



Diels–Alder-reaktiot furaanimateriaalien valmistuksessa

Tuukka Haapasalo
Kandidaatintutkielma
Kemian tutkinto-ohjelma
Oulun yliopisto
2024

Tiivistelmä

Luonnonvarojen rajallisuus on nostanut kysyntää kestävästi valmistettaville sekä käyttöiltään parempien materiaalien valmistukselle. Eräs lähestymistapa tähän kysyntään vastaamiseksi on lignoselluloosasta jalostettavan furaanin termoreversiibelin Diels–Alder-reaktion hyödyntäminen. Tämä reaktioreitti sekä sen käänteisreaktio tarjoavat useita erilaisia sovelluskohteita eri teollisuudenaloille.

Diels–Alder-reaktio on reversiibeli riittävässä lämpötilassa retro-Diels–Alder-reaktion kautta. Furaanin parin valinnalla ja dieenin sekä dienofiilin substituentteilla on merkittävä vaikutus reaktioiden aktivaatioenergiaan. Näillä tekijöillä on ratkaiseva vaikutus tiettyjen reaktioiden käytössä laajemmalla mittakaavalla. Furaanin käytetyin pari Diels–Alder-reaktioihin on maleimidi. Tämän parin Diels–Alder-reaktio tapahtuu huoneenlämmössä ja reaktio on reversiibeli matalassa noin 100 asteen lämmityksessä. Furaanin Diels–Alder-reaktiot sekä näissä syntyvien adduktien jatkoreaktiot soveltuvat erilaisten arvokkaiden aromaattisten yhdisteiden jalostukseen ja ainutlaatuisia ominaisuuksia omaavien materiaalien valmistukseen.

Tässä tutkielmassa tarkastellaan reaktioreitin hyödyntämistä erityisesti polymeerikemiassa ja aromaattisten yhdisteiden valmistuksessa. Furaanin sekä eteenin Diels–Alder-reaktio sekä tässä syntyvän adduktin aromatisointi tarjoaa kestävä reitin teollisesti tärkeän *p*-ksyleenin tuotantoon. Tämän lisäksi furaanirakenteen lisääminen monomeereihin mahdollistaa DA-polyadditiolla valmistettavien polymeerien synteetin. Reaktioreitillä valmistetut rakenteet ovat polymerointireaktioilla valmistettuja polymeerejä helpommin katkaistavia ja ne osoittavat kykyä toistuvaan itsekorjautumiseen. Valmistettujen polymeerien kemialliset- ja mekaaniset ominaisuudet ovat laajasti sovellettavissa, ja ne ovat osoittaneet hyvää kilpailukykyä kaupallisten vastikkeiden kanssa.

Sisällysluettelo

Tiivistelmä	2
1. JOHDANTO	3
2. Furaaniyhdisteiden Diels–Alder-reaktiot	4
2.1. Diels–Alder-reaktio	4
2.2. Furaaniyhdisteiden ja dienofiilien reaktiivisuus	6
2.2.1. Furaanirakenne.....	6
2.2.2. Furaanin substituentit.....	7
2.2.3. DA-reaktioiden dienofiilit.....	9
3. DIELS–ALDER-TUOTTEIDEN JATKOREAKTIOT	11
3.1. Aromaattiset yhdisteet	11
3.2. Polymeerit	16
3.3. Reversiibelit sovellukset	20
4. YHTEENVETO	25
5. KIRJALLISUUSVIITTEET	26

1. JOHDANTO

Furfuraali tunnistettiin ensimmäisen kerran vuonna 1832 Döbereinerin toimesta muurahaishapon valmistuksen yhteydessä ja myöhemmin tämä löydös on johtanut furaanirakenteen sisältävien rakenteiden löytämiseen.¹ Kiinnostus furanin ja tämän sisältävien yhdisteiden kaupalliseen hyödyntämiseen syntyi vuonna 1922 Yhdysvalloissa Quaker Oats Companyn luomien patenttien yhteydessä.² Tämän jälkeen furfuraaliteollisuus on kasvanut tasaisesti viimeisen 100 vuoden ajan. Furfuraali ja tämän johdannaiset ovat tulleet laajasti hyödynnetyiksi orgaanisissa liuottimissa, lääketieteessä, agrokemiassa, kosmetiikkateollisuudessa, biopoltoaineissa ja synteettisessä kumissa.² Valtaosa furfuraalin tuotannosta sijoittuu Kiinaan ja furfuraalin maailmanlaajuinen tuotanto saavutti 300 000 tonnin vuosituotannon vuonna 2021.²

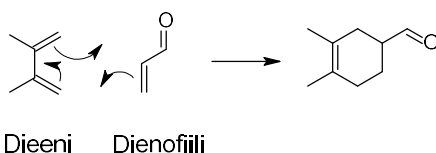
Nykypäivänä luonnonvarojen rajallisuus on nostanut kysyntää kestävästi valmistettaville sekä käyttöiältään paremmille materiaaleille. Tämä on johtanut kasvaneeseen kiinnostukseen lignoselluloosasta valmistettavien materiaalien ja kestävyttä parantavien ominaisuuksien tutkimusta kohti.¹ Furfuraalin tuotannon maailmanlaajuisen aseman kasvaminen on johtanut tämän johdannaisten tutkimiseen uusia sovelluksia varten. Furfuraalista uusiutuvasti valmistettava furani ja sen reaktiot ovat huomattavaa kiinnostusta herättänyt vaihtoehto näitä ratkaisuja varten.¹

Tässä tutkielmassa tarkastellaan furanin Diels–Alder-reaktioiden hyödyntämistä erilaisten materiaalien valmistuksessa. Tämä toteutetaan käsittelemällä furanin Diels–Alder-reaktioiden aiempaa sovellusta sekä perehtymällä reaktioiden keskeisiin piirteisiin ja niihin vaikuttamiseen. Työn tutkimuksissa painotetaan tuoreita tutkimuksia furanin Diels–Alder-reaktioiden laajimmissa sovelluskohteissa teollisuudessa ja polymeerikemiassa. Lisäksi reaktioreitin potentiaalia pyritään tarkastelemaan ja arvioimaan tutkimusten kautta tulevaisuuden sovelluksia varten.

2. FURAANIYHDISTEIDEN DIELS–ALDER-REAKTIOT

2.1. Diels–Alder-reaktio

Diels–Alder-reaktiolla (DA-reaktio) tarkoitetaan yksivaiheista [4+2] sylkoadditiota dieenin ja dienofiilin välillä.³ Reaktio poikkeaa suurimmasta osasta orgaanisista reaktioista siinä, että sykloadditiossa ei tapahdu elektronien liikettä elektronirikkaalta anionilta elektroniköyhälle kationille. DA-reaktiossa kaksi π -sidosta muuttuu σ -sidoksiksi elektronien liikkuaessa reagoivien orbitaalien välillä muodostaen samalla uuden π -sidoksen.³ Tämän muutoksen vuoksi reaktiot ovat luonteeltaan eksotermisiä.⁴ Sykloadditioreaktioissa syntyy uusia sidoksia reagoivien molekyylien välille. Näitä reaktioita pystytään kategorisoimaan niihin osallistuvien molekyylien π -orbitaalien kautta numeroin, kuten [2+2], [2+4] ja [4+4].² Näistä reaktioista käytetyin [4+2] reaktio tunnetaan DA-reaktiona.⁴ DA-reaktiot tapahtuvat dieeninä tunnetun konjugoituneen molekyylin sekä dienofiiliksi kutsutun alkeenin välillä aktivaatioenergian ylittyessä ja reaktioissa muodostuu tuotteena uusi kuusirengasrakenne (Kuva 1).³



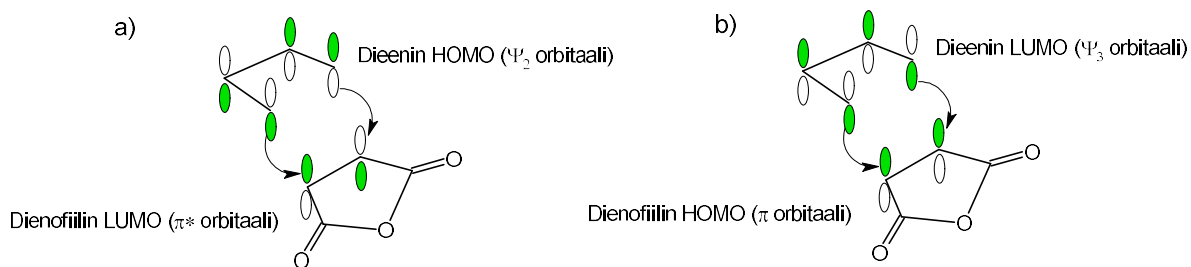
Kuva 1: DA-reaktio dimetyylibutadieenin ja akroleiinin välillä³

Dieeninä voi toimia mikä tahansa avoketjuinen tai syklinen konjugoitunut yhdiste, joka kykenee saavuttamaan vaaditun siirtymätilan konformaation. Tämän vuoksi lukitun *trans*-konformaation omaavat yhdisteet eivät kykene reaktioon ja *cis*-konformaation molekyylit, varsinkin sykliset rakenteet, ovat tähän reaktioon erittäin sopivia.³ Vastaavasti vaikka suurin osa alkeeneista kykenee toiminaan dienofiilinä DA-reaktioissa, ne tyypillisesti tarvitsevat rakenteeseen konjugoituneen elektroneja puoleensavetävän ryhmän reaktion tapahtumista varten.³ Lisäksi, koska DA-reaktio on stereospesifinen, dienofiilissä olevat stereokemialliset piirteet siirtyvät vastaavina reaktion tuotteelle.³

DA-tuotteet muodostuvat aktivaatioenergian ylittyessä ja reaktion olosuhteiden muutos voi mahdollistaa reversiibelin reaktion. Riittävän korkea lämpötila johtaa retro-Diels–Alder-reaktion (rDA-reaktio) tapahtumiseen.⁵ Korkeammassa lämpötiloissa DA-reaktiossa muodostuneiden sidosten katkaiseminen ja siten lähtöaineiden regenerointi on mahdollista rDA-reaktiolla rengasrakenteen aukeamisen kautta.⁵

FMO-teoriaa (Frontal Molecular Orbital) hyödyntämällä kyetään arvioimaan suhteellisia reaktionopeuksia DA-reaktioissa.⁶ Teoria pohjautuu DA-reaktion molekyylien π -sidosten HOMO:n (Highest Occupied Molecular Orbital) ja LUMO:n (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) välisiin vuorovaikutuksiin.³

Molekyyliorbitaalit ovat tapa esittää molekyyliissä olevia elektroneja niiden todennäköiseen sijaintiin perustuvalla kolmiulotteisella esityksellä.³ Orbitaalit ovat vaihtelevia energialtaan ja elektronit täyttävät nämä orbitaalit matalimmasta energiasta aloittaen. Orbitaalien energian noustessa orbitaalien muodot alkavat muuttumaan aaltofunktioiden mukaisesti. Yksittäiset atomiorbitaalit pystyvät yhdistymään keskenään molekyyliorbitaaleiksi, jos ne ovat keskenään samassa vaiheessa ja niiden välinen energiaero ei ole liian suuri.³ Planaarisen solmukohdan omaavat p-orbitaalit ovat DA-reaktioihin keskeisimpiä, koska näillä sijaitsevat ulkoelektronit muodostavat keskenään kaksoissidosten π -orbitaaleja.³ Kuvassa 2 on esitetty HOMO:n ja LUMO:n välinen sitova vuorovaikutus DA-reaktiossa tuotteen muodostumista varten.



