

از پلیمر شدن زنده تا پلیمر شدن فناپذیر

From Living to Immortal Polymerization

علی رحمت پورلیاسی، احمد بنی‌هاشمی

دانشگاه شیراز، دانشکده علوم، بخش شیمی، آزمایشگاه پلیمر

دریافت: ۷۵/۶/۱۳۸۵، پذیرش: ۷۵/۶/۱۳۸۵

چکیده

برای دستیابی به درجه بالایی از کنترل در معماری زنجیر پلیمر، فنون پلیمر شدن زنده و فناپذیر را می‌توان بکار برد. کمپلکسهای متالوپروفرین برخی از فلزات واسطه و اصلی به عنوان آغازگر برای پلیمر شدن زنده طیف گسترده‌ای از مونومرهای ناهور حلقه و وینیلی بکار می‌روند که با استفاده از آنها پلیمرها و کوپلیمرهای دسته‌ای متنوع با توزیع وزن مولکولی باریک ایجاد می‌شوند. در پلیمر شدن برخی از مونومرهای ناهور حلقه همچون اپوکسیدها و لاکتونها با آغازگر متالوپروفرین و در مجاورت ترکیب پروتون‌دار مناسب، پلیمرهایی با توزیع وزن مولکولی باریک حاصل می‌شود که تعداد مولکولهای پلیمر آن بالغ بر تعداد مولکولهای آغازگر است. این واقعیت، ماهیت فناپذیر بودن این نوع پلیمر شدن را به سبب واکنش پذیری غیرعادی متالوپروفرین اثبات می‌کند. بهره‌گیری از ماهیت فناپذیری این نوع پلیمر شدن، روشی جدید و کارا برای سنتز کوپلیمرهای دسته‌ای و پلیمرهای عامل دار شده انتهایی شمار می‌رود.

واژه‌های کلیدی: متالوپروفرین، پلیمر شدن زنده، پلیمر شدن فناپذیر، آغازگر، توزیع وزن مولکولی

Key Words: metalloporphyrin, living polymerization, immortal polymerization, initiator, molecular weight distribution

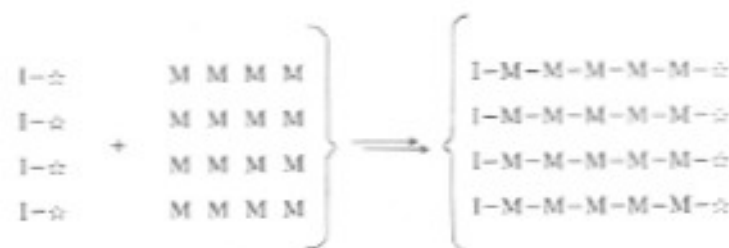
مقدمه

کنترل وزن مولکولی در سنتز پلیمرها اهمیت بسزایی در طراحی مولکولی این مواد با خواص مشخص دارد. هر چند این مهم تا به حال از طریق پلیمر شدن زنده برخی مونومرهای وینیلی و حلقه‌ای با روشهای کاتیونی و آنیونی و برخی از اولفینهای حلقه‌ای تحت فشار و مونومرهای استنشاقی دارای استخلافهای حجیم با روش حاشه‌جایی مسیر شده است [۱].

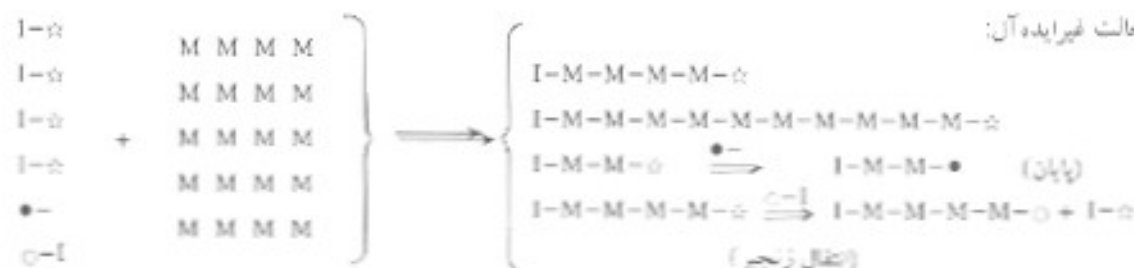
برخلاف برخی از درشت مولکولهای طبیعی همچون پروتئینها و نوکلئیک‌اسیدها، پلیمرهای سنتزی به استثنای آن گروه که از روش مرحله‌ای بدست می‌آیند توزیع وزن مولکولی پهن دارند. یعنی شامل مخلوطی از درشت مولکولهای با وزن مولکولی و طول متفاوتند. توزیع وزن مولکولی پهن نتیجه ناهور بودن و عدم بکواختی رشد زنجیر

پلیمر است. شکل ۱ پلیمر شدن افزایشی مونومر سیر نشده M را با آغازگر 10^{-5} نشان می‌دهد که در آن رشد زنجیر از یک مولکول پلیمر با واکنش 10^{-5} و M برای ایجاد گونه فعال 10^{-5} -I-M آغاز شده (مرحله شروع) و سپس با افزایش پی در پی M به 10^{-5} -I-M دنبال می‌شود (مرحله انتشار). در نتیجه، پلیمری با وزن مولکولی زیاد (10^{-5}) -I-M وجود می‌آید. روشن است که چنانچه مرحله شروع خیلی سریعتر از انتشار باشد (حالت الف) و انتشار همه مولکولهای پلیمر در حال رشد بطور بکواخت و هماهنگ پیش رود (حالت ب)، در آن صورت باید پلیمری با وزن مولکولی بکواخت تشکیل گردد (MWD باریک). با این حال، به دلیل وقوع واکنشهای جانبی در بطن پلیمر شدن همچون واکنشهای پایان و انتقال زنجیر، غیرفعال شدن برگشت‌ناپذیر گونه‌های در حال رشد اجتناب‌ناپذیر است. زیرا، این واکنشهای جانبی مانع از

(الف) حالت ایده آل (پلیمر شدن زنده)



(ب) حالت غیر ایده آل:



شکل ۱- پلیمر شدن افزایشی مونومر سیر نشده.

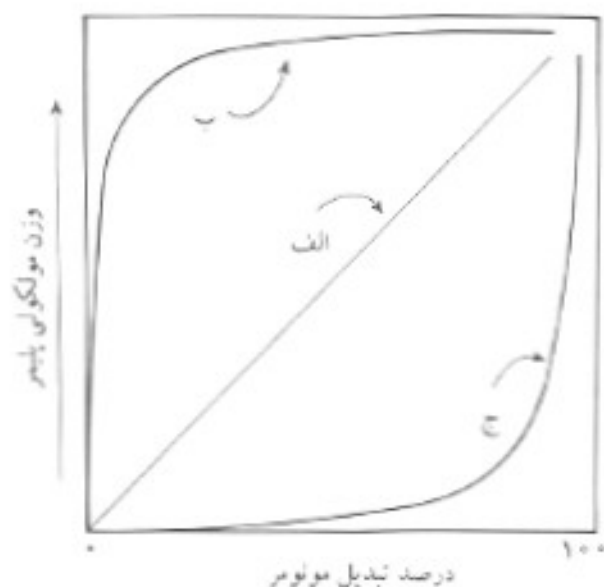
نسی توسعه مرحله آغاز به انتشار و همچنین میزان وقوع واکنشهای جانبی در طول رشد زنجیر دارد. پیشرفتهای قابل توجهی در زمینه پلیمر شدن زنده توسط اینوآیدا از اوایل دهه ۱۹۸۰ برای کشف آغازگرهای متنوع جدید انجام گرفته است [۴]. پژوهشگران دریافته اند که برخی از کمپلکسهای متالویرفرین به عنوان آغازگرهای کارا و موثر برای پلیمر شدن زنده عمل می کنند که مهمترین ویژگی آنها

رشد هماهنگ و یکپارچه زنجیرهای پلیمر می شود و به موجب آن پهن شدن MWD پلیمر نتیجه خواهد شد.

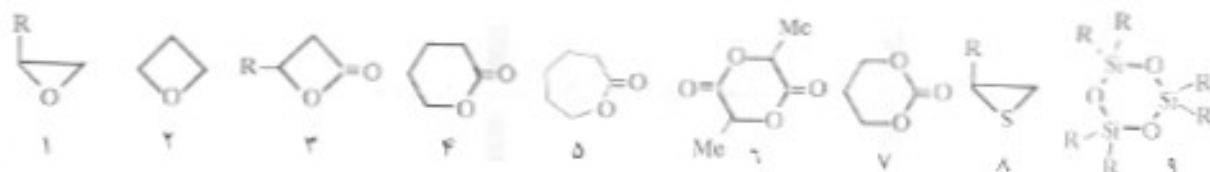
در سال ۱۹۵۶ زواراک برای اولین بار تشکیل پلیمری با MWD باریک را در جریان مطالعات خود درباره فرایند انتقال الکترون بین معرفهای آبی فزنی و ترکیبات سیر نشده در شرایط کاملاً خشک و محیط بی اثر گزارش کرد [۲]. او متوجه شد که پلیمر حاصل از استیرن در مجاورت سدیم فلزاید، MWD خیلی باریک دارد که این واقعیت از روی نسبت وزن مولکولی متوسط وزنی به عددی نزدیک به یک ثابت می شود ($\frac{M_w}{M_n} \approx 1$). با افزودن خوراک جدیدی از استیرن به سیستم کاملاً پلیمر شده، مرحله دوم پلیمر شدن روی می دهد که به رشد بیشتر همه مولکولهای پلیمر در حال رشد منجر می شود. پلیمر شدن با این ویژگی پلیمر شدن زنده نامیده می شود، چون انگوی رشد پلیمر را می توان مشابه با رشد یک موجود زنده زیست شناختی دانست.

پلیمر شدن زنده از پلیمر شدن رادیکالی یا پلیمر شدن تراکمی با رسم تغییرات وزن مولکولی پلیمر بر حسب درصد تبدیل تشخیص داده می شود [۳]. در پلیمر شدن زنده، وزن مولکولی مستقیماً با درصد تبدیل متناسب است (شکل ۲، خط الف). در پلیمر شدن رادیکالی یا پلیمر شدن غیر زنده دیگر، پلیمری با وزن مولکولی زیاد در مراحل آغازی تشکیل می شود (شکل ۲، منحنی ب) و در پلیمر شدن تراکمی، پلیمر تنها در درصد تبدیل نزدیک به ۱۰۰ تشکیل می شود (شکل ۲، منحنی ج).

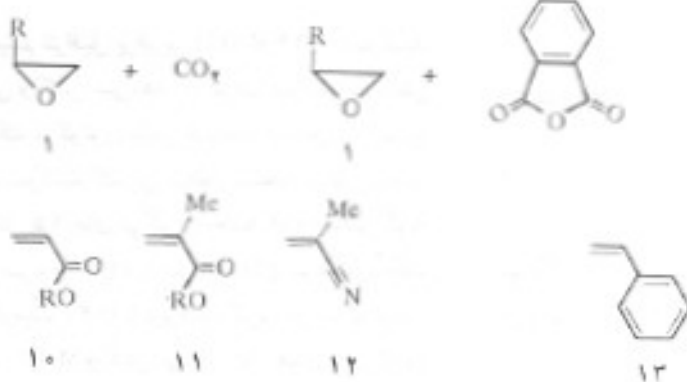
یکی از روشهای دستیابی به پلیمر شدن زنده، سنتز و توسعه آغازگرهای خوش رفتار است. زیرا نوع آغازگر تاثیر بسزایی در سرعت



شکل ۲- نمودارهای تبدیل وزن مولکولی برای روشهای مختلف پلیمر شدن: (الف) پلیمر شدن زنده، (ب) پلیمر شدن رادیکالی و (ج) پلیمر شدن تراکمی [۳].



کو پلیمر شدن متناوب



خواهد داشت و تعداد مولکولهای پلیمر بیالغ بر تعداد مولکولهای آغازگر می‌شود، یعنی بازده آغازگر در این حالت بیش از یک است.

