

# دانشگاه شهید بهشتی

دانشکده علوم

مرکز اطلاعات مدرک علمی ایران  
تمت مدرک

C.T.P.B

# سنتز آنیونیک

Carboxy Terminated poly Butadiene)

پایان نامه جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد

گردآورنده: حمیدرضا بیژن زاده

دکتر جواد عزیزیان

اساتید راهنما:

دکتر سید حسن پژوهش

فهرست مندرجات

صفحه

۴	- مقدمه
۴	- تئوری :
۴	الف - پلیمریزاسیون رادیکالی
۵	ب - پلیمریزاسیون آنیونی
۸	۱- روشهای سنتز CTPB
	۲- پلیمریزاسیون زنده و انواع آن
۱۰	۳- تعدادی از اشکال عمومی پلیمریزاسیون زنده
۱۱	۴- پلیمریزاسیون آنیونی
۱۳	۵- ساختمان و پیوند در ترکیبات ارگانولیتیم
۱۷	۶- منومرهای قابل کاربرد در پلیمریزاسیون آنیونی
۱۸	۷- آغازگری پلیمریزاسیون آنیونی و انواع آغازگرها
۲۰	۸- حلالهای مورد استفاده در سنتز آغازگر
۲۱	۹- حلالهای رقیق کننده پلیمریزاسیون
۲۱	۱۰- نقش جلوداندازندهها (پیشبرندهها) در سنتز آغازگر و مقدار مورد نیاز
۲۳	۱۱- تاثیر حلالیت آغازگر در حلال پلیمریزاسیون و روشهای حل کردن آن
۲۳	۱۲- تاثیر خارج کردن حلالهای قطبی از حلال پلیمریزاسیون و روش جایگزین کردن آن
۲۴	۱۳- پایداری مراکز فعال
۲۸	۱۴- پیشرفت زنجیر حاوی مراکز فعال کربن-لیتیم
۲۹	۱۵- پلیمریزاسیون در حضور اترها
۳۵	۱۶- توسعه زنجیر در اترها
۴۲	۱۷- مطالعات اسپکتروسکوپی کربانیونها
۴۸	۱۸- استرئوشیمی پلی دی آنها
۴۹	الف - پلیمریزاسیون در حلالهای هیدروکربنی
۵۶	ب - پلیمریزاسیون در محیط سولواته کنندهها
۵۸	۱۹- تاثیر دما و حلال پلیمریزاسیون روی ریز ساختار پلیمر

صفحه	
۶۵	۲۰- عاملدار کردن انتهای زنجیر و واکنشهای جانبی آن
۶۴	۲۱- روشهای مختلف کربوکسیلاسیون پلیمر و بهترین شرایط کربوکسیلاسیون
۶۵	۲۲- تاثیر استفاده از انواع CO <sub>2</sub> بر مقدار کربوکسیله شدن پلیمر
۶۶	۲۳- دستورالعمل کربنه کردن
۶۷	۲۴- آنالیز پلیمر نهائی:
۶۷	الف - تعیین فانکشنالیتی بوسیله تیتراسیون گروه اسیدی
۶۷	ب- تعیین $M_n$ و $M_w$ و $Z_{average}$ و پلی دیسپرسیتی توسط دستگاه GPC
۶۷	ج - تعیین $M_n$ توسط <sup>1</sup> HNMR
۶۸	د- تعیین ریز ساختار پلیمر توسط اسپکتروسکوپی IR
۷۳	<u>بـ حـ ث :</u>
۷۴	۱- لیتیم نفتالن در THF
۷۷	۲- لیتیم استیلبن در تولوئن
۸۰	۳- دیلیتیو پلی ایزوپرن
۸۲	۴- تهیه آغازگر
۸۲	۵- طول عمر آغازگر
۸۳	۶- مقدار حلال مورد نیاز و تاثیر آن بر آغازگر
۸۳	۷- نقش مدت زمان واکنش روی سنتز آغازگر
۸۴	۸- تاثیر دما در سنتز آغازگر و مولاریته بدست آمده
۸۴	۹- مقدار آغازگر و تاثیر آن در وزن مولکولی و فایده پائین بودن وزن مولکولی
۸۵	۱۰- تاثیر دما در مرحله پلیمریزاسیون
۸۶	۱۱- دستورالعملهای پلیمریزاسیون
۸۷	<u>بـ خـ ش تجـ رـ ی :</u>
۸۷	۱- سنتز آغازگر لیتیم نفتالن در THF

