

کاربرد پلیمر شدن جابه جایی زنده در سنتز پلیمرهای مشخص

Application of Living Metathesis Polymerization in the Synthesis of Well Defined Polymers

علی رحمت پورلیاسی، علی اکبر انظامی
دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی، آذربایجان
دریافت: ۱۳۹۶/۹/۲۳، پذیرش: ۱۳۹۶/۱۱/۲۴

چکیده

از زمانی که معلوم شد پلیمر شدن جابه جایی زنده فاقد واکنشهای انتقال زنجیر و پایان را می توان به عنوان هسته مفید برای تهیه پلیمرهای سفارشی از جمله پلیمرهای نکت نوزیعی و الکتروفعال و کوپلیمرهای دسته ای بکار برده این روش کاربردهای زیادی در شیمی پلیمر پیدا کرده است. در این مقاله کاربرد روش یاد شده در سنتز پلیمرهای مشخص و همچنین مزایا و معایب آن نسبت به شیوه های مرسوم پلیمر شدن بررسی و مقایسه می شود.

واژه های کلیدی: پلیمر شدن جابه جایی حلقه گشای زنده، پلیمر الکتروفعال، ترکیبات حلقوی فلز دار، کوپلیمر دسته ای

Key Words: living ring opening metathesis polymerization, electroactive polymer, metallacycles, block copolymer

مقدمه

از سال ۱۹۵۵، پس از گزارش نخستین واکنش جابه جایی زنده روی نوربورتن (بی سیکلو ۲، ۲، ۱-هپتن-۲) با کاتالیزور حاصل از نیتامین تتراکلرید و انیل منیزیم برید و پلیمر شدن نوربورتن در مقیاس تجاری در سال ۱۹۷۶، این نوع واکنشها مورد توجه قرار گرفت. همچنین، پلیمر شدن جابه جایی سیکلوتتن به پلیمری با کمترین دمای انتقال شیشه ای (-1144°C) شناخته شده در بین پلیمرهای با پیکره هیدروکربنی در این زمینه و تبدیل سیکلو آلکن به یک الاستومر سخت از راه جابه جایی از جمله فعالیتهای چشمگیر دیگر بود. از نیمه دهه ۱۹۸۰ با گسترش پلیمر شدن جابه جایی حلقه گشای زنده آلکنهای حلقوی و پلیمر شدن جابه جایی آلکنهای دارای استخلافهای حجیم، این شیوه پلیمر شدن مجال گسترش قابل ملاحظه ای در سنتز سیستمهای درشت مولکولی ساخته شده یا سفارشی یافته است. از میان گروه

واکنشهای جابه جایی، تنها چند مورد خاص برای مطالعه تشابه مکانیسم در معادله های ۱ تا ۳ نشان داده شده اند.

اگرچه واکنش ۱ اساساً با دو واکنش دیگر تفاوت دارد، اما در واقع هر سه واکنش با سیستم کاتالیزور فلز واسطه شروع می شوند و مکانیسم واکنشها در هر حالت به وسیله واسطه های آلی فلزی و سوزده کاربن فلزی پیش می روند. شماری از آلکنهای حلقوی در واکنش جابه جایی پلیمر می شوند که از بین آنها می توان از مونومرهای شامل سیکلوبوتنها تا سیکلواکتنها به استثنای سیکلو هگزنهای بدون فشار حلقه نام برد. همچنین شماری از آلکنهای دو حلقه ای مانند نوربورتن تحت این شرایط پلیمر می شوند. عموماً از دودسته کمپلکسهای فلزات واسطه در پلیمر شدن جابه جایی استفاده می شود:

الف- کمپلکسهای با ظرفیت زیاد (عموماً η^6)، که اهمیت صنعتی دارند، مانند Re ، Mo ، W .

پلیمر شدن در سیستم با مونومر برای تشکیل یک مرحله انتشار ممکن نیست، بلکه می‌تواند با پیوند دوگانه زنجیر کوئوردینانس شود. در این صورت، با توجه به کوئوردینانس شدن پیوند دوگانه در زنجیر پلیمر به شکل درون مولکولی یا بین مولکولی، احتمال گسترده شدن توزیع وزن مولکولی وجود خواهد داشت.

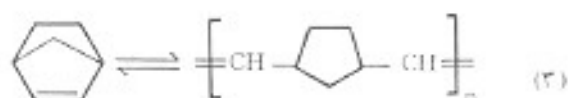
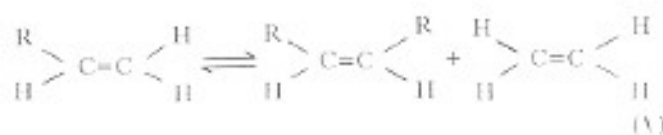
از آنجا که بخشی از مراکز فعال که به‌عنوان مراکز انتشار پابنده قابل دسترس‌اند، در واکنش‌های جابه‌جایی با ایجاد فراورده‌های ناخواسته شرکت می‌کنند، بنابراین سینتیک واکنش پلیمر شدن بشدت تحت تاثیر قرار می‌گیرد. اما، استفاده از کمپلکس‌های فلزات واسطه مناسب به‌عنوان کاتالیزور و اصلاح ماهیت پیوند کاربن - فلز امکان زنده بودن پلیمر شدن جابه‌جایی و در نتیجه سنتز پلیمرهای کاملاً شناخته شده با توزیع وزن مولکولی باریک را ممکن می‌سازد.

در این مقاله، برخی از قابلیت‌های این روش پلیمر شدن در سنتز پلیمرها بررسی می‌شود.

پلیمر شدن جابه‌جایی زنده

پلیمرهای دارای باریکترین توزیع وزن مولکولی مسکن را می‌توان از راه پلیمر شدن حلقه‌گشای اولفین‌های حلقوی زیر فشار و برخی مونومرهای استیلنی دارای استخلاف‌های حجیم با کمپلکس‌های آلکیلیدن فلزات واسطه به‌عنوان کاتالیزور براساس مکانیسم زنده تهیه کرد. مشروط براینکه سرعت آغاز تقریباً برابر یا بزرگتر از سرعت انتشار باشد. واکنش‌های مربوط در معادله‌های ۴ و ۵ نشان داده شده است [۹-۱۱].

