

A K-72524 számú “Fényemittáló és nagyspinű
polimerek előállítása és vizsgálata” című
OTKA pályázat zárójelentése

Debrecen, 2012

Tartalomjegyzék

I. Új tömegspektrometriás eljárás apoláros polimerek lágyionizációs vizsgálatára.....	3
<i>Polietilének vizsgálata: klorid-ion kapcsolós eljárás atmoszférikus nyomású fotoionizációval [1]</i>	3
<i>Mono- és bifunkciós iniciátorokkal iniciált poliizobutilén-származékok dópólószer-segített atmoszférikus nyomású fotoionizációs tömegspektrometriája [2]</i>	5
II. Fenantrolin-funkcionalizált polimerek és Fe(II)-komplexeik előállítása [3].....	7
<i>A fenantrolin-funkcionalizált poli(etilén-glikolok) előállítása és vizsgálata</i>	8
<i>A fenantrolin-funkcionalizált poliizobutilének előállítása és vizsgálata</i>	10
<i>A PEG-Phen önszerveződése</i>	11
<i>Az mPEG-phen komplexképző tulajdonságai Fe²⁺-ionokkal</i>	12
<i>A PIB-fenantrolinok komplexképző tulajdonságai Fe²⁺-ionokkal</i>	14
<i>A bifenantrolin-származékok komplexképző tulajdonságai Fe²⁺-ionokkal</i>	15
III. Fenantrolin-funkcionalizált poli(etilén-glikol)-vas(II) komplex ligandumméret-eloszlásának meghatározása elektro spray ionizációs tömegspektrometriával és számítógépes szimulációval [4]	17
IV. Egy amfifilikus, kék fényt emittáló glükózilezett polinaftalén-fenilén kopolimer előállítása és vizsgálata [5, 7]	24
<i>A P16NP2GluAc és P16NP2Glu optikai tulajdonságai</i>	27
V. Kék fényt emittáló poli(trifenilamin-fenilén) kopolimer, mint lehetséges nagyspinű polimer előállítása [6, 8]	31
<i>A kopolimerek optikai tulajdonságai</i>	39
VI. Összefoglalás	43
VII. A zárójelentés alapjául szolgáló közlemények listája	47
<i>Angol nyelvű közlemények</i>	47
<i>Magyar nyelvű közlemények</i>	47
<i>A pályázat támogatásával megvalósult szakdolgozatok, diplomamunkák</i>	48
<i>A pályázat támogatásával megvalósult TDK-dolgozatok</i>	48
<i>Konferenciakiadványok</i>	48
<i>Magyar nyelvű előadások</i>	49

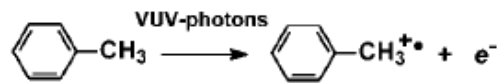
I. Új tömegspektrometriás eljárás apoláros polimerek lágyionizációs vizsgálatára

Polietilének vizsgálata: klorid-ion kapcsolásos eljárás atmoszférikus nyomású fotoionizációval [1]

A konjugált polimerek erősen apoláros szerkezetük miatt nehezen ionizálhatóak, tömegspektrometriás vizsgálatuk körülményes. Lágyionizációs vizsgálatuk jelentős fragmentálódással jár, ami a spektrumok kiértékelését nagymértékben megnehezíti. A tömegspektrometriás vizsgálhatóság javítására különböző modellvegyületeken végeztünk előkísérleteket. Az első ilyen, a konjugált polimerekhez hasonlóan igen apoláros modellvegyület a polietilén volt.

A polietilént atmoszférikus nyomású fotoionizációs tömegspektrometriával (APPI-MS) pozitív ion módban vizsgálva a polietilén láncok jelentős mértékű fragmentálódását tapasztalhatjuk. Erre a polietilén láncok intenzitás-eloszlásából lehet következtetni, ez ugyanis a kisebb m/z értékek felé tolódik, illetve a szomszédos PE csúcsok egymástól 14 Da távolságra helyezkednek el (a PE esetén várt 28 Da távolság helyett, ami egy etilén ismétlődő egység tömegének felel meg). APPI(+)-MS esetében a PE láncok sorozatos disszociációjával protonált molekulák jönnek létre: $[M + H]^+$. Ezek alapján belátható, hogy az APPI(+)-MS módszer nem alkalmas PE láncok vizsgálatára, segítségével legfeljebb a láncszerkezetről szerezhethetünk információt. A negatív ion módban végzett APPI-MS vizsgálat során viszont a PE láncok nem, vagy csak kis mértékben fragmentálódtak. APPI(-)-MS módszerrel megvizsgáltunk egy ~ 1000 g/mol molekulatömegű PE standardet. Az $[M + Cl]^-$ ionok képződését pontos tömegméréssel és az izotópeloszlás vizsgálatával mutattuk ki. A pontos tömegmérés eredményeiből megállapítottuk még, hogy a PE láncok végcsoportjai hidrogén atomok. Ez teljesen telített, heteroatomot nem tartalmazó PE láncoknak felel meg (PE-H).

A kis molekulatömegű polietilén (LP-PE) végcsoportjainak APPI(-)-MS-re gyakorolt hatását egy ~ 700 Da molekulatömegű $-H$ és $-OH$ végcsoportokkal (PE-OH) rendelkező LP-PE standarddal vizsgáltuk. Az előző esethez hasonlóan pontos tömegméréssel és az izotópeloszlás vizsgálatával $[M + Cl]^-$ adduktok képződését, és a megfelelő végcsoportok jelenlétét sikerült kimutatni. Azonban a tömegspektrum felvételéhez minden esetben szükség volt toluol mint dőpolószer jelenlétére. Toluol jelenlétében a fotoionizáció során termikus elektronok képződnek, melyeket a CCl_4 oldószer befog, és így egy klorid-iont szolgáltat a PE ionizációjához.

Photoionization**Dissociative electron-capture****Adduct ion formation**

PE = polyethylene

1. ábra. A polietilén, klorid ionokkal képzett, addukt ionjának javasolt képződési mechanizmusa, toluol dópólószer jelenlétében.

A képződő klorid-ion valószínűleg a PE alapláncán és végcsoportján lévő parciális pozitív töltésű H-atomokhoz kötődik. Így a végcsoportok befolyásolhatják az ionizáció mértékét is, ez a PE-H és PE-OH spektrumainak jelintenzitásán észlelhető is volt, ugyanis a PE-OH jelintenzitása jelentősen magasabb volt a PE-H-énál. Mivel a PE-OH végcsoportján lévő pozitív töltés nagyobb a láncot felépítő etilén egységeknél, az várható, hogy a Cl^- ion elsősorban a PE-OH végcsoportjának H-atomjaihoz kötődik.

A következő mintánk az ipari HDPE-gyártás és feldolgozás egyik mellékterméke volt. Az LP-PE mintát nagy sűrűségű polietilénből (HDPE) hexános extrakcióval nyertük. A HDPE-extraktum APPI(-)-MS spektrumán két fősorozatot találtunk. A nagyobb m/z értékeknél lévő a $[\text{H}-(\text{C}_2\text{H}_4)_n\text{-H} + \text{Cl}]^-$ addukt ionokhoz tartozik, azaz a H végcsoporttal rendelkező, klorid-ionnal ionizált oligomerekhez. A másik sorozat nem volt azonosítható ilyen egyértelműen. A pontos tömegek alapján a következő összetételnek feleltethetők meg az egyes alsorozatok: $\text{C}_{2n}\text{H}_{4n}\text{O}_3\text{Cl}$, $\text{C}_{2n}\text{H}_{4n}\text{O}_5\text{Cl}$, $\text{C}_{2n}\text{H}_{4n}\text{O}_7\text{Cl}$. A képletek alacsony telítetlenségi arányából arra következtettünk, hogy ezek a sorozatok valószínűleg hidroxid- és/vagy alkohol csoportokat tartalmaznak. Ez összhangban van azokkal a tanulmányokkal, melyek a polietilén oxidációja során elsősorban hidroxid, aldehid, keton és szekunder alkohol csoportok keletkezését írják le.

Mono- és bifunkciós iniciátorokkal iniciált poliizobutilén-származékok dópolósszer-segített atmoszférikus nyomású fotoionizációs tömegspektrometriája [2]

Másik tömegspektrometriás modell-vizsgálatunkat kilenc, különböző végcsoporttal (klór, vinil, izobutenil, 2,2-difenilvinil, karboxil) és molekulatömeggel (1000–4500 g/mol) rendelkező, monofunkciós és aromás bifunkciós iniciátorokkal iniciált poliizobutiléne (PIB) végeztük atmoszférikus nyomású fotoionizációs tömegspektrométerrel (APPI-MS), negatív és pozitív ion módban is.

A negatív ion módban végzett APPI(-)-MS vizsgálattal minden poliizobutilén (PIB) minta esetén kimutattuk a klorid-ionnal ionizált PIB-láncok jelenlétét, azaz $[M + Cl]^-$ addukt ionok képződését. A PIB-ek végcsoportját és a klorid-ionok lánchoz kapcsolódását pontos tömegméréssel és a kapott izotópeloszlásokat a számítottakkal összevetve igazoltuk. A PIB-származékoknál megfigyelt klórtartalmú addukt ionok képződése klórozott oldószer (CCl_4) és dópoló szer (toluol) alkalmazása esetén, összhangban van a poliizobutilénekkal és polietilénnel végzett korábbi tanulmányainkkal. A PIB minták molekulatömegének APPI(-)-MS spektrumokra gyakorolt hatását az APPI(-)-MS spektrumokból, a méretkiszorításos kromatográfiával (SEC) és ahol lehetőség volt rá, a MALDI-TOF MS adatokból számított M_n értékek összehasonlításával vizsgáltuk. A kevés izobutilén egységet tartalmazó, 2000 Da molekulatömeg alatti PIB minták esetén mindhárom módszerrel közel azonos M_n értékeket kaptunk. Azonban a SEC, APPI(-)-MS és MALDI-TOF MS eljárásokkal meghatározott M_n értékek közötti eltérés 2000 Da fölött egyre jelentősebbé vált. Két, azonos végcsoporttal rendelkező minta esetén a nagyobb molekulatömegűre APPI(-)-MS módszerrel számottevően kisebb M_n értéket kaptunk, mint SEC módszerrel. Másrészt a nagyobb molekulatömegű mintát nem tudtuk MALDI-TOF MS-el vizsgálni, vélhetően gyenge ionizálhatósága következtében. Valószínűnek tűnik, hogy az APPI(-)-MS-el kapott viszonylag alacsony M_n értékek a hosszabb láncok degradációja, fragmentációja és/vagy gázfázisú transzfer folyamatok következménye. A nagyobb molekulatömegű PIB-ek esetén APPI(-)-MS-nél megfigyelt “tömeg-diszkrimináció” okának felderítésére a különböző molekulatömegű, azonos végcsoporttal rendelkező mintákat különböző elpárologtatási hőmérsékleten, de a többi műszer-paramétert azonos értéken tartva vizsgáltuk meg. A kisebb molekulatömegű polimer esetében egy bizonyos maximum hőmérsékletig nőtt, majd csökkenni kezdett a spektrum legintenzívebb csúcsához tartozó tömeg, míg a nagyobb molekulatömegűnél ez folyamatosan emelkedett egészen magas hőmérsékletig. A csúcsok abszolút intenzitása mindkét esetben maximumot mutatott. Az M_p csúcsok intenzitásának magasabb

elpárologtatási hőmérsékleten bekövetkező csökkenése az ionizációs határfok csökkenésével, illetve a klórtartalmú adduktok magasabb hőmérsékleten kisebb stabilitásával magyarázható. Ezenkívül a 2000 Da (M_n) PIB minták esetén tapasztalt, az elpárologtatási hőmérséklettel együtt növekvő M_p értékek, a párolgási hatékonyság folyamatos emelkedésével magyarázható.

A klorid-ionokkal képződött PIB-adduktok ütközés-indukált disszociációja esetén jelentősen csökkent értékű prekursor jeleket kapunk, termék-ionok keletkezése nélkül. Az ütközési energia növelésével az addukt ionok semleges fragmensekre és klorid ionra esnek szét. Egyedüli kivételt a karboxil-végcsoporttal rendelkező PIB-ek jelentettek. Ezek APPI(-)-MS spektrumában döntő mértékben a klorid-ionnal képződő adduktok vannak jelen, de kisebb intenzitással a deprotonált forma is megfigyelhető. A két sorozat az APPI-forrásban végbemenő, a klorid-ion beépülése és a deprotonációs folyamat közötti vetélkedés következménye. Mivel az első kvadrupolon nem találtunk részlegesen deprotonált ionra utaló jelet, a molekula deprotonálódása elsősorban az ütközési cellában, nem a forrásban megy végbe. Az egyszerű MS-módban az ionok TOF detektorba juttatásához szükséges ütköztetési energia alkalmazása esetén a klór-tartalmú adduktok fragmentációja következett be, egy HCl-molekula vesztesével képződött deprotonált ionokat kapva.

A karboxi-végcsoporttal rendelkező, bifunkciós aromás iniciátorral iniciált PIB klór-tartalmú adduktjának ütközés-indukált disszociációjának vizsgálatával szerkezeti információkat nyertünk a vegyületről. A prekursor ionból HCl, H₂O és CO₂ vesztesével $[M + Cl-HCl]^-$ (deprotonált molekula), $[M + Cl-HCl - H_2O]^-$ és $[M + Cl-HCl - H_2O - CO_2]^-$ termék ionokat kaptunk, melyek valószínűleg párhuzamos folyamatok során keletkeztek. Ennél szerkezetileg fontosabb, hogy a PIB-lánc hasadásával keletkező PIB-sorozatok is megjelentek. Az így kapott MS/MS intenzitás-eloszlások az eredeti láncok karhosszúság-eloszlását is mutatják. Az ismétlődő egységek és a bifunkciós aromás iniciátorrész statisztikailag bárhol elhelyezkedhet a láncban, így a polimerizáció statisztikus jellegéből következően egy bizonyos számú ismétlődő egységet tartalmazó polimer lánc is különböző hosszúságú PIB-karokkal rendelkezhet. Feltételezve, hogy a szimmetrikus bifunkciós iniciátor mindkét funkciója azonos a polimerizáció szempontjából, illetve hogy a növekvő láncvég a kar hosszától függetlenül reagál a monomerrel, a Bernoulli-eloszlás képletét felhasználva egy elméleti karhosszúság-eloszlást számítottunk. A számított és a mért eloszlások maximuma jó egyezést mutatott egymással, illetve a lefutása is hasonló volt. A mért és a kísérleti eredmények egyezősége azt mutatja, hogy közel szimmetrikus polimerek keletkeztek, a képződő karokban bizonyos heterogenitás mutatkozik, és a lánc hasadása az iniciátorrész mentén történik.

II. Fenantrolin-funkcionalizált polimerek és Fe(II)-komplexeik előállítása [3]

A mágneses nanostruktúrák kutatása és előállítása világszerte a legjobban kutatott területek közé tartozik a gyógyászatban az utóbbi években. A mágneses nanorészecskék egyik legfontosabb képviselője a magnetit nanopor, mely főleg vas-oxidból áll. Alapvető probléma a különböző módon előállított magnetit nanorészecskék oldatbeli stabilitásának fenntartása a kedvezőtlen felület-oldószer kölcsönhatások következtében. A nanorészecskék stabilizálásának egyik módja a részecske felületének módosítása, mely nagy molekulájú anyagok, különböző polimerszármazékok felületi adszorpciójával oldható meg, melyek a felületet mintegy leárnyékolják az oldószer molekulái elől. Vizes közegben poláros pl. polietilén-glikol (PEG), szerves oldószerekben apoláros pl. poliizobutilén (PIB) jöhetnek szóba. A polietilén-glikolt széles körben alkalmazzák a gyógyászatban nem toxikus és biokompatibilis tulajdonságai miatt.

Megfelelő komplexképző felvitelével a polimerlánc végére egyszerre valósítható meg a nanorészecskék szolubilizációja és a szabályozott szerkezetek létrehozása. A fenantrolin közismerten erős komplexet képez vassal és alkalmazásának további előnye lehet, hogy fényemittáló hatású is ezért a vele funkcionalizált polimerláncok egyszerre lehetnek mágneses és fényemittáló polimerkompozitok kiindulási anyagai.

Munkánk során jól meghatározott szerkezetű mono- és bifunkciós, fenantrolin végcsoporttal ellátott poli(etilén-glikolt) és poliizobutilént állítottunk elő, melyekből Fe(II)-ionokkal polimer hálózatokat hoztunk létre. Ezen ionomer hálózatok kitűnő modellként szolgálhatnak a magnetit nanopor szolubilizálásához.

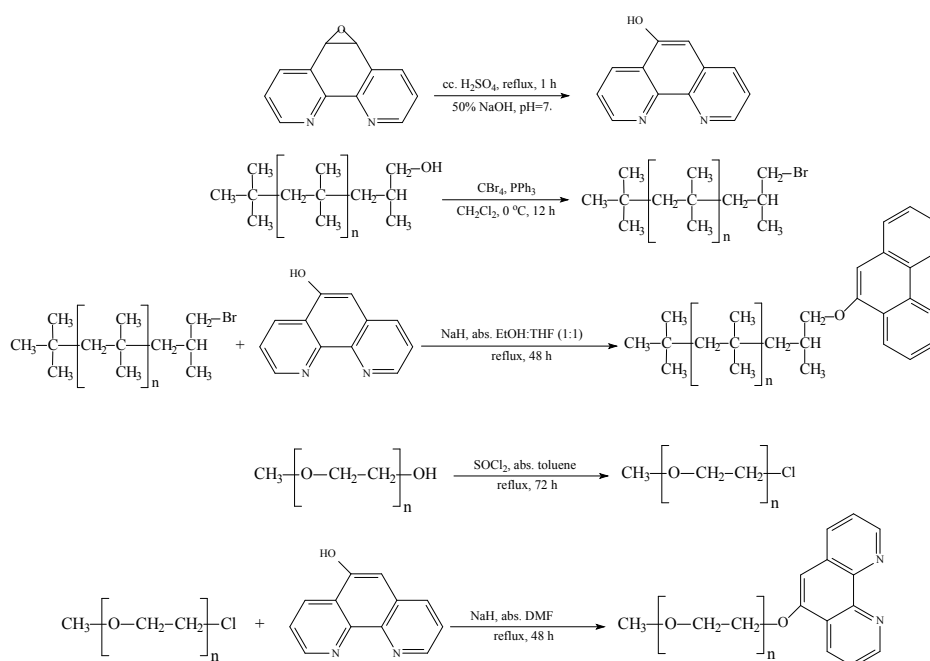
A polimer hálózatokat az élet számos területén használják, mint speciális bevonatok, sejt kapszulázás, elektrolizáló berendezések és üzemanyagcellák féligáteresztő membránjaként és sportszereknél. A hálózatok permanens kovalens keresztkötésekkel történő előállítására számtalan lehetőség kínálkozik. Azonban az ilyen hálózatokat, bár nagyszerű mechanikai és termikus tulajdonságokkal rendelkeznek, nehéz feldolgozni, mivel túl nagy külső erő hatására a kovalens kötések irreverzibilis módon felhasadnak. A többszöri felhasználhatóság szempontjából a gyenge kölcsönhatások kedvezőbbek, mint például a hidrogénkötés, hidrofíll és hidrofób kölcsönhatások, mikrofázis szeparáció, melyek segítségével reverzibilis polimer hálózatok hozhatók létre. Az ilyen polimer hálózatok tulajdonságai egyaránt függenek az őket alkotó egységektől és a közöttük ható kölcsönhatásoktól.

Kutatásunk során 1,10-fenantrolin végsoportokkal pontosan funkcionizált, jól meghatározott homotelekelikus polimereket állítottunk elő, melyek fenantrolin végsoportjai révén Fe(II)-vel triszkomplexeket képeznek. Így a bifunkciós telekelikus polimerekből egyszerű úton állíthatunk elő hálózatokat, vagyis a keresztkapcsolást létrehozó erő a fémion és a végsoportok közötti koordináció. Ezáltal a keresztkapcsolások sűrűsége és sztöchiometriája a fémion koordinációs számának megfelelő megválasztásával könnyedén szabályozható.

A fenantrolin a koordinációs kémia napjaink egyik legszéleskörűben alkalmazott kelátképző liganduma. Apoláros oldószerekben azonban gyakran oldhatósági problémák lépnek fel átmenetifém-komplexeinél. A fenantrolin-komplexek oldhatósága a kívánt polaritású polimer láncsal kapcsolva megnövelhető, így apoláros oldószerhez poliizobutilénnel, poláros vagy mérsékelten apoláros oldószerhez poli(etilén-glikollal) kapcsolva.