۸۷	۲- پلیمریزاسیون بوتادین توسط آغازگر لیتیم نفتالن
۸۷	۳- کربوکسیله کردن پلی بوتادین
۸۸	۴- سنتز آغازگر دیلیتیم استیلین
۸۸	۵- پلیمریزاسیون بوتادین توسط آغازگر دیلیتیم استیلین
۸۹	۶- کربوکسیلاسیون پلی بوتادین
۸۹	۷- سنتز آغازگر دیلیتیو پلی ایزوپرن
۹۰	۸- سنتز Etheral HCl
۹۰	۹- پلیمریزاسیون بوتادین با آغازگر دیلیتیو پلی ایزوپرن
۹۲	الف - بصورت مایع
۹۲	ب - بصورت گاز
۹۳	۱۰- انواع روشهای ریختن بوتادین در رآکتور
۹۳	۱۱- دستورالعمل کالیبراسیون فلومتر برای گاز بوتادین
۹۴	۱۲- خالص سازی بوتادین
۹۵	۱۳- پیکهای $^{13}\text{C}$ NMR, $^1\text{H}$ NMR, GPC, IR
۱۱۷	منابع

CTPB\* پلیمری از بوتادین است که در دو انتهای آن گروههای COOH قرار دارد و در صنایع لاستیک

سازی، تایر سازی، هوا فضا، نظامی و... کاربرد دارد. هدف ما در اینجا سنتز CTPB بروش آنیونیک برای مصارف نظامی است.

CTPB پیش پلیمری با گروههای کربوکسیل در موقعیتهای انتهایی برای کسب تمام مزایای طول زنجیر

پلیمر کامل است. پیش پلیمرهای بوتادین بوسیله یک روش رادیکال آزاد یا آنیونیک به یک متوسط وزن

مولکولی ۲۰۰۰ - ۶۰۰۰ و یک ساختمان نزدیک دو عاملی سنتز میشوند. این خواص برای رفتارهای مکانیکی

بسیار بهبود یافته سوختههای جامد بویژه در دماهای پائین فراهم شدند. بنابراین سوختههای بر مبنای CTPB

در کاربرد موتور راکتها نسبت به دیگر سوختههای پلی بوتادین آکریلیک اسید (PBA A) و ترپلیمر بوتادین،

آکریلیک اسید و آکریلو نیتریل (PBAN) ترجیح داده میشود.

CTPB برای مصارف نظامی دارای مشخصات زیر میباشد:

	Min	Max
Cis (% of total)	25	45
Trans ( " " )	35	55
vinyl ( " " )	15	30

درصد های ایزومری لازم بترتیب بالا باید باشند و متوسط وزن مولکولی بین ۲۰۰۰ و ۶۰۰۰ داشته باشند.

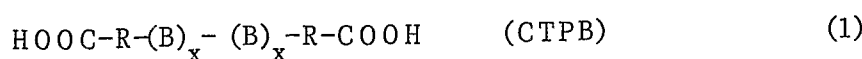
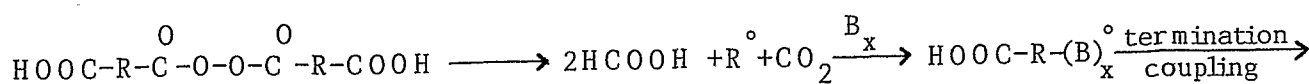
### روشهای سنتز CTPB

CTPB بدو روش رادیکالی و آنیونی سنتز میشود که خلاصه ای از این دو روش در زیر می آید:

الف - پلیمریزاسیون رادیکالی: در این فرآیند جهت شروع پلیمریزاسیون از ترکیبات پراکسید اسیدها