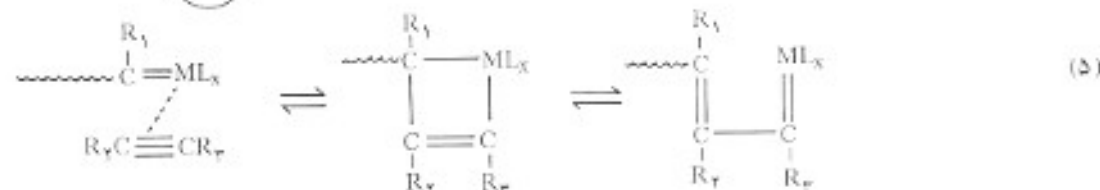
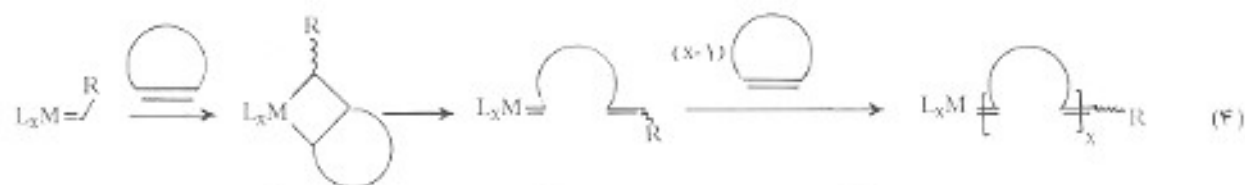
در این معادله‌ها M و X به ترتیب نشان دهنده فلز واسطه و فضای کورده بنانسین لیگاند است. اگر اولفین حلقوی مانند نوربورنن بطور زیر فشار باشد، در این صورت هر واحد مونومری نوربورنن بطور برگشت‌ناپذیر اضافه می‌شود و در مجموع واکنش برگشت‌ناپذیر خواهد بود. در ضمن، سرعت واکنش پایان و انتقال زنجیر در مقایسه با سرعت واکنش پلیمر شدن کم است. مونومرهای استیلنی نیز از مکانیسم مشابه اولفین‌های حلقوی پیروی می‌کنند.

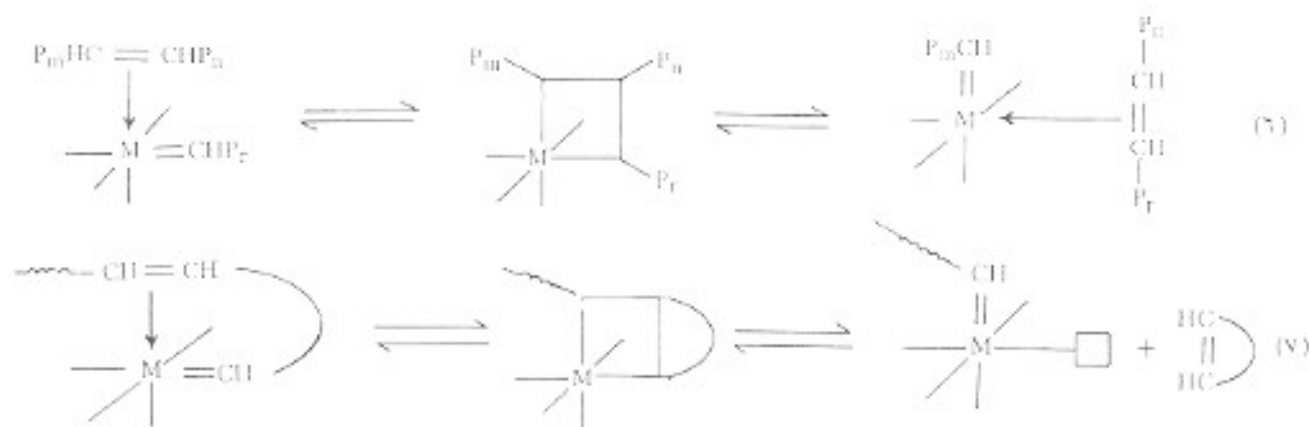


ب- کمپلکس‌های با ظرفیت کم (حالت اکسایش صفر) مانند کمپلکس‌های Cr و Mo که اهمیت صنعتی کمتری دارند.

بدیهی است که تفاوت زیادی بین سیستم‌های کاتالیزوری با ظرفیت زیاد و کم از نظر ماهیت پیوند کاربن - فلز وجود دارد. از ترکیبات آلی فلزی اغلب به‌عنوان کمکت کاتالیزور استفاده می‌شود. اگرچه درباره مکانیسم واکنش پلیمر شدن به‌وسیله این کاتالیزورها توافق همگانی وجود ندارد، اما شواهد محکمی موجود است که پلیمر شدن‌های جابه‌جایی از راه تشکیل واسطه‌های گذرای کاربن - فلزی و ترکیبات حلقوی فلزدار پیش می‌روند.

به‌طور کلی، پلیمر شدن جابه‌جایی حلقه‌گشای آلکین‌های حلقوی و نیز آلکین‌های دارای استخلاف‌های حجیم از این نظر که در آنها گروه عاملی موجود در مونومر (پیوند دوگانه کاربن - کاربن) جزئی از زنجیر پلیمر است با سیستم‌های پلیمر شدن دیگر تفاوت دارند. در این حالت احتمال تغییر شیمی فضایی حول پیوند دوگانه (سیس به ترانس) وجود دارد و این پیوند دوگانه نسبت به جابه‌جایی فعالیت نشان می‌دهد. البته مشکل ایزومری شدن در آلکین‌های دارای استخلاف‌های حجیم به سبب ماهیت فضایی پیکره پلیمر نا حدی منفی است. با این همه سینتیک پلیمر شدن جابه‌جایی پیچیده است، زیرا کوئوردینانس شدن مرکز فعال



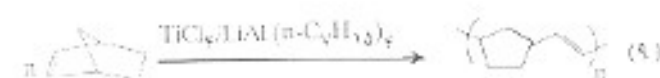


دوگانه کربن-کربن مشخص شد که حاکی از انجام پلیمر شدن از راه باز شدن حلقه است.

پس از گزارش بیلی و بنکر در مورد واکنش تسهیم نامناسب پروپیلن و تشکیل اتیلن و ۲-بوتن (معادله ۸)، کالدرون ثابت کرد که این واکنش تسهیم نامناسب با پلیمر شدن حلقه‌گشا (معادله ۹) یکی بوده و واکنشهای شیمیایی مشابهی هستند [۱۲]. بدین ترتیب ابتدا مکانیسم معقول شامل ساختار شبه سیکلوپوتان پیشنهاد شد (معادله ۱۰). براین اساس هریسون و چالوین مکانیسم مشتمل بر کاربرتهای قطری را پیشنهاد کردند (معادله ۱۱).

مطالعات نشان‌دار کردن ایزوتوپی به‌وسیله گریزی و کاتر نیز نایبیدی بر مکانیسم (کاربین-قطر) است [۱۳، ۱۴]. بدین ترتیب، شواهد بالا شرکت کربن در چرخه کاتالیزوری را ثابت می‌کند [۱۵].

