

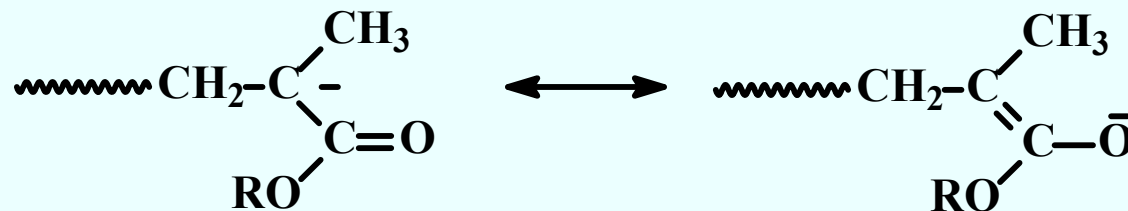
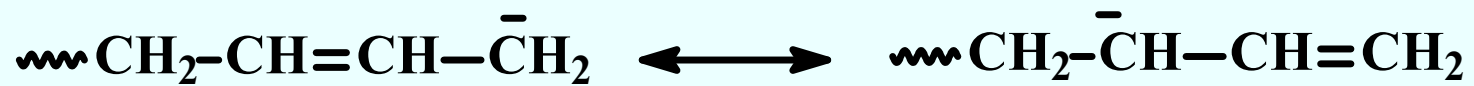
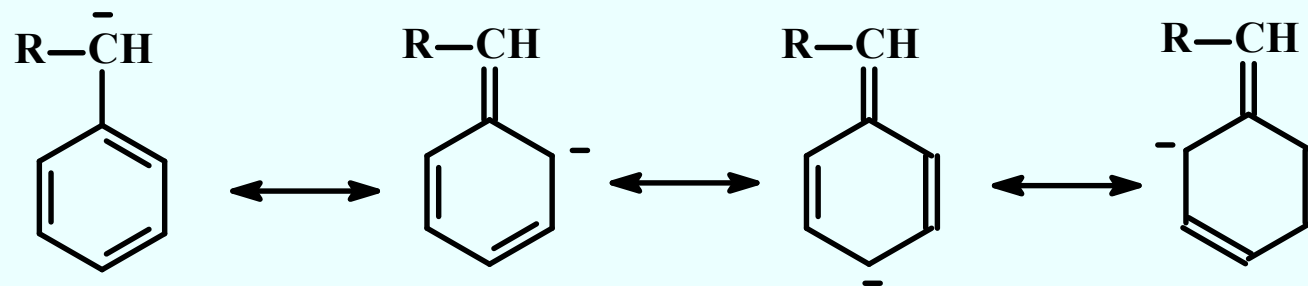
# Ανιοντικός Πολυμερισμός

## Εισαγωγή

**Ανιοντικός πολυμερισμός** είναι εκείνο το είδος πολυμερισμού στον οποίο συμμετέχουν μονομερή που σταθεροποιούν **αρνητικό φορτίο** στο μόριό τους. Τα μονομερή αυτά χωρίζονται σε δύο κατηγορίες:

➤ Στην πρώτη είναι **ολεφίνες** που έχουν υποκαταστάτες που σταθεροποιούν αρνητικό φορτίο (καρβανιόντα) μέσω δομών συντονισμού, και συνήθως είναι άπολα μονομερή όπως **στυρένιο, βουταδιένιο, ισοπρένιο, αλλά και πολικά μονομερή όπως βινυλοπυριδίνη, ακρυλικά μονομερή βουταδιένιο και βινυλοκετόνες**. Βινυλικά μονομερή με πολικούς υποκαταστάτες δεν μπορούν να πολυμεριστούν με ανιοντικό πολυμερισμό, επειδή η μεγάλη δραστηριότητα των καρβοκατιόντων που χρησιμοποιούνται σαν απαρχητές δίνει αντιδράσεις τερματισμού με τους πολικούς υποκαταστάτες.

➤ Στην δεύτερη κατηγορία ανήκουν τα **κυκλικά** μονομερή όπως το **αιθυλενοξείδιο, οι κυκλοσιλοξάνες, λακτόνες και λακτάμες**.



*Δομές συντονισμού στυρενικών, διενικών και μεθακρυλικών καρβανιόντων*

Για να χαρακτηριστεί ένας πολυμερισμός σαν «ζωντανός», θα πρέπει να ικανοποιούνται όλα τα παρακάτω κριτήρια:

- Πλήρης πολυμερισμός του μονομερούς,
- Γραμμικότητα του μοριακού βάρους με την απόδοση του πολυμερισμού,
- Στοιχειομετρικός έλεγχος του μοριακού βάρους
- Μικρή κατανομή μοριακών βαρών
- Σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών με την διαδοχική προσθήκη μονομερών.

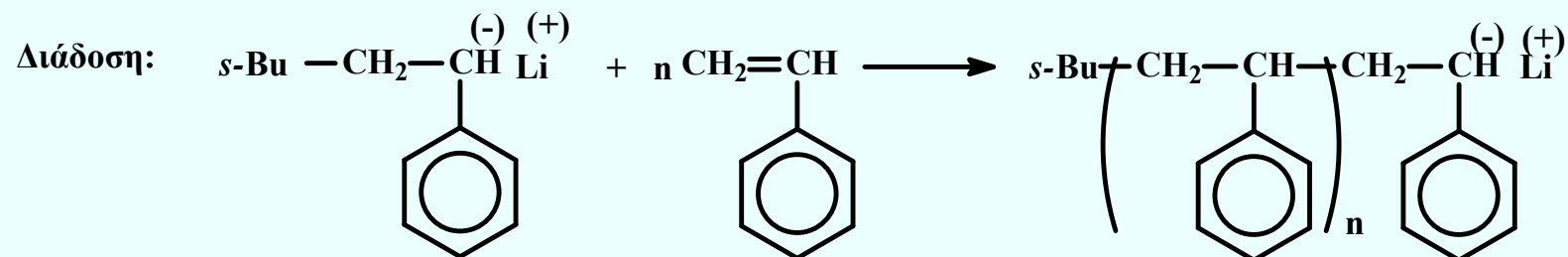
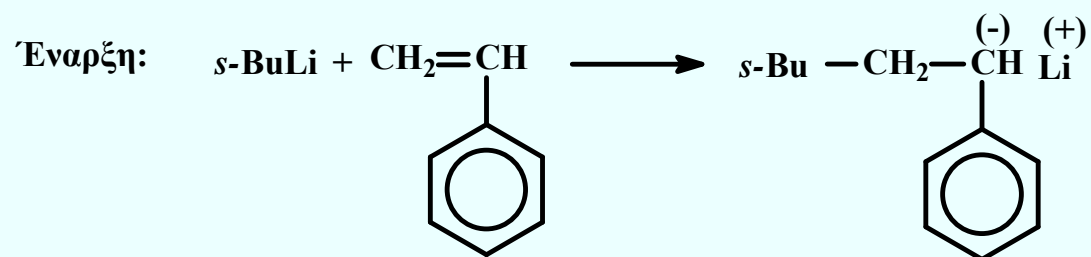
Το κύριο χαρακτηριστικό του ανιοντικού πολυμερισμού είναι η έλλειψη του σταδίου τερματισμού.

Αποτελείται από δυο στάδια:

α) το στάδιο της έναρξης και

β) το στάδιο της διάδοσης.

Τα στάδια αυτά για τον πολυμερισμό π.χ. του στυρενίου με απαρχητή δευτεροταγές βουτυλολίθιο (**sec-BuLi**) είναι τα παρακάτω:



Στην περίπτωση που το στάδιο της έναρξης είναι πολύ γρηγορότερο από το στάδιο της διάδοσης, προκύπτουν ομοπολυμερή και συμπολυμερή με μικρή κατανομή μοριακών βαρών και καθορισμένη μακρομοριακή αρχιτεκτονική. Κατά συνέπεια, το μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό των πολυμερών που προκύπτουν είναι ελεγχόμενο και προκαθορίζεται με ακρίβεια από τις ποσότητες του μονομερούς και του απαρχητή, σύμφωνα με τη παρακάτω σχέση:

$$\overline{M}_n = \frac{gr_{\text{μονομερούς}}}{\text{moles}_{\text{απαρχητή}}}$$

Η μικρή κατανομή μοριακών βαρών των πολυμερών που παρασκευάζονται με τη μέθοδο του ανιοντικού πολυμερισμού ( $I < 1,1$ ) εξασφαλίζεται από τη μεγαλύτερη ταχύτητα έναρξης ως προς την ταχύτητα διάδοσης. Σημαντικό ρόλο στην ταχύτητα έναρξης ενός μονομερούς σε ένα ορισμένο διαλύτη παίζει το ίδιο το μονομερές, ο απαρχητής που θα χρησιμοποιηθεί, καθώς και η επιλογή του διαλύτη.

➤Σημαντικό ρόλο στην ταχύτητα έναρξης ενός μονομερούς σε ένα ορισμένο διαλύτη παίζει το ίδιο το μονομερές, ο απαρχητής που θα χρησιμοποιηθεί, καθώς και η επιλογή του διαλύτη.

➤Ο απαρχητής που μπορεί να χρησιμοποιηθεί εξαρτάται από τη δραστικότητα του μονομερούς σε πυρηνόφιλη προσβολή. Το στυρένιο και τα διένια δε σταθεροποιούν έντονα το αρνητικό φορτίο γιατί έχουν σχετικά ασθενείς ηλεκτρονιοδέκτες υποκαταστάτες και απαιτούν ένα πολύ ισχυρό πυρηνόφιλο, όπως είναι τα αλκυλοκαρβανιόντα.

➤Άλλα μονομερή όπως π.χ. οι μεθακρυλικοί εστέρες έχουν ισχυρούς ηλεκτρονιοδέκτες υποκαταστάτες και σταθεροποιούν το αρνητικό φορτίο, με αποτέλεσμα να μπορούν να πολυμεριστούν από ασθενέστερα πυρηνόφιλα, όπως π.χ. τα αλκοξειδικά ανιόντα και το ανιόν του 1,1-διφαινυλο-εξυλολιθίου.

## Ιδιότητες Καρβανιόντων

Οι οργανολιθιακοί απαρχητές σχηματίζουν σε στερεά κατάσταση και σε διάλυμα **συσσωματώματα**.

Όσο **μικρότερος** είναι ο βαθμός συσσωμάτωσης του απαρχητή τόσο **μεγαλύτερη** είναι η δραστικότητά του.

Η δομή του οργανολιθιακού απαρχητή επηρεάζει το βαθμό συσσωμάτωσής του. Έτσι οι μη παρεμποδισμένης ευθύγραμμης αλυσίδας οργανολιθιακοί απαρχητές σχηματίζουν σε υδρογονοανθρακικούς διαλύτες εξαμερικά συσσωματώματα, ενώ οι διακλαδισμένοι στον α- ή β- άνθρακα σχηματίζουν τετραμερικά.

Παρακάτω δίνεται η σειρά δραστικότητας οργανολιθιακών απαρχητών για τον πολυμερισμό διενίων σε υδρογονοανθρακικούς διαλύτες και σε παρένθεση ο βαθμός συσσωμάτωσής τους.

Μεθυλολίθιο (2) > δευτεροταγές βουτυλολίθιο (*sec*-BuLi) (4) > ισοπροπυλολίθιο (*i*-PrLi) (4-6) > τεταρτοταγές βουτυλολίθιο (*t*-BuLi) (4) > κανονικό βουτυλολίθιο (*n*-BuLi) (6)



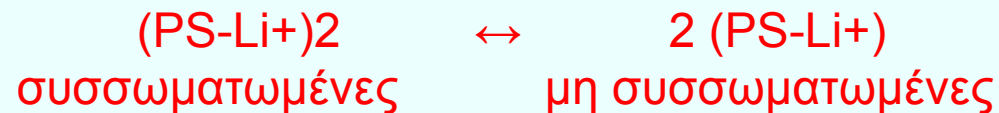
Για τον πολυμερισμό **στυρενίου** σε υδρογονοανθρακικούς διαλύτες η σειρά δραστηριότητας είναι η ίδια, εκτός από μια εναλλαγή που παρατηρείται στη σειρά δραστηριότητας των 2 τελευταίων οργανολιθιακών απαρχητών (***n*-BuLi > *t*-BuLi**).

Ο βαθμός συσσωμάτωσης **μειώνεται** με: α) μείωση της συγκέντρωσης, β) αύξηση της θερμοκρασίας, γ) χρήση ισχυρότερων διαλυτών (π.χ. οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες είναι ισχυρότεροι από τους αλειφατικούς).

✓Κατά τη διάρκεια της διάδοσης οι αρνητικά φορτισμένες πολυμερικές αλυσίδες με το αντισταθμιστικό κατιόν του λιθίου σχηματίζουν και αυτές συσσωματώματα.

✓Έχει βρεθεί ότι ο βαθμός συσσωμάτωσης του πολυστυρολιθίου σε αρωματικούς και αλειφατικούς υδρογονοανθρακικούς διαλύτες είναι 2.

✓Έτσι στο στάδιο της διάδοσης έχουμε ουσιαστικά μια ισορροπία μεταξύ των συσσωματωμένων και των μη συσσωματωμένων ελεύθερων πολυμερικών αλυσίδων, όπως φαίνεται παρακάτω:



□ Από αυτές τις μορφές των πολυμερικών αλυσίδων μόνο οι μη συσσωματωμένες πολυμερικές αλυσίδες είναι δραστικές και μπορούν να συνεχίσουν τον πολυμερισμό.

□ Η παρουσία όμως πολικών μέσων οδηγεί σε μείωση του βαθμού συσσωμάτωσης, τόσο του οργανολιθιακού απαρχητή, όσο και των ζωντανών πολυμερικών αλυσίδων.

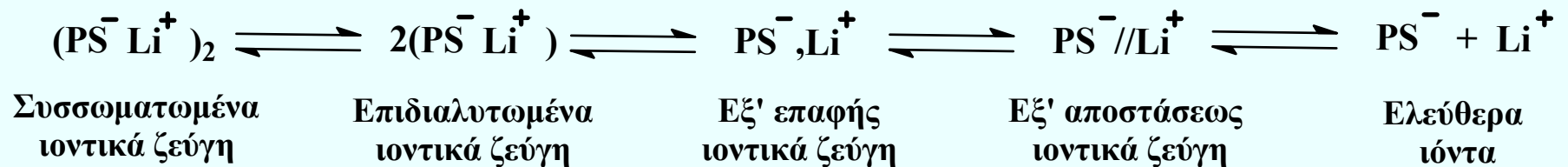
□ Έτσι ο βαθμός συσσωμάτωσης του πολυστυρολιθίου σε τετραϋδροφουράνιο βρέθηκε πειραματικά ότι μειώνεται από δυο σε ένα.

**Σε πολικούς διαλύτες τα ιοντικά ζεύγη μπορούν να υπάρξουν με δυο μορφές.**

Τα **εξ' επαφής ιοντικά ζεύγη**, όπου τα ιόντα είναι σε άμεση επαφή χωρίς να παρεμβάλλονται μόρια διαλύτη ( $\text{PS}^-, \text{Li}^+$ ),

και τα **ιοντικά ζεύγη**, που βρίσκονται σε κάποια απόσταση μεταξύ τους ( $\text{PS}^- // \text{Li}^+$ ) επειδή υπάρχουν μόρια διαλύτη ανάμεσά τους.

Οι μορφές των συσσωματωμένων και των **επιδιαλυτωμένων ιοντικών ζευγών** που προαναφέρθηκαν, φαίνονται για την περίπτωση του πολυστυρενίου, στο παρακάτω σχήμα



✓Παρουσία πολικών συστατικών οι ισορροπίες μετατοπίζονται προς τα δεξιά, οπότε παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης των ελεύθερων ιόντων, άρα και δραματική αύξηση της ταχύτητας του πολυμερισμού.

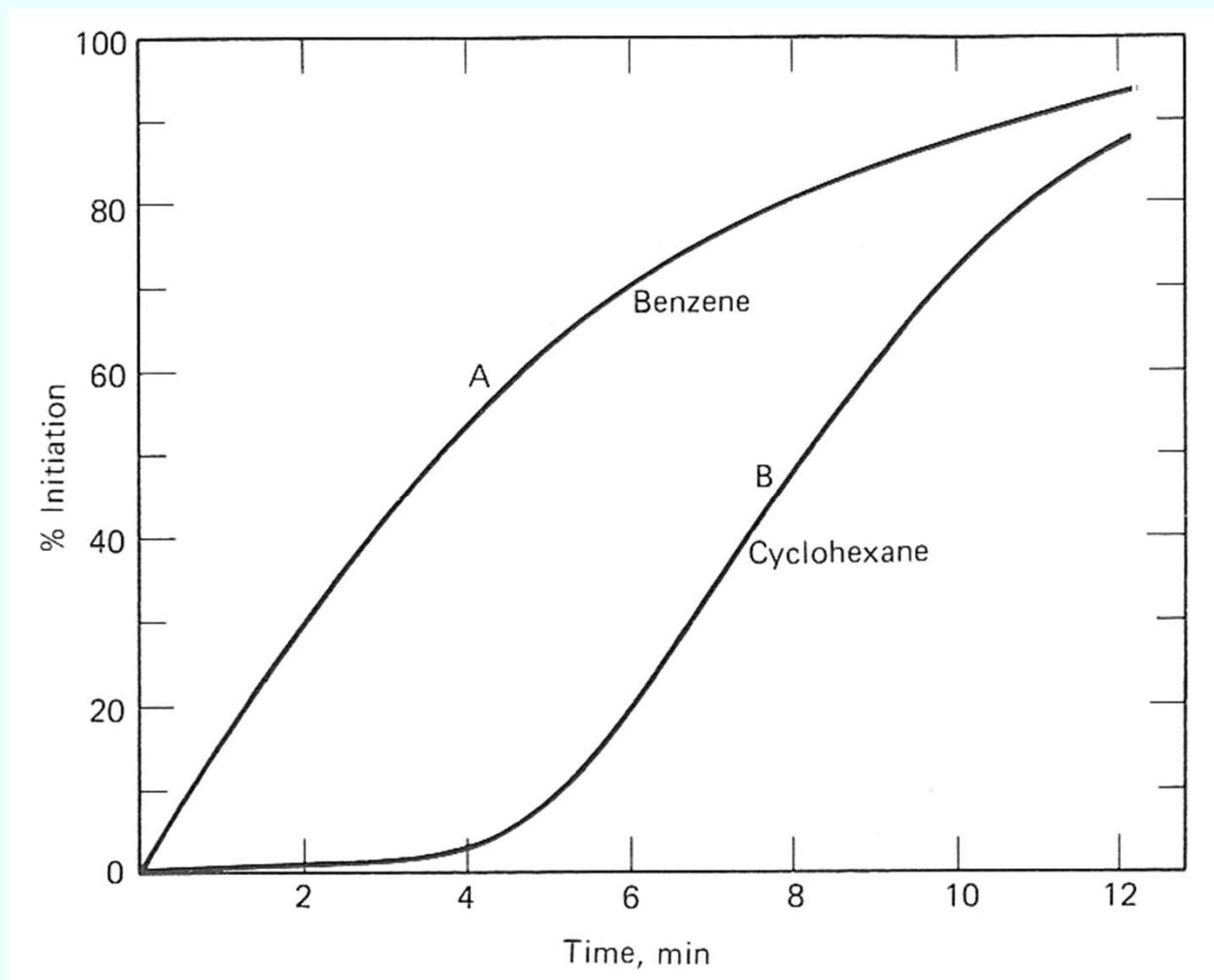
✓Έχει βρεθεί ότι για τον πολυμερισμό του στυρενίου με αντισταθμιστικό ιόν Li, σε THF στους 25 °C, η σταθερά διάδοσης για τα ελεύθερα ιόντα είναι 65 000 M<sup>-1</sup>sec<sup>-1</sup> ενώ για τα ιοντικά ζεύγη είναι 200 M<sup>-1</sup>sec<sup>-1</sup>.