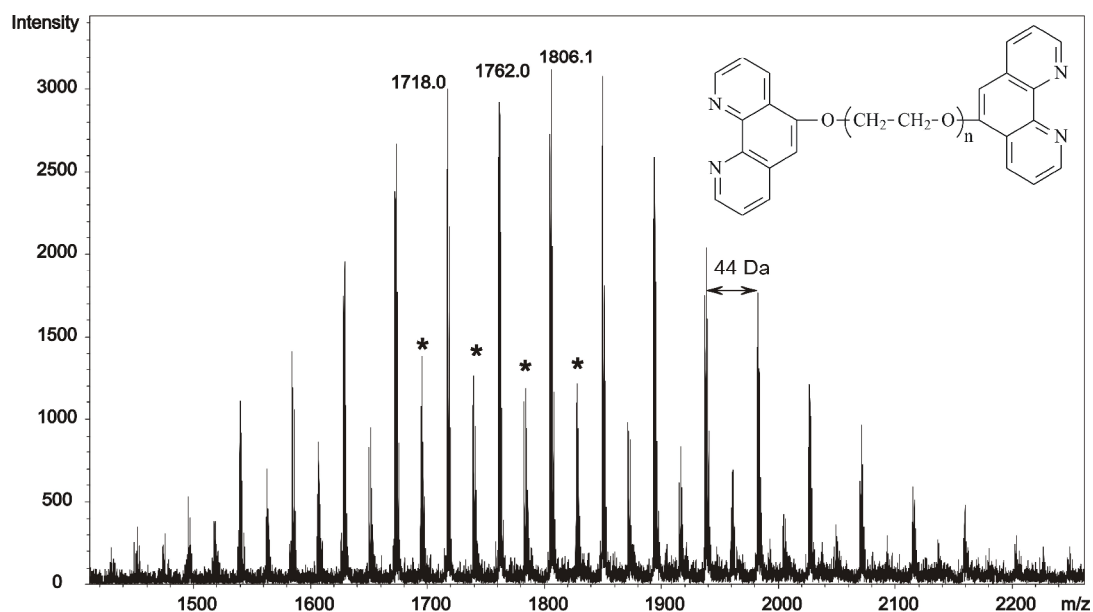
A fenantrolin-funkcionizált poli(etilén-glikolok) előállítása és vizsgálata

A fenantrolin-funkcionizált polimerek előállításához Williamson-szintézist használtunk, mivel a képződő éter-kötés hidrolitikusan stabil. Első lépésben PEG- és PIB-halogenideket állítottunk elő ezek primer hidroxanalógjaiból. A PIB-bromidot Appel-reakcióval kaptuk CBr₄ és PPh₃ segítségével. PEG-ek esetében az Appel-reakció nem eredményezett teljes konverziót, a tionil-klorid használata bizonyult előnyösebbnek. A megfelelő halogenideket ezután 5-hidroxi[1,10]fenantrolinnal reagáltattuk, ahogy ez a 2. ábrán is látható.



2. ábra. PEG- és PIB-monofenantrolin éterek előállításának reakciósémája. A bisfenantrolin éterek előállítása is hasonlóképpen történt.

Bár a reakció vízmentes etanolban is megfelelően végbemegy, a PEG éteresítését dimetilformamidban (DMF) végeztük, a PEG-etil éterek lehetséges képződésének elkerülése végett, mivel azokat a reakció végén nehéz lenne eltávolítani. Tiszta termékeket csak fordított fázisú (C18) oszlopon történő kromatografálással sikerült előállítani, ugyanis normál fázisú szilikagélen nem váltak el a komponensek. A fenantrolin végcsoport jelenlétét MALDI-TOF MS módszerrel mutattuk ki, ez difenantrolin-funkcionalizált PEG-re a 3. ábrán látható.

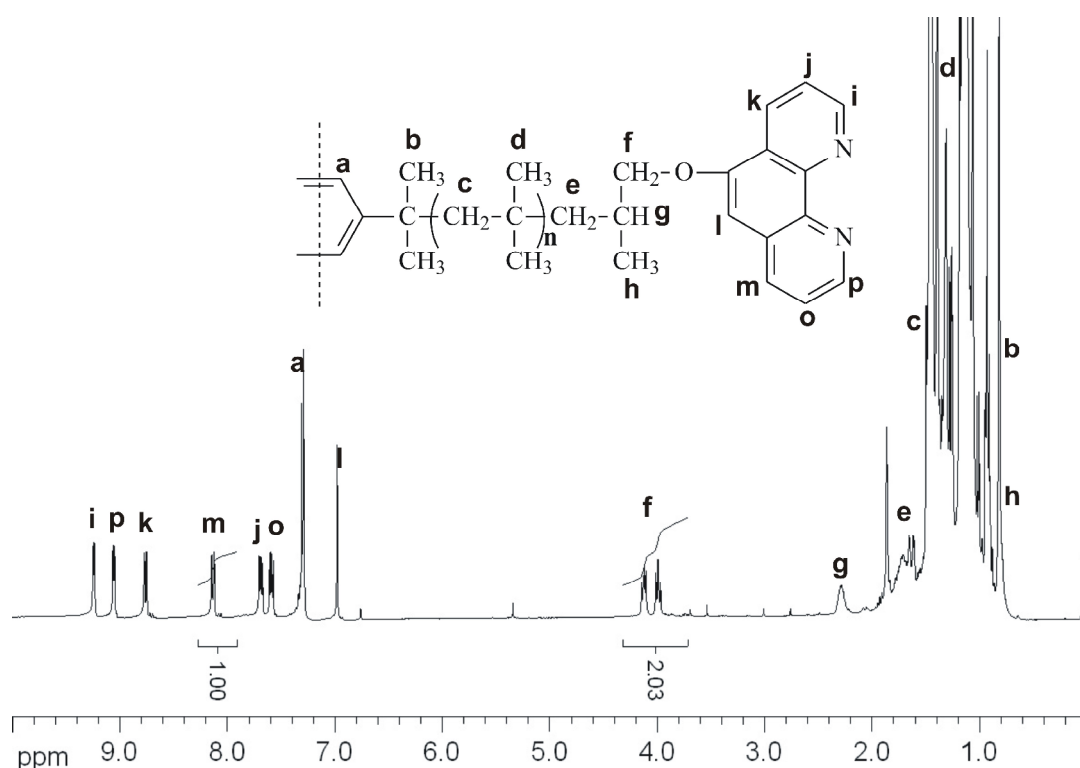


3. ábra. A poli(etilén-glikol)-5-[1,10]fenantrolin diéter MALDI-TOF MS spektruma reflektoron módban felvéve. A *-gal jelölt kisebb csúcssorozatok a protonált molekulákhoz tartoznak.

A spektrumon két csúcssorozat látható, azonban mindkettő a tiszta termékhez, a phen-PEG-phen-hez tartozik. A fő sorozatok a nátriummal kationizált phen-PEG-phen-hez, a kisebb sorozatok a protonált phen-PEG-phen-hez tartoznak. A sorozatban a szomszédos csúcsok közötti tömegkülönbség 44 Da, mely egy etilén-oxid ismétlődő egység tömegének felel meg. A mért molekulatömegek megegyeznek a phen-PEG-phen-re számítottal. Így például a nátriummal kationizált, 31 etilén-oxid egységet tartalmazó phen-PEG-phen tömege 1762,00 Da, míg a $(C_2H_4O)_{31}O(C_{12}N_2H_7)_2Na^+$ polimerre számított tömeg 1761,92 Da. A protonált termékek a fősorozatnál 22-vel kisebb m/z értékeknél láthatók. Például az 1740,00 m/z-nél lévő csúcs a $(C_2H_4O)_{31}O(C_{12}N_2H_7)_2H^+$ összetételű vegyületnek felel meg (az erre számított m/z érték 1739,94). A tömegspektrumon nem látható kiindulási dihidroxi-PEG-hez illetve más PEG-származékhoz tartozó jel, mely a tiszta, fenantrolin végcsoporttal rendelkező termék kizárólagos jelenlétét bizonyítja.

A fenantrolin-funkcionalizált poliizobutilének előállítása és vizsgálata

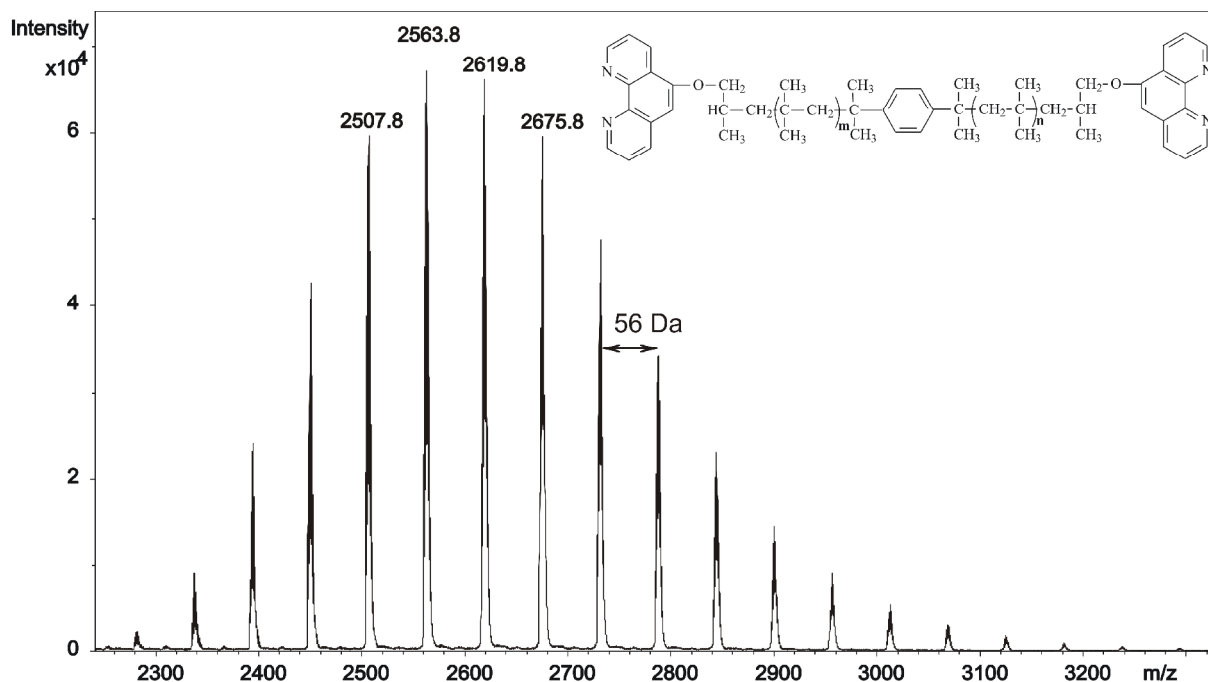
A Williamson-szintézishez poláros oldószerre van szükség, azonban a PIB ezek többségében gyakorlatilag oldhatatlan. Ezért az oldószer polaritását csökkenteni kellett, az előkísérletek alapján az éterképzést etanol:tetrahidrofurán (1:1, v/v) oldószerkeletben végeztük. A termékek tisztaságának ellenőrzésére és a szerkezet azonosítására azokat ^1H NMR és MALDI-TOF MS módszerekkel karakterizáltuk. A jellemző ^1H NMR spektrum (phen-PIB-phen) asszignálva a 4. ábrán látható.



4. ábra. Az α, ω -dihidroxi-poliizobutilén-5-[1,10]fenantrolin diéter ^1H NMR spektruma (T=300 K, c=10 mg/ml, CDCl_3 -ban)

A spektrumon az aromás tartományban (9,2-7,0 ppm) a fenantrolin gyűrűinek protonjaihoz tartozó jeleket találjuk, valamint a PIB láncvégi metilénjéhez tartozókat (4,07-3,94 ppm). A kiindulási dihidroxi-PIB-hez tartozó láncvégi metilén-csoportok jelei (3,50-3,30 ppm) teljesen eltűntek a spektrumból, mely teljes konverziót jelez. A fenantrolin gyűrűjének 8,09 ppm-nél látható proton (d, H-7, phen) csúcsának és az éterkötés melletti CH_2 -hez tartozó (4,07-3,94 ppm) csúcs integrálját 1:2 arányúnak találtuk, ami kvantitatív végfunkcionalizálást jelez. A számítás PEG-fenantrolinok esetén a fenantrolin-gyűrű összes protonjához és a főlánc O-CH_2 protonjaihoz tartozó jelek intenzitás-aránya alapján történt. PIB-phen és mPEG-phen esetében $F_n=0,95 \pm 0,05$, phen-PIB-phen és phen-PEG-phen esetében pedig $F_n=1,97 \pm 0,03$ volt. A

számtalag funkcionalitások egész számhoz nagyon közeli értékek, mely teljes végfunkcionalizálást és tiszta terméket jelez. Minden mintáról felvettük azok MALDI-TOF tömegspektrumát is, a phen-PIB-phen-é az 5. ábrán látható.



5. ábra. Az α,ω -dihidroxi-poliizobutilén-5-[1,10]fenantrolin diéter (phen-PIB-phen) MALDI-TOF tömegspektruma reflektoron módban felvéve

A szomszédos csúcsok közötti tömegkülönbség 56 Da, ami egy izobutilén egység tömegének felel meg. A tömegek (M) a spektrum adataiból az 1. egyenlet alapján számíthatók:

$$M = M_{Ag^+} + (n+m) \cdot M_{IB} + M_{ini} + 2 \cdot M_{end} \quad (1)$$

Ahol M_{Ag^+} , M_{IB} , M_{ini} és M_{end} rendre a kation (Ag^+), az ismétlődő egység (izobutilén), az aromás iniciátor maradéka ($C_{12}H_{16}$) és a fenantrolin funkciós csoport tömege, beleértve a láncvégi utolsó izobutilén egységeket is ($C_{12}H_7N_2O + C_4H_7$); $n+m$ a polimer két oldalán lévő ismétlődő egységek (izobutilén) számának összege. Ha a legvalószínűbb tömeghez tartozó csúcsot tekintjük 2563,8 Da-nál, arra a számított tömeg 2564,3 Da, amikor $n+m = 32$. Az izotópeloszlást kiszámolva és azt a mérttel összevetve igen jó egyezést kaptunk.

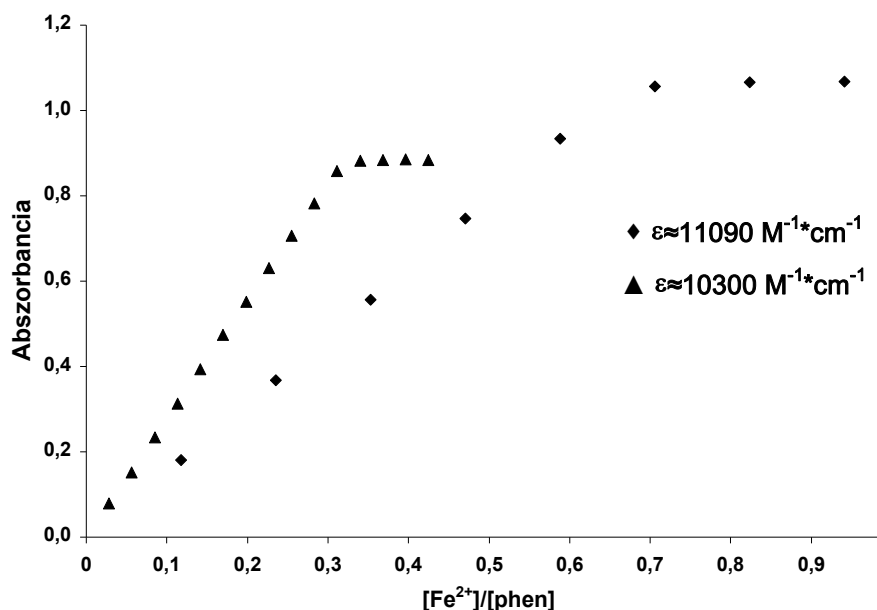
A PEG-Phen önszerveződése

Az mPEG-phen és a phen-PEG-phen vízoldhatóak. Az mPEG-phen-t vízben oldva opálos oldatot kapunk. A polimer fenantrolin része $pH = 7$ körül vízben gyakorlatilag oldhatatlan, ezért aggregátumok képződését vártuk. Az aggregátumok vízben való viselkedésének tanulmányozásához és a legfontosabb oldatbeli paraméterek meghatározásához dinamikus fényszórás méréseket végeztünk. 1,00-0,01 mg/ml koncentrációtartományban készítettünk

oldatsorozatot hígítással, és meghatároztuk a kritikus micellakonzentrációt (CMC). A szórt fény intenzitását a koncentráció függvényében ábrázolva kapott görbe kezdő és végpontjára egy-egy egyenest illesztettünk. A CMC értékét a két egyenes metszéspontja adja a koncentráció-tengelyre vetítve. A CMC értékét $\sim 1,75 \cdot 10^{-4}$ M (0,25 mg/ml) volt. Az aggregátumok hidrodinamikai sugarát is meghatároztuk, ennek értéke $R_h \approx 75$ nm. A nagy méret miatt kizárhatjuk a klasszikus micellák képződésének lehetőségét; valószínűbbnek tűnik, hogy vezikula-szerű aggregátumok jönnek létre.

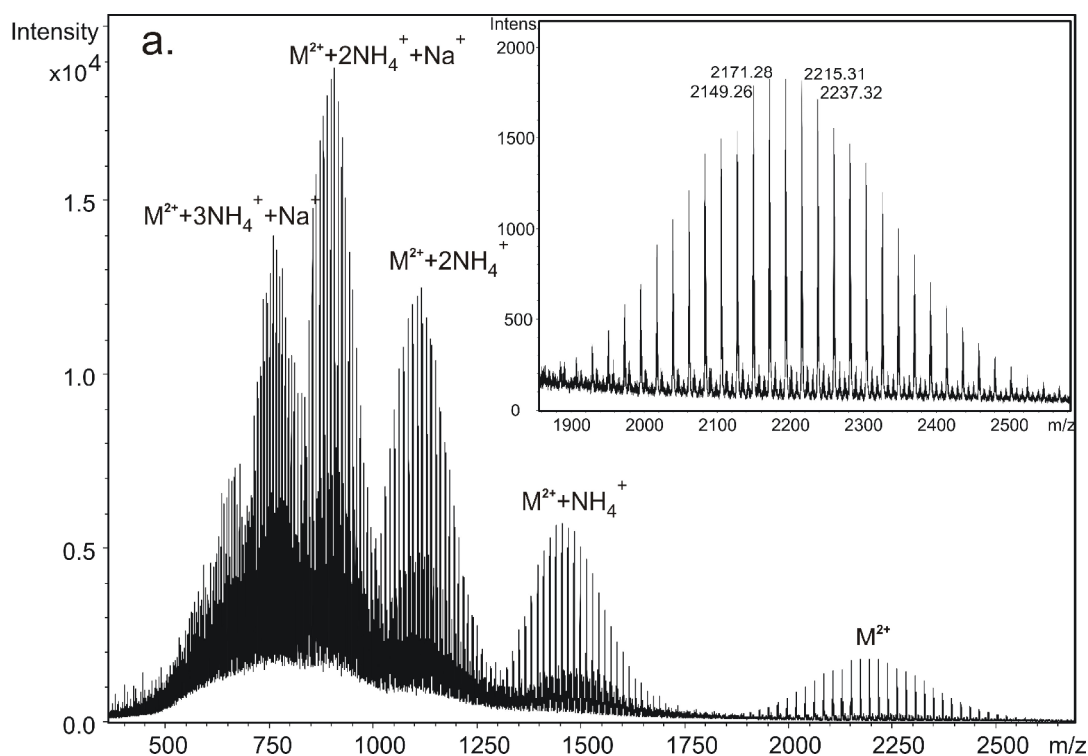
Az mPEG-phen komplexképző tulajdonságai Fe^{2+} -ionokkal

A fenantrolin ismert jellemzője, hogy átmenetifém-ionokkal erős komplexeket képez, így Fe^{2+} -ionokkal is. A komplexképződést követhetjük egyszerűen UV-VIS spektrofotometriával is. Ehhez mPEG-phen-ből és phen-PEG-phen-ből ismert koncentrációjú vizes oldatokat készítettünk. A mintákat vas(II)-ammónium-szulfát (Mohr-só) vizes oldatával titráltuk, és az abszorpciós spektrumokat rögzítettük. Gyors komplexképződés volt megfigyelhető: a két oldat határozott összerázása után azonnal halvány vörös szín jelent meg. A Fe^{2+} hozzáadását követő 15 percen már nem volt megfigyelhető változás az abszorpciós spektrumban; az abszorpciós maximum 515 nm-re tehető. A további számításokat az ezen a maximumon mért abszorpciós értékekkel végeztük. Az abszorbancia értékeket a hozzáadott Fe^{2+} -ionok/fenantrolin végcsoportok molarányának függvényében ábrázoltuk (6. ábra).



6. ábra. Az abszorbancia változása 515 nm-en a hozzáadott Fe(II)-ionok és a polimer fenantrolin funkciós csoportjai molarányának függvényében, oldatban. Poli(etilén-glikol)- α -monometil- ω -5[1,10]fenantrolin éter (▲, $c=2,7 \cdot 10^{-4}$ M). Poli(etilén-glikol)-5[1,10]fenantrolin diéter (◆, $c=1,25 \cdot 10^{-4}$ M).

A görbék mPEG-phen esetében 0,33-nál (3:1 polimer:Fe(II)-arányánál), phen-PEG-phen esetében pedig 0,66 értéknél (3:2 polimer:Fe(II)-arányánál) telítésbe futnak, mely karakterisztikus triszfenantrolin-vas(II) komplex képződését mutatja. Az abszorbancia-Fe²⁺ koncentráció görbék meredeksége a moláris abszorpciós koefficiens (ϵ) értékét adja, mely phen-PEG-phen és mPEG-phen termékekre rendre $\epsilon = 11090 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ és $\epsilon = 10300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ -nek adódott. Ezek az ϵ értékek jó egyezést mutatnak az irodalomban korábban ferroinra közölt eredményekkel ($\epsilon = 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). A PEG-phen-Fe²⁺ komplexeket ESI-MS módszerrel is megvizsgáltuk, a kapott spektrum a 7. ábrán látható.