اجزای الگومرهای حلقوی و مونومر در ضمن پلیمر شدن جابه‌جایی حلقه‌گشای (ROMP) اولفین از پلیمر با وزن مولکولی بالا که در نتیجه واکنش گرفتن از پشت درون مولکولی و ایزومری شدن سیس-ترانس در طول پیشرفت واکنش است و تشکیل متالاسیکلوپوتان (metallacyclobutane) که از افزایش اولفین به پیوند کربین-قطر به‌عنوان حالت گذار ایجاد می‌شود دلایل تایید جابه‌جایی اولفین است. متالاسیکلوپوتانها نیز در واکنش جذبی (f-هیدرید) و تولیدکننده شرکت می‌کنند و سیکلوپروپانها و اولفینها را تولید می‌کنند که از جمله واکنشهای پایان در جابه‌جایی اولفین محسوب می‌شوند. بنابراین، مراحل



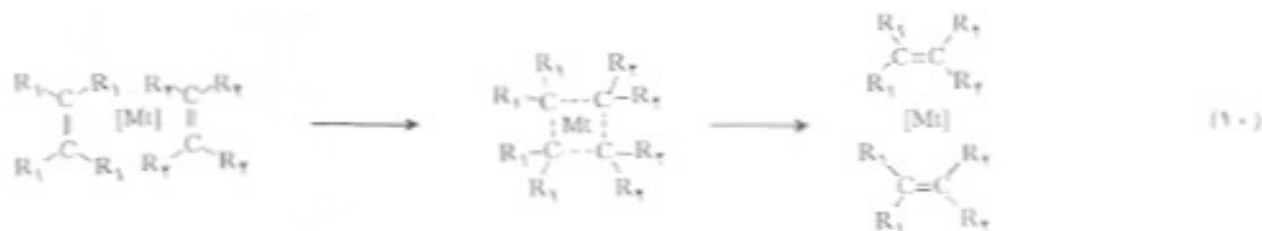
چون پلیمر شدن آلکنهای حلقوی و مونومرهای استیلنی سرانجام منجر به تشکیل پلیمری با گروه عاملی مشابه با مواد اولیه می‌شود، در نتیجه این احتمال وجود دارد که گروههای عاملی موجود (پیوند دوگانه کربن-کربن) در ضمن واکنش پلیمر شدن با پیوند دوگانه (کربین-قطر) در بطن زنجیر پلیمر به شیوه درون مولکولی یا بین مولکولی واکنش دهند و الگومرهای حلقوی یا خطی بوجود آورند. در این صورت، توزیع وزن مولکولی نسبتاً پهن می‌شود و احتمال تهیه کوپلیمرهای دسته‌ای وجود نخواهد داشت. پس، حصول پلیمر شدن با ماهیت زنده و در نتیجه عدم گستردگی توزیع وزن مولکولی منوط به توقف واکنشهای بین‌زنجیری (interchain) و گرفتن از پشت است (یعنی K_{11} و K_{12}) که در دو معادله ۶ و ۷ نشان داده شده است. پلیمر شدن جابه‌جایی این دو گروه مونومر در سیستمهای کاتالیزوری شامل عناصر واسطه گروه VB و VIII مانند Ti, W, Mo, Ta و غیره مطالعه شده است.

در این بخش ضمن معرفی پلیمر شدن جابه‌جایی زنده و بررسی جزئیات مکانیسمی آن برخی از قابلیت‌های سنتزی آنها ارزیابی می‌شود.

بحث

تاریخچه جابه‌جایی اولفین

پس از مطالعات اولیه آندرسون و همکارانش روی پلیمر شدن اولفین حلقوی با کاتالیزور فلزات واسطه سری اول و در پی آن کشف پلیمر شدن زیگنر-سائای نوربورن مشخص شد که پلیمر شدن در محاورت سیستمهای کاتالیزوری مانند $\text{TiCl}_4/\text{EtMgBr}$ انجام می‌شود [۱۰، ۱۱]. ترویت، الوتریو و همکارانش پلی‌نوربورن را با بکارگیری کاتالیزورهای فلزات واسطه براساس Ti و Mo تهیه کردند. با بررسی طیف IR پلیمرهای حاصل و اوزونکافت (ozonolysis) آنها وجود پیوند



بین مولکولی نسبت داد. در نتیجه، کاربن در حال انتشار تخریب و توزیع وزن مولکولی پهن خواهد شد. در واقع، این واکنشها از زنجیرهای در حال انتشار به شکل سیس - شبه سیس (cis-cisoidal) حاصل می‌شوند. در عوض مونومرهای دارای گروههای جانبی حجیم، قابل دسترس بودن پیوندهای دوگانه در پیکره پلیمر را محدود می‌کنند، یعنی $\bar{DP}_n = \frac{K_1}{K_2}$ زیاد می‌شود. به عبارت دیگر، گروههای استخلافی حجیم مانع از وجود آمدن ساختار سیس - شبه سیس در پیکره پلیمر می‌شوند. در نتیجه، انتظار می‌رود انتشار از طریق پیگردی ترانس - شبه سیس یا ترانس - شبه ترانس یا سیس - شبه ترانس پیش رود. بدین ترتیب ماهیت زنده مونومرهای استیلنی دارای استخلافهای آلکیل حجیم به سبب ماهیت فضایی پیکره پلیمر مانع از ایزومری شدن سیس - شبه ترانس به سیس - شبه سیس می‌شود و واکنشهای پایان بین زنجیر و انتقال در بطن زنجیر را متوقف می‌سازد (K_1 و $K_2 = 0$) و سرانجام ترکیبات پلی استیلنی با صوربتندی میله‌ای شکل صلب بدست می‌آید [۲۳-۲۴]. در نتیجه، در امان نگهداشتن کمپلکس کاربن فلزی در حال انتشار از شرکت در واکنشهای بین زنجیر و گرفتن از پشت به افزایش نسبت $\frac{K_1}{K_2}$ منجر می‌شود و پلیمرهای زنده با توزیع وزن مولکولی باریک بدست می‌آیند.

پلیمر شدن جابه‌جایی حلقه‌گشای زنده اولفینهای حلقوی

در مطالعه پلیمر شدن جابه‌جایی حلقه‌گشای زنده اولفینها، برای رعایت اختصار فقط ویژگیهای این واکنش با کاتالیزور آلی تیتانیوم دار بررسی می‌شود. گیلیون و گرازیس از مطالعات بسیار در این زمینه دریافتند که بیس (π -سیکلوپنتادی‌نیل) تیتانا سیکلوپنتان حاصل از $Cp_2Ti=CH_2$ می‌تواند آغازگر پلیمر شدن نوریورتن و مشتقاتش باشد. این ترکیبات فلزی حلقه‌دار در اثر گرم شدن تا دمای $65^\circ C$ باز شده و کاربن جدیدی بوجود می‌آورند. کاربن حاصل گونه تکثیر شونده است [۲۴].