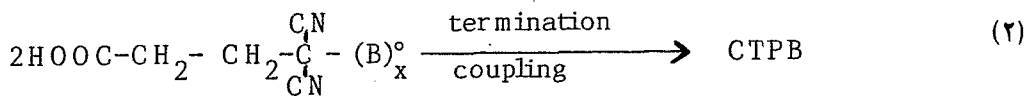
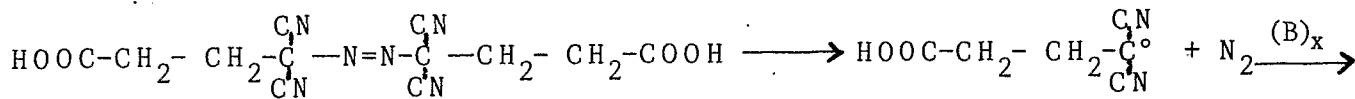
(گلووتاریک اسید پراکسید) یا از AIBN استفاده میگردد که خلاصه دو روش در ذیل آمده است:

- در روش نخست از گلووتاریک اسید پراکسید استفاده میشود.



- در روش دوم از 4,4'-azobis-4-Cyanopentanoic acid (AIBN) بعنوان آغازگر استفاده میشود:

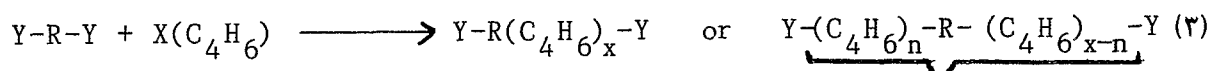
\* Carboxy Terminated Poly Butadiene



ب- پلیمریزاسیون آنیونی

خلاصه‌ای از واکنشهایی که در سنتز آنیونیک انجام میشود و توسط آغازگرهای آلی فلزی قلیائی شروع میگردد

به این صورت است :



ترکیب بوتادین آلی فلزی  $\text{Y} =$  فلز قلیائی  $\text{P} =$  پلیمر

در اینجا افزایش ۴ بوتادین نشان داده شده است در صورتیکه افزایش ۲ نیز ممکن است رخ دهد .

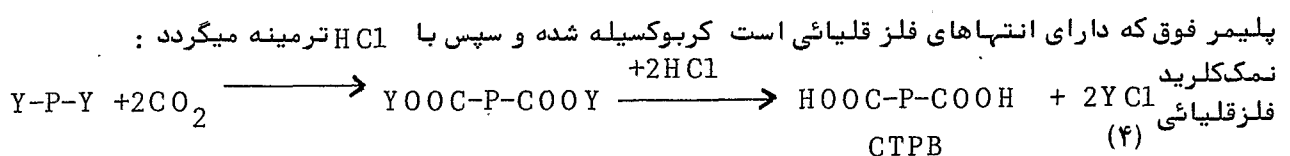
مکانیسم هر دو نوع افزایش و ایزومرهای بوجود آمده در هر یک از این افزایشها در صفحه بعد نشان داده شده

است .

پلی بوتادین حاوی ایزومر سیس زیاد میتواند برای تهیه ولکانیزه‌هاییکه در دماهای خیلی پائین قابلیت انعطاف دارند بکار رود ، در حالیکه پلی بوتادینهای وینیلی بطور جدی در مفید بودنشان بعنوان الاستومرها در دماهای پائین محدود شده‌اند . کاهش در محتوای وینیل نقطه انجماد این پلیمرها را پائین می‌آورد و بنابراین بخصوص وقتیکه این پلیمرها در دماهای پائین مورد استفاده قرار میگیرند مناسب است .

بعدا" دریافته شد که پلیمرهای پخته شده و ترکیب شده دی‌انهای کاندوگیت حاوی محتوای وینیل پائین دارای کشش بالا در دماهای خیلی پائین مثلا" در حدود ۴۰ تا ۷۰ درجه فارنهایت هستند ، و بنابراین درمقابل

شوک از ترکیبات پلیمری که دارای محتوای وینیل بالاتر هستند مقاومتر میباشد .