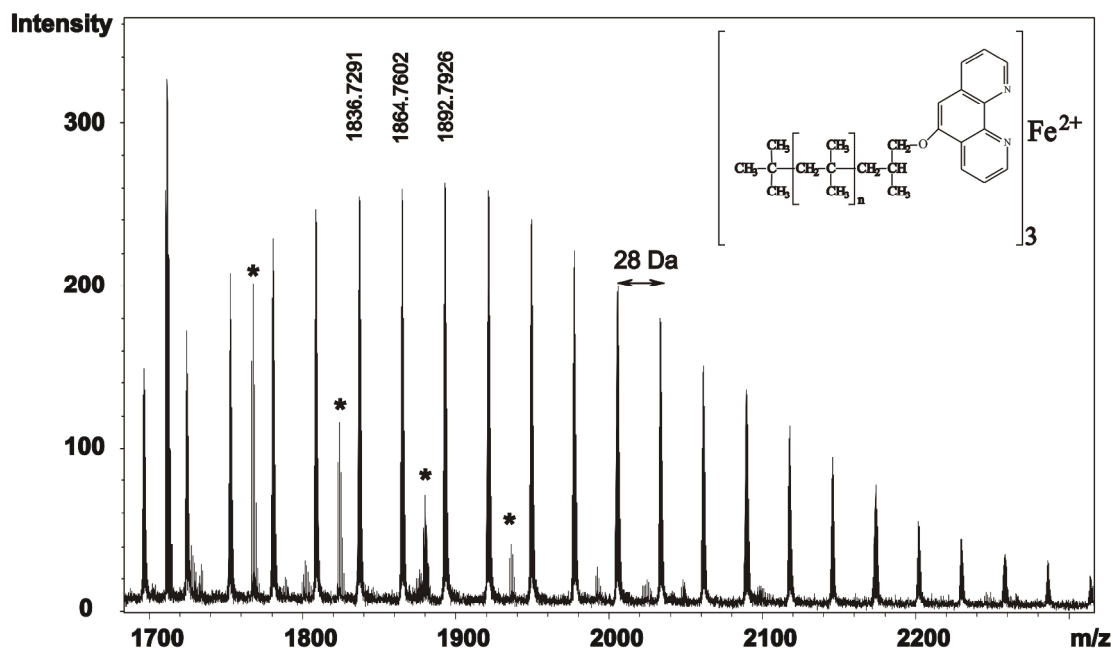
7. ábra. Az mPEG-phen Fe²⁺-vel alkotott komplexének ESI-TOF tömegspektruma. Az M²⁺ az [(mPEG-phen)₃Fe]²⁺-t jelöli.

Az mPEG-phen esetén több, elkülöníthető sorozatot láthatunk (7. ábra). Mivel a PEG-típusú poliéterek több helyen is meg tudják kötni a kationokat, többszörös töltésű származékok jelei is láthatók a spektrumon. Ezek a sorozatok a szomszédos csúcsok közötti tömegkülönbségek alapján különböztethetők meg: 22 Da a kétszeresen, 14,7 Da a háromszorosan töltött, és így tovább 7,33 Da-ig, mely a +6 töltésű változat, mivel egy etilén-oxid egység tömege 44 Da. A kétszeresen töltésű sorozat, mely [(mPEG-phen)₃Fe]²⁺ komplex ionokként azonosítható, 2200 Da körül látható, míg a kisebb tömegnél lévő sorozatok egy, vagy több Na⁺ vagy NH₄⁺ iont tartalmaznak a komplexhez kötődve, mint az 1400 Da körüli sorozat, mely az NH₄[(mPEG-phen)₃Fe]³⁺ képletnek feleltethető meg. A 7. ábra betétábráján látható csúcscsoport az mPEG-phen vas(II)-vel alkotott triszkomplexéhez társítható. A [(CH₃)₃(C₂H₄O)₈₃(C₁₂H₇N₂O)₃Fe]²⁺

összegképlettel jellemezhető $[(m\text{PEG-phen})_3\text{Fe}]^{2+}$ -re számított tömeg/töltés arány 2171,18, mely igen jó egyezést mutat a mért 2171,28 m/z értékkel. A szomszédos csúcsok közötti távolság 22 Da, mely kétszeres töltést jelez. Az azonosságot megerősíti a számított és mért izotópeloszlások nagyfokú egyezősége. A 7. ábrán a kisebb m/z értéknél lévő csúcssorozatok a fent említett komplex ion +4, +5 és +6 töltésű származékainak feleltethető meg.

A PIB-fenantrolinok komplexképző tulajdonságai Fe^{2+} -ionokkal

Mind a PIB, mind a fenantrolin vízben oldhatatlan, míg a Mohr-só apoláros oldószerekben nem oldható. A diklór-metánban oldott PIB-phen-t egy éjszakán keresztül a Mohr-só telített vizes oldatával kevertettük: rózsaszín megjelenése jelezte a kvantitatív komplexképződést. A keverés leállításával a fázisok elváltak, a szerves fázist vákuumban szárítottuk. A kapott rózsaszínű, gumyszerű anyag egy hónap múltán is stabil maradt. A komplexet újra fel lehetett oldani apoláros oldószerekben, így hexánban, diklór-metánban és tetrahidrofuránban is. Ez a tulajdonság előnyösen használható fel fázistranszfer katalizátorként történő alkalmazás esetén. A PIB-phen vas-komplexének vizsgálatához legmegfelelőbb eljárásnak az ESI-TOF tömegspektrometria tűnt. Korábban sikeresen alkalmaztuk ezt a módszert különböző szubsztituensekkel ellátott ferroin-származékok gázfázisú stabilitásának vizsgálatára. A $[(\text{PIB-phen})_3\text{Fe}]^{2+}$ -ből 10^{-4} M-os oldatot készítettünk diklór-metánban, és ezt injektáltuk az ESI-TOF MS készülékbe. A 8. ábrán az így kapott spektrum egy kinagyított részlete látható.



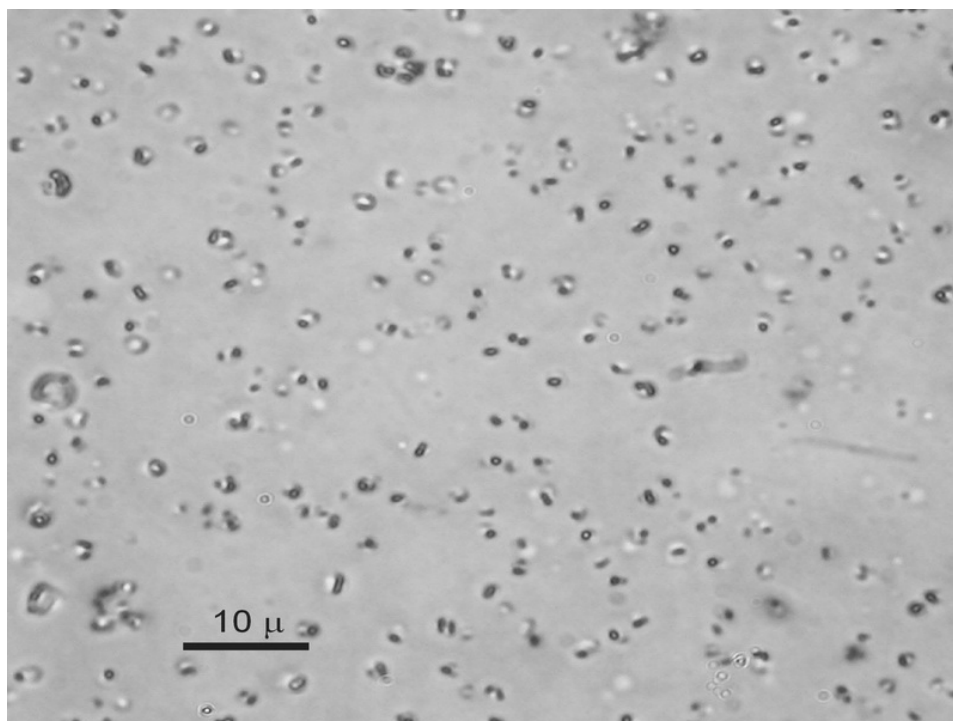
8. ábra. A $[(\text{PIB-phen})_3\text{Fe}]^{2+}$ ESI-TOF spektrumának kinagyított részlete. A *-al jelölt csúcsok a szabad protonált PIB-phen ligandumokhoz társíthatók, 1767,85, 1823,91, 1879,93 és 1936,03 m/z értékeknél, melyek 28, 29, 30 és 31 izobutilén ismétlődő egységnek felelnek meg.

Mivel a komplex ionok kétszeres töltésűek, a szomszédos csúcsok közötti távolság 28 Da, mely pontosan egy izobutilén ismétlődő egység tömegének (56 Da) a fele. Az 1864,76 m/z értéknél lévő csúcs a $[(C_4H_8)_{55}(C_{12}H_7N_2O)_3Fe]^{2+}$ általános összetételű komplex ionnak feleltethető meg, a számított m/z érték 1864,78, három PIB-phen ligandummal számolva, melyek egyenként 55 izobutilén ismétlődő egységet tartalmaznak.

A bifenantrolin-származékok komplexképző tulajdonságai Fe^{2+} -ionokkal

A bifenantrolin-származékok esetén keresztkapcsolt komplex szerkezetek képződését vártuk. A szilárd hálózat előállításához a phen-PEG-phen és a Mohr-só vizes oldatát sztöchiometrikus arányban összekevertük és a kapott oldatot levegőn szárítottuk. Egy gumyszerű, élénkvoros filmréteget kaptunk, melyet könnyen, nyom nélkül el lehetett távolítani az üveg felületéről. A szárítás után már nem volt mérhető tömegcsökkenés, tehát a polimer hálózat nem köt meg vizet, és nem képez hidrogélt.

Az ionomer vízben újra feloldható. Az oldódás lassú folyamat, folyamatos kevertetés mellett is általában 4-5 órába telik. UV-VIS spektrofotometriás vizsgálattal három hét után is ugyanazokat az abszorbancia értékeket kaptuk, mint a frissen készített oldat esetében. Az ionomer szerkezet megtartja a vas (II)-ionokat, és megvédi a levegőn stabilabb vas(III)-á történő oxidációtól. Az ionomer filmréteg mikroszerkezetét optikai mikroszkóppal határoztuk meg (9. ábra).



9. ábra. Az $(NH_4)_4[(phen-PEG-phen)_3Fe_2](SO_4)_4$ ionomer optikai mikroszkópos képe 1000x-es nagyításnál

A képen jól látható, hogy az egyenletes PEG-mátrixba teljesen azonos méretű kis kristályos domének ágyazódnak, közel szabályos elrendeződésben. Egy kristályos domén mérete 0,5-1 mikron közötti. Ezt a szabályos mikrostruktúrát fel lehet használni jól meghatározott szerkezetű, vastartalmú felületek kémiai módosítás útján történő létrehozására.

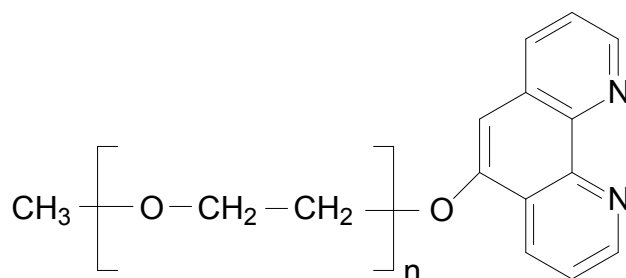
Következőleg a phen-PIB-phen Fe^{2+} -ionokkal alkotott komplexének képződését vizsgáltuk. Mivel a Fe^{2+} -ionok nehezen oldhatók a PIB számára kedvező apoláros szerves oldószerekben, úgy döntöttünk, hogy a reakciót heterogén fázisú elegyben hajtjuk végre. Összesen 0,20 g phen-PIB-phen-t oldottunk 10 ml diklór-metánban, és ezt kevertettük 40 ml 0,50 M-os Mohr-só vizes oldatával. Az elegy színe gyorsan vörösre változott, mely a komplex képződését mutatta, és nagy mennyiségű vörös színű gél kiválása volt megfigyelhető. Ezt üvegszűrőn leszűrtük, vízzel többször mostuk, így egy eperlekvárszerű gélt nyertünk.

Az ebből kapott hálózat vörös színű szilárd anyag lett, mely elvesztette a kis móltömegű PIB-ekre jellemző ragacsos tapintását. Tömege kezdetben jóval nagyobb volt a vártnál, a kiindulási phen-PIB-phen tömegének több mint 200-szorosa. A gél azonban vizet veszített, az első néhány napban gyorsabban, végül állandó tömegét 2 hét után érte el.

III. Fenantrolin-funkcionalizált poli(etilén-glikol)-vas(II) komplex ligandumméret-eloszlásának meghatározása elektropray ionizációs tömegspektrometriával és számítógépes szimulációval [4]

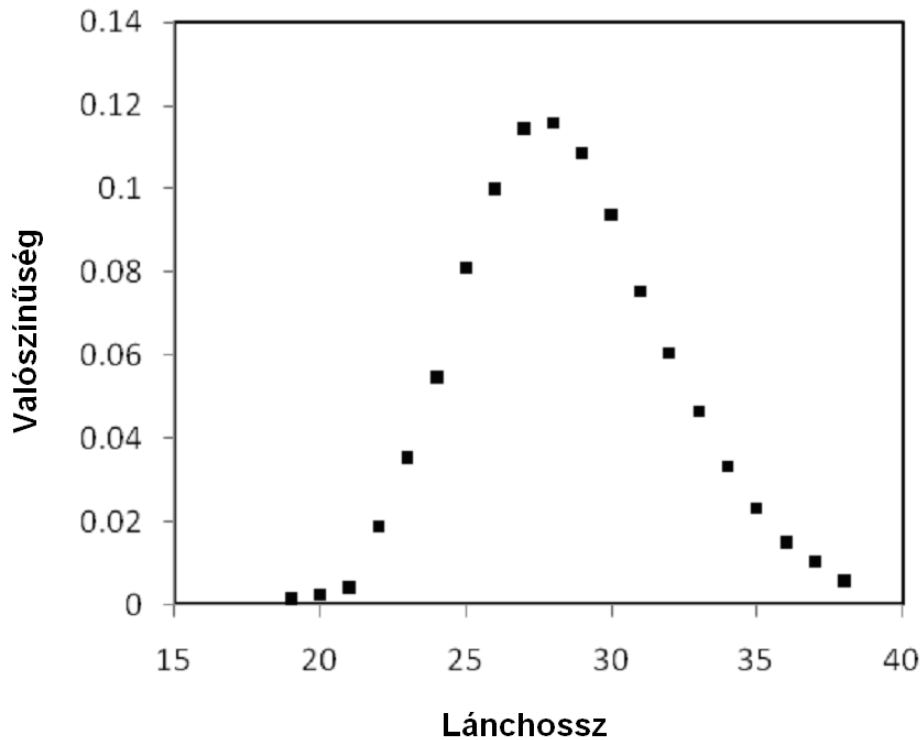
Az elektropray ionizációs tömegspektrometria (ESI-MS) egyedülálló lehetőséget nyújt fémtartalmú komplexek vizsgálatára, mivel alkalmazásával elkerülhető ezen komplex ionok disszociációja, amire oldatból gáz fázisba történő átvitelük során igen hajlamosak. Ezen kívül a gázfázisú komplex ionokról ütközés-indukált disszociáció (collision-induced dissociation (CID)) segítségével sértetlenül leválaszthatók a ligandumok. Ezáltal lehetőség nyílik különböző komplex ionok relatív gázfázisbeli stabilitásának meghatározására is, amire az irodalomban több példát is találhatunk. Bár ESI-MS módszerrel több különböző komplexet vizsgáltak már, tudomásunk szerint eddig nem publikáltak olyat, melynél a ligandum polimer láncot is tartalmazna. Mivel a valós polimerek különböző hosszúságú polimer láncokból épülnek fel, érdemes megvizsgálni a komplexképződést és ezen komplexek gáz fázisban történő disszociációjának függését a lánchossztól, kihasználva az ESI-MS nyújtotta lehetőségeket.

Kutatásunk során fenantrolin-funkcionalizált poli(etilén-glikol) Fe^{2+} -ionnal alkotott komplexének képződését vizsgáltuk ESI-MS módszerrel és számítógépes szimulációval, valamint a komplex CID körülmények között bekövetkező disszociációját.



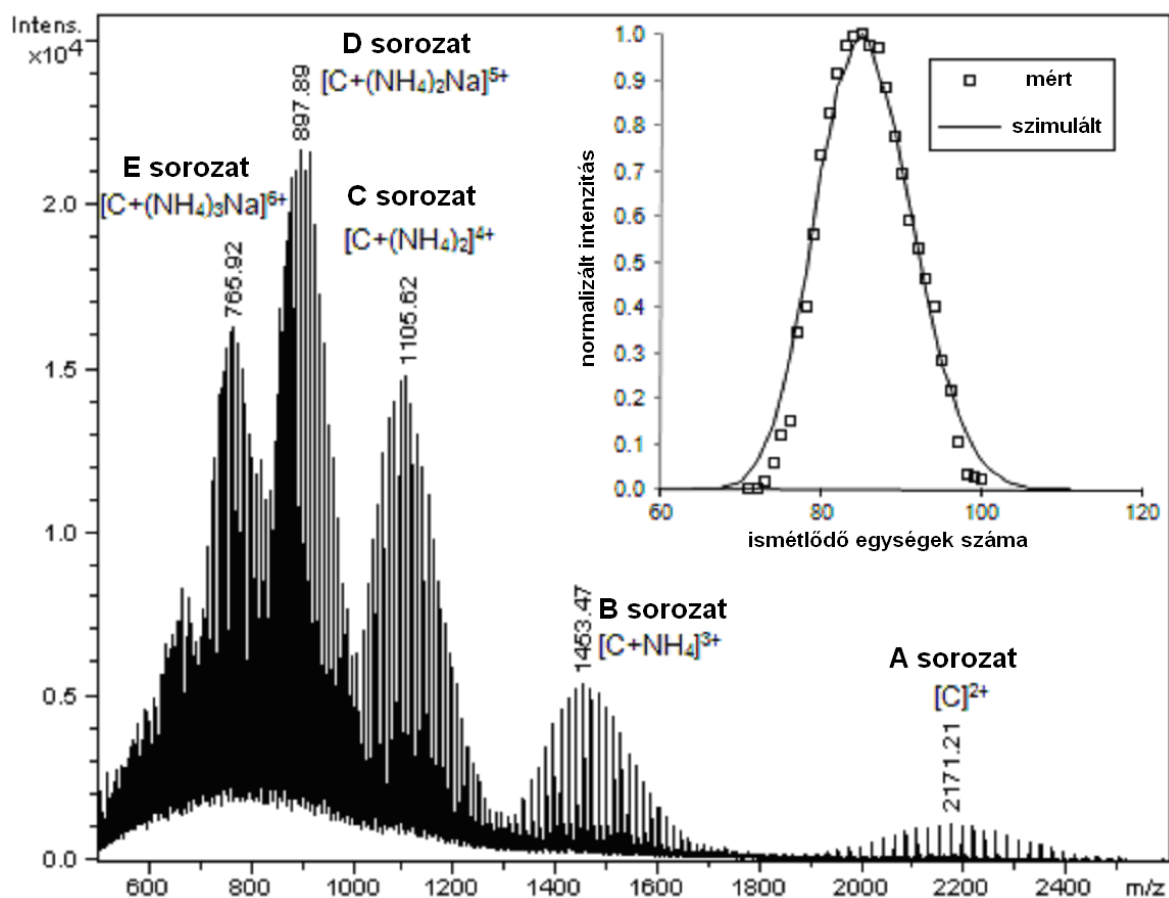
10. ábra. A poli(etilén-glikol)- α -monometil- ω -5-[1,10]fenantrolin-éter (mPEG-phen) szerkezete

Alapvető célunk a poli(etilén-glikol)- α -monometil- ω -5-[1,10]fenantrolin-éter (mPEG-phen) (10. ábra) és az $\text{Fe}(\text{mPEG-phen})_3^{2+}$ komplex ESI-MS-el mért intenzitásai közötti kapcsolat tanulmányozása volt. A 11. ábra mutatja az mPEG-phen ligandum *normalizált* eloszlását az etilén-oxid ismétlődő egységek számának függvényében, melyet a megfelelő ESI-MS intenzitások alapján határoztunk meg.



11. ábra. Az mPEG-phen normalizált intenzitása az ismétlődő egységek számának függvényében. A normalizált intenzitásokat ($I_{\text{norm},i}$) a következő képlet segítségével számítottuk: $I_{\text{norm},i} = I_i / \sum I_i$, ahol I_i az i számú ismétlődő egységet tartalmazó mPEG-phen ESI-MS-el mért intenzitása, $\sum I_i$ pedig az összes mPEG-phen intenzitás összege. (Az ESI-MS jelek nátriummal ionizált oligomerekből származtatottak). Megjegyzés: ez a normalizált intenzitás-eloszlás egy i számú ismétlődő egységet tartalmazó mPEG-phen lánc előfordulási valószínűségét is kifejezi.

