

Bruckner-termi előadások

Karger-Kocsis József

■ BME Polimertechnika Tanszék és MTA-BME Kompozittechnológiai Kutatócsoportot

Multifunkciós polimerek és kompozitjaik

A Diels–Alder-reakció szerepe

Napjainkban az anyagfejlesztés multifunkciós, „intelligens” anyagok kialakítására irányul. Ez a megjegyzés érvényes fémekre, kerámiákra és polimerekre egyaránt. Multifunkciós jellemzővel azon anyagokat illetik, amelyek tulajdonságai egymástól alapvetően függetlenek. Így anyagaink terhelésközvetítő szerepük (mechanikai jellemzők) mellett egyéb, ún. funkcionális sajátosságokkal (pl. alakemlékezés, öngyógyulás, környezeti hatások érzékelése és ezekre válaszadás, viszkozitáscsökkenés, újrafeldolgozhatóság) is rendelkeznek.

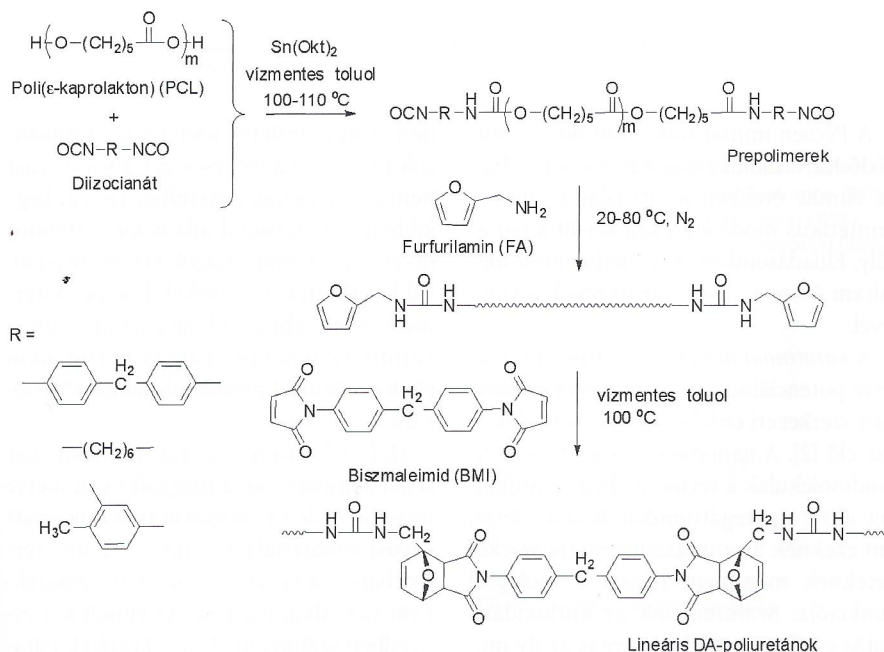
„A konjugált kötésű rendszerek 1,4-helyzetű részleges telítése kellő aktivitású olefin-kötést tartalmazó rendszerrel is elérhető” – írja Bruckner Győző [1]. E reakció helyes értelmezése Diels és Alder szerzőpáros érdeme [2], akiket ezért 1950-ben Nobel-díjjal tüntetnek ki. A Diels–Alder- (DA) reakció egy dién és egy dienofil vegyület

között jön létre ciklikus vegyületet eredményezve, amelyet gyakran adduktoknak is neveznek. Hetero-DA-reakcióról akkor beszélünk ha a gyűrűs, ciklikus vegyület kialakításában a szénatomokon kívül egyéb atomok is részt vesznek. A DA-reakció egyik fontos sajátossága termoreverzibilis jellege. A retro-DA-reakció bizonyos hőmérséklet felett idézhető elő, amelynek során a kiindulási vegyületek visszanyerhetők. Miként a következőkben látni fogjuk, a DA/retro-DA-reakciók révén tudjuk polimereinket olyan funkcionális tulajdonságokkal ellátni, mint például az öngyógyulás, az erősen térhálósított rendszerek ömledékből és oldatból történő újrafeldolgozása. Ezekben az esetekben diénkomponensként túlnyomórészt furán, ciklopentadién, esetleg antracén, míg dienofil reagensként maleimid és akrilát funkcionális csoportokkal rendelkező vegyületek, makromolekulák szol-

gálnak. Polimerek DA-reakcióját igen gyakran furán- és maleimidcsoportok kölcsönhatása váltja ki [3]. Ennek valószínű oka az, hogy ez esetben mind a DA-, mind pedig a retro-DA-reakciók hőmérséklete alacsony, amely összhangban áll számos polimer korlátozott hőstabilitásával. A DA-reakciót, mivel kiváltható vizes, oldószeres közegekben és ömledékben egyaránt, előszeretettel alkalmazzák polimerek szintézisében, módosításukra, továbbá új típusú polimer kompozitok létrehozására. Az alábbiakban kiragadott irodalmi példák és saját kutatási eredmények alapján tesztek kísérletet a DA/retro-DA-reakciók sokoldalú használhatóságának bemutatására polimerek és kompozitjaik esetében.