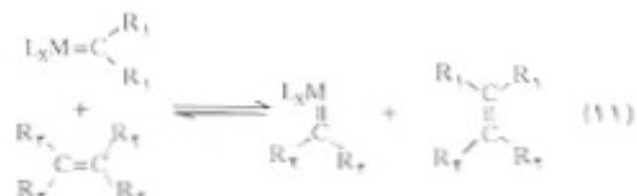
فشار حلقه در ۳،۳-دی متیل سیکلوپروپن سبب می‌شود تا تیتاناسیکلوپنتان (ساختار ۲) در دمایی بالاتر از $23^\circ C$ باز شود که در نتیجه پلیمر شدن نوریورتن در غیاب دروه القایی صورت می‌گیرد (معادله ۱۴)، بدین ترتیب ساختار ۲ آغازگر مقیدی برای پلیمر شدن نوریورتن بحساب می‌آید. در نمودار \bar{M}_n پلی استیرن استاندارد نسبت به

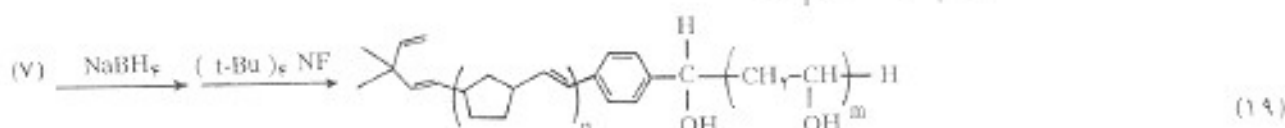
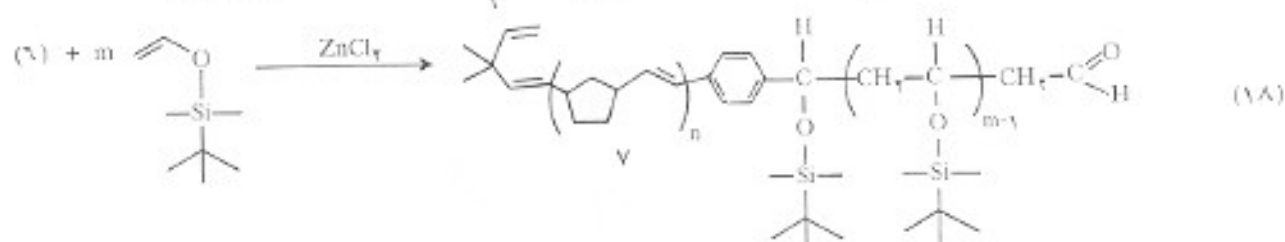
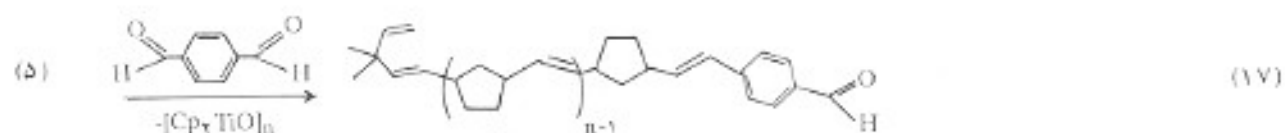
اساسی در جابه‌جایی اولفین شامل تبدیل بین کاربن - فلز و متالا - سیکلوپنتان است (معادله ۱۲).

از بسام انداختن معرف تبه (Tebbe) حاصل از واکنش Cp_2TiCl_2 (π : Cp) سیکلو پنتادی‌نیل) با دو مول Me_3Al با دی فنیل استیلن، مشتقی از تیتاناسیکلوپنتان تشکیل می‌شود (معادله ۱۳)، بطوری که واکنش نسبت به ساختار ۱ از مرتبه اول و نسبت به فنیل استیلن از مرتبه صفر است [۱۶]. وابستگی مرتبه صفر سوسترایانگر آن است که مرحله تعیین کننده سرعت شامل سوسترای تبه - بدین ترتیب، باز شدن حلقه ترکیب حلقوی فلزدار مرحله تعیین کننده سرعت است. بنابراین، عملی شدن واکنشهای جانبی ممکن، مانند تشکیل حلقه سیکلوپروپان و واکنش حذفی β - هیدرید، دلیل یکارگیری متالاسیکلوپنتانها به عنوان آغازگر مطلوب برای پلیمر شدن جابه‌جایی زنده محسوب می‌شود.

پلیمر شدن زنده مشتقات استیلنی با کاتالیزورهای جابه‌جایی

شماری از ترکیبات استیلنی استخلاف شده فنیل و آلکیل را می‌توان با یکارگیری هالید فلزات واسطه یا آغازگرهایی براساس هالید فلزات واسطه ($MoCl_5$, WCl_6 , $TaCl_5$ و غیره) به پلیمرهای با وزن مولکولی زیاد تبدیل کرد. مکانیسم عمومی پذیرفته شده برای پلیمر شدن ترکیبات استیلنی با این آغازگرها مشابه مکانیسم جابه‌جایی برای پلیمر شدن حلقه‌گشای اولفینهای حلقوی است، یعنی واکنشهای آغاز و انتشار از راه کاربن - فلز صورت می‌گیرد که در تعادل دینامیکی با متالاسیکلوپنتان هستند [۲۰-۱۷] و قابلیت پلیمر شدن مونومر استیلنی مستقیماً به اندازه استخلاف مونومر بستگی دارد. دستیابی به وزن مولکولی کم برای مونومرهای دارای آتار فضایی کم را می‌توان به عدم توانایی استخلافهای کوچک در جلوگیری از واکنشهای انتقال و پایان درون و





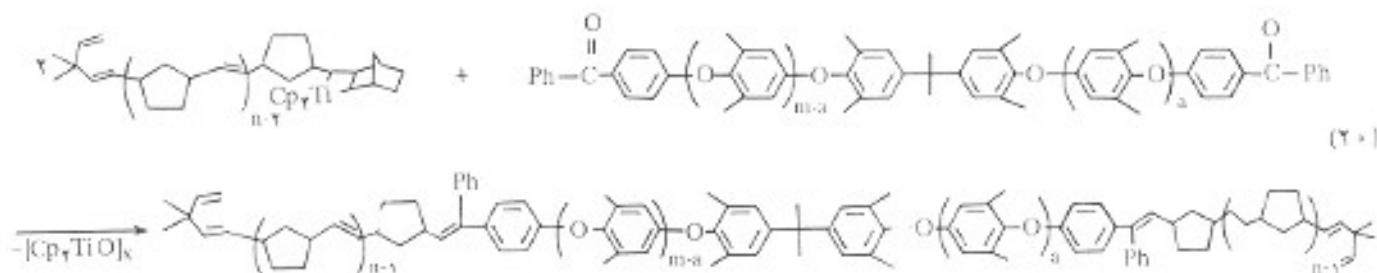
واکنش تا زیر دمای واکنش سرد شده و مونومر ثانوی به آن اضافه می‌شود. آن‌گاه، با گرم کردن مخلوط تا دمای واکنش و به مدت کافی، دسته ثانوی با وزن مولکولی مطلوب بدست می‌آید. این عمل تازمیدن به پلیمری مطلوب ادامه پیدا می‌کند (معادله ۱۶).