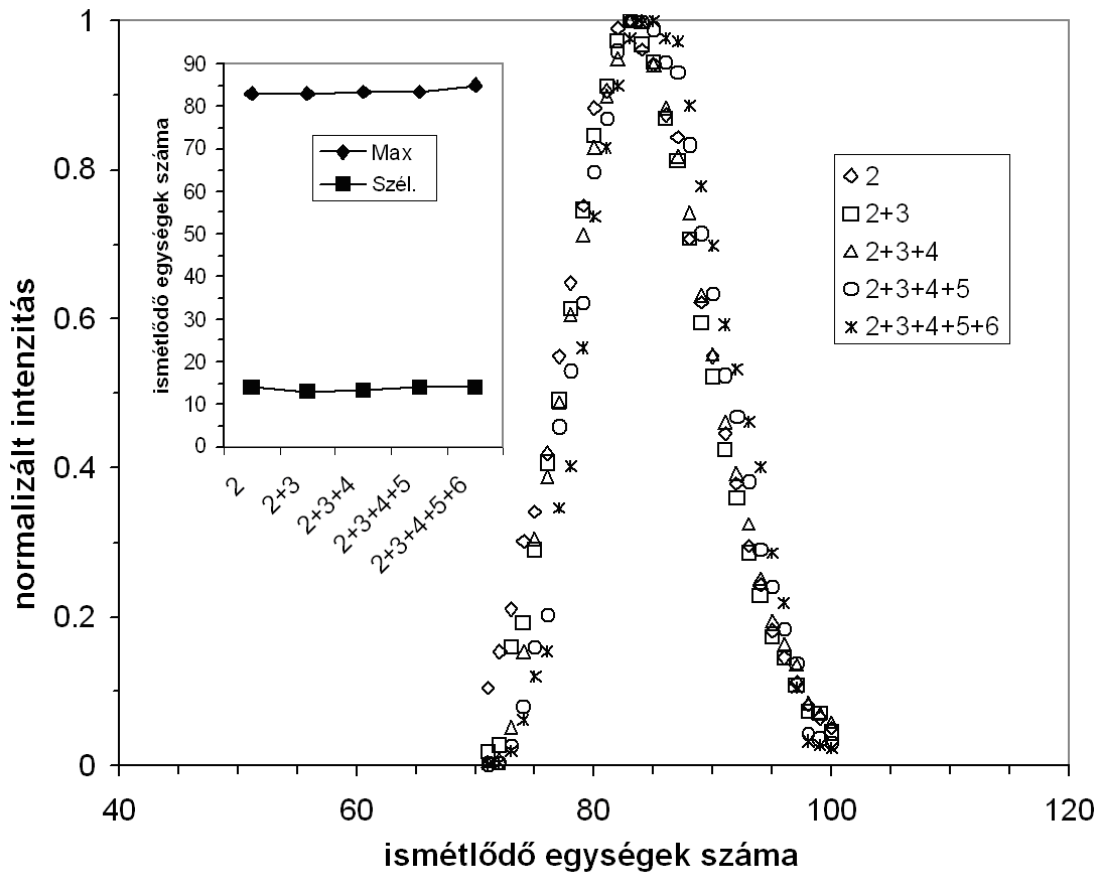
A 11. ábrán látható, hogy az mPEG-phen különböző számú ismétlődő egységet (n) tartalmaz a polimer láncban, ennek értéke $n=19$ és $n=38$ között változik, középértéke $n=28$. A következő kísérletben a 11. ábrán látható eloszlással rendelkező mPEG-phen ligandum Fe^{2+} -ionnal alkotott triszkomplexét állítottuk elő. Ennek ESI-MS spektrumát mutatja a 12. ábra.



12. ábra. Az Fe(mPEG-phen)₃²⁺ komplex ESI-MS spektruma. A betétábrán a mért és a számított normalizált intenzitások vannak az ismétlődő egységek teljes számának függvényében ábrázolva. L az mPEG-phen ligandumot jelöli. A normalizált intenzitást ($I_{\text{norm},i}$) a következőképpen kaptuk: $I_{\text{norm},i} = \sum_j I_{i,j} / I_{\text{max}}$, ahol $\sum_j I_{i,j}$ az i számú ismétlődő egységet tartalmazó, +2 és +6 közötti j töltésű Fe(mPEG-phen)₃²⁺ összegzett intenzitása. I_{max} az összegzés után kapott maximális intenzitás.

A 12. ábrán lévő ESI-MS spektrumon a triszkomplex különböző töltésekkel van jelen. Így például a kétszeresen töltött ionok az Fe(mPEG-phen)₃²⁺ komplexnek feleltethetők meg, míg a háromszorosan és négyszeresen töltöttek a triszkomplex PEG-láncaihoz rendre további egy illetve két NH₄⁺-ion kapcsolódásával magyarázhatók. NH₄⁺-ionok a Fe(mPEG-phen)₃²⁺ komplex készítéséhez használt Mohr-só következtében vannak jelen, az irodalomban pedig már leírták, hogy az NH₄⁺-ion képes a poliéter láncokhoz kapcsolódni. Következőleg az ESI-MS spektrumból az Fe(mPEG-phen)₃²⁺ komplexek intenzitás-eloszlását határoztuk meg az ismétlődő egységek teljes számának függvényében. Az Fe(mPEG-phen)₃²⁺ komplexek intenzitás-eloszlásának meghatározásához az ESI-MS intenzitásokat különböző töltések esetén összegeztük, majd összehasonlítottuk a lentebb ismertetett eljárás szerint számolt eloszlással. Megjegyzendő, hogy bár +3 és +6 közötti töltésű állapotok intenzitásainak

lépcsőzetes összegzése történt a +2-es töltésűekéhez, ez érdemben nem befolyásolta a kapott intenzitás-eloszlásokat, amint az a 13. ábrán is látható.



13. ábra. A különböző töltéssel rendelkező ionok normalizált intenzitás-eloszlásának összege az összes ismétlődő egység számának függvényében

A 13. ábrán a 2 címke a csak +2 töltésű ionokhoz tartozó intenzitást jelöli, azaz az $\text{Fe}(\text{mPEG-phen})_3^{2+}$ -ét, a 2+3 címke +2 és +3 töltésű ionokra kapott intenzitások összegét fejezi ki, a 2+3+4 címke a +2, +3 és +4 töltésű ionokhoz tartozó intenzitások összegét jelöli; a 2+3+4+5 és a 2+3+4+5+6 címkék pedig értelemszerűen a fentiekből következtethetők. A kapott intenzitások normalizálás után kerültek ábrázolásra. A 13. ábra betétabrája a maximum intenzitáshoz (Max) tartozó ismétlődő egységek számát, valamint a maximális intenzitás feléhez tartozó intenzitás-eloszlás szélességét (az ismétlődő egységek számára kifejezve) mutatja. A betétabrából az látható, hogy a maximumot 83-85 közötti számú ismétlődő egység esetén kapjuk, az eloszlás 13-14 egység szélességű, azaz nincs számottevő eltolódás a maximális értékben, és/vagy az eloszlás szélesedése illetve keskenyedése sem tapasztalható. Ezért a 13. ábrából és betétabrájából az következik, hogy a különböző töltéssel rendelkező állapotok összegzése nem befolyásolja érdemben az eloszlást.

Az $\text{Fe}(\text{mPEG-phen})_3^{2+}$ komplexek képződése a következő egyenlettel adható meg:



Ahol L az mPEG-phen ligandumot, az alsó indexek pedig az ismétlődő egységek számát jelölik.

Az $\text{Fe}(\text{mPEG-phen})_3^{2+}$ várt intenzitás-eloszlásának számításához az ismétlődő egységek teljes számának függvényében, azaz a (2) egyenlet alapján $x+y+z$ értékének meghatározásához egy rövid számítógépes programot használtunk, mely 660000 mPEG-phen részecskével számolt, és ezzel a 11. ábrán látottnak megfelelő eloszlást kaptunk. A $\text{Fe}(\text{mPEG-phen})_3^{2+}$ komplex ion létrehozásához véletlenszerűen lett kiválasztva három mPEG-phen részecske. A szimuláció során minden mPEG-phe felhasználásra került, így 220000 komplex ion jött létre.

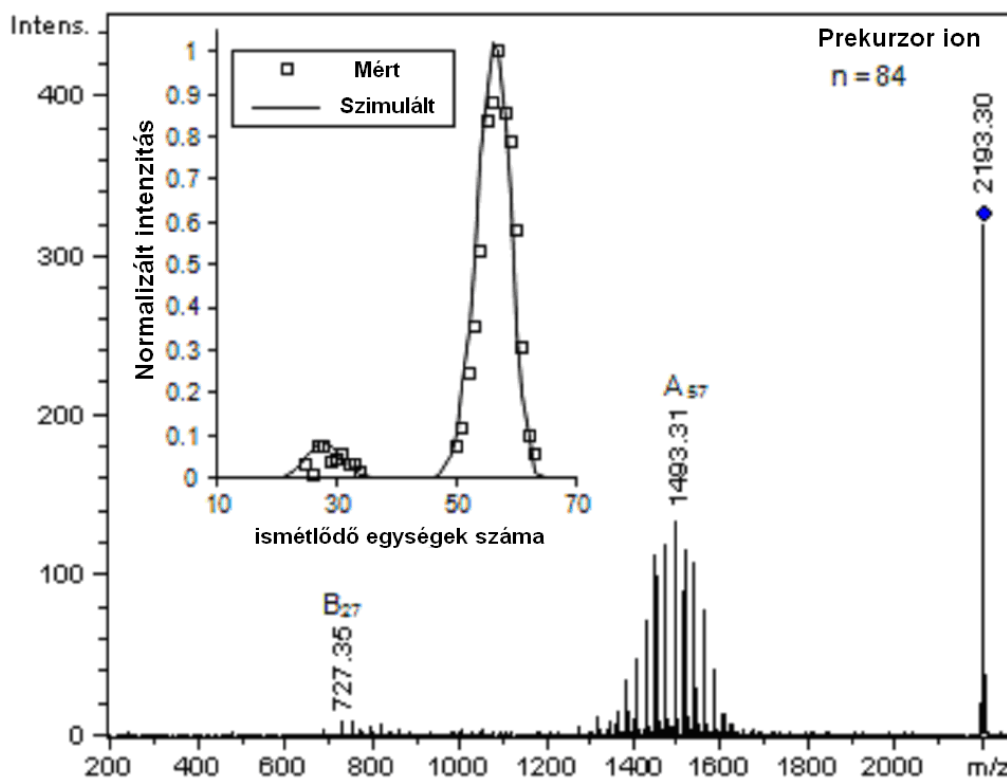
A 14. ábra betétábrája az $\text{Fe}(\text{mPEG-phen})_3^{2+}$ komplex mért és számolt intenzitás-eloszlását mutatja. Látható, hogy a számított eloszlás-görbe nagyszerűen illeszkedik a mértre. Az $\text{Fe}(\text{mPEG-phen})_3^{2+}$ komplexek eloszlását a triszkomplexek képződési valószínűsége és az egyenkénti lánchossz (3) egyenlet szerinti összefüggésének segítségével is meghatároztuk.

$$P_n = \sum_{i,j,k=19}^{38} P_i P_j P_k \quad (3)$$

Ahol P_n a három ligandumban összesen n etilén-oxid ismétlődő egységet tartalmazó komplex képződési valószínűsége. P_i , P_j és P_k az mPEG-phen 10. ábrán látható lánchossz-eloszláson belüli valószínűsége i , j és k ismétlődő egységgel, melyek összege $i+j+k=n$.

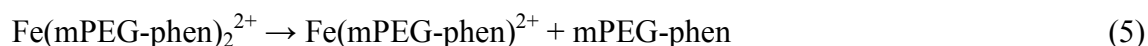
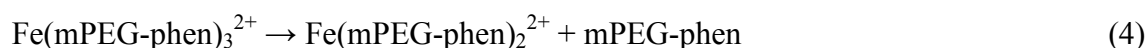
Az $\text{Fe}(\text{mPEG-phen})_3^{2+}$ komplexekre két módszerrel számolt intenzitás-eloszlások azonos eredményt hoztak. A mért és számított eloszlás közötti kiváló egyezés alapján kijelenthető, hogy a $\text{Fe}(\text{mPEG-phen})_3^{2+}$ komplex képződése független az mPEG-phe lánc hosszúságától, azaz nincs számottevő eltérés a különböző méretű mPEG-phen-ek kötési energiái között.

A további vizsgálatok az $\text{Fe}(\text{mPEG-phen})_3^{2+}$ komplex ütközés-indukált disszociációjának (CID) tanulmányozására irányultak. A 14. ábrán a 84 ismétlődő egységet tartalmazó $\text{Fe}(\text{mPEG-phen})_3^{2+}$ ion termék-ion spektrumát (MS/MS) látjuk.



14. ábra. A 84 etilén-oxid ismétlődő egységet tartalmazó $\text{Fe}(\text{mPEG-phen})_3^{2+}$ komplex (m/z 2193) termék-ion spektruma (MS/MS). Az alsó indexben szereplő számok az etilén-oxid egységek számát jelöli. A betétábra a 80 és 90 V-os ütközési feszültségeknél mért intenzitás-eloszlásokat mutatja, az $\text{Fe}(\text{mPEG-phen})_3^{2+}$ -ből képződő termék-ionok számított intenzitás-eloszlásával együtt.

A 14. ábrán lévő MS/MS spektrumon az A-val és B-vel jelölt két csúcssorozat látható. A szomszédos csúcsok közötti távolság mindkét sorozatban m/z 22, mely egy kétszeres töltésű etilén-oxid egység tömeg/töltés arányának felel meg. Másrészről pontos tömegméréssel kimutattuk, hogy a ligandum főláncában nem történik hasadás. Ennélfogva az A és B termék-ion sorozat a CID folyamán a prekursor ionból lépcsős folyamat során egy illetve két egész ligandum elvesztésével képződik, az alábbiak szerint:



Az A-val jelölt termék-ion sorozat intenzitás-eloszlásának középpontja m/z 1493-nál van, mely az összesen 57 etilén-oxid egységet tartalmazó $\text{Fe}(\text{mPEG-phen})_2^{2+}$ bisz-komplexnek felel meg. Ezen sorozat megjelenése a (4) egyenlet által leírt folyamatnak tulajdonítható, míg az alacsony intenzitású B-vel jelölt sorozat a $\text{Fe}(\text{mPEG-phen})_2^{2+}$ lépcsős disszociációjának eredménye, melyet az (5) egyenlet ír le. Fontos tisztázni, hogy bár csupán egy bizonyos prekursor komplex iont választottunk ki, valószínűleg a kapott termék-ion spektrumon látható csúcsokat is hozzá lehet rendelni a komplex ionban lévő mPEG-phen eloszlásához. Így

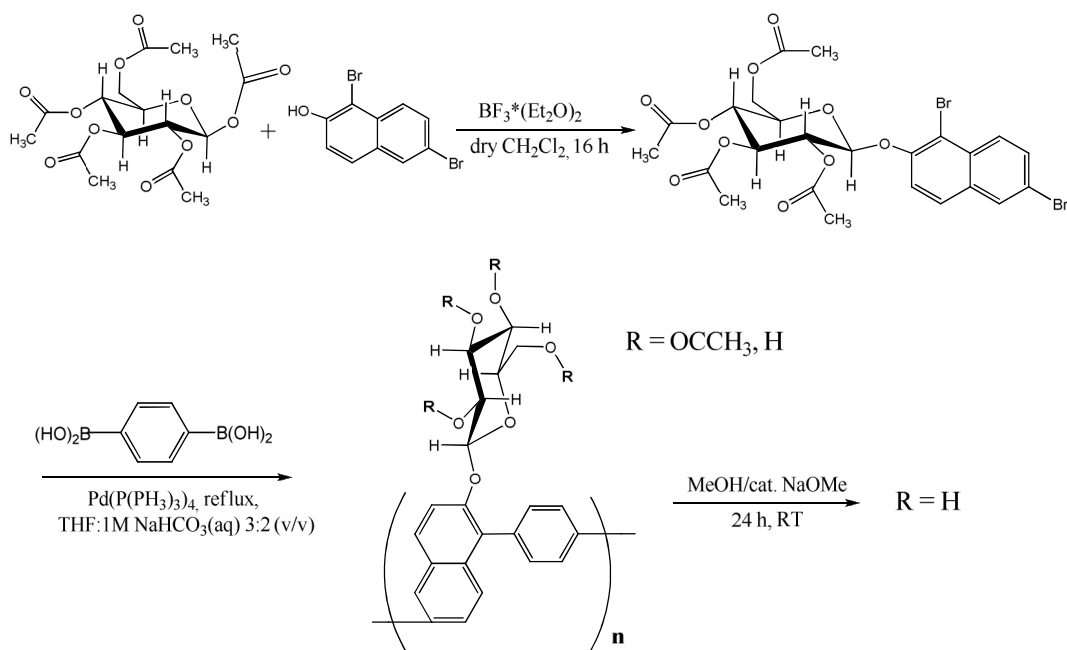
például az összesen 84 etilén-oxid egységből álló triszkomplex összeállítható 23, 28 és 33 és/vagy 27, 32 és 25 tagú mPEG-phen láncok felhasználásával is, illetve sok más egyéb kombinációval. Tehát ha egy adott számú ismétlődő egységet tartalmazó komplexet MS/MS-el vizsgálunk, a kapott termék-ion eloszlás valószínűleg az mPEG-phen eloszlásához is hozzárendelhető.

Annak eldöntésére, hogy a ligandum(ok) elvesztése független –e az mPEG-phen lánchosszúságától, azaz minden fragmentációs útvonal teljesen egyenértékű –e, illetve hogy az A és B jelzésű sorozatok eloszlásai hogyan viszonyulnak az mPEG-phen-éhez (12. ábra), a számítógépes szimulációnkat kibővítettük az $\text{Fe(mPEG-phen)}_3^{2+}$ disszociációjára is. Ahogy a 14. ábra betétábráján látható, a szimulált intenzitás-eloszlások mindkét sorozatra jó egyezést mutatnak a mértékkel, ami arra enged következtetni, hogy a $\text{Fe(mPEG-phen)}_3^{2+}$ komplex ion disszociációja nem függ a ligandum méretétől, és a termék-ionról kapott intenzitás-eloszlások az mPEG-phen-ével állnak kapcsolatban. A 14. ábra betétábrájáról az is leolvasható, hogy az ütközési feszültség/energia nincs hatással az $\text{Fe(mPEG-phen)}_2^{2+}$ ionok intenzitás-eloszlására.

IV. Egy amfifilikus, kék fényt emittáló glükozilezett polinaftalén-fenilén kopolimer előállítása és vizsgálata [5, 7]

Kutatásunk célja olyan kék fényt emittáló polimer előállítása volt, mely számos szerves oldószerben jól oldható, és önszerveződő képességének köszönhetően jól meghatározott szerkezettel jellemezhető úgy oldatban, mint szilárd fázisban.

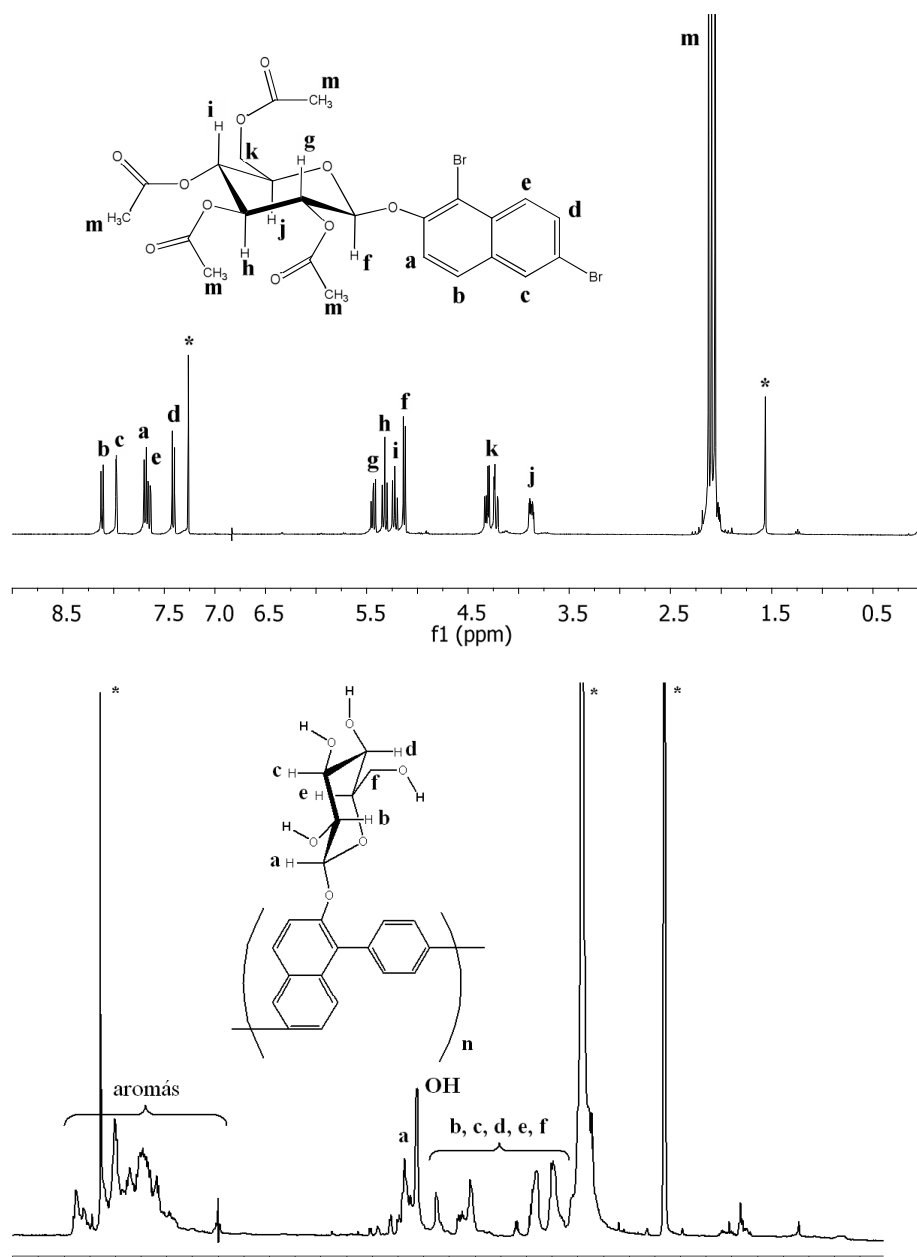
Fényemittáló alapláncként a kék fényt kibocsátó polinaftalén-fenilén típusú kopolimert választottuk, nagy térkitöltésű szubsztituenseként pedig β -D-glükopiranozt. A naftalin monomert 2-hidroxi-1,6-dibrómnaftalin és β -D-glükóz-pentaacetát bór-trifluoriddal katalizált glükozilezési reakciójával nyertük (15. ábra, felső sor). A glükozilezett dibrómnaftalin nyerstermékét etanolból átkristályosítva igen tiszta terméket kaptunk.



