

نگرشی نو به واکنشهای پلیمرشدن یونی

A New Conceptualization in Relation to Ionic Polymerizations

علی رحمت پور لیاپی، احمد بنی هاشمی

دانشگاه شیراز، بخش شیمی، آزمایشگاه شیمی پلیمر

تاریخ دریافت: ۱۴/۹/۷۴، تاریخ پذیرش: ۱۲/۸/۷۵

چکیده

در این مقاله طبقه‌بندی جدیدی برای واکنشهای پلیمرشدن یونی ارائه می‌شود که تاکنون کمتر متداول بوده است. این طبقه‌بندی بر اساس مفهوم واکنش بین عوامل الکترون‌دوست و هسته‌دوست است که از واکنش دهنده‌ها، یونها (کاتیون یا آنیون) یا دو قطبها تشکیل می‌شوند. واکنشهای پلیمرشدن بجز پلیمرشدن رادیکالی و تراکمی، بسته به خصلت واکنش‌پذیری (الکترون‌دوستی یا هسته‌دوستی) گونه‌های انتشار یابنده، به سه دسته تقسیم می‌شوند که عبارتند از: پلیمرشدن با گونه‌های انتشار یابنده الکترون‌دوست یا هسته‌دوست و پلیمرشدن دو یونی. در این مقاله، بحث روی آن دسته از واکنشهای پلیمرشدن متمرکز است که به کمک گونه‌های کووالانسی دارای واکنش‌پذیری الکترون‌دوستی یا هسته‌دوستی انتشار می‌یابند. با این طبقه‌بندی، برخی از سیستمهای پلیمرشدن غیر معمول و بعضاً استثنایی، بطور معقول دسته‌بندی می‌شوند. با اینکه تحولات شگرفی در ارائه مکانیسم پلیمرشدن یونی بوجود آمده است، ولی نظر می‌رسد که تحقیقات برای دستیابی به مکانیسمهای معقول برای برخی پلیمرشدنهای یونی ناشناخته همچنان باید ادامه یابد.

واژه‌های کلیدی: پلیمرشدن یونی، واسطه یون دو قطبی، ایمیونوترهای حلقه‌ای، کوپلیمرشدن اکسایش-کاهش، واکنش دو قطبی-دو قطبی

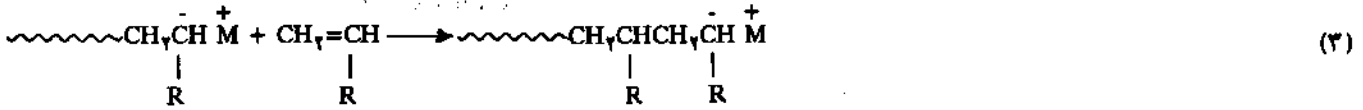
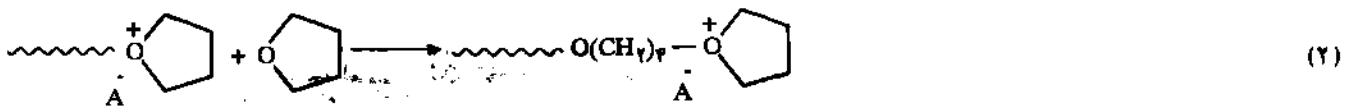
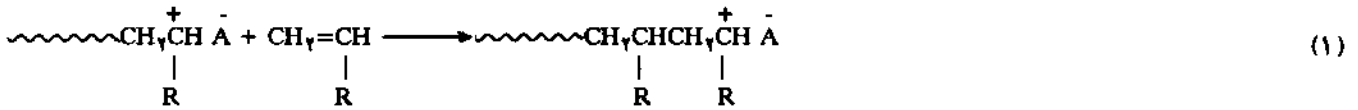
Key Words: ionic polymerization, zwitterion intermediate, cyclic iminoethers, redox copolymerization, dipole-dipole reaction

مقدمه

در اغلب کتابها و منابع شیمی، پلیمرشدن کاتیونی و آنیونی بترتیب بصورت واکنشهایی توصیف می‌شوند که از راه گونه‌های انتشار یابنده حامل بار کاتیونی و آنیونی پیش می‌روند (معادله‌های ۴-۱).

با وجود این، واکنشهای پلیمرشدن زیادی شناخته شده‌اند که از الگوهای بالا پیروی نمی‌کنند که معمولاً از آنها بطور جداگانه به عنوان حالت‌های خاص یا غیر معمول یاد می‌شود. در این مقاله، چشم‌انداز نوینی از واکنشهای پلیمرشدن یونی بررسی می‌شود که واکنشهای پلیمرشدن غیر معمول و خاص رادری می‌گیرند. این مفهوم، پلیمرشدن رادیکالی آزاد و تراکمی را شامل نمی‌شود و مبتنی بر الگوی واکنشهای شیمی آلی بامشارکت یونها و دو قطبهاست. مثلاً، در واکنشهای جانشینی هسته‌دوستی

مرتبه دوم (S_N2)، چهار متغیر را می‌توان در ارتباط با ماهیت واکنشگرها (گونه یونی یا دو قطبی) دخالت‌کننده در نظر گرفت (معادله‌های ۸-۵). معادله ۵ واکنش بین یک الکترون‌دوست (اکسوکاتیون) و یک هسته‌دوست (آنیون هیدروکسید) را نشان می‌دهد که این واکنش از نوع یون-یون است. معادله ۶ واکنش یک الکترون‌دوست (یون سولفونیم) با یک دو قطبی (آمین نوع سوم) است که از نوع یون-دو قطبی است. واکنش معادله ۷ برعکس معادله ۶ است که در آن الکترون‌دوست و هسته‌دوست بترتیب یک دو قطبی و یون‌اند و سرانجام معادله ۸ که واکنش در واقع بین دو دو قطبی است. الگوی واکنشهای انتشار پلیمرشدنهای کاتیونی و آنیونی بترتیب به واکنشهای معادله‌های ۶ و ۷ مربوط می‌شوند، یعنی انتشار در پلیمرشدن کاتیونی و آنیونی بترتیب



واکنشهای متعلق به معادله های ۹ و ۱۲، که بترتیب به پلیمرشدنهای کاتیونی و آنیونی متداول مربوطاند، بررسی خواهند شد و نیز برخی از کوپلیمرشدنهای با واسطه دیونی، موسوم به کوپلیمرشدن اکسایش-کاهش بررسی می شوند.

پلیمرشدن با گونه انتشار یابنده الکترون دوست

این نوع پلیمرشدن، انتشار از نوع واکنش دو قطبی-دو قطبی (معادله ۱۰)، پلیمرشدن اثرهای حلقه ای، انتشار با واکنش دو قطبی-آنیون (معادله ۱۱) را شامل می شود که بترتیب بحث خواهند شد.

انتشار از نوع واکنش دو قطبی-دو قطبی

پلیمرشدن ایمیواترهای حلقه ای [۱۰-۱]: پلیمرشدن حلقه گشای ۲-اکسازولین استخلاف نشده (۱)، بسته به ماهیت آغازگر مورد استفاده، با دو مکانیسم متفاوت بنا بر معادله های ۱۶ و ۱۷ پیش می روند [۱۱].

پلیمر شدن با متیل توسیلات (MeOTS)، به عنوان آغازگر، از راه حلقه اکسازولینیم کاتیونی پیش می رود که در واقع یک پلیمرشدن متداول کاتیونی است. اما، هنگامی که متیل یدید (MeI) به عنوان آغازگر بکار می رود، پلیمرشدن همین مونومر با گونه الکترون دوست کووالانسی از نوع آلکیل یدید انجام می گیرد. طرح پلیمرشدن با آغازگر MeOTS در معادله های ۲۰-۱۸ نشان داده شده است.

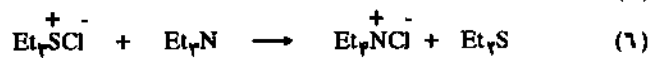
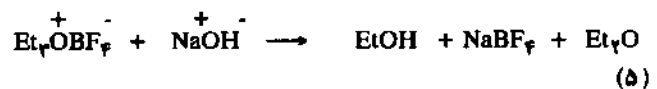
در واکنش پلیمرشدن معادله ۲۰، گونه انتشار یابنده حلقه اکسازولینیم است که با حمله هسته دوستی مونومر از راه مکانیسم نوع S_N2 گشوده می شود. از سوی، با متیل یدید به عنوان آغازگر، گونه های انتشار یابنده (ساختارهای ۴، ۶ و ۷) الکترون دوست کووالانسی اند. گونه الکترون دوست کووالانسی دارای ساختار آلکیل یدید، برای ایجاد گونه گذرای یدید اکسازولینیم، با مونومر واکنش می دهد که سرعت با حمله هسته دوستی آنیون همراه یدید گشوده می شود.