✓Για τον πολυμερισμό του ισοπρενίου στις ίδιες συνθήκες, η σταθερά διάδοσης για τα ελεύθερα ιόντα είναι 28 000 M<sup>-1</sup>sec<sup>-1</sup> και 0,20 M<sup>-1</sup>sec<sup>-1</sup> για τα ιοντικά ζεύγη.

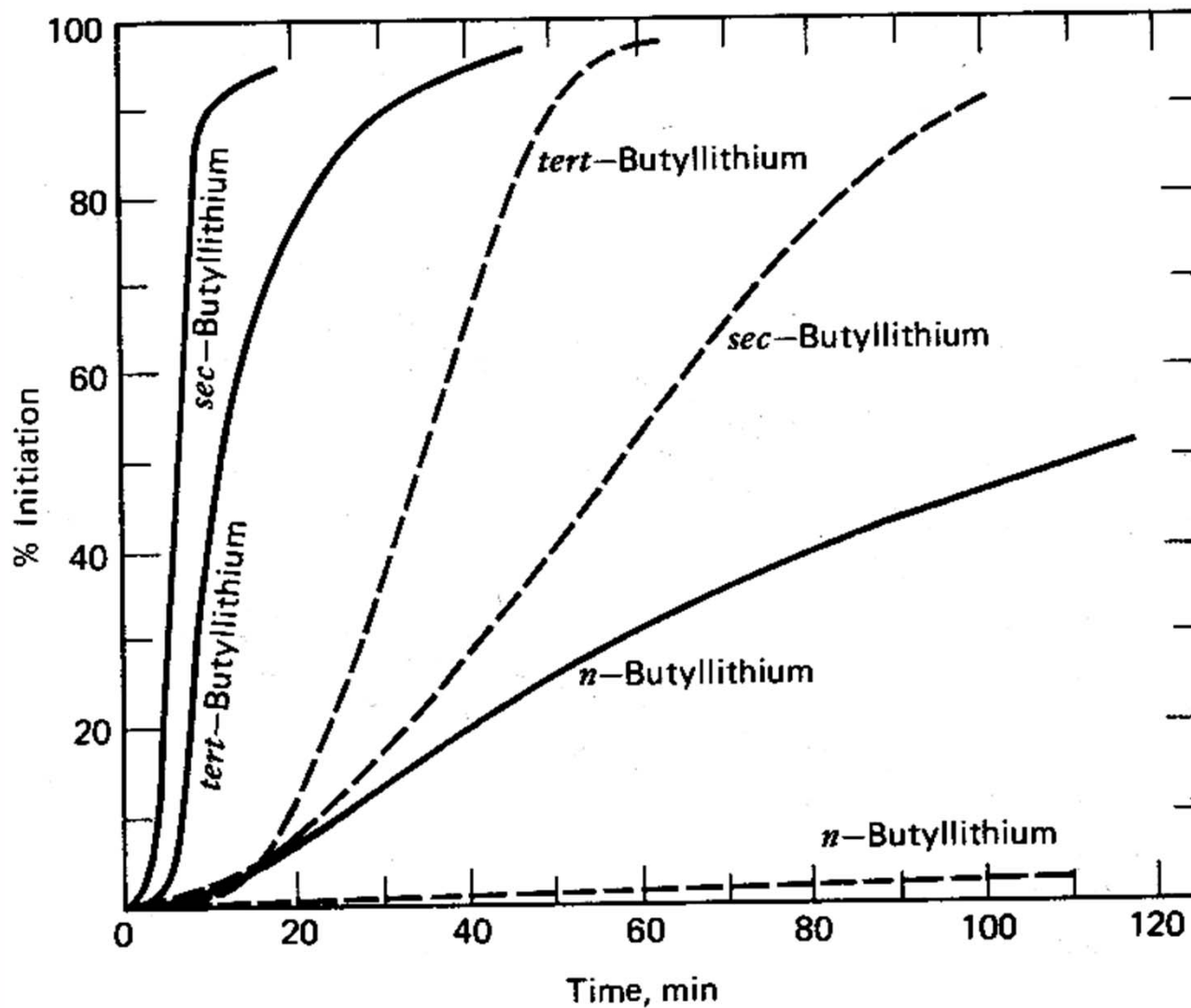
✓Οι τιμές αυτές είναι σαφώς μικρότερες από τις αντίστοιχες του στυρενίου λόγω του μεγαλύτερου απεντοπισμού του αρνητικού φορτίου στο ανιόν του τελευταίου. Μεγαλύτερος απεντοπισμός του φορτίου σημαίνει ασθενέστερη έλξη (Coulomb) και συνεπώς μεγαλύτερη ευχέρεια του διαλύτη να επιδιαλυτώσει τα ιόντα και να οδηγηθεί η ισορροπία προς τα ελεύθερα ιόντα.

## Κινητική Πολυμερισμού μη Πολικών Μονομερών σε Άπολους Διαλύτες, με Αλκυλολιθιακούς Απαρχητές

- Οι πιο κοινοί απαρχητές που χρησιμοποιούνται είναι το κανονικό, δευτεροταγές και τριτοταγές βουτυλολίθιο.
- Οι ταχύτητες έναρξης του πολυμερισμού άπολων μονομερών όπως το στυρένιο και το ισοπρένιο εξαρτάται τόσο από το είδος του διαλύτη όσο και από το είδος του ανιόντος, δηλαδή εάν είναι πρωτοταγές, δευτεροταγές ή τριτοταγές.



*Επίδραση του διαλύτη στην ταχύτητα έναρξης του στυρενίου με η-βουτυλολίθιο*

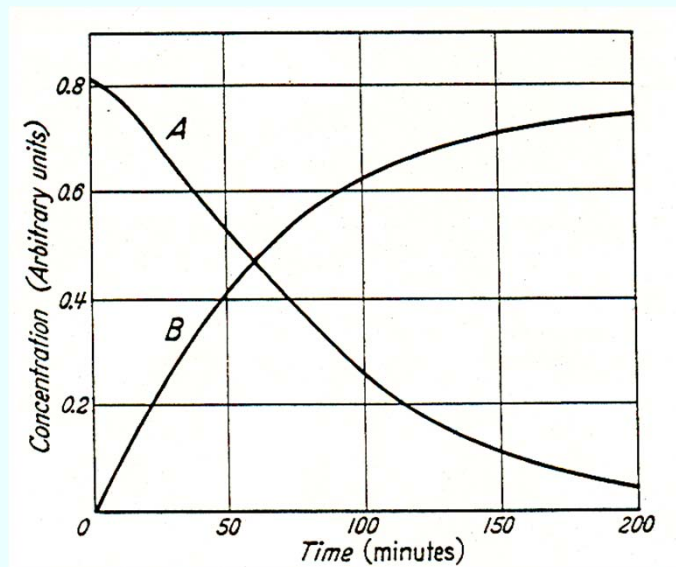


Επίδραση της υποκατάστασης του καρβανιόντος στην ταχύτητα έναρξης του πολυμερισμού στυρενίου ( — ) και του ισοπρενίου ( - - - ).



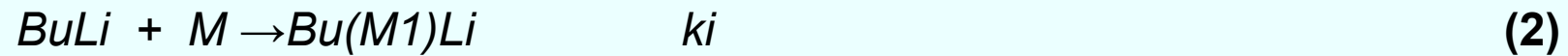
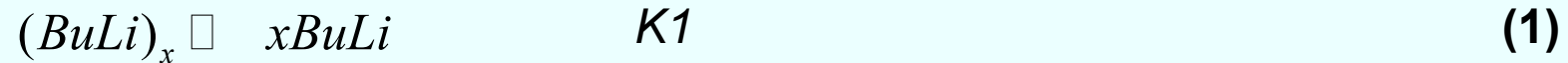
## Κινητική Ανιοντικού Πολυμερισμού: Πολυμερισμός Στυρενίου με η-Βουτυλολίθιο σε Βενζόλιο

Η κινητική του πολυμερισμού στυρενίου παρακολουθήθηκε φασματοφωτομετρικά, αφού το ανιόν του στυρυλολιθίου απορροφάει στα 334 nm, ενώ το μονομερές απορροφάει στα 291 nm

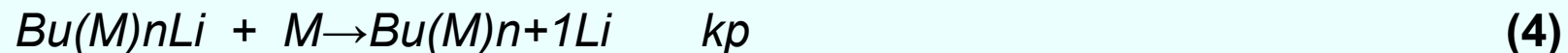
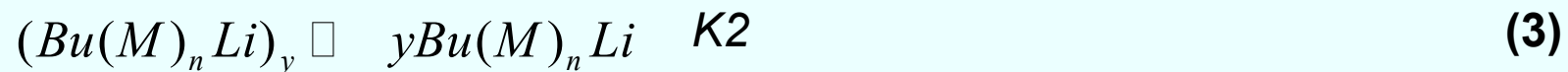


*Κινητική μελέτη της δημιουργίας στυρυλολιθίου (B) και ταυτόχρονης μείωσης της συγκέντρωσης του μονομερούς (A)*

Η διαδικασία της έναρξης περιλαμβάνει δύο αντιδράσεις, μία η διάσπαση των συσσωματωμάτων του απαρχητή και μία της αντίδρασης με το μονομερές:



Η διαδικασία της διάδοσης περιλαμβάνει και αυτή δύο αντιδράσεις, μία της διάσπασης των συσσωματωμάτων του στυρυλολιθίου και μία της αντίδρασης διάδοσης:



Όπου BuLi το βουτυλολίθιο,  $K_1$  και  $K_2$  οι σταθερές διάσπασης των συσσωματωμάτων του απαρχητή και του στυρυλολιθίου, αντίστοιχα,  $x$ ,  $n$  οι βαθμοί συσσωμάτωσης του απαρχητή και των καρβανιόντων των μονομερών, αντίστοιχα, καθώς και  $k_i$  και  $k_p$  οι σταθερές έναρξης και διάδοσης, αντίστοιχα.

Οι εξισώσεις της κινητικής της έναρξης, από την εξίσωση (2) είναι:

$$\text{Έναρξη: } -\frac{d[BuLi]}{dt} = k_i[BuLi]^{1,0}[M]^{1,0} \quad (5)$$

Όμως από την εξίσωση (1) ισχύει:  $K_1 = \frac{[BuLi]^x}{[(BuLi)_x]}$  (6), και η (5) γίνεται:

$$-\frac{d[BuLi]}{dt} = k_i K_1^{1/x} [(BuLi)_x]^{1/x} [M]^{1,0}, \text{ και αντικαθιστώντας το } k_1 = k_i K_1^{1/x} \text{ γίνεται:}$$

$$-\frac{d[BuLi]}{dt} = k_1 [(BuLi)_x]^{1/x} [M]^{1,0} \quad (7)$$

Κατά παρόμοιο τρόπο έχουμε και για την διάδοση:

$$\text{Διάδοση: } -\frac{d[M]}{dt} = k_p [Bu(M)_n Li]^{1,0} [M]^{1,0} \quad (8)$$

Όμως από την (3) ισχύει:  $K_2 = \frac{[Bu(M)_n Li]^y}{[(Bu(M)_n Li)_y]}$  (9), και έτσι η (8) γίνεται:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p K_2^{1/y} [(Bu(M)_n Li)_y]^{1/y} [M]^{1,0} \quad (10)$$

Όπου  $[(Bu(M)_n Li)_y]$  είναι η συγκέντρωση του συνόλου των ενεργών κέντρων, που ισούται με την συγκέντρωση των ενεργών κέντρων του απαρχητή, αφού ο ανιοντικός πολυμερισμός δεν έχει το στάδιο του τερματισμού.

Στην (10), εάν αντικαταστήσουμε το  $k_2 = k_p K_2^{1/y}$  η (10) μετασχηματίζεται τελικά στην:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_2 [(Bu(M)_n Li)_y]^{1/y} [M]^{1,0} \quad (11)$$

Με βάση την εξίσωση (11), ο βαθμός συσσωμάτωσης μπορεί να προσδιοριστεί κάνοντας κινητικές μελέτες πολυμερισμού συγκεκριμένου μονομερούς για διαφορετικές αναλογίες συγκέντρωσης μονομερούς προς απαρχητή. Με βάση την εξίσωση (11), το διάγραμμα του

$$\log \left[ \frac{1}{[M]} \frac{dM}{dt} \right] = f([BuLi]) \quad (12)$$

Θα έχει σαν κλίση το  $1/y$ , όπου  $y$  ο βαθμός συσσωμάτωσης του ενεργού κέντρου.

## Υπολογισμός Χρόνου Ημιζωής

Σαν χρόνος ημιζωής ορίζεται ο χρόνος ο οποίος απαιτείται να περάσει, έτσι ώστε η ποσότητα του αντιδρώντος συστατικού (μονομερούς) να μειωθεί στο μισό της αρχικής τιμής.

Από την (11) προκύπτει:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_2[(Bu(M)_n Li)_y]^{1/y} [M]^{1,0} \Rightarrow$$

$$-\frac{d[M]}{[M]} = k_2[(Bu(M)_n Li)_y]^{1/y} dt \Rightarrow$$

$$\ln[M] = k_2[(Bu(M)_n Li)_y]^{1/y} t + c, \quad (13)$$

$$\text{και για } t=0, [Li]=0 \Rightarrow c = \ln[M]_0 \quad (14)$$

$$(13), (14) \Rightarrow \ln[M] - \ln[M]_o = k_2 t [(Bu(M)_n Li_y)]^{1/y} \Rightarrow$$

$$\ln\left(\frac{[M]}{[M]_o}\right) = [(Bu(M)_n Li_y)]^{1/y} k_2 t, [(Bu(M)_n Li_y)] = [Li] \Rightarrow$$

$$[M] = [M]_o e^{k_2 t [Li]^{1/y}} \text{ και όταν } [M] = [M]_o / 2 \text{ τότε}$$

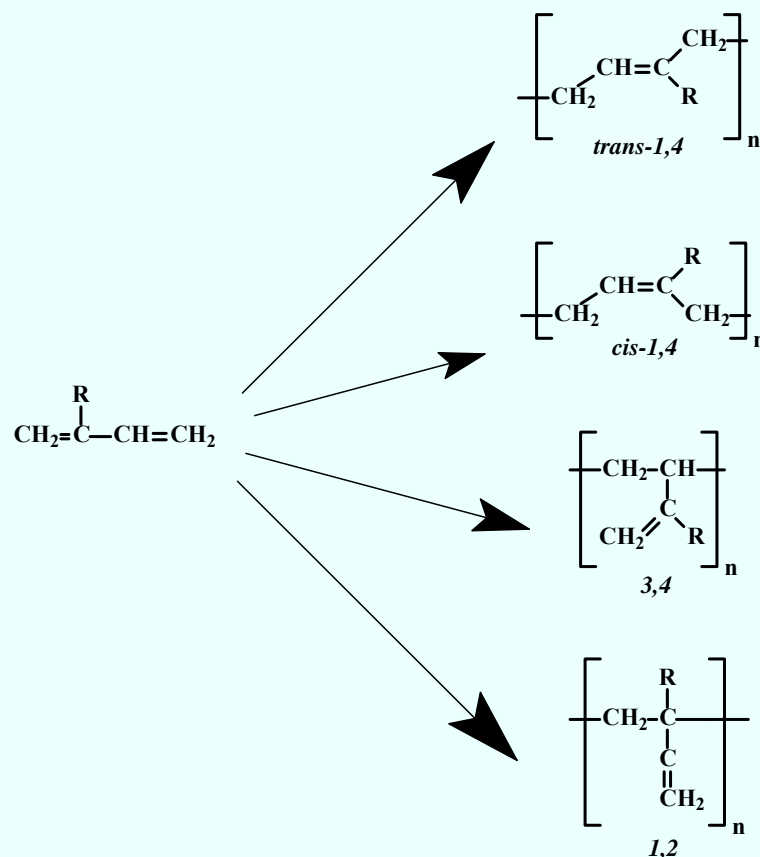
$$[M]_o / 2 = [M]_o e^{k_2 t_{1/2} [Li]^{1/y}} \Rightarrow$$

$$1/2 = e^{k_2 t_{1/2} [Li]^{1/y}} \Rightarrow$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_2 [Li]^{1/y}}$$

## Στερεοειδικότητα κατά τον Πολυμερισμό Διενίων

Το βιομηχανικό ενδιαφέρον για τον ανιοντικό πολυμερισμό ξεκίνησε όταν βρέθηκε ότι πολυισοπρένιο με υψηλό ποσοστό *cis*-1,4 που είναι το φυσικό καουτσούκ, μπορεί να παραχθεί χρησιμοποιώντας αλκυλολιθιακούς απαρχητές σε μη πολικούς διαλύτες. Ο πολυμερισμός διενίων μπορεί να δώσει τις παρακάτω 4 διαφορετικές δομές





- Όλα τα διένια όπως το βουταδιένιο, ισοπρένιο, το 2,3-διμεθυλοβουταδιένιο, και 1,3-πενταδιένιο δίνουν πολυμερή με μεγάλη περιεκτικότητα σε cis-1,4 δομές, όταν πολυμερίζονται σε άπολους διαλύτες με οργανολιθιακά σαν απαρχητές.

- Υπό τις ίδιες συνθήκες αλλά με άλλα μέταλλα των αλκαλίων παράγουν πολυμερή με μεγάλο ποσοστό σε βινυλικές πλευρικές ομάδες.

- Όταν ο πολυμερισμός γίνει σε πολικούς διαλύτες όπως διοξάνιο και τετραυδροφουράνιο, τότε το ποσοστό των βινυλικών μονομερικών μονάδων είναι σημαντικά αυξημένο.

**Πίνακας 1. Μικροδομές διενικών πολυμερών σε διαφορετικές πειραματικές συνθήκες**

Polymerization conditions		Microstructure			
Monomer, solvent, initiator	$M_0/I_0^b$	cis	trans	1,2	3,4
butadiene, hexane, Li <sup>+</sup> , at 20°C	$5 \times 10^4$	0.68	0.28	0.04	NA <sup>c</sup>
butadiene, hexane, Li <sup>+</sup> , at 20°C	17	0.30	0.62	0.08	NA
butadiene, tetrahydrofuran <sup>d</sup> , Li <sup>+</sup> , at 0°C		0.06	0.06	0.88	NA
butadiene, tetrahydrofuran, Li <sup>+</sup> , at -78°C		~0	0.08	0.92	NA
butadiene, tetrahydrofuran, Na <sup>+</sup> , at 0°C		0.06	0.14	0.80	NA
butadiene, tetrahydrofuran, K <sup>+</sup> , at 0 or -78°C		0.05	0.28	0.67	NA
butadiene, diethyl ether, Li <sup>+</sup> , at 0°C		0.08	0.19	0.75	NA
butadiene, diethyl ether, K <sup>+</sup> , at 0°C		0.11	0.34	0.55	NA
isoprene, cyclohexane, Li <sup>+</sup> , at 30°C	$>5 \times 10^4$	0.94	0.01		0.05
isoprene, cyclohexane, Li <sup>+</sup> , at 30°C	15	0.76	0.19		0.05
isoprene, tetrahydrofuran, Li <sup>+</sup> , at 30°C			0.12	0.29	0.59
isoprene, diethyl ether, Li <sup>+</sup> , at 20°C			0.35	0.13	0.52
isoprene, diethyl ether, K <sup>+</sup> , at 20°C			0.38	0.20	0.42
isoprene, diethyl ether, Cs <sup>+</sup> , at 20°C			0.52	0.16	0.32

<sup>a</sup> Refs. 9 and 53.

<sup>b</sup> For Li<sup>+</sup> initiation in nonpolar solvents, the microstructure depends on the monomer–initiator ratio ( $M_0/I_0$ ).

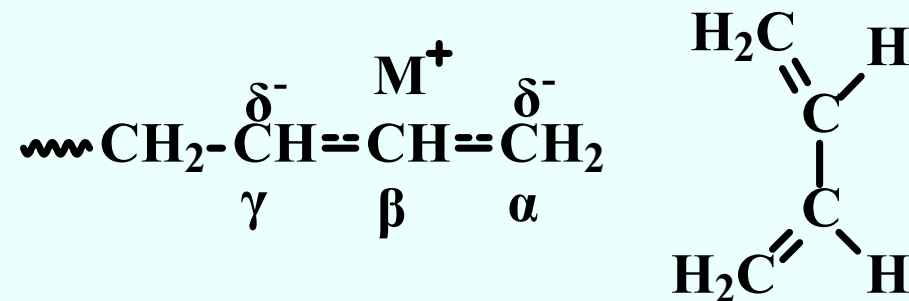
<sup>c</sup> NA = not applicable.