15. ábra. A poli(2-glükopiranozil-1,6-naftalén-1,4-fenilén) szintézisének reakciósémája

A polimerizációt a glükozilezett dibrómnaftalin és fenil-1,4-dibórsav között Suzuki-polikondenzációval hajtottuk végre, tetrahydrofuran és NaHCO_3 vizes oldatának elegyében (15. ábra, alsó sor). Azonos körülmények mellett végeztünk egy kontroll-polimerizációt is, 1,6-dibróm-2-naftolt és fenil-1,4-dibórsavat használva monomerekként (**P16NP2OH**). A peracetyl-glükóz csoportok nélküli kontroll polimer a reakcióelegyből két nap után fekete csapadék formájában kicsapódott, és ez csupán dimetil-formamidban volt oldható. Ezzel szemben a peracetyl-glükozilezett polimer (**P16NP2GluAc**) oldata homogén maradt, és a polimer metanol hozzáadására sem csapódott ki. A polimer egy része tetrahydrofuranban,

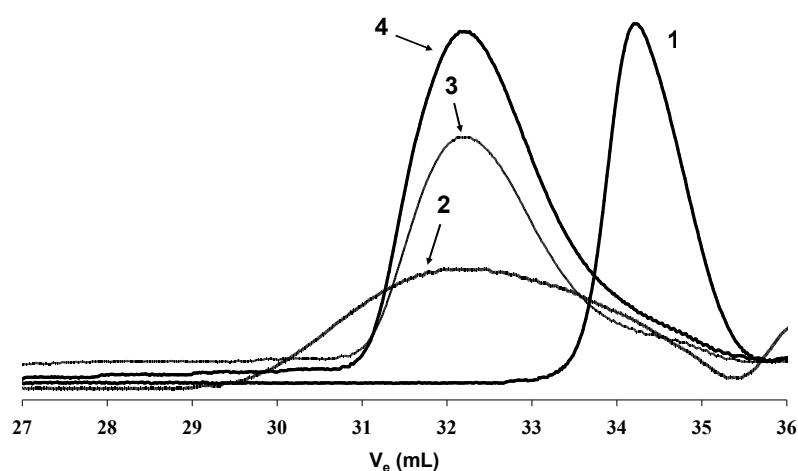
másik része metanolban oldódott jól, de a két oldószer elegyében feloldódott. Azért, hogy a polimer egésze azonos szerkezetű legyen, a glükózok összes acetil védőcsoportjának eltávolítása mellett döntöttünk, melyet Zemplén-féle átészterelési eljárás segítségével végeztünk. A kapott polimert (**P16NP2Glu**) oszlopkromatográfiásan tisztítottuk. Az $^1\text{H-NMR}$ vizsgálat alapján kijelenthetjük, hogy az acetil-csoportokat teljesen eltávolítottuk (16. ábra).



16. ábra. A kiindulási 1,6-dibróm-2-naftil tetra-O-acetil- β -D-glükózid monomer (*felső*) és a poli(2-glükopiranozil-1,6-naftalén-1,4-fenilén) (*alsó*) $^1\text{H-NMR}$ spektruma.

A 16. ábrán látható, hogy az acetil védőcsoport metilén protonjaihoz tartozó, 2,0 ppm-nél lévő intenzív jel a **P16NP2Glu** esetében eltűnt, míg a glükopiranoz egységek szabad hidroxil csoportjainak jelenléte következtében éles jel emelkedik ki 5,0 ppm-nél. Az aromás rész monomer esetén még jól elkülöníthető jelszerkezete diffúz jeltömeggé olvadt össze 8,5-től 7,3 ppm-ig, ami a poliromás vegyületekre jellemző, így a polimer képződését bizonyítja.

A polimerizációs folyamatokat gélpermeációs kromatográfiával (GPC) követtük nyomon. Négy napon keresztül vettünk napi rendszerességgel mintát, de az első nap után már nem volt látható növekedés a moláris tömegekben. A glükozilezett monomer és a polimer reakció végén felvett kromatogramjai a 17. ábrán láthatóak, ezek összegzett eredményei pedig az 1. táblázatban.



17. ábra. Az 1,6-dibróm-2-naftil-tetra-O-acetil- β -D-glükozid monomer (1), a poli(2-hidroxi-1,6-naftalén-1,4-fenilén) (2), a poli(2-(tetra-O-acetil-glükopiranozil)-1,6-naftalén-1,4-fenilén) (3) és a poli(2-glükopiranozil-1,6-naftalén-1,4-fenilén) (4) GPC kromatogramjai

1. táblázat. Az előállított polimerek molekulatömege és molekulatömeg-eloszlása GPC alapján

Az M_n és M_w/M_n értékek polisztirol sztenderdekkel szemben lettek kiszámítva

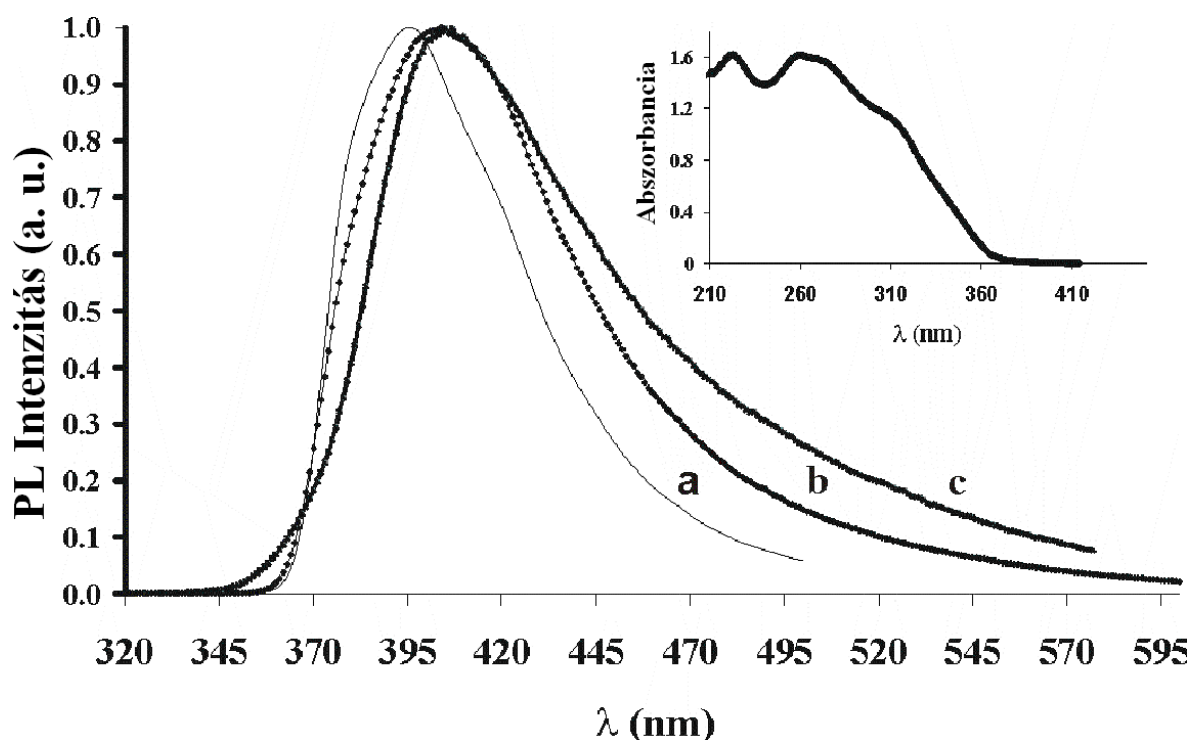
<i>Minta neve</i>	<i>Minta azonosító</i>	M_n	M_w	M_p	M_w/M_n
poli(2-hidroxi-1,6-naftalén-1,4-fenilén)	P16NP2OH	1520	2950	2930	1.94
poli(2-(tetra-O-acetil-glükopiranozil)-1,6-naftalén-1,4-fenilén)	P16NP2GluAc	1570	2489	2857	1.58
poli(2-glükopiranozil-1,6-naftalén-1,4-fenilén)	P16NP2Glu	1690	2270	2610	1.34

A kopolimerek viszonylag alacsony molekulatömeggel ($M_n \approx 1700$ Da) rendelkeznek, a polimerizációfok nagyjából 8 és 14 közötti. Bár az összes polimer közel azonos

molekulatömeggel rendelkeznek, polidiszperzitásuk jelentősen eltér egymástól. A **P16NP2OH** kontroll polimer oldhatósága nagyon kicsi a polimerizáció során alkalmazott víz/tetrahidrofurán közegben, ezért egészen széles, 2 körüli polidiszperzitással jellemezhető molekulatömeg-eloszlással rendelkezik. Az acetilezett glükopiranoz egységek a polikondenzációs reakció során is nagymértékben növelték a **P16NP2GluAc** oldhatóságát, így ennél viszonylag szűk molekulatömeg-eloszlást kaptunk. Ezt tovább tudtuk szűkíteni az acetil védőcsoportok eltávolításával, így a **P16NP2Glu** esetében már 1,38-as polidiszperzitás értéket mértünk. A védőcsoportok nélküli glükopiranozzal ellátott polimer polárosabb oldószerekben, például metanolban oldódott jobban.

A **P16NP2GluAc** és **P16NP2Glu** optikai tulajdonságai

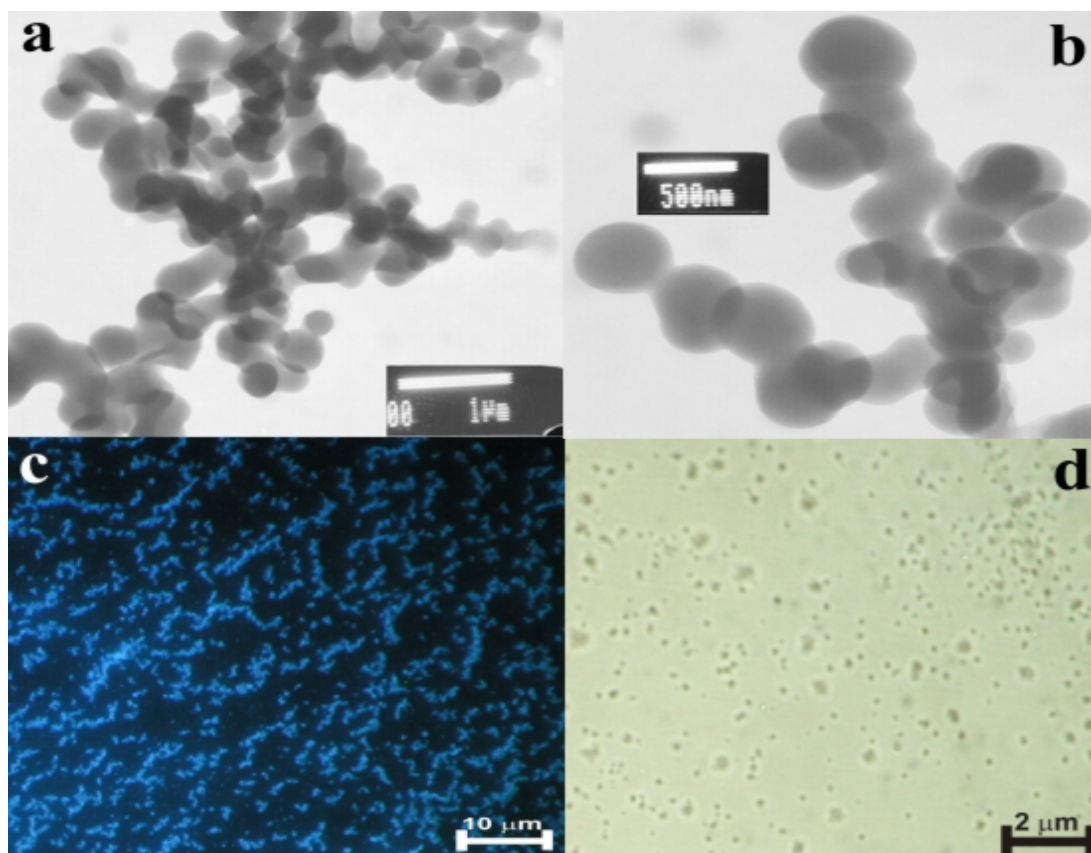
A **P16NP2Glu** THF és metanol elegyében (1:1 v/v) felvett UV-VIS abszorpciós spektruma a 18. ábra betétábráján található. A polimer ~280 nm-nél intenzív elnyelést mutat, és π - π^* átmenet következtében ~330 nm-nél is látható egy széles váll. A 300 nm körüli intenzív abszorpció a polimer vázát alkotó aromás gyűrűkön végig ható π -konjugáció jelenlétét mutatja. A 18. ábráról ezen kívül az is leolvasható, hogy a polimernek a látható tartományban nincs elnyelése.



18. ábra. A **P16NP2GluAc** MeOH/THF (1:1 v/v) elegyben (a), a **P16NP2Glu** MeOH/THF (1:1 v/v) elegyben (b) és a **P16NP2Glu** vízben (c) felvett fotolumineszcenciás spektruma. A betétábrán a **P16NP2Glu** MeOH/THF (1:1 v/v) elegyben felvett UV-VIS spektruma

Mind a **P16NP2GluAc**, mind a **P16NP2Glu** intenzív kék színű fluoreszcenciát mutatott oldatban. A gerjesztési maximumot $\lambda_{\max}=275$ nm-nek határoztuk meg. A 18. ábrán lévő emissziós spektrumot ezen a gerjesztési hullámhosszon vettük fel, az **a** és **b** esetében MeOH/THF (1:1 v/v) elegyben, a **P16NP2Glu**-ról pedig vízben is (**c**). A **P16NP2GluAc** emissziós spektruma egy viszonylag szűk emissziós csúccsal rendelkezik $\lambda_{\max}=396$ nm-nél. Az acetilezett származékához képest a **P16NP2Glu** emissziós maximuma a nagyobb hullámhossz felé tolódott el, ami szélesebb emissziós sávot eredményezett rendre $\lambda_{\max}=403$ nm és $\lambda_{\max}=405$ nm-es maximumokkal. Az **a**, **b** és **c** fluoreszcenciás kvantumhasznosítási tényezői rendre 22,1 %, 19,0 % és 2,7 % voltak, melyek meghatározásához a kinin-szulfát abszolút kvantumhasznosítási tényezőjét használtuk referenciaként ($\Phi_n = 55\%$). A **P16NP2Glu** kvantumhasznosítási tényezőjének kiugróan alacsony értéke fényszórással magyarázható. Mivel az oldat opálos volt, mind a bejövő, mind a kisugárzott fény szóródott a részecskéken, így kevesebb emittált fény jutott el a detektorig, ami alacsonyabb emissziós hatásfokot eredményezett. A teljes dezacetilezés után az emissziós csúcsok kiszélesedtek. A vörös felé tolódás és az emisszió szélesedése a polimer láncok oldatbeli önszerveződésével magyarázható. Mivel a metanol és a víz a polinaftalinok számára nem ideális oldószer, a polinaftalén-fenilén láncok szorosan egymás mellé rendeződnek, és így egy sajátos π -kölcsönhatás alakul ki a polimer láncok között. Ez a π -kölcsönhatás jelentkezik vékony polinaftalin-filmekben is, de valószínűnek tűnik, hogy esetünkben oldatfázisban is ez történik, és a kopolimer polaritásának a glükopiranoz gyűrűk acetilezése/dezacetilezése által történő befolyásolásával, illetve az oldószer gondos megválasztásával ez befolyásolható.

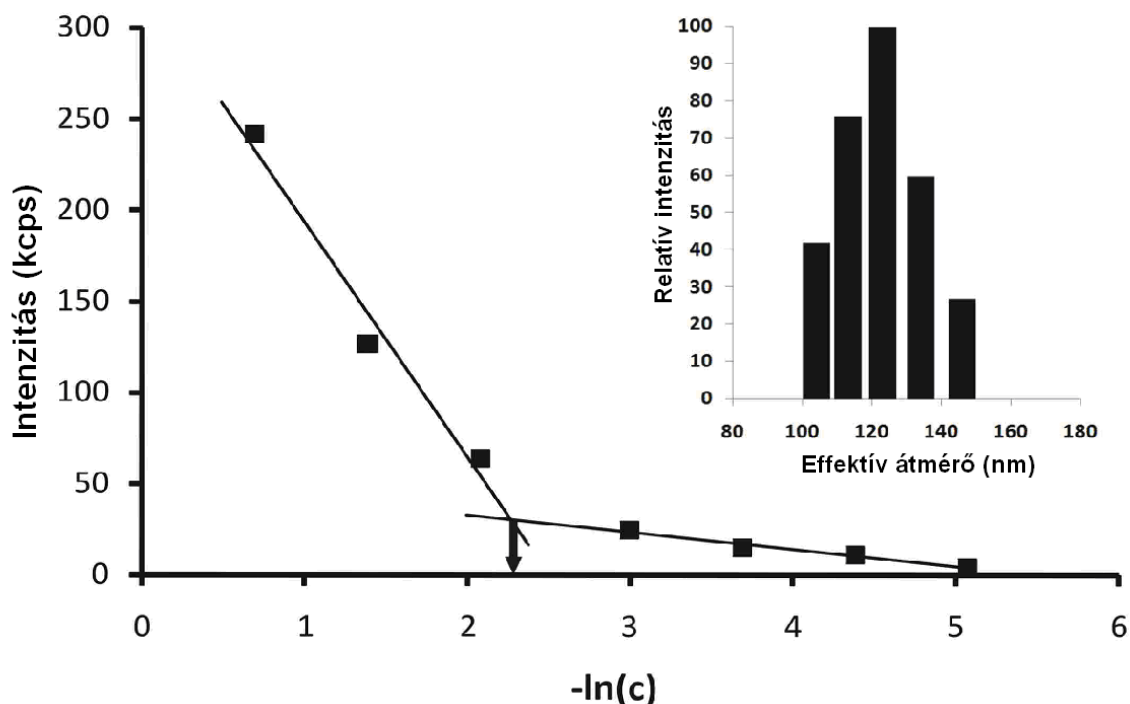
Az emissziós vizsgálatok eredményeinek alátámasztására a **P16NP2Glu** önszerveződő képességét is megvizsgáltuk. A polinaftalin-származékok az aromás gyűrűk erős apoláros jellege miatt teljesen oldhatatlanok metanolban és vízben is. Mivel a glükóz szabad formában hidrofil, azt vártuk, hogy a **P16NP2Glu** felületaktív anyagként viselkedik. A **P16NP2Glu**-ból MeOH/THF (1:1 v/v) elegyben készített híg oldatot vékony grafit rétegre cseppentettük, levegőn szárítottuk, és elektronmikroszkóppal vizsgáltuk meg. A mikroszkópos képen azt láthatjuk, hogy egységes méretű gömbök képződtek (19. ábra a és b)



19. ábra. A **P16NP2Glu** MeOH/THF (1:1 v/v) elegyből képződő aggregátumok elektronmikroszkópos képe (a), ennek nagyított részlete (b); A **P16NP2Glu**-ból kialakult aggergátumok optikai mikroszkópos képe $\lambda=320-360$ nm-en gerjesztve (c); A **P16NP2Glu**-ból képződő aggregátumok vízben (d) (az a,b és c szilárd, d oldatban lévő minta)

A 19. b ábrán lévő gömbök méretét egyenként lemérve azt kaptuk, hogy azok átmérője 380 és 580 nm között változik, átlagos átmérőjük 460 nm, a gömbök átlagos térfogata $5,39 \cdot 10^7 \text{ nm}^3$. A gömböket optikai mikroszkóppal is megvizsgáltuk, fluoreszcens módban ($\lambda_{\text{ex}}=320-360$ nm). A 19. c ábrán láthatjuk, hogy a polimer-gömbök még szilárd fázisban is kék fényt emittálnak. A 19. d ábra a **P16NP2Glu**-ból vízben képződő aggregátumokat mutatja. Ha a **P16NP2Glu**-ból metanolban készült tömény oldatot nagy mennyiségű vízzel keverjük össze, opálos oldatot kapunk. Ez az opálos oldat napokig stabil marad, mely valódi kolloid oldat képződését bizonyítja, amiben így aggregátumok kialakulását várjuk.