بحث

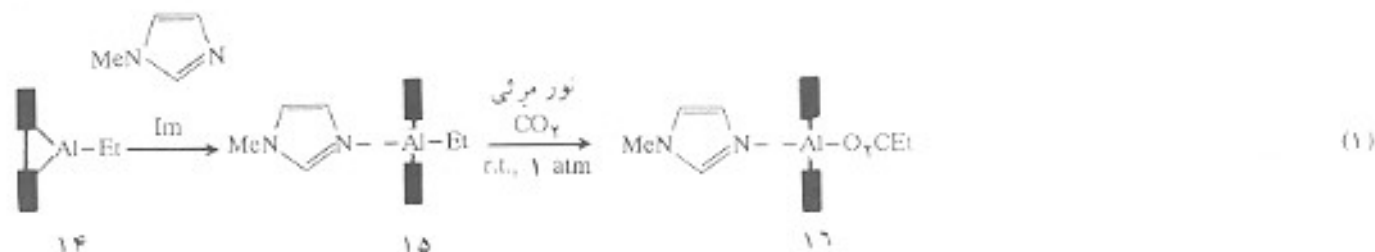
در این مقاله ضمن معرفی پلیمر شدن زنده و فناپذیر با بهره‌گیری از آغازگرهای متالوپرفیرین و سیستم‌های مربوط و نشان دادن قابلیت‌های سنتزی آنها در شیمی پلیمر و همچنین مقایسه این دو شیوه پلیمر شدن، زمینه تاریخی و پیچیدگی کشف آنها و پیشرفت‌های حاصل در چند سال اخیر بررسی می‌شود.

بررسی بر چگونگی کشف آغازگرهای متالوپرفیرین

متالوپرفیرینها، به دلیل نقش زیست‌شناختی جالب آنها، به عنوان جایگاه فعال هموپروتئینها و مراکز فوتوسنتزی و نیز مدل شیمیایی اثر آنها در این مراکز توجه زیادی را بخود معطوف داشته‌اند.

در سال ۱۹۷۰ اینو و همکارانش نشیبت شیمیایی دیوکسید کربن را با بکارگیری برخی از متالوپرفیرینها به منظور تحقق تبدیل کاتالیزوری دیوکسید کربن بوسیله انرژی خورشیدی مطالعه کردند. آنها از بین متالوپرفیرینهای گوناگون نوع آلومینیم و روی را برای این منظور انتخاب کردند، زیرا این پژوهشگران در سال ۱۹۶۸ کوپلیمر شدن متناوب دیوکسید کربن و اپوکسیدها را با بررسی از آغازگرهای آلکی آلومینیم و آغازگرهای بر پایه روی با موفقیت به انجام رسانده بودند [۵]. برخلاف ترکیبات نری آلکیل آلومینیم، یک آلکیل آلومینیم

قابلیت بکارگیری گسترده این ترکیبات برای شماری از مونومرهاست (جدول ۱). در همه این موارد، سرنوشت آغازگر را می‌توان از روی طیف $^1\text{H NMR}$ به کمک اثر جریان حلقه‌ای پرفیرین در گونه‌ای که در آن لیگاند بطور محوری پیوند شده است پیگیری کرد. این مسئله بویژه برای درک مکانیسم پلیمر شدن سودمند است و بر این اساس اینو و همکارانش دریافتند که پلیمر شدن در اتم فلز مرکزی آغازگر اتفاق می‌افتد. این پژوهشگران در جریان مطالعات خود برخی از مشخصات جالب دیگر این نوع پلیمر شدن از قبیل اثر شتاب‌دهندگی نورمتری، پلیمر شدن آبیونی زنده با سرعت زیاد با بهره‌گیری از اسپند لوویس و ماهیت فناپذیری پلیمر شدن را کشف کردند. همه این ویژگیها از واکنش‌پذیری و ساختار منحصر به فرد متالوپرفیرینها و سیستم‌های مربوط همچون بازهای شش، آزونها و فتالوسیانها نتیجه می‌شود. با وجود تشابه مکانیسم پلیمر شدن زنده و فناپذیر تفاوتی اساسی بین این دو وجود دارد. واکنشهای بنیادی پلیمر شدن زنده تنها واکنشهای شروع و انتشارند که بطور بگنواخت و هماهنگ برای همه مولکولهای پلیمر در حال رشد پیش می‌روند، نبود واکنشهای پایان و انتقال زنجیر شرط ضروری برای ماهیت زنده گونه‌های در حال رشد است. بنابراین، تعداد مولکولهای پلیمر برابر با تعداد مولکولهای آغازگر است، یعنی بازده آغازگر در پلیمر شدن زنده برای ستر پلیمرهای با MWD باریک نمی‌تواند بیش از یک باشد. اما، در پلیمر شدن فناپذیر علیرغم وجود واکنش انتقال زنجیر در مجاورت یک ترکیب پروتوزدار مناسب همچون HCl و MeOH، به دلیل برگشت‌پذیری واکنش اخیر و سرعت زیاد آن نسبت به رشد زنجیر، پلیمر حاصل MWD باریک



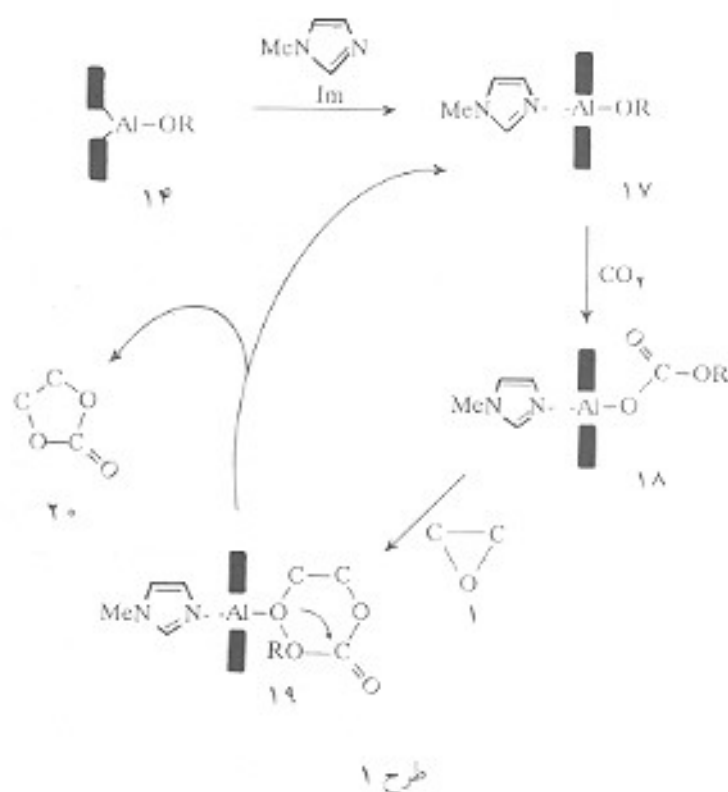
بهره‌گیری از نتایج فوق پلیمر شدن زنده اپوکسیدها را با آغازگر آلومینیم پرفیرین (معادله ۲) برای اولین بار ارائه کردند [۹].

قابلیت تک‌کاری آغازگرهای متالوپورفیرین

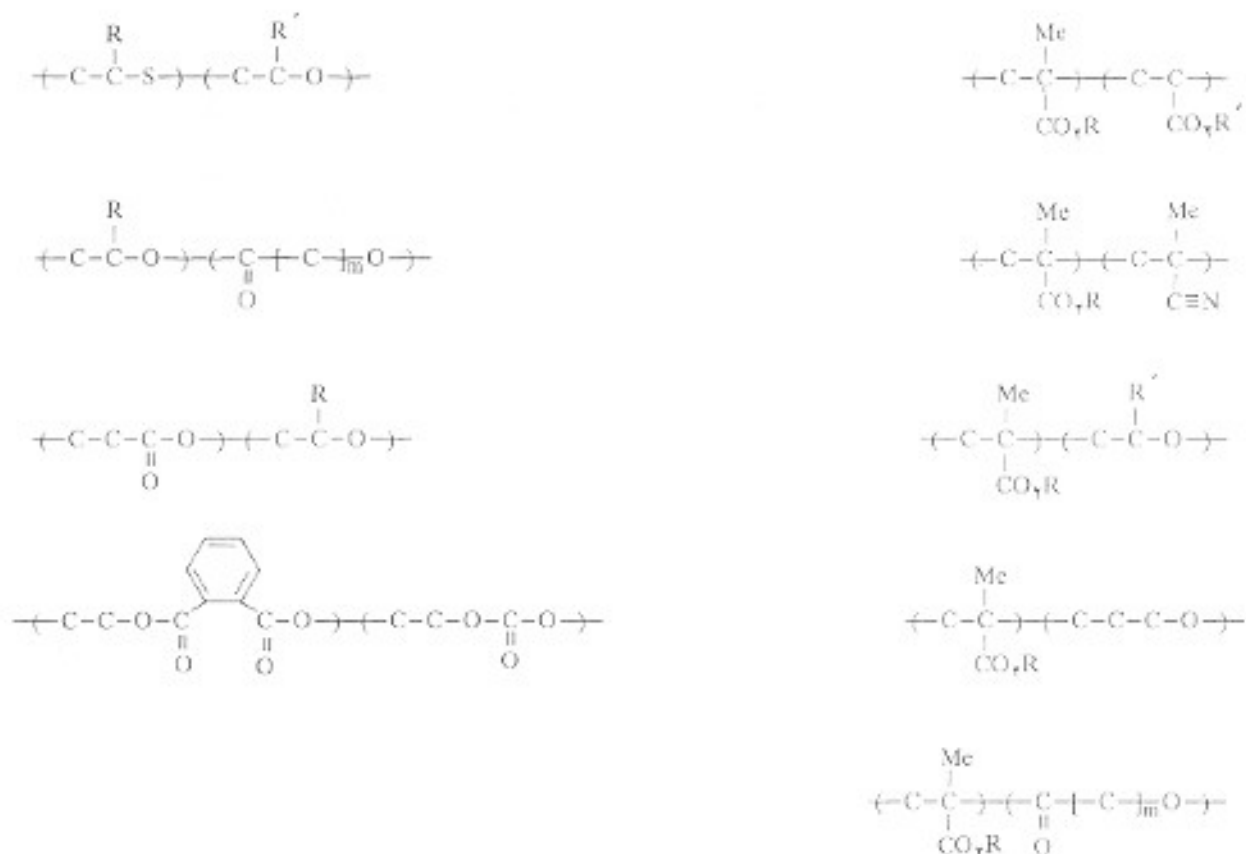
تاکنون متالوپرفیرینهایی که بررسی شده‌اند عبارتند از آلومینیم پرفیرینها (۱۴)، روی-N-متیل پرفیرینها (۲۸)، منگنز و تیتانیوم پرفیرینها (۲۹،۳۰) که در بین آنها آغازگرهای آلومینیم پرفیرین قابلیت‌های کاربردی گسترده‌تری دارند (طرح ۲).

پرفیرین مانند اتیل آلومینیم تترافیل پرفیرین (۱۴، R=Et) با دی‌اکسید کربن در شرایط معمولی واکنش نمی‌دهد. از طرف دیگر، زیر تابش نور مرئی در مجاورت یک بازکاتالیزور دینامس شونده همچون ۱-متیل ایمیدازول (Melm) دی‌اکسید کربن بطور محوری در پیوند کربن-آلومینیم در ساختار ۱۵ جای می‌گیرد (معادله ۱) و تشکیل گونه آلومینیم کربوکسیلات مربوط (۱۶) را می‌دهد [۶]. برعکس، یک کمپلکس آلکوکسید آلومینیم (۱۴) با دی‌اکسید کربن در غیاب تابش نور مرئی و در مجاورت Melm واکنش می‌دهد [۷] همان‌طور که در طرح ۱ نشان داده شده است، دی‌اکسید کربن بدام افتاده به شکل یک آلومینیم کربنات (۱۸) بطور کاتالیزوری به اپوکسیدها منتقل می‌شود و کربنات حلقه‌ای (۲۰) را ایجاد می‌کند [۸].

از سوی دیگر، واکنش در غیاب Melm منجر به پلیمر شدن اپوکسیدها بدون تشکیل کربنات حلقه‌ای می‌شود. اینو و همکارانش با



جدول ۲- کوپلیمرهای دسته‌ای ساخته شده به وسیله آغازگرهای متالوپرفیرین.