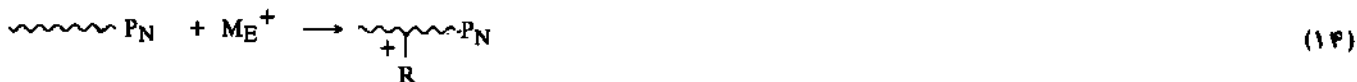
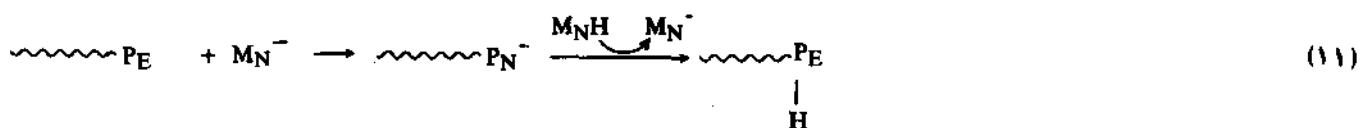
واکنش بین یک یون در حال انتشار (گونه کاتیونی) با یک دو قطبی از مونومر، و یک یون (گونه انتشار یابنده آنیونی) با یک دو قطبی از مونومر است. بدین ترتیب، چنانچه تلفیقی از حالت های ممکن، یعنی بین الکترون دوست (یون یا دو قطبی) و هسته دوست (یون یا دو قطبی) در چهار واکنش S_N2 یاد شده (معادله های ۸-۵) برای واکنشهای انتشار پلیمرشدن بکار گرفته شود، در آن صورت دو عنصر از این متغیرهای ممکن وجود خواهد داشت. یعنی، گونه انتشار یابنده الکترون دوست یا هسته دوست (در نتیجه، مونومر بترتیب هسته دوست یا الکترون دوست است) و گونه دخالت کننده که یک یون یا دو قطبی است. براساس این متغیرها، واکنشهای انتشار پلیمرشدن بصورت معادله های ۱۵-۹ نشان داده می شود.

PE و PN بترتیب گونه های انتشار یابنده الکترون دوست و هسته دوست اند که هر کدام یک یون (کاتیون یا آنیون) یا یک دو قطبی اند. M_E و M_N بترتیب نشان دهنده مونومرهای هسته دوست و الکترون دوست اند که خشی یا دارای بارند علامتهای موجود در بخش بعدی در معادله های ۱۱ و ۱۴ تعریف می شوند.

بحث

در این بخش از میان هفت واکنش انتشار یاد شده همه واکنشها بجز





(معادله‌های ۲۱-۲۲).

کووالانسی در معادله‌های ۲۴ و ۲۵ از دو واکنش پایان و آغاز تشکیل شده است، بدان معنا که گشوده شدن گونه انیوم حلقه‌ای با حمله هسته دوستی آنیون همراه، که تولید پیوند کووالانسی می‌کند، واکنش پایانی است و واکنش گروه الکترود دوست کووالانسی واقع در انتهای انتشار یابنده با مونومر بعدی واکنش آغازی است.

اکنون بروشنی پیداست که ماهیت گونه انتشار یابنده (کووالانسی یا یونی) از روی واکنش پذیری سه عنصر دخالت‌کننده معین می‌شود. واکنش‌پذیری حلقه‌گشای گونه انیوم حلقه‌ای (۱۱) و واکنش‌پذیری هسته دوستی نسبی آنیون همراه و مونومر در معادله‌های ۲۶ و ۲۷ نشان داده شده است.

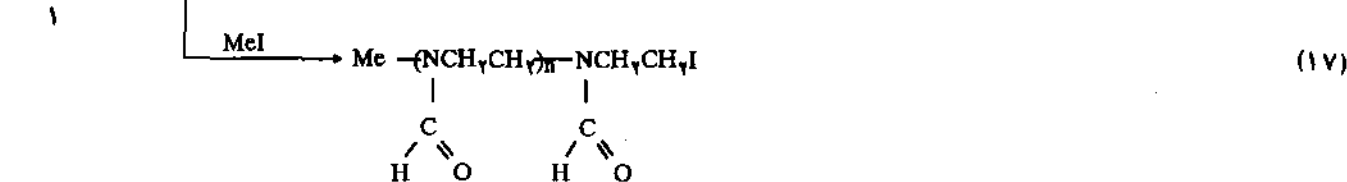
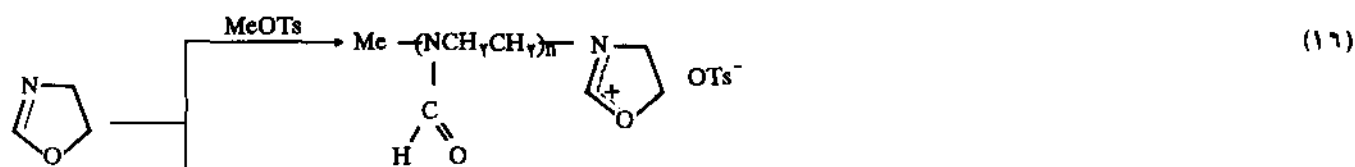
در شرایطی که آنیون همراه (A) حاصل از آغازگر، هسته‌دوست قویتری نسبت به مونومر است، پلیمرشدن با گونه کووالانسی (۱۳) پیش می‌رود. از سویی، پلیمرشدن گونه انیوم حلقه‌ای (۱۱)، در شرایطی که تنها با حمله هسته دوستی مونومر گشوده شود، از راه گونه یونی (۱۲) پیش می‌رود. البته، مسیر واکنش به کمک دما و محیط قابل کنترل است.

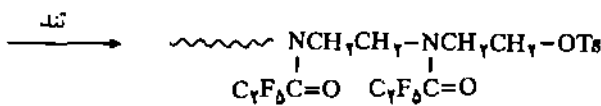
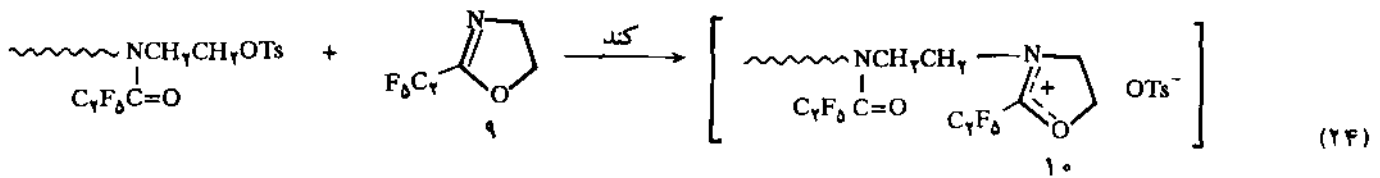
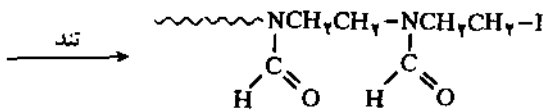
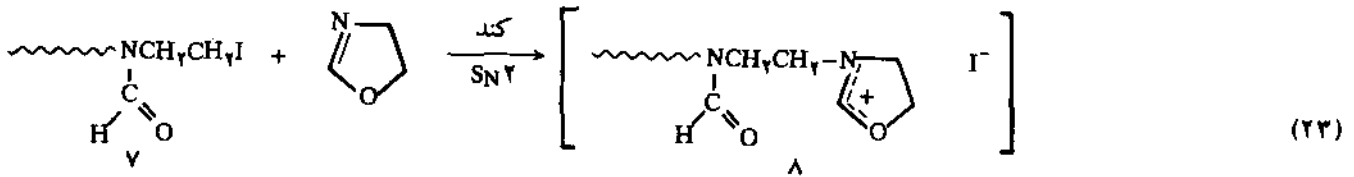
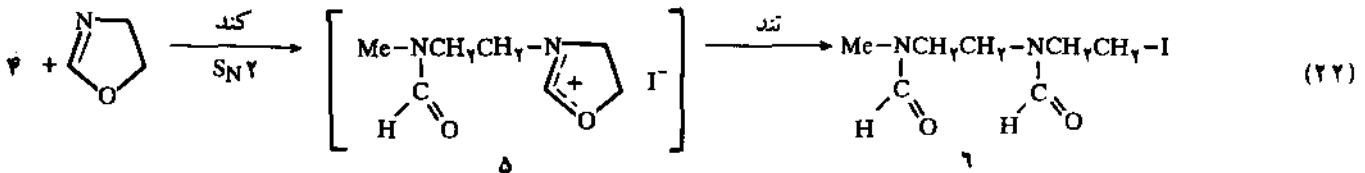
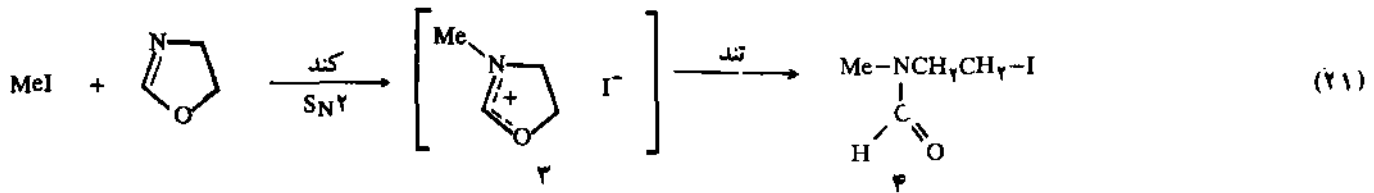
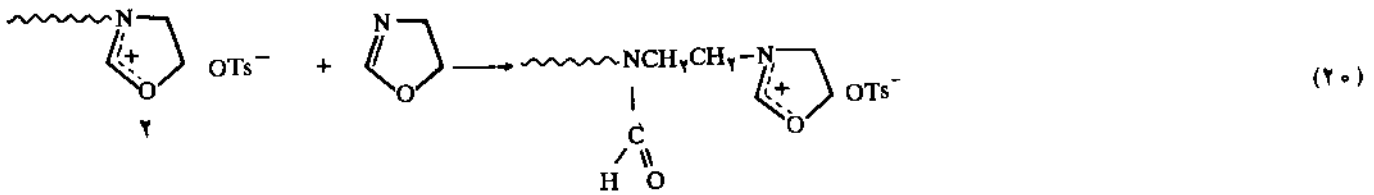
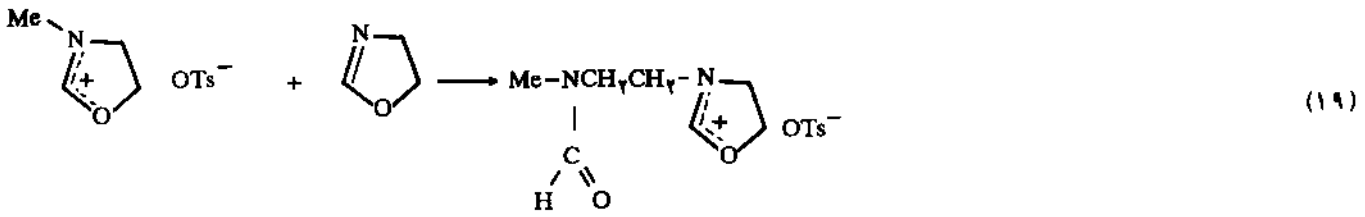
همچنین، مکانیسم انتشار به ماهیت مونومر-ایمینواتر حلقه‌ای بستگی دارد. در مراجع ۷، ۸ و ۱۱-۱۵ مکانیسم انتشار پلیمرشدن چند مونومر-ایمینواتر حلقه‌ای گزارش شده است.