Az aggregátumok vízben való viselkedésének vizsgálatára dinamikus fényszórás méréseket végeztünk. 0,5-0,006 mg/ml közötti koncentráció-tartományban készítettünk hígítással vízben oldatsorozatot, és ezek fényszórásából meghatároztuk a kritikus micellakonzentrációt (CMC). A szórt fény intenzitását a koncentráció függvényében ábrázoltuk (20. ábra).



20. ábra. A **P16NP2Glu** vízben mért szórt fényének intenzitása (beütés/másodperc) $-\ln(c)$ függvényében ábrázolva. A betétábra a vízben képződött aggregátumok jellemző méreteloszlását mutatja ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Theta=90^{\circ}$, $[c]=\text{mg/ml}$)

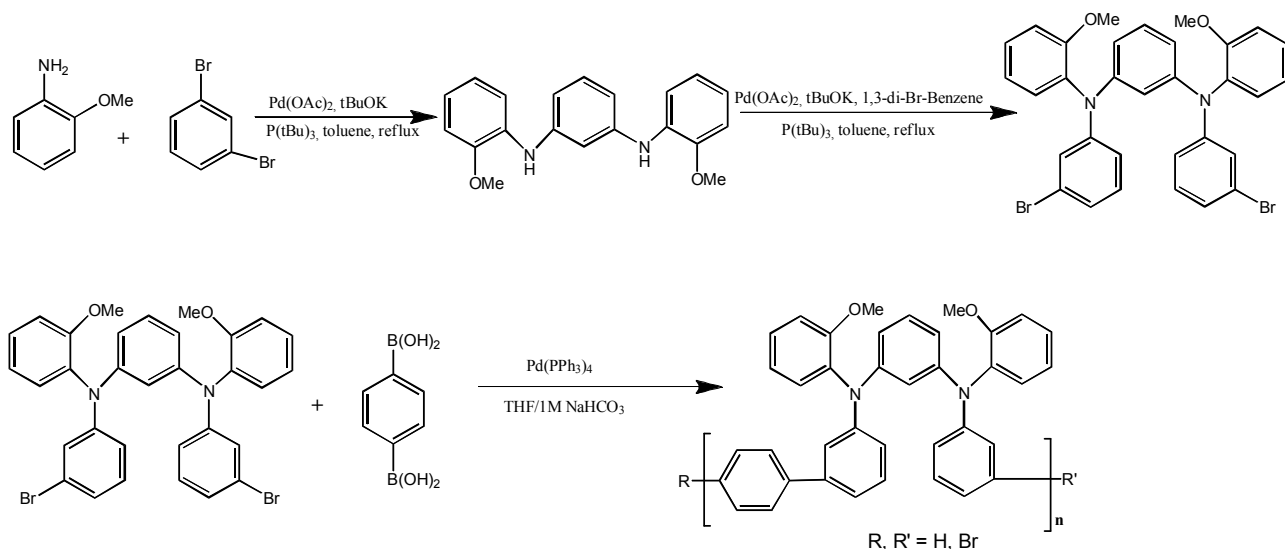
A görbére annak kezdeti és végpontjából kiinduló két egyenest illesztettünk. Ezek metszéspontja a koncentráció tengelyre vetítve adja meg a CMC értékét, mely esetünkben hozzávetőleg $5,5 \cdot 10^{-5}\text{ M}$ -nak ($0,11\text{ mg/ml}$) adódott. Az aggregátumok effektív átmérőjét is meghatároztuk, ennek értéke $D_{\text{eff}} \approx 120\text{ nm}$. Az aggregátumok effektív átmérője nem változott számottevően a vizsgált koncentráció-tartományban, és jó egyezést mutatott a **P16NP2Glu**-ra vízben optikai mikroszkóppal meghatározott értékekre. A 20. ábra betétábrája az aggregátumok jellemző méreteloszlását mutatja $c=0,125\text{ mg/ml}$ -nél. A grafikonból az a következtetés vonható le, hogy az aggregátumok alacsony polidiszperzitással rendelkeznek, ami jelen esetben $0,233 \pm 4\%$, mely közel azonos méretű részecskék képződését jelzi, ahogyan az a 19. b ábrán is látható. A naftalén-fenilén alaplánc az 1,6-polimerizációnak és a minden második monomeregységen elhelyezkedő hidrofil glükopiranóz egységnek köszönhetően csavart szerkezetű, így a klasszikus micellák képződése kizárható, vezikula-típusú aggregátumok kialakulása a legvalószínűbb.

V. Kék fényt emittáló poli(trifenilamin-fenilén) kopolimer, mint lehetséges nagyspinű polimer előállítása [6, 8]

A konjugált polimerek gyakorlati szempontból két legfontosabb csoportja a fényemittáló és a nagyspinű polimerek. A nagyspinű polimerek párosítatlan elektronjai ferromágneses csatoló egységeken (például 1,3-benzén vagy 3,4-bifenil) keresztül csatolódnak. A nagyspinű polimerek előállításához leggyakrabban tritil-gyököt vagy ezzel izoelektromos trifenilammínium-gyök kationt használnak spinhordozóként. Ezek legfőbb problémája, hogy a gyökök oldatban dimereket képeznek. Aromás térkitöltő egységek, például para-fenilének beépítésével azonban elég nagy polimert nyerhetünk ahhoz, hogy a gyökök rekombinálódását meggátoljuk, miközben egyidejűleg egy poli(p-fenilén) típusú kék fényt emittáló polimert is előállítunk.

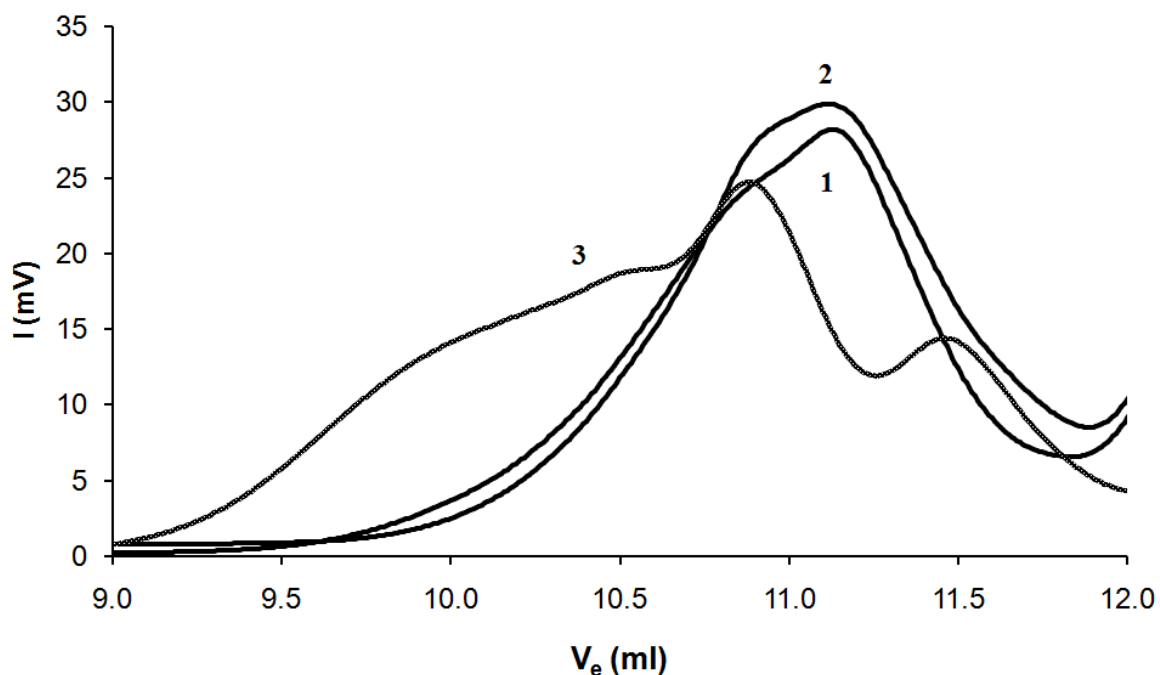
Munkánk során egy új típusú poli(trifenilamin-fenilén) típusú kék fényt emittáló kopolimert állítottunk elő Suzuki-polikondenzációval, melyen így oxidációval trifenilammínium-gyök kationok alakíthatók ki. Így egy nagyspinűvé alakítható fényemittáló láncot kaptunk, melyből akár ferromágneses polimer előállítására is lehetőség nyílik. Tanulmányoztuk a polikondenzációs körülmények változásának hatását a kopolimer szerkezetére és optikai tulajdonságaira is.

A kék fényt emittáló polimerláncokat leggyakrabban poli(para-fenilén) (PPP) alapegységek felhasználásával állítják elő, melyek a megfelelő aromás dibromid és aromás dibórsav közötti Suzuki-polikondenzációs eljárással is létrehozhatók. A brómot hordozó nagyspinű monomernek az N,N'-bisz(3-brómfenil)-N,N'-bisz(2-metoxifenil)-benzol-1,3-diamint (továbbiakban **NB13DA**) választottuk. Ezt orto-anizidin és meta-dibróm-benzol közötti 2-palládium katalizált N-alkilezési lépéseken keresztül állítottuk elő száraz oldószerekben és argon atmoszférában, mivel a reakciók igen érzékenyek a nedvességre és az oxigénre (21. ábra, felső sor).



21. ábra. A poli((N,N'-bisz(3-fenilén)-N,N'-bisz(2-metoxifenil)benzol-1,3-diamin)-ko-(1,4-fenilén)) előállításának reakciósémája

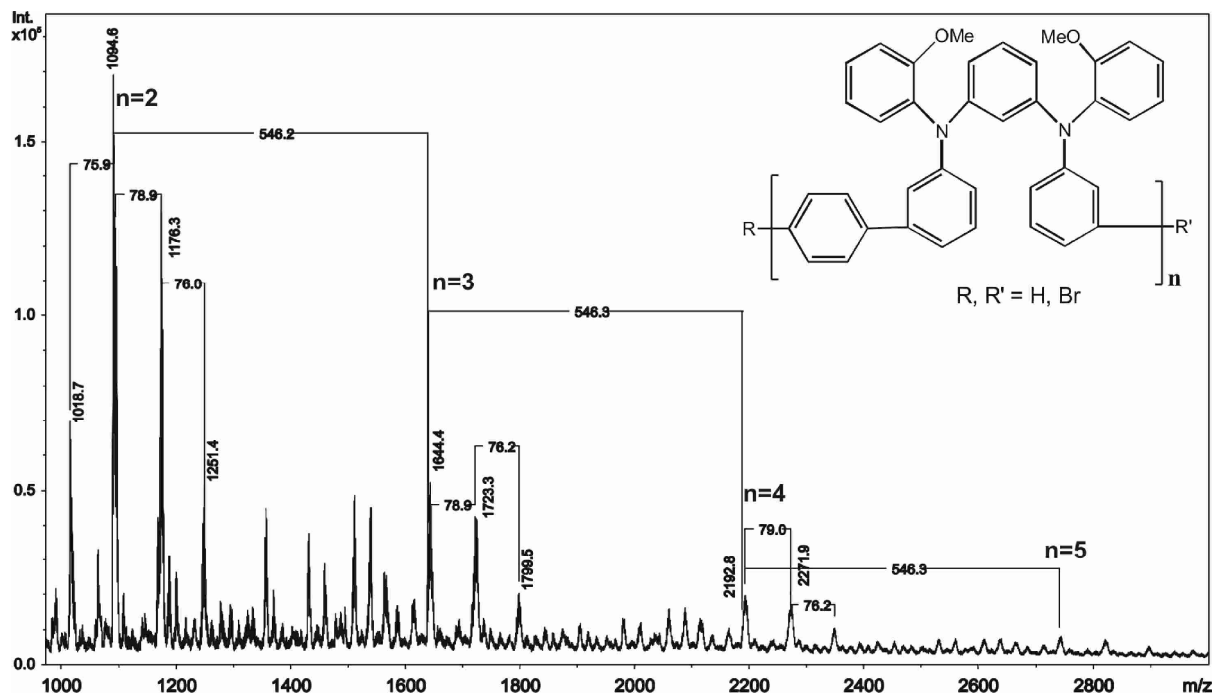
A polikondenzációt N,N'-bisz(3-brómfenil)-N,N'-bisz(2-metoxifenil)-benzol-1,3-diamin és benzol-1,4-dibórsav közötti Suzuki-polikondenzációs eljárás segítségével hajtottuk végre (21. ábra, alsó sor). A reakciót nitrogén alatt, tetrahydrofuran és NaHCO₃ vizes oldatának elegyében végeztük. A polikondenzációt két nap reakcióidő után állítottuk le, a polimert metanol hozzáadásával csaptuk ki a reakcióelegyből. Szűrés és vákuumban történő szárítás után a kapott szürkés port THF-ban oldottuk, és GPC-vel vizsgáltuk. A két monomer ekvimoláris arányban történő alkalmazása esetén a kapott kromatogramon azt láttuk, hogy sokféle és kis molekulatömegű termék képződött. Ezért a reakciót megismételtük az **NB13DA**-hoz képest 1,5x-es és 3x-os mennyiségű benzol-dibórsavat használva is. Az ilyen arányokkal végzett polimerizáció nagyobb kitermelést és magasabb molekulatömegű polimert eredményezett. A bórsav **NB13DA**-hoz viszonyított a 1x, 1,5x és 3x molaránya mellett kapott polimereket a továbbiakban rendre **PNB13DAP_1**, **PNB13DAP_1,5** és **PNB13DAP_3** jelöli. A polimer nyerstermékek kromatogramjai a 21. ábrán láthatók.



22. ábra. A **PNB13DAP_1** (1), a **PNB13DAP_1,5** (2) és a **PNB13DAP_3** (3) nyerstekek GPC kromatogramjai

A kromatogramokon egyértelműen látszik, hogy polimerek képződtek. A **PNB13DAP_1** és **PNB13DAP_1,5** kromatogramjai nagyon hasonlóak egymáshoz, mindkét csúcson látható egy váll a nagyobb molekulatömegek felől. A két polimer molekulatömege gyakorlatilag megegyezik, molekulatömeg-eloszlásuk szűk. A **PNB13DAP_3** tisztítás előtt multimodális eloszlást mutat, molekulatömeg-eloszlása is szélesebb.

A polimerek szerkezetének mélyrehatóbb tanulmányozására azokat MALDI-TOF tömegspektrométerrel is elemeztük. A **PNB13DAP_1,5** jellemző spektruma a 22. ábrán látható.



23. ábra. A PNB13DAP_1,5 MALDI-TOF MS spektruma. „n” a betétábrán látható ismétlődő egységek számát jelenti

A kopolimeren hidrogén és bróm végcsoportok lehetnek, ismétlődő egysége egy fenilént (C_6H_4) is tartalmaz. A különböző polimerizációfokkal rendelkező kopolimerek egyszerűen megkülönböztethetők egymástól. Például a két **NB13DA** és két fenilén egységet, két végén pedig hidrogént tartalmazó molekulához tartozó legintenzívebb csúcs $m/z=1094,5$ -nél helyezkedik el ($H-C_{32}H_{26}N_2O_2-C_6H_4-C_{32}H_{26}N_2O_2-C_6H_4-H$). A három **NB13DA** ismétlődő egységet és két fenilén egységet, egyik végén brómot másik végén hidrogént tartalmazó kopolimer $1644,4$ Da-nál van ($H-C_{32}H_{26}N_2O_2-(C_6H_4-C_{32}H_{26}N_2O_2)_2-Br$). A jellemző tömegkülönbségek a spektrumon láthatók kiemelve. A betétábrán látható ismétlődő egység tömege $546,2$ Da ($C_{32}H_{26}N_2O_2-C_6H_4$), egy fenilén (C_6H_4) egység $76,0$ Da, egy bróm $78,9$ Da tömegű (az első izotópja). A mintákhoz kationizálóként nátriumot adtunk, de csupán gyökkationokat és protonált adduktokat detektáltunk.

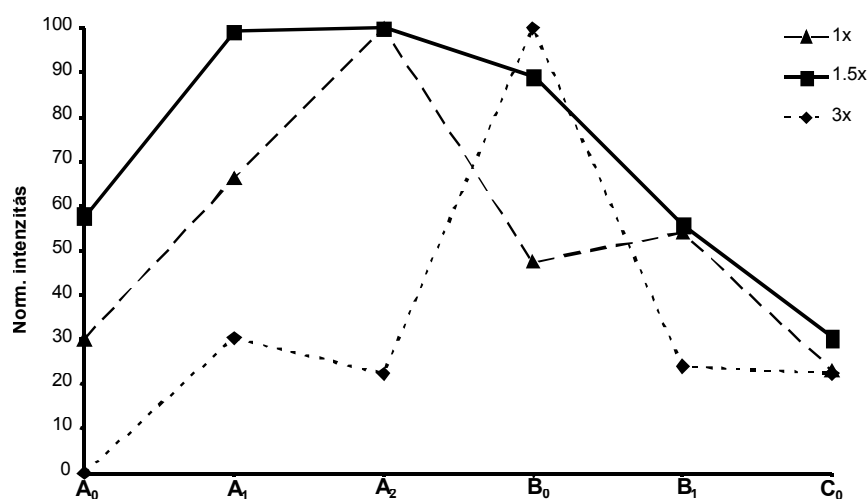
A polimerek fenti tömegkülönbségeit és pontos tömegeit felhasználva minden spektrumot feldolgoztunk, és asszignáltunk. Összesen 6 jelentősebb intenzitással rendelkező terméktípus különíthető el, melyek a 2. táblázatban vannak felsorolva.

2. táblázat. A MALDI tömegspektrum alapján azonosított terméktípusok alapvető szerkezete és összetétele

$R, R' = H, Br$

A₀	A₁	A₂	B₀	B₁	C₀
$x=y-1$	$x=y-1$	$x=y-1$	$x=y$	$x=y$	$x=y+1$
$R, R'=H$	$R=H$ $R'=Br$ vagy $R=Br$ $R'=H$	$R, R'=Br$	$R, R'=H$	$R=H$ $R'=Br$ vagy $R=Br$ $R'=H$	$R, R'=H$

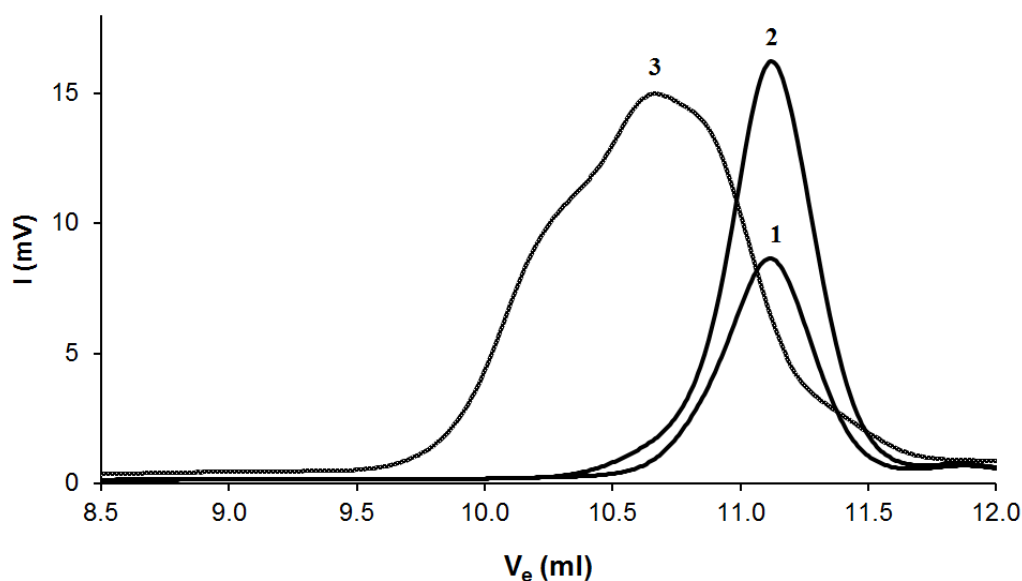
Az **A**-típusú sorozat eggyel kevesebb benzol-1,4-dibórsavból származó fenilén egységet tartalmaz mint N,N' -bisz(3-brómfenil)- N,N' -bisz(2-metoxifenil)benzol-1,3-diamint, a **B**-típusú sorozat mindkettőből azonos számút, a **C**-típus eggyel több fenilén egységet tartalmaz. Az alsó indexek a polimerek bróm végcsoportjainak számát jelzik. Ezután a 6 típus tömegspektrumokon lévő intenzitásainak eloszlását vizsgáltuk. Az intenzitásokat minden típusra normalizáltuk: az egyes típusokhoz tartozó csúcsok intenzitását a spektrum legintenzívebb csúcsának intenzitásával osztottuk, a legintenzívebb értékét 100-nak vettük. A relatív intenzitásokat a különböző típusok függvényében ábrázoltuk.



