

سنتز پلی متیلن زنده به روش پلی همولوگ دار شدن با استفاده از واکنشگر سیمونز اسمیت

امیر عبدالملکی*⁺، ساناز حشمت آزاد، محمدرضا مولویان جزئی

دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

چکیده: پلیمرهای با ساختار کربنی به طور عمده از پلیمر شدن الین ها به دست می آیند و زنجیره کربنی از طریق اتصال همزمان دو اتم کربن رشد می کند. این واکنش به طور ذاتی از واکنش های متداول پلیمر شدن الین ها متفاوت بود و در آن هر بار یک اتم کربن به زنجیره پلیمر افزوده می شد. در این روش، پلیمر از طریق پلیمر شدن مونومرهای ایلیدی تهیه می شود. مونومرهای ایلیدی باید به صورت مجزا سنتز و جداسازی شده و سپس با ترکیب های بور وارد واکنش شده و پلیمر شدن را پیش ببرند و امکان انجام واکنش به صورت تک ظرف وجود ندارد. در این پژوهش پلی متیلن های زنده با استفاده از ایلید گوگرد (واکنشگر سیمونز اسمیت) با یک روش پلیمر شدن تک ظرفی کنترل شده با استفاده از کاتالیست بور سنتز شدند. در این روش پلیمر شدن زنده، واکنش توسط ایلید گوگردی که در محیط به صورت همزمان سنتز می شود، آغاز شده و با ترکیب ارگانو بوران کاتالیست می شود. در هر مرحله یک کربن به ساختار پلیمر افزوده شده و در پایان مرحله پایانی واکنش و تشکیل زنجیره های پلیمری با بازده و خلوص بالا، توسط استیک اسید انجام می شود. وزن مولکولی پلیمرهای به دست آمده به این روش به وسیله روش GPC در حدود ۱۷۰۰۰ تا ۲۶۰۰۰۰ دالتون به دست آمد و همچنین شاخص پراکندگی وزن مولکولی کم بین ۱،۰۷ تا ۱،۱۸ به دست آمد که نشانگر عملکرد مناسب این روش می باشد.

واژه های کلیدی: پلی متیلن؛ پلیمر شدن زنده؛ پلی همولوگ دار شدن؛ واکنشگر سیمونز اسمیت؛ تک ظرف.

KEYWORDS: Polymethylene; Living polymerization; Polyhomologation; Simmons-Smith Reagent; One pot.

مقدمه

هستند [۶-۱]. هر چند روش های زیادی برای سنتز پلی متیلن ها از جمله: پلیمر شدن کاتالیست شده توسط فلزهای واسطه، پلیمر شدن آنیونی، پلیمر شدن توسط کاتالیست زیگلر-ناتا و بسیاری روش های دیگر معرفی شده است اما همه این روش ها دارای محدودیت های ویژه خود هستند. به عنوان نمونه: در روش زیگلر - ناتا و روش کاتالیست شده توسط فلزهای واسطه شاخه دار شدن به شدت اتفاق افتاده و پلیمرهای با دانسیته پایین به دست می آیند و در روش آنیونی نیز

امروزه تصور دنیای بدون پلیمرهای سنتزی بسیار مشکل است. پلی متیلن ها (یا به اصطلاح رایج پلی اتیلن ها) یکی از پرکاربردترین پلیمرهای سنتزی هستند که در زمینه های گوناگون کاربردهای فراوانی یافته اند. کنترل وزن مولکولی در پلیمرها، نقش بسیار مهمی را در ویژگی های شیمیایی و فیزیکی پلیمرها بازی می کند. بنابراین، بسیاری از شرکت های تجاری و گروه های پژوهشی به دنبال روش های با توانایی کنترل وزن مولکولی

*عهده دار مکاتبات

+E-mail: abdolmaleki@cc.iut.ac.ir ; abdolmaleki@shirazu.ac.ir

• آدرس دیگر: گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شیراز، شیراز

بخش تجربی

مواد

تولوئن، روی دی اتیل (۱ مولار محلول در هگزان)، کلرو یدو متان، تترا هیدرو تیوفن، تری اتیل بوران، استونیتریل، استون و استیک اسید، همه مواد از شرکت مرک خریداری شد. تولوئن توسط باریم اکسید آگیری و سپس تقطیر شد.