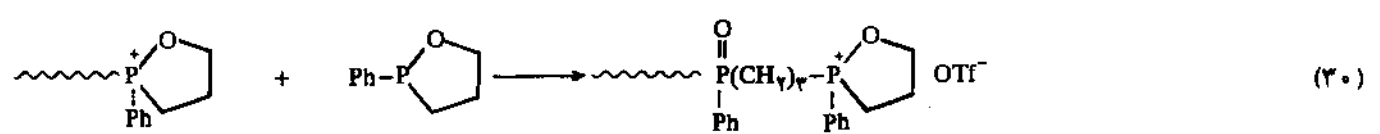
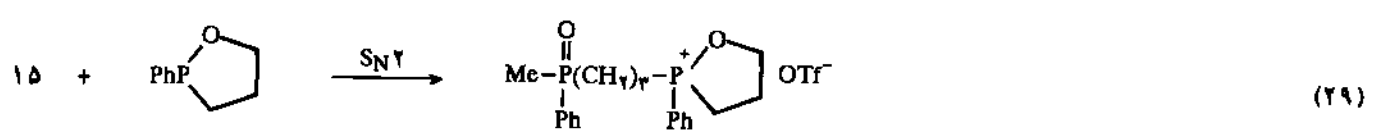
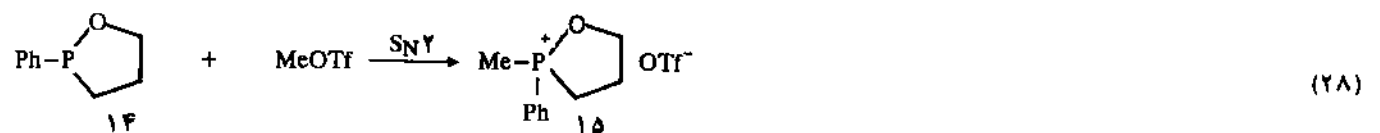
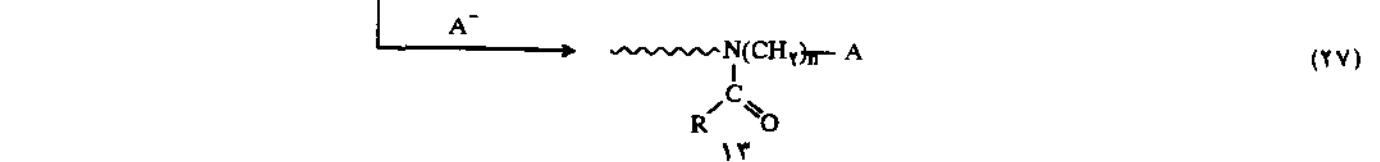
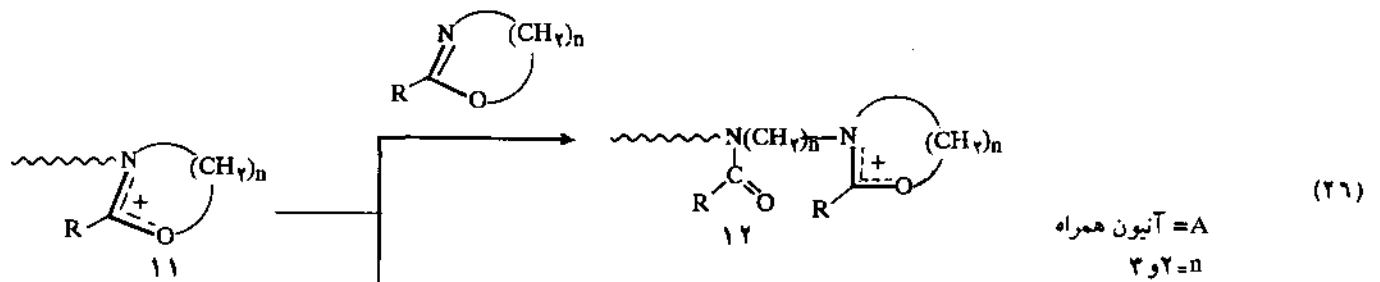
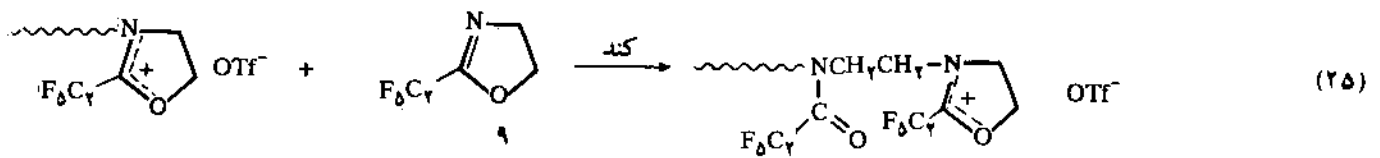
اکنون روشن است که پلیمرشدن اکثر مونومرهای ایمینواتر حلقه‌ای با آغازگر MeOTs از راه گونه انتشار یابنده یونی پیش می‌رود. اما مونومر ۲-اکسازولین (۹) دارای گروه پنتافلوئورواتیل در موقعیت ۲ با همان آغازگر MeOTs از راه گونه انتشار یابنده کووالانسی استرئوسیلات پلیمر می‌شود [۱۵]. در مورد آغازگر توسیلات، بمحض تشکیل گونه انیوم حلقه‌ای گذرا (۱۰)، این گونه به کمک حمله هسته دوستی آنیون توسیلات گشوده می‌شود و استرئوسیلات را بوجود می‌آورد (معادله ۲۴).

از سویی، واکنش‌پذیری هسته دوستی آنیون تری فلات آن قدر کم است که گونه انیوم حلقه‌ای با آنیون تری فلات باز نمی‌شود، بلکه بر اثر واکنش با مونومر گشوده می‌شود (معادله ۲۵).

براساس طرح پلیمرشدن کاتیونی گذرا، مرحله انتشار با گونه

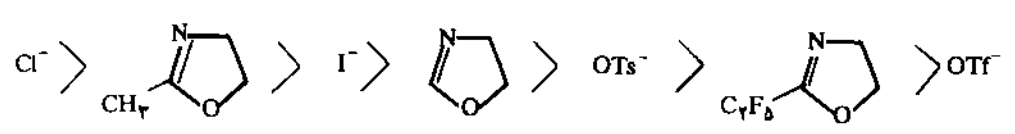


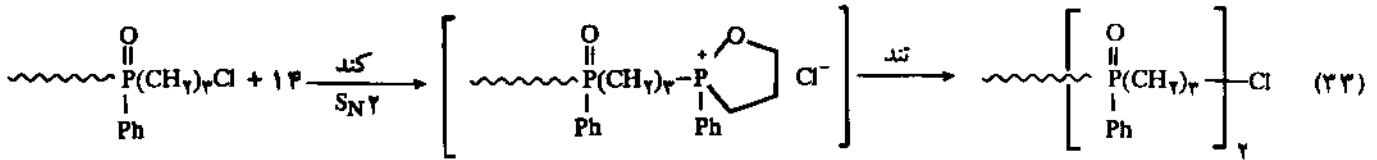
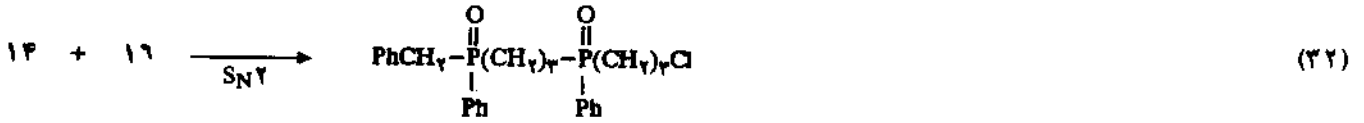
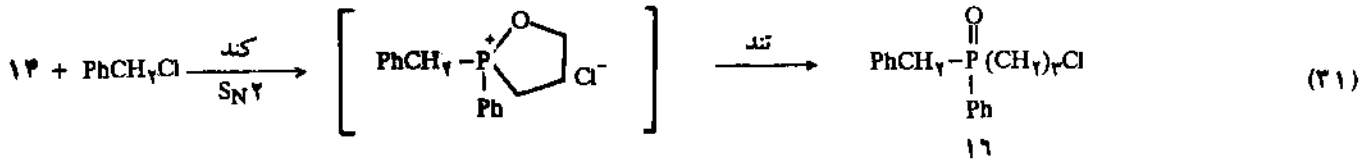