24. ábra. A MALDI tömegspektrumon azonosítható terméktípusok relatív intenzitása

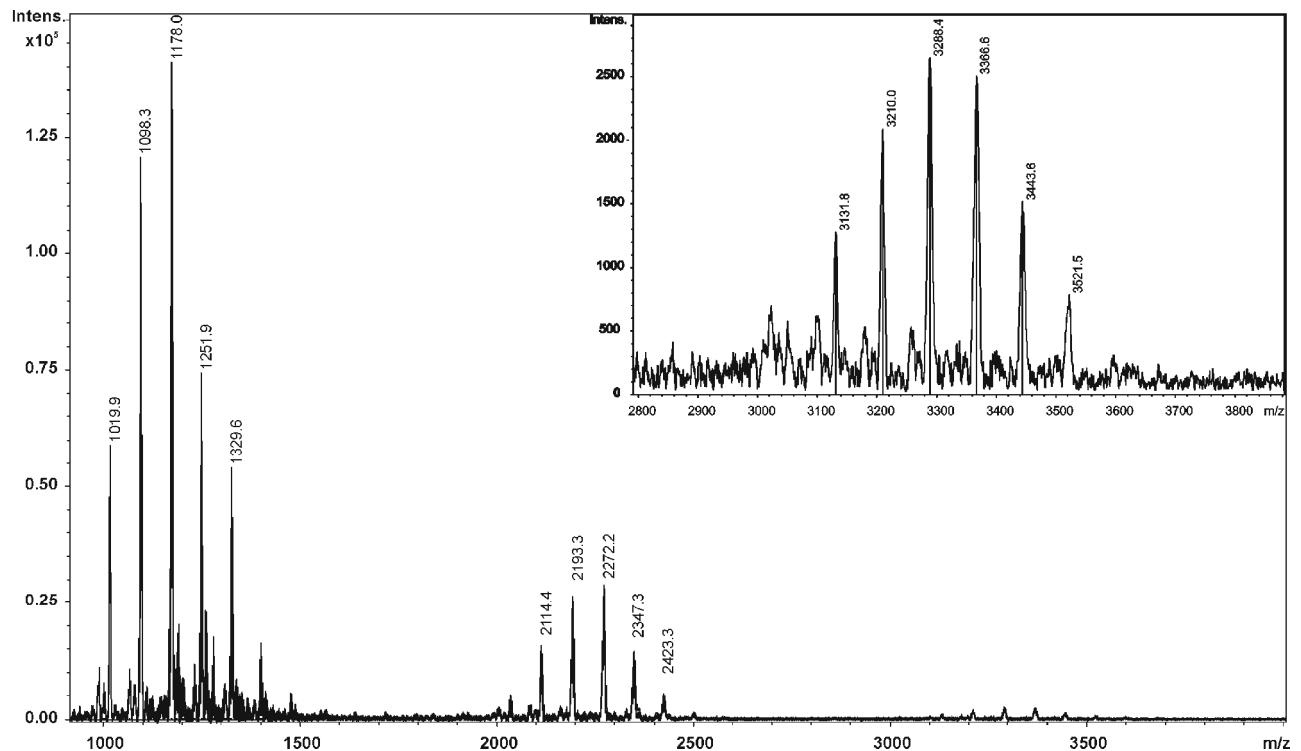
Ahogy a 24. ábrán látható, a benzol-1,4-dibórsav **NB13DA**-hoz viszonyított molarányának növelésével egyre inkább az egyenlő komonomer-arányú termékek képződése a kedvezményezett. Különösen igaz ez 3x-os molarány esetén, ahol a 21. ábrán látható szabályos kopolimer a leggyakoribb termék, két hidrogénnel a láncvégeken. A C-típus képződésének valószínűsége egyformán alacsony mindhárom esetben (~30 %). Alacsonyabb dibórsav-molarány esetén az A-típus képződésének a legnagyobb a valószínűsége, különösen egy vagy két brómmal a láncvégeken. Az N,N'-bisz(3-brómfenil)-N,N'-bisz(2-metoxifenil)benzol-1,3-diamin monomert szintén palládium-katalizált keresztkapcsolási reakcióval állítottuk elő 1,3-dibrómbenzol reakciópartnerrel (21. ábra, felső sor). Mivel a monomerünk szintén tartalmazhat meta helyzetű brómot, megvan a lehetőség két N,N'-bisz(3-brómfenil)-N,N'-bisz(2-metoxifenil)benzol-1,3-diamin keresztkapcsolására, mely így homopolimert eredményezhet. A homo- és kopolimerizáció egymással versengve megy végbe, azonban a homopolimerizáció visszaszorítható a komonomer (pl. benzol-1,4-dibórsav) molarányának növelésével.

A nyers polimereket a lehetséges homopolimer és alacsony molekulatömegű szennyezők eltávolítására normál fázisú szilikagéllal töltött oszlopon kromatográfiásan tisztítottuk. Az azonos R_f -értékkel rendelkező frakciókat egyesítettük. A tisztított kopolimerek GPC-kromatogramjai a 25. ábrán láthatók.



25. ábra. A tisztított PNB13DAP_1 (1), PNB13DAP_1.5 (2) és PNB13DAP_3 (3) GPC kromatogramjai

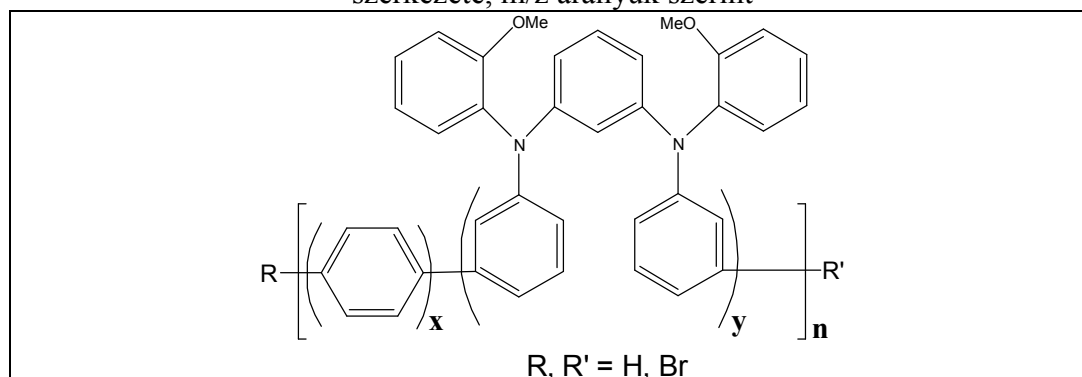
Ahogy a kromatogramon látható, a **PNB13DAP_1** és **PNB13DAP_1,5** termékeket teljesen meg tudtuk tisztítani az alacsony molekulatömegű és homopolimer szennyezőktől. Mindkét polimer közel azonos molekulatömegeg és szűk molekulatömeg-eloszlással rendelkezik. Így a tisztított termékekről felvett MALDI-TOF tömegspektrumokon is csupán a kopolimerek jeleit találjuk, ahogy az a 26. ábrán is látható, a **PNB13DAP_1,5** példáján.



26. ábra. A tisztított **PNB13DAP_1,5** MALDI-TOF MS spektruma. A betétábrán a nagyobb molekulatömeg-tartomány kinagyított részlete látható

A spektrumon jól elkülöníthető csúcssorozatok azonosíthatók. Az **NB13DA** ismétlődő egységek száma egy sorozaton belül állandó. A szomszédos csúcsok távolsága 76 vagy 80 Da, ami megfelel egy fenilén ismétlődő egység illetve egy bróm végcsoport tömegének. A végcsoport mindkét végen lehet bróm és hidrogén is. A 3. táblázatban a csúcssorozatokból három azonosított szerkezet található összesítve.

3. táblázat. A PNB13DAP_1,5 MALDI-MS spektrumán lévő azonosított kopolimerek szerkezete, m/z arányuk szerint



m/z	y	x	R	R'	Kationizáló
1098,3	2	1	H	Br	-
2193,3	4	3	H	Br	H ⁺
3288,4	6	4	Br	Br	H ⁺

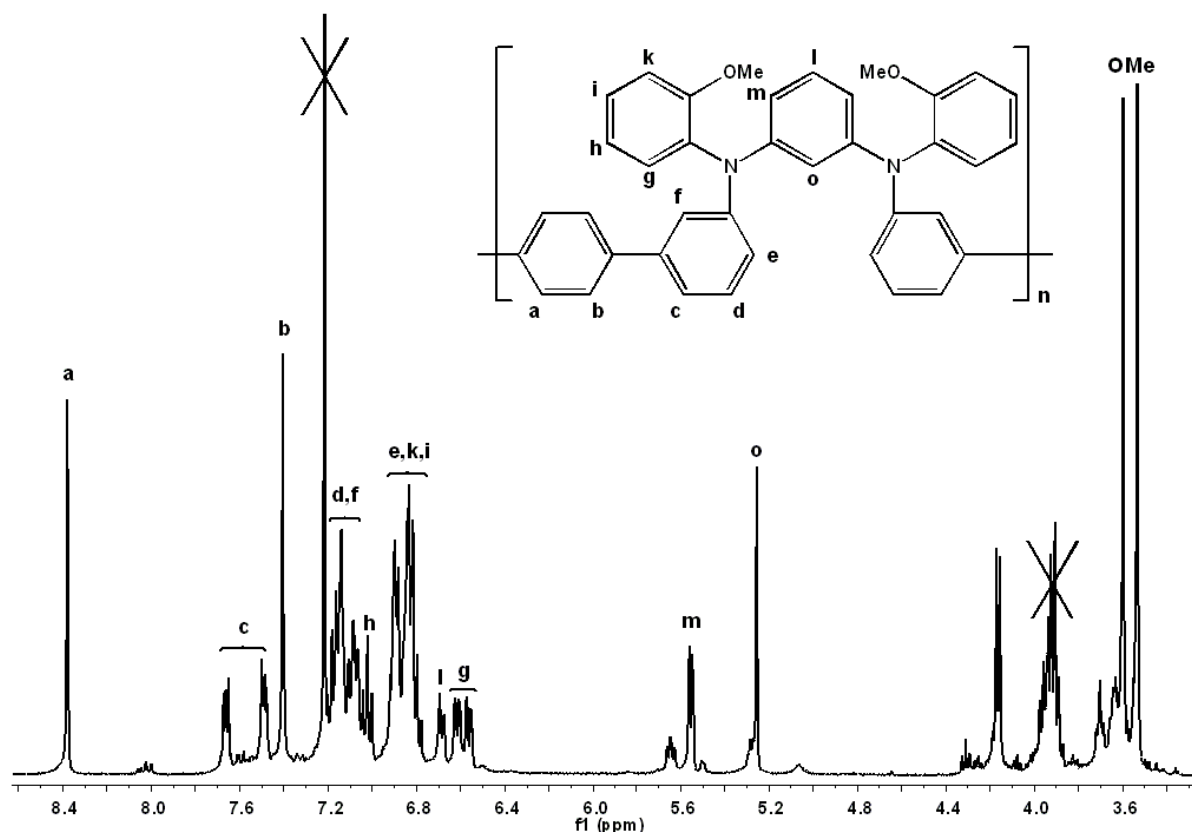
A PNB13DAP_1 és PNB13DAP_1,5 esetén a legnagyobb tömegű kopolimert 3000 m/z körül találjuk, a PNB13DAP_3-nál azonban ez a tartomány egészen 5000 m/z-ig tolódik ki. A nyers és tisztított kopolimerek MALDI-MS spektrumaiból számolt molekulatömegek a 4. táblázatban találhatóak.

4. táblázat. A kopolimerek MALDI MS spektrumaiból számolt molekulatömegek

Azonosító	PNB13DAP_1	PNB13DAP_1.5	PNB13DAP_3
M_n (nyers)	1310	1350	1530
M_n (tisztított)	1400	1380	1840

Megjegyzendő, hogy a kopolimerek merev szerkezetéből eredő gyenge ionizáció miatt ezek a molekulatömegek erősen alulbecsültek lehetnek.

A tiszta polimereken ¹H-NMR spektroszkópiás vizsgálatot is végeztünk. A jellemző asszignált spektrum a 27. ábrán látható.



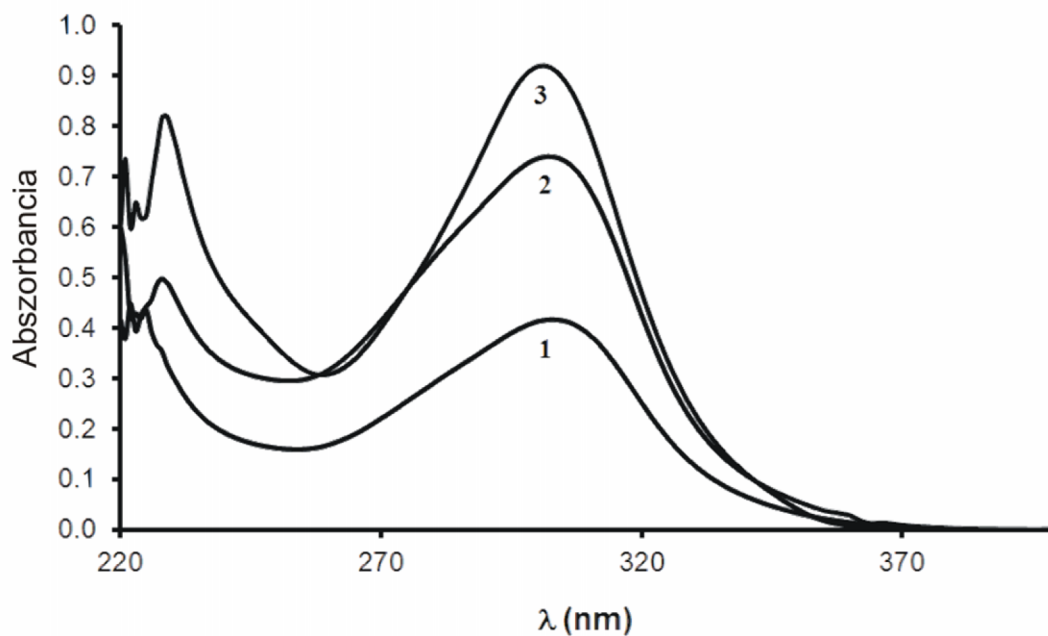
27. ábra. A tisztított PNB13DAP_1,5 $^1\text{H-NMR}$ spektruma

A 27. ábrán 8,4 és 7,4 ppm-nél két éles jel látható a para-fenilén csoportok beépítése következtében. Az aromás tartomány jelei 7,7 és 6,5 ppm közötti diffúz jeltömeggé olvadtak össze, mely a poliaromás rendszerekre jellemző, így a polimer képződését bizonyítja.

A kopolimerek optikai tulajdonságai

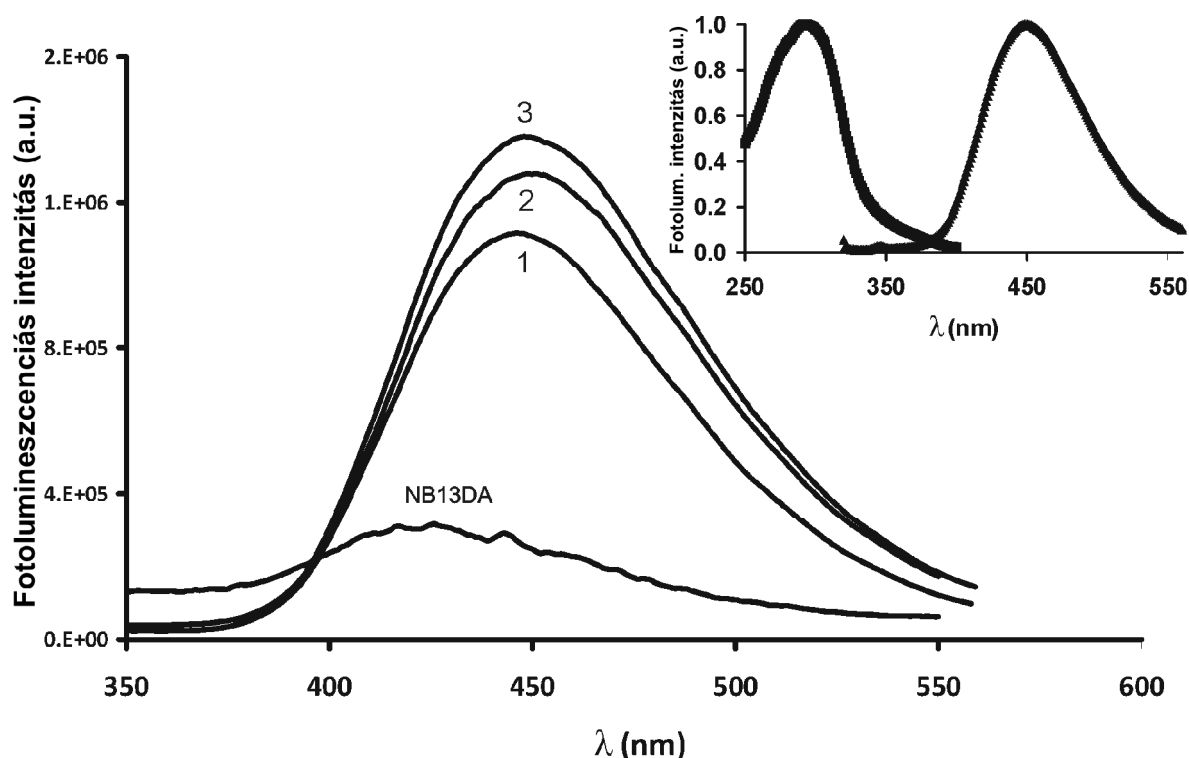
A tisztított kopolimerek diklór-metánban felvett UV-VIS abszorpciós spektrumai a 28. ábrán láthatók. Mindegyik kopolimer intenzív abszorpciót mutat 310 nm körül, mely a polimer alapláncán végig ható π -konjugációt bizonyítja. Az új fenilén egység láncba építése nem okozott változást a nagyobb hullámhossz-tartományban. Ezzel szemben az alacsonyabb hullámhossz-tartományban (~230-240 nm), ahol a láncvégi aromás gyűrűk jelei vannak, jelentős változások észlelhetők. Jellemzően nagyobb mértékben nőtt a polimerek láncvégi abszorpciója, mint a lánc belső felé. A jelenség leginkább a PNB13DAP_3 esetén figyelhető meg, ahol MALDI-TOF vizsgálat szerint is a legnagyobb a fenilén egységek aránya a trifenilaminokéhoz képest. A bonyolultabb felépítésű láncvégi abszorpció merevebb szerkezetre enged következtetni, ahol a rotáció a monomerhez képest gátoltabb. A polimer a

spektrum látható tartományában már nem rendelkeznek elnyeléssel, ahogy ez a 28. ábrán is látszik.



28. ábra. A tisztított polimerek CH_2Cl_2 -ban felvett UV-VIS spektruma: (1) **PNB13DAP_1**, (2) **PNB13DAP_1,5**, (3) **PNB13DAP_3**

Mindhárom polimer intenzív kék színnel fluoreszkált oldatban. A gerjesztési maximumot $\lambda_{\text{max}}=295\text{-}297$ nm közötti értéknek határoztuk meg. A 29. ábrán az ezen a gerjesztési hulláhhosszon CH_2Cl_2 -ban felvett emissziós spektrumok, a betétábrán pedig a **PNB13DAP_1,5** gerjesztési spektruma látható.