Kuva 2: LUMO:n ja HOMO:n välinen vuorovaikutus DA-reaktiossa³
(a) Diels–Alder-reaktio (b) inverse-electron-demand DA-reaktio

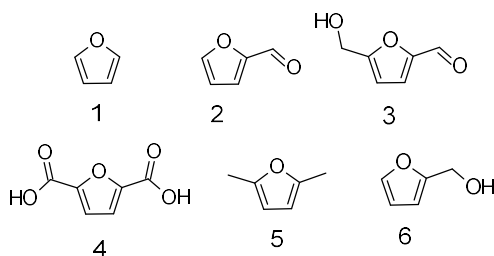
Kuvan 2a parien reaktiossa molekyyliorbitaalien välinen energiaero on pienin, joten tapaus on kineettisesti suotuisin ja näin ollen hyödynnetyin. Vastaavasti mikäli reagoivien yhdisteiden orbitaalit eivät olisi keskenään symmetriassa, niin osa vuorovaikuttavista orbitaalipareista olisi keskenään eri vaiheissa ja muodostuu hylkivä ei-sitova vaikutus.³

Kuvan 2b parissa reaktio tapahtuu dieenin LUMO:n ja dienofiilin HOMO:n välillä.³ Tätä tapausta kutsutaan käänteisen elektronikysynnän DA-reaktioksi (inverse-electron-demand DA-reaction).^{3,4,6} 2b parissa orbitaalien välinen energiaero on 2a paria suurempi ja seurauksena reaktion kinetiikka on epäsuotuisampi. Epäsuotuisan parin reagoimisen ehkäisyyn vuoksi DA-reaktioissa pyritään tyypillisesti käyttämään elektroniköyhää dienofiiliä ja elektronirikasta dieeniä. Näiden kahden DA-parin valinnalla sekä niissä kiinni olevilla funktionaalisilla ryhmillä kyetään muokkaamaan orbitaalien energiatasoa sekä reaktiota mahdollisimman sopivaksi haluttuun tarkoitukseen kinetiikan kautta.³

2.2. Furaaniyhdisteiden ja dienofiilien reaktiivisuus

2.2.1. Furaanirakenne

Furaani (1) on aromaattinen heterosyklinen viisirengas, jossa on neljä hiiliatomi ja yksi happiatomi.³ Yksinkertaisia furaaniyhdisteitä pystytään valmistamaan uusiutuvasta hiilihydraattipohjaisesta biomassasta, kuten selluloosasta ja hemiselluloosasta.⁶⁻⁷ Furaanin sisältäviä yhdisteitä saadaan selluloosasta ensin valmistamalla niistä hydrolyysin kautta monosakkarideja ja tämän jälkeen muokkaamalla näitä dehydrataatiolla muiksi yhdisteiksi, kuten furfuraaliksi (2) ja 5-hydroksimetyylifurfuraaliksi (5-HMF) (3).^{4,8} Näitä yhdisteitä pystytään hapetus-pelkistysreaktioiden ja niitä seuraavien substituutioreaktioiden kautta muuttamaan muiksi halutuiksi furaanin sisältäviksi yhdisteiksi.^{4,8} Uusiutuvasti saatavan biomassan lisäksi furaania on myös syntesoitu butadieenin hapettamisen avulla jo vuonna 1959.⁴ Merkittäviä furaanin sisältäviä yhdisteitä ovat muun muassa 2,5-furaanidikarboksylihapo (FDCA) (4)⁴, 2,5-dimetyylifuraani (DMF) (5)⁷ ja furfuryylialkoholi (FM) (6)⁴.



Rakenteensa ansiosta furaani toimii tyypillisesti DA-reaktioissa dieeninä, mutta se kykenee myös toimimaan dienofiilinä kineettisesti epäsuotuisampaa reittiä. Furaanirakenteessa oleva happi destabiloi dieenin HOMO:a ja lisää entisestään furaanin dieenisyyttä.⁶ Tämän piirteen vuoksi furaani on vähemmän aromaattinen kuin vastaavat rengasrakenteet, kuten tiofeeni ja bentseeni.³ Furaanirenkaan sisältävät rakenteet voivat sisältää valmistuksessa käytettyjen redox-reaktioiden takia myös muita funktionaalisia ryhmiä.⁶ Karbonyyliryhmän sisältävien furaanien DA-adduktien reaktioita haittaa huono reaktionopeus ja epäsuotuisa termodynamiikka.⁶ Näitä funktionaalisia ryhmiä voivat olla esimerkiksi aldehydit ja ketonit. Lisäksi elektroniköyhien furaanien sykloadditioreaktiot eivät ole spontaaneja eli ne tarvitsevat systeemin ulkopuolelta tuotua työtä reaktion tapahtumista varten. Sovelluksissa korkeampi energiantarve voi johtaa tarpeeseen käyttää energeettisesti halvempia reaktiovaiheita.

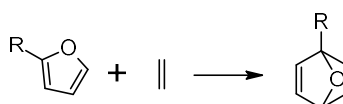
Furaanin ei-spontaani DA-reaktio ja reaktion korkea energiantarve haittaavat käyttökohteiden ympäristöystävällisyyttä. Tämän vuoksi furaanin reaktioreitit vaativat runsaasti optimointia kannattavia ratkaisuja varten. Reaktioiden kannalta tämä tarkoittaa reaktioreittien suunnittelua dienofiilin valinnan, reaktio-olosuhteiden optimoinnin ja furaanin substituenttien eli furaanissa kiinni olevien rakenteiden avulla.

2.2.2. Furaanin substituentit

Valmistettavan materiaalin ominaisuudet eivät ole välttämättä sellaisenaan ideaalit. Tämä voi johtua liian korkeasta aktivaatioenergiasta, tuotteen huonosta lämmönkestävyydestä tai yleisesti rakenteen halutuista funktionaalista ryhmistä. Näissä tapauksissa erilaisten substituenttien rooli furaanin DA-reaktioissa sekä näiden addukteissa nousee esiin. Furaanilla on tiettyjä rakenteellisia piirteitä, jotka tekevät substituenttien hyödyntämisestä DA-reaktioissa houkuttelevan vaihtoehdon eri sovelluksiin. Vaikka substituentit hidastavat DA-reaktioiden nopeutta ja termodynaamista suotuisuutta, substituentit myös laskevat huomattavasti energiakynnystä retro-DA-reaktion tapahtumiselle.⁶ Tietyillä DA-pareilla tämä mahdollistaa reversiibelisyyden lähes huoneenlämmössä.⁶ Substituentit avaavat näin ollen paljon mahdollisuuksia furaanin DA-reaktion käytössä kierrätettävien polymeerien, itsekorjautuvien yhdisteiden ja muotoonsa palautuvien materiaalien valmistuksessa.⁴

Furaanirakenteessa olevat substituentit kykenevät vaikuttamaan reaktiivisuuteen joko elektronisten tai ei-kovalenttisten vuorovaikutusten avulla.⁶ Ei-kovalenttiset vuorovaikutukset johtuvat tyypillisesti vetysidosten muodostumisen aiheuttamasta ylimääräisestä stabilisaatioenergiasta. Vetysidoksia muodostuu tiettyjen funktionaalisten ryhmien reaktioiden siirtymätiloissa tai kun DA-reaktio suoritetaan vettä sisältävässä ympäristössä.⁶ Vesiympäristö kykenee aktivoimaan erittäin epäreaktiivisia dieenejä toimimalla vetysidoksen vastaanottajana sekä samalla vähentämällä dieenin elektroniköyhän rakenteen vaikutusta ja nostamalla tämän HOMO:a.⁶ Substituenttien vaikutuksen voimakkuus aktivaatioenergiaan riippuu asemasta, johon substituentti on kiinnittynyt ja siitä onko substituentilla mesomeerisiä piirteitä.⁶ Mesomeerisillä piirteillä tarkoitetaan elektronisia vaikutuksia, jotka syntyvät konjugaation aiheuttamasta elektronien jakautumisesta π -sidoksissa.³ Positiiviset mesomeeriset vaikutukset eli elektronirikkaat rakenteet ja 3-asemaan sitoutuminen johtavat suurimpaan reaktiivisuuden nousuun.⁶ Merkityksellisin muutos reaktionopeuteen saadaan elektronirikkaiden substituenttien avulla dieenin HOMO:n destabilisoinnilla, mutta reaktiivisuuden kasvu nostaa samalla todennäköisyyttä kilpailevien reaktioiden tapahtumiselle.⁶ Vahvasti elektronirikkaat rakenteet aiheuttavat DA-reaktiolla saatavan adduktin irreversiibelin aromatisoinnin hydrolyysin tai dehydrataation kautta. Tämä kasvava herkkyys reagoimiselle vaikeuttaa amino- ja alkoksiryhmän hyödyntämistä reaktioissa.⁶ Tästä riippumatta myös 2-asemaan sitoutuvat elektroniköyhät substituentit, kuten CN ja NO₂, ovat silti kineettisesti toteuttamiskelpoisia kohtuullisissa lämpötiloissa (85–110°C).⁶

Eräs tapa kasvattaa reaktioiden saantoja ja parantaa DA-adduktien stabiilisuutta on halogeenien käyttö substituentteina.⁹ Tämä tapaus, jossa reaktion nopeus ja spontaanisuus kasvavat halogeenien lisäämisen myötä, on nimetty ”halogeeni-efektiksi”.^{6,9} Halogeenisubstituution vaikutusta furaanin DA-reaktioon on tutkittu mahdollisena muuttujana adduktien rDA-reaktioiden ehkäisemiselle ja aromaattisen rakenteen epäaktiivisuuden ehkäisevien DA-reaktioiden mahdollistamiselle.⁹ Tutkimuksessa substituenttien on havaittu nostavan reaktioiden eksotermisyyttä 4–9 kcal/mol sekä laskevan reaktion tarvittua aktivaatioenergiaa 2-3 kcal/mol.⁹ Nämä muutokset pätevät myös parien retro-DA-reaktioihin.⁹ Taulukossa 1 on esitetty eri halogeenien sekä muiden substituenttien vaikutuksia furaani/eteeni -parin välisen DA-reaktion reaktioentalpiaan (ΔH_r) ja aktivaatioenergiaan (ΔH^\ddagger). Furaanin ja eteenin DA-reaktion odotettu aktivaatioenergia on 20,5 kcal/mol ja sen reaktioentalpia -12,2 kcal/mol.⁹



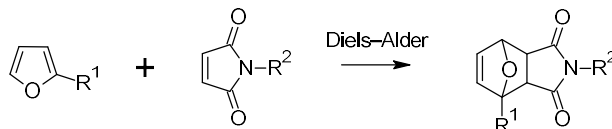
Taulukko 1: 2-aseman substituenttien vaikutus furaanin ja eteenin DA-reaktioon⁹

Substituentti	ΔH^\ddagger (kcal/mol)	ΔH_r (kcal/mol)
H	20,5	-12,2
Br	18,3	-17,3
Cl	18,4	-17,1
F	17,1	-20,9
CH ₃	19,9	-13,2
CF ₃	18,1	-16,9
OCH ₃	18,8	-17,9