پلیمرشدن حلقه گشای ترکیبات حلقه‌ای فسفر: در بخش پیش اشاره شد که پلیمرشدن مونومرهای ایمینواتر حلقه‌ای با دو مکانیسم متفاوت انتشار پیش می‌رود که با طرح کلی (معادله‌های ۹ و ۱۰) مطابقت دارد. پدیده مشابهی نیز در پلیمرشدن حلقه گشای مونومرهای حاوی اتم فسفر سه ظرفیتی مشاهده شده است [۲۴-۱۶].
مثلاً، مونومر داکسوفستون (۱۴) با آغازگر تری‌فلات‌متیل (MeOTf) از راه گونه انتشار یابنده یونی دارای ساختار

در محیط قطبی (بی پروتون) و دمای پایین واکنش، مسیر انتشار یونی برتری دارد، با اینکه واکنش‌پذیری هسته دوستی آنیون همراه (نسبت به مونومر) خیلی موثر است.
با در نظر گرفتن اصل واکنش‌پذیری هسته دوستی نسبی آنیون همراه و مونومرها، که به نوبه خود ماهیت گونه انتشار یابنده را کنترل می‌کند، ترتیب زیر برای واکنش‌پذیری هسته دوستی نسبی مونومرهای ۲-اکسازولین و آنیونها پیشنهاد می‌شود:





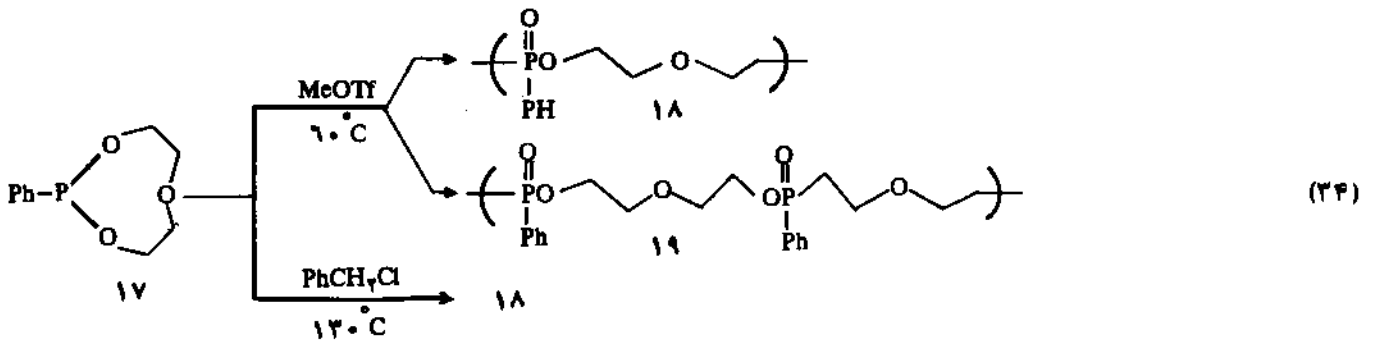
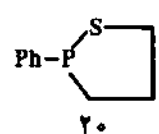
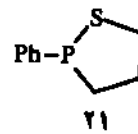
پلیمر شدن ۲۰ و ۲۱ طبق معادله‌های ۳۵ و ۳۶ به ترتیب پلی فسفین سولفیدهای ۲۲ و ۲۳ را پدید می‌آورد. این شیوه پلیمر شدن طی واکنشی از نوع آریوزوف، که با شکستن پیوند C-S همراه است، گروه P=S را پدید می‌آورد. این ترکیب، در واقع اولین نمونه از پلیمر شدن ترکیبات فسفر (III) دارای پیوند P-S است [۲۱، ۲۵، ۲۶]. پلیمر شدن ۲۰ در دمای ۸۰°C با آغازگرهای MeI و PhCH₂Br یا MeOTf، عموماً از راه گونه انتشار یابنده پایدار (۲۴) پیش می‌رود (معادله ۳۷).

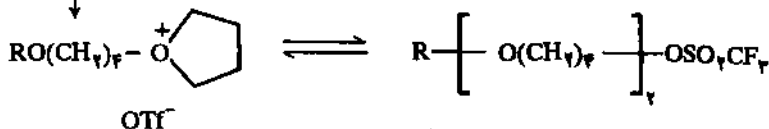
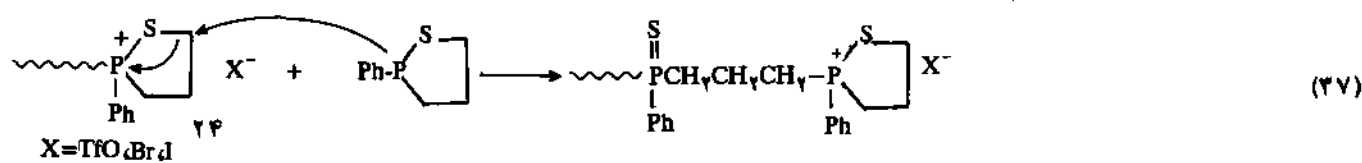
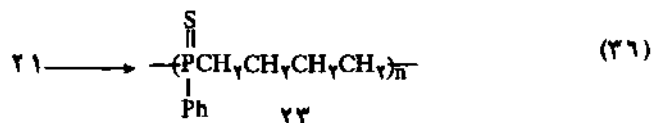
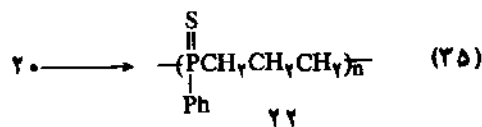
در دمای بالاتر (مثلاً ۱۵۰°C)، پلیمر شدن ۲۰ بدون آغازگر انجام می‌شود و پلیمر ۲۲ با ساختاری مشابه با پلیمر حاصل از بکارگیری آغازگر کاتیونی بدست می‌آید. مکانیسم این نوع پلیمر شدن گرمایی بخوبی درک نشده است، اما واسطه یون دوقطبی ۲۵ برای توجیه محصول ۲۲ پیشنهاد شده است (معادله ۳۸).

ترکیب ۲۰ می‌تواند بطور همزمان به عنوان هسته دوست و نیز الکترون دوست عمل کند و دو مولکول ۲۰ و ۲۵ را پدید آورد که

فسفونیم حلقه‌ای پلیمر می‌شود (معادله‌های ۳۰-۲۸). در حالی که همین مونومر با آغازگر آلکیل هالید از راه گونه انتشار یابنده دارای ساختار آلکیل کلرید پلیمر (معادله‌های ۳۱-۳۳) می‌شود [۱۷].

پلیمر شدن مونومرهای هشت عضوی حلقه‌ای فسفر (III) (۱۷) با آغازگرهای NeOTf و PhCH₂Cl بترتیب از راه گونه‌های انتشار یابنده یونی و کووالانسی پیش می‌روند [۱۹]. معلوم شده است که پلیمر شدن گونه انتشار یابنده یونی با ایزومری شدن محصول پلیمر همراه است، در حالی که گونه انتشار یابنده کووالانسی، پلیمری با ساختار ۱۸ یا ایزومر ۱۹ را پدید می‌آورد (معادله ۳۴). مونومرهای ۲۰ و ۲۱، مطابق ساختار زیر مشابه‌های گوگرددار داکسوفستون‌اند، از این رو داکسوتیوستون نامیده می‌شوند.





(۲۹) را پدید می آورد که به عنوان مونومر واقعی برای حمله آغازگر الکترون دوست عمل می کند. آنیون گذرا (۳۰) هیدروژن را از مونومر لاکتام جذب و واسطه پروتون دار (۳۱) و آنیون لاکتام (۲۹) را ایجاد می کند.

انتشار، واکنش بین یک گونه انتشار یابنده (۳۳) و آنیون لاکتام (۲۹) است که در واقع واکنشی از نوع دوقطبی- آنیون است. چون پلیمر شدن آنیونی از راه گونه انتشار یابنده آنیونی پیش می رود (معادله ۱۲)، دسته بندی پلیمر شدن لاکتام در گروه پلیمر شدن آنیونی درست نیست، بلکه پلیمر شدن با گونه انتشار یابنده الکترون دوست مناسب آن است.

پلیمر شدن با گونه انتشار یابنده هسته دوست

انتشار از طریق واکنش دوقطبی - دوقطبی

همان طور که اشاره شد واکنشهای پلیمر شدن آنیونی متداول از راه واکنش گونه انتشار یابنده آنیونی با مونومرهای دارای واکنش پذیری الکترون دوستی انجام می شوند (معادله ۱۲). برخی سیستمهای

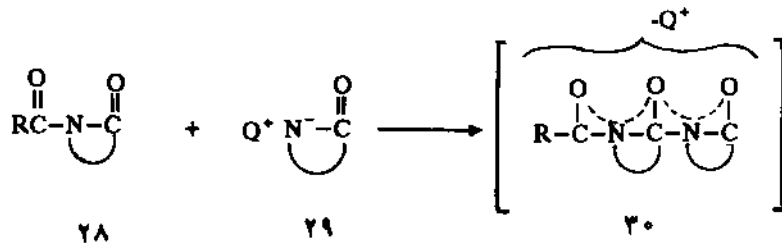
سبب آغاز و نیز انتشار واکنش ترکیب ۲۵ می شود و پلیمر ۲۲ را پدید می آورد. مونومر ۲۱ تنها با یک آغازگر کاتیونی پلیمر می شود و پلیمر ۲۲ را بوجود می آورد و بدون آغازگر حتی در دمای بالاتر (مثلاً ۲۰۰ °C) هیچ گونه پلیمر شدنی اتفاق نمی افتد.