این پلیمر یک پلیمر telechelic است . پلیمرهای telechelic به پلیمرهایی از وینیلیدن حاوی منومرهایی

که شامل یک گروه فعال روی هر انتهای پلیمر است اطلاق میشود .

نحوه تشکیل ایزومرهای مختلف پلی بوتادینها در زیر آمده است :

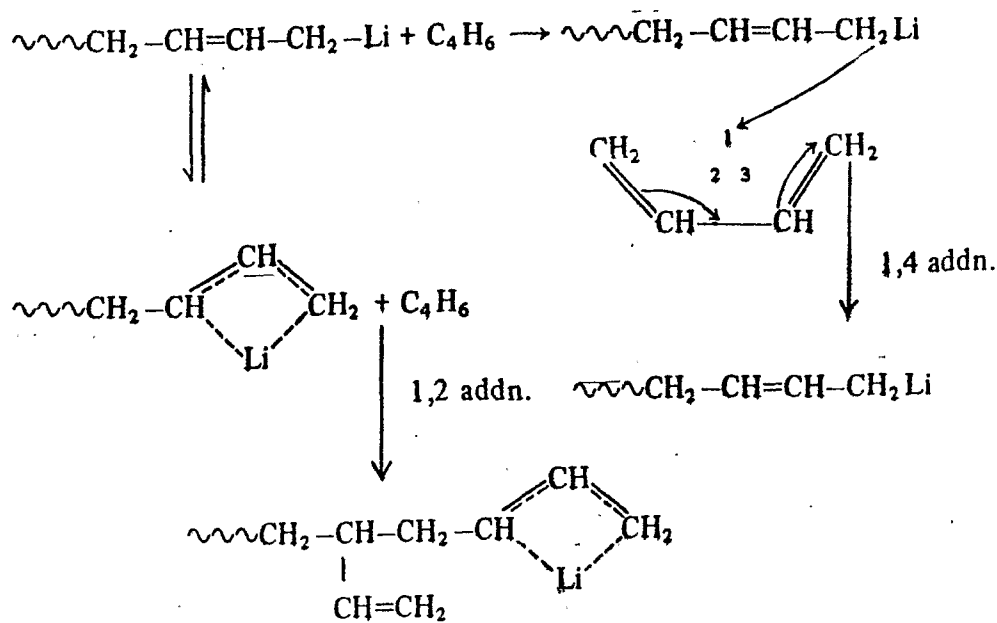


Fig. 1. Localized-delocalized equilibrium of chain ends.