Tutkimuksessa voimakkain halogeenin vaikutus havaittiin fluoriatomille. Tämän aktivaatioenergia on 3,4 kcal/mol matalampi kuin furaanin, joka ei ole substitoitu. Vastaavasti tämä on myös 8,7 kcal/mol eksotermisempi. Bromin ja kloorin tulokset olivat keskenään äärimmäisen läheisiä. Kaikkien halogeenijä sisältävien rakenteiden aktivoitumisenergiat ja reaktioentalpiat olivat selkeästi furaanin ja metyyli-furaanin arvoja pienemmät. Matalamman aktivaatioenergian avulla halogeenit tarjoavat helpomman ja muita pienikokoisia substituentteja tehokkaamman reitin stabiloida herkästi reversiibeilitä DA-addukteja. Halogeenit voivat siis tarjota reittejä vaikeiden DA-adduktien valmistamiseen. Halogeeniryhmä on helppo poistaa DA-reaktion jälkeen adduktista ja ne tarjoavat mahdollisuuksia jatkoreaktioille, joissa muodostuu hiili-hiili-sidoksia.⁹ Lisäksi intramolekulaarisilla furaanin DA-reaktioilla on herkempi taipumus retro-DA-reaktioon, mutta halogeenisubstituution avulla reaktioista saadaan spontaanimpia.⁹

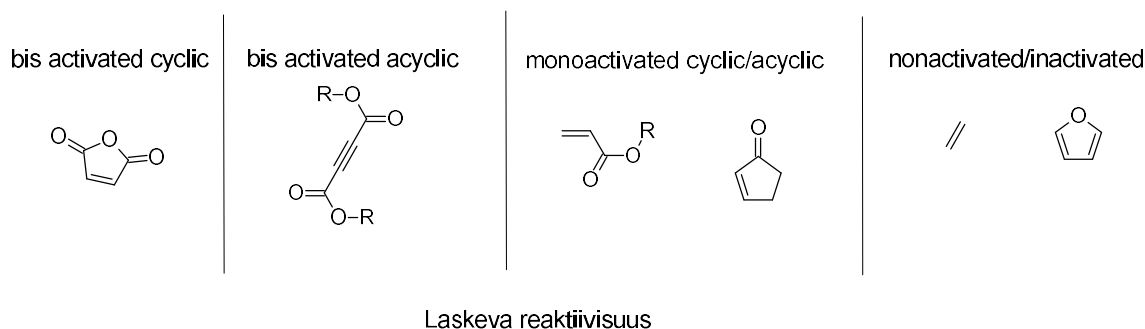
2.2.3. DA-reaktioiden dienofiilit

Yksi tutkituimmista sekä tämän työn kannalta keskeisimmistä DA-pareista on furaanin ja maleimidin välinen DA-reaktio (Kuva 3).⁴ Parin tuntemuksen vuoksi sen hyödynnystä priorisoidaan tässä työssä käsiteltävissä eri sovelluksien DA-reaktioissa.



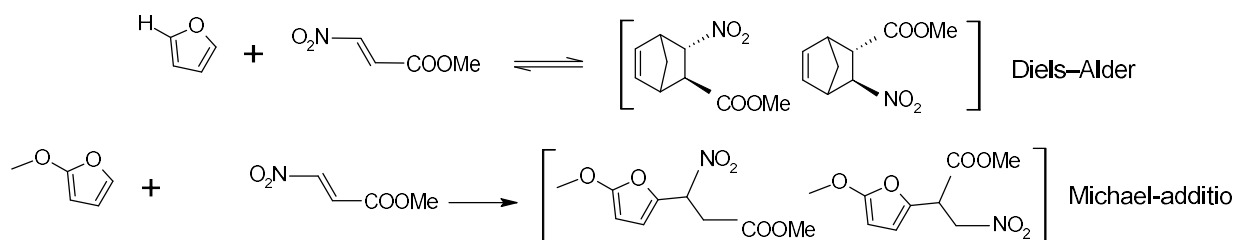
Kuva 3: Furaanin ja maleimidin välinen Diels–Alder-reaktio^{4, 6}

Furaani/maleimidi -pari on laajasti käytössä lähes kaikissa sovelluskohteissa ja näiden sovelluksien yksityiskohtiin palataan eri käyttökohteita käsiteltäessä kappaleessa 3. Maleimidin lisäksi on kannattavaa tarkastella myös muita dienofiilejä käyttökohteiden tuotteiden valmistuksen luomien vaatimusten vuoksi. Karkeasti kaikkien dienofiilien rakenteet voidaan jakaa neljään ryhmään. Laskevan reaktiivisuuden mukaisesti järjesteltynä ryhmät ovat: bis-aktivoitunut rengasrakenteet, bis-aktivoitunut ketjurakenteet, monoaktivoitunut molekyylit ja aktivoimattomat/deaktivoivat molekyylit.⁶ Järjestys juontuu pitkälti FMO-teoriasta ja dienofiilin elektroniköyhien ryhmien vaikutuksesta reaktiivisuuteen. Esimerkit näistä rakenteista ja niitä vastaavista molekyyleistä on esitetty kuvassa 4.



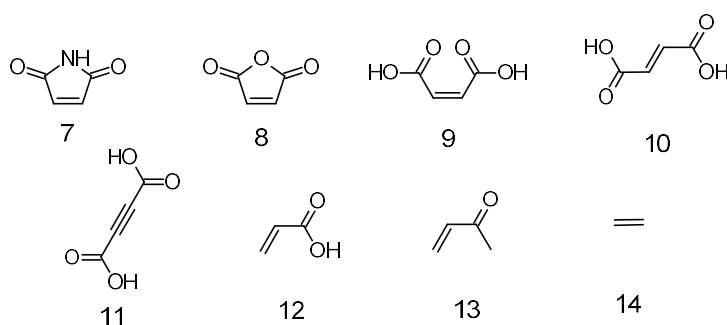
Kuva 4: Dienofiilien rakenteelliset ryhmät ja niihin kuuluvia molekyylejä⁶

Furaanin DA-reaktion dienofiilin valinnalla on merkittävä vaikutus vallitsevaan reaktioon ja mahdollisiin kilpaileviin reaktioihin. Yleisiä kilpailevia reaktioita ovat aromatisointi ja Michael-additio, joka on vallitseva reitti DA-reaktion dienin ja dienofiilin ollessa merkittävän poolisia.⁶ Kuvassa 5 on esitetty furaanirakenteen vaikutus vallitsevaan reaktioon saman dienofiilin kanssa. Eetteriryhmän lisääminen rakenteeseen muuttaa dienin varausjakaumaa ja seurauksena Michael-additio muuttuu vallitsevaksi reaktioksi.



Kuva 5: Furaanin DA-reaktio ja Michael-additio poolisessa järjestelmässä⁶

Maleimidi (**7**) sekä sen johdannaiset ovat laajasti käytettyjä DA-reaktioissa niiden reaktiivisuuden ansiosta ja koska näitä yhdisteitä voidaan valmistaa uusiutuvista materiaaleista.^{4,6} Maleimideja valmistetaan maleiininhydridista (MA) (**8**) typen substituution ja dehydrataation kautta.¹⁰ MA on myös itse erinomainen maleimideja reaktiivisempi dienofiili.^{4,6} Maleiininhydridilla on kaksi isomeeria: maleiinihappo (**9**) ja fumaarihappo (**10**).⁴ Muita esimerkkejä reaktioissa käytetyistä dienofiileistä ovat asetyleenidikarboksyylihappo⁶ (**11**), bentsoehapon valmistuksessa DA-reaktion avulla käytetty akryylihappo (**12**)⁴, metyylivinyyliketoni (**13**)^{4,6}, *p*-ksyleenin valmistuksessa DA-reaktiolla käytetty eteeni (**14**)^{6,11} ja furaani (**1**) itse.⁶



Yhdiste (**11**) on erinomainen dienofiili sen energieettisesti matalan ja steerisesti vapaan LUMO:n ansiosta.⁶ Hyvästä reaktiivisuudesta huolimatta yhdistettä on käytetty vain laboratoriomittakaavalla, koska yhdisteen uusiutumaton alkuperä haittaa sen laajempaa käyttöä.⁶ Tämä yhdiste on riittävän reaktiivinen toimimaan minimaalisella reaktio-olosuhteiden optimoinnilla, mutta akryylihappo ja metyylivinyyliketoni ovat erinomaisia esimerkkejä, miten merkittävästi reaktiivisuus laskee monoaktivoituihin dienofiileihin siirtyessä. Monoaktivoitujen dienofiilien reaktiot tarvitsevat usein katalyyttien käyttöä tai erityisiä olosuhteita reaktiivisuuden kasvatukseseen.⁶ Tämän lisäksi akryylihappo ja metyylivinyyliketoni aiheuttavat usein poolisen rakenteensa vuoksi kilpailevan Michael-addition.⁶ Vastaavasti yhdiste (**14**) aktivoimattomana dienofiilinä vaatii merkittäviä muutoksia reaktio-olosuhteisiinsa DA-reaktiota varten.⁶ Katalyyttien hyödyntämisen lisäksi aktivoimattomat dienofiilit vaativat usein korkean 200–300°C lämpötilan ja yli 50 bar paineen riittävää reaktionopeutta varten.¹¹ Erilaisten dienofiilien käytössä esiintyy myös furaanimolekyylin käyttäminen DA-reaktion dienofiilinä. Furaania dienofiilinä käyttävien reaktioiden saannot ovat tyypillisesti matalat ja reaktioajat hitaat, mutta reaktiot antavat lisää tietoa furaanin reaktiivisuudesta. Muun muassa kahden furaanimolekyylin välistä DA-reaktiota on kyetty hyödyntämään välivaiheena bentsofuraanin valmistuksessa biomateriaalia polttamalla CFP:llä (Catalytic Fast Pyrolysis).⁶

3. DIELS–ALDER-TUOTTEIDEN JATKOREAKTIOT

Furaanin DA-reaktioiden tuotteille on useita käyttökohteita, mutta DA-adduktit ovat harvoin käytössä sellaisinaan. DA-adduktien ominaisuuksia hyödynnetään jatkoreaktioissa, joilla haluttu lopputuote valmistetaan. Furaanirakenne tarjoaa ainutlaatuisia mahdollisuuksia uusiin reitteihin aiemmin petrokemikaaleista valmistettujen rakenteiden synteesiin ja erilaisten ominaisuuksiltaan vaihtelevien polymeerimateriaalien valmistamiseen. Karkeasti nämä käyttökohteet voidaan jakaa aromaattisten yhdisteiden valmistukseen, polymeerien valmistukseen ja reversiibeihin sovelluksiin.⁴ Furaanin DA-reaktiota pystytään hyödyntämään välivaiheena aromaattisten yhdisteiden, kuten bentseenin ja *p*-ksyleenin valmistuksessa uusiutuvasta materiaalista raakaöljyn jalostuksen sijaan.^{7,11} Polymeerien valmistamisessa DA-reaktiota voidaan käyttää esimerkiksi yksittäisten monomeerien yhdistämiseen polyadditiolla funktionalisoimalla monomeerejä DA-pareilla. Yleisesti käytetty menetelmä on furaanin sisältävän monomeerin sekä toisen maleimidin sisältävän monomeerin yhdistäminen keskenään DA-reaktiolla.⁴ Lisäämällä funktionaalisten ryhmien lukumäärää monomeerissa on myös mahdollista valmistaa epälineaarisia verkostoja.⁴ Reversiibelit sovellukset tulevat esiin furaanin DA-reaktiolla valmistettujen polymeerien kierrätyksessä ja korjattavuudessa rDA-reaktion avulla. Lisäksi reversiibelisyyttä voidaan hyödyntää uusien materiaalien, kuten itsekorjautuvien yhdisteiden ja muotoonsa palautuvien materiaalien valmistuksessa.^{4,5}

