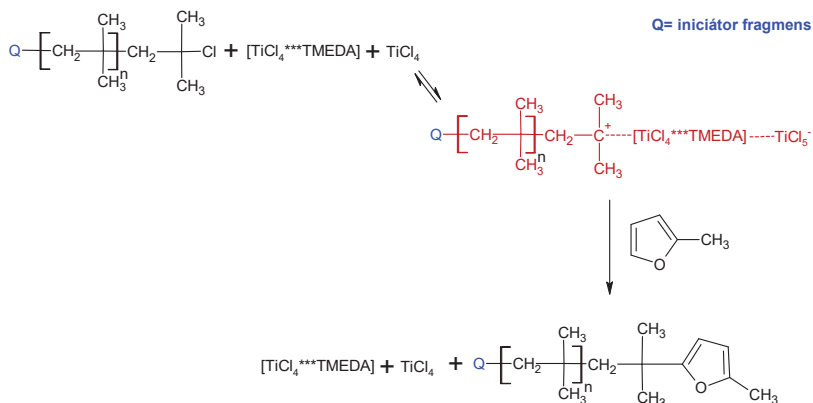
82. ábra Bifunkciós allil végcsoporttal rendelkező poliizobutilén APPI(-)-MS spektruma



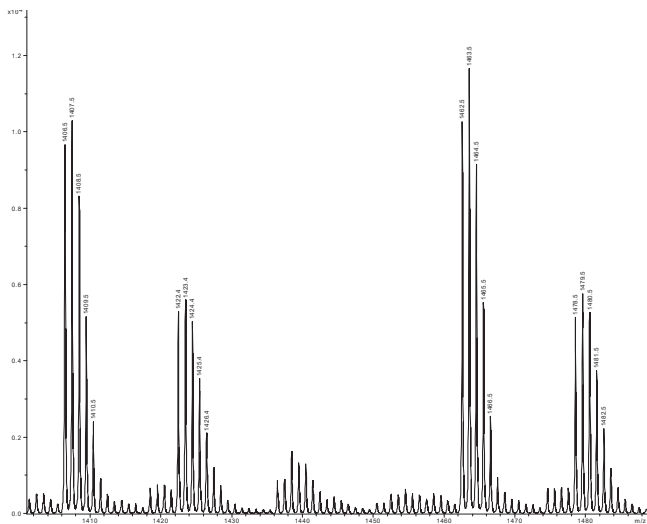
83. ábra Élő poliizobutilén láncvég funkcionálizálása 1,1-difeniletilénnel



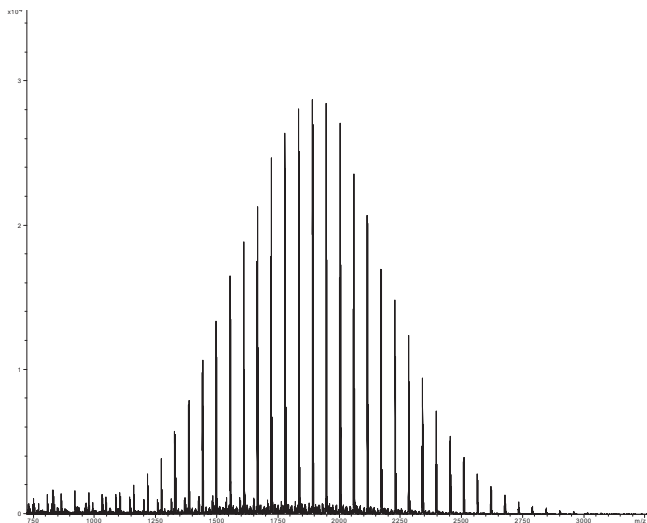
84. ábra Bifunkciós, 1,1-difenil-etilénnel funkcionizált poliizobutilén APPI(-)-MS spektruma



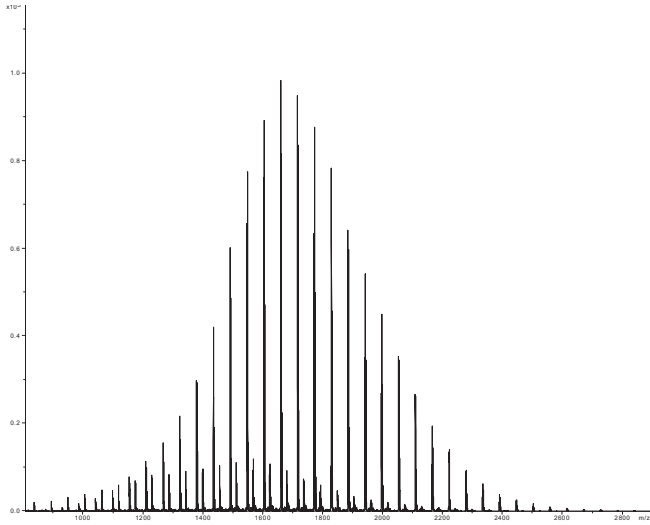
85. ábra Élő poliizobutilén láncvég funkcionizálása 2-metil-furánnal