DA-reakció révén alkalmasan funkcionált szteroidszármazék rögzíthető ideiglenesen úgy hidrogélben, hogy időben elnyújtott kibocsátása a vonatkozó gyógyszeres kezelést elősegítse [4]. Új típusú amfil hidrogélek is előállíthatók a reverzibilis addíciós/fragmentációs láncátviteli polimerizáció (RAFT) és hetero-DA-csatolás (ciklopentadién/elektronshivó környezetű C=S) révén [5]. A DA-reakció időleges blokkoló szerepet is játszhat, mielőtt például többfunkciós tiolszármazékokat reagáltatnánk többfunkciós maleimidekkel ti-Michael-reakcióban erősen térhálós rendszerek kialakításakor [6]. Többfunkciós furán- és maleimid-végcsoportú vegyületek felhasználásával nagy térhálósűrűségű polimerek állíthatók elő. Retro-DA-reakciót követő ismételt DA-reakció alkalmaznak bizonyult a törésfelület gyógyítására [7]. Ez utóbbi közlemény tekinthető azon figyelemfelkeltő munkának, amely a kutatók érdeklődését a DA-reakció adta lehetőségek polimerekben való kiaknázására irányította. A DA (furán/maleimid) termoreverzibilis sajátosságát főként furánfunkcionális epoxigyanta-alapú rendszerek öngyó-

1. ábra. Főláncukban DA-csatolású alakemlékező/öngyógyuló poliuretánok előállítása





gyulására alkalmazták [8]. Az öngyógyulás kivitelezésre retro-DA-t követő ismételt DA-reakció szolgált. Amennyiben a DA-addukt egyben az epoxigyanta amin-térhálósítójának szerepét is betölti, akkor a térhálósítás során az egymás ellen ható DA- és Michael-reakciók hőmérsékletfüggését is figyelembe kell venni [9]. Nagy térhálósűrűségű polimerek előállíthatók polimeranalóg (láncösszváltozás nélküli) reakcióban is. Így például furáncsoportok képezhető alkalmas poliketonok esetében főláncukon Paal–Knorr-reakcióban, amelyek bismaleimid-származékkal reagálván alakítanak ki térhálót [10]. A példák sora nem nélkülözheti a poliuretánokat, amelyek sokoldalú kémiája a legváltozatosabb polimerek kialakításának záloga. Az **1. ábrán** bemutatott reakciósorban sikerült olyan lineáris DA-csatolású poliuretánokat szintetizálni, amelyek alakemlékező képességen túl várhatóan öngyógyuló sajátással is rendelkeznek [11]. Az emlékező funkció kiváltására (jelen esetben egy átmeneti alak létrehozására és az eredeti alak visszanyerésére) a kristályos diolkomponens (polikaprolakton) olvadási/kristályosodási hőmérséklete szolgált.

A DA-reakció alkalmasnak bizonyult hagyományos és nanokompozitok öngyógyulónak tételében is. Üveg- és szénszál erő-

sítésű epoxigyanta-mátrixú kompozitok esetében a határfelületi réteg gyógyítását az egyik DA-reagens (maleimid funkciós csoport) szárfelületen való kialakításával (szol-gél kémia), míg a másik mátrixba való bevitelével (furán-végcsoportú epoxivegyületek) érték el [12]. Nanoadalekok (pl. szilika [13], szilszeszkvioxán-származékok [14]) DA-funkcionalizálása révén öngyógyuló anyagokat, bevonatokat állítottak elő. DA-csatolással sikerült a grafén-oxidot is egy lépésben organifillé tenni, elősegítvén így polimerekben való diszpergálhatóságát [15]. Komoly kísérletek folynak az öngyógyulás és az alakvisszanyerés együttes kiváltására mind polimerek, mind pedig kompozitjaik esetében a DA-reakció kialakításával. Szénszál réteget tartalmazó DA-csatolású poliuretánok esetében a koncepció helyességét immár bizonyították is [16].

Összefoglalóan megállapítható, hogy a DA-reakció igen ígéretes módszer (multi)funkciós polimerek és kompozitjaik kialakítására. A DA/retro-DA-reakciók által elérhető funkcionális tulajdonságok a következők: DA-kötésű térhálós rendszerek ömledékből/oldatból történő újrafeldolgozása (ez érvényes gumikra is [17]), öngyógyulás, alakemlékezés, valamint ezek kombinációi.

Köszönetnyilvánítás.

Az előadás anyagát az OTKA SNN 114547 projekt keretében készítettem el.