3.1. Aromaattiset yhdisteet

Monet aromaattiset yhdisteet, kuten metyylibentseenit¹¹, ovat teollisuuden kannalta tärkeissä rooleissa monien erilaisten jokapäiväisten materiaalien valmistuksessa.⁶ Yleisiä näistä yhdisteistä valmistettavia tuotteita ovat erilaiset muovit, pinnoitteet ja maalit.⁶ Teollisesti monia näistä aromaattisista yhdisteistä tuotetaan raakaöljyn jalostamisen kautta. Luonnonvarojen rajallisuuden vuoksi näille yhdisteille on pyritty etsimään kestävämpiä sekä uusiutuvia biomateriaaleja hyödyntäviä valmistustapoja.¹¹ Eräitä näistä ehdotetuista valmistustavoista ovat furaanin sykloadditiot.^{7,11} Furaanin DA-reaktion kautta valmistettavista yhdisteistä keskeisimpien ja kysytyimpien aromaattisten yhdisteiden joukkoon kuuluvat muun muassa tolueni, bentseeni ja *p*-ksyleeni.^{7,11} Näistä *p*-ksyleeni on erityisen haluttua, koska se on lähtöaine PET-muovien tuottamisessa käytetyn tereftaalihapon synteessissä.^{7,11} DA-reaktioita voidaan hyödyntää myös rakenteellisesti monimutkaisempien kemikaalien, kuten *m*-ksyleenidiamiinin ja trimelliittihapon, valmistamiseen.⁶

Aromaattisten yhdisteiden valmistaminen furaanin DA-reaktion avulla noudattaa furaanin DA-reaktioille tyypillisiä piirteitä sekä FMO-teoriaa. Käyttökohteelle merkittävänä erona on reaktioreittien hyödyntäminen, jotka poissulkevat rDA-reaktion tapahtumisen sivureaktionä täysin.⁶ Tämä pyritään toteuttamaan huoneenlämmössä tapahtuvalla aromatisoinnilla sekä kemiallisesti muuttamalla adduktin rakennetta retro-reaktion estämistä varten.⁶ Aromatisointi voidaan toteuttaa DA-reaktion kanssa joko sarjassa tai yhdessä riippuen halutun adduktin rakenteesta.⁶ Käyttökohteelle yleinen ongelma on aromatisointivaiheen mahdolliset sivureaktiot, jotka laskevat aromatisoituneen tuotteen saantoa. Esimerkki DA-adduktin aromatisoinnista dehydrataatiolla on esitetty kuvassa 6.

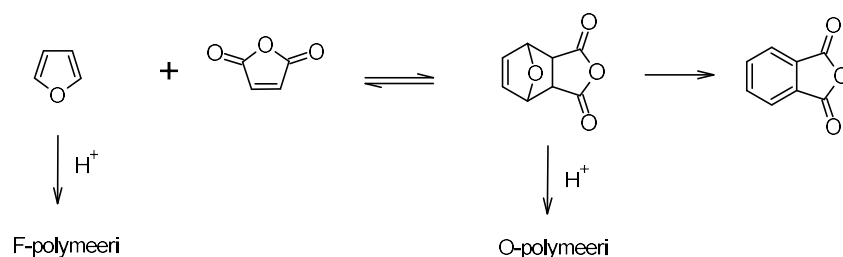


Kuva 6: Ftaalihanhydridin synteesi furaanista ja MA:sta¹⁰

Adduktin rakenteen lämpöherkkyys sekä substituenttien vaikutus adduktin kiehumispisteeseen lisäävät kilpailevia reaktioita ja tekevät aromatisoinnista haastavamman.¹⁰ Yleisiä kilpailevia reaktioita voivat olla adduktin polymeroituminen ja adduktin hajoaminen lähtöaineiksi rDA-reaktion kautta.¹⁰ Näitä sivureaktioita sekä niiden vaikutuksia voidaan tarkastella eri tutkimusten kautta.

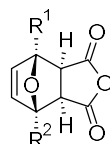
S. Melvinin tutkimuksessa MA:n ja 2-metyylifuraanin välistä DA-reaktiota pyrittiin kehittämään happoja käyttämällä.¹² Tutkimuksessa korkein saavutettu DA-tuotteen saanto oli 66 % -45 °C:ssa sulfolaaniin ja väkevän rikkihapon seosta käyttäen.¹² Dehydrataatiolla syntyvää aromatisoitunutta adduktia onnistuttiin valmistamaan 25 % selektiivisyydellä käyttämällä 3-metyyliftaalihappoa 0 °C:n lämpötilassa väkevän rikkihapon kanssa.^{10,12} Loput 75 % reagoivat muiksi tuotteiksi sivureaktioiden kautta. Tutkimus nostaa erityisesti esiin happokatalysoidun dehydrataation kanssa kilpailevan rDA-reaktion vaikutusta tähän saantoon.¹² Tutkimuksessa huomattiin suora yhteys reaktiotuotteiden sekä -lämpötilan välillä.¹² Korkeammissa lämpötiloissa rDA-reaktion tuotteiden määrä nousi ja dehydrataatiolla saatavien tuotteiden määrä laski.¹² Lämpötilaa nostamalla halutun aromatisoituneen tuotteen saantoa voitiin siis nostaa rDA-reaktion ehkäisemisen avulla.

Lämpötilan vaikutus näkyy myös uudemmassa E. Mahmoudin ryhmän tutkimuksessa, jossa myös lähtöaineiden sekä DA-reaktion adduktin polymeroitumista tutkittiin tarkemmin.¹⁰ Metaanisulfonihapon (MSA) aromatisoinnille todettiin kaksi mahdollista sivureaktioreittiä polymeroinnille: DA-adduktin polymerointi ja rDA-reaktiassa syntyvän furaanin polymerointi.¹⁰ MSA:n synteessin reaktioreitti ja sen aikana tapahtuvat polymerointireaktiot on havainnollistettu kuvassa 7.



Kuva 7: MSA:n synteessin polymerointisivireaktiot¹⁰

DA-reaktion adduktin substituenteilla on myös yhteys polymeroinnin tapahtumiseen. Substituentit toimivat suojaavina ryhminä reaktiolle vähentäen polymeroinnin tapahtumista samalla nostoen aromatisoinnissa syntyvien tuotteiden saantoa.¹⁰ Metyylisubstituenttien määrän kasvattaminen adduktissa nosti aromaattisten tuotteiden saantoa.¹⁰ Substituenttien vaikutus kuvan 7 reaktion DA-adduktin aromatisointiin on esitetty taulukossa 2.

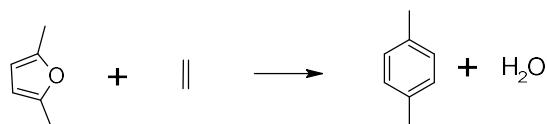


Taulukko 2: Substituenttien vaikutus dehydrataatioon puhtaassa MSA:ssa 25 °C:ssa 3 tunnin jälkeen¹⁰

R ₁	R ₂	Aromaattisten tuotteiden saanto (%)
H	H	14
CH ₃	H	48
CH ₃	CH ₃	66

Toinen teollisuutta läheisempi käyttökohde on yksinkertaisten aromaattisten yhdisteiden valmistaminen furaanin sisältävistä yhdisteistä ja alkeeneista katalysoidulla DA-reaktioilla. Näistä sovelluksista huomattavaa kiinnostusta herättänyt reitti on *p*-ksyleenin valmistaminen eteenistä ja DMF:stä ZSM-5 katalyyttiä hyödyntäen.^{7,11} *p*-Ksyleenin valmistaminen toimii hyvänä esimerkkinä heikosti reaktiivisten aktivoimattomien dienofiilien DA-reaktiosta, joissa reaktio-olosuhteilla sekä katalyyteillä pyritään vaikuttamaan reaktioiden saantoon ja kinetiikkaan.

Katalyyttien käytöstä riippumatta DMF:n ja eteenin välinen DA-reaktio (kuva 8) vaatii korkean aktivaatioenergian suuren HOMO-LUMO-välin ylittämiseen.¹¹ Vastaavien DA-parien reaktiot tarvitsevat tyypillisesti 200–300 °C:n lämpötilan sekä yli 50 bar paineen teollisuudessa, jotta menetelmän käyttö olisi kannattavaa ja saanto sekä reaktionopeus riittävät laajalle tuotannolle.¹¹



Kuva 8: DMF:n ja eteenin reaktio *p*-ksyleeniksi¹¹

p-Ksyleenin valmistamista furaanin DA-reaktiolla on kehitetty zeoliittipohjaisten katalyyttien ja liuottimien hyödyntämisen avulla.^{7,9} Reaktioreiteissä DA-reaktion on havaittu olevan reaktionopeuden kannalta määräävä vaihe ja vaikka katalysointi ei ole reaktion tapahtumisen kannalta välttämätöntä, reaktionopeutta voidaan nostaa Lewis-happoja käyttämällä sekä reaktion tapahtuessa mikrohuokosissa.¹¹ Lisäksi Brønsted-Lowryn-happojen paikkoja sisältävät katalyytit voivat katalysoida dehydrataatiota.¹¹ Näin ollen molempien Brønsted-Lowryn-happojen että Lewis-happojen paikkoja sisältävien katalyyttien soveltaminen olisi ideaalia.¹¹ Tämä on johtanut ominaisuuksia yhdistävien katalyyttien, kuten happamia paikkoja sisältävien zeoliittien, hapolla pestyn aktivoitun hiilen sekä happamien silika-alumiini arogeelien käyttöön.⁷ Katalyyteillä voidaan myös vaikuttaa reaktioiden tuotteiden kuten *p*-ksyleenin selektiivisyyteen.⁶

p-Ksyleeni ei lainkaan ole ainoa furaanin ja alkeenien DA-reaktiolla tuotettava aromaattinen yhdiste. Aromaattisia yhdisteitä pystytään valmistamaan teollisesti DA-reaktioita hyödyntäen useilla eri ratkaisulla. Yu-Ting Chengin tutkimusryhmä esittelee yhtä erilaisia aromaattisia yhdisteitä samanaikaisesti tuottavaa menetelmää.⁷ Julkaisussa eri aromaattisia yhdisteitä valmistettiin furaanista ja sen rakenteen sisältävistä yhdisteistä yksivaiheisella prosessilla, CFP-menetelmällä (Catalytic Fast Pyrolysis), 450–600 °C lämpötilavälillä.⁷ Prosessissa kiinteää biomassaa syötetään zeoliittikatalyyttejä sisältävään hyötyreaktoriin, jossa biomassaa kuumennetaan äkillisesti kohdelämpötilaan.⁷ Tämä aiheuttaa biomassan hajoamisen pyrolyysillä höyryksi, joka reagoi katalyytin huokosissa lopputuotteiksi.⁷ Menetelmä tuottaa aromaattisia yhdisteitä, alkeeneja, hiilimonoksidia, hiilidioksidia, vettä ja koksia.⁷ Yu-Ting Chengin tutkimusryhmä syötti reaktoriin furaania ja sen johdannaisia samanaikaisesti alkeenien seoksen kanssa sekä tutki eri syötteiden vaikutusta syntyviin tuotteisiin. Työn tarkoituksena oli tunnistaa furaanille keskeisiä reaktioita, joita tapahtuisi prosessissa jalostamattoman biomassan syöttämisen yhteydessä.⁷ Tutkimuksessa saatuja tuloksia ja tuotettujen aromaattisten yhdisteiden jakaumia on esitetty taulukossa 3.