پلیمر شدن اترهای حلقه ای: در سیستمهای پلیمر شدن اترهای حلقه ای چهار و پنج عضوی با برخی از آغازگرهای استرسولفونات، انتشار گونه کووالانسی دارای گروههای استرسولفونات به اثبات رسیده است [۲۷]. مثلاً، در پلیمر شدن تراهدرو فوران (۲۶) با آغازگر تری فلوات، گونه انتشار یابنده کووالانسی (استر تری فلوات) و یونی در حال تعادل وجود دارند (معادله های ۳۹-۴۱).

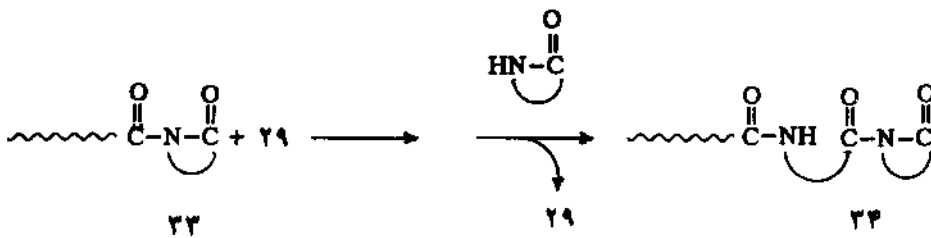
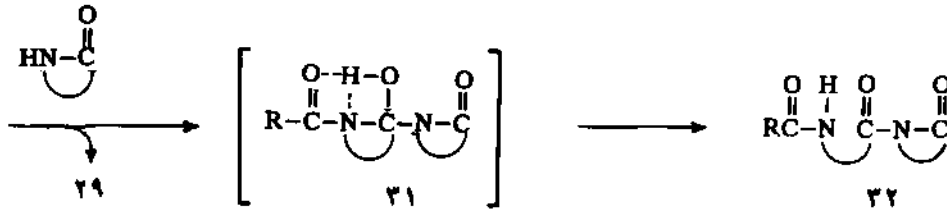
انتشار با واکنش دوقطبی- آنیون

پلیمر شدن آنیونی لاکتامها با سیستمهای آغازگر دوتایی مشکل از N-آسیل لاکتام (۲۸) و بازی قوی به صورت طرح ۱ بیان می شود [۲۸].

باز قوی، هیدروژن را از مونومر لاکتام جذب و آنیون لاکتام



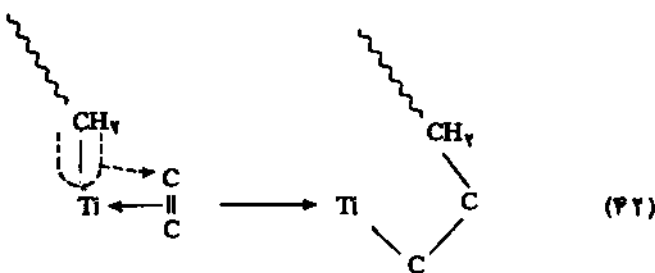
Q: فلز قلبایی



طرح ۱

روی-آلکوکسید) به مونومر کوئوردینانس شده است (معادله ۴۳). همانند پلیمر شدن زیگلر-ناتا، پلیمر شدن اپوکسید یاد شده به اشتباه پلیمر شدن آنیونی کوئوردینانس شده نام گرفته است، با وجود اینکه پلیمر شدن در حلال هیدروکربنی انجام می شود و تفکیک گونه روی آلکوکسید- از موضع انتشار یابنده به آنیون در محیط هیدروکربنی پلیمر شدن ممکن نیست. بنابراین، معقولتر است تا پلیمر شدن اپوکسید یاد شده به عنوان پلیمر شدن با گونه انتشار یابنده هسته دوست در نظر گرفته شود. همچنین، پلیمر شدن با انتقال گروه (GTP) متاکریلاتها را که وبستر و همکارانش گزارش کرده اند از راه گونه کووالانسی هسته

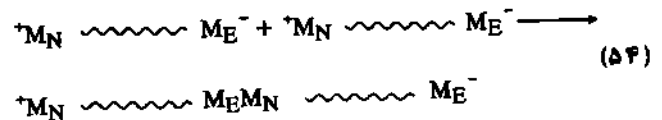
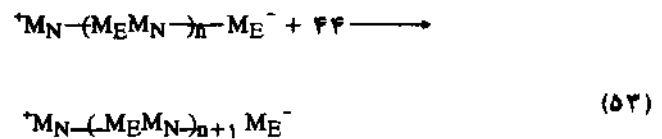
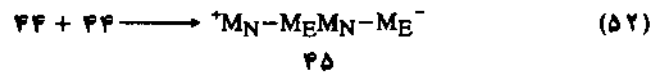
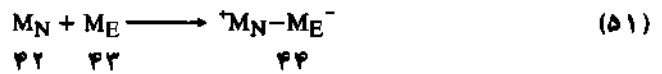
پلیمر شدن وجود دارند که به آنها پلیمر شدن آنیونی گفته می شود، ولی گونه انتشار یابنده آنیونی برای آنها تاکنون شناسایی نشده است. مثلاً، گاهی از پلیمر شدن زیگلر-ناتا به عنوان پلیمر شدن آنیونی کوئوردینانس شده یاد می شود [۲۹]. در اصل، مرحله انتشار در این نوع پلیمر شدن عبارت است از افزایش انتهای انتشار یابنده پیوندکربن-فلز واسطه به مونومر اولفینی است که به یون فلز واسطه کوئوردینانس شده است (معادله ۴۲). بدان معنا که انتهای انتشار یابنده پیوند فلز واسطه به عنوان آنیون در نظر گرفته می شود، با وجود اینکه تاکنون هیچ گونه شاهدهی مبنی بر وجود آنیون در شرایط پلیمر شدن، بویژه در محیط واکنش هیدروکربنی، گزارش نشده است. بنابراین، معقولتر است تا در معادله ۴۲ قسمت کربن-فلز واسطه تیتانیم (C-Ti) در انتشار یابنده، هسته دوست خوانده شود که در آن صورت پلیمر شدن بالا به شیوه مناسبتری زیر عنوان پلیمر شدن با گونه انتشار یابنده هسته دوست قرار می گیرد (معادله ۱۳). پلیمر شدن اپوکسیدها با سیستم دوتایی آب-روی دی آلکیل در شرایط ملایم (دمای معمولی) پیش می رود و پلیمرهایی با وزن مولکولی بسیار زیاد ایجاد می شود [۲۲-۳۰]. مکانیسم پیشنهادی در این مورد، عبارت از افزایش گونه انتشار یابنده (قسمت



آلکیل دارکننده از قبیل $\text{Et}_3^+\text{OBF}_4^-$ و FSO_3Me و $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$ آلکیل دار شود. بر اساس برخی نتایج تجربی، مکانیسم آمده در معادله های ۴۶-۴۴ پیشنهاد شده است.

گونه N-آلکیل دار شده (۳۶) مونومر از راه گشوده شدن پیوند $\text{C}=\text{C}$ با عمل آغازگری مقادیر کم مونومر آلکیل دار نشده باقی مانده، پلیمر می شود. گونه های انتشار یابنده (۳۷-۳۹) دو قطبهای با واکنش پذیری هسته دوستی اند که با مونومر باردار بصورت کاتیونی واکنش می دهند. پتزرک و همکارانش نوعی پلیمر شدن به کمک کاتالیزور اسیدی را برای اتیلن اکسید گزارش کرده اند که با تشکیل دیوکسان همراه نیست [۳۶]. در شرایط معمولی انتظار می رود که پلیمر شدن کاتیونی اپسوکسید با گونه انتشار یابنده اکسونیوم نوع سوم حلقه ای پیش رود، اما انجام واکنش حلقه ای شدن تک مولکولی به سوازیات واکنش انتشار اجتناب ناپذیر است (معادله ۴۷).