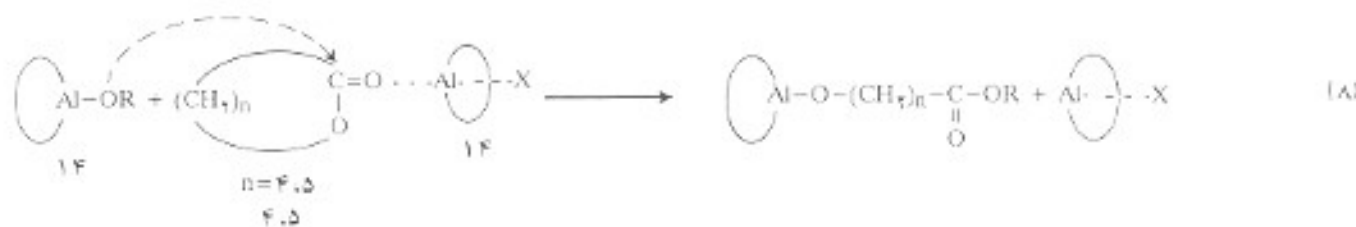
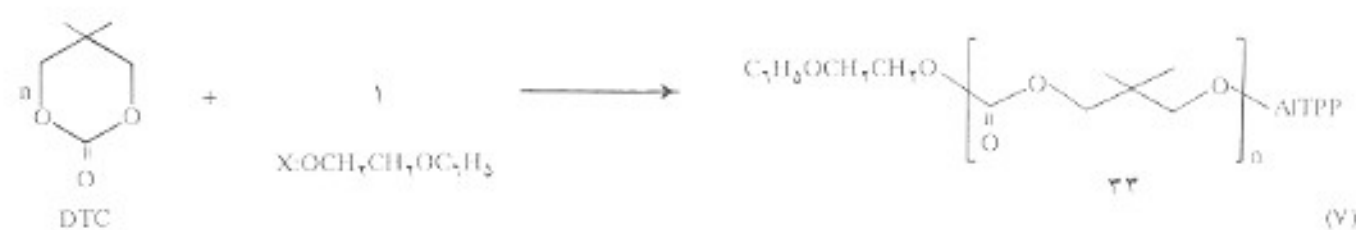
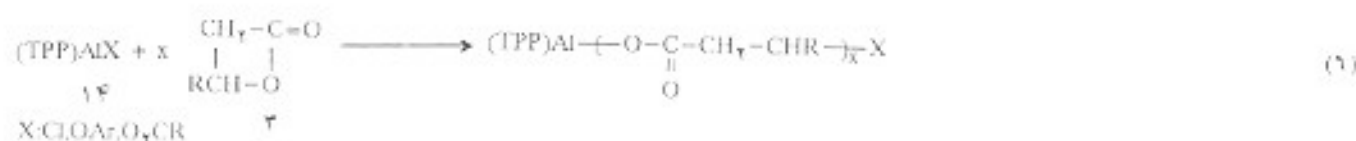
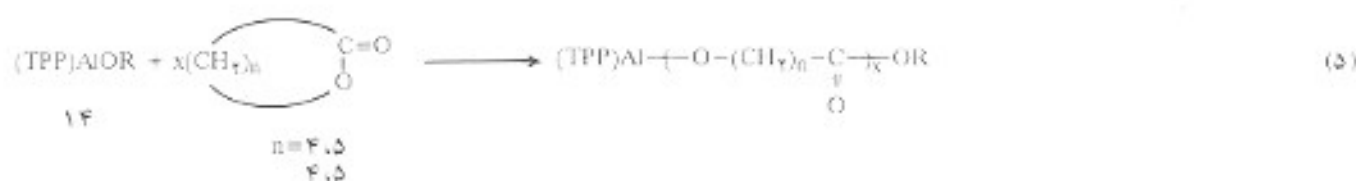
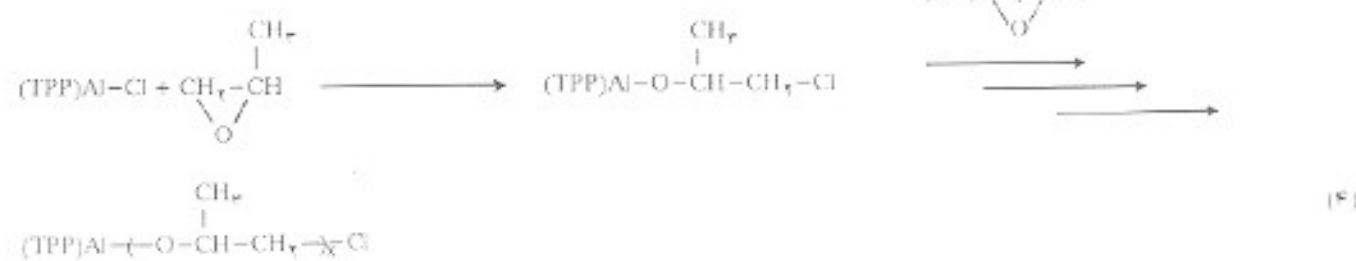
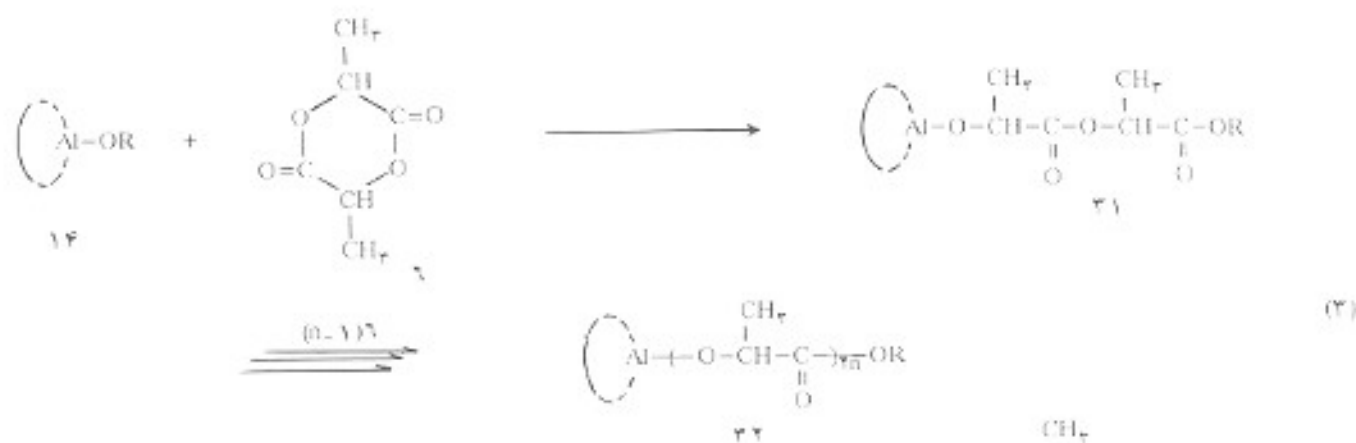


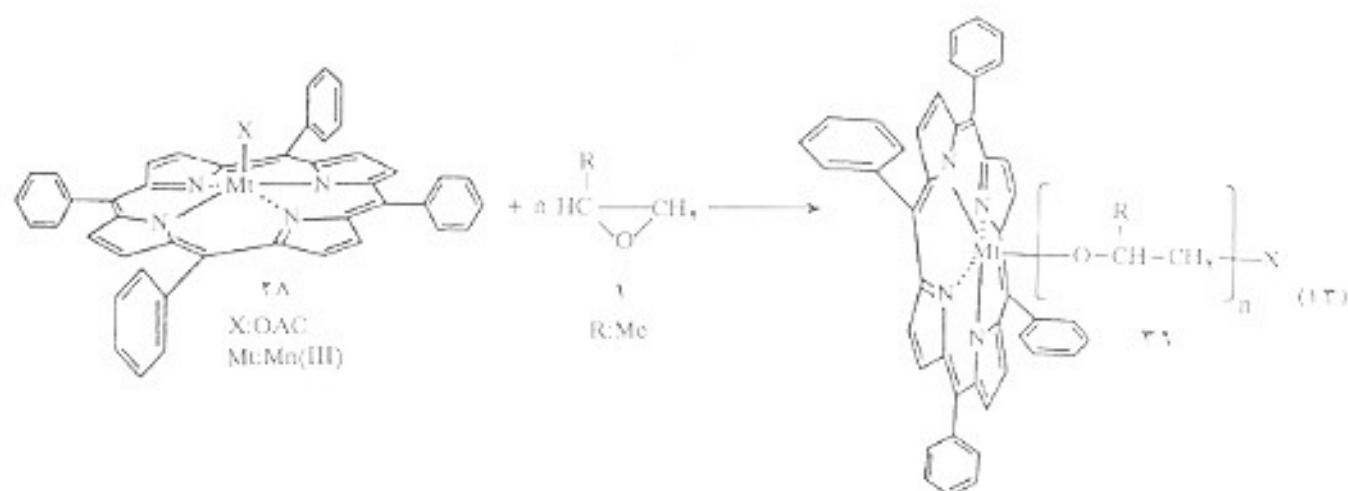
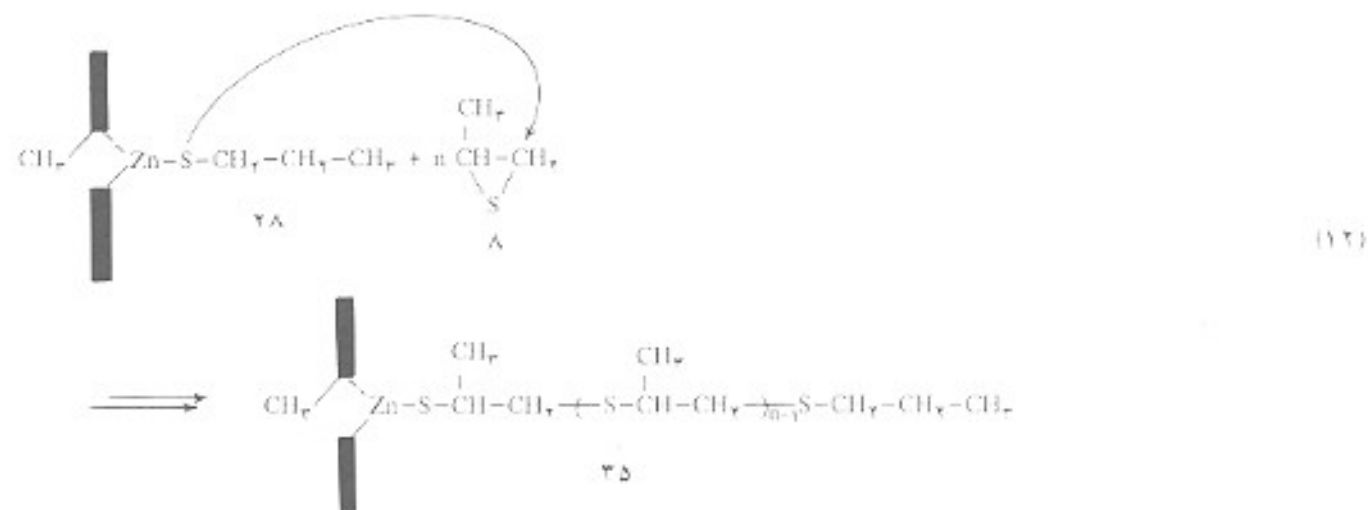
به عنوان آغازگر به ترتیب بوسیله هوکر، پوشناگنا و آماس گزارش شده است [۱۷-۱۵]. معادله ۷ پلیمر شدن زنده کربنات حلقه‌ای ۲.۲-دی متیل تری متیل کربنات (DTC) را با آغازگر $(\text{X}=\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC(CH}_3\text{)}_3)$ نشان می‌دهد. عدم تشکیل الیگومرهای حلقه‌ای در خلال پلیمر شدن DTC به منزله آن است که تعادل از زنجیر حلقه بوجود نمی‌آید و نتایج تجزیه کروماتوگرافی زل تراوایی (GPC) پلیمر حاصل (۳۳) توزیع تک قله‌ای را نشان می‌دهد که بیانگر ورود بخش آروماتیک آغازگر به پلیمر و ماهیت زنده پلیمر شدن است. ترکیب $(\text{TPP})\text{AlCl}_3$ (۱۴) به تنهایی قابلیت شروع پلیمر شدن ۵ و ۴-لاکتون و لاکتید را ندارد، اما می‌تواند اثر شتاب‌دهندگی را در پلیمر شدن این لاکتون‌ها با آغازگر $(\text{TPP})\text{AlOR}$ (۱۴) داشته باشد. از سویی، تعداد مولکولهای پلیمر در مجاورت $(\text{TPP})\text{AlCl}_3$ زیاد نمی‌شود، بلکه برابر با تعداد مولکولهای $(\text{TPP})\text{AlOR}$ باقی می‌ماند. بنابراین، مشارکت $(\text{TPP})\text{AlCl}_3$ در واکنش به عنوان بکت کاتالیزور قطعی بنظر می‌رسد. مطالعات سینتیک واکنش پلیمر شدن (معادله ۸) نشان می‌دهد که سرعت پلیمر شدن نسبت به لاکتون، $(\text{TPP})\text{AlOR}$ و $(\text{TPP})\text{AlCl}_3$ از مرتبه اول است (مکانیسم سه

بررسی طیف NMR مخلوط واکنش برای اثبات ساختارگونه در حال رشد در این حالت بسیار مفید است. زیرا هسته اتم در مجاورت حلقه پرفیرین به سبب جریان حلقه‌ای آن به شدت محافظت می‌شود و به همین دلیل علامتهای مربوط در طیف NMR بطور غیر عادی در میدان مغناطیسی قوی ظاهر می‌شود.