Taulukko 3: Syötteen alkeiden seoksen ja aromaattisten tuotteiden selektiivisyydet eri furaanin sisältäville syötteille CFP-menetelmällä.⁷ ^a 2MF on lyhenne yhdisteelle 2-metyylifuraani. ^b FA on lyhenne yhdisteelle furfuryylialkoholi.

Syötteen perustiedot

Syötetty dieeni	Furaani	Furaani	2MF ^a	2MF ^a	Furfuraali	FA ^b
Kantajakaasu	He	2 % propeeni	He	2 % propeeni	He	He
Lämpötila (C)	600	300	600	300	600	600
Furaanin konversio (%)	48	14	98	13	100	100
Aromaattisten tuotteiden saanto (%)	29,3	34,5	47,3	51,7	16,7	42,4

Syntyneiden aromaattisten yhdisteiden jakauma eri syötteillä (%)

Bentseeni	27,5	1,9	23,8	0,9	35,5	9,1
Tolueneeni	25,1	20,9	24,5	9,2	28,6	13,1
Ksyleenit	4,6	47,1	9,2	51,3	6,9	13,3
Styreenit	9,8	0	4,8	0	6,9	9,6
Indeenit	20,6	8,4	25,4	3,4	11,3	33,4
Naftaleenit	11,2	1,9	10,1	1,0	10,3	17,1
Alkylibentseenit	1,3	19,7	2,2	34,2	0,6	4,4

Reagoineiden seoksen alkeiden jakauma eri syötteillä (%)

Eteeni	38,7	10,3	28,7	9,1	38,1	43,5
Propeeni	35,1	-	35,0	-	42,8	36,1
C ₄ Alkeenit	4,3	58,9	15,6	61,2	8,2	12,5
Alleeni	4,6	0	0,3	0	4,5	3,2
C ₅ Alkeenit	14,2	17,4	17,4	20,2	5,8	4,7
C ₆ Alkeenit	3,1	12,0	3,0	9,5	0,6	0
C ₇ Alkeenit	0	1,5	0	0	0	0

Tutkimuksessa käytetty menetelmä on hyödyllinen erilaisten aromaattisten yhdisteiden tuottamiseksi DA-reaktion kautta yksittäisellä reaktorilla. Reaktoria voidaan siis käyttää teollisesti yleisimpien aromaattisten yhdisteiden valmistuksessa epäselektiivisesti. Taulukon 2 furaanin ja 2MF:n tuloksia vertaamalla huomataan, miten propeenin lisääminen syötteeseen vaikuttaa aromaattisten yhdisteiden sekä varsinkin ksyleenien selektiivisyyteen. Furaanin, 2MF:n ja furfuraalin aromaattisten yhdisteiden jakauma on varsin samankaltainen, mikä viittaa samankaltaisiin reaktioreitteihin ja välimuotoihin kaikkien kolmen välillä.⁷ Tämä voi johtua yhdisteiden hajoamisesta tai sidosten katkeamisesta ennen konversiota. FA tuotti muita huomattavasti enemmän polysyklisiä yhdisteitä. Suurimmat selektiivisyydet nähdään pienemmällä aromaattisilla rakenteilla sekä alkeeneilla ja selektiivisyydet laskevat rakenteiden koon kasvaessa. Nämä havainnot antavat prosessille joustavuutta tiettyjen yhdisteiden selektiivisyyksien optimoinnille.

Tutkimus toimii hyvänä esimerkkinä mahdolliselle prosessille aromaattisten yhdisteiden teollista tuotantoa varten. Sama tutkimusryhmä on aiemmassa tutkimuksessaan osoittanut CFP:n soveltuvan aromaattisten yhdisteiden ja alkeenien tuottamiseen puusta.⁷ Tämä tutkimus osoittaa että, puusyötteellä syntyvien alkeenien kierrättäminen reaktorissa voisi siis nostaa aromaattisten yhdisteiden saantoa.⁷ Myös alkeenien erottamisella ja valikoidulla syötteellä voidaan pyrkiä parantamaan haluttujen aromaattisten yhdisteiden saantoa.

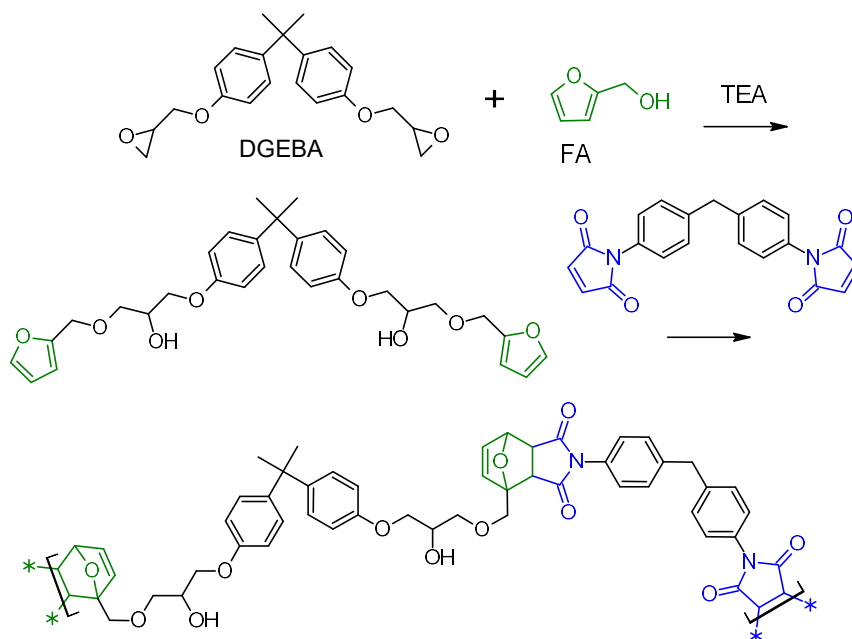
3.2. Polymeerit

Telekeelisiä dieeni- ja dienofiili-monomeerejä syntesoimalla on mahdollista valmistaa polymeerejä polyaddition kautta.⁴ Tämän reaktioreitin hyödyntäminen aloitettiin vuonna 1961 ja 25 vuotta tämän jälkeen DA-polyadditioissa aloitettiin käyttämään furaani/maleimidi -paria.⁴ Tämän aloittaneessa Tesoron ja Sastrin artikkelissa siloksaani funktionalisoitiin kahdella furaanin sisältävällä rakenteella monomeeriksi, joka reagoi bismaleimidin kanssa DA-polyadditiolla lopulliseksi polymeeriksi.⁴ Reitissä siis valmistettiin toisen DA-parin sisältävä AA-monomeeri, joka reagoi polyaddition kautta toisen parin sisältävän BB-monomeerin kanssa.^{4,13,14} Tämän julkaisun jälkeen furaanin DA-reaktiot ovat löytäneet myös käyttöä sidosaineiden, muotomuistimateriaalien ja pinnoitteiden valmistuksessa.⁴ Polymeroitumisreaktio voidaan toteuttaa myös useita funktionaalisuuksia sisältävillä monomeereillä. Monomeeri voi sisältää DA-parin lisäksi toisen funktionaalisen ryhmän,^{4,14} monomeeri voi olla molemmat DA-parit sisältävä AB-monomeeri^{4,15} ja monomeeri voi sisältää useita saman DA-parin rakenteita epälineaaristen rakenteiden synteisiä varten.^{4,15}

DA-reaktion hyödyntämisen etu polymeerikemiassa perustuu sen rDA-reaktion käyttämiseen luotujen polymeerien kierrätyksessä ja korjaamisessa katkaisemalla rakenne takaisin monomeereiksi.⁴ Vaikka polymeerin katkaiseminen depolymeroinnin kautta on mahdollista, sen vaatima lämpötila on huomattavasti rDA-reaktioon tarvittua lämpötilaa korkeampi. Jos DA-reaktiolla valmistetun polymeerin lämpökestävyyttä halutaan parantaa, se voidaan aromatisoida rDA-reaktion estämiseksi.⁴

Tesoron ja Sastrin julkaisun jälkeen kiinnostus tunnettujen polymeerien valmistamiseen menetelmän avulla nousi.⁴ Tätä AA-monomeerejä hyödyntävää menetelmää on käytetty useiden polymeerien, kuten epoksien valmistuksessa¹³ ja kiinaöljystä¹⁴ syntesoitujen polymeerien valmistuksessa. Zolghar tutkimusryhmineen valmisti furaanin DA-reaktiota hyödyntävän semi-IPN (semi-Interpenetrated Polymer Network) materiaalin funktionalisoimalla valmista epoksihartsia.¹³ Työssä käytetty epoksi DGEBA funktionalisoitiin AA-monomeeriksi substituutioreaktion kautta kahdella FA molekyylillä.¹³

Tämän jälkeen AA-monomeeri reagoi DA-polyadditiolla maleimidilla funktionalisoidun BB-monomeerin kanssa.¹³ DA-polyadduktin reaktio on esitetty kuvassa 9.



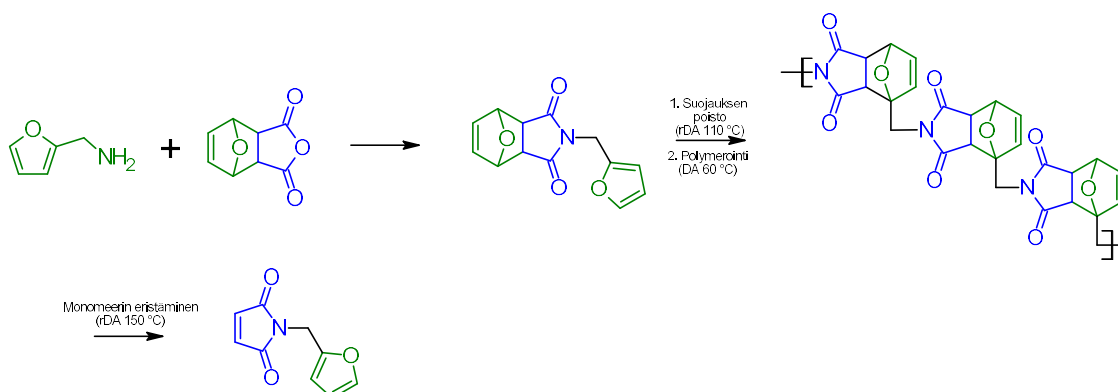
Kuva 9: DGEBA:n funktionalisointi ja polyadditio. ^a TEA on lyhenne trietyyliamiinista¹³

Kuvassa 9 furaanirakenne on esitetty vihreällä värillä reaktion ensimmäisessä vaiheessa ja tässä muodostuvassa AA-monomeerissä sekä polyadduktissa. BB-monomeeri valmistettiin funktionalisoimalla DDM (4,4'-metyleenidianiliini) maleimidilla. Maleimidi on esitetty kuvassa 9 sinisellä värillä.¹³ Kuvan 9 DA-polyaddukti sekoitettiin valmistamisen jälkeen DGEBA:sta ja DDM:stä valmistettuun epoksiverkostoon semi-IPN materiaalin valmistamista varten.¹³ Furaanin DA-reaktion hyödyntäminen mahdollisti sen reaktion termoreversiibelisyyden ja itsekorjautumisen ominaisuuksien hyödyntämisen valmistetussa materiaalissa. Ominaisuuksien lisäämisen avulla kyetään parantamaan materiaalin käyttöikä ja samalla vähentämään siitä syntyvän saasteen määrää sen hajotuksen helpottuessa.¹³ Tutkimusryhmä on aikaisemmassa tutkimuksessaan käyttänyt välttämättömänä liuottimena DMF:ää (DiMetyyliFormamidi) itsekorjautuvan DA-verkoston valmistamista varten.¹³ Tämän tutkimuksen avulla onnistuttiin hyödyntämään reittiä ilman liuottimia ja samalla välttämään myrkyllisen DMF:n käyttämistä.¹³

Toinen tutkimuksessa esiintyvä piirre furaanin DA-reaktion hyödynnykselle on, kuinka moninaisia rakenteita DA-polymeroinnilla voidaan liittää yhteen. Vuorovaikutuksesta käytetään myös termiä ”click-kemia”, joka kuvaa reaktioiden suoraviivaisuutta ja atomitaloudellisuutta.¹⁴ Menetelmää on käytetty muun muassa kiinaöljyn polymeroinnissa furaanin ja toisen rakenteessa olevan dieenin DA-reaktiolla.¹⁴ Kiinaöljy on helposti sekä suhteellisen edullisesti *Vernicia fordii* -puulajikkeen pähkinöistä uutettava yhdiste.¹⁴ Atomitaloudellinen reitti edullisten ja uusiutuvien yhdisteiden valmistamiseen on houkutteleva kestävä kehityksen näkökulmasta.