<sup>d</sup> The tetrahydrofuran data refers to the ion pair only, ie, for systems in which the free anion contribution was suppressed by boride salt addition. The free anion in butadiene polymerization in tetrahydrofuran produces a polymer of microstructure close to that of the sodium ion pair. In isoprene polymerization in tetrahydrofuran at 30°C, the microstructure is 31% 1,2, 47% 3,4, and 22% trans under the same conditions.

• Το λίθιο είναι ένα μέταλλο με μικρή διάμετρο, και η απόσταση του δεσμού είναι περίπου ίση με την απόσταση των ομοιοπολικών δεσμών, όχι των ετεροπολικών δεσμών όπως παρουσιάζεται στα μεγαλύτερα μέταλλα των αλκαλίων.

• Κατά συνέπεια είναι εντοπισμένο στον τελευταίο άνθρακα ( $\alpha$ ) της μακρομοριακής αλυσίδας.

• Είναι κοινά αποδεκτό ότι το μονομερές σε άπολο περιβάλλον, όταν πλησιάσει στο ενεργό κέντρο παίρνει την διαμόρφωση *cis* και κατά συνέπεια τα πολυμερή που παράγονται υπό αυτές τις συνθήκες είναι κυρίως *cis*-1,4.

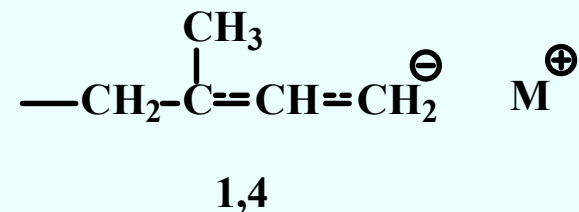
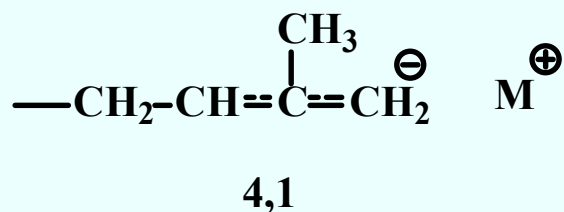


- Φάσματα NMR σε ζωντανά συστήματα έδειξε ότι σε πολικό περιβάλλον υπάρχει απεντοπισμός του αρνητικού φορτίου μεταξύ του άνθρακα α και γ.

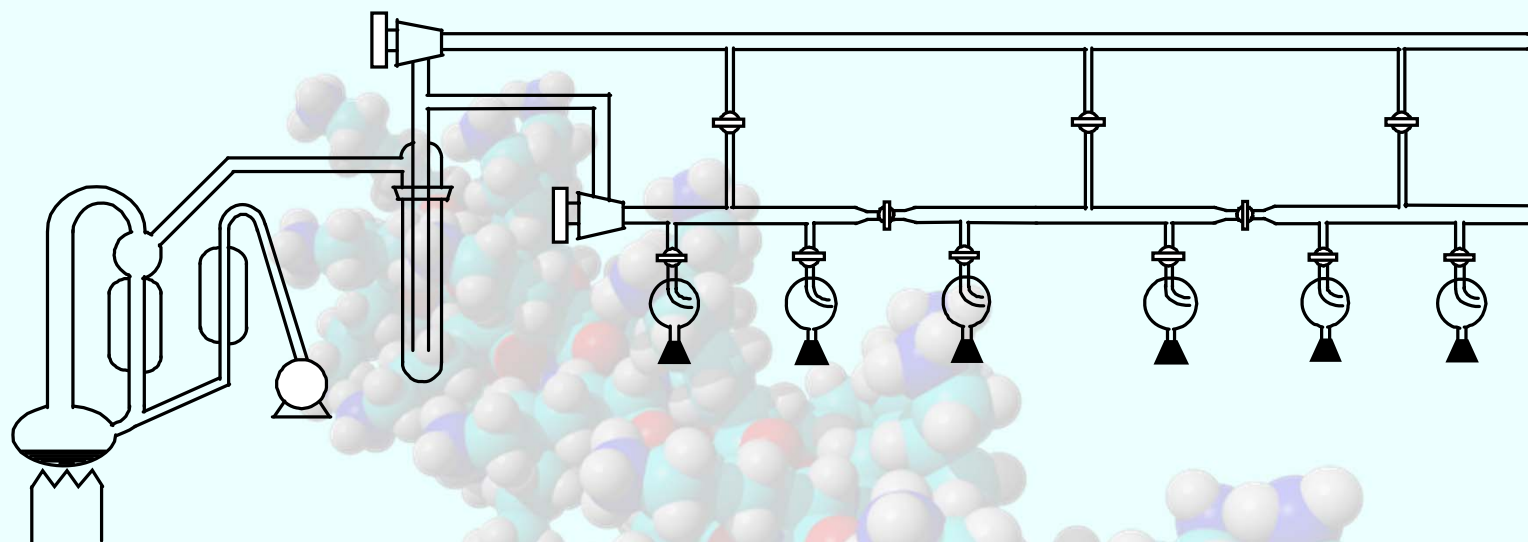
- Ανάλογα με την δομή και την πολικότητα του πολικού συστατικού, το αρνητικό φορτίο είναι περισσότερο ή λιγότερο εντοπισμένο στον άνθρακα γ, και κατά συνέπεια προκύπτει και το αντίστοιχο ποσοστό βινυλικής δομής.

- Η παρουσία των πολικών διαλυτών στο σύστημα πολυμερισμού δεν αυξάνει μόνο το ποσοστό των βινυλικών μονομερικών μονάδων, αλλά και το ποσοστό των trans ισομερών έναντι των cis στην μικροδομή 1,4.
- Έχει αποδειχτεί πειραματικά ότι το ενεργό κέντρο υπάρχει σε μορφή cis και trans. Όταν βρεθεί σε ισορροπία σε υδρογονανθρακικούς διαλύτες, παίρνει κυρίως την μορφή trans, αφού αυτή ευνοείται ενεργειακά.
- Την στιγμή της αντίδρασης η εισαγωγή του μονομερούς γίνεται με μορφή cis. Μετά, εξαρτάται από τις ταχύτητες διάδοσης και ισομερίωσης από cis σε trans εάν θα παραμείνει το ενεργό κέντρο με την cis δομή ή θα μετατραπεί σε trans.
- Παρουσία των πολικών διαλυτών η ταχύτητα ισομερίωσης είναι μεγαλύτερη της ταχύτητας διάδοσης, με συνέπεια η μικροδομή που να κυριαρχεί να είναι η trans.

Στην περίπτωση υποκατεστημένων διενίων όπως το ισοπρένιο, το ενεργό κέντρο είναι με την δομή 4,1 και όχι με την μορφή 1,4. Αυτό αποδεικνύεται από το γεγονός κατά το οποίο παρουσία πολικών διαλυτών η μικροδομή που προκύπτει είναι η 3,4 και όχι η 1,2 η οποία θα αναμενόταν εάν το ενεργό κέντρο είχε την δομή 1,4.



## Γραμμή υψηλού κενού.



**Αντλία ελαίου =>  $10^{-2}$  Torr,**

**Αντλία διαχύσεως ατμών υδραργύρου =>  $10^{-6}$  Torr.**

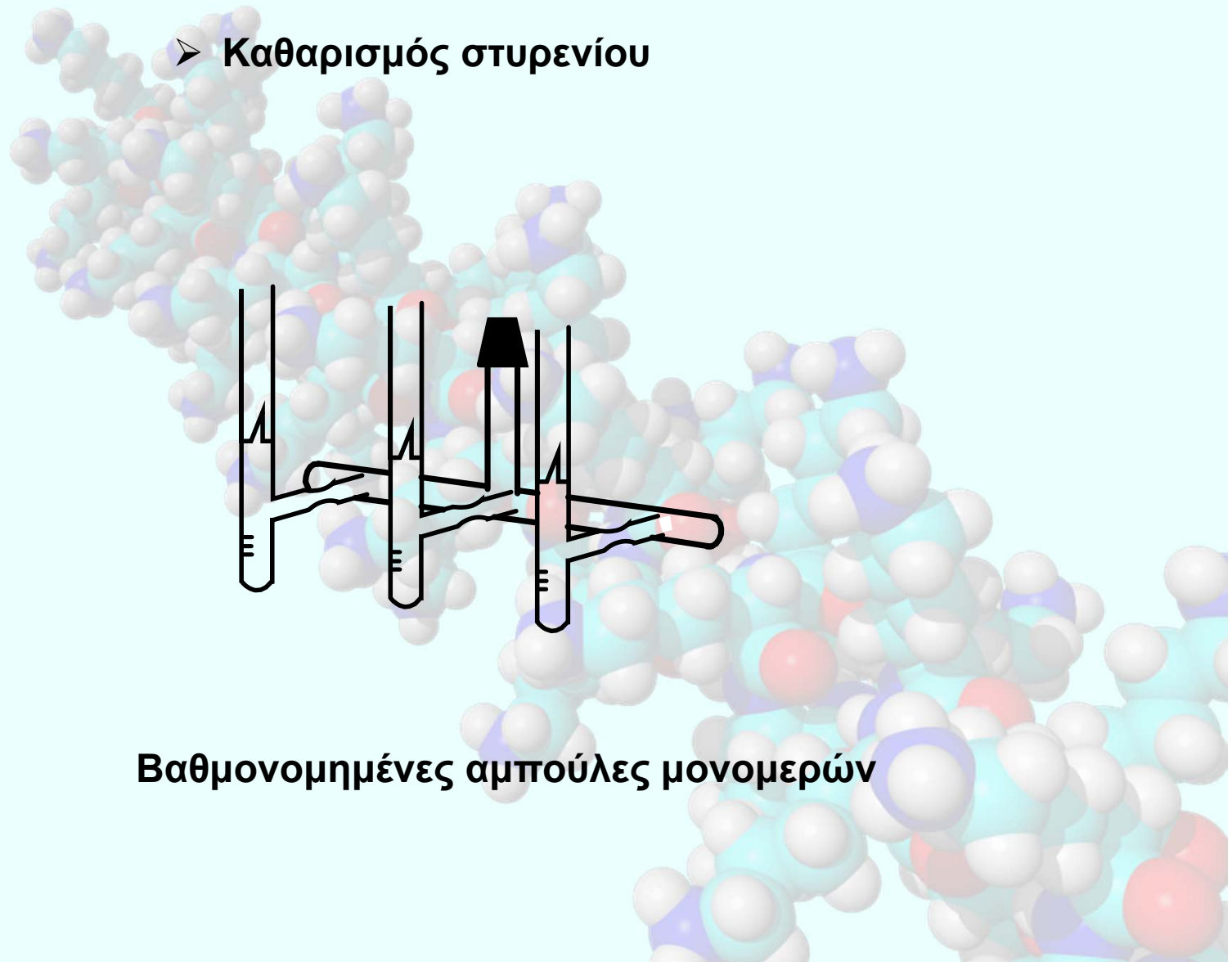
**Σωλήνες Pyrex και στρόφιγγες υψηλού κενού (Rotaflon HP 10mm,  $10^{-8}$  Torr)**

**Παγίδα υγρού αζώτου χρησιμοποιείται**

**Εσμυρίσματα.**

**Hadjichristidis, N.; Iatrou, H.; Pispas S.; and Pitsikalis, M. *J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chemistry* 2000, 38, 3211-3234.**

- Καθαρισμός βενζολίου
- Καθαρισμός μεθανόλης
- Καθαρισμός στυρενίου



**Βαθμονομημένες αμπούλες μονομερών**

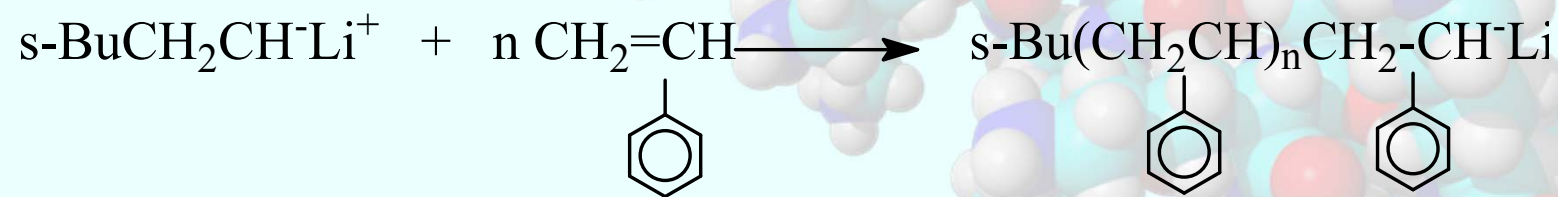


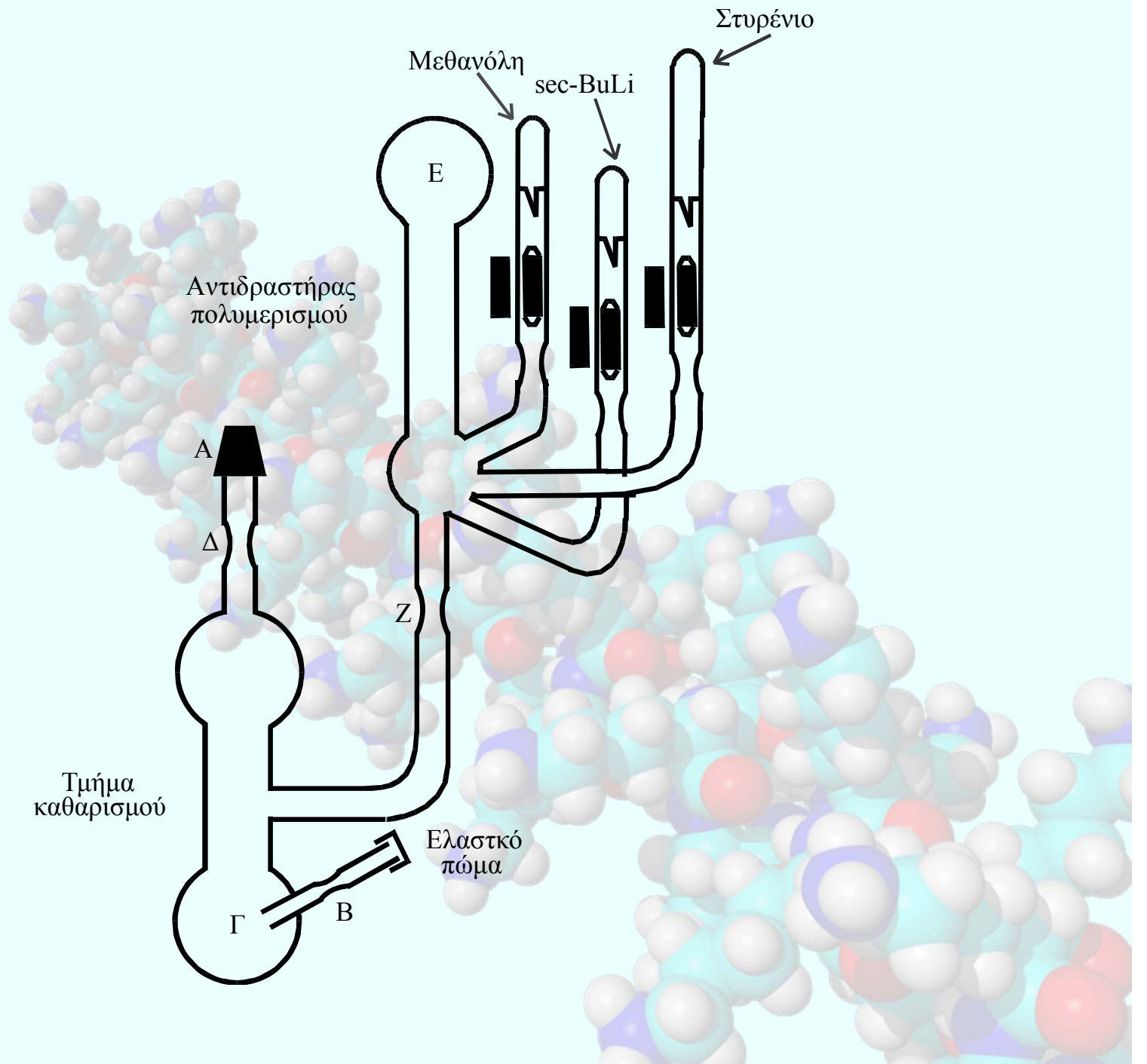
## Παρασκευή γραμμικού και αστεροειδούς πολυστυρενίου με ανιοντικό πολυμερισμό

Έναρξη:

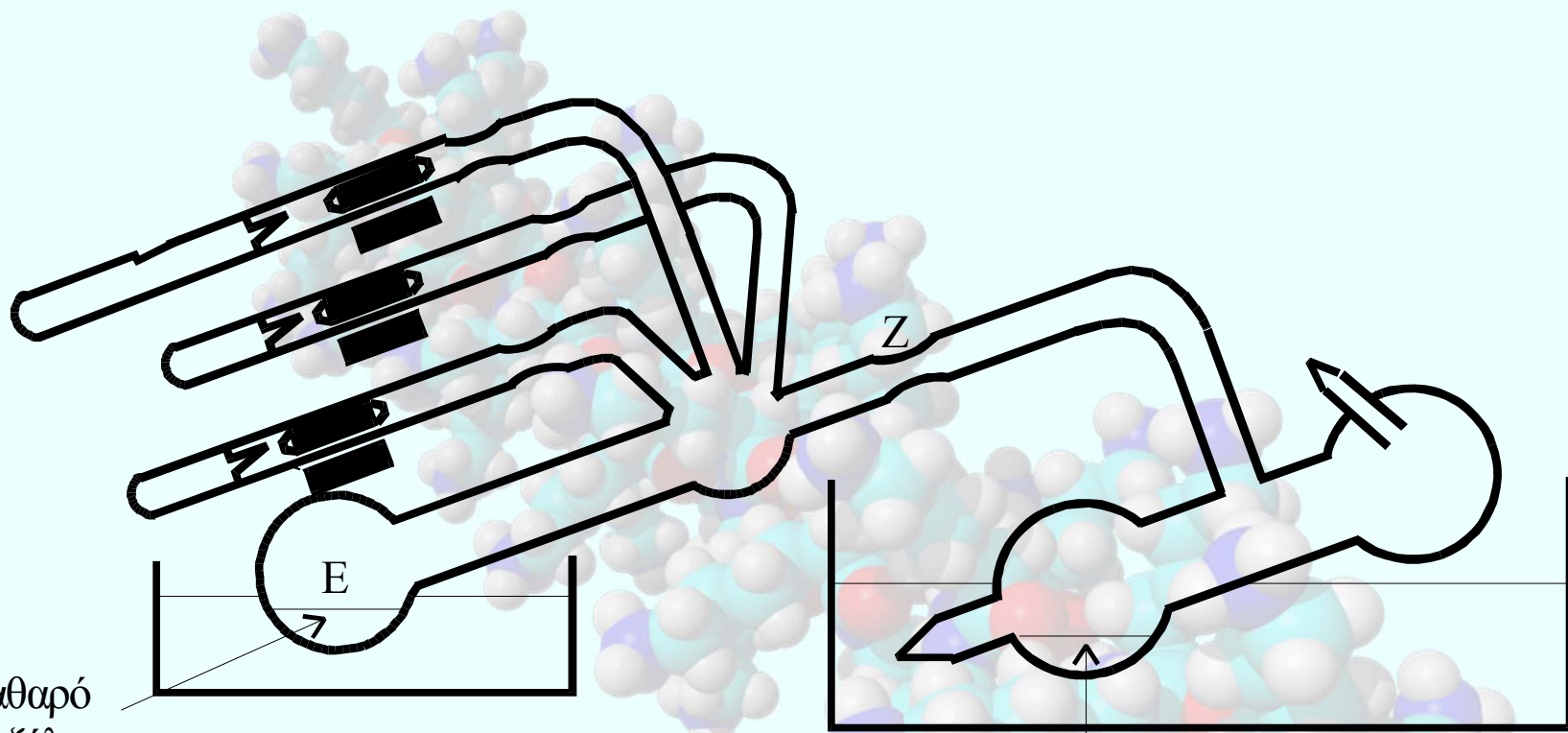


Διάδοση:

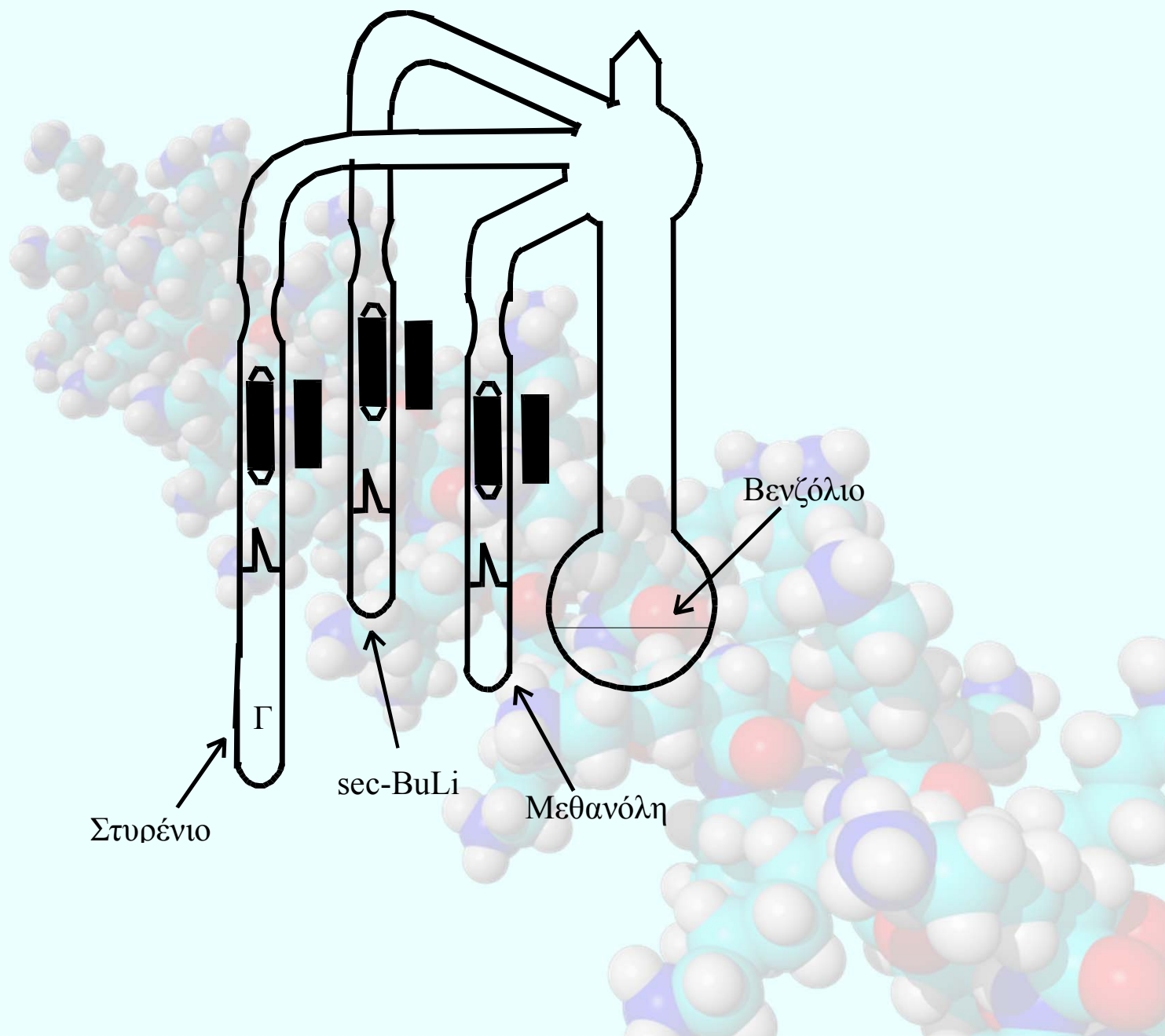


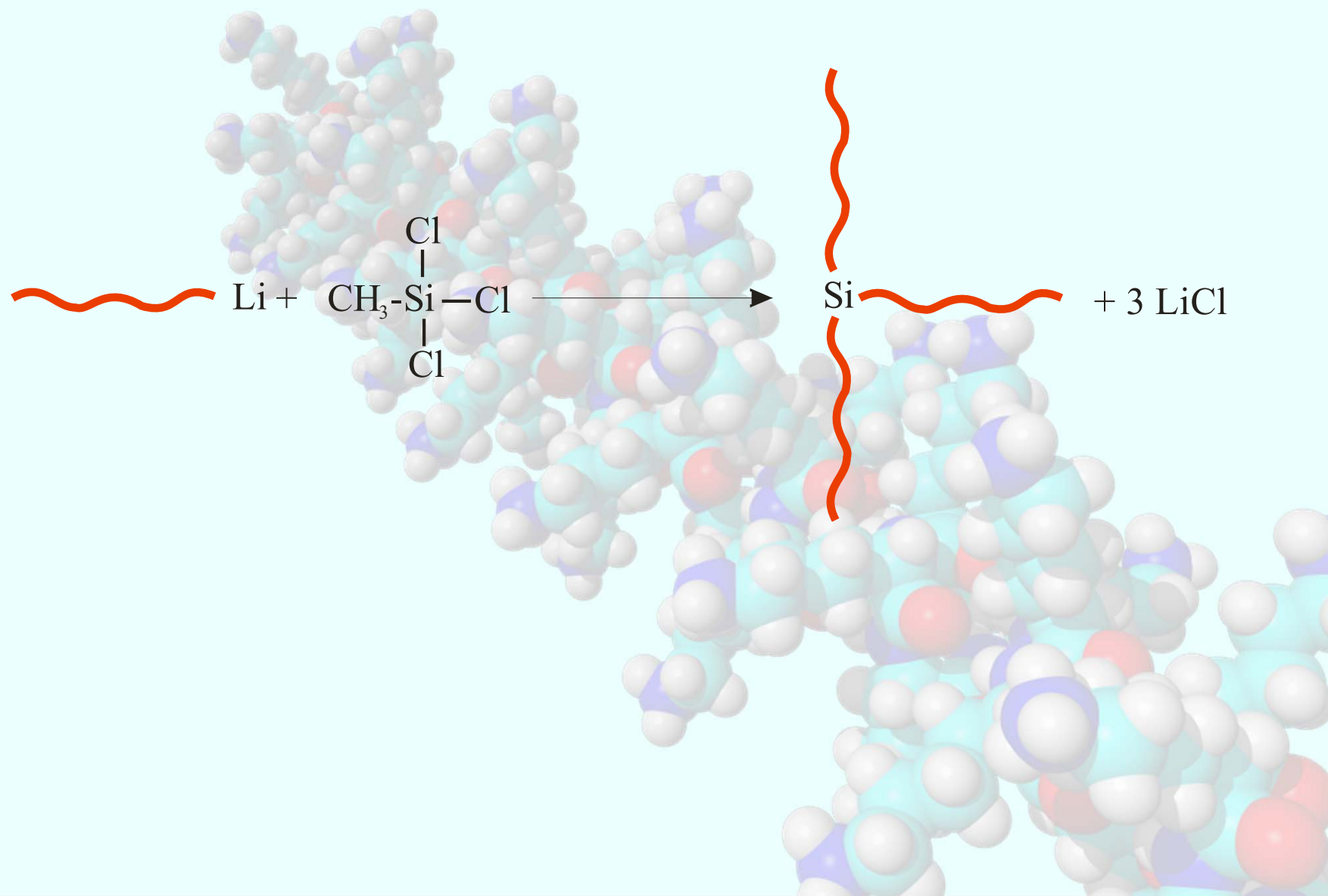


Καθαρό  
βενζόλιο

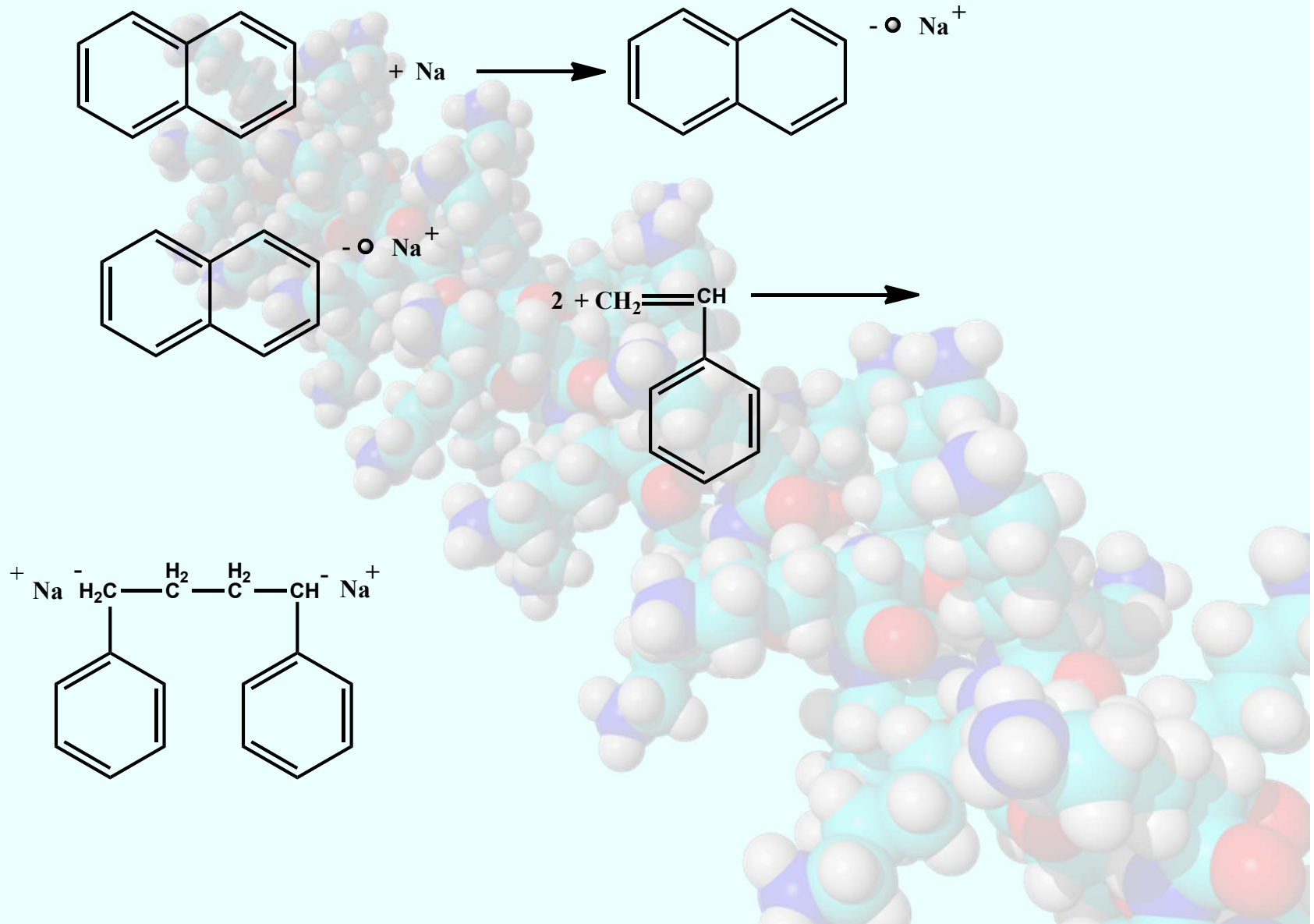


n-BuLi και προϊόντα αντίδρασης  
αυτού με προσμίξεις

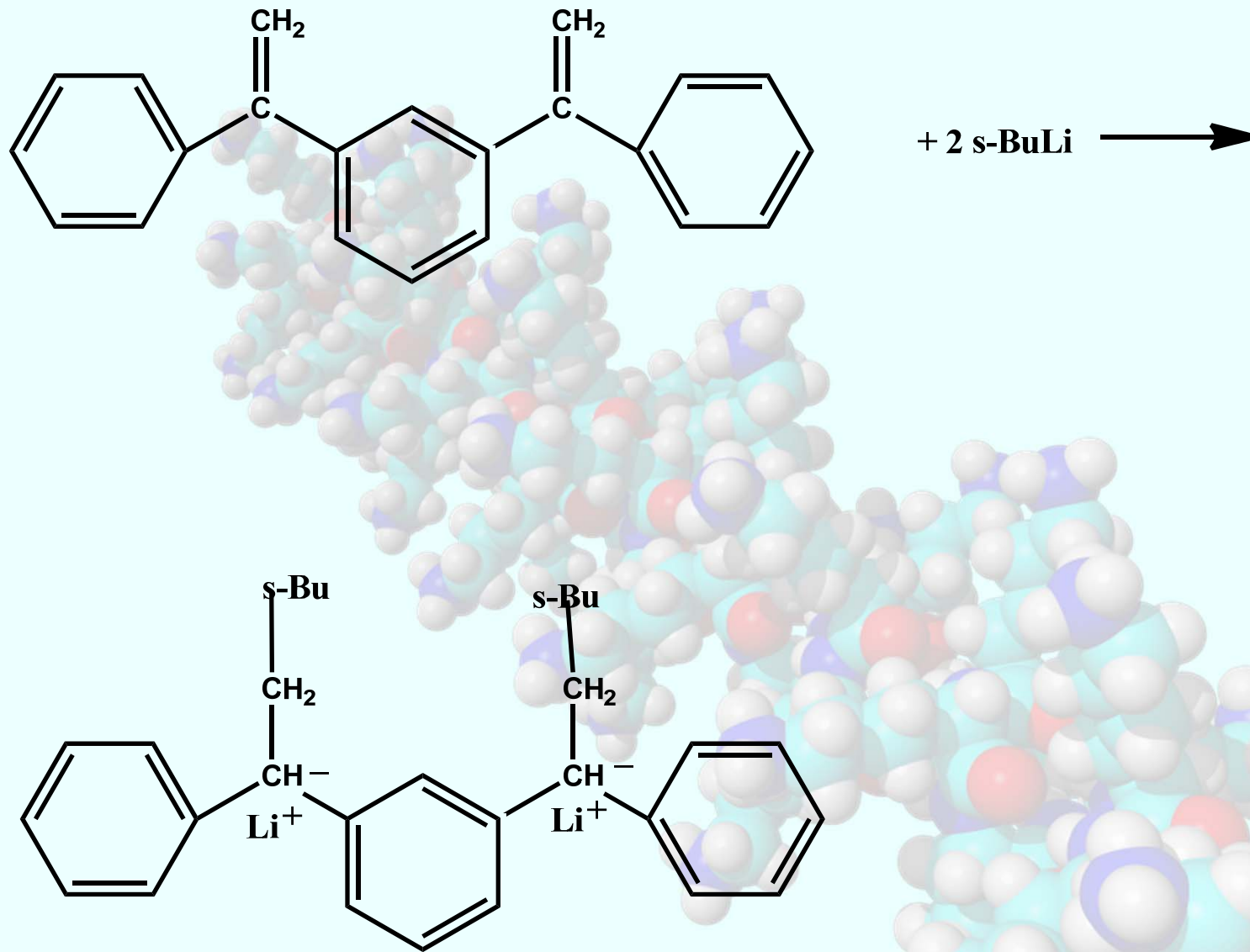




## Διδραστικοί Απαρχητές



## Διδραστικοί Απαρχητές

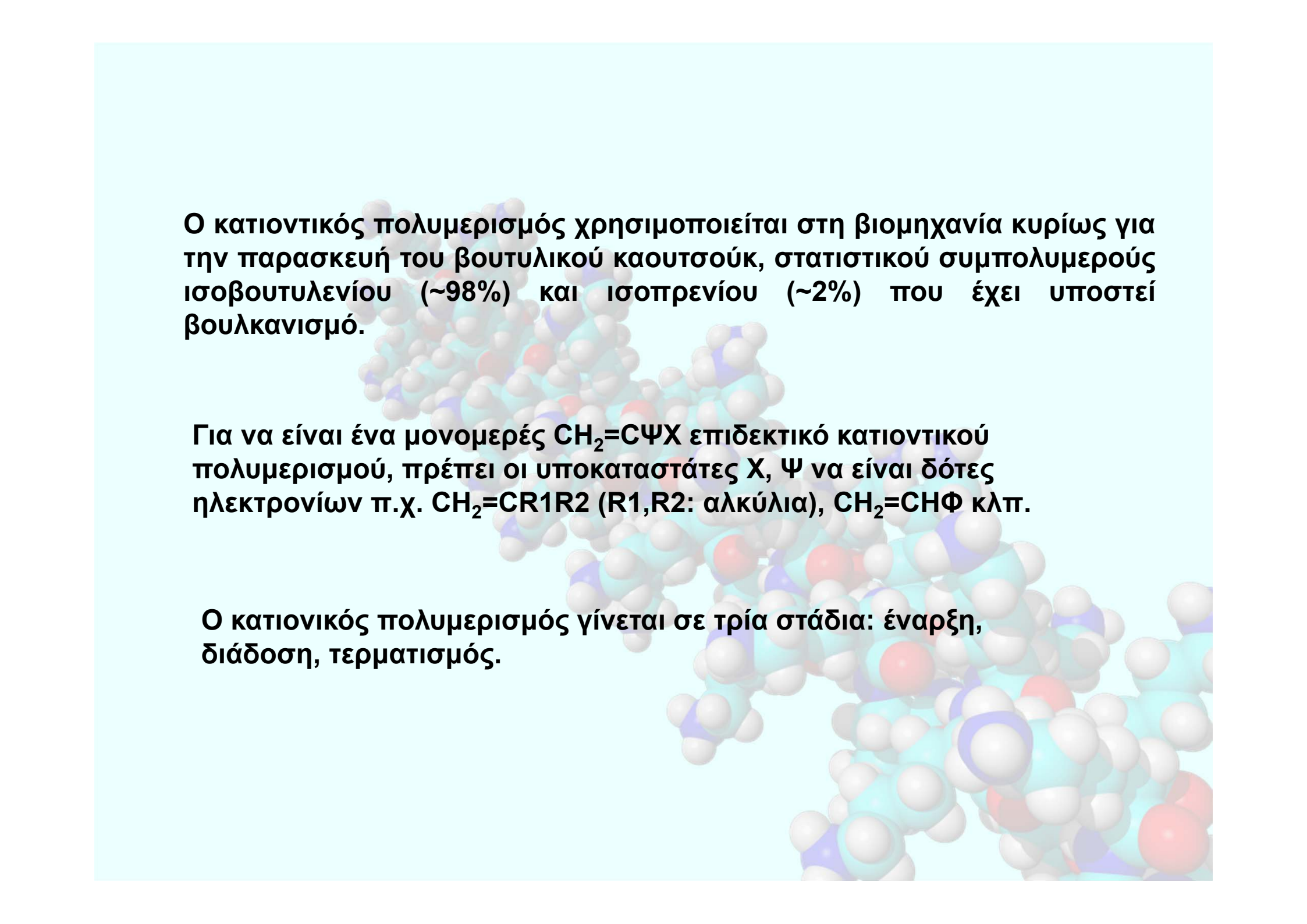


## Ασκήσεις

1. Σύνθεση 10 γρ. γραμμικού πολυστυρενίου με μοριακό βάρος  $10^4$ .
2. Σύνθεση αστεροειδούς ομοπολυμερούς πολυβουταδιενίου με 3 κλάδους και συνολικό μοριακό βάρος  $3 \times 10^4$  gr/mol.
3. Σύνθεση του πολυ(αιθυλένιο-alt-προπυλένιο) κεφαλή-ουρά με μοριακό βάρος  $10^4$ .
4. Σύνθεση του πολύ(αιθυλένιο)-b- πολυ(αιθυλένιο-alt-προπυλένιο) με μοριακό βάρος πολυαιθυλενίου  $10^5$  και πολυ(αιθυλένιο-alt-προπυλένιο)  $2,0 \times 10^5$ .
5. Σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερούς πολυ(στυρενίου)-b-πολυ(ισοπρενίου) με Μοριακό βάρος της συστάδας PS  $10^4$  g/mol και της PI  $2 \times 10^4$  g/mol.
6. Σύνθεση κυκλικού πολυστυρενίου με μοριακό βάρος  $2,0 \times 10^4$  gr.mol.