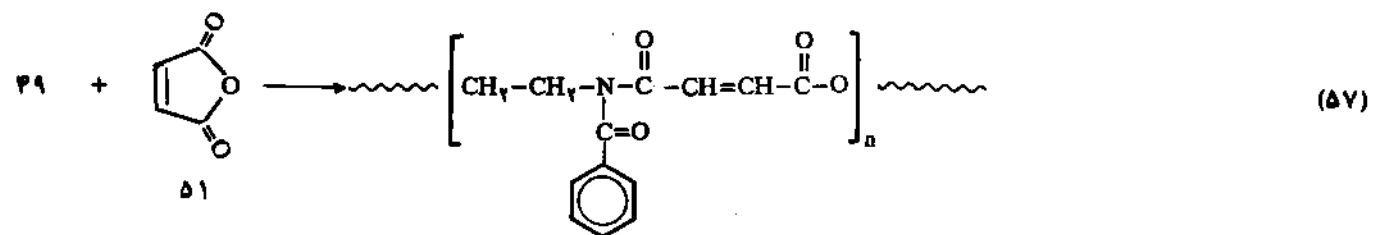
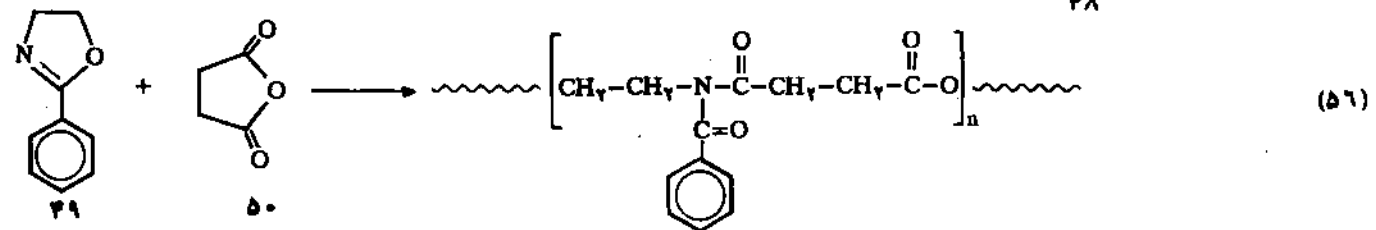
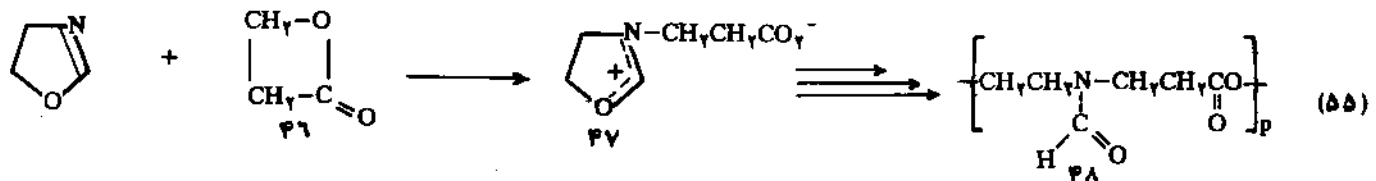
اما، هنگامی که اتیلن اکسید با یک اسید پروتونی چون $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ، HSbF_6 و $\text{BF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ در مجاورت الکل در غلظت کم مونومر (کمتر از ۱ mol/L) پلیمر می شود، تشکیل دیوکسان تا حد قابل ملاحظه ای متوقف می شود. این نتیجه بر اساس مکانیسم مونومر فعال شده در معادله ۴۸ بیان می شود. انتشار (معادله ۴۸)، در اصل واکنش بین گروه هیدروکسیل (یک دو قطبی با واکنش پذیری هسته دوستی) و مونومر پروتون دار شده است که در دست پلیمر شدن با گونه انتشار یابنده هسته دوست قرار می گیرد (یعنی الگوی واکنش معادله ۱۴).

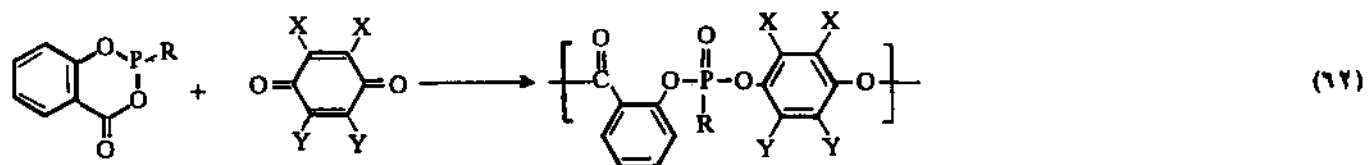
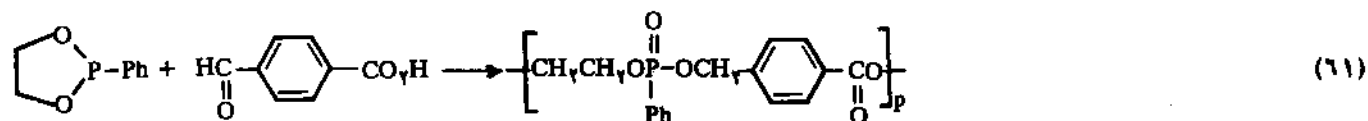
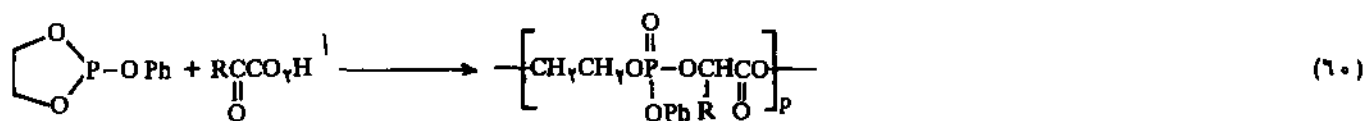
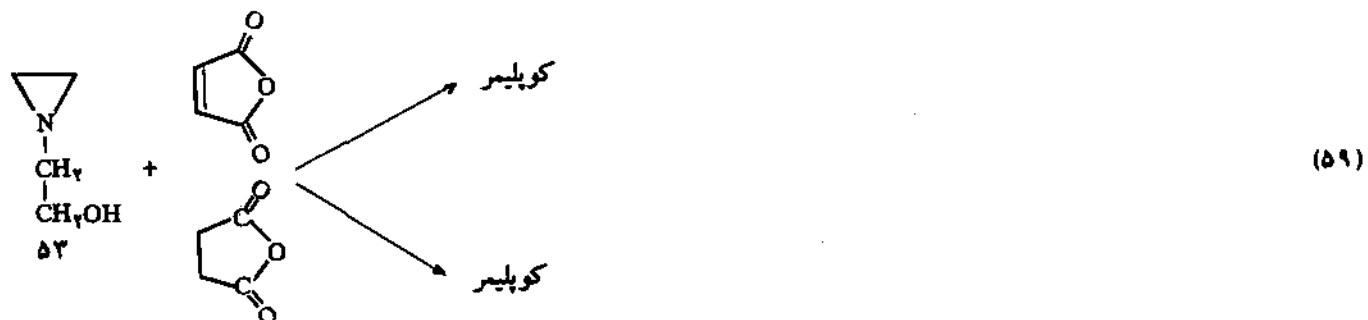
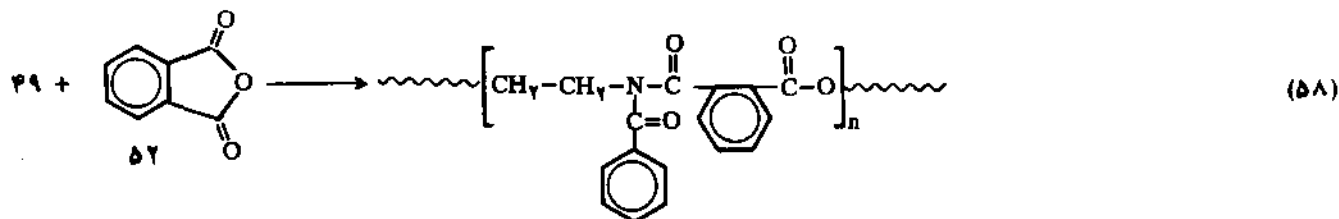


دوست سیلیل کتون استالها انتشار می یابند [۳۳، ۳۴]. از این نوع پلیمر شدن نیز با نام پلیمر شدن هسته دوست یاد می شود.

انتشار با واکنش دو قطبی کاتیون

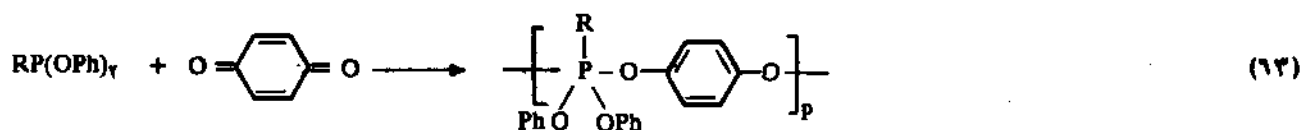
الگوی دیگر پلیمر شدن با گونه انتشار یابنده هسته دوست، واکنش بین یک دو قطبی هسته دوست و یک مونومر دارای بار کاتیونی است. نمونه ای از این الگو در پلیمر شدن ۲-وینیل-۲-اکسازولین (۳۵) بر اثر N-آلکیل دار شدن دیده می شود [۳۵]. مونومر وینیل حلقه ای (۳۵) در دمای معمولی، در شرایطی پلیمر می شود که با یک عامل