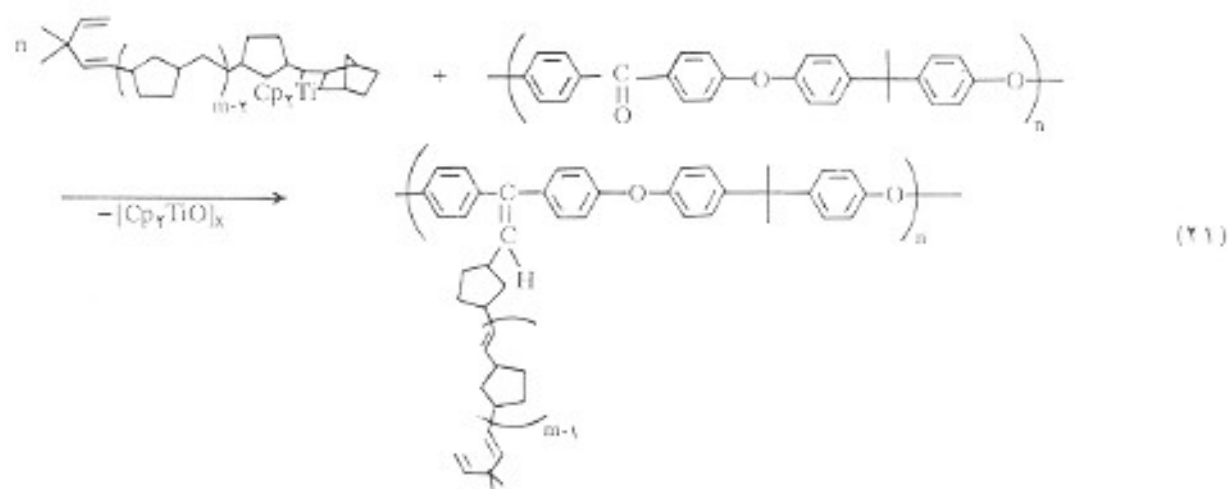
روش دیگر تشکیل کوپلیمر دسته‌ای، استفاده از دو مونومر با واکنش پذیری بسیار متفاوت است. در این حالت، مونومر واکنش پذیرتر، پیش از اینکه مونومر ثانوی به انتهای زنجیر اضافه شود، تقریباً به‌طور کامل پلیمر خواهد شد و این کار تا رشد کافی دسته ثانوی ادامه می‌یابد. چنین پلیمرهای دسته‌ای را مخروطی (tapered) می‌نامند. در برخی موارد برای افزودن یک دسته که امکان تهیه آن از راه پلیمر شدن حلقه‌گشای زنده وجود ندارد، از مکانیسم پلیمر شدن دیگری باید بهره جست. در این‌گونه موارد برای تهیه کوپلیمرهای دسته‌ای با پلی‌دیسیپتیک کم از فنون تبدیل جابه‌جایی گروه انتهایی فعال استفاده می‌شود که بدین ترتیب، مکانیسم متفاوتی برای رشد زنجیر فراهم می‌شود. به عبارت دیگر، دسته ثانوی با پلیمر شدن انتقال گروه (GTP) آلدول رشد پیدا می‌کند. مثلاً، واکنش تیتاناسیکلوپنتان پلیمری (۵) با مقدار اضافی (n برابر مولی) ترنالتالدهید، منجر به ایجاد پلی نوریورن با گروه انتهایی پارافرمیل استیرن می‌شود. گروه آلدیدی حاصل به عنوان

درصد تبدیل مونومر، خطی با عرض از مبدا صفر مشاهده می‌شود که بیانگر ماهیت زنده پلیمر شدن است. همچنین، وابستگی مرتبه صفر سرعت پلیمر شدن به غلظت نوریورن حاکی از آن است که مونومر در مرحله تعیین‌کننده سرعت دخالت ندارد، بلکه شکستن تک‌مولکولی ترکیب حلقوی فلزدار مرحله تعیین‌کننده سرعت است و این مرحله با بدام افتادن سریع و متوالی کاربن یا نوریورن ادامه می‌یابد. عدم وجود دوره القایی برای پلیمر شدن با ساختار ۳ بیانگر تشکیل سریع زنجیر حامل ترکیب حلقوی فلزدار (ساختار ۴) است. البته شواهد دیگری نیز در تایید شکستن ترکیب حلقوی فلزدار در مرحله تعیین‌کننده سرعت وجود دارد که عبارت از آنژیروپی فعالسازی مثبت است.

یکی از ویژگیهای سیستمهای پلیمری زنده، بکارگیری آنها در تهیه پلیمرهای انتها پوشیده است. مثلاً این عمل در مورد زنجیر پلیمر ۵ با انتهای زنده، به کمک بنزوفنون در واکنشی مشابه ویبیک (معادله ۱۵) ممکن می‌شود [۲۵].

از ویژگی زنده بودن سیستمهای پلیمری می‌توان در تهیه کوپلیمرهای دسته‌ای نوع ABA و (AB)_n استفاده کرد [۲۶]. تهیه این کوپلیمرها با رشد یک هوموپلیمر تا وزن مولکولی مطلوب شروع می‌شود که بدین ترتیب دسته اولی حاصل می‌شود. سپس، مخلوط





اصلی در این مورد پلی‌اترکتون حاصل از ایزوپروپیلیدن دی فنول و ۴،۴'-دی‌فلوئورو بنزوفنون است (معادله ۲۱). روشن است که موارد کاربرد یاد شده به علت ماهیت زنده انتهایی در حال رشد است.

در مواردی نیز از آغازگرهای دو یا چند عاملی برای سنتز کوپلیمرهای دسته‌ای استفاده شده‌است. مثلاً، ترکیب حلقوی تیتانیم‌دار ۲ در دمای زیر صفر درجه سانتیگراد از راه نورشیمیایی باز می‌شود. با بدام انداختن کاربن تیتانیم ناپایدار حاصل به‌وسیله آگزو - ترانس - آگزو دی‌ان، که از واکنش افزایش حلقه‌زایی نوربورنادی‌ان بدست می‌آید، مخلوطی از دو ایزومر بیس (تیتاناسیکلوپنتان) حاصل می‌شود [۲۹].

با استفاده از بیس (تیتاناسیکلوپنتان)، ساختارهای A الف و B، رشد زنجیر در دو جهت ممکن می‌شود (معادله ۲۲) و پلیمرهای با پلی دیسپرسیته حدود ۱/۱۵ بوجود می‌آید [۳۰].

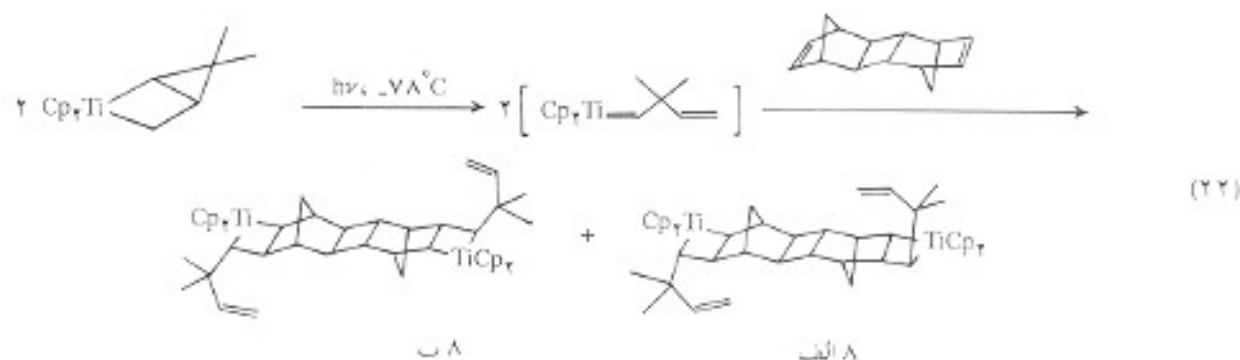
بدیهی است که در این حالت سرعت مصرف مونومر در مقایسه با مونومر بکار رفته در پلیمر شدن به‌وسیله آغازگر تک‌عاملی (ساختار ۲) ترکیب حلقوی تک‌فلزی دو برابر است (معادله ۲۳).