معادله ۵ پلیمر شدن زنده لاکتونهای شش و هفت عضوی (۴،۵) را با آغازگر $(\text{TPP})\text{AlOR}$ (۱۴) نشان می‌دهد که این واکنش از طریق باز شدن حلقه در پیوند آسیل-اکسیژن آنها پیش می‌رود و گونه در حال رشد نوع آلکوکسید مربوط است که پلی استرهای حاصل (MWD) بار بکته دارند. اما، پلیمر شدن زنده ۴-لاکتون چهار عضوی (۱۳) بر خلاف دو مورد قبلی با شکستن حلقه در پیوند آلکیل-اکسیژن اتفاق می‌افتد و گونه در حال رشد پرفینئو آلومینیم کربوکسیلات است. همچنین، واکنش پذیری آغازگر ۱۴ نسبت به ۴-لاکتون کم است و آغازگرهای موثر در این مورد $(\text{X}=\text{Cl}, \text{OAr}, \text{O}^-\text{CR})$ هستند (معادله ۶).

پلیمر شدن زنده کربنات حلقه‌ای (۷)، سیلوکسانهای حلقه‌ای (۹) و اثر حلقه‌ای چهار عضوی (۲، اکستان) با آلومینیم پرفیرین (۱۴)





متالوپرفیرین، شماری از کوپلیمرهای دسته‌ای با MWD باریک سنتر و گزارش شده است (جدول ۲) که دستیابی به برخی از آنها بوسطنه آغازگرهای دیگر ممکن نیست [۱۰b]. مثلاً، سنتر کوپلیمرهای دسته‌ای متاکریلات، اپوکسید و متاکریلات اکسان تاکنون با آغازگرهای دیگری غیر از آلومینیم پرفیرینها گزارش نشده است [۳۰، ۳۱].

انورنوری

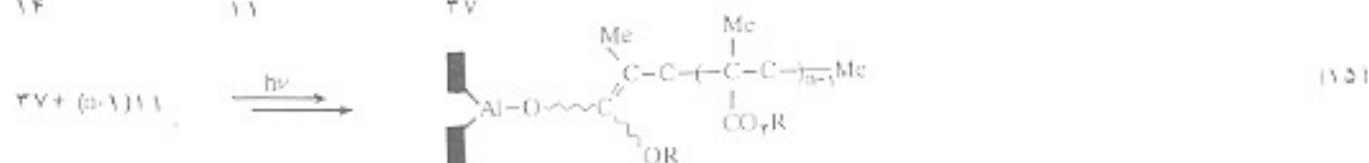
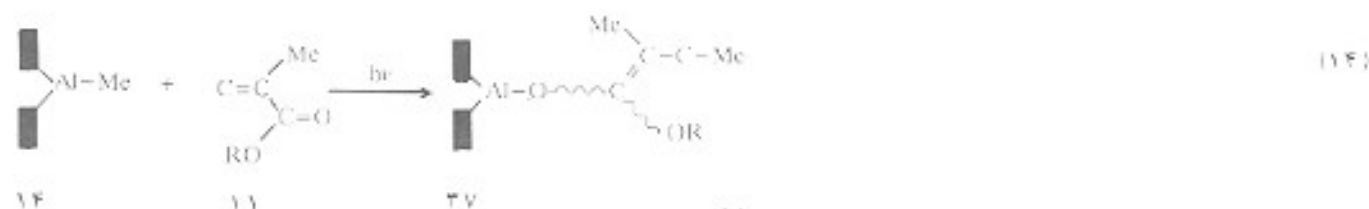
همان‌طور که اشاره شد، استفاده از متالوپرفیرینها به عنوان آغازگر برای اولین بار با توجه به احتمال تأثیر نور مرئی در واکنش آنها، بویژه در پلیمر شدن استرهای متاکریلیک، آغاز شد [۲۱] با بکارگیری آلکیل آلومینیم پرفیرین به عنوان آغازگر (۱۴). پلیمر شدن استرهای متاکریلیک تنها زیر تابش نور مرئی صورت می‌گیرد و در تاریکی حتی در دمای بالای ۸۰°C امکان‌پذیر نیست. معلوم شده است که گونه در حال رشد در پلیمر شدن استرهای متاکریلیک، انولات آلومینیم است (معادله‌های ۱۴ و ۱۵).

ترکیب (NMTPP)/n (2A) از طریق حلقه گروه (R=C₆H₅)Zn-SR به مونومر و تولید گروه تیولات روی (معادله ۱۲) مربوط به عنوان گونه در حال رشد پیش می‌رود [۲۶].

همچنین، ترکیب 2A آغازگر مناسبی برای پلیمر شدن زنده اپوکسیدهاست [۲۷]. سنگتر (III) پرفیرین (۲۹) آغازگر موثری برای پلیمر شدن زنده اپوکسیدهاست [۲۸]. مطالعات ¹H NMR و ¹³C NMR و IR حاصل (۳۶) نشان می‌دهد که پلیمر شدن با جایگزینیهای متوالی مونومر ۸ به پیوند محوری مرکزی آگروه (وکسی-سنگتر) صورت می‌گیرد و آلکوکسید پرفیرین مربوط (۳۶) گونه در حال رشد است (معادله ۱۳) [۲۸].

آهن (III) و کبالت (III) پرفیرین (Mi=Cu, Fe) (۲۹) توانایی پلیمر شدن (A) را در شرایط مشابه ندارند. به علاوه، یک اکسوتیپایم (IV) پرفیرین همچون ۳۰ همراه با نری اتیل آلومینیم موجب پلیمر شدن زنده استیرن (۱۳) می‌شود [۲۹].

ناکسون با بهره‌گیری از قابلیت‌های گسترده آغازگرهای

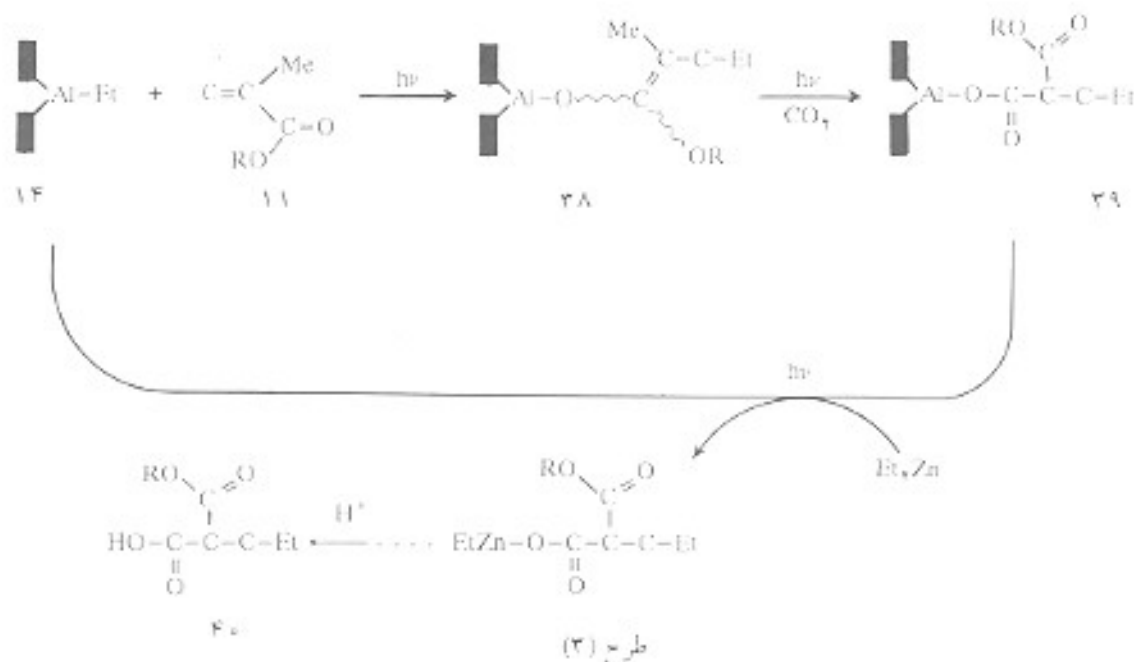


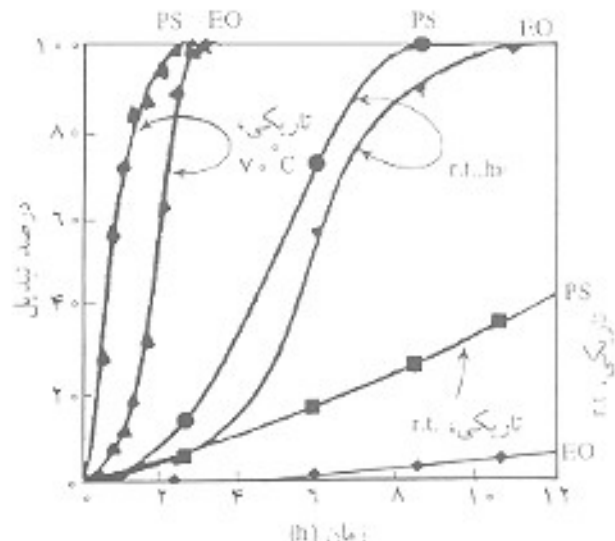
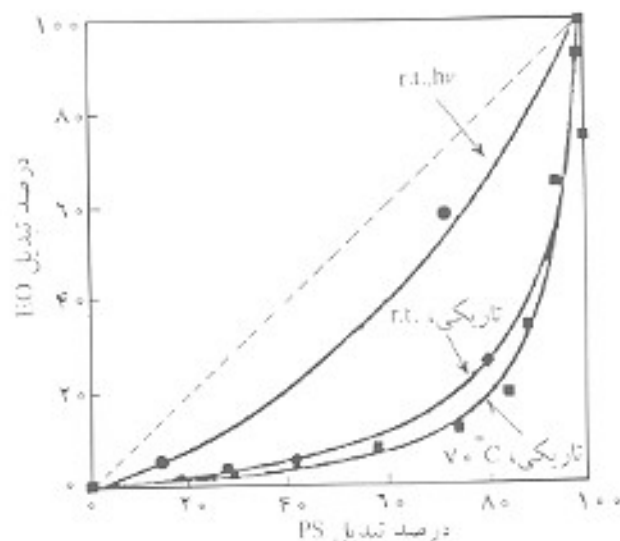
مناکریلیک و دی‌اتیل روی (Et₂Zn) توسعه یافت [۳۳،۳۴]. طرح ۳ چرخه کاتالیزوری این واکنش را نشان می‌دهد که شامل مراحل زیر است:

ابتدا ترکیب ۱۴ با استر متاکریلیک (۱۱) واکنش می‌دهد و گونه نولات آلومینیم (۳۷) را بوجود می‌آورد. سپس ساختار ۳۷ با دی‌اکسید کربن واکنش می‌دهد و در پی آن تعویض لیگاند گونه مالونات آلومینیم حاصل (۳۷) با (Et₂Zn) از طریق حذف و جدا شدن محصول از مرکز فعال کاتالیزور صورت می‌گیرد و دوباره آغازگر آلکیل آلومینیم بر فیرین (۱۴) بازیابی می‌شود.

به همین ترتیب متاکریلونیتریل (۱۲) نیز بطور کاتالیزوری گریوکیلیل‌دار می‌شود و زیر تابش نور مرئی، «-سیانوگریوکیلیلک اسید تهیه می‌شود. همچنین، اثر نور مرئی در سه واکنش یاد شده در طرح ۳ برای آن مشاهده می‌شود. همان طور که اشاره شد،

واکنش آغاز (معادله ۱۴) در تاریکی اتفاق نمی‌افتد. در حالی که واکنش انتشار (معادله ۱۵) حتی در تاریکی نیز صورت می‌گیرد، اما در مجاورت نور مرئی شتاب پیدا می‌کند. کمپلکس نیولات آلومینیم (۱۴) نیز آغازگر موثری برای پلیمر شدن زنده استرهای آکریلیک و متاکریلیک است، اما واکنش آغاز آن نیازی به تابش نور مرئی ندارد [۲۲]. اثر شتاب‌دهندگی نور مرئی در مرحله رشد زنجیر برای پلیمر شدن متاکریلونیتریل در مجاورت یک باز کوئوردینانس شونده بطور محوری همچون پیریدین مشاهده شده است [۲۳]. برعکس این دو نمونه اخیر که زنجیرهای پلیمر از طریق واکنشهای بی‌دریی تشکیل پیوند C-C شکل می‌گیرند، اثر نور مرئی در پلیمر شدن حلقه‌گشای ایوکسیدها با آلومینیم پرفیرینها مشاهده نشده است [۲۲]. کشف اثر تابش بر پلیمر شدن استرهای متاکریلیک بعد از اثر نور مرئی در تشکیل کاتالیزوری مشتقات مالونیک استر (۴۰) از دی‌اکسید کربن، استرهای





شکل ۴. واکنش پذیری نسی در کوپلیمر شدن پروپیلن سولفید (PS) و اتیلن اکسید (EO) با $X=SC_2H_5$

شکل ۳. منحنی زمان-درصد تبدیل در کوپلیمر شدن پروپیلن سولفید (PS) و اتیلن اکسید (EO) با $X=SC_2H_5$

که در شکل ۳ نشان داده شده است، واکنش پذیری این سولفید بیشتر از اپوکسید در دمای معمولی و در تاریکی است. این وضع در آغازگرهای متداول هم صادق است، اما واکنشهای این دو با هم برعکس هوموپلیمر شدن اپسی سولفید به وسیله نور شتاب پیدا می کند. واکنش پذیری نسی مونومرها با افزایش دما تغییر نمی کند (شکل ۴)، اما نور مرئی و واکنش پذیری نسی اپوکسید حاصل را به ترتیب کاهش اختلاف واکنش پذیری بین این مونومرها افزایش می دهد. افزایش محتوای توالی تقاطعی (PS → EO, EO → PS) در کوپلیمر بوسیله مطالعات NMR ^{13}C تایید می شود [۳۲، ۳۶]. بنابراین، واکنشهای انتشار تقاطعی نسبت به جور انتشار بوسیله نور شتاب پیدا می کند.