روش‌ها

تهیه پلیمرها

یک روش کلی برای سنتز پلی‌متیلن‌ها در زیر ارائه شده است (سنتز پلیمر ۱):

ابتدا ۵۰ میلی‌لیتر تولوئن و ۳۰ میلی‌لیتر دی اتیل روی محلول در هگزان (۳۳ میلی مول) به یک بالن شلنک افزوده شد. سپس محلول تا دمای ۱۲- درجه سلسیوس سرد شد و ۲/۳ میلی‌لیتر (۳۳ میلی مول) کلرو یدو متان توسط سرنگ به محلول افزوده شد. پس از گذشت ۱۵ دقیقه ۴/۳ میلی‌لیتر از تترا هیدرو تیوفن (۴۹ میلی مول) به مخلوط واکنش افزوده شد و محلول تا دمای محیط گرم شد و به مدت ۱۲ ساعت واکنش در این دما ادامه یافت. سپس ۷ میکرولیتر (۷ میلی مول) از تری اتیل بوران به محلول افزوده شد و به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه سلسیوس بازروانی شد. سرانجام ۵ میلی لیتر استیک اسید به واکنش افزوده شد و به مدت ۳ ساعت در دمای ۶۰ درجه سلسیوس بازروانی شد. محلول سرد شده در خلال استونیتریل رسوب داده شد. رسوب به دست آمده با استونیتریل و استون شستشو داده شد و خشک شد و پلیمر با بازده ۹۰٪ به دست آمد.

FT-IR: ۲۹۱۸, ۲۸۵۰, ۱۴۷۱, ۷۱۹ cm⁻¹. GPC: Mn = ۱۷۳۰۶, Mw = ۲۰۴۷۰, PDI = ۱/۱۸.

سایر پلیمرها نیز به روش مشابه با ویژگی‌های زیر به دست آمدند:

پلیمر ۲:

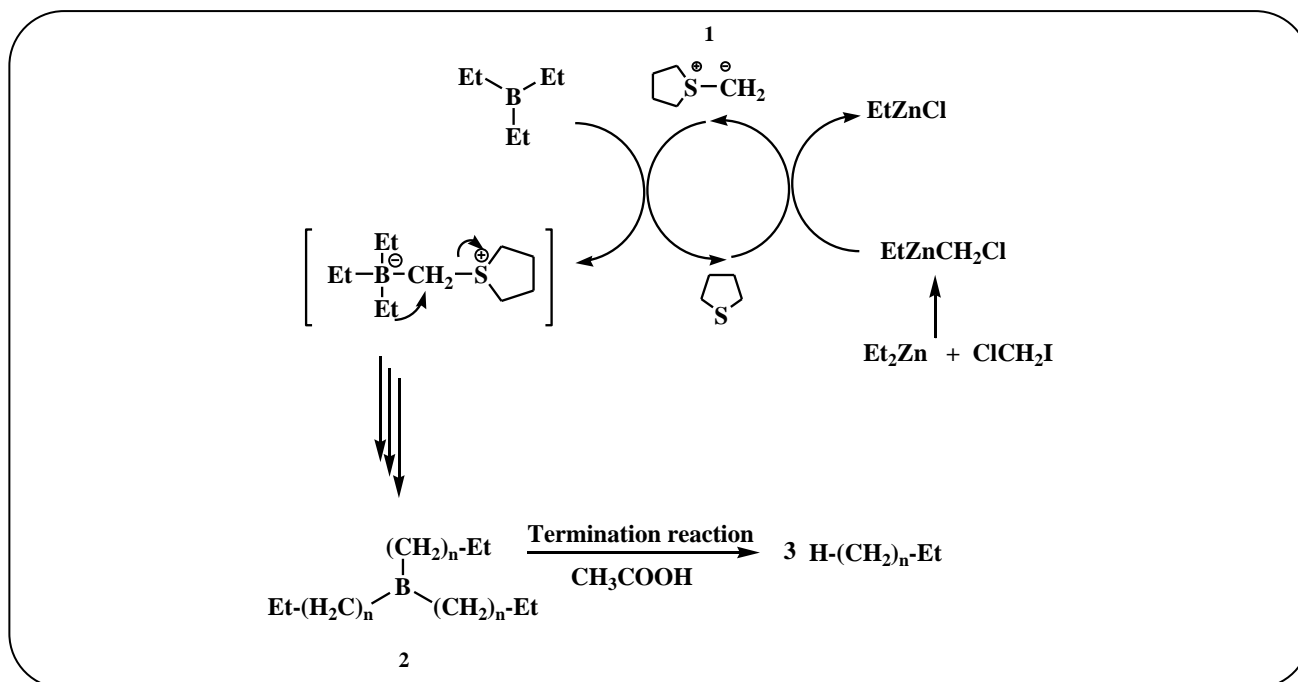
FT-IR: ۲۹۱۹, ۲۸۵۲, ۱۴۷۱, ۷۲۰ cm⁻¹. GPC: Mn = ۲۶۳۲۹, Mw = ۲۵۹۷۷, PDI = ۱/۰۷.