Kiinaöljyn polymeroitumista DA-reaktiolla käsitelty tutkimus yhdisti aluksi furaanirenkaan toiseen monomeeriin furfuryyliamiinin aminolyysillä kiinanöljyn esteriryhmien kanssa.¹⁴ Tämän seurauksena reaktiossa muodostunut rasvahappo sisälsi molemmat furaanin sekä trieenin dieeniset osat.¹⁴ Kolme bismaleimidia reagoi molempien dieenisten osien kanssa DA-polykondensaatiolla lopulliseksi tuotteeksi.¹⁴ Polymeerit siis sisälsivät kahta erityyppistä DA-adduktia. Polymeerin lämpökäsittelyn aikana furaani/maleimidi -parin havaittiin käyvän rDA-reaktio noin 100 °C, kun taas trieenien kanssa reagoineet maleimidit pysyivät kiinni termisesti irreversiibelissä adduktissaan.¹⁴

Eri funktionaalisia ryhmiä sisältävien monomeerien ja AB-monomeerien valmistuksen etuina ovat laajempi sovellettavuus valmistettavan polymeerin ominaisuuksiin ja kyky syntesoida polymeeri pelkästään yhdenlaista monomeeriä käyttäen. Molemmat dieeni- ja dienofilirakenteet sisältävän AB-monomeerin valmistaminen on mahdollista DA-polyadditiota varten.¹⁵ Kuvassa 10 on esitetty reaktioyhtälö yksinkertaisen AB-monomeerin valmistamista varten.¹⁵

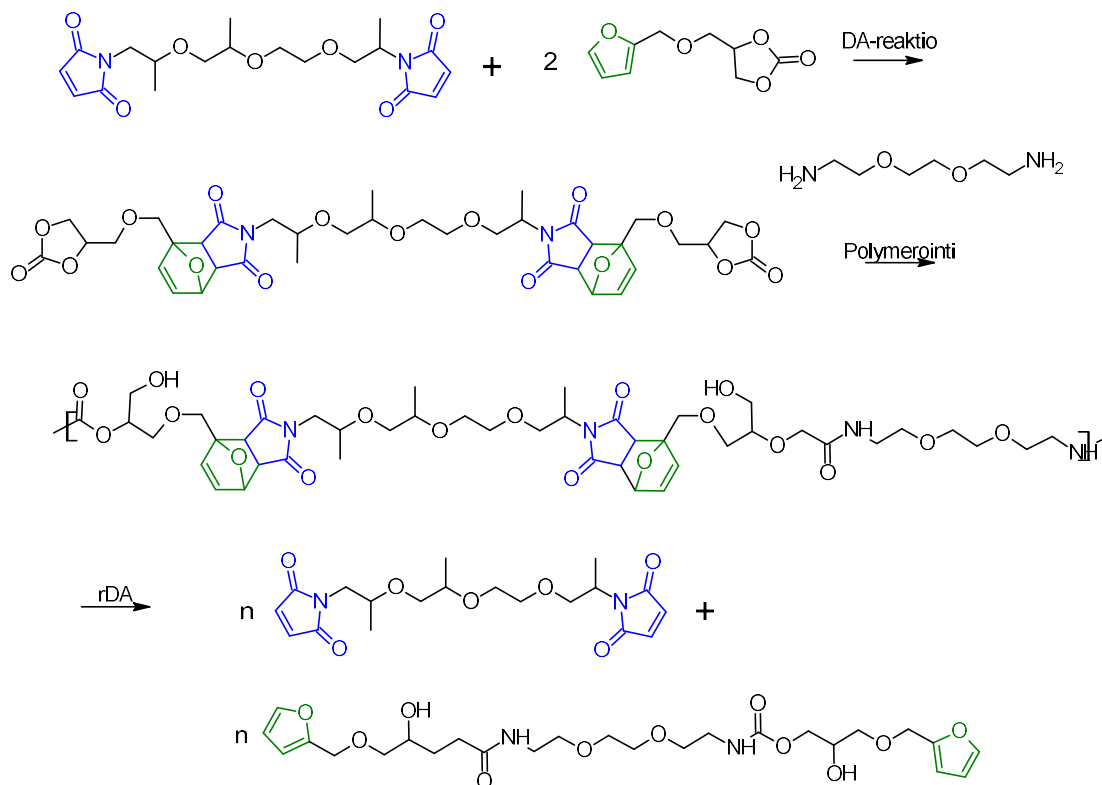


Kuva 10: AB-monomeerin synteesi¹⁵

Kuvan 10 AB-monomeerin hyödyntäminen avaa reittejä erittäin termoreversiibelien ja sitä kautta korjattavien polymeerien syntesointiin. Valmistettu monomeeri on termostabiili huoneenlämmössä ja se ei osoittanut merkkejä spontaanista DA-polymeroinnista kiteisessä muodossaan yli vuoden pituisen säilytyksensä aikana.¹⁵ Monomeeria on siis mahdollista valmistaa ennen sovellusta, johon kyseistä AB-monomeeria aiotaan käyttää.

Erilaisista monomeereista laajin sovellettavuus saadaan silti monomeereilla, jotka sisältävät DA-parin lisäksi toisen funktionaalisen ryhmän. Nämä monomeerit kykenevät reagoimaan DA-reaktion jälkeen muilla jatkoreaktioilla. Tällaista monomeeria on hyödynnetty pinnoitteissa, liima-aineissa sekä tiivisteissä hyödynnettävien polyuteraanien (PU) valmistuksessa.¹⁶ Kyseisten yhdisteiden silloitettavat sovellukset ovat laajasti käytettyjä, mutta silloitus tekee materiaaleista myös vaikeasti kierrätettäviä.¹⁶ Linearisissa polymeereissä tämä johtuu ketjujen väleissä olevista tärkeistä vetysidoksista.¹⁶ Vaikeaa kierrätettävyyttä ja tuotteen käyttöikää voidaan silti parantaa DA-reaktiolla.

Kuvassa 11 on esitetty DA-reaktiota käyttävä reaktioyhtälö PHU materiaalin (Poly(HydroxyUrethane)) valmistamista varten.¹⁶



Kuva 11: Termoreversiibelin PHU:n synteysi DA-reaktion kautta¹⁶

Kuvassa 11 furanin ja maleimidin välisessä DA-reaktiossa muodustava addukti polymeroidaan diamiinilla halutuksi polymeeriksi. Käytetty monomeeri siis sisältää furanirakenteen DA-reaktiota varten ja syklokarbonaattirakenteen myöhempää polymerointia varten. Retro-DA-reaktio mahdollistaa polymeerin lämpöohjatun katkaisemisen osiksi, jotka voidaan liittää takaisin yhteen rakenteen korjausta varten.

Työssä nousi esille haasteita DA-reaktion hyödyntämisessä yhdessä muiden reaktioiden kanssa polymeerien valmistamisessa. Renkaanavautumispolymerointi vaati TBD (triatsabisyklodekeeni) katalyytin käyttöä DA-adduktin huonon termostabiilisuuden takia.¹⁶ Tämä on syy multifunktionaalisen polymeerin käyttöön. Polymeroinnin toteuttaminen syklokarbonaatin avulla antaa joustavuutta maleimidin suojaamista varten.¹⁶ Liian suuri reaktiolämpötila johtaisi rDA-reaktion tapahtumiseen ja tässä syntyvän maleimidin herkkään reaktiivisuuteen käytettyjen amiinien kanssa sivutuotteeksi.¹⁶

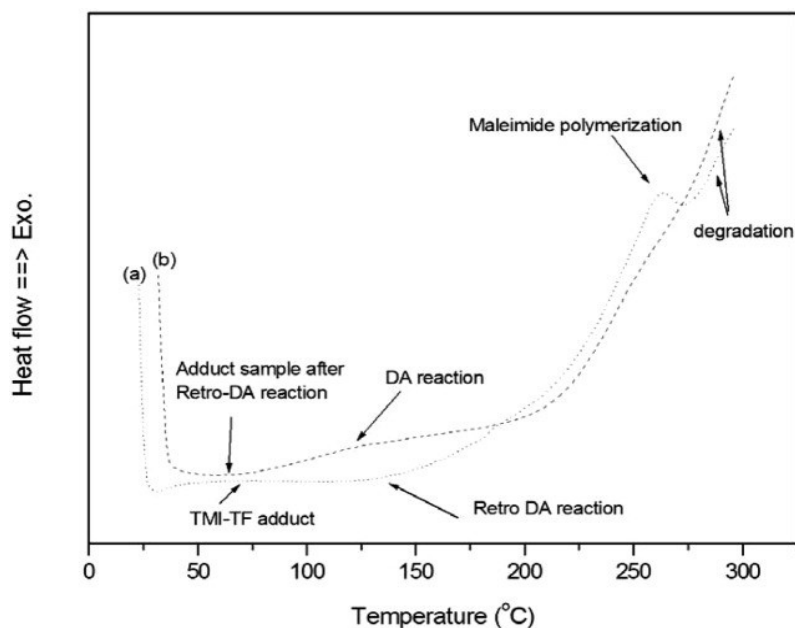
3.3. Reversiibelit sovellukset

Furaanin DA-reaktioiden suurinta kiinnostusta herättänyt sovelluskohde on reaktion termoreversiibelisyyden hyödyntäminen itsekorjautuvissa polymeeriverkostoissa. Polymeerien yleistymisen rakennusaineissa ja lääketieteessä on johtanut tarpeeseen parantaa materiaalien rasiuksenkestokykyä ja käyttöikä, joka ei ole mahdollista keinotekoisille polymeereille.⁵ Tämä on johtanut itsekorjautuvien biomateriaaleista valmistettävien polymeerien tutkimukseen.⁵ Itsekorjautuvat materiaalit voidaan jakaa kahteen ryhmään: Autonomisiin järjestelmiin ja ärsykkeisiin reagoiviin järjestelmiin.¹⁷ Autonomiset järjestelmät toimivat rakenteen sisälle kiinnitettyjen korjausaineiden avulla, jotka vapautuvat rakenteesta materiaaliin kohdistuvan rasitteen seurauksena.¹⁷ Yleisiä nestemäisiä korjausaineita ovat esimerkiksi disyklopentadieeni ja norborneeni.¹⁷ Kiinnostus lämpöohjattavan DA-reaktion käyttämiseen autonomisten järjestelmien sijaan perustuu näiden rakenteiden keskeiseen ongelmaan. Autonomisia järjestelmiä on mahdollista korjata vain kerran tietyssä pisteessä ja korjauksen hallittu aiheuttaminen on haastavampaa.⁵ Sillä aikaa lämpöohjattu korjaaminen on onnistuttu toteuttamaan ohjatusti sähköisellä lämmityksellä itsekorjautuville komposiittimateriaaleille.⁵