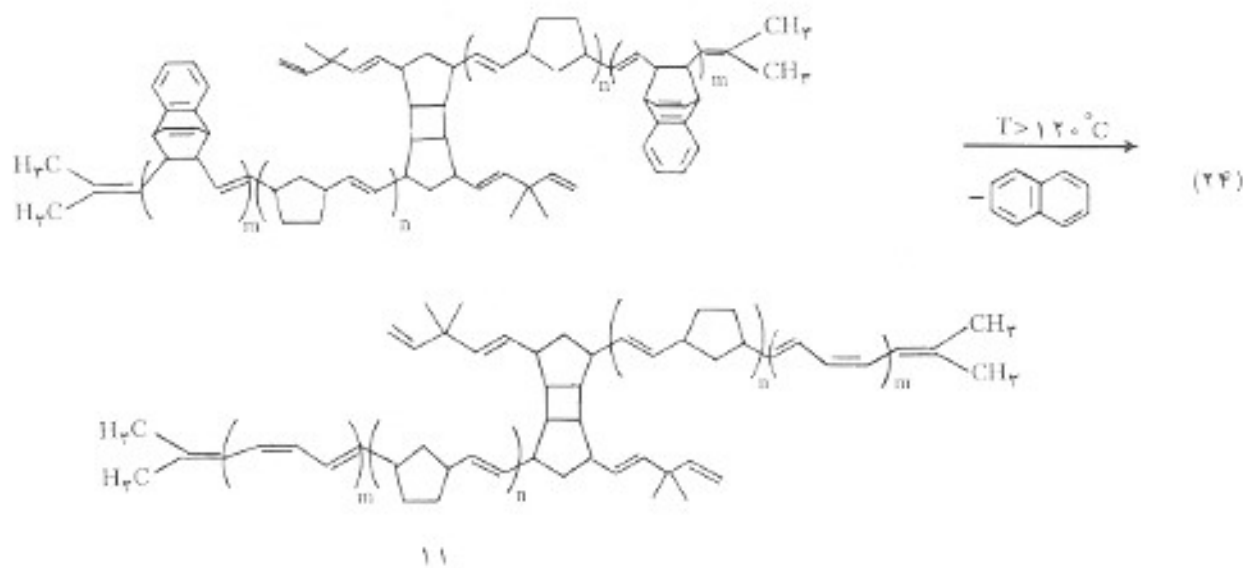
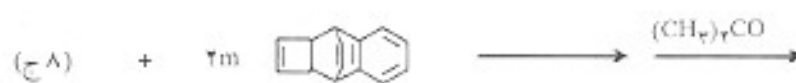
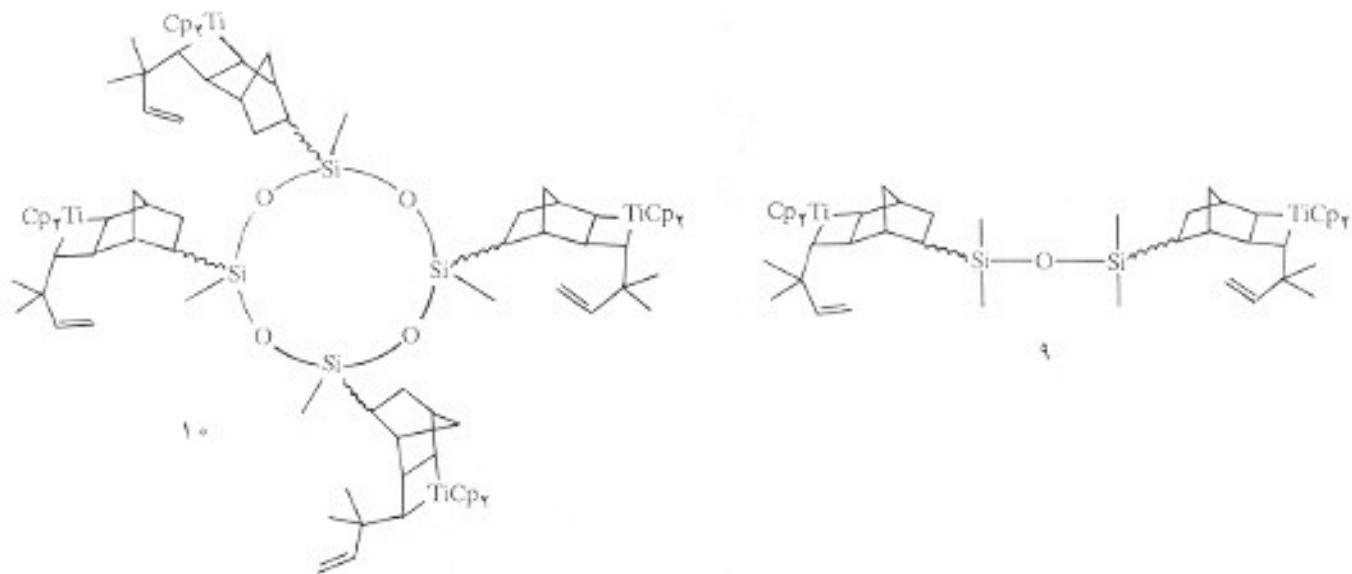
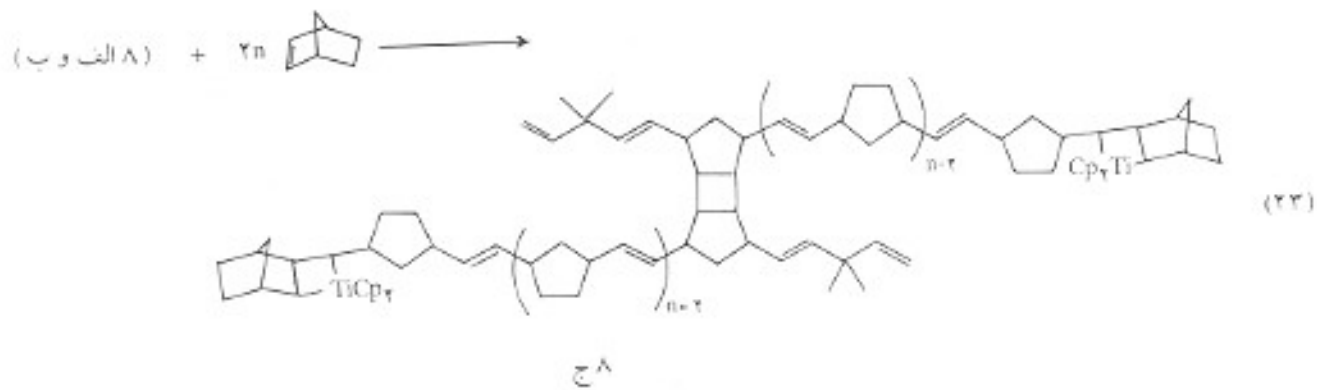
ترکیبات ۹ و ۱۰ آغازگرهای دو و چهار عاملی براساس سیلوکسانند که برای پلیمر شدن حلقه‌گشای اولفینهای حلقوی بکار می‌روند. توزیع وزن مولکولی پلیمرهای حاصل از این آغازگرها کمی