پلیمر ۳:

FT-IR: ۲۹۱۹, ۲۸۵۰, ۱۴۷۱, ۷۱۹ cm⁻¹. GPC: Mn = ۴۴۲۷۳, Mw = ۵۱۸۴۲, PDI = ۱/۱۷.

سرعت واکنش پلیمرشدن کم است. همچنین روش آبیونی به دلیل استفاده از آغازگر بوتیل لیتیم، در صورت حضور هیدروژن‌های اسیدی تر از هیدروژن‌های آلیفاتیک واکنش انجام پذیر نیست [۱۱ - ۲، ۷]. در یک دهه‌ی اخیر، تلاش‌های بسیاری صورت گرفته تا پلی‌متیلن‌های با توزیع وزن مولکولی کم سنتز شود. شیا و همکاران به تازگی یک روش پلیمرشدن زنده را برای سنتز پلی‌متیلن‌ها ارائه کردند که در این روش از ایلیدها به عنوان مونومر استفاده شده و ترکیب‌های آلکیل بوران به عنوان آغازگر و کاتالیست به کار می‌روند. در این روش زنجیره‌های پلی‌متیلنی با افزوده شده تک کربن‌ها بر روی بوران به صورت مساوی رشد می‌کنند و یک پلی‌متیلن ستاره ای با مرکزیت ارگانو بوران به دست می‌آید [۴-۱]. در این روش ایلید با انجام مهاجرت ۲و۱ یک گروه متیلن به زنجیره کربنی افزوده و زنجیره پلیمری رشد می‌کند. با این روش می‌توان کوپلیمرهایی را سنتز کرد که به راحتی توسط روش‌های متداول قابل سنتز نیستند همچنین این روش امکان تهیه پلی‌متیلن‌ها را از پیش ماده‌های غیر نفتی فراهم کرده، کنترل بسیار خوبی بر روی وزن مولکولی پلیمرها دارد و همچنین می‌تواند در تهیه ماکروسیکل‌های متنوع به کار رود. این روش امکان کنترل پارامترهایی را فراهم می‌کند که در سایر روش‌ها غیر ممکن است [۹-۵]. ترکیب‌های ارگانو بوران هم به صورت تجاری در دسترس هستند و هم از طریق هیدرو بوردار کردن آلکن‌ها به دست می‌آیند. نظر به این‌که می‌توان گروه‌های گوناگونی را روی آلکیل بوران‌ها قرار داد، این امکان وجود دارد که ابتدا و انتهای زنجیره پلی‌متیلن‌ها را با گروه‌های عاملی گوناگون اصلاح کرد. قرار دادن این گروه‌ها بر روی ابتدا و انتهای زنجیره‌ها سبب می‌شود تا پلی‌متیلن‌های کوپلیمری، پلیمرهای دوسر عاملدار و ماکروسیکل‌ها را بتوان سنتز کرد [۱۸-۷، ۱۰].

هرچند از روش شیا پلیمرهای بسیار متنوع و با شکل و وزن مولکولی متفاوت سنتز شده اما در این روش نیاز است ترکیب‌های ایلیدی به صورت مجزا سنتز شده سپس در واکنش پلی‌همولوگ‌دار شدن به کار روند؛ در این پژوهش تلاش شده تا روش پلی‌همولوگ‌دار شدن از طریق سنتز درجای ایلید و به صورت تک ظرف صورت پذیرد. در نتیجه از آنجایی که معرف سیمونز اسمیت با سولفیدها وارد واکنش شده و تولید ایلید می‌کند، از این معرف برای تهیه پلی‌متیلن‌ها با شاخص پراکندگی وزن مولکولی پایین به صورت همزمان استفاده شد. پلی‌متیلن‌های به دست آمده از این روش دارای راندمان خوب و شاخص پراکندگی وزن مولکولی پایینی بودند.