# Κατιοντικός Πολυμερισμός



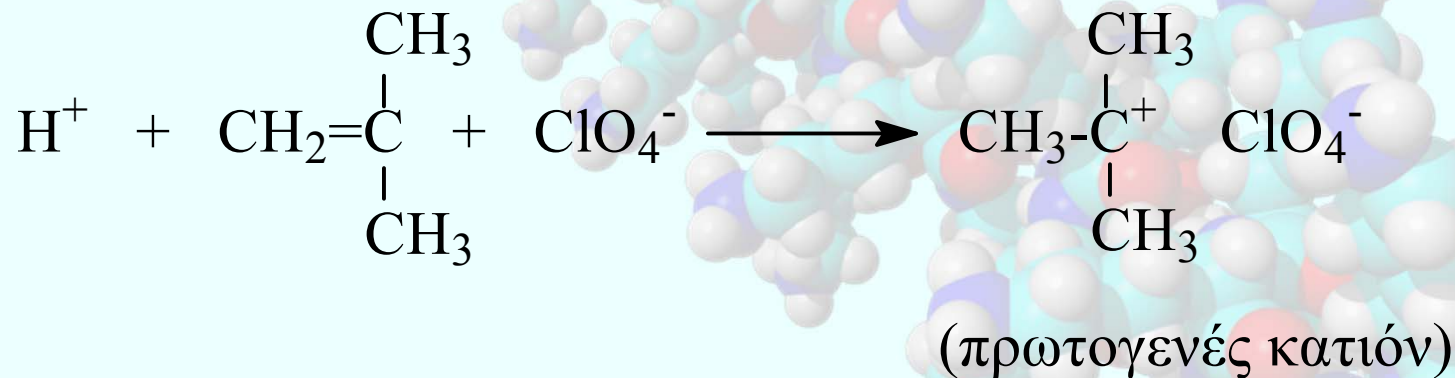
Ο κατιοντικός πολυμερισμός χρησιμοποιείται στη βιομηχανία κυρίως για την παρασκευή του βουτυλικού καουτσούκ, στατιστικού συμπολυμερούς ισοβουτυλενίου (~98%) και ισοπρενίου (~2%) που έχει υποστεί βουλκανισμό.

Για να είναι ένα μονομερές  $\text{CH}_2=\text{C}\Psi\text{X}$  επιδεκτικό κατιοντικού πολυμερισμού, πρέπει οι υποκαταστάτες  $\text{X}$ ,  $\Psi$  να είναι δότες ηλεκτρονίων π.χ.  $\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{R}_2$  ( $\text{R}_1, \text{R}_2$ : αλκύλια),  $\text{CH}_2=\text{CH}\Phi$  κλπ.

Ο κατιοντικός πολυμερισμός γίνεται σε τρία στάδια: έναρξη, διάδοση, τερματισμός.

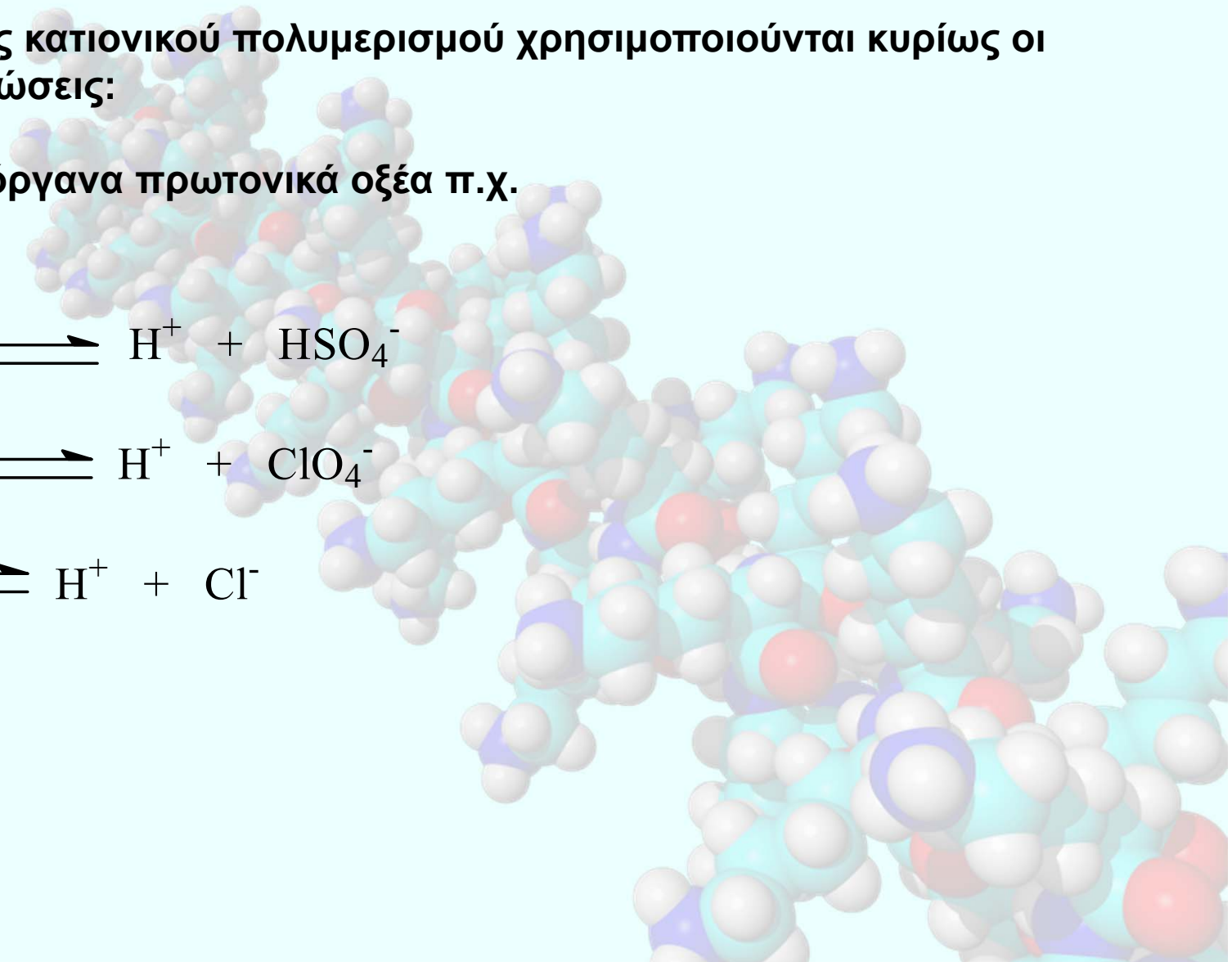
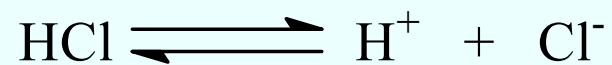
## Έναρξη

Η έναρξη του κατιονικού πολυμερισμού γίνεται με τη βοήθεια απαρχητών που δίνουν θετικά φορτισμένα ιόντα, τα οποία αντιδρούν με το μονομερές και σχηματίζουν τα πρωτογενή κατιόντα:

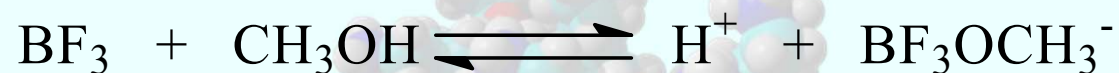
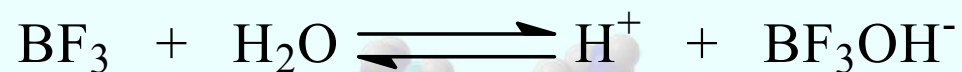


Ως απαρχητές κατιονικού πολυμερισμού χρησιμοποιούνται κυρίως οι παρακάτω ενώσεις:

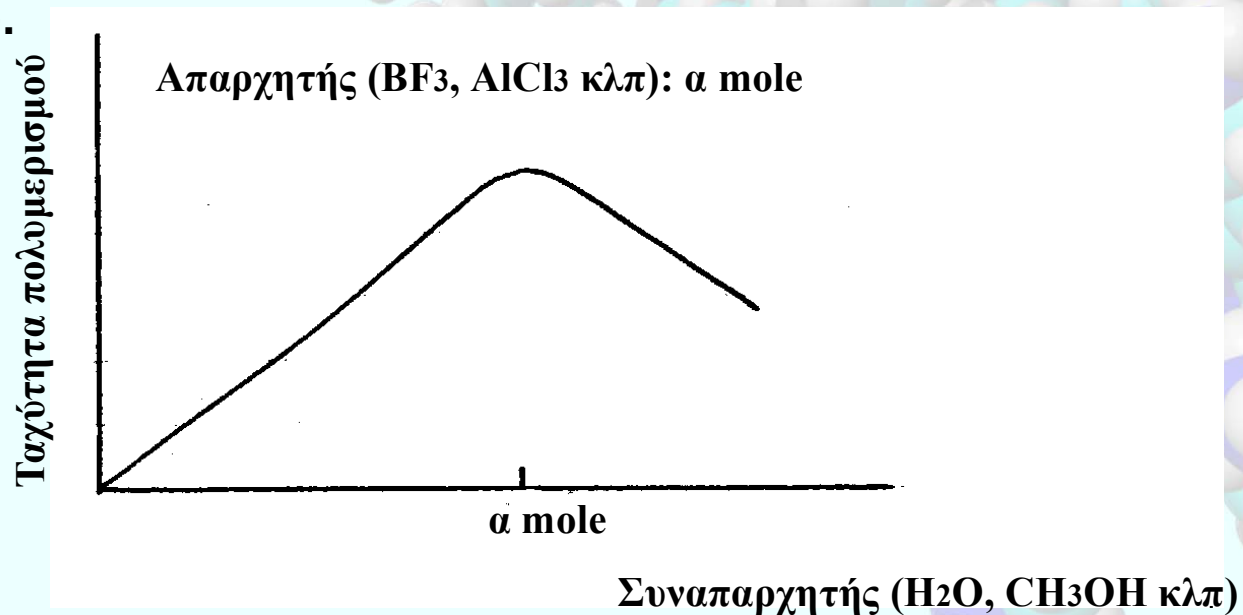
α) Ισχυρά ανόργανα πρωτονικά οξέα π.χ.



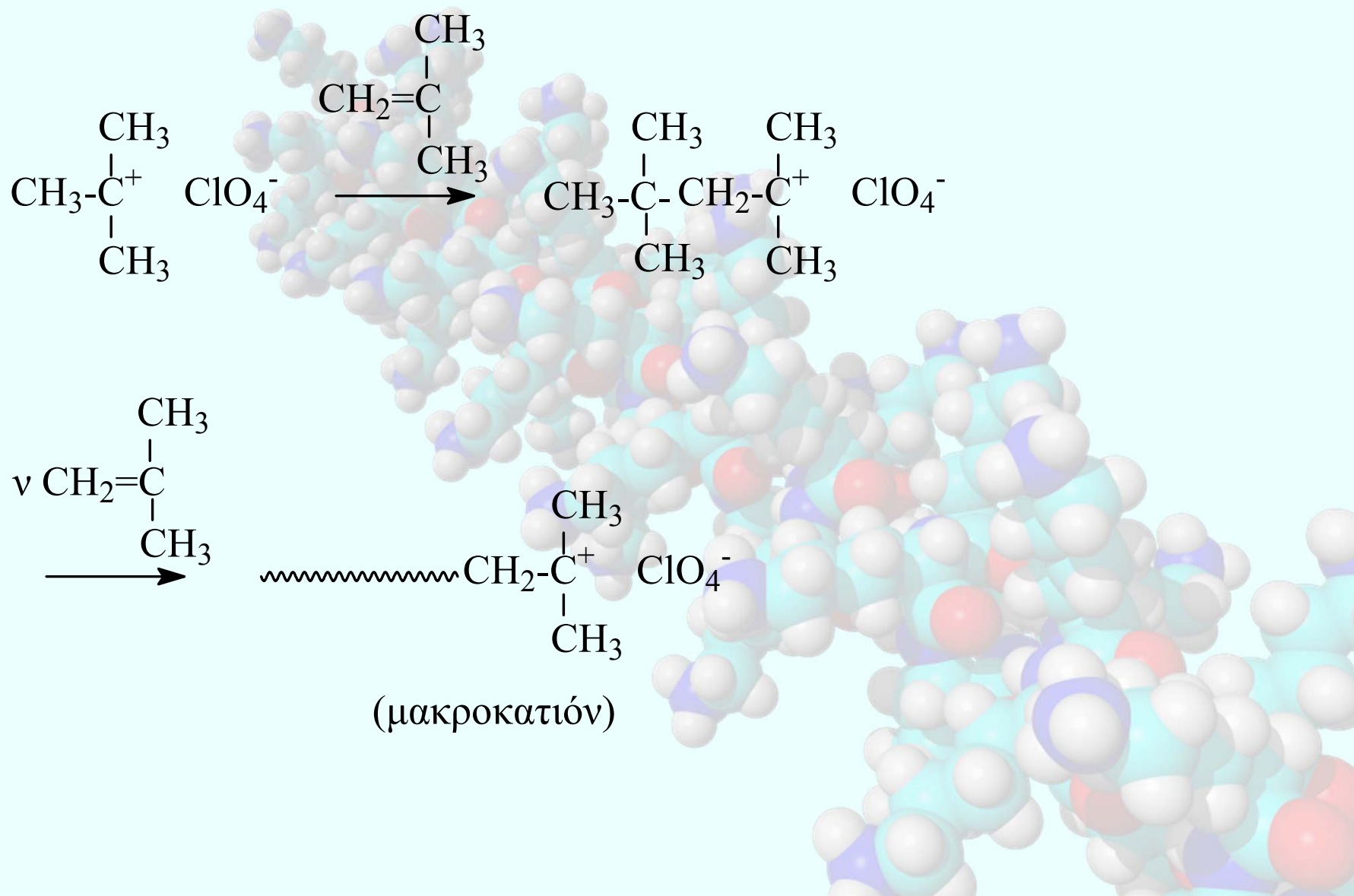
β) Σύμπλοκα οξέων Lewis π.χ.



Στην περίπτωση αυτή η μεγαλύτερη ταχύτητα πολυμερισμού αντιστοιχεί σε σχέση απαρχητή / συναπαρχητή = 1 / 1 (παρακάτω Σχήμα).

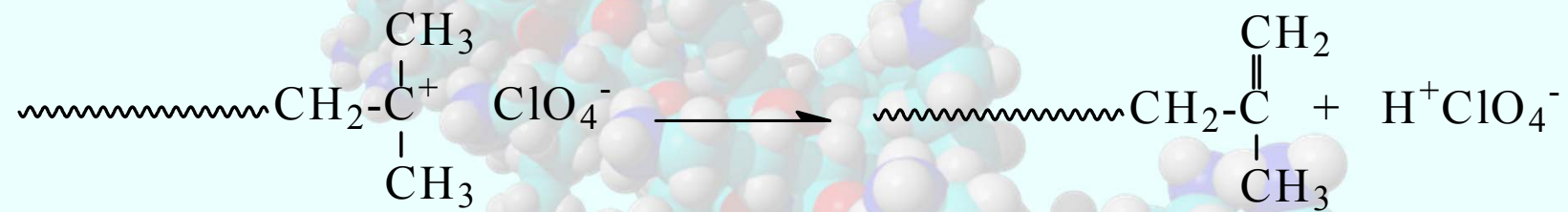


# Διάδοση

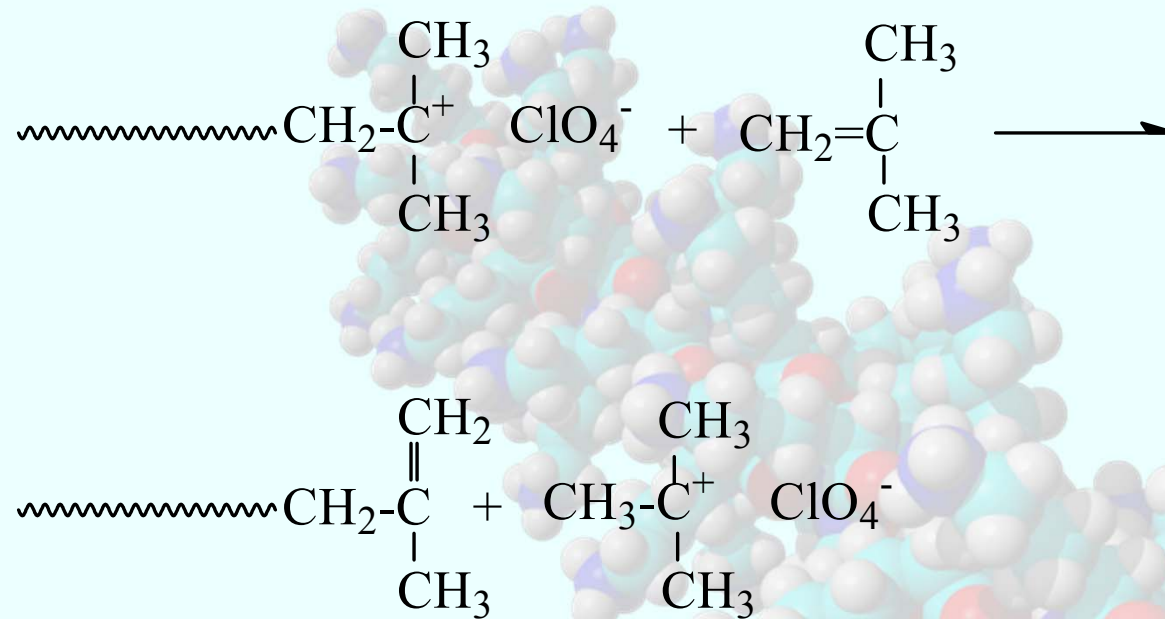


# Τερματισμός

Απόσπαση H<sup>(+)</sup>:



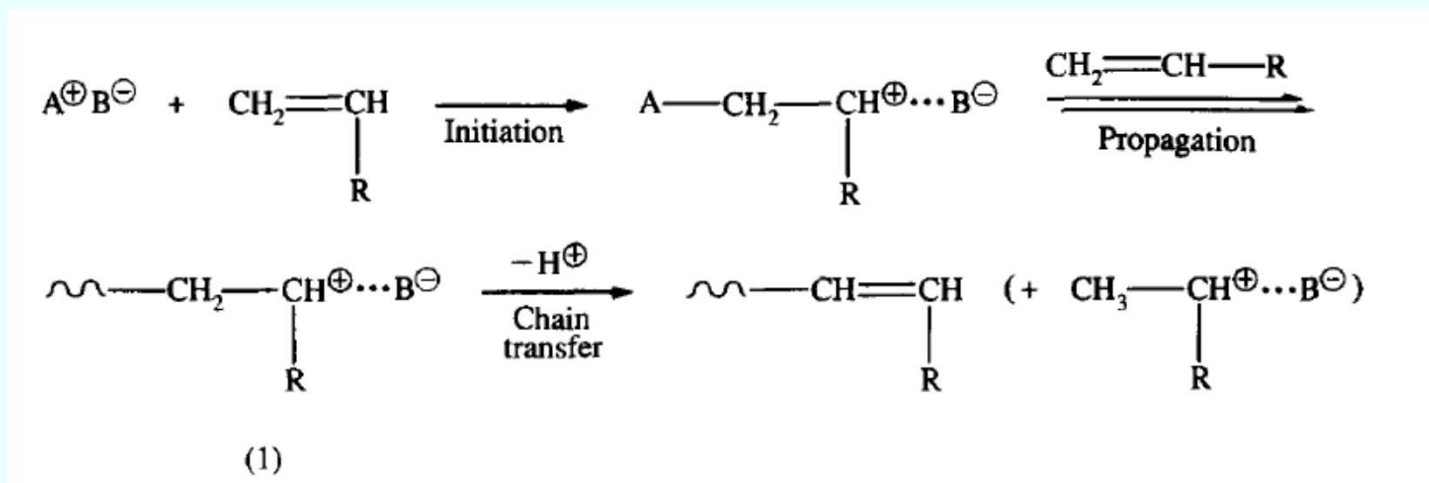
## Μεταφορά H<sup>(+)</sup> από το μακροκατιόν στο μονομερές



Οι αντιδράσεις μεταφοράς, που μειώνουν το μοριακό βάρος του πολυμερούς και αυξάνουν την κατανομή μοριακών βαρών περιορίζονται κατά πολύ σε χαμηλές θερμοκρασίες (-80°C έως -100°C), γι' αυτό ο κατιοντικός πολυμερισμός γίνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες.