ترکیب ۲۸ نوانسای شروع پلیمر شدن زنده، اپوکسیدها (۸) و اپی سولفیدها (۸) را دارد که پلیمر شدن در ترکیب ۱ زیر تابش نور مرئی شتاب می یابد، در حالی که هر ترکیب ۸ تاثیر ندارد (معادله ۱۶) [۲۵، ۲۷]. بر اساس نتایج یاد شده برای اولین بار مستر کوپلیمر (اپوکسید-اپی سولفید) غنی از توالیهای حاصل از انتشار تقاطعی (cross propagation) گزارش شد [۳۲، ۳۵].

از کوپلیمر شدن آنیونی اپوکسید و اپی سولفید معمولا کوپلیمرهای غنی از توالیهای حاصل از جور انتشار (homopropagation) تهیه می شود، زیرا اپی سولفیدها از اپوکسیدها واکنش پذیر ترند. زمانی که کوپلیمر شدن با آغازگر ۲۸ در تاریکی انجام می شود، کوپلیمری با محتوای کم از توالی انتشار تقاطعی تشکیل می شود. برعکس، زیر تابش نور مرئی واکنش گونه در حال رشد آلکوکسید (حاصل از اپوکسید) با اپی سولفید شتاب می یابد و محتوای ترتیب انتشار تقاطعی افزایش می یابد. این اولین نمونه از تغییر قابلیت کوپلیمر شدن به وسیله نور مرئی است. همچنین، بر این نکته تاکید می شود که آثار نور و گرما اساسا با یکدیگر متفاوت است. همان گونه

ارتباط ساختار و واکنش پذیری آغازگرهای آلومینیم پرفیرین پلیمر شدنهای آغاز شده با آلومینیم پرفیرینها در اتم فلز مرکزی از کمپلکس پرفیرین صورت می گیرد، بنابراین واکنش پذیری گونه های در حال رشد و آغازگر متاثر از ساختار لیگاند پرفیرین است. مثلا، در مورد پلیمر شدن α -پروپیل اکتون (۳)، یکت آلومینیم تترافیل پرفیرین حامل گسروه های متوکسی در موقعتهای اورتو حلقه های فنیل



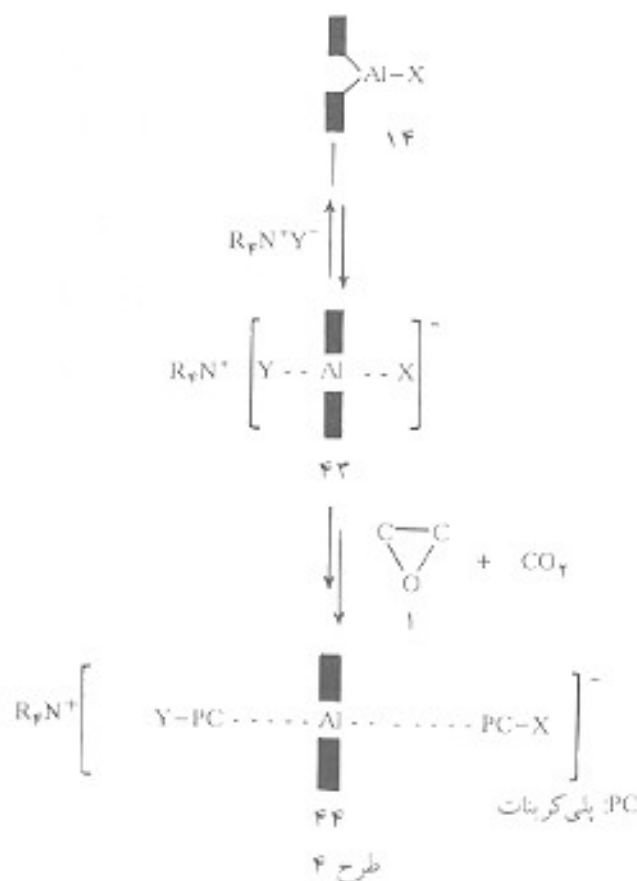
پلیمر شدن آنیونی متاکریلونیتریل (۱۲) با آغازگر پلیمر زنده مثل متاکریلات مشاهده شده است که رشد زنجیر در آن به وسیله پیریدین به عنوان بازلوویس خارجی به پیش می‌رود و کوپلیمر دسته‌ای با MWD باریک ایجاد می‌شود [۲۳]. نتایج یاد شده احتمال تنظیم خارجی هسته‌خواهی آلومینیم پرفیرینها را نشان می‌دهد. در ارتباط با این نتایج، اینو و همکارانش نیز دریافتند که گروه آنیونی (آنیون همراه) یک نمک اینم از پشت به آلومینیم پرفیرین (۱۴) کوئوردینانس می‌شود و گونه آلومینیم پرفیرین شش کوئوردینانسی مربوط (۴۳) را بوجود می‌آورد (طرح ۴) [۱۹]. به علاوه، کمپلکس شش کوئوردینانسی (۴۳) تشکیل شده توانایی شروع کوپلیمر شدن متناوب زنده دیوکسید کربن یا فتالیک انیدرید را با اپوکسیدها دارد و بدین ترتیب پلی‌کربنات یا پلی‌استر با MWD باریک تهیه می‌شود [۱۸،۲۰].

برخلاف کوپلیمر شدن در غیاب نمکهای اینم، کوپلیمری نتیجه می‌شود که عمدتاً از پلی‌اتر تشکیل شده است که این نتیجه به دلیل واکنش‌پذیری خیلی کم گونه آلکوکسید نسبت به دیوکسید کربن و فتالیک انیدرید معقول بنظر می‌رسد. نتایج مطالعات NMR، فرانش و مرئی نشان می‌دهد که کوپلیمر شدن در هر دو طرف صفحه آلومینیم پرفیرین انجام می‌گیرد و ساختار شش کوئوردینانسی با هسته‌خواهی زیاد (۴۴) پایدار می‌ماند [۱۹].

نکته قابل توجه در کوپلیمر شدن دیوکسید کربن و اپوکسید با سیستم یک به یک (نمک اینم به $(TPP)AlX$) آن است که دو مولکول کوپلیمر به ازای هر مولکول آلومینیم پرفیرین تشکیل می‌شود که این نتیجه در مورد کوپلیمر شدن فتالیک انیدرید و اپوکسید با همین سیستم آغازگر صادق است. در حالی که در هوموپلیمر شدن اپوکسید و لاکتون با آغازگر $(TPP)AlX$ (۱۴)، تعداد مولکولهای پلیمر برابر با تعداد مولکولهای ساختار ۱۴ است. نتایج یاد شده امکان تنظیم خارجی هسته‌خواهی آلومینیم پرفیرین را اثبات می‌کند. با بهره‌گیری از ماهیت زنده این کوپلیمر شدن، امکان سنتز کوپلیمرهای دسته‌ای دو و سه تایی متشکل از قطعات پلی‌استر و پلی‌کربنات بطور موفقیت آمیزی وجود دارد (جدول ۲) [۱۸].

تنظیم خارجی قدرت اسیدی لوویس

پلیمر شدن آنیونی زنده سریع در نتیجه مشارکت اسیدهای لوویس در قلمرو شیمی آلی معلوم شده است که واکنشهای هسته‌خواهی به وسیله اسیدهای لوویس از راه کوئوردیناسیون و فعال شدن سوسترا شتاب پیدا می‌کند [۴۰]. اما، معمولاً واکنش جانبی حمله ناخواسته هسته‌خواه به مراکز لوویس اسیدی (عمل خشی‌سازی) اجتناب‌ناپذیر است که سبب از بین رفتن این گونه می‌شود. بنابراین، استفاده از این مفهوم برای کنترل پلیمر شدن آنیونی (هسته‌خواهی) محدود می‌شود. از



پرفیرین (۲۲، $R^1=R^2=OMe$) فعالیت خیلی بیشتری نسبت به آلومینیم تترافیل پرفیرین (۱۴) دارد، در حالی که کمپلکسهای دارای گروههای مثل $(R_1=R_2=Me)$ بجای گروههای متوکسی، فعالیت کمتری نسبت به ترکیب ۱۴ دارند [۲۷]. بنابراین، ساختار ۲۲ دارای استخلافهای فیل در موقعتهای ارتو ($R_1=Ph, R_2=H$) واقعا برای پلیمر شدن β - پروپیل‌لاکتون غیر فعال است. همچنین، فعالیت کمپلکسهای آلومینیم از یک باز شیف (۲۵)، تترآزانول (۲۶) و فتالوسیانین (۲۷) برتر است. کمتر از کمپلکسهای آلومینیم پرفیرین است [۲۸،۲۹]. مثلا، پلیمر شدن پروپیل اکسید با ترکیب ۲۵ به عنوان آغازگر در دمای معمولی انجام نمی‌شود، بلکه به دمای بالاتر حدود $80^\circ C$ نیاز دارد.

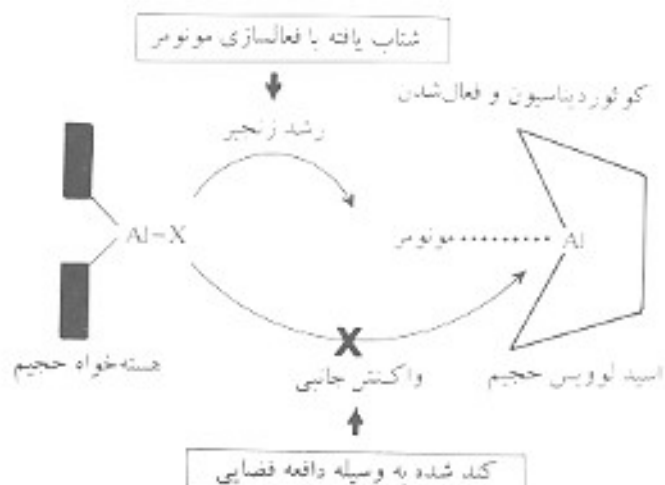
تنظیم خارجی هسته‌خواهی

کوپلیمر شدن متناوب زنده اپوکسید یا دیوکسید کربن با انیدرید حلقوی همان طور که اشاره شد، آلکوکسی آلومینیم پرفیرینها یا ساختار ۱۴ برای واکنش با دیوکسید کربن نیاز به بازلوویس خارجی همچون ۱- متیل ایمیدازول دارند که باز از پشت به آغازگر ۱۴ کوئوردینانس می‌شود و یک کمپلکس شش کوئوردینانسی (۱۷) با هسته‌خواهی زیاد (اثر ترانس) حاصل می‌شود (طرح ۱) همچنین اثر لیگاند خارجی در

بیشتری پیدا می‌کند، در حالی که وزن مولکولی پلیمر حاصل بدون تغییر باقی می‌ماند [۴۳].

از سویی با افزایش نسبت مولی $\frac{[MMA]}{[14]}$ ، وزن مولکولی پلیمر حاصل متناسب با آن زیاد می‌شود و پلیمری تک توزیع و با وزن مولکولی زیاد ($M_n > 10^4$) در مدت زمان کمی بدست می‌آید [۴۴]. پلیمر شدن زنده شتاب یافته متاکریلونیتریل با ترکیب ۱۴ به عنوان آغازگر و با مشارکت ترکیب ۴۷ به عنوان اسید لوویس نیز گزارش شده است [۴۵]. کمپلکس نیولات آلومینیم پرفیرین مانند (TPP)AISR ($R=C_6H_5$)، آغازگر متداولتری از (TPP)AIMe (۱۴) برای پلیمر شدن زنده با سرعت زیاد MMA است. چون آغازگر ۱۴ نبازی به تابش نور مرئی برای آغاز پلیمر شدن ندارد [۴۶، ۲۲]. پلیمر شدن آنیونی زنده با سرعت زیاد در نتیجه مشارکت اسید لوویس را نه تنها برای ستر شتاب یافته پلی متاکریلیک استرهای با MWD باریک، بلکه برای پلیمر شدن حلقه‌گشای اپوکسیدها (۱) و لاکتونها (۴، ۵) با آغازگر آلومینیم پرفیرین و اپی سولفیدها (۸) با آغازگر ۲۸ نیز می‌توان بکار برد [۴۸-۴۶].