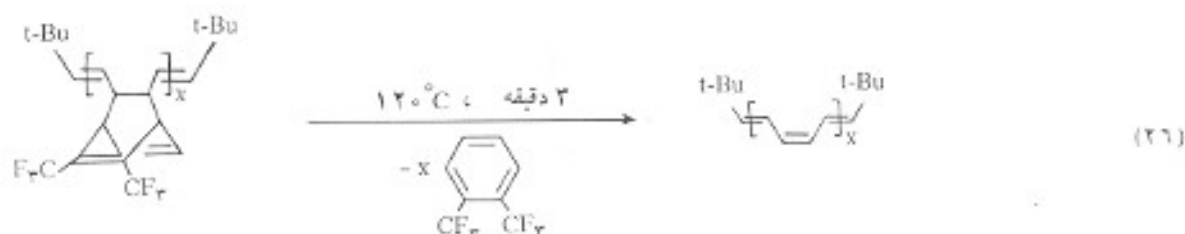
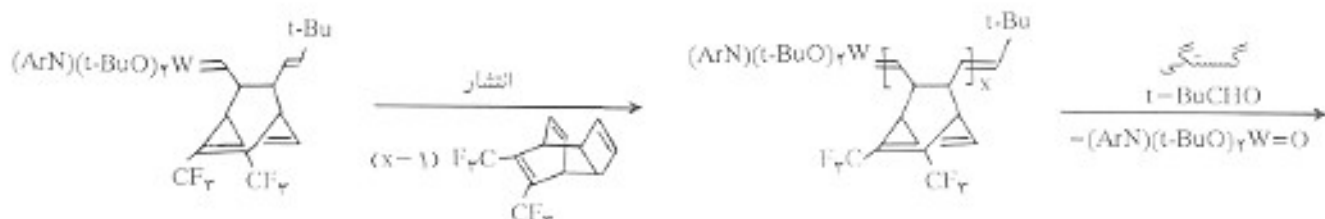
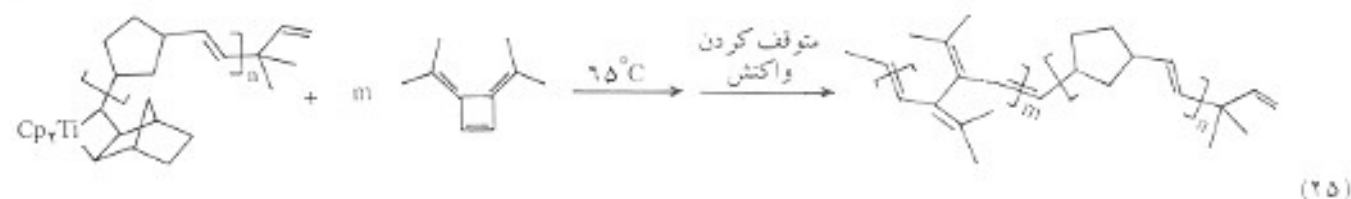
آغازگر پلیمری برای پلیمر شدن انتقال گروه آلدول، ترسیو بتیل سیلیل و بتیل اتر عمل می‌کند. با این روش کوپلیمرهای دسته‌ای پلی‌نوربورن - پلی سیلیل و بتیل اتر و پلی‌آگزو دی سیکلوپنتادی‌ان - پلی سیلیل و بتیل اتر با پلی دیسپرسیته کم تهیه می‌شوند. این کوپلیمرهای دسته‌ای را می‌توان با شکستن گروه‌های سیلیل به کوپلیمرهای دسته‌ای آبگریز - آبدوست تبدیل کرد [۲۷]. واکنشهای مربوط در معادله‌های ۱۷ تا ۱۹ نشان داده شده است.

علاوه بر سنتز کوپلیمر دسته‌ای با رشد متوالی پلیمر در طول زنجیر پلیمری (معادله ۱۶) و رشته واکنشهای ۱۷ تا ۱۹ دسته‌ای پلیمر را می‌توان با ساگروه‌های انتهایی واکنش پذیر به هم متصل کرد. پلی‌نوربورن با گروه انتهایی تیتاناسیکلوپنتان در واکنشی مشابه و بتینگ با پلیمرهای دارای گروه‌های انتهایی کنون شرکت می‌کند. کوپلیمر سه دسته‌ای ABB دارای بخشهای پلی‌نوربورن و پلی‌فیلن‌اتر از واکنش پلی‌نوربورن دارای پایانه تیتاناسیکلوپنتان با پلی‌اکسی - ۲، ۶ - دی متیل - ۱، ۴ - فیلن) دارای دو گروه انتهایی کنون (معادله ۲۰) تهیه می‌شود [۲۸].

واکنش مشابهی نیز برای سنتز کوپلیمرهای یونیدی با زنجیرهای جانبی دارای پلی‌نوربورن بکار برده شده است. پیش ماده برای زنجیر







پلمری می‌شوند. این ویژگی، فنون ROMP رایج و وسیله‌ای بسیار مفید برای تهیه مواد کاملاً مزدوج و سیر نشده تبدیل کرده است. بنابراین، انتظار می‌رود که روش ROMP کنترل شده، بتواند اثری شگرف در قلمرو پلیمرهای رسانا داشته باشد. معلوم شده است که برخی پلیمرهای آلی با پیکره‌های سیر نشده بر اثر دوپه‌شدن رسانایی متوسطی پیدا کرده‌اند. از این رو، فنون ROMP برای سنتز مواد دارای خواص الکترونی جالب، شامل پلی‌انها و نیز پلی-دی‌متیلن سیکلو بوتن مناسب‌اند [۳۱-۳۵]. مثلاً، فیلمهای انعطاف‌پذیر پلی‌دی‌متیلن سیکلو بوتن بر اثر دوپه شدن با I₄، رسانایی در حدود ۱۰^{-۴} Sem نشان می‌دهند. هرچند ماده دوپه‌شده با I₄، نامحلول و شکننده است، ولی تهیه کوپلیمر دسته‌ای این مونومر با پلی‌نوربورن زنده، پلمری لاستیکی را بوجود می‌آورد که بر اثر دوپه‌شدن رسانایی مشابه هوموپلیمر خواهد

بهن‌تر است، زیرا عاملیت این آغازگرها به دلیل وجود مقادیر کم واحدهای نورتری سیکلن کاهش می‌یابد.