Ο κατιοντικός πολυμερισμός είναι μία αντίδραση πολυμερισμού προσθήκης όπου η διάδοση γίνεται μέσω ενός **καρβοκατιόντος** στην οποία συμμετέχουν ένα μονομερές και ένας απαρχητής σύμφωνα με την αντίδραση:



Τα μονομερή που μπορούν να πολυμεριστούν είναι εκείνα που σταθεροποιούν τα καρβοκατιόντα, δηλαδή μονομερή με υποκαταστάτες δότες ηλεκτρονίων.

➤ Υπάρχουν αντιδράσεις τερματισμού. Η κυριότερη αντίδραση είναι η μεταφορά H από το μονομερές. Εξαιτίας του θετικού φορτίου το β-άτομο H του (1) είναι όξινο.

➤ Τα μονομερή που μπορούν να πολυμεριστούν κατιοντικά είναι βασικά ή πυρηνόφιλα, και κατά συνέπεια η απόσπαση H από το μονομερές είναι κατά κάποιο τρόπο μία αναπόφευκτη αντίδραση τερματισμού.

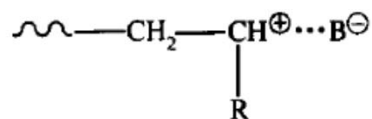
➤ Αυτό είχε σαν συνέπεια για πολλά χρόνια να θεωρείται αδύνατον να γίνει η σύνθεση πολυμερών με καλά καθορισμένα χαρακτηριστικά με κατιοντικό πολυμερισμό.

Στην δεκαετία του '80 ανακαλύφθηκε ο ζωντανός κατιοντικός πολυμερισμός.

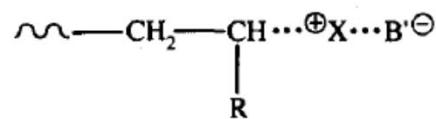
Πραγματικά ζωντανός κατιοντικός πολυμερισμός αρχικά αναφέρθηκε από τους **Higashimura και Sawamoto** για τον πολυμερισμό βινυλικών αλκυλαιθέρων, και λίγο αργότερα από τους **Faust και Kennedy** για το ισοβουτυλένιο.

Έδειξαν ότι ο ζωντανός χαρακτήρας του πολυμερισμού μπορεί να επιτευχθεί μέσω της σταθεροποίησης του καρβοκατιοντικού ενδιάμεσου με πυρηνόφιλη αλληλεπίδραση με την χρήση:

- (α) ενός κατάλληλου πυρηνόφιλου αντισταθμιστικού ιόντος ( $B^-$ ) στο (2)
- (β) μίας εξωτερικά προστιθέμενης βάσης Lewis ( $X$ ) πριν την έναρξη του πολυμερισμού (3, όπου  $B^-$  είναι ένα ασθενές πυρηνόφιλο αντισταθμιστικό ανιόν)



(2)



(3)

Και οι δύο μέθοδοι μειώνουν το θετικό φορτίο στον α-C του (1) και επομένως την οξύτητα του β-H, με συνέπεια την καταστολή της αντίδρασης μεταφοράς που αναφέρθηκε παραπάνω.

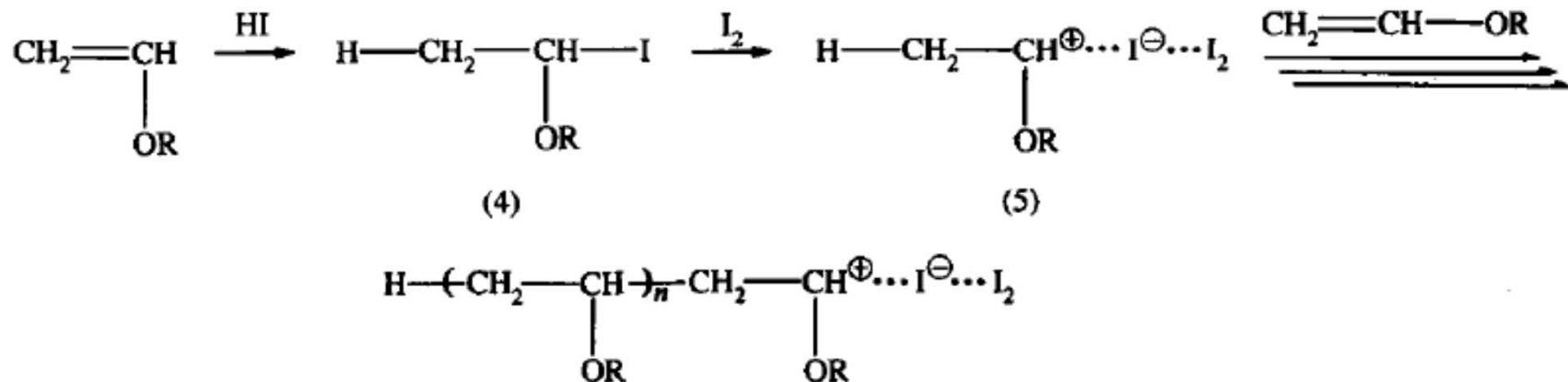
Ένα τυπικό παράδειγμα της μεθόδου (α) είναι το σύστημα έναρξης υδροιωδίου/ιωδίου ( $\text{HI}/\text{I}_2$ ) όπου το πυρηνόφιλο αντισταθμιστικό ανιόν B- είναι το ανιόν ιωδίου ( $\text{I}^-\cdots\text{I}_2$ ) το οποίο ενεργοποιείται με το μοριακό ιώδιο και θεωρείται ότι σταθεροποιεί το καρβοκατιόν στην «ζωντανή» του μορφή.

Από την άλλη, στην περίπτωση (β) ανήκουν συστήματα κατιοντογενών ουσιών συνήθως παρουσία αίθυλο-διχλωροαργίλιο ( $\text{EtAlCl}_2$ ) τα οποία δημιουργούν ασθενώς πυρηνόφιλα αντισταθμιστικά ανιόντα (B<sup>-</sup>). Οι βάσεις Lewis περιλαμβάνουν **εστέρες, αιθέρες και κάποια παράγωγα πυριδίνης.**

## Βινυλαιθέρες

### Συστήματα έναρξης με πυρηνόφιλα αντισταθμιστικά ιόντα

Το πρώτο σύστημα πραγματικά ζωντανού κατιοντικού πολυμερισμού με βινυλικά μονομερή παρουσιάστηκε το 1984 από τους Higashimura και συνεργάτες. Αφορούσε πολυμερισμό αλκυλοβινυλαιθέρων με ένα μίγμα HI/I<sub>2</sub>. Αυτό το σύστημα έναρξης πολυμερίζει τον ισοβουτυλοβινυλαιθέρα σε η-εξάνιο και σε χαμηλές θερμοκρασίες για να δώσει πολυμερή που παρουσιάζουν τα τυπικά χαρακτηριστικά προτύπων πολυμερών από ζωντανό πολυμερισμό, όπως αναφέρονται στα γενικά του ανιοντικού πολυμερισμού.



Όπως συμπεραίνεται από την αδράνεια του (4), το I<sup>-</sup> από μόνο του είναι πολύ πυρηνόφιλο ώστε να οδηγήσει σε πολυμερισμό. Παρ'όλα αυτά η **ηλεκτρονιόφιλη αλληλεπίδραση του μοριακού ιωδίου μειώνει την πυρηνοφιλία δημιουργώντας το σύμπλοκο I<sup>-</sup>...I<sub>2</sub>**. Αυτό το αντισταθμιστικό ιόν επιτρέπει στο ενεργό κέντρο να πολυμερίσει το μονομερές, αλλά είναι αρκετά πυρηνόφιλο ώστε να σταθεροποιήσει το αναπτυσσόμενο καρβοκατιόν. Το I<sub>2</sub> δρα σαν οξύ κατά Lewis (**δέκτης ηλεκτρονίων**) που μεταβάλλει την πυρηνοφιλία του I<sup>-</sup>.

Εκτός του I<sub>2</sub>, άλλοι ενεργοποιητές που μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι τα ZnX<sub>2</sub> και SnX<sub>2</sub> με X=I, Br, Cl. Ειδικότερα το σύστημα HI/ZnI<sub>2</sub> επιτρέπει τον πολυμερισμό αλκυλοβινυλαιθέρων σε θερμοκρασία δωματίου και πιο ψηλά.

Οι κινητικές μελέτες που έχουν γίνει υποστηρίζουν το προτεινόμενο μηχανισμό για τον πολυμερισμό βινυλαιθέρων με HI. Η ταχύτητα πολυμερισμού είναι πρώτης τάξης ως προς την συγκέντρωση του [HI] και [I] ή [ZnI<sub>2</sub>]:

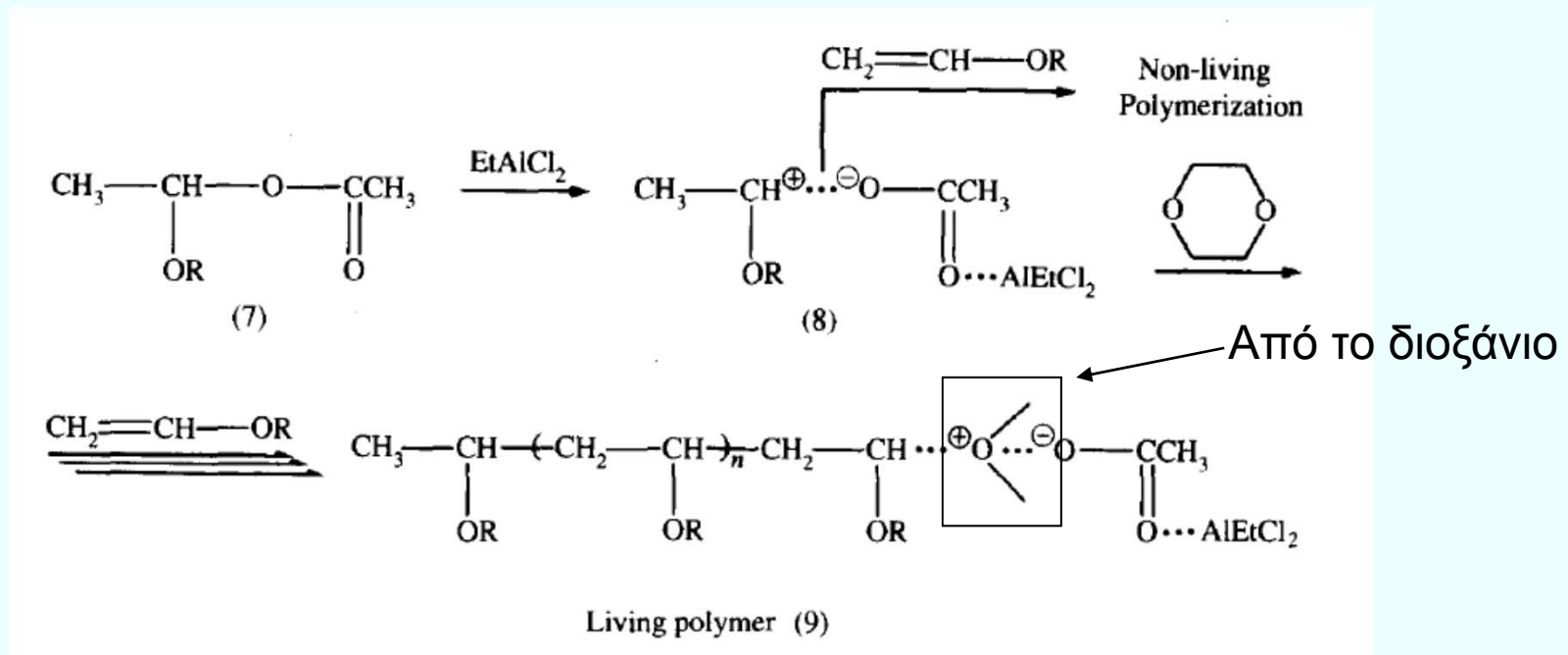
$$\frac{d[M]}{dt} = k[HI]_o[A]_o, A=I_2, ZnI_2$$

Η κινητική τάξη της συγκέντρωσης του μονομερούς εξαρτάται από το σύστημα έναρξης και τις συνθήκες αντίδρασης. Η κινητική των ζωντανών συστημάτων κατιοντικού πολυμερισμού είναι υπό μελέτη, αλλά γενικά ισχύει η εξίσωση.

## Συστήματα έναρξης που περιλαμβάνουν **βάσεις Lewis**

• Το  $\text{EtAlCl}_2$  πολυμερίζουν γρήγορα τους βινυλαιθέρες, αλλά ο πολυμερισμός δεν είναι ζωντανός, πιθανώς λόγω του ότι τα οξέα αυτά σχηματίζουν αντισταθμιστικά ανιόντα τα οποία δεν είναι αρκετά πυρηνόφιλα για να σταθεροποιήσουν τα καρβοκατιόντα.

• Με την προσθήκη της κατάλληλης βάσης Lewis τα συστήματα αυτά μπορούν να δώσουν ζωντανό κατιοντικό πολυμερισμό. Ένα τυπικό παράδειγμα είναι το σύστημα που αποτελείται από  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}i\text{-Bu})\text{-OCOCH}_3$  (απαρχητής ή κατιοντογενής ουσία),  $\text{EtAlCl}_2$  (ενεργοποιητής) και 1,4-διοξάνιο (προστιθέμενη βάση) σύμφωνα με την αντίδραση:





## Ισοβουτυλένιο

Ο ζωντανός κατιοντικός πολυμερισμός του ισοβουτυλενίου, ενός σημαντικού βιομηχανικά υδρογονανθρακικού μονομερούς, αναφέρθηκε για πρώτη φορά το 1986 από τους Faust και Kennedy με την χρήση τριτοταγών εστέρων του οξεικού οξέος (απαρχητές) και  $\text{BCl}_3$  (ενεργοποιητής). Από τότε αρκετά άλλα συστήματα έναρξης έχουν αναφερθεί για τον ζωντανό πολυμερισμό του ισοβουτυλενίου. Τα ως τώρα γνωστά συστήματα μπορούν να ταξινομηθούν στις παρακάτω κατηγορίες:

A) Σταθεροποίηση του καρβοκατιόντος με πυρηνόφιλα ανιόντα

Τριτοταγής εστέρας/ $\text{BCl}_3$

Τριτοταγής αιθέρας/ $\text{BCl}_3$

Τριτοταγής αλκοόλη/ $\text{BCl}_3$

B) Σταθεροποίηση καρβοκατιόντος με βάση Lewis

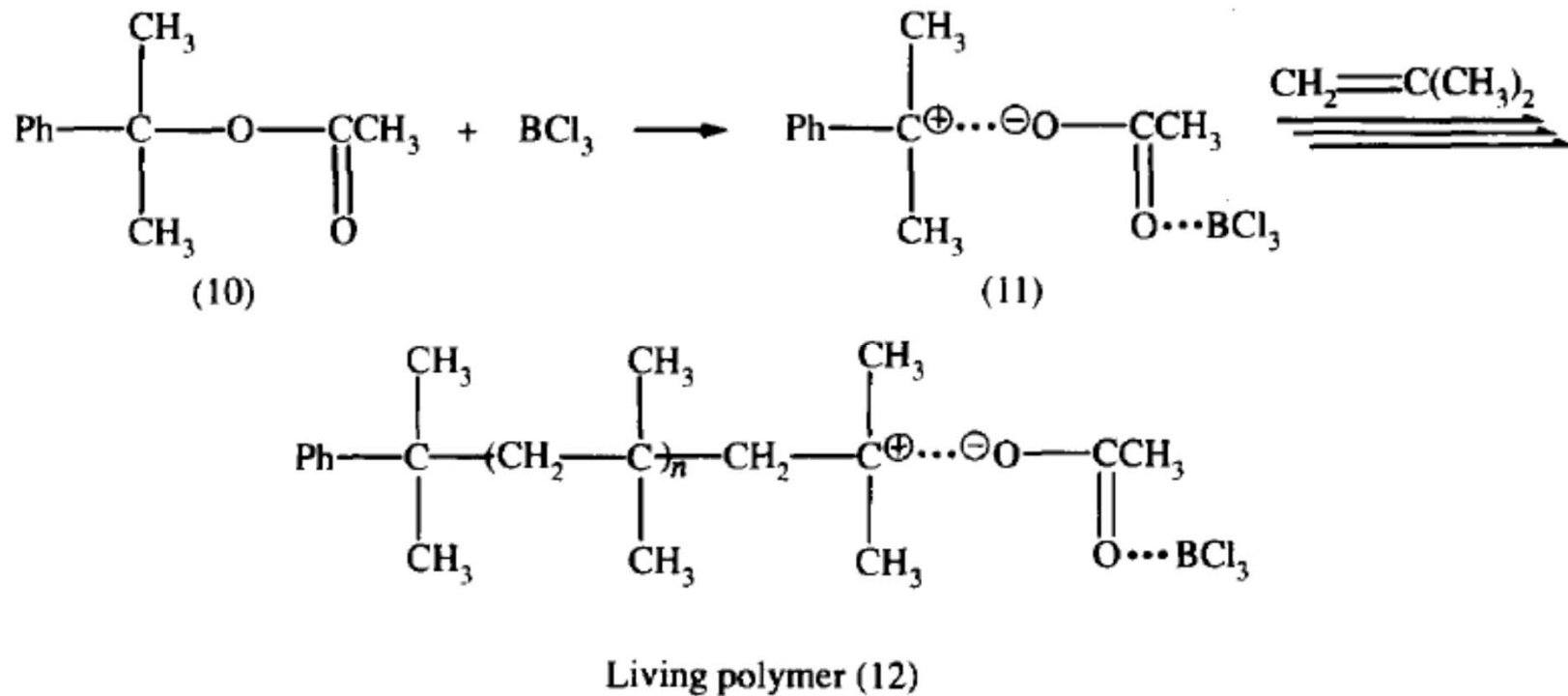
Κατιοντογενής ένωση/ $\text{BCl}_3$ /βάση

Κατιοντογενής ένωση/ $\text{TiCl}_4$ /βάση

Με κατιοντογενή ένωση τριτοταγή χλωρίδια, εστέρες και αλκοόλες

## Συστήματα με πυρηνόφιλα ανιόντα

Οι **τριτοταγείς καρβοξυλικοί εστέρες, αιθέρες και αλκοόλες** όταν συνδυαστούν με περίσσεια  $\text{BCl}_3$  ξεκινούν τον ζωντανό πολυμερισμό του ισοβουτυλενίου. Ένα τυπικό παράδειγμα δίνεται στην αντίδραση που ακολουθεί



Το παραπάνω σύστημα δίνει ζωντανό πολυμερισμό σε ελαφρώς πολικούς διαλύτες όπως το  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , σε θερμοκρασίες από  $-80$  έως  $0$  °C. Η αντίδραση έναρξης είναι ποσοτική και οι κατανομές είναι λίγο μεγαλύτερες του 1,2.