برای دستیابی به پلیمر شدن زنده با سرعت زیاد، انتخاب اسیدهای لوویس بسیار مهم است، مثلاً اسیدهای لوویس، متیل آلومینیم دی فنوکسید دارای استخلافهای حجیم در موقعیت ارتو (۴۸-۴۵) ترکیبات مناسبی برای این منظورند، در حالی که مشتقات دی فنوکسید بدون استخلاف ارتو (۵۰)، به دلیل وقوع همزمان حمله ناخواسته گونه در حال رشد هسته‌خواه به مرکز اسید لوویس، برای این منظور نامناسب است [۴۲، ۴۳]. ترکیب آلومینیم تری فنوکسید (مانند ۴۹) را که یاماموتو و همکارانش گزارش کرده‌اند برای این کار مناسب است [۵۰]. تراکم فضایی لیگاند پرفیرین نیز نقش مهمی برای این منظور دارد، مثلاً در پلیمر شدن MMA ($R=Me$) (۱۱) با سه آغازگر آلومینیم پرفیرین با محیطهای فضایی متفاوت (۲۳)، $(R^1, R^2=Me)$ ، (۲۲)، (۱۴)، چنانچه از ترکیب ۲۳ با حداقل حجم استفاده شود، به محض افزودن تری ایزوبوتیل آلومینیم ($i-Bu_3Al$) پلیمر شدن پایان می‌یابد، در حالی که با بهره‌گیری از حجیم‌ترین ترکیب (۲۲)، $(R^1, R^2=Me)$ و $i-Bu_3Al$ نه تنها پلیمر شدن پایان نمی‌یابد بلکه شتاب پیدا می‌کند، به نحوی که دستیابی به ۱۰۰ درصد تبدیل مونومر و تهیه پلیمر با MWD باریک میسر می‌گردد [۵۱]. از سویی، پلیمر شدن با آغازگر ۱۴ دارای تراکم فضایی متوسط (بین ۲۲ و ۲۳) در مجاورت $i-Bu_3Al$ در مراحل اولیه شتاب می‌یابد، اما قبل از کامل شدن، پلیمر شدن پایان می‌یابد. ترکیبات ارگانوبوران نیز به عنوان جزء سازنده اسید لوویس می‌توانند برای پلیمر شدن متیل متاکریلات با آغازگر ۱۴ بکار گرفته شود که شتاب‌دهنده‌های موثری برای این منظورند. تری فنیل بور و تریس (پرفلوئوروفیل) بوران نیز از آن جمله‌اند [۵۲].

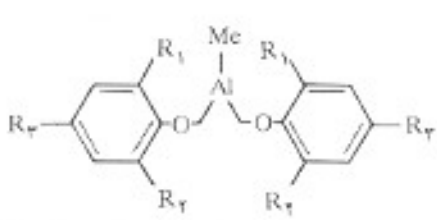
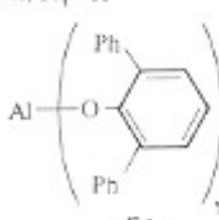
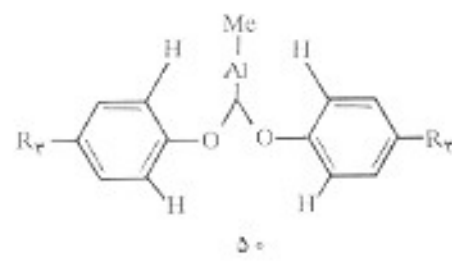
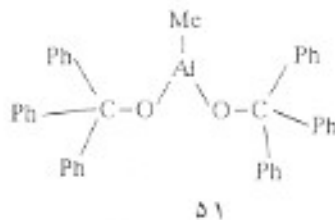
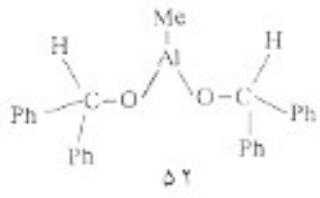


شکل ۵- پلیمر شدن زنده با سرعت زیاد به وسیله آلومینیم پرفیرین با مشارکت یک ترکیب آلی آلومینومی به عنوان اسید لوویس.

سویی، اینو و همکارانش پلیمر شدن آنیونی زنده با سرعت زیاد را، که به وسیله اسید لوویس شتاب می‌یابد، پیشنهاد کردند که در آن از واکنش ناخواسته خنثی‌سازی اسید لوویس-هسته‌خواه با استفاده از نلفین اسیدهای لوویس حجیم (الکترون دوست) و آلومینیم پرفیرینها (به عنوان هسته‌خواه) از نظر فضایی جلوگیری به عمل می‌آید [۴۱]. شکل ۵ طرحی از پلیمر شدن آنیونی زنده با سرعت زیاد را که بوسیله اسید لوویس شتاب می‌یابد نشان می‌دهد که در آن هسته‌خواه و اسید لوویس هر دو آن قدر بزرگند که امکان واکنش مستقیم آنها با یکدیگر وجود ندارد، در حالی که مونومر به آسانی به اسید لوویس کوئوردیناس می‌شود و برای حمله هسته‌خواه فعال می‌گردد.

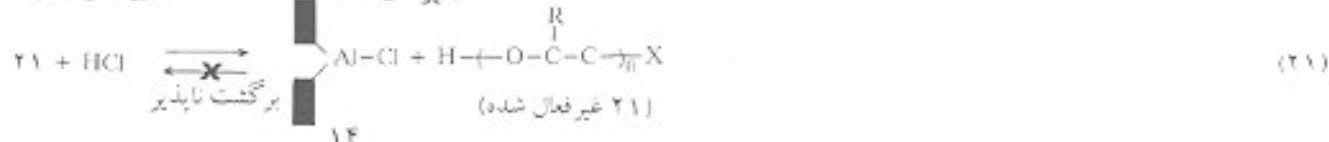
نمونه‌ای بارز از پلیمر شدن آنیونی زنده با سرعت زیاد در پلیمر شدن متیل متاکریلات (MMA) با آغازگر (TPP)AIMe (۱۴) در حلال دی‌کلرومتان ($217^\circ C$) دیده می‌شود که پلیمر شدن زیر تابش نور مرئی (۴۲۰ nm) در دمای $25^\circ C$ پیشرفت کند دارد و تنها به تبدیل ۶/۱ درصد در مدت ۲/۵ ساعت محدود می‌شود اما با افزودن ترکیب متیل آلومینیم دی فنولات (۴۷) که از نظر فضایی حجیم است (در حدود ۰/۱۴ درصد مولی نسبت به MMA) به سیستم سرعت پلیمر شدن بطور شگفت‌آوری زیاد می‌شود، بطوری که در مدت ۳ ثانیه کامل می‌شود، یعنی پلیمر شدن دست کم با ضریبی در حدود ۴۵۳۰۰ بار شتاب پیدا می‌کند (جدول ۳) [۴۱، ۴۲]. پلیمر حاصل MWD باریک ($M_w/M_n = 1.09$) دارد و مقدار M_n آن نزدیک به مقدار نظری (۲۱۷۰۰ است) (با فرض اینکه هر مولکول ترکیب ۱۴ به عنوان آغازگر، یک مولکول پلیمر را تولید می‌کند). زمانی که نسبت مولی ترکیب ۴۷ به آغازگر ۱۴ زیاد و نسبت مولی MMA به آغازگر ۱۴ ثابت نگهداشته شود، پلیمر شدن شتاب

جدول ۳- اسیدهای لوویس بکار رفته برای پلیمر شدن زنده با سرعت زیاد استرهای متاکریلیک (آغازگر ۱۴).

شتاب دهنده	پایان دهنده
Ph ₄ Al	Me ₄ Al Et ₄ Al iso-Bu ₄ Al
 <p> $R_1 = R_2 = t\text{-Bu}, R_3 = H$ ۴۵ $R_1 = R_2 = R_3 = t\text{-Bu}$ ۴۶ $R_1 = R_2 = t\text{-Bu}, R_3 = \text{Me}$ ۴۷ $R_1 = R_2 = \text{Ph}, R_3 = H$ ۴۸ </p>  <p>۴۹</p>	 <p>۵۰</p>
 <p>۵۱</p>	 <p>۵۲</p>
$(C_6H_5)_4B$ $(C_6F_5)_4B$	$BF_3 \cdot OEt_2$ BCl_3

همان‌طور که پیش از این اشاره شد، کمپلکسهای آلومینیم از یک باز شیف (۲۵)، تتراآزاتولن (۲۶) و فتالوسیانین (۲۷) فعالیت خیلی کمتری نسبت به آلومینیم پرفیرینها برای پلیمر شدن پروپیلن اکسید دارند. با وجود این، در مجاورت یک اسید لوویس مناسب همچون ترکیب ۴۷، پلیمر شدن با این آغازگرها حتی در دمای معمولی انجام می‌شود و پلیمرهای با MWD نسبتاً باریک بدست می‌آید [۴۷] اینو و

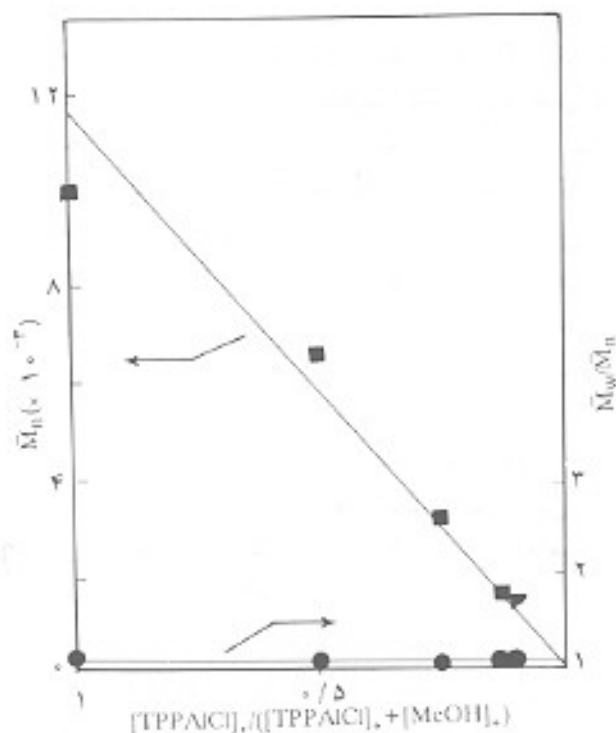
از سوی، تری بوتیل بوران فاقد سماعت فضایی ویژه سبب پایان یافتن پلیمر شدن نمی‌شود. این موضوع کاملاً برعکس موردی است که تری آلکیل آلومینیم به عنوان فعال کننده مونومر بکار گرفته می‌شود. یعنی، در مورد ارگانوبورانها به عنوان شتاب دهنده واکنش پذیری کمتر آنها نسبت به هسه خواهها اهمیت بیشتری از عوامل فضایی برای جلوگیری از واکنش جانبی ناخواسته بین اسید لوویس و هسه خواه دارد.



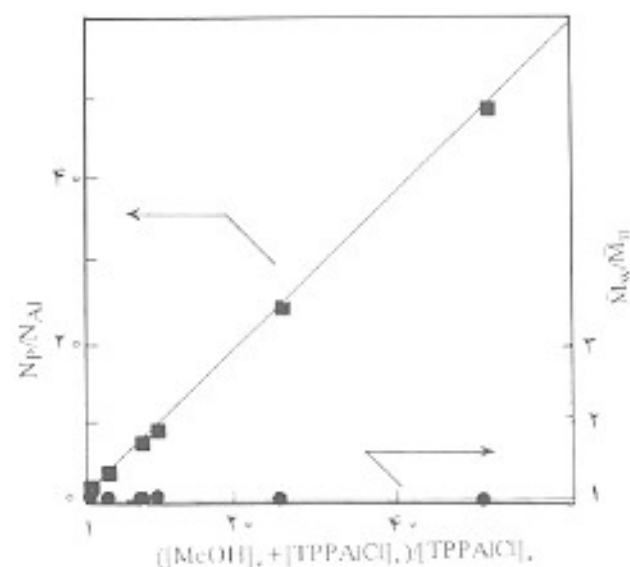
(۱) و (۸) و این سولفیدها (۸) بر ترتیب با عوامل انتقال زنجیر الکل و تیول شود [۲۵، ۲۷] پلیمر شدن ترکیب ۸ با ترکیب ۲۸ بطور شگفت آوری ماهیت فناتناپذیر نشان نمی‌دهد، زیرا گونه تیولات در حال انتشار (۴۲) قابلیت تبادل با الکل را ندارد (معادله ۲۲).