طرح ۱- کاربرد ترکیب‌های ارگانو روی در واکنش پلی همولوگدار شدن.

پلیمر ۴:

FT-IR: ۲۴۳۷, ۲۴۳۷ = نسبت مونومر به آغازگر, (۹۰% بازده)
 ۲۹۱۸, ۲۸۵۰, ۱۴۷۱, ۷۱۹ cm^{-1} . GPC: $M_n = ۲۴۸۰۷۰$, $M_w = ۲۶۵۲۷۰$, $PDI = ۱٫۰۷$.

نتیجه‌ها و بحث

از هنگامی که مشخص شد معرف سیمونز اسمیت می‌تواند با سولفیدها واکنش داده و ایلید تولید کند مدت زیادی می‌گذرد. این ایلیدهای سولفور مشتق شده از روی می‌توانند در تولید پلی‌متیلن‌ها به کار گرفته شوند و جذابیت زیادی برای جایگزینی روش‌های متداول دارند.

پلی‌متیلن‌ها از طریق پلی همولوگدار شدن ترکیب‌های ارگانوبوران تجاری به عنوان مواد اولیه برای نخستین بار توسط شیا و همکاران سنتز شدند. در این مقاله یک روش جدید برای سنتز پلیمرهای با زنجیره کربنی بر اساس واکنش پلی همولوگدار شدن ارائه شده است. از واکنش تترا هیدرو تیوفن با دی اتیل روی و کلرو یدو متان (این ترکیب بازده بهتری از دی کلرومتان دارد) یک ایلید گوگرد تهیه شد [۱۹،۲۰] تا به عنوان یک جایگزین جذاب برای روش‌های معمول در تهیه پلی‌متیلن‌ها به کار گرفته شود. طول زنجیره پلیمر به وسیله نسبت اولیه ارگانو بوران به ایلید

کنترل شده و از ارگانو بوران به عنوان کاتالیست پلی همولوگدار شدن استفاده شد.

بر اساس مکانیسم پیشنهادی ما واکنش از طریق یک روش یک پارچه چهار مرحله‌ای انجام می‌شود. این مکانیسم نخست با تشکیل درجای ایلید توسط واکنشگر سیمونز اسمیت آغاز می‌شود. در ادامه آلکیل بوران یک کمپلکس بورات تشکیل می‌دهد. کمپلکس تشکیل شده یک مهاجرت ۲و۱ آلکیل انجام داده تا همولوگ آلکیل بوران مربوطه را تولید کند (طرح ۱).

این روش ویژگی‌های یک روش پلیمر شدن زنده را نشان می‌دهد که اجازه کنترل وزن مولکولی و گروه‌های عاملی در هر دو سر زنجیر را می‌دهد. همچنین می‌تواند برای سنتز پلی‌متیلن‌ها با ساختمان جدید و ماکروسیکل‌ها مورد استفاده قرار گیرد. توزیع وزن مولکولی برای پلیمرهای سنتز شده بین ۱٫۰۷ تا ۱٫۱۸ به‌دست آمد و نمودارهای GPC برای همه نمونه‌ها، تک توزیعی بود (جدول ۱). از برتری این روش نسبت به روش شیا و همکاران، سنتز تک ظرفی و شرایط ملایم سنتزی این روش است. در روش پلی همولوگدار شدن حضور مقدار جزئی اکسیژن باعث تولید بوریک استر خواهد شد که بسیار غیرفعال تر از تری آلکیل بوران است و باعث تولید پلیمر با وزن مولکولی پایین می‌شود. بنابراین حضور مقدار جزئی اکسیژن در محیط واکنش باعث افزایش

جدول ۱- آنالیز GPC پلی متیلن‌های سنتز شده به روش پلی همولوگ‌دار شدن با کمک واکنشگر سیمونز اسمیت.