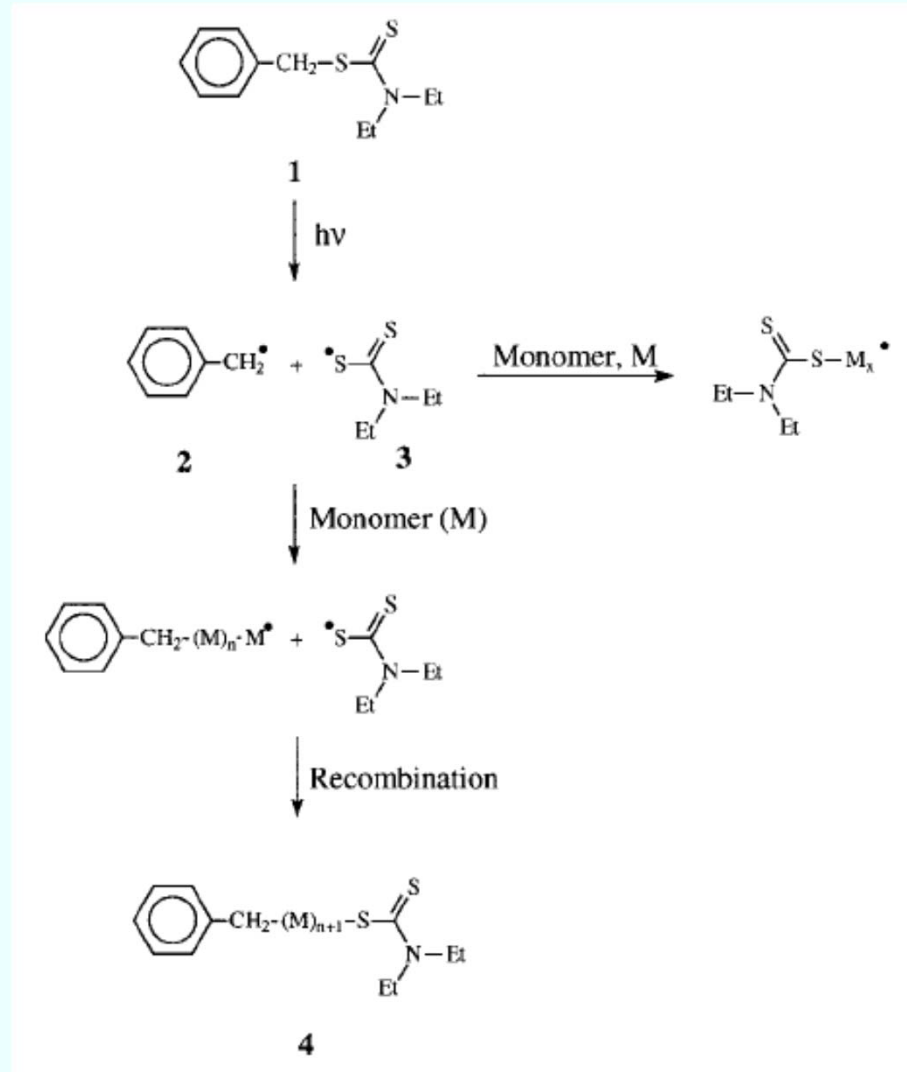
# ***Ζωντανός Ριζικός Πολυμερισμός***

Ο Ριζικός πολυμερισμός παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα έναντι των ιοντικών πολυμερισμών:

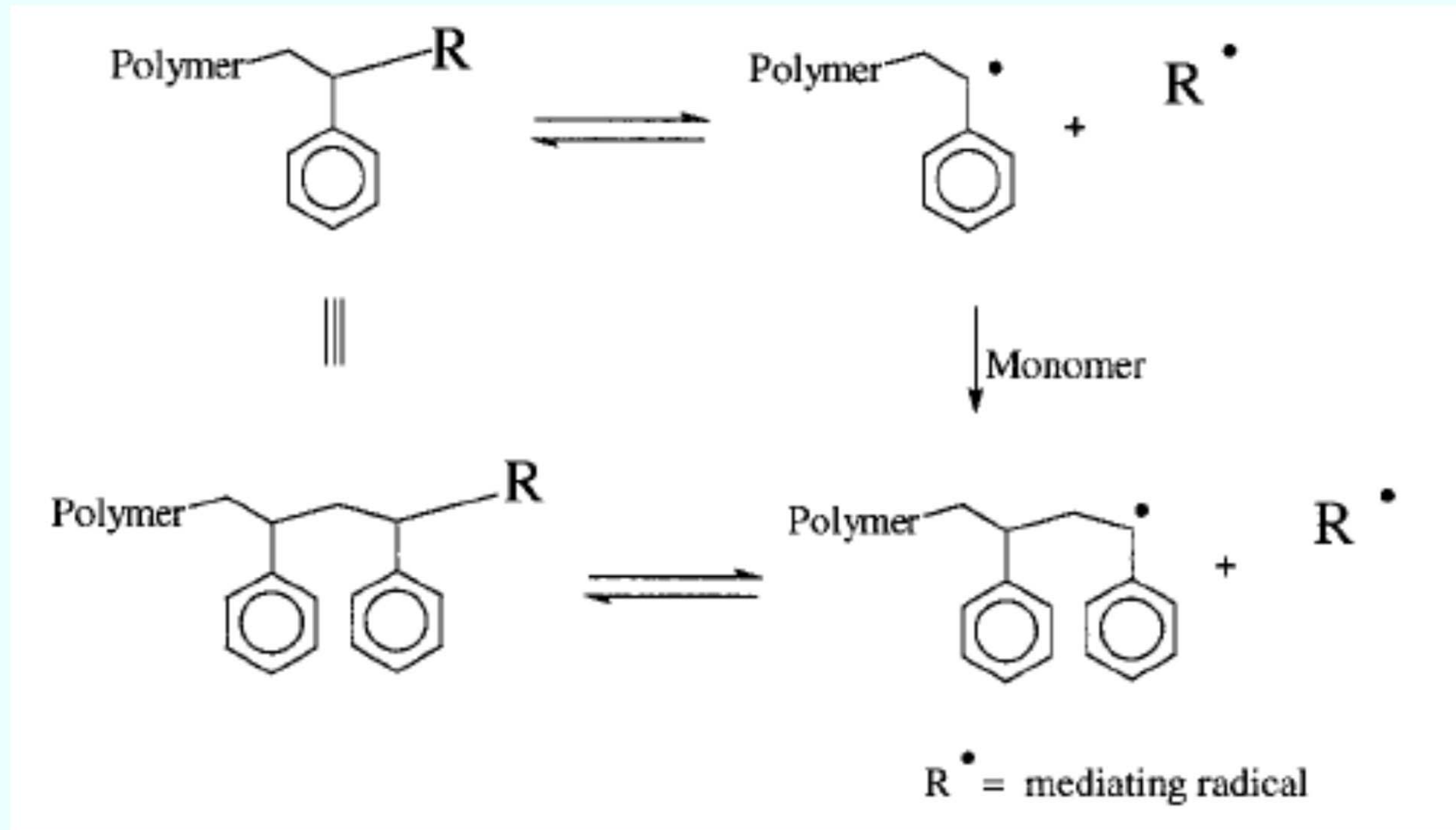
- ο αριθμός των διαφορετικών μονομερών που μπορούν να πολυμεριστούν με ελεύθερες ρίζες,

- οι συνθήκες πολυμερισμού δεν είναι τόσο απαιτητικές, και γι' αυτό μπορούν να επιτευχθούν σε βιομηχανικά συστήματα (αντιδραστήρες). Για παράδειγμα ριζικός πολυμερισμός μπορεί να λάβει χώρα παρουσία νερού (απαιτείται μόνο ο ολικός αποκλεισμός του οξυγόνου) και σε μία βολική περιοχή θερμοκρασιών (0-120 °C).

Το σημαντικότερο βήμα για την ανακάλυψη του «ζωντανού ριζικού πολυμερισμού» έγινε από τον Otsu το 1982, ο οποίος εισήγαγε τον όρο απαρχητής-μέσο μεταφοράς-τερματιστής, για κάποιες ενώσεις που οδηγούσαν σε ριζικό πολυμερισμό με στοιχεία «ζωντανού» πολυμερισμού.



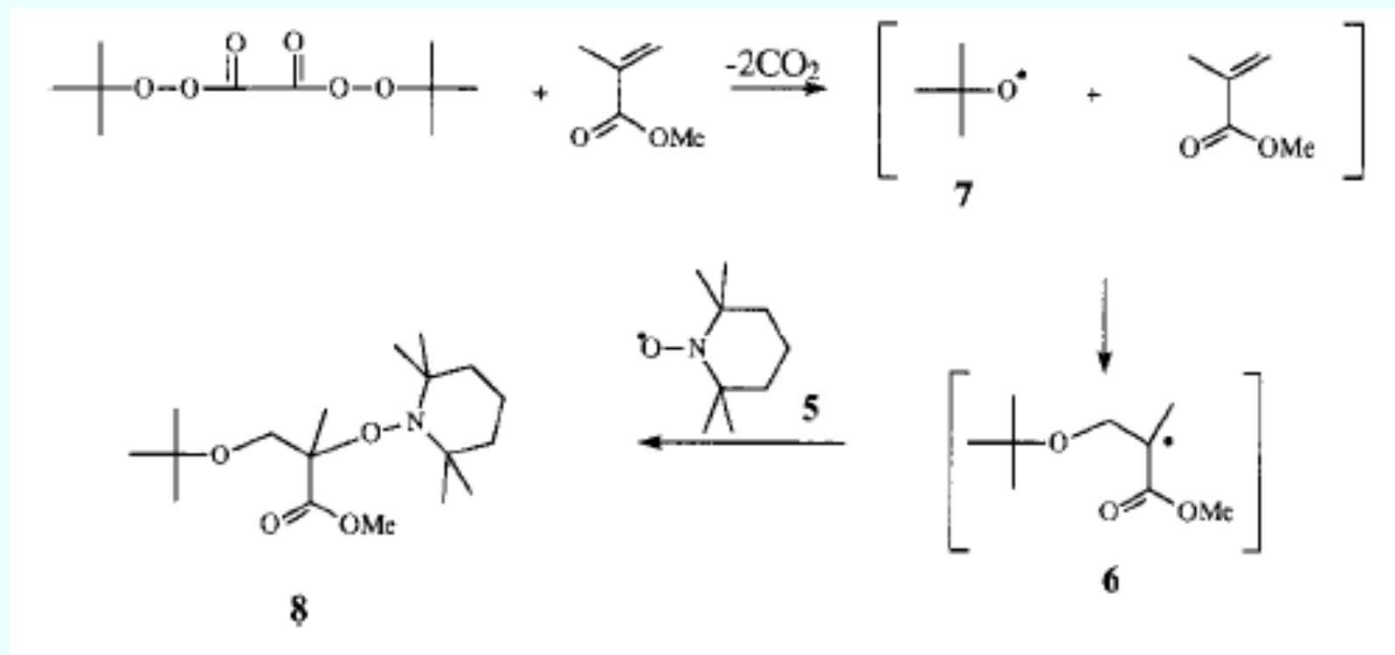
1. Ζωντανός ριζικός πολυμερισμός με την χρήση νιτροξειδικών ριζών



Η φύση της ρίζας R\* είναι κρίσιμη για την επίτευξη του ζωντανού ριζικού πολυμερισμού.

Οι Rizzardo και συνεργάτες έδειξαν ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες όπως 40-60 °C, νιτροξείδια όπως το 2,2,6,6-τετραεθυλοπιπεριδινυλόξυ νιτροξείδιο (TEMPO) (5) αντέδρασε με ελεγχόμενο τρόπο με βινυλικά μονομερή. Τα αλκοξαμινο-παράγωγα που προέκυψαν ήταν σταθερά σε αυτές τις θερμοκρασίες και δεν συμμετείχαν σε περαιτέρω αντιδράσεις, δρώντας έτσι σαν παγίδες ριζών.

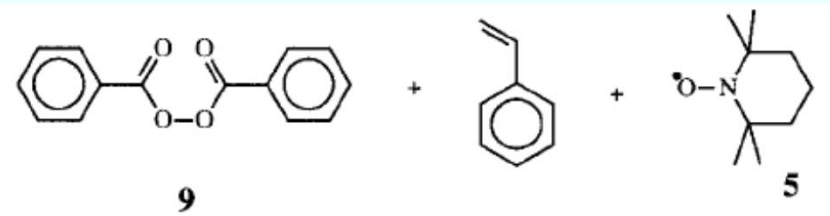
Η ίδια ομάδα στο ίδιο σύστημα, δουλεύοντας σε υψηλότερες θερμοκρασίες (80-100 °C) κατάφεραν να συνθέσουν ολιγομερή ακρυλικών μονομερών.



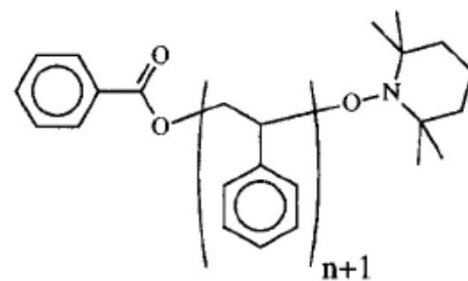
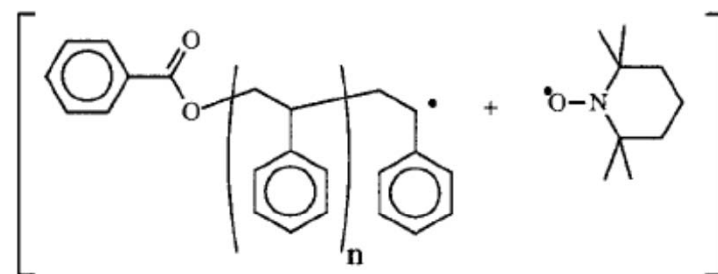
Οι Georges και συνεργατών, αυξάνοντας την θερμοκρασία στους 130 °C και κάνοντας τον πολυμερισμό απουσία διαλύτη, ένα σύστημα που αποτελείται από βενζουλουπεροξειδίο, ένα σταθερό νιτροξειδίο, TEMPO, σε μοριακές αναλογίες 1,3:1, έδωσε πολυστυρένιο που έμοιαζε με ζωντανό πολυμερισμό, αφού το μοριακό βάρος αύξαινε γραμμικά με την απόδοση και οι κατανομές μοριακών βαρών του ήταν πολύ χαμηλότερες από τις θεωρητικές τιμές των συμβατικών ριζικών πολυμερισμών, περίπου 2,0.

Στις υψηλές αυτές θερμοκρασίες ο δεσμός C-ON γίνεται ασταθής, ελευθερώνοντας το νιτροξειδίο που δρά σαν τον μεταφορέα πολυμερισμού, και όχι σαν παρεμποδιστής, που είναι σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, και κατά συνέπεια δρουν για παγίδευση των ενδιάμεσων ριζών κατά την διάρκεια του πολυμερισμού.



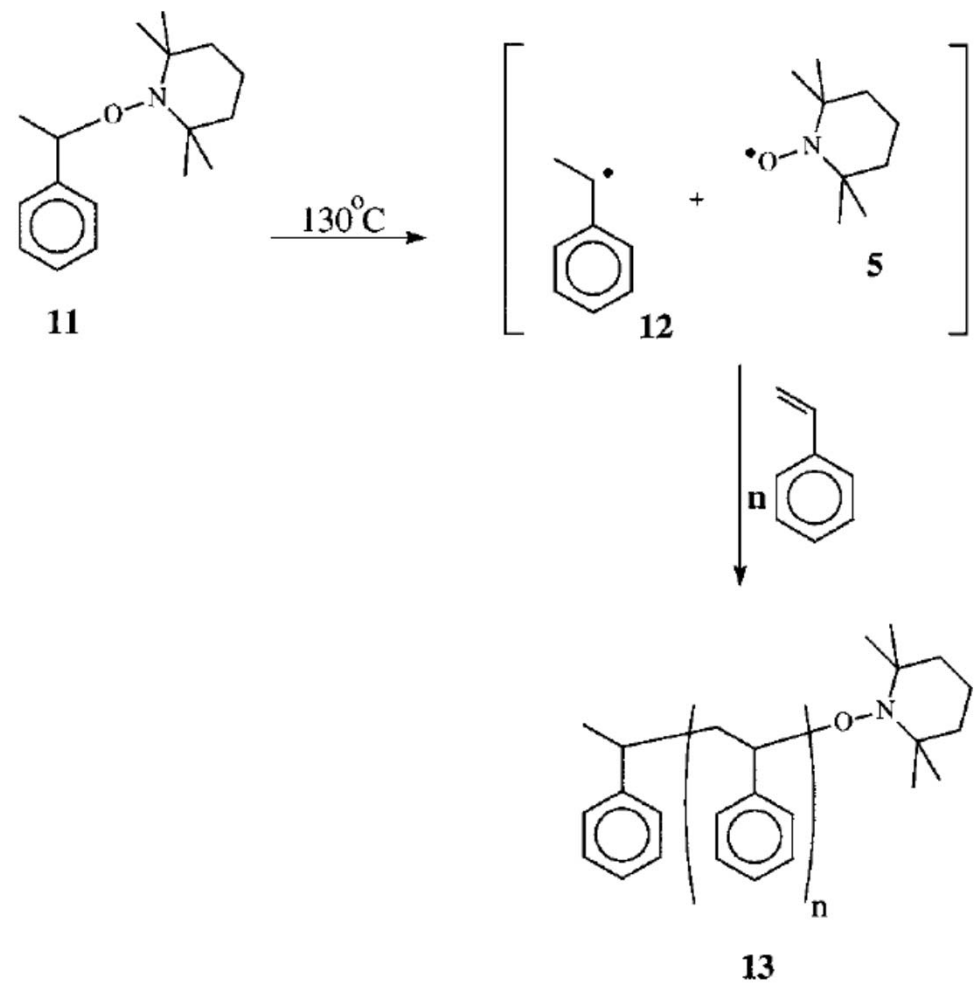


130°C

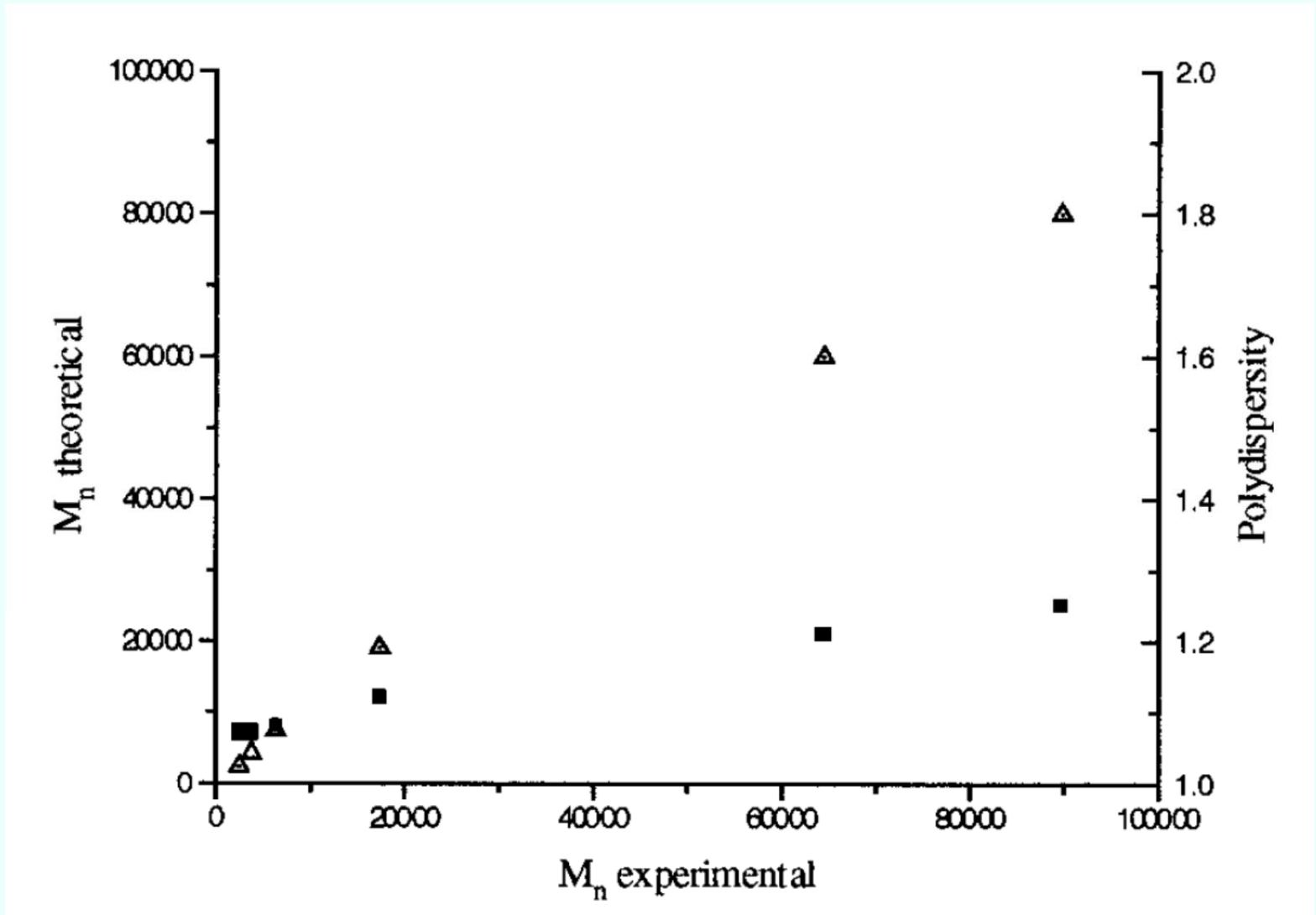


Αν και η συγκέντρωση και η δραστικότητα των ριζών στο άκρο της πολυμερικής αλυσίδας έχει μειωθεί σημαντικά, δεν είναι μηδενική και κατά συνέπεια αντιδράσεις τερματισμού μπορούν να συμβούν. Κατά συνέπεια ο πολυμερισμός αυτός αν και δεν πληρεί όλα τα κριτήρια του ζωντανού πολυμερισμού, επειδή παρουσιάζει μερικά χαρακτηριστικά ζωντανών συστημάτων θεωρείται ζωντανός.