Furaanin DA-reaktion reversiibelisyyttä voidaan hyödyntää kaikilla monomeerityypeillä, mutta ominaisuus suosii useilla DA-parin rakenteilla funktionalisoituja monomeerejä. Yhdellä rakenteella substituotujen ketjujen liikkuvuus on suhteellisesti heikompi polysubstituotuihin yhdisteisiin verrattaessa, koska DA-parien on haastavampaa päästä kosketukseen keskenään.⁵ Näin ollen useampi rakenne antaa mahdollisuuden tiheämpään verkostoitumiseen.⁵

Eräs keino välttää tarvetta liuottimille itsekorjautuvien polymeerien valmistuksessa on matalan sulamispisteen bismaleimidimonomeerien käyttäminen.¹⁸ Toisaalta tämä menetelmä johtaa muodostuvan ristikytketyn verkoston tiheyden laskemiseen.¹⁸ Ying-Ling Liun tutkimusryhmä ehdottaa vaihtoehtoisena menetelmänä huoneenlämmössä nestemäisten monomeerien seoksen prosessointia ilman liuottimia tai matalassa lämpötilassa kiehuvien liuottimien kanssa.¹⁸ Tutkimuksessa valmistettu trimaleimidi-trifuraani-addukti on liukoinen useisiin yleisiin liuottimiin, kuten asetoniin ja tolueeniin huoneenlämmössä.¹⁸ Erityisesti asetonin käyttäminen mahdollisti liuottimen haihduttamisen erittäin helposti ilman riskiä rDA-reaktion tapahtumiselle ja verkoston katkeamiselle sen aikana.¹⁸ Tutkimuksessa valmistettiin monomeerien valmistusprosessin avulla ominaisuuksiltaan epoksidiin verrattava tuote. Monomeerien liukoisuutta tarkasteltiin, jotta näiden soveltuvuutta ajankohtaisiin epoksihartsin valmistusprosesseihin voidaan arvioida.¹⁸

Tutkimuksessa tarkasteltiin myös rDA-reaktion kulkua DSC-analyysin avulla (Differential Scanning Calorimetry). Tämän analyysin termogrammi on esitetty kuvassa 12.

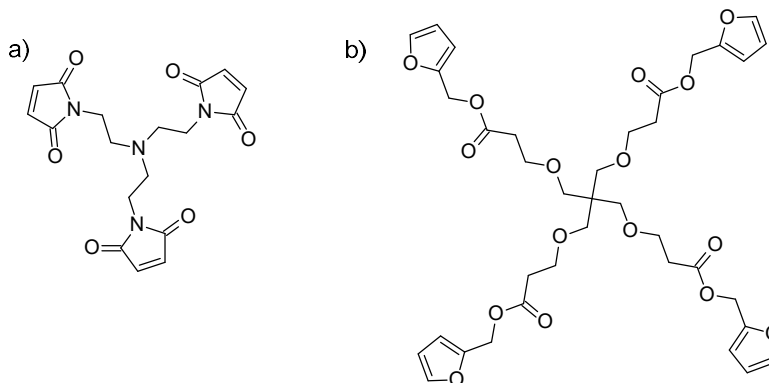


Kuva 12: Valmistetun ristikytetyn polymeerin DSC-termogrammi.¹⁸
a) Trifuraani-trimaleimidi-addukti b) vastaava addukti rDA-reaktion jälkeen

Tyypillisesti furaanin ja maleimidin adduktin rDA-reaktio vaatii noin 110 °C lämpötilan.⁴ Kuvan 12 termogrammista huomataan molempien DA-reaktion ja rDA-reaktion tapahtuvan samalla lämpötilavälillä 90–160 °C. Samalla välillä havaitaan selkeästi DA-reaktion muodostama laaja eksoterminen piikki. Retro-reaktiossa muodostuneen maleimidimonomeerin eksoterminen polymeroituminen alkoi noin 255 °C:ssa. Tämä ilmiö ei näkynyt rDA-reaktion jälkeisessä uudelleenlämmityksessä. Vapaa maleimidi reagoi siis ensisijaisesti DA-reaktion kautta takaisin adduktiksi. Korkeissa lämpötiloissa molemmat näytteet alkoivat osoittamaan merkkejä rakenteen hajoamisesta.

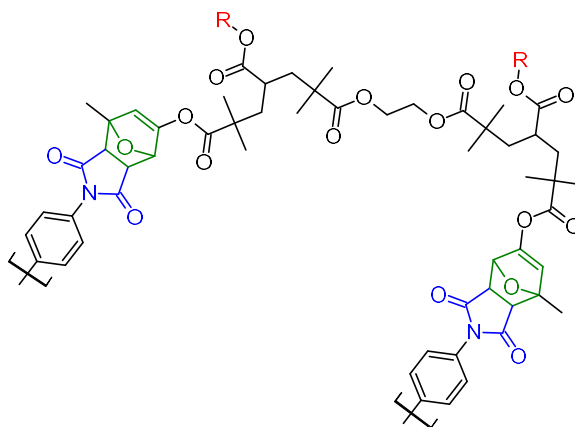
Liun ryhmä aiheutti materiaaliin viillon itsekorjaamisen tarkastelua varten. Korjauksen aluksi polymeeriä lämpökäsiteltiin 120 °C:ssa 20 minuutin ajan rDA-reaktiota varten, minkä jälkeen polymeerin annettiin korjautua DA-reaktiolla 24 tunnin ajan 50 °C lämpötilassa.¹⁸ Tutkimus osoittaa DA-reaktiota hyödyntävien materiaalien hyvää kilpailukykyä epoksihartsista valmistettavia tuotteita kohtaan. Polymeerin ominaisuudet ovat erittäin lähellä vastaavia epokseja ja suhteellisen matalassa lämpötilassa alkava itsekorjautuminen voi johtaa mahdollisuuteen korvata nämä käyttöiltään kestävämmillä materiaaleilla. Tutkimus ehdottaa polymeerille potentiaalisesti käyttökohteeksi modernia mikroelektroniikkaa, johon polymeeri soveltuu kapseli- ja eristemateriaalina.¹⁸

Furaanin DA-reaktiolla valmistettavia polymeerejä on luotu vaihtelevilla mekaanisilla ominaisuuksilla. Xianghu Chenin tutkimusryhmä valmisti ja tutki neljästä furaanirakenteesta koostuvan monomeerin sekä kolmesta maleimidirakenteesta koostuvan monomeerin muodostaman polymeerin ominaisuuksia.¹⁹ Myös Chenin ryhmän polymeerin korjautumista testattiin viiltämisellä tuotetulle vahingolle.¹⁹ Valmistetun ristikytetyn materiaalin mekaanisia piirteitä verrattiin epoksihartsin ja tyydyttymättömien polyestereiden mekaanisiin ominaisuuksiin hyvin tuloksin.¹⁹ Valmistetun materiaalin monomeerien rakenteet on esitetty kuvassa 13.



Kuva 13: Chenin ryhmän valmistaman polymeerin monomeerit.¹⁹
 a) Furaanirakenteen sisältävä monomeeri b) Maleimidirakenteen sisältävä monomeeri

Toinen erilaisia itsekorjautuvan materiaalin mekaanisia tuloksia esittävä tutkimus on Amalinin ryhmän suorittama kolmilohkosekapolymeerin synteesi furfuryylimetakrylaatin avulla.²⁰ Työssä valmistettu sekapolymeeri oli FEF (poly(Furfuryyli metakrylaatti)-*b*-poly(2-Etyyliheksyyliakrylaatti)-*b*-poly(Furfuryyli metakrylaatti)).²⁰ Ryhmä valmisti kolme erilaista polymeerirakennetta vaihtelevilla FEF:n lohkojen pituuksilla. Valmistettujen rakenteiden nimet ja niiden lohkojen pituudet olivat FEF-1 (5-10-5), FEF-2 (10-20-10) ja FEF-3 (20-20-20).²⁰ Numeroidut lohkot ovat järjestyksessä lueteltuna poly(furfuryyli metakrylaatti), poly(2-etyyliheksyyliakrylaatti) ja poly(furfuryyli metakrylaatti).²⁰ Valmistetun polymeerin rakenne on havainnollistettu kuvassa 14.



Kuva 14: Amalinin ryhmän kolmilohkosekapolymeeri²⁰

Molempien tutkimusten polymeerejä verrattiin niitä mekaanisilta ominaisuuksiltaan vastaaviin materiaaleihin. Tulosten lisäksi polymeerien itsekorjautuvuus ja kestävyys tarjoavat potentiaalin korvata verrattuja käytössä olevia materiaaleja. Taulukossa 4 on verrattu kahden Amalinin ryhmän valmistavan polymeerin, Chenin ryhmän polymeerin sekä epoksihartsin mekaanisia ominaisuuksia.^{19,20}

Taulukko 4: Itsekorjautuvien polymeerien ja epoksihartsin mekaanisia ominaisuuksia^{19,20}

Ominaisuus	FEF-1	FEF-3	Chenin ryhmän polymeeri	Epoksihartsi
Vetolujuus (MPa)	3	35,4	68	27–88
Kimmokerroin (GPa)	0,0082	0,2657	4,72	2–4,4
Venymä (%)	42,8	15,9	1,6–4,7	3–6
Puristuslujuus (MPa)	-	-	121	102–170
Puristusmoduuli (GPa)	-	-	3,1	3,4
Taivutuslujuus (MPa)	-	-	143	88–143

Taulukosta 4 huomataan, kuinka läheisesti Chenin ryhmän valmistama polymeeri muistuttaa mekaanisilta ominaisuuksiltaan kaupallisia epoksihartseja. Tämän nojalla tiettyjen epoksihartsin korvaaminen vastaavilla polymeereillä saattaa olla mahdollista. Sillä aikaa molemmilla Amalinin ryhmän polymeereillä havaitaan huomattavasti elastisempia piirteitä. Arvoiltaan FEF-1 polymeeri on verrattavissa erilaisiin synteettisiin elastomeereihin.²⁰ Taulukosta 4 havaitaan myös polymeerin pituuden kasvun vaikuttavan elastisten ominaisuuksien heikkenemiseen ja materiaalin lujuuden sekä haurauden nousuun. Tutkimuksessa tämän syyksi esitetään jäykkien poly(furfuryyli metakrylaatti)-ketjujen kokojen kasvua rakenteessa.²⁰ Furaanin DA-reaktiota hyödyntävien itsekorjautuvien materiaalien valmistaminen vaikuttaa siis soveltuvan mekaanisten ominaisuuksien kannalta vaihteleviin käyttökohteisiin. Lisäksi ominaisuudet osoittavat potentiaalia laajaan sovellettavuuteen rakenteen muutoksilla kuten FEF-1:n ja FEF-3:n tapauksessa.