پلیمر	نسبت مونومر به آغازگر	M (calcd)	M_n	M_w	PDI	بازده (%)
۱	۴,۷۰	۲۲۴۰۰	$۱,۷۳۰۶ \times 10^4$	$۲,۰۴۷۰ \times 10^4$	۱,۱۸	۹۰
۲	۵,۷۰	۲۸۰۰۰	$۲,۵۳۲۹ \times 10^4$	$۲,۶۹۷۷ \times 10^4$	۱,۰۷	۸۸
۳	۱۱,۲۵	۵۳۰۰۰	$۴,۴۲۷۳ \times 10^4$	$۵,۱۸۴۲ \times 10^4$	۱,۱۷	۸۷
۴	۲۴,۳۷	۲۶۸۰۰۰	$۲,۴۸۰۷ \times 10^5$	$۲,۶۵۲۷ \times 10^5$	۱,۰۷	۹۰

(۱) وزن مولکولی محاسبه شده تئوری بر اساس نسبت اولیه ایلید به بوران

(۲) (Mn) متوسط وزن عددی، مشخص شده بر اساس آنالیز GPC

(۳) $(Mw/Mn) = PDI$ به وسیله GPC تعیین شد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش روش جدیدی بر اساس استفاده از ترکیب‌های ارگانو روی برای سنتز پلی متیلن زنده به روش پلی همولوگ‌دار شدن از طریق حد واسط ایلید گوگرد بسط داده شد. با استفاده از این روش پلیمر شدن (پلی همولوگ‌دار شدن درجا)، روشی تک ظرفی و کارا برای تهیه پلی متیلن با وزن مولکولی کنترل شده و توزیع وزن مولکولی کم فراهم شد، افزون بر ویژگی‌های یک پلیمر زنده، حساسیت این روش به وجود اکسیژن نیز بسیار کم‌تر از روش متداول پلی همولوگ‌دار شدن است.

قدردانی

از دانشگاه صنعتی اصفهان به دلیل حمایت‌های مالی و فراهم کردن زمینه پژوهشی تشکر و قدردانی می‌شود.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۸/۲۲؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۱۱/۲۵

توزیع وزن مولکولی می‌شود. در این روش بر خلاف روش شیا، پلی متیلن‌های سنتز شده در حضور اکسیژن نیز گستره وزن مولکولی باریکی را از خود نشان دادند. این موضوع را می‌توان به حضور روی در محیط واکنش ارتباط داد که می‌تواند با اکسیژن موجود واکنش داده و از تبدیل تری آلکیل بوران به آلکیل بورات مربوطه جلوگیری می‌کند.

زمانی که واکنش پلیمر شدن در حلال تولوئن انجام می‌شود پلیمرهای با درجه پلیمرشدن ۶۰۰۰۰ و توزیع وزن مولکولی پایین به دست می‌آید. برای پلیمرهای با وزن مولکولی بالاتر در این شرایط به دلیل مشکل حلالیت توزیع وزن مولکولی افزایش می‌یابد. برای غلبه بر این مشکل برای پلیمرهای با وزن مولکولی بالاتر از مخلوط تولوئن/۱،۲،۴،۵-تترا کلرو بنزن به عنوان حلال واکنش استفاده شد که باعث افزایش حلالیت پلیمرهای سنتز شده گردیده و ضمن جلوگیری از رسوب سریع پلیمر، توزیع وزن مولکولی را کاهش دهد.

مراجع

- [1] Shea K.J., Walker J.W., Zhu H., Paz M., Greaves J., *Polyhomologation. A Living Polymethylene Synthesis*, *Journal of the American Chemical Society*, **119**: 9049-9050 (1997).
- [2] Wagner C.E., Kim J.-S., Shea K.J., *The Polyhomologation of 1-Boraadamantane: Mapping the Migration Pathways of a Propagating Macrotricyclic Trialkylborane*, *Journal of the American Chemical Society*, **125**: 12179-12195 (2003).
- [3] Busch B.B., Paz M.M., Shea K.J., Staiger C.L., Stoddard J.M., Walker J.R., Zhou X.-Z., Zhu H., *The Boron-Catalyzed Polymerization of Dimethylsulfoxonium Methylide. A Living Polymethylene Synthesis*, *Journal of the American Chemical Society*, **124**: 3636-3646 (2002).