IRODALOM

[1] Bruckner Gy.: Szerves Kémia I–I. Tankönyvkiadó, 1961, 141.
 [2] O. Diels, K. Adler, J. Liebig Ann. Chemie (1928) 460, 98.
 [3] A. Gandini, Progr. Polym. Sci. (2013) 38, 1.
 [4] M. Fan, Y. Ma, Z. Zhang, J. Mao, H. Tan, X. Hu, Mat. Sci. Eng. C (2015) 56, 311.
 [5] M. Langer, J. Brandt, A. Lederer, A. S. Goldmann, F. H. Schacher, C. Barner-Kowollik, Polym. Chem. (2014) 5, 5330.
 [6] V. Froidevaux, C. Negrell, E. Laborbe, R. Auvergne, B. Boutevin, Eur. Polym. J. (2015) 69, 510.
 [7] X. Chen, M. A. Dam, K. Ono, A. Mal, H. Shen, S. R. Nutt, K. Sheran, F. Wudl, Science (2002) 295, 1698.
 [8] J. Li, G. Zhang, L. Deng, K. Jiang, S. Zhao, Y. Gao, R. Sun, C. Wong, J. Appl. Polym. Sci. (2015) 132, 42167.
 [9] N. Bai, G. P. Simon, K. Saito, New J. Chem. (2015) 39, 3497.
 [10] Y. Zhang, A. A. Boekhuis, F. Picchioni, Macromolecules (2009) 42, 1906.
 [11] Cs. Lakatos, K. Czifrák, R. Papp, J. Karger-Kocsis, M. Zsuga, S. Kéki, Express Polym. Lett. (2016) 10, megjelenés alatt.
 [12] J. Karger-Kocsis, H. Mahmood, A. Pegoretti, Progr. Mater. Sci. (2015) 73, 1.
 [13] S. Schäfer, G. Kickelbick, Polymer (2015) 69, 357.
 [14] Z. Xu, Y. Zhao, X. Wang, T. Lin, Chem. Commun. (2013) 49, 6755.
 [15] J. Yuan, G. Chen, W. Weng, Y. Xu, J. Mater. Chem. (2012) 22, 7929.
 [16] Y. Heo, H. A. Sodano, Compos. Sci. Technol. (2015) 118, 244.
 [17] L. M. Polgar, M. van Duin, A. A. Boekhuis, F. Picchioni, Macromolecules (2015) 48, 7096.

Agócs Attila

■ PTE Biokémia és Orvosi Kémia Intézet

A pécsi karotinoidkémiai kutatások napjainkban

A karotinoidok olyan természetes hidrofób színezékek, amelyek mind a növényi, mind az állati szervezetekben megtalálhatóak. Fontos szerepet töltenek be a fényabszorpció és a fényvédelem mechanizmusában; kiváló antioxidáns hatásuk révén képesek a szabad gyökök megkötésére, így megakadályozzák a lipid-peroxidációt, a DNS és más biomolekulák oxidatív károsodását. Közvetlen kapcsolat mutatható ki a táplálékkal elfogyasztott karotinoidok mennyisége és a kardiovaszkuláris betegségek gyakoriságának csökkenése között. Az időskori makuladegeneráció hatékonyan megelőzhető lutein és/vagy zeaxantin bevitelével. Ismert egyes karotinoidok immunmódosító és rákellenes hatása [1].

A Pécsen immár több mint 90 éve működő Karotinoidkémiai Kutatócsoportban az elmúlt években az izolálás mellett a szintetikus módosításokra került a hangsúly. Előadásomban ezek eredményeit foglaltam össze a cukorszármazékok kivételével.

A *karotinoid dimereket és trimereket*, illetve potenciálisan dendrimereket elsősorban szerkezeti érdekességük miatt állítottuk elő [2]. A nanométeres méretű karotinoidmolekulák természetben is optikailag aktív aggregátumokat hoznak létre, ám ezeknek a szupramolekuláris szerkezeteknek még nem ismert a biológiai funkciója. Számítottunk az antioxidáns hatás esetleges növekedésére is az ily mó-

don „koncentráltan” jelen levő karotinlancok miatt, ám a mérések ezt a várakozást nem egyértelműen igazolták vissza. Legjobban a karotinoid-alkoholok valamint di- és trikarbonsav-magok közötti reakcióval keletkeztek a termékek közepes kitermeléssel (**1. ábra**). Jelenleg az időközben karotinoidokra optimált [3+2] azid-alkin click-reakcióval próbálunk magasabb hozamokat elérni.

Hidrofil karotinoidok általában két céllal állítanak elő: a megváltozott, illetve megnövekedett biológiai aktivitásuk miatt orvosi felhasználásra vagy az élelmiszeriparban és a takarmányozásban színezékként való alkalmazásra. Az elmúlt két évtizedben számos módszert közöltek (álta-