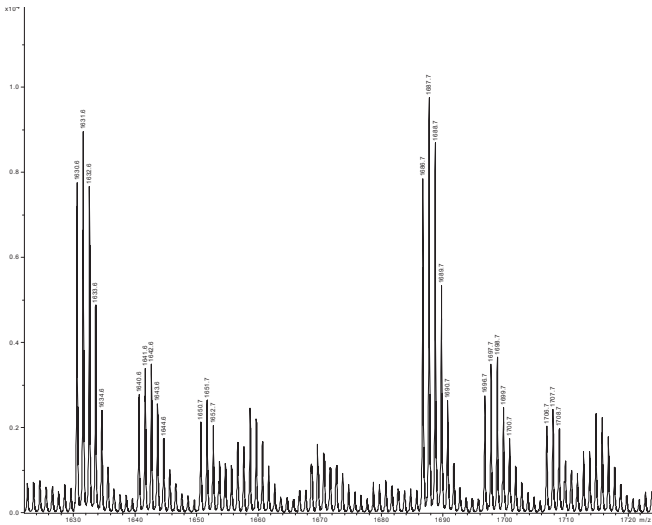
86. ábra A 2-metil-furánnal funkcionizált PIB APPI(-)MS spektrumának részlete



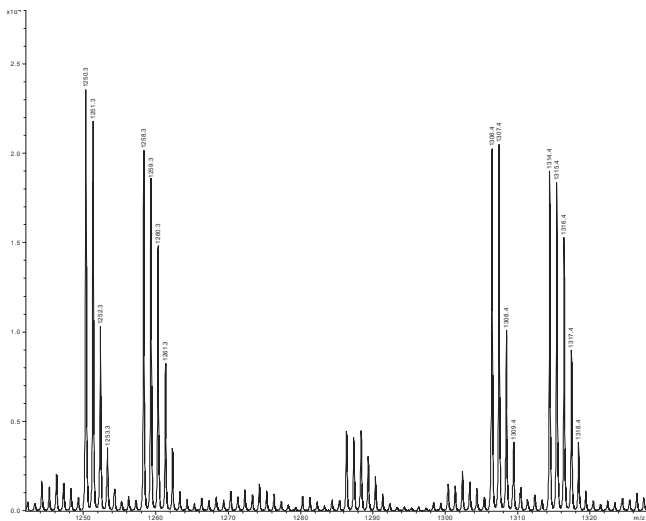
87. ábra Monofunkciós PIB-allyl ozonolízissal és azt követő hőkezeléssel nyert karboxil végcsoporttal rendelkező poliizobutilén APPI(-)MS spektruma



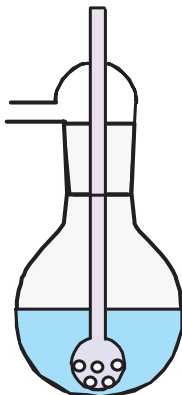
88. ábra Bifunkciós PIB-allil ozonolízisével és azt követő hőkezeléssel nyert karboxil végsoporttal rendelkező poliizobutilén APPI(-)-MS spektruma



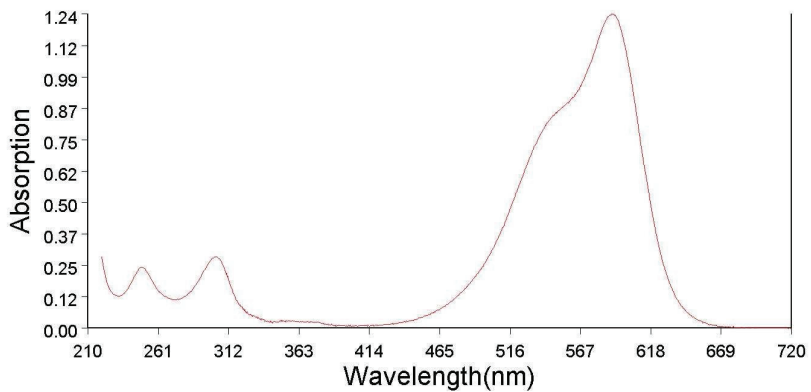
89. ábra Bifunkciós PIB-DPV ozonolízisével nyert termék APPI(-)-MS spektruma



90. ábra Monofunkciós PIB-MeFu ozonlízise után felvett APPI(-)-MS spektrum részlete



91. ábra Ozonizáló lombik



92. ábra A kristályibolya indikátor UV-VIS spektruma vízben felvéve