- [4] Stoddard J.M., Shea K.J., Isolation and Characterization of Borane Complexes of Dimethylsulfoxonium Methylide, *Organometallics*, **22**: 1124-1131 (2003).
- [5] Luo J., Lu F., Shea K.J., Hydrocarbon Waxes from a Salt in Water: The C1 Polymerization of Trimethylsulfoxonium Halide, *ACS Macro Letters*, **1**: 560-563 (2012).
- [6] Luo J., Zhao R., Shea K.J., Synthesis of High Molecular Weight Polymethylene via C1 Polymerization. The Role of Oxygenated Impurities and Their Influence on Polydispersity, *Macromolecules*, **47**: 5484-5491 (2014).
- [7] Luo J., Shea K.J., Polyhomologation. A Living C1 Polymerization, *Accounts of Chemical Research*, **43**: 1420-1433 (2010).
- [8] Zhang H., Alkayal N., Gnanou Y., Hadjichristidis N., Anionic Polymerization and Polyhomologation: an Ideal Combination to Synthesize Polyethylene-Based Block Copolymers, *Chemical communications (Cambridge, England)*, **49**: 8952-8954 (2013).
- [9] Zhang H., Gnanou Y., Hadjichristidis N., Well-Defined Polyethylene Molecular Brushes by Polyhomologation and Ring Opening Metathesis Polymerization, *Polymer Chemistry*, **5**: 6431-6434 (2014).
- [10] Zhang H., Alkayal N., Gnanou Y., Hadjichristidis N., Polymethylene-Based Copolymers by Polyhomologation or by Its Combination with Controlled/Living and Living Polymerizations, *Macromolecular Rapid Communications*, **35**: 378-390 (2014).
- [11] Laurent B.a., Grayson S.M., Synthetic Approaches for the Preparation of Cyclic Polymers, *Chemical Society Reviews*, **38**: 2202-2213 (2009).
- [12] Wagner C.E., Rodriguez A.A., Shea K.J., Synthesis of Linear α -Olefins via Polyhomologation, *Macromolecules*, **38**: 7286-7291 (2005).
- [13] Chen J.-Z., Cui K., Zhang S.-Y., Xie P., Zhao Q.-L., Huang J., Shi L.-P., Li G.-Y., Ma Z., New Strategy Targeting Well-Defined Polymethylene-block-Polystyrene Copolymers: The Combination of Living Polymerization of Ylides and Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromolecular Rapid Communications*, **30**: 532-538 (2009).
- [14] Bai J., Shea K.J., Reaction of Boranes with TMS Diazomethane and Dimethylsulfoxonium Methylide. Synthesis of Poly(methylidene-co-TMSmethylidene) Random Copolymers, *Macromolecular Rapid Communications*, **27**: 1223-1228 (2006).
- [15] Bai J., Shea K.J., Copolymers from a Single Monomer: Synthesis of Poly(methylidene-co-trimethylsilylmethylidene), *Macromolecules*, **39**: 7196-7198 (2006).
- [16] Wang J., Horton J.H., Liu G., Lee S.-Y., Shea K.J., Polymethylene-block-poly(dimethyl siloxane)-block-polymethylene Nanoaggregates in Toluene at Room Temperature, *Polymer*, **48**: 4123-4129 (2007).
- [17] Zhou X.-Z., Shea K.J., Synthesis of Poly(methylene-b-styrene) by Sequential Living Polymerization, *Macromolecules*, **34**: 3111-3114 (2001).

- [18] Zhou X.-Z., Shea K.J., Ersatz Ethylene–Propylene Copolymers: [The Synthesis of Linear Carbon Backbone Copolymers One Carbon Atom at a Time](#), *Journal of the American Chemical Society*, **122**: 11515-11516 (2000).
- [19] Denmark S.E., Edwards J.P., Wilson S.R., [Solution- and Solid-State Structural Studies of \(halomethyl\)zinc Reagents](#), *Journal of the American Chemical Society*, **114**: 2592-2602 (1992).
- [20] Denmark S.E., Edwards J.P., [A Comparison of \(chloromethyl\)- and \(iodomethyl\)zinc Cyclopropanation Reagents](#), *The Journal of Organic Chemistry*, **56**: 6974-6981 (1991).