R=Ph,OPh

X=Y=H,Cl,Me یا X=Cl,Y=CN

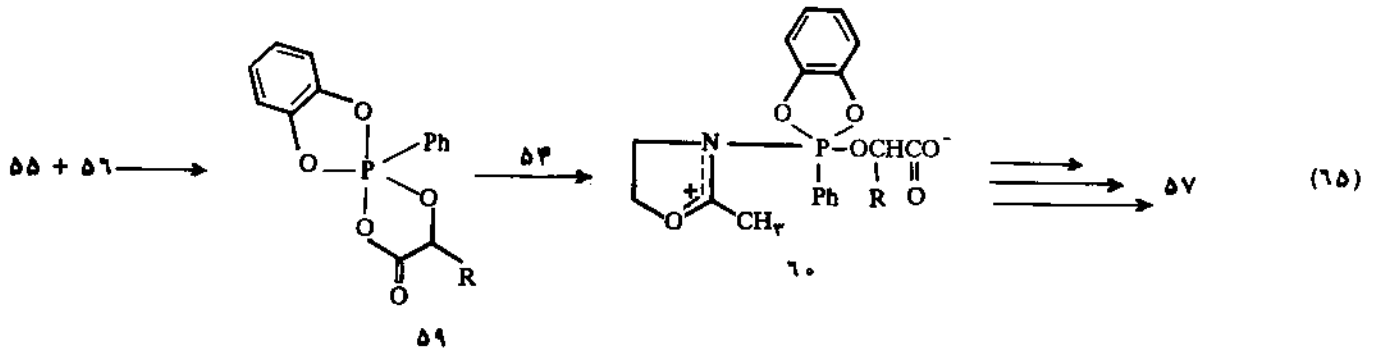
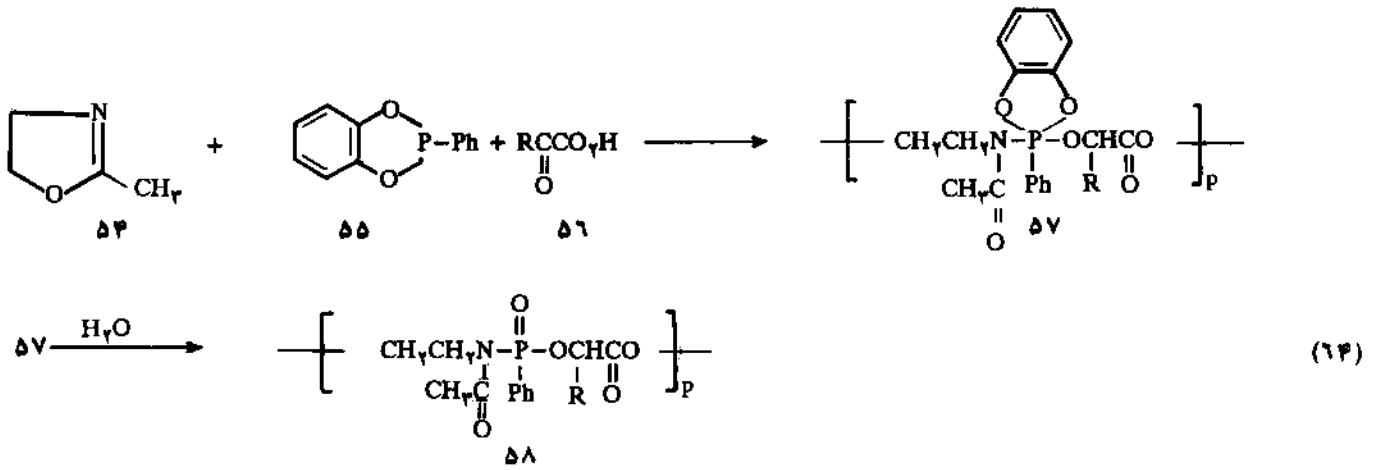


R=Ph,OPh

عنوان الکترون دوست) و یک آنیون (به عنوان هسته دوست) یکی از واکنشهای S_N2 یاد شده است (معادله ۵). در شیمی پلیمر، واکنش انتشار بین یک کاتیون و یک آنیون منجر به پلیمرشدن با یون دوقطبی می‌شود. هاج و همکاران پلیمرشدن مونومر یون دوقطبی (۴۱) را زیر عنوان پلیمرشدن از نوع خنثی شدن یا اتلاف بار (death charge) گزارش کرده‌اند [۴۲-۴۴]. انتشار در این نوع پلیمرشدن، از راه

تصور می‌شود که پلیمرشدن خود بخود ۴،۲- وینیل پیریدین بر اثر N-آلکیل‌دار شدن در دسته انتشار براساس معادله ۱۳ باشد، ولی تاکنون مکانیسم آنها روشن نشده است [۴۶].

پلیمرشدن با واسطه یون دوقطبی-انتشار با واکنش کاتیون و آنیون همان گونه که قبلاً اشاره شد [۴۱-۴۷] واکنش بین یک کاتیون (به



واکنشهای کopolymer شدن بسیاری که بدون کاتالیزور عملی می شوند، گزارش شده اند [44].

کopolymer شدن مخلوط ۲-اکسازولین (۱) و β -پروپیولاکتون (46) در حلالی قطبی چون استونیتریل در دمای معمولی و ایجاد کopolymer متناوب (48) نمونه ای از کopolymer شدن ۱:۱ معادله 55 است [45]. معمولاً واکنشهای پلیمر و کopolymer شدن نیاز به آغازگر، کاتالیزور یا تابش با انرژی زیاد دارند، ولی با استفاده از مفهوم کopolymer شدن بدون کاتالیزور یاد شده امکان تهیه بسیاری از کopolymerهای متناوب با مشارکت واسطه های یون دو قطبی وجود دارد. کopolymer شدن متناوب خود بخود ۲-فنیل-۲-اکسازولین (49) با انیدریدهای کربوکسیلیک حلقه ای (50-52)، N- (۲-هیدروکسی اتیل اتیلن ایمین) (53) با ترکیبات 50 و 51 (معادله های 56-59) از آن جمله اند [46-48].

گروهی از کopolymer شدنها گزارش شده اند که اساس آنها تلفیقی از ترکیبات فسفر (III) به عنوان مونومر با ترکیبات کربونیل فعال شده به عنوان مونومر دیگر (شامل α -کتواسید، ارتوو پارافرمیل بنزویک اسیدها و مشتقات بنزوکینون) است [49-57]. ترکیبات فسفر (III) شامل فسفیتها و فسفونیتها حلقه ای و غیر حلقه ای اند. این کopolymer شدنها بدون هیچ گونه کاتالیزور افزودنی پیش می روند و کopolymerهای متناوب ۱:۱ را ایجاد می کنند. یکی از ویژگیهای مهم این نوع کopolymer شدن آن

واکنش بین کاتیون و آنیون پیشنهاد شده است که در آن مواضع فعال کاتیونی یا آنیونی گونه انتشار یابنده و مونومر را نمی توان مشخص کرد (معادله های 49 و 50).

سیگوسا و همکاران تعدادی از واکنشهای کopolymer شدن را گزارش کرده اند که از راه واسطه یون دو قطبی پیش می رود [45]. دو مونومر با واکنش پذیری هسته دوستی (42) و الکترون دوستی (43) با هم مخلوط می شوند و ایجاد یون دو قطبی زایشی (genetic zwitterion) می کنند که واسطه کلیدی در کopolymer شدن است (معادله 51). واکنش بین دو مول (44) منجر به تشکیل گونه انتشار یابنده اولیه (45) می شود (معادله 52). دو نوع واکنش انتشار بسته به غلظت های یون دو قطبی در انتشار یابنده و یون دو قطبی زایشی محتمل است (معادله های 52 و 53). در شروع واکنش کopolymer شدن، غلظت هر دو مونومر بالا و در نتیجه غلظت یون دو قطبی زیاد است و واکنش انتشار عمدتاً بین یون دو قطبی انتشار یابنده و یون دو قطبی زایشی پیش می رود (معادله 53).

در مرحله درجه تبدیل بیشتر مونومرها، که به نوبه خود غلظت یون دو قطبی زایشی کمتر است، واکنش بین دو یون دو قطبی انتشار یابنده برتری پیدا می کند و در پی آن وزن مولکولی شدت افزایش می یابد (معادله 54). در نتیجه، این نوع پلیمر شدن از روی دو شاخص ویژه آن، یعنی وقوع کopolymer شدن بدون کاتالیزور (آغازگر) و تشکیل کopolymer متناوب، بخوبی شناسایی می شود. براساس مفهوم یاد شده،

اپوکسیدها با سیستمهای کاتالیزوری مختلف زیر عنوان پلیمر شدن هسته دوست قرار می‌گیرد.

مراجع

- 1 Saegusa T., Kobayashi S.; *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*; **1**, 23, 1986.
- 2 Saegusa T.; *Pure Appl. Chem.*; **39**, 81, 1974.
- 3 Kobayashi S. and Saegusa T.; *Ring-Opening Polymerization*; Ivin K. J. and Saegusa T. (Eds.), Elsevier Applied Science, Essex, UK, **2**, 761, 1984.
- 4 Saegusa T. and Kobayashi S.; *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*; Wiley, New York, **1**, 220, 1976.
- 5 Saegusa T., Nagura Y. and Kobayashi S.; *Macromolecules*; **6**, 495, 1973.
- 6 Saegusa T., Ikeda H. and Fujii H.; *Polym. J.*; **3**, 35, 1972.
- 7 Saegusa T., Ikeda H. and Fujii H.; *Polym. J.*; **4**, 87, 1973.
- 8 Saegusa T., Ikeda H. and Fujii H.; *Macromolecules*; **5**, 395, 1972.
- 9 Saegusa T., Kobayashi S. and Yamada A.; *Macromol. Chem.*; **177**, 2271, 1976.
- 10 Saegusa T. and Kobayashi S.; *Macromolecular Science, International Review of Science*; London, **8**, Chap. 4, 1975.
- 11 Saegusa T., Ikeda H. and Fujii H.; *Macromolecules*; **6**, 315, 1973.
- 12 Saegusa T., Kobayashi S. and Nagura Y.; *Macromolecules*; **7**, 265, 1974.
- 13 Ibid, 713.
- 14 Ibid, 272.
- 15 Miyamoto M., Aoi K. and Nagura Y.; *Macromolecules*; **21**, 1880, 1988.
- 16 Kobayashi S.; *Ring-Opening Polymerization*; ACS Symposium Series, USA, 286, 293, 1985.
- 17 Kobayashi S., Suzuki M. and Saegusa T.; *Macromolecules*; **17**, 107, 1984.
- 18 Kobayashi S. et al.; *Polym. Prepr. Jpn.*; **32**, 230, 1475, 1983; **33**, 197, 1984.
- 19 Kobayashi S., Hunang M. Y. and Saegusa T.; *Polym. Bull.*; **4**, 185, 1981.

است که اتم فسفر (III) در مونومرهای MN در کopolymer اکسید و به یک اتم پنج ظرفیتی فسفر، تبدیل می‌شود (فسفونات و فسفات)، در حالی که گروه کربونیل در مونومر ME کاهیده و به مشتقی از گروه هیدروکسیل تبدیل می‌شود. به همین دلیل، این نوع کopolymer شدن به نام کopolymer شدن اکسایشی-کاهشی موسوم است که واکنشهای ۶۳-۶۰ از آن جمله‌اند. پلیمر شدن سه تایی (۱:۱:۱) منظم متوالی (sequence-regulated terpolymerization) متشکل از ۲- متیل - ۲- اکسازولین (۵۴)، ارتوفیلین فنیل فسفونیت (۵۵) و α -کتواسید (۵۶) در حلال استونیتریل، نمونه‌ای از کopolymer شدن اکسایش-کاهش (معادله ۶۴) است [۵۶].