Myös näiden materiaalien itsekorjautumista tarkasteltiin vastaavissa tutkimuksissa. Molemmat tutkimukset toteuttivat rDA-reaktion lämpökäsittelmällä materiaalia 120 °C:ssa typpikaasun alla.^{19,20} Chenin ryhmän polymeeriä kuumennettiin kahden tunnin ajan ja Amalinin ryhmä polymeeriä yhden tunnin ajan.^{19,20} Tämän jälkeen molemmat tutkimusryhmät antoivat DA-reaktion tapahtua monomeerien välillä 24 tunnin ajan korjautumista varten.^{19,20} Korjautuminen varmistettiin molemmissa tutkimuksissa SEM-kuvaamista käyttämällä ja Amalinin tutkimusryhmä hyödynsi korjautumisen karakterisoinnissa tämän lisäksi FTIR- sekä DSC-analyysiä.^{19,20}

Korjautumisen tapahtumisen ohella Chenin tutkimusryhmä tarkasteli korjauksen tehokkuutta.¹⁹ Valmistetulle polymeerille järjestettiin murtokoe, joka toistettiin materiaalin korjaamisen jälkeen. Kokeessa polymeerinäytteen korjautumisen tehokkuudeksi mitattiin 57 % alkuperäisen murtolastin tuloksesta. Myös lämpökäsittelyllä ja kahden puolikkaan takaisinliiton tarkkuudella havaittiin vaikutusta tulokseen. 150 °C käsittelyllä korjauksen keskiarvoiseksi tehokkuudeksi saatiin noin 50 % ja 120 °C käsittelyllä noin 41 %.¹⁹ Korkeammalla lämpötilalla rDA-reaktion tapahtuminen kasvaa ja laajempi korjautuminen saavutetaan. Kokeessa kolmannen murtokokeen tulos oli noin 80 % toisen kokeen tuloksesta.¹⁹ Itsekorjautuvat polymeerit osoittavat siis potentiaalia toistuviin korjauksiin.

4. YHTEENVETO

Furaanin Diels-Alder-reaktio on atomitehokas reitti biopohjaisten materiaalien tuotantoon. DA- ja rDA-reaktio tarjoavat vaihtoehtoisen reitin valmistaa yleisiä orgaanisia liuottimia sekä polymeerejä ilman tarvetta raakaöljyn jalostuksessa syntyville yhdisteille. Tämän lisäksi monomeerien furaanirakenteella funktionalisointi avaa uusia sovelluksia polymeerikemiassa. Valmistettavan materiaalin käyttöikä voidaan pyrkiä parantamaan toistuvalla korjaamisella sekä materiaalin kierrätettävyyttä voidaan helpottaa. Näiden lisäksi furaanin DA-reaktiolle on löydetty erikoistuneempia polymeerikemian sovelluksia myös pinnoitteiden, sideaineiden sekä muotomuistimateriaalien suunnittelussa. Furaanin DA-parin sekä näiden molempien rakenteiden substituenteilla voidaan merkittävästi vaikuttaa reaktion kinetiikkaan sekä valmistettavaan tuotteeseen.

Tästä riippumatta reaktioreitti tarjoaa myös ainutlaatuisia haasteita sekä puutteita sen tutkimuksessa. Sivureaktiot ja DA-reaktion eksoterminen luonne haittaavat prosessien laajan mittakaavan käyttöä. Lisäksi kinetiikka ovat vahvasti furaanin DA-reaktion dienofiilistä riippuvainen. Nämä ovat keskeisiä varsinkin aromaattisten yhdisteiden tuotannossa, jossa tavoiteltava DA-reaktio tietyllä tuotteella voi olla huomattavan epäsuotuisa. Furaanin DA-reaktio voi tämän vuoksi olla energeettisesti kuormittavampi ja kalliimpi ajankohtaisiin öljynjalostusmenetelmiin verrattaessa. Nämä piirteet johtavat tarpeeseen reittien optimoinnille ja tutkimukselle. Tämän ohella eri DA-parien tutkimus osoittaa näkyviä puutteita. Jopa tunnetuimman furaani/maleimidi -parin DA-reaktion reaktiolämpötiloissa on huomattavaa vaihtelua tutkimusten välillä ja eri synteisien tarkka reaktiolämpötila DA- ja rDA-reaktioiden tapahtumiselle jää tutkimuksissa useasti ilman raportointia.

Teollisen mittakaavan tuotanto ei vaikuta reaktioreiteille vielä realistiselta, mutta furaanin DA-reaktioiden potentiaali on varteenotettava. Tässä tutkielmassa käsitellyissä esimerkeissä painotettiin furaani/maleimidi -paria sen laajan tutkimuksen takia, mutta muiden bioperäisten dienofiilien tutkimus voi avata reaktioille uusia reittejä. Esimerkiksi lääketieteen sovelluksia varten tämän parin rDA-reaktion lämpötila on liian korkea realistista käytettävyyttä varten. Lisäksi kuten mainittua, jopa nämä tunnetut parit tarvitsevat tulevaisuudessa lisää tutkimusta reaktioreittien optimointia varten. Näiden avulla voidaan päätyä uusiin läpimurtoihin furaanin DA-reaktioiden sovelluksessa ja uusien ainutlaatuisia ominaisuuksia omaavien materiaalien valmistuksessa.

5. KIRJALLISUUSVIITTEET

- (1) Iroegbu, A. O.; Sadiku, E. R.; Ray, S. S.; Hamam, Y. Sustainable Chemicals: A Brief Survey of the Furans. *Chemistry Africa*. **2020**, 3 (3), 481–496. <https://doi.org/10.1007/s42250-020-00123-w>.
- (2) Zhang, T.; Li, W.; Xiao, H.; Jin, Y.; Wu, S. Recent Progress in Direct Production of Furfural from Lignocellulosic Residues and Hemicellulose, *Bioresource Technology*. **2022**, 354, 127126 <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127126>.
- (3) Clayden, J., Greeves, N., & Warren, S. Organic Chemistry, 2. Ed. Oxford: Oxford University Press, cop. **2012**.
- (4) Briou, B.; Améduri, B.; Boutevin, B. Trends in the Diels-Alder Reaction in Polymer Chemistry. *Chemical Society Reviews*. **2021**, 50 (19), 11055–11097. <https://doi.org/10.1039/d0cs01382j>.
- (5) Liu, Y. L.; Chuo, T. W. Self-Healing Polymers Based on Thermally Reversible Diels-Alder Chemistry. *Polymer Chemistry*. **2013**, 4 (7), 2194–2205. <https://doi.org/10.1039/c2py20957h>.
- (6) Cioc, R. C.; Crockatt, M.; van der Waal, J. C.; Bruijninx, P. C. A. The Interplay between Kinetics and Thermodynamics in Furan Diels–Alder Chemistry for Sustainable Chemicals Production. *Angewandte Chemie - International Edition*. **2022**, 61 (17). <https://doi.org/10.1002/anie.202114720>.
- (7) Cheng, Y. T.; Huber, G. W. Production of Targeted Aromatics by Using Diels-Alder Classes of Reactions with Furans and Olefins over ZSM-5. *Green Chemistry*. **2012**, 14 (11), 3114–3125. <https://doi.org/10.1039/c2gc35767d>.
- (8) Binder, J. B.; Raines, R. T. Simple Chemical Transformation of Lignocellulosic Biomass into Furans for Fuels and Chemicals. *J Am Chem Soc*. **2009**, 131 (5), 1979–1985. <https://doi.org/10.1021/ja808537j>.
- (9) Pieniazek, S. N.; Houk, K. N. The Origin of the Halogen Effect on Reactivity and Reversibility of Diels-Alder Cycloadditions Involving Furan. *Angewandte Chemie - International Edition*. **2006**, 45 (9), 1327–1483. <https://doi.org/10.1002/anie.200502677>.
- (10) Mahmoud, E.; Watson, D. A.; Lobo, R. F. Renewable Production of Phthalic Anhydride from Biomass-Derived Furan and Maleic Anhydride. *Green Chemistry*. **2014**, 16 (1), 167–175. <https://doi.org/10.1039/c3gc41655k>.
- (11) Maneffa, A.; Priece, P.; Lopez-Sanchez, J. A. Biomass-Derived Renewable Aromatics: Selective Routes and Outlook for p-Xylene Commercialisation. *ChemSusChem*. **2016**, 9 (19), 2736–2748. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600605>.
- (12) Newman, M. S.; Lee, V. ChemInform Abstract: IMPROVED SYNTHESIS OF 3-METHYLPHTHALIC ANHYDRIDE. *Chemischer Informationsdienst*. **1977**, 8 (33), 1267–1484. <https://doi.org/10.1002/chin.197733171>.
- (13) Zolghadr, M.; Shakeri, A.; Zohuriaan-Mehr, M. J.; Salimi, A. Self-Healing Semi-IPN Materials from Epoxy Resin by Solvent-Free Furan–Maleimide Diels–Alder Polymerization. *J Appl Polym Sci*. **2019**, 136 (40), 48015. <https://doi.org/10.1002/app.48015>.
- (14) Lacerda, T. M.; Carvalho, A. J. F.; Gandini, A. Two Alternative Approaches to the Diels-Alder Polymerization of Tung Oil. *RSC Adv*. **2014**, 4 (51), 26829–26837. <https://doi.org/10.1039/c4ra03416c>.
- (15) Lacerda, T. M.; Carvalho, A. J. F.; Gandini, A. A Minimalist Furan-Maleimide AB-Type Monomer and Its Thermally Reversible Diels-Alder Polymerization. *RSC Adv*. **2016**, 6 (51), 45696–45700. <https://doi.org/10.1039/c6ra08129k>.

- (16) Dolci, E.; Michaud, G.; Simon, F.; Boutevin, B.; Fouquay, S.; Caillol, S. Remendable Thermosetting Polymers for Isocyanate-Free Adhesives: A Preliminary Study. *Polym Chem.* **2015**, *6* (45), 7851–7861. <https://doi.org/10.1039/c5py01213a>.
- (17) Li, Z.; Yu, R.; Guo, B. Shape-Memory and Self-Healing Polymers Based on Dynamic Covalent Bonds and Dynamic Noncovalent Interactions: Synthesis, Mechanism, and Application. *ACS Applied Bio Materials.* **2021**, *4* (8), 5926–5943. <https://doi.org/10.1021/acsabm.1c00606>.
- (18) Liu, Y. L.; Hsieh, C. Y. Crosslinked Epoxy Materials Exhibiting Thermal Remendability and Removability from Multifunctional Maleimide and Furan Compounds. *J Polym Sci A Polym Chem.* **2006**, *44* (2), 905–913. <https://doi.org/10.1002/pola.21184>.
- (19) Chen, X.; Dam, M. A.; Ono, K.; Mal, A.; Shen, H.; Nutt, S. R.; Sheran, K.; Wudl, F. A Thermally Remendable Cross-Linked Polymeric Material. *Science (1979).* **2002**, *295* (5560), 1698–1702. <https://doi.org/10.1126/science.1065879>.
- (20) Kavitha, A. A.; Singha, N. K. Smart “All Acrylate” ABA Triblock Copolymer Bearing Reactive Functionality via Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Demonstration of a “Click Reaction” in Thermoreversible Property. *Macromolecules.* **2010**, *43* (7), 3193–3205. <https://doi.org/10.1021/ma902203r>.

Selvennys käytettyjen materiaalien oikeuksista

Kuva 12: Copyright © 1999-2024 John Wiley & Sons, Inc or related companies. All rights reserved, including rights for text and data mining and training of artificial technologies or similar technologies.