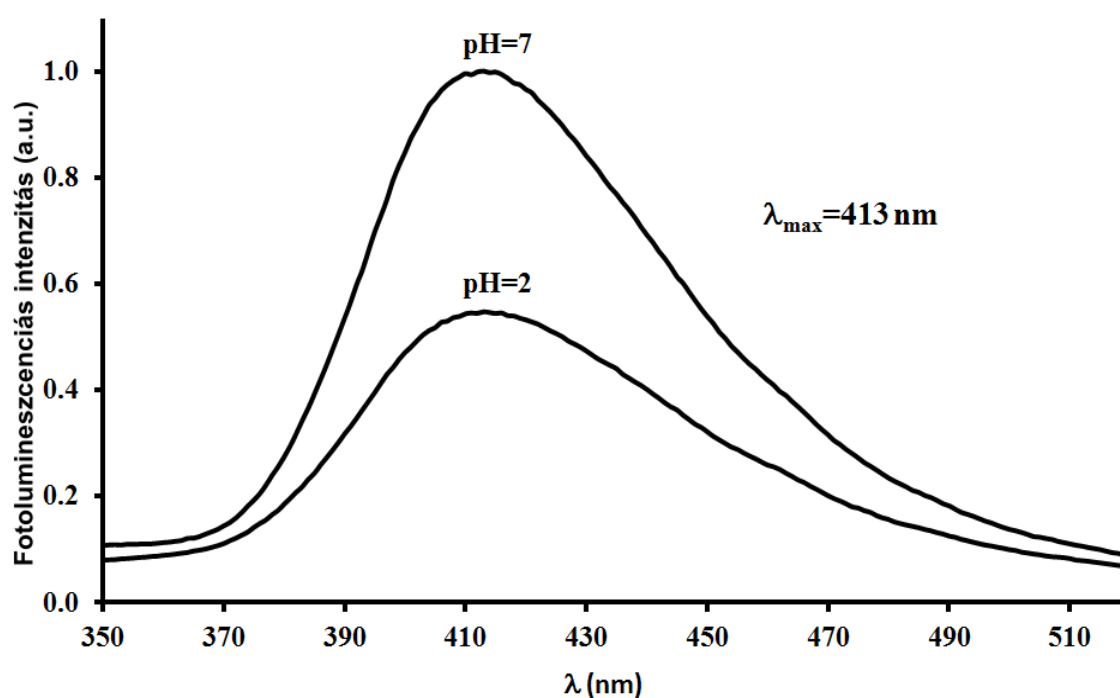


29. ábra. A tisztított polimerek CH_2Cl_2 -ban felvett fotolumineszcenciás spektruma. (1) **PNB13DAP_1**, (2) **PNB13DAP_1,5**, (3) **PNB13DAP_3**. A betétábrán a **PNB13DAP_1,5** gerjesztési (balra) és emissziós (jobbra) spektruma $\lambda_{\text{ex}}=316$ nm-en

A tömegkoncentrációk minden esetben azonosak voltak, olyan értékre állítva, hogy az abszorpció egyik esetben se érje el a 0,1-es értéket. A polimerek emissziós spektrumán viszonylag szűk emissziós csúcsok láthatók $\lambda_{\text{max}}=450$ nm maximummal. Az emissziós maximumok a monomeréhez képest nagyobb hullámhossz felé tolódtak, valamint az emisszió intenzitása is több mint egy nagyságrenddel nagyobb, ami hosszú, konjugált polimer láncok képződését bizonyítja. Annak ellenőrzésére, hogy az oldatban valóban csak egy exciton populáció, tehát egyetlen kémiai szerkezet van jelen, minden esetben felvettünk egy másik emissziós spektrumot is. A gerjesztési spektrumon meghatároztuk a gerjesztő csúcs magasságának feléhez tartozó hullámhosszt (316 nm), és ezen magasabb hullámhosszon gerjesztve mértük újra az emissziós spektrumot. Ahogy a 29. ábrán és annak betétábráján a **PNB13DAP_1,5** példáján látható, az ezen hullámhosszon felvett spektrum nem különbözik az eredetitől. A fluoreszcenciás kvantumhasznosítási tényezők **PNB13DAP_1**, **PNB13DAP_1,5** és **PNB13DAP_3** esetén rendre 21,2 %, 25,9 % és 27,0 %, a számításhoz a kinin-szulfát abszolút kvantumhasznosítási tényezőjét ($\Phi_n = 55\%$) használtuk referenciaképpen.

Mivel a kopolimer több, aromás konjugációba bevont, nemkötő molekulapályával bíró nitrogén atomot tartalmaz, valószínűnek tűnik, hogy polárosabb oldószer alkalmazásával az emissziós maximum eltolható. E célra a vizet választottuk, mivel a terciér amin-csoportokkal

hidrogénkötés létesítésére képes. A **PNB13DAP_1,5** tömény THF-os oldatából néhány mikrolitert nagy mennyiségű vízzel felhígítottunk. Az oldat kéken fluoreszkált, opálos volt. Az emissziós spektrum kissé különbözik a CH_2Cl_2 -ban felvettől. Az emissziós maximum $\lambda_{\text{max}}=413 \text{ nm}$ -re tolódott (30. ábra). Ez egyértelműen azt mutatja, hogy a nitrogén nemkötő elektronjainak egy kisebb része bevonható a konjugációba, ami magasabb gerjesztési energiát eredményez. A kísérletet monoklórecetsavból és NaOH-ból készült pH=2,00-s pufferrel is megismételtük. Az így kapott oldat már teljesen tiszta volt. A protonálás megnövelte a polimer oldhatóságát, miközben az emissziós maximum helye nem változott, viszont a kvantumhasznosítási tényező, és így az emissziós intenzitás is közel 40%-al csökkent ($\Phi_n = 12,9 \%$ pH=7 és $\Phi_n = 7,9 \%$ pH=2 esetén).



30. ábra. A **PNB13DAP_1,5** desztillált vízben és 0,1 M $\text{ClCH}_2\text{-COOH/NaOH}$ pufferben felvett fotolumineszcenciás spektruma

VI. Összefoglalás

A konjugált polimerek erősen apoláros szerkezete miatt tömegspektrometriás vizsgálatuk nehezen valósítható meg. Ezen probléma megoldására egy szintén igen apoláros modellvegyülettel, polietilén viasszal végeztünk vizsgálatokat [1]. A kis molekulatömegű polietilén (LP-PE) mintát klorid-ion kapcsolásos módszerrel kiegészített atmoszférikus nyomású fotoionizációval (APPI) karakterizáltuk. Az LP-PE mintát nagy sűrűségű polietilénből (HDPE) hexános extrakcióval nyertük. Az APPI-ionforrással felszerelt Qq-TOF-MS készülékkel APPI kvadrupol repülési idő tömegspektrometriás (APPI-Qq-TOF MS) méréseket végeztünk pozitív és negatív ion módban. A PE-t APPI-MS-el pozitív ion módban vizsgálva a polietilén láncok jelentős mértékű fragmentálódását tapasztaltuk. Negatív ion módban nem, vagy csak minimális mértékű fragmentációt tapasztaltunk, így lehetővé vált az ismétlődő egység és a végcsoportok meghatározása. Ez alapján valószínűsíthető, hogy a klorid-ion kapcsolásos technika más olyan apoláros polimerek esetében is sikeresen alkalmazható, amelyeket lágyionizációs módszerrel nagyon nehéz vizsgálni.

Másik tömegspektrometriás modell-vizsgálatunkat kilenc, különböző végcsoporttal (klór, vinil, izobutenil, 2,2-difenilvinil, karboxil) és molekulatömeggel (1000–4500 g/mol) rendelkező, monofunkciós és aromás bifunkciós iniciátorokkal iniciált poliizobutiléne (PIB) végeztük atmoszférikus nyomású fotoionizációs tömegspektrométerrel (APPI-MS), negatív és pozitív ion módban is [2]. A korábban tapasztaltakkal megegyezően negatív ion APPI-MS módszerrel sikerült azonosítani a végcsoportot, melyet a klórozott oldószerből (pl. CCl_4) származó klorid-ionnal, dópoló szer (pl. toluol) jelenlétében in situ képződő PIB-adduktok tették lehetővé. Pozitív ion módban a PIB-származékok jelentős mértékű fragmentációja volt megfigyelhető, mely igencsak megnehezítette a végcsoport meghatározását. A 2000 g/mol fölötti M_n -el rendelkező PIB-ek esetén az APPI(-)-MS módszerrel meghatározott M_n értékek jelentősen alacsonyabbak voltak a SEC-el meghatározottaknál. Ennek elkerülésére célszerű magasabb elpárologtatási hőmérsékletet alkalmazni, még ha az az érzékenység csökkenését is okozhatja. A karboxil végcsoporttal rendelkező PIB-ek ütközés-indukált disszociációval is vizsgálhatóak voltak, melyből értékes szerkezeti információkat nyertünk. A bifunkciós aromás iniciátorrészt tartalmazó PIB-ekre kapott APPI-MS/MS intenzitásokból a „karhosszúság-eloszlást” (az aromás iniciátorrész két oldalán lévő PIB láncokat felépítő ismétlődő egységek száma szerinti eloszlást) is sikerült meghatározni, ami a polimerizációs reakció mechanizmusának alaposabb megismerését teszi lehetővé.

Sikeresen állítottunk elő mono- és bifenantrolin-funkcionalizált PEG-et és PIB-et Williamson-szintézissel. A polimereket MALDI-TOF MS és ^1H NMR módszerekkel karakterizáltuk. Azt tapasztaltuk, hogy mind a PEG-, mind a PIB-fenantrolinok stabil komplexeket képeznek Fe^{2+} -ionokkal. A komplexképződést UV-VIS spektrofotometriával vizsgáltuk a PEG-phen esetében. A komplexképződés minden esetben kvantitatív volt, a fenantrolin végcsoportok és a Fe^{2+} -ionok arányát 3:1-nek határoztuk meg. A PEG-komplexek moláris abszorpciós koefficiensét phen-PEG-phen-re és mPEG-phen-re rendre $\varepsilon = 11090 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ -nek illetve $\varepsilon = 10300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ -nek találtuk. A phen-PEG-phen Fe^{2+} -ionokkal ESI-TOF mérések alapján keresztkapcsolt szerkezeteket hoz létre. Az mPEG-phen-ből vízben aggregátumok képződését figyeltük meg. A CMC-t és az aggregátumok hidrodinamikai sugarát dinamikus fényszórás méréssel határoztuk meg. Az egy fenantrolin végcsoportot tartalmazó polimerek komplexeinek képződését ESI-TOF tömegspektrometriával vizsgáltuk. Monofunkciós ligandumok esetén a tömegspektrumon az egyszerű komplexeket egyértelműen lehetett azonosítani. A phen-PEG-phen és Mohr-só reakciójából vörös színű, gumyszerű polimer hálózatot hoztunk létre. A phen-PIB-phen diklór-metános és a Mohr-só vizes oldatának összekeverésével nagy mennyiségű gélt állítottunk elő, mely állás közben vizet veszített. A megszáradt polimer hálózatot nem sikerült semmilyen, PIB oldására alkalmas oldószerben feloldani. A PIB-phen Fe^{2+} -komplexei csak apoláros oldószerekben, míg a PEG-phen Fe^{2+} -komplexei poláros és apoláros oldószerekben egyaránt feloldhatók.

Kutatásunk eredményei alapján úgy találtuk, hogy az ESI-MS kiváló lehetőséget nyújt Fe^{2+} -ionok mPEG-phen polimer ligandumokkal alkotott komplexei képződésének vizsgálatára, az ESI-MS/MS pedig ezen komplexek gázfázisban bekövetkező disszociációjának tanulmányozására. Kísérleti eredményeink és modell-számítások alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy a $\text{Fe}(\text{mPEG-phen})_3^{2+}$ komplex képződése és ütközés-indukált disszociációja egyszerűen leírható. Ezenkívül valószínűsíthető, hogy az ilyen típusú ESI-MS és ESI-MS/MS vizsgálatok más fém és polimer ligandum tartalmú komplexek elemzésére is kiterjeszthetők.

Sikeresen állítottunk elő 1,6-dibróm-2-naftil-tetra-O-acetil- β -D-glükózid és benzol-1,4-dibórsav közötti Suzuki-polikondenzációval glükozilezett naftalén-fenilén típusú kopolimert. Első lépésként poli(2-(tetra-O-acetil-glükopiranozil)-1,6-naftalén-1,4-fenilén)-t kaptunk, melyet aztán dezacetilezéssel poli(2-glükopiranozil-1,6-naftalén-1,4-fenilén)-né alakítottunk. A polimert GPC és ^1H NMR eljárásokkal karakterizáltuk. A glükozilezett kopolimer poláros

oldószerekben, például metanol/tetrahidrofurán elegyében és akár vízben is oldható. A poli(2-glükopiranozil-1,6-naftalén-1,4-fenilén) MeOH/THF elegyben és vízben is önszerveződést mutatott. Transzmissziós elektronmikroszkóppal szilárd fázisban egységes méretű gömböket figyeltünk meg, melyek átlagos átmérője 460 nm. A gömbök optikai mikroszkóp alatt kéken fluoreszkáltak. Kimutattuk, hogy a kopolimer vizes közegben is képez aggregátumokat. Dinamikus fényszórás méréssel meghatároztuk ezen aggregátumok kritikus micellakonzentrációját és hidrodinamikai sugarát. A kopolimer fluoreszcens tulajdonságait is tanulmányoztuk. A felvett emissziós spektrumból meghatároztuk az emissziós maximumokat: ez poli(2-(tetra-O-acetil-glükopiranozil)-1,6-naftalén-1,4-fenilén) esetében $\lambda_{\max}=396$ nm, a poli(2-glükopiranozil-1,6-naftalén-1,4-fenilén) esetében pedig az alkalmazott oldószer-től függően $\lambda_{\max}=403-405$ nm volt. Az emissziós csúcs maximuma és alakja oldószer-függést mutatott, ami a kopolimer önszerveződésével magyarázható. Kimutattuk, hogy az emissziós csúcs vörös felé tolódása és kiszélesedése az önszerveződés következményeként a polimer láncok között létrejövő jellegzetes π -kölcsönhatásnak tulajdonítható. Tehát az előállított glükozilezett kopolimer megnövelt oldhatósága, önszerveződő képessége által jól meghatározott felületek létrehozásának lehetősége, és emissziós spektrumának befolyásolhatósága révén a kék fényt emittáló polimerek egy ígéretes képviselője lehet.

N,N'-bisz(3-brómfenil)-N,N'-bisz(2-metoxifenil)-benzol-1,3-diamin és benzol-1,4-dibórsav közötti Suzuki-polikondenzációval sikeresen állítottunk elő poli((N,N'-bisz(3-fenilén)-N,N'-bisz(2-metoxifenil)benzol-1,3-diamin)-ko-(1,4-fenilén)) kopolimert. A hagyományos Suzuki-körülményeket alkalmazva a kapott kopolimer molekulatömege viszonylag alacsony lett. Ez azzal magyarázható, hogy a diamin monomerek egymással is reagálhatnak. A mellékreakciók visszaszorítására, és hogy tiszta kopolimert nyerjünk, megnöveltük a bórsav arányát. A kopolimerek MALDI-TOF spektrometriás vizsgálatával kimutattuk, hogy a bórsavat nagy feleslegben alkalmazva több fenilén egység beépülése kedvezményezett. A kitermelés és a molekulatömeg megnőtt, de a polikondenzációt kevésbé lehetett kontrollálni. Oszlopkromatográfiás tisztítással 1x-es és 1,5x-es molarány esetén szűk molekulatömeg-eloszlású polimert nyertünk, míg 3x-os molaránynál valamivel szélesebb eloszlást és nagyobb molekulatömeget kaptunk.

A kopolimer diklór-metánban és tetrahidrofuránban végzett fotolumineszcenciás vizsgálata 450 nm körüli emissziós maximummal jellemezhető kék fényemissziót mutatott, jó kvantumhasznosítási tényezőkkel. Különböző hullámhosszakon felvett emissziós spektrumokkal kizártuk azt, hogy több különböző exciton van jelen. Mivel a lánc belsejében

lévő nitrogének részt vesznek a főlánc mentén végig ható konjugáció felépítésében, a nitrogének nemkötő molekulapályájának intermolekuláris kölcsönhatása által az emissziós spektrum befolyásolható. Ezt a jelenséget vízzel történő hidrogénkötés létesítésén keresztül mutattuk be. Az oldat pH-jának csökkentésével a kopolimer oldhatósága nőtt, miközben az emissziós spektrum alakja változatlan maradt, de a kvantumhasznosítási tényezője jelentősen csökkent.

VII. A zárójelentés alapjául szolgáló közlemények listája

Angol nyelvű közlemények

1. Sándor Kéki, Lajos Nagy, Ákos Kuki, Miklós Zsuga: A New Method for Mass Spectrometry of Polyethylene Waxes: The Chloride Ion Attachment Technique by Atmospheric Pressure Photoionization, *Macromolecules*, **41**, 3772 (2008) IF: 4,280
2. Nagy L., Palfi V., Narmandakh M., Kuki A., Nyiri A., Ivan B., Zsuga M., Keki S.: Dopant-Assisted Atmospheric Pressure Photoionization Mass Spectrometry of Polyisobutylene Derivatives Initiated by Mono- and Bifunctional Initiators, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **20**, 2342-2351 (2009) IF: 3,181
3. Nagy M., Racz D., Zsuga M., Keki S.: Synthesis of Phenanthroline-Terminated Polymers and Their Fe(II)-Complexes, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **48**, 2709-2715 (2009) IF: 3,821
4. Ákos Kuki, Miklós Nagy, Lajos Nagy, Miklós Zsuga, Sándor Kéki: Ligand Size Distribution of Phenanthroline-functionalized Polyethylene glycol-iron(II) Complexes Determined by Electrospray Ionization Mass Spectrometry and Computer Simulation, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **21**, 1561-1564 (2010) IF: 3,181
5. Nagy M., Racz D., Daróczi L., Lukács B., Jóna I., Zsuga M., Keki S.: Synthesis and Characterization of an Amphiphilic Blue Light-Emitting Glycosylated Polynaphthalene-Phenylene Copolymer, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **212**, 1891-1899 (2011) IF: 2,570
6. Miklós Nagy, Dávid Rác, Balázs Lukács, István Jóna, Miklós Zsuga, Sándor Kéki: Synthesis of a Blue Light-Emitting Poly(triphenylamine-phenylene) Copolymer as Potential High-spin Polymer, *European Polymer Journal*, közlésre beküldve (2012) IF: 2,517

Magyar nyelvű közlemények

7. Nagy Miklós, Pazurik István, Zsuga Miklós, Kéki Sándor: Fényemittáló Polimerek, *Műanyag és Gumi*, **46** (1), 7-12 (2009)
8. Nagy Miklós, Rác Dávid, Zsuga Miklós, Kéki Sándor: Nagyspinű polimerek, mint szerves ferromágneses anyagok építőelemei, *Műanyag és Gumi*, **49** (1), 33-39 (2012)

A pályázat támogatásával megvalósult szakdolgozatok, diplomamunkák

1. Farkas Krisztina Nikolett: *Fenantolin funkcionizált polimerek szintézise*, 2008.
2. Moldván Ágnes: *Ionomer hálózatok előállítása*, 2009.
3. Péntes Lajos: *Amfifilikus nanoszerkezetek előállítása és vizsgálata*, 2009.
4. Rácz Dávid: *Monomerek szintézise fényemittáló polimerek előállításához*, 2010.
5. Zeke László: *Naftalinszármazékok szintézise fényemittáló polimerek előállításához*, 2010.
6. Sahin Cekan: *Synthesis of Glycosylated Naphthalenes*, 2010.
7. Kovács István: *Glükozilált polinaftalin-fenilén kék fényemittáló polimer előállítása*, 2011.
8. Samók Zsolt: *Egy glükozilezett naftalén-fenilén kopolimer önszerveződésének vizsgálata*, 2011.
9. Obideyi Stephen Olufemi: *Preparation and characterization of triphenylamin type monomers for high-spin polymers*, 2011.

A pályázat támogatásával megvalósult TDK-dolgozatok

1. Farkas Krisztina Nikolett: *Fenantolin funkcionizált polimerek szintézise*, 2008.
2. Majtényi Eszter: *Fényemittáló polimerek*, 2008., OTDK, **III. helyezés**

Konferenciakiadványok

1. István Pazurik, Miklós Nagy, Sándor Kéki, Miklós Zsuga: ***Light emitting polyisobutylene and poly(ethylene glycol) based copolymers***, International Polymer Seminar, Gliwice, Lengyelország, 2008
2. István Pazurik, Miklós Nagy, Sándor Kéki, Miklós Zsuga: ***Light emitting polymers: synthesis and application***, Zilele Academice Aradene, Arad, Románia, 2008
3. Nagy Lajos, Pálfi Viktória, Mijid Narmandakh, Kuki Ákos, Nyíri Andrea, Iván Béla, Zsuga Miklós, Kéki Sándor: ***Mono- és bifunkciós iniciátorral előállított poliizobutilén származékok vizsgálata atmoszférikus nyomású fotoionizációval dopant jelenlétében***, XV. Nemzetközi Vegyészkonferencia, (november 12-15.), Marosvásárhely, 2009
4. Nagy Miklós, Zsuga Miklós, Pazurik István, Kéki Sándor: ***Fenantrolin funkcionizált polimerek***, XV. Nemzetközi Vegyészkonferencia, (november 12-15.), Marosvásárhely, 2009

Magyar nyelvű előadások

1. Pazurik István, Nagy Miklós, Kéki Sándor, Zsuga Miklós: Fényemittáló polimerek előállításához szükséges monomerek szintézise, MTA Műanyag és Természetes Polimerek Munkabizottság, munkabizottsági ülés, Budapest, 2009
2. Nagy Miklós, Zsuga Miklós, Rácz Dávid, Kéki Sándor: Újabb eredmények a fényemittáló polimerek területén, XVI. Nemzetközi Vegyészkonferencia, Kolozsvár, Románia, 2010
3. Rácz Dávid, Nagy Miklós, Zsuga Miklós, Kéki Sándor: EDTA-funkcionalizált polimerek előállítása, XVI. Nemzetközi Vegyészkonferencia, Kolozsvár, Románia, 2010
4. Rácz Dávid, Nagy Miklós, Daróczy Lajos, Lukács Balázs, Jóna István, Zsuga Miklós, Kéki Sándor: Glükóz-funkcionalizált polifenilén alapú fényemittáló polimer előállítása és vizsgálata, XVII. Nemzetközi Vegyészkonferencia, Kolozsvár, Románia, 2011
5. Nagy Miklós, Rácz Dávid, Zsuga Miklós, Kéki Sándor: Nagyspinű polimerek előállítása, XVII. Nemzetközi Vegyészkonferencia, Kolozsvár, Románia, 2011