در اصل، تعداد مولکولهای پلیمر در پلیمر شدن فناتناپذیر را می‌توان با فزونی نسبت مولی عامل انتقال زنجیر به آغازگر افزایش داد، ولی پلیمر شدن در غلظتهای زیاد عامل انتقال زنجیر کندتر است و وزن مولکولی افت می‌کند [۶۰] (شکلهای ۶ و ۷).

خصیت فناتناپذیر تداوم پیدا می‌کند. این موضوع کاملاً مغایر با پلیمر شدن آتیونی اپوکسیدها با آلکوکسید یا هیدروکسید سدیم و بتامیم است، زیرا پلیمر شدن آتیونی به سبب عدم توانایی کلرید سدیم برای شروع دوباره پلیمر شدن در مجاورت هیدروژن کلرید پایان می‌یابد. بنابراین، ماهیت فناتناپذیری پلیمر شدن مرهون واکنش پذیری غیر عادی پیوند لیگاند محوری-آلومینیم در آلومینیم پرفیرین (۱۴) است. پلیمر شدن فناتناپذیر با متالوپرفیرینها را نیز می‌توان با انتخاب عوامل انتقال زنجیر مناسب برای لاکتونها و لاکتید یکار برد (۵۸). علاوه بر آلومینیم پرفیرینها (۱۴)، کمپلکس سنگنز پرفیرین استات (۲۹) در مجاورت عامل انتقال زنجیر الکل موجب پلیمر شدن فناتناپذیر پروپیلن اکسید (۱، R = Me) می‌شود [۲۸]. کمپلکس روی پرفیرین تیولات (۲۸) نیز می‌تواند تا حدودی موجب پلیمر شدن فناتناپذیر اپوکسیدها



شکل ۷ - پلیمر شدن پروپیلن اکسید با سیستم (TPP)AlCl₃-MeOH در دمای معمولی، $\frac{[MeOH]}{[(TPP)AlCl_3]} = 200$ و تبدیل ۱۰۰ درصد $\frac{N_p}{N_{Al}}$ بیانگر نسبت تعداد مولکولهای پلیمر به مولکولهای (TPP)AlCl₃ است.



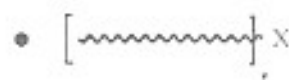
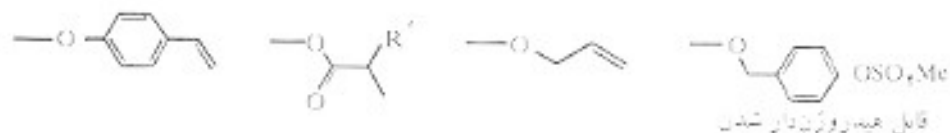
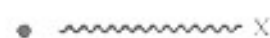
شکل ۶ - پلیمر شدن پروپیلن اکسید با سیستم (TPP)AlCl₃-MeOH در دمای معمولی، $\frac{[MeOH]}{[(TPP)AlCl_3]} = 200$ و تبدیل ۱۰۰ درصد.



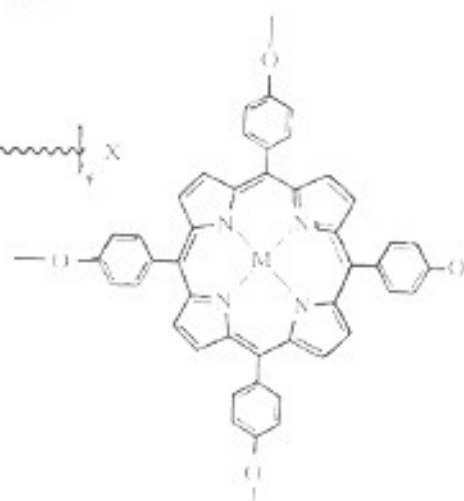
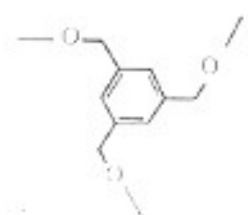
نتیجه برهم کش الکل با این ترکیب است (معادله ۲۳) [۵۹]. پلیمر شدن فناپذیر روش مناسبی برای سنتز پلیمرها و اینگومرهای دارای عامل انتهایی است (جدول ۴). مثلاً، با استفاده از عوامل انتقال زنجیر پروتون‌دار سیر نشده همچون آکریلیک اسید، متاکریلیک اسید و ۲- هیدروکسی اتیل متاکریلات برای پلیمر شدن فناپذیر، پلیمرهای حاوی گروه‌های انتهایی مستعد پلیمر شدن (درشت مونومر) بدست می‌آید [۶۰]. با استفاده از عوامل انتقال زنجیر پروتون‌دار چند عاملی از قبیل

بر اساس اصل پلیمر شدن رنده با سرعت زیاد در نتیجه مشارکت اسید نوویس، شتاب یافتن پلیمر شدن فناپذیر پروپیلن اکسید با حفظ ماهیت فناپذیری در صورتی عملی است که اسید نوویس تراکم فضایی مانند ترکیب ۴۷ به سیستم افزوده شود [۵۹]. تشکیل پلیمر با MWD باریک در این شرایط بیانگر آن است که نه تنها رشد زنجیر، بلکه تبادل برگشت پذیر بین گونه در حال رشد آلکوکسید آتومسیم با الکل نیز به وسیله ترکیب ۴۷ شتاب پیدا می‌کند. شتاب یافتن تبادل یاد شده در مجاورت ترکیب ۴۷ احتمالاً

جدول ۴ - پلیمرها و اینگومرهای دارای عامل انتهایی سنتز شده با روش پلیمر شدن فناپذیر.



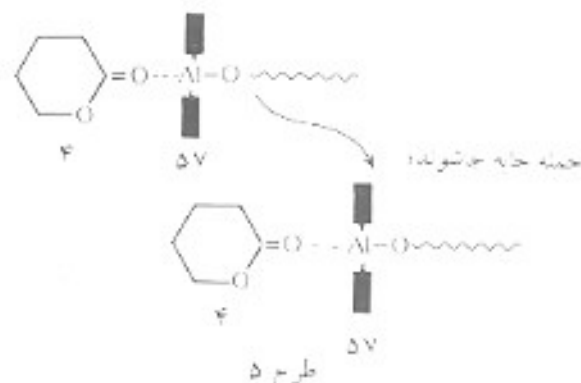
X: گروه انتهایی



صورت گیرد.

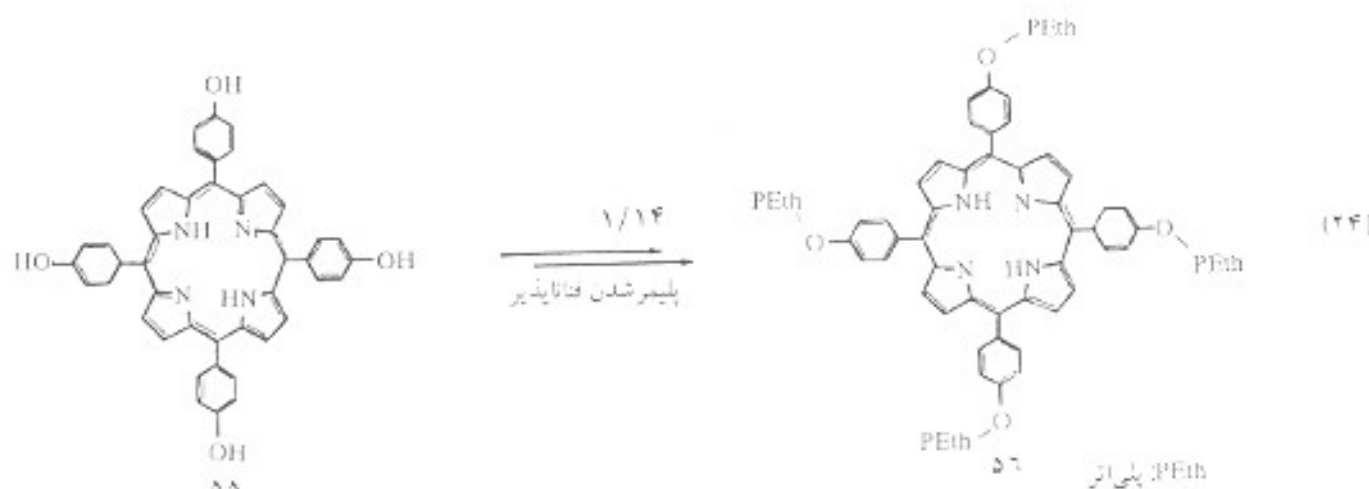
جنبه‌های مکانیسمی پلیمر شدن کنترل شده با آغازگرهای آلومینیم پرفیرین در این قسمت بحث با این سوال ادامه پیدا می‌کند که چرا آلومینیم پرفیرینها قابلیت کاربرد گسترده‌ای به عنوان آغازگر برای پلیمر شدن زنده دارند. همان‌گونه که در ابتدا اشاره شد، تشکیل پلیمر با MWD باریک مستلزم این ویژگیهاست: (الف) آغاز شدن سریعتر از انتشار، (ب) نبود پایان، (ج) نبود واکنش انتقال زنجیر امگر اینکه سریع و برگشت پذیر باشد) و (د) رشد یکواخت و هماهنگ همه مولکولهای پلیمر در حال رشد. برای بحث درباره فعالیت بی نظیر آغازگرهای آلومینیم پرفیرین، پلیمر شدن ابوکسیدها در نظر گرفته می‌شود. معلوم شده است که آلکوکسیدهای فلزات قلیایی موجب پلیمر شدن آنیونی زنده ابوکسی اتان می‌شوند و در نتیجه آن پلی‌اکسی اتیلن با MWD باریک بدست می‌آید [۶۴]. برعکس، پلیمر شدن آنیونی پروپیلن اکسید با این آغازگرها همراه با وقوع واکنشهای ناخواسته‌ای همچون جذب پروتون از گروه متیل مونومر و انتقال آن به گونه در حال رشد است (واکنش انتقال زنجیر) که به تشکیل پلیمر دارای وزن مولکولی پایین با انتهای سیر نشده منجر می‌شود [۶۵].

تهیه پلیمرهای با وزن مولکولی زیاد از پروپیلن اکسید و ابوکسی اتان به وسیله برخی آغازگرهای آنیونی کئورودینانس شونده همچون سیستم تری اتیل آلومینیم-آب-استیل استون گزارش شده است [۶۶]. با این حال، پلی‌ترهای حاصل از این آغازگرها عموماً MWD پهن دارند. این نمونه‌های یاد شده بیانگر اهمیت واکنش پذیری یکواخت و هماهنگ همه پلیمرهای در حال رشد و توازن مطلوب قدرت اسیدی لوویس و هسته‌خواهی در پلیمر شدن کنترل شده است. آغازگرهای مبتنی بر فلزات قلیایی آن قدر خاصیت هسته‌خواهی دارند که به آسانی در



دی‌الها و تری‌الها ستر پلیمرهای ستاره‌ای شکل و دو سر عامل‌دار امکان پذیر است. پرفیرین دو محیط دوست جدید دارای چهار زنجیر جانبی پلی‌اتر با طول زنجیر یکسان (۵۶) از ترکیب ۵۵ به روش پلیمر شدن فنائاپذیر ابوکسی اتان (R=H, ۱) و به کمک آغازگر ۱۴ ستر شده است (معادله ۲۴) که در آن طول چهار زنجیر جانبی پلی‌اکسی اتیلن) از روی نسبت مولی ابوکسی اتان به ساختار ۵۵ قابل کنترل است [۶۱].