در ترپلیمر ۵۷ سه واحد متفاوت، دو مونومر MN (۵۴ و ۵۵) و مونومر ME (۵۶) در آرایش منظم ABCABCABC..... مرتب شده‌اند. منظم بودن آرایش واحدهای مونومری به سبب ترتیب خاص مجموعه واکنشهای انجام شده است. بدین ترتیب که در مرحله اول، واکنش بین ۵۵ و ۵۶ اتفاق می‌افتد و فسفران اسپرو با دو حلقه (۵۹) ایجاد می‌شود. سپس، در مرحله دوم ترکیب ۵۹ با ۵۴ از راه یون دو قطبی ۶۰ کopolymer می‌شود (معادله ۶۵).

نتیجه گیری

همان طور که نشان داده شد، واکنشهای پلیمر شدن یونی با توجه به خصلت واکنش پذیری گونه‌های انتشار یابنده به سه دسته الکترون دوستی، هسته دوستی و یون دو قطبی طبقه بندی می‌شوند. با بهره گیری از شواهد موجود و تجدیدنظر در شیوه طبقه بندی واکنشهای پلیمر شدن یونی، دوگانگی ماهیت برخی از گونه‌های انتشار یابنده از بین می‌رود. بدین ترتیب، با اینکه در شیمی آلی به کاتیون و گونه کووالانسی (خنثی)، الکترون دوست و به آنیون و گونه کووالانسی (خنثی)، هسته دوست گفته می‌شود، با استفاده از پلیمر شدن الکترون دوستی به جای پلیمر شدن کاتیونی، نه فقط پلیمر شدنهای با گونه انتشار یابنده کاتیونی، بلکه پلیمر شدنهایی که گونه‌های انتشار یابنده آنها ماهیت کووالانسی الکترون دوستی دارند نیز منظور می‌شود. به همین ترتیب، با استفاده از پلیمر شدن هسته دوست به جای پلیمر شدن آنیونی، برخی از واکنشهای پلیمر شدن از جمله پلیمر شدن زیگلر-ناتا، که دارای انتهای زنجیر رشد یابنده از نوع آلکیل تیتانیم است، بصورت پلیمر شدن هسته دوست کوئوردیناسیونی در نظر گرفته می‌شود و نیز پلیمر شدن انتقال گروه (GTP) متاکریلاتها، که از طریق گونه هسته دوست کووالانسی انتشار می‌یابند، به عنوان پلیمر شدن هسته دوستی یا بطور درست تر پلیمر شدن افزایشی هسته دوستی خوانده می‌شود. پلیمر شدن ترکیبات حلقه‌ای فسفر (III) نیز زیر نام پلیمر شدن حلقه گشای الکترون دوستی و پلیمر شدن

- 37 Hatch M. J. et al.; *J. Am. Chem. Soc.*; **93**, 4619, 1971.
- 38 Rivaz B. L., Pizarro G. and Del C.; *Polym. Bull.*; **27**, 235, 1991; *Ibid*, **30**, 515, 1993.
- 39 Rivaz B. L., Canessa G. S. and Pooley S. A.; *Polym. Bull.*; **9**, 417, 1989.
- 40 Rivaz B. L., Canessa G. S. and Pooley S. A.; *Macromol. Chem.*; **188**, 149, 1987.
- 41 Rivaz B. L., Canessa G. S. and Pooley S. A.; *Eur. Polym. J.*; **25**, 225, 1989.
- 42 Smith D. L. et al.; *J. Polym. Sci.*; **A1**, 10, 2951, 1972.
- 43 Smith D. L.; *Ring-Opening Polymerization*; ACS Symposium Series, USA, **59**, 318, 1977.
- 44 Saegusa T.; *Angew. Chem.*; **89**, 867, 1977; Saegusa T. and Kobayashi S.; *Pure Appl. Chem.*; **50**, 281, 1978; Saegusa T. and Kobayashi S.; *J. Polym. Sci., Polymer Symposium*; **62**, 79, 1987; Saegusa T.; *Makromol. Chem. Suppl.*; **3**, 157, 1979; Saegusa T.; *Iupac Macromolecules*; Pergamon, Oxford, **27**, 1982.
- 45 Saegusa T.; *Angew. Chem. Int.*; Engl. ed., **16**, 826, 1977.
- 46 Pedro I. C. and Aguinado P. M.; *Polym. Bull.*; **34**, 393, 1995.
- 47 Pooley S. A., Canessa B. L. and Espejo R. E.; *Polym. Bull.*; **35**, 271, 1995.
- 48 Pooley S. A., Canessa B. L. and Espejo R. E.; *Polym. Bull.*; **36**, 415, 1996.
- 49 Saegusa T.; *Pure Appl. Chem.*; **53**, 691, 1981.
- 50 Saegusa T. and Kobayashi S.; *J. Macromol. Sci.*; **A13**, 295, 1979.
- 51 Saegusa T. et al.; *Macromolecules*; **10**, 791, 1977.
- 52 Saegusa T. et al.; *J. Am. Chem. Soc.*; **98**, 7843, 1976.
- 53 Saegusa T., Yokoyama T. and Kobayashi S.; *Polym. Bull.*; **1**, 55, 1978.
- 54 *Ibid*, 91, 1978.
- 55 Saegusa T. et al.; *Macromolecules*; **12**, 533, 1979.
- 56 Kobayashi S., Kobayashi T. and Saegusa T.; *Polymer Prepr. Jpn.*; **28**, 5, 762, 9179.
- 57 Saegusa T., Kobayashi T. and Kobayashi S.; *Polym. Prepr. Jpn.*; **27**, 44 and 832, 1978.
- 20 Lapienis G. and Penczek S.; *Ring-Opening Polymerization*; Elsevier Applied Science, Essex, UK, 919-1053, 1984.
- 21 Kobayashi S., Suzuki M. and Saegusa T.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*; **58**, 2153-54, 1985.
- 22 Kobayashi S., Suzuki M. and Saegusa T.; *Polym. Bull.*; **4**, 315-21, 1981.
- 23 Kobayashi S., Suzuki M. and Saegusa T.; *Polym. Bull.*; **8**, 417-20, 1982.
- 24 Kobayashi S., Suzuki M. and Saegusa T.; *Macromolecules*; **16**, 1010, 1983.
- 25 Kobayashi S.; *Polym. Prepr.*; **25**, 1, 255-56, 1984; Kobayashi S.; *Ring-Opening Polymerization*; ACS Symposium Series, USA, **286**, Chap. 22, 1985.
- 26 Kobayashi S., Suzuki M. and Saegusa T.; *Macromolecules*; **19**, 468, 1986.
- 27 Penczek S., Kubisa P. and Matyjasewski K.; *Adv. Polym. Sci.*; **37**, 1980; Inoue S. and Aida T.; *Ring-Opening Polymerization*; Elsevier Applied Science; Essex, UK, **1**, 185, 1984; Saegusa T. and Kobayashi S.; *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*; **65**, 241, 1976.
- 28 Sekiguchi H.; *Ring-Opening Polymerization*; Ivin K. J. and Saegusa T. (Eds.), Elsevier Applied Science; Essex, UK, **2**, 809, 1984.
- 29 Natta G.; *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*; Wiley, New York, **4**, 137, 1966.
- 30 Furukawa U. et al.; *Makromol. Chem.*; **32**, 90, 1959.
- 31 Sakata R. et al.; *Makromol. Chem.*; **40**, 64, 1960.
- 32 Pizzini L. C. and Patton J. T.(Jr.); *Encyclopedia of Polymer science and Technology*; Wiley, New York, **4**, 154, 1966; Ishii Y. and Sakai S.; *Ring-Opening Polymerization*; Frisch K. C. and Reegen S. L. (Eds.), Marcel Dekker, New York, **13**, 1969.
- 33 Webster O. W. et al.; *J. Am. Chem. Soc.*; **105**, 5700, 1983; Sogah D. Y. and Webster O. W.; *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*; **21**, 927, 1983.
- 34 Hertler W. R. et al.; *Macromolecules*; **17**, 1415, 1984.
- 35 Miyamoto M. et al.; *Macromolecules*; **18**, 1641, 1985.
- 36 Brzez Inska K. et al.; *Makromol. Chem., Rapid Commun.*; **7**, 1, 1986.

نگرشی نوبه واکنشهای پلیمرشدن بونی

1978.

54 Saegusa T., Kobayashi T., Chow T. Y. and Kobayashi S; *Macromolecules*, 12, 533, 1979.

55 Kobayashi S., Kobayashi T. and Saegusa T.; *Polymer Prepr. Japan*, 28(5), 762, 9179.

56 Saegusa T., Kobayashi T. and Kobayashi S; *Polym. Prepr. Japan*, 27, 44, and 832, 1978.

A-13, 295, 1979.

50 Saegusa T., Yokoyama T., Kimura Y. and Kobayashi S; *Macromolecules*, 10, 79, 1977.

51 Saegusa T.; Kobayashi S, Kimura Y. and Yokoyama T; *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 7843, 1976.

52 Saegusa T., Yokoyama T., Kobayashi S; *Polym. Bull.* 1, 55, 1978.

53 Saegusa T., Yokoyama T., Kobayashi S; *Polym. Bull.* 1, 91,