چنانچه به پلی‌نوربورن با دو انتهای زنده ساختار ۸ ج که با آغازگر دو عاملی ۸ الف و ب تهیه می‌شود، آنتی-۷-۸-بزوثری سیکلو [۵،۴،۲،۲،۴] دکا ۳، ۷، ۹-تری‌ان به عنوان مونومر ثانوی اضافه شود، در اثر شکستن گرمایی محصول در دمای بالای ۱۲۰°C و خروج نفتالین از آن (معادله ۲۴) کوپلیمر سه‌دسته‌ای (پلی‌استیلن - پلی‌نوربورن - پلی‌استیلن) بدست می‌آید (ساختار ۱۱).

تهیه پلیمرهای رسانای الکتریکی

پلمر شدنهای جابه‌جایی حلقه‌گشا از آن جهت منحصر به فردند که ضمن انجام آنها همه نقاط سیر نشده موجود در مونومرها وارد محصول

داشت (معادله ۲۵).

در چند سال اخیر بکارگیری پیش‌ماده پلیمر برای تهیه پلی‌استیلن گزارش شده است [۳۷-۳۹]. با استفاده از این روش مشکل فرآوری محصولات مفید رفع شده است. در این روش، یک پیش‌ماده پلیمری بوسیله ROMP از یک مشتق سیکلوتن ستر می‌شود. سپس، در اثر واکنش دیلز-آلدرد برگشتی، قطعه‌ای آروماتیک از آن جدا می‌شود و مشتقی از پلی‌استیلن بدست می‌آید. در معادله ۲۶ روش عمومی تهیه پلی‌انها ارائه شده است.

نتیجه‌گیری

مزایای فنون پلیمر شدن جابه‌جایی زنده نسبت به روشهای مرسوم و به علاوه یشرتهای حاصل در چند سال اخیر در زمینه درک مکانیسم واکنشهای آلی فلزی و ساختار این مواد، منجر به ظهور کاتالیزورهای ویژه‌ای برای پلیمر شدن جابه‌جایی شده است. این کاتالیزورها بخوبی موجبات کنترل وزن مولکولی و توزیع آن و نیز وارد کردن عاملیت به پلی‌اولفینها را فراهم می‌کند.

مراجع

- Schrock R. R.; *Acc. Chem. Res.*; **23**, 158, 1990.
- Grubbs R. H. and Tumas W.; *Science*, **243**, 907, 1989.
- Doetz K. H.; *Chem. Ber.*; **110**, 78, 1977.
- Fischer E. O. and Maasboel A.; *Chem. Ber.*; **100**, 2445, 1967.
- Parlier A. et al.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*; 1041, 1987.
- Kunzler J. and Percec V.; *Polym. Bull.*; **29**, 335, 1992.
- Clarke T. C., Yannotti C. S. and Katz T. J.; *J. Am. Chem. Soc.*; **105**, 7787, 1983.
- Kunzler J. and Percec V.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*; **28**, 1221, 1990.
- Kunzler J. and Percec V.; *Polym. Bull.*; **18**, 303, 1987.
- Anderson A. W. and Merckling N. G., US. Patent, 1955. *Chem. Abstr.*; **50**, 30081, 1956.
- Ziegler; *Angew. Chem.*; **64**, 323, 1952.
- Calderon N. et al.; *J. Am. Chem. Soc.*; **90**, 4133, 1968.
- Grubbs R. H., Burk P. I. and Carr D. D.; *J. Am. Chem. Soc.*; **97**, 3265, 1975.
- Katz T. J. and Rothchild R.; *J. Am. Chem. Soc.*; **98**, 3478, 1976.
- Katz T. J. and Lee S. J. and Acton N.; *Tetrahedron Lett.*

4247, 1976.

- Lee J. B., Ott K. C. and Grubbs R. H.; *J. Am. Chem. Soc.*; **104**, 7491, 1983.
- Ivin K. J.; *Olefin Metathesis*; Academic, London, 1983.
- Deagutan V., Balaban A. T. and Demotic M.; *Olefin Metathesis and Ring Opening of Polycyclic-Olefins*; John Wiley and Sons, New York, 1985.
- Thoi H. H., Ivin K. J. and Rooney J. J.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*; **28**, 2227, 1952.
- Soum A., Fontanille M., Rudler H. and Gouardees R.; *Macromol. Chem., Rapid Commun.*; **7**, 525, 1986.
- Masuda T., Hamano T., Tsuchihara K. and Higashimura T.; *Macromolecules*; **23**, 1374, 1990.
- Fujimori J., Masuda T., Higashimura T.; *Polym. Bull.*; **20**, 1, 1988.
- Masuda T., Yoshimura T., Fujimori J. and Higashimura T.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; 1805, 1987.
- Gillon L. R. and Grubbs R. H.; *J. Am. Chem. Soc.*; **108**, 733, 1986.
- Cannizzo L. F. and Grubbs R. H.; *Macromolecules*; **20**, 1488, 1987.
- Cannizzo L. F. and Grubbs R. H.; *Macromolecules*; **21**, 1961, 1988.
- Risse W. and Grubbs R. H.; *Macromolecules*; **22**, 1558, 1989.
- Risse W. and Grubbs R. H.; *Macromolecules*; **22**, 4462, 1989.
- Tumas W., Wheeler D. R. and Grubbs R. H.; *J. Am. Chem. Soc.*; **109**, 6182, 1987.
- Risse W., Wheeler D. R., Cannizzo L. F. and Grubbs R. H.; *Macromolecules*; **22**, 3205, 1989.
- Swager T. M. and Grubbs R. H.; *J. Am. Chem. Soc.*; **109**, 894, 1987.
- Nevak B. M. and Grubbs R. H.; *J. Am. Chem. Soc.*; **110**, 960, 1988.
- Korshak Y. V., Korshak V., Karsichka G. and Hocker H.; *Makromol. Chem., Rapid Commun.*; **6**, 685, 1985.
- Klavetter F. L. and Grubbs R. H.; *J. Am. Chem. Soc.*; **110**, 7807, 1988.

کاربرد پلیمر شدن جانه جایی زنده در سنتز ...

37 Edwards J. H., Feast W. J. and Bott D. C.; *Polymer J.*; **25**, 395, 1984.

38 Edwards J. H. and Feast W. J.; *Polym. J.*; **28**, 567, 1987.

39 Bott D. C. et al.; *Mol. Cryst., Liq. Cryst.*; **117**, 9, 1985.

35 Gorman C. B., Ginsberg E. J., Marder S. R. and R. H.; *Polym. Prepr.: ACS*, **31**, 1, 386, 1990.

36 Grubbs J. S., Gorman C. B. and Grubbs R. H.; *Chem. Soc.*; **113**, 1704, 1991.