مک‌گرات و همکارانش پلیمر شدن فنائاپذیر را برای ستر پلی‌پروپیلن اکسید دارای عوامل هیدروکسیل نوع اول در هر دو انتها بکار برده‌اند، که بویژه به عنوان بک پیش پلیمر برای تولید پلی‌پورتان قطعه‌ای مفید است [۶۲]. با استفاده از پلیمر شدن فنائاپذیر احتمال بازگردانی آغازگر آلومینیم پرفیرین وجود دارد. میزوتانی و همکارانش برای آسانی جداسازی پلیمر و باز تولید مجدد آغازگر، آلومینیم پرفیرین راه پلی‌استیرن دارای پیوند عرضی (۲۴) متصل کرده‌اند [۶۳]. مثلاً، پلیمر شدن فنائاپذیر پروپیلن اکسید (PO) با آغازگر ۲۴، (۱/۷/۲۰۰) [PO] / [MeOH] / [۲۴] می‌تواند به بار نکرار شود. بدون اینکه کماشی در فعالیت آغازگر با پهن شدن MWD پلیمر





واکنشهای ناخواسته متفاوت شرکت می‌کند. از سویی، در آغازگرهای مبتنی بر ارگانو آلومینیم توازن مناسب بین قدرت اسیدی لوویس و هسته‌خواهی وجود دارد، اما به سبب تعادل زیاد آنها به تجمع، از رشد بکخواخت و هماهنگ همه مولکولهای پلیمر در حال رشد جلوگیری می‌شود. آلومینیم پرفرینتها در مقایسه با این نمونه‌های یادشده هسته‌خواهی نسبتاً ضعیف و قدرت اسیدی لوویس نسبتاً زیادی دارند (همان‌گونه که قبلاً اشاره شد، این ترکیبات واکنش‌پذیری کمی نسبت به دی‌اکسید کربن و توانایی کوآوردینانس شونده‌گی زیادی نسبت به بازهای نیزوزن دارند). بنابراین، فعال شدن مونومر از راه کوآوردینانس شدن قبل از حمله هسته‌خواهی گونه در حال رشد می‌تواند عامل رشد زنجیر باشد. به علاوه، واکنش‌پذیری بک شکل و بکخواخت گونه در حال رشد تا حدودی به سبب تاثیر لیگاند بزرگ و درشت حلقه پرفرین است.

مطالعات سینتیکی انجام شده روی پلیمر ۵-واترولاکتون (۴) با آلکوکسید آلومینیم پرفرین (۵۷) نشان می‌دهد که سرعت پلیمر شدن نسبت به ترکیب ۵۷ از مرتبه دوم و نسبت به مونومر از مرتبه اول است. طرح ۵ [۱۱] همچنین، معلوم شده است که این پلیمر شدن بطور قابل ملاحظه‌ای به وسیله بک کلرو آلومینیم پرفرین دارای قدرت اسیدی لوویس زیاد (۱۴) شتاب می‌یابد، در حالی که آغازگر ۱۴ به تنهایی قابلیت آغاز پلیمر شدن ترکیب ۴ را ندارد. این نتایج مشخص می‌کند که پلیمر شدن از طریق مکانیسم حالت گذرای خطی با مشارکت همزمان دو مولکول آلومینیم پرفرین پیش می‌رود که یکی از آنها به عنوان گونه در حال رشد هسته‌خواه و دیگری به عنوان اسید لوویس برای فعال کردن مونومر عمل می‌کند (طرح ۵). با در نظر گرفتن نتایج یاد شده به نظر می‌رسد که مکانیسم حالت گذرای خطی محتملترین مکانیسم است. طرح ۶ نشان می‌دهد زمانی که گونه در حال رشد انولات به مونومر افزوده می‌شود این گونه از بک مولکول آلومینیم پرفرین به مولکول

نتیجه‌گیری

در دهه گذشته تعداد بسیار زیادی از متالوپرفرینهای فلزات واسطه و اصلی برای پلیمر شدن کنترل شده شماری از مونومرهای وینیلی و ناهورحلقه در دسترس قرار گرفته است که با استفاده از این ترکیبات امکان تهیه پلیمرها و کوپلیمرهای دسته‌ای با MWD باریک فراهم می‌شود. امروزه، رقابت زیادی در استفاده از این آغازگرها برای تولید پلیمرهای با وزن مولکولی کنترل شده وجود دارد، زیرا شرایط کاربرد آنها به مراتب ساده‌تر و آسانتر از روشهای پلیمر شدن کاتیونی-آنیونی و جابجایی زنده است. فعالیت متالوپرفرینها به عنوان آغازگر به متغیرهایی همچون هسته‌دوستی پیوند لیگاند محوری-فلز، قدرت اسیدی لوویس فلز، اثر الکترونی و فضایی گروه پرفرین و برانگیختگی نوری گروه پرفرین بستگی دارد. واکنش‌پذیری بک شکل و بکخواخت پلیمر در

20 Aida T., Sanuki K. and Inoue S.; *Macromolecules*; **18**, 1049, 1985.
 21 Kuroki M., Aida T. and Inoue S.; *J. Am. Chem. Soc.*; **109**, 4737, 1987.
 22 Hosokawa Y. et al.; *Macromolecules*; **24**, 824, 1991.
 23 Inoue S. et al.; *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*; **32**, 255, 1990.
 24 Kodaira T. et al.; *Polym. Prepr. Jpn.*; **42**, 337, 1993.
 25 Aida T., Kawaguchi K. and Inoue S.; *Macromolecules*; **23**, 3887, 1990.
 26 Inoue S., Aida T., Watanabe Y. and Kawaguchi K.; *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*; **42/43**, 365, 1991.
 27 Watanabe Y., Aida T. and Inoue S.; *Macromolecules*; **23**, 2612, 1990.
 28 Kuroki M., Aida T. and Inoue S.; *Macromol. Chem.*; **189**, 1305, 1988.
 29 Shibata K., Aida T. and Inoue S.; *Polym. Prepr. Jpn.*; **41**, 303, 1992.
 30 Kuroki M., Nasahimoto S., Aida T. and Inoue S.; *Macromolecules*; **21**, 3114, 1988.
 31 Takeuchi D., Watanabe Y., Aida T. and Inoue S.; *Macromolecules*; **28**, 651, 1995.
 32 Inoue S.; *Polym. Prepr. Jpn.*; **32**, 1, 303, 1991.
 33 Hirai Y., Aida T. and Inoue S.; *J. Am. Chem. Soc.*; **111**, 3062, 1989.
 34 Komatsu M., Aida T. and Inoue S.; *J. Am. Chem. Soc.*; **113**, 8492, 1991.
 35 Watanabe Y., Aida T. and Inoue S.; *Macromolecules*; **24**, 3970, 1991.
 36 (a) Inoue S.; *Polym. Prepr. Jpn.*; **29**, 2, 42, 1988, (b) Inoue S.; *Polym. Prepr. Jpn.*; **31**, 1, 70, 1990.
 37 Sugimoto H., Aida T. and Inoue S.; *Macromolecules*; **23**, 2869, 1990.
 38 Vincens V., Leborgne V. and Spassky N.; *Makromol. Chem., Rapid Commun.*; **10**, 623, 1989.
 39 Yeshida Y., Sono S. and Inoue S.; *Polym. Prepr. Jpn.*; **29**, 141, 1980.
 40 (a) Maruoka K. et al.; *J. Am. Chem. Soc.*; **110**, 3588, 1988; (b) Corey E.J. and Boaz N.W.; *Tetrahedron Lett.*; **26**,

حاصل رشد و نیز تنظیم خارجی توازن قدرت اسیدی لوویس و هسته‌خواهی گونه فعال بدون لطمه زدن به توزیع وزن مولکولی نتیجه تاثیر لیگاند درست حلقه، سلب و بزرگت برقریب است.

مراجع

1 - رحمت پوریسی علی، انتظامی علی اکبر، مجله علوم و تکنولوژی پلیمر: (الف) سال هشتم، شماره اول، صفحه ۴۶، بهار ۱۳۷۴، (ب) سال هشتم، شماره دوم، صفحه ۱۲۷، تابستان ۱۳۷۴، (ج) سال نهم، شماره دوم، صفحه ۱۰۹، تابستان ۱۳۷۵.
 2 Szwarc M., Levy M. and Milkovich R.; *J. Am. Chem. Soc.*; **78**, 2656, 1956; Szwarc M.; *Nature*; **178**, 1168, 1956.
 3 Webster O. W.; *Science*; **22**, 887, 1991.
 4 Inoue S. and Aida T.; *Prog. Polym. Sci.*; **18**, 469, 1994.
 5 Inoue S.; *Chemtech*; **6**, 588, 1976.
 6 Inoue S. and Takeda N.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*; **50**, 984, 1977.
 7 Takeda N. and Inoue S.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*; **51**, 3564, 1978.
 8 Aida T. and Inoue S.; *J. Am. Chem. Soc.*; **105**, 1304, 1983.
 9 Takeda N. and Inoue S.; *Makromol. Chem.*, **179**, 1377, 1978.
 10 (a) Yasuda T.; Aida T. and Inoue S.; *Makromol. Chem., Rapid Commun.*; **3**, 585, 1982; (b) Yasuda T., Aida T. and Inoue S.; *Macromolecules*; **16**, 1792, 1983.
 11 Shimazaki K. and Inoue S.; *Macromolecules*; **20**, 3076, 1987.
 12 Endo M., Aida T. and Inoue S.; *Macromolecules*; **20**, 2982, 1987.
 13 Trufimoff L.R., Aida T. and Inoue S.; *Chem. Lett.*; 991, 1987.
 14 Aida T. and Inoue S.; *J. Am. Chem. Soc.*; **107**, 1358, 1985.
 15 Hovestadt H., Keul H. and Hocker H.; *Polymer*; **33**, 1941, 1992.
 16 Yoshinaga K. and Iida Y.; *Chem. Lett.*; 1057, 1991.
 17 Amass A.J. et al.; *Eur. Polym. J.*; **30**, 641, 1994.
 18 Aida T., Ishikawa M. and Inoue S.; *Macromolecules*; **19**, 8, 1986.
 19 Aida T. and Inoue S.; *J. Am. Chem. Soc.*; **107**, 1358, 1985.

- 173, 1994.
- 54 Katayama T. et al.; *Polym. Bull.*; **20**, 505, 1988.
- 55 Ballard D.G. et al.; *Macromolecules*; **25**, 5907, 1992.
- 56 Kanetaka S., Miyamoto M. and Saegusa T.; *Polym. Prepr. Jpn.*; **39**, 220, 1990.
- 57 Asano S., Aida T. and Inoue S.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; 1148, 1985.
- 58 Aida T., Mackawa Y., Asano S. and Inoue S.; *Macromolecules*; **21**, 1148, 1988.
- 59 Akatsuka M., Aida T. and Inoue S.; *Macromolecules*; **28**, 1320, 1995.
- 60 Inoue S. and Aida T.; *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*; **6**, 217, 1986.
- 61 Aida T., Takemura A., Fuse M. and Inoue S.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; 391, 1988.
- 62 Yoo Y. and McGrath J.E.; *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*; **42/43**, 387, 1991.
- 63 Uno H., Tanaka K. and Mizutani Y.; *React. Polym.*; **15**, 121, 1991.
- 64 Price C.C. and Carmelite D. D.; *J. Am. Chem. Soc.*; **88**, 4039, 1966.
- 65 Simons D.M. and Verbanc J. J.; *J. Polym. Sci.*; **44**, 303, 1960.
- 66 Vandenberg E.J.; *J. Polym. Sci.*; **47**, 486, 1960.
- 67 Quirk R.P. and Ren J.; *Macromolecules*; **23**, 4034, 1990.
- 6015, 6019, 1985; (c) Eis M. J., Wrobel J.E. and Ganem B.; *J. Am. Chem. Soc.*; **106**, 3693, 1984.
- 41 Kuraki M., Watanabe T., Ar'ia T. and Inoue S.; *J. Am. Chem. Soc.*; **113**, 5903, 1991.
- 42 Aida T. et al.; *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*; **67**, 125, 1993.
- 43 Sugimoto H. et al.; *Macromolecules*; **26**, 3403, 1993.
- 44 Adachi T., Sugimoto H., Aida T. and Inoue S.; *Macromolecules*; **25**, 2280, 1992.
- 45 Sugimoto H., Suika M., Hosokawa Y., Aida T. and Inoue S.; *Macromolecules*; **29**, 3359, 1996.
- 46 Adachi T., Sugimoto H., Aida T. and Inoue S.; *Macromolecules*; **26**, 1238, 1993.
- 47 Sugimoto H., Kawamura C., Kuraki M., Aida T. and Inoue S.; *Macromolecules*; **27**, 2013, 1994.
- 48 Isozaki M., Sugimoto H., Aida T. and Inoue S.; *Polym. Prepr. Jpn.*; **41**, 2038, 1992.
- 49 Sadaamoto R., Watanabe Y., Aida T. and Inoue S.; *Polym. Prepr. Jpn.*; **41**, 301, 1992.
- 50 Maruoka K., Akukura M. and Yamamoto H.; *Syn. Lett.*; **81**, 1995.
- 51 Sugimoto H., Aida T. and Inoue S.; *Macromolecules*; **27**, 3672, 1994.
- 52 Sugimoto H., Aida T. and Inoue S.; *Macromolecules*; **26**, 4751, 1993.
- 53 Watanabe Y., Aida T. and Inoue S.; *Polym. Prepr. Jpn.*; **43**,