Λίγο αργότερα αναπτύχθηκαν **μονομοριακοί απαρχητές** για ζωντανό ριζικό πολυμερισμό με χρήση TEMPO. Ο δεσμός C-O του μικρού μορίου αλκοξαμίνης (11) αναμένεται να είναι θερμοδυναμικά ασταθής και να αποικοδομείται δίνοντας ρίζες ικανές να ξεκινήσουν τον πολυμερισμό, δηλαδή να δίνει την ρίζα του α-μεθυλοστυρενίου και την ρίζα μεταφοράς του νιτροξειδίου.

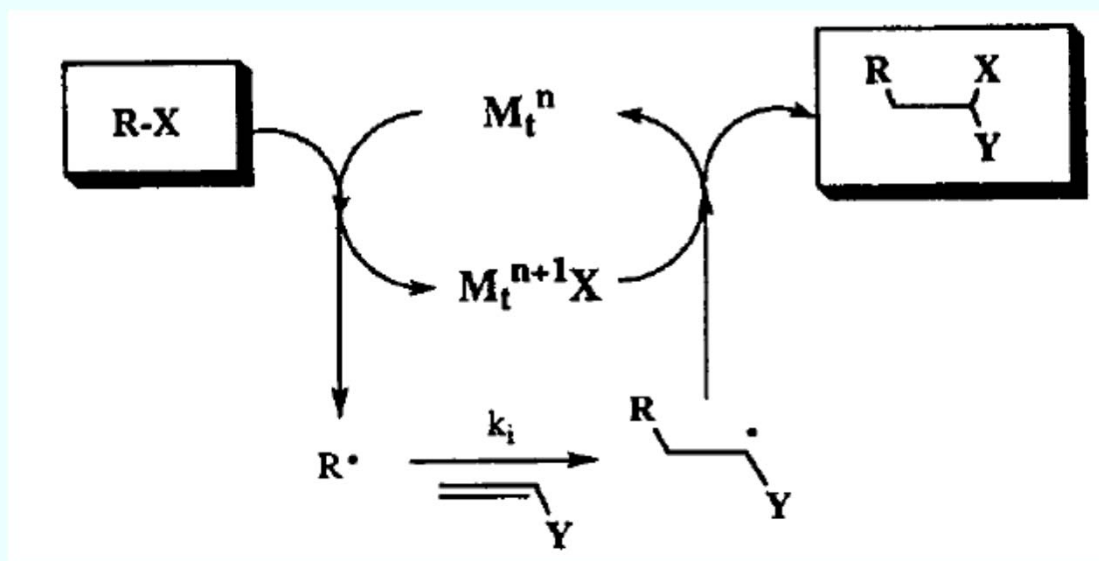


Τα μονομερή που μπορούν να πολυμεριστούν με ζωντανό ριζικό πολυμερισμό με την χρήση TEMPO είναι τα **στυρενικά μονομερή**. Ένας από τους βασικούς λόγους είναι ο θερμικός πολυμερισμός των μονομερών αυτών. Σε αντίθεση με τα ακρυλικά και άλλα βινυλικά μονομερή που δεν αυτοπολυμερίζονται εύκολα θερμικά δημιουργώντας ρίζες με την θέρμανση, έχει αποδειχτεί ότι η θερμική αυτοέναρξη του πολυμερισμού του στυρενίου παρέχει μία μικρή συγκέντρωση διαδιδόμενων ριζών. Αυτό έχει σαν συνέπεια να αυξηθεί η ταχύτητα πολυμερισμού με παρόμοιο τρόπο σαν να προστίθεται μία πηγή ριζών όπως είναι το AIBN, που πολλές φορές είναι απαραίτητο να προστεθεί παρουσία μονομοριακών απαρχητών για να παραμείνει ζωντανός ο πολυμερισμός. Κινητικές μελέτες πολυμερισμού στυρενίου έδειξαν ότι το μοριακό βάρος του πολυμερούς αυξάνει γραμμικά με την απόδοση του πολυμερισμού, ενώ η κατανομή μοριακών βαρών παραμένει σε μικρά επίπεδα.



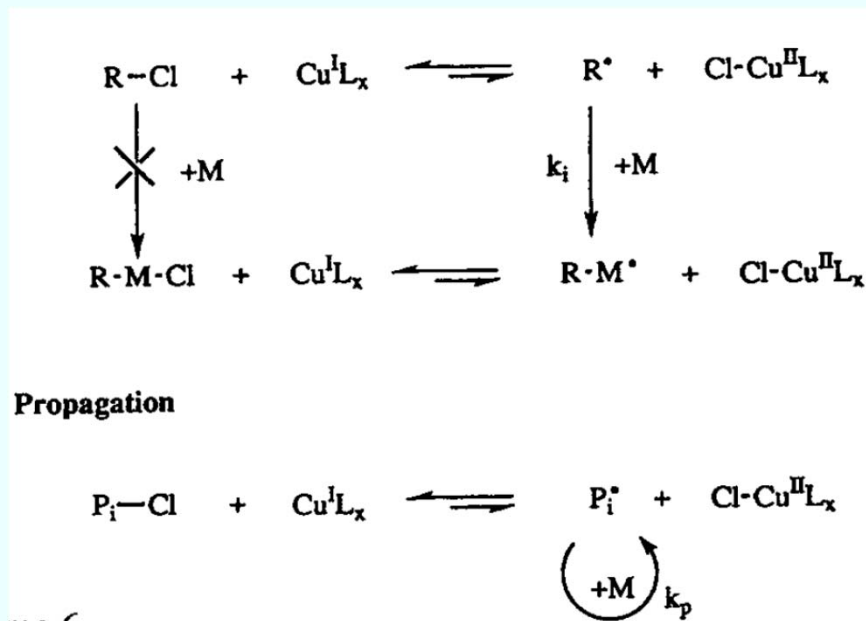
## 2. Ζωντανός ριζικός πολυμερισμός μεταφοράς ατόμου (ΡΠΜΑ).

Το κοινό χαρακτηριστικό όλων των μεθόδων ζωντανού ριζικού πολυμερισμού είναι η δημιουργία μίας δυναμικής ισορροπίας στο σύστημα πολυμερισμού μεταξύ μίας μικρής συγκέντρωσης ριζών και μίας μεγαλύτερης συγκέντρωσης αδρανών μορίων. Τα αδρανή αυτά μόρια στην μέθοδο ζωντανού ριζικού πολυμερισμού TEMPO είναι οι αλκοξαμίνες, ενώ στον ζωντανό ριζικό πολυμερισμό μεταφοράς ατόμου είναι τα αλκυλαλογονίδια. Σε αυτήν την αντίδραση μία ένωση μετάλλου μετάπτωσης δρα σαν φορέας ατόμου αλογόνου σε μία αντιστρεπτή διαδικασία όπως φαίνεται στην αντίδραση του σχήματος

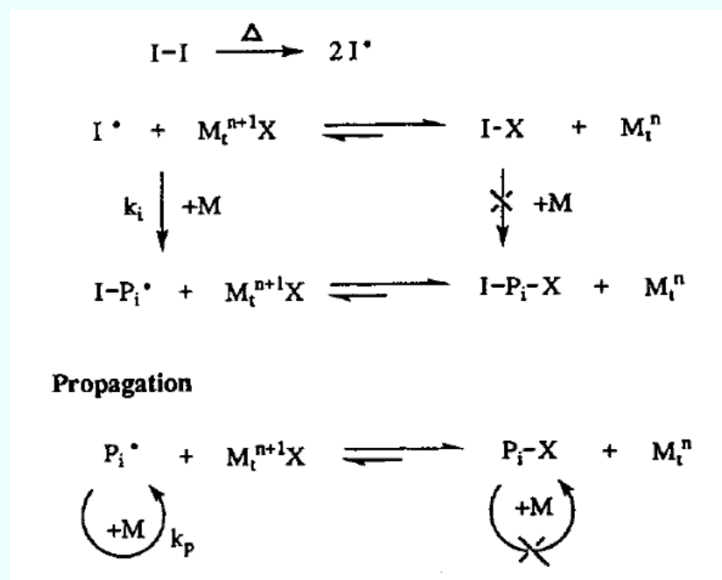


Σαν καταλύτες χρησιμοποιούνται είτε αλογονίδια του χαλκού είτε αλογονίδια του ρουθινίου παρουσία αλκοξειδίων του αργιλίου.

## Συστήματα με Cu



Σύστημα ΡΠΜΑ με Cu<sup>I</sup>

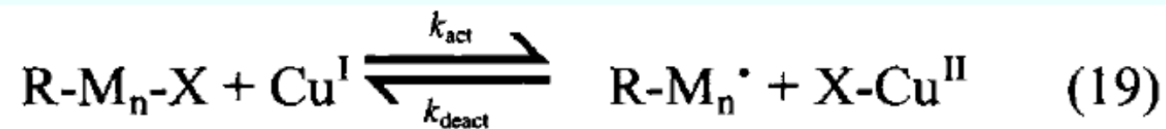


Σύστημα ΡΠΜΑ με Cu<sup>II</sup>

Τρείς πειραματικές παρατηρήσεις υποστηρίζουν ότι ο ΡΠΜΑ προχωράει μέσω ελευθέρων ριζών:

- Τα πολυμερή που παράγονται έχουν την ίδια τακτικότητα με εκείνα που παράγονται από συμβατικούς απαρχητές ριζικού πολυμερισμού
- Η προσθήκη παρεμποδιστών ριζικού πολυμερισμού καταστέλλει τον πολυμερισμό
- Χρησιμοποίηση πολυδραστικών απαρχητών οδηγεί σε σχηματισμό δικτύων, όταν η συγκέντρωση των ριζών είναι πολύ μεγάλη.





$$K_{\text{eq}} = k_{\text{act}}/k_{\text{deact}} = ([\text{R-M}_n\cdot][\text{X-Cu}^{\text{II}}])/([\text{R-M}_n\text{X}][\text{Cu}^{\text{I}}]),$$

$$[\text{R-M}_n\text{-X}] \approx [\text{R-X}]_0$$

$$R_p = -d[\text{M}]/dt = k_p[\text{R-M}_n\cdot][\text{M}]$$

$$k_p^{\text{app}} = k_p[\text{R-M}_n\cdot] = k_p (k_{\text{act}}/k_{\text{deact}}) [\text{R-X}]_0 [\text{Cu}^{\text{I}}]/[\text{X-Cu}^{\text{II}}]$$

Σαν απαρχητές έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες αλογονούχες ενώσεις.

- Πολυαλογονούχες ενώσεις ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{HCCl}_3$ )
- Αλκυλαλογονίδια με υποκαταστάτες στον  $\alpha$ -C όπως άρυλο, αλλυλο, καρβόνυλο ή σοθλφόνυλο ομάδες.
- Ενώσεις με ασθενείς δεσμούς αλογόνων όπως N-X, S-X, O-X.

Μεγαλομοριακές ενώσεις με ακραία ομάδα αλογόνο μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν απαρχητές δίνοντας συμπολυμερή κατά συστάδες ενώ αν χρησιμοποιηθούν πολυμερή με πλευρικές ομάδες αλογόνου λαμβάνονται εμβολιασμένα πολυμερή.

Ο παράγοντας που καθορίζει την εκλογή του απαρχητή είναι ο λόγος της φαινόμενης σταθεράς ταχύτητας έναρξης προς τη φαινόμενη σταθερά ταχύτητας διάδοσης. Αν  $k_{iapp} \ll k_{papp}$ , η έναρξη δεν είναι ποσοτική και δεν υπάρχει έλεγχος του μοριακού βάρους και της κατανομής του τελικού πολυμερούς.

## **Καταλύτες.**

Υπάρχουν αρκετές προϋποθέσεις για την χρησιμοποίηση κάποιου μετάλλου σε ΡΠΜΑ.

- Το μέταλλο θα πρέπει να συμμετέχει σε κύκλο μεταφοράς ενός ηλεκτρονίου για να ευνοείται η μεταφορά ατόμου παρά η οξειδωτική προσθήκη/αναγωγική απόσπαση
- Το μέταλλο πρέπει να έχει υψηλή εκλεκτικότητα για την ομάδα X και χαμηλή για την αλκυλική ρίζα. Στην αντίθετη περίπτωση συμβαίνουν αντιδράσεις μεταφοράς (απόσπαση β-H) και σχηματισμός οργανομεταλλικών ενώσεων.
- Η εσωτερική σφαίρα σύνταξης του Mtn πρέπει να έχει τη δυνατότητα να συμπεριλάβει έναν ακόμα υποκαταστάτη, τον X, ώστε να είναι δυνατή η μεταφορά ατόμου. Ο Cu και ο Fe φαίνεται να είναι τα πιο κατάλληλα μέταλλα.

Ένας άλλος καθοριστικός παράγοντας είναι το είδος του υποκαταστάτη που χρησιμοποιείται. Οι υποκαταστάτες:

- Αυξάνουν τη διαλυτότητα του μετάλλου και επηρεάζουν άμεσα τη χημεία του συστήματος (οξειδοαναγωγική αντίδραση).

- Μεταβάλλουν την εκλεκτικότητα μέσω στερεοχημικών και ηλεκτρονιακών αλληλεπιδράσεων, επιδρώντας στην ισορροπία μεταξύ ενεργών και αδρανών ειδών. Για παράδειγμα, όταν χρησιμοποιηθεί διπυριδίνη σαν υποκαταστάτης το σύμπλοκο του χαλκού που σχηματίζεται είναι ελάχιστα διαλυτό στο μέσο αντίδρασης. Ο πολυμερισμός είναι ετερογενής και οι κατανομές των πολυμερών μεταξύ των τιμών 1,15 και 1,5. Αν χρησιμοποιηθούν 4,4'-δι-tert-βουτυλο- ή 4,4'-δι-n-επτυλοδιπυριδίνες ο πολυμερισμός είναι ομογενής και είναι δυνατόν να επιτευχθούν κατανομές μικρότερες από 1,05. Οι υποκαταστάτες αυτοί αυξάνουν τη διαλυτότητα τόσο του  $\text{Cu}^I$  όσο και του  $\text{Cu}^{II}$  στο διάλυμα πολυμερισμού. Ο  $\text{Cu}^{II}$  δρα σαν απενεργοποιητής. Εφόσον η κατανομή του πολυμερούς εξαρτάται από τις σχετικές ταχύτητες ενεργοποίησης και απενεργοποίησης, η υψηλότερη συγκέντρωση του  $\text{Cu}^{II}$  οδηγεί σε υψηλότερη ταχύτητα απενεργοποίησης που βοηθάει στην επίτευξη μικρότερης κατανομής μοριακών βαρών.

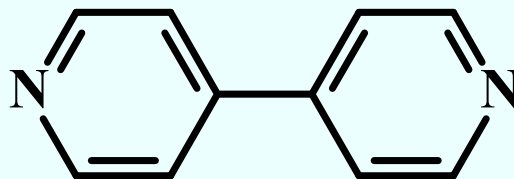
## Ηλεκτρονική επίδραση των υποκαταστατών:

Η ταχύτητα πολυμερισμού είναι 100 φορές μικρότερη όταν χρησιμοποιηθούν σαν υποκαταστάτες παράγωγα διπυριδίνης με ομάδες που έλκουν ηλεκτρόνια σε σχέση με την περίπτωση που χρησιμοποιείται διπυριδίνη.

Αυτό οφείλεται στο ότι υποκαταστάτες με μειωμένη ηλεκτρονική πυκνότητα σταθεροποιούν τον  $\text{Cu}^{\text{I}}$  και αποσταθεροποιούν τον  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , μειώνοντας έτσι τη σταθερά ισορροπίας.

Οι 6,6'-διυποκατεστημένες διπυριδίνες είναι ανενεργές στον ΡΠΜΑ, γεγονός το οποίο αποδεικνύει την επίδραση του στερεοχημικού παράγοντα. Οι υποκαταστάτες στις θέσεις 6,6' πιθανώς καταλαμβάνουν τον χώρο όπου το άτομο αλογόνου αναμένεται να συνδεθεί με το μέταλλο για να σχηματίσει το δεσμό  $\text{X-Cu}^{\text{II}}$ , οπότε δεν είναι δυνατόν να επιτευχθεί μεταφορά ατόμου.

4,4' διπυριδίνη



## Μονομερή που πολυμερίζονται με ΡΠΜΑ :

Βινυλικά μονομερή, συμπεριλαμβανομένων των στυρενικών, μεθακρυλικών και ακρυλικών εστέρων καθώς και ακρυλονιτριλίου.

Ισοβουτυλένιο, βινυλιδενοχλωρίδιο και οξείκος βινυλεστέρας έχουν συμπολυμεριστεί με ακρυλικούς εστέρες.

Η επίδραση της δομής του μονομερούς έχει επίσης μελετηθεί. Η μελέτη μιας σειράς υποκατεστημένων στυρενίων έχει δείξει ότι υποκαταστάτες που έλκουν ηλεκτρόνια αυξάνουν την ταχύτητα πολυμερισμού ενώ υποκαταστάτες που δίνουν ηλεκτρονιακή πυκνότητα μειώνουν την ταχύτητα πολυμερισμού. Το φαινόμενο πρέπει να αποδωθεί στην ταυτόχρονη αλλαγή στην σταθερά ταχύτητας διάδοσης  $k_p$  και στην σταθερά ισορροπίας που προκαλείται από διαφορετικούς υποκαταστάτες. Υποκαταστάτες που έλκουν ηλεκτρόνια αυξάνουν τη δραστηριότητα του μονομερούς και μειώνουν τη σταθερότητα των λανθανόντων ενώσεων, ενώ το αντίθετο συμβαίνει με τους υποκαταστάτες που δίνουν ηλεκτρόνια. Μερικές φορές οι υποκαταστάτες μπορούν να αλλάξουν τον μηχανισμό αντίδρασης.