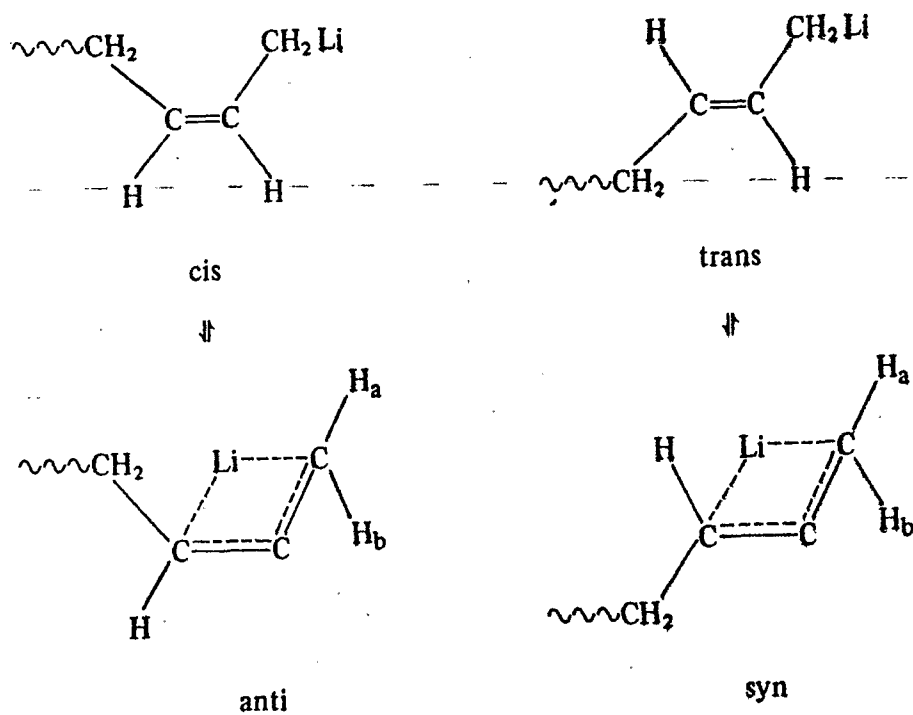
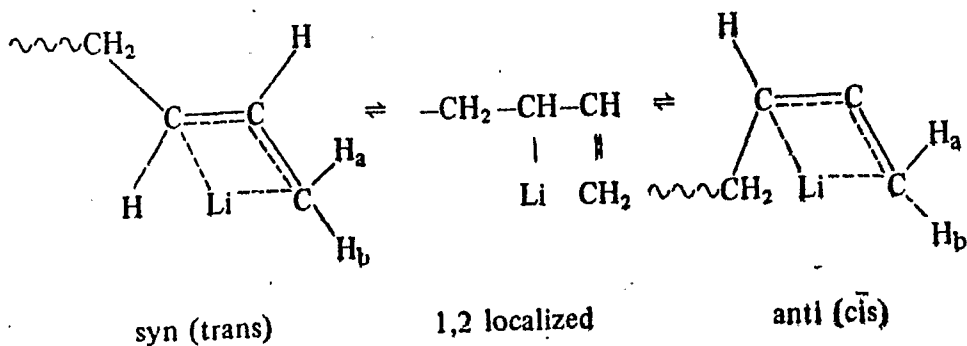


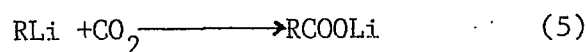
Fig. 2. Localized-delocalized equilibrium.



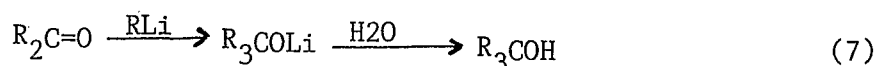
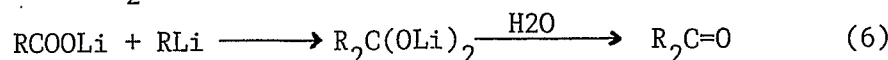
پلیمریزاسیون آنیونی بوتادین را می‌توان با استفاده از فلزات قلیائی و با استفاده از کمپلکسهای آنها، مثل نفتالین یا مشتقات دو فلز هیدروکربنها بعنوان آغازگر، انجام داد. اکثر دستورالعملهای تهیه CTPB به روش آنیونیک بصورت پتنت در اختیار کمپانی نفتی فلیپس می‌باشد. این پتنتها اصولاً استفاده از مشتقات دو فلزی هیدروکربنها را بعنوان آغازگر در حلال هیدروکربنی مناسب دانسته‌اند. ثابت شده است که آغازگرهایی که بر پایه لیتیم بعنوان فلز قلیائی هستند ترجیح دارند و تقریباً همه مدارک علمی تهیه CTPB را به روش آنیونیک تنها از لیتیم برای تهیه آغازگر ذکر کرده‌اند.

پلیمریزاسیون آنیونیک بالقوه یک روش جالبتر از پلیمریزاسیونهای با استفاده از آغازگرهای رادیکال آزاد برای تهیه CTPB می‌باشد. تحت شرایط مناسب، پلیمریزاسیون آنیونی محصولاتی دارای توزیع جرم مولکولی باریک می‌دهد. این برای CTPB بمنظور رسیدن به قدرت کشندگی کافی در پلیمر پخته شده و نیز داشتن ویسکوزیته توده‌ای باندازه کافی پائین، برای پروسسینگ آسان، مطلوب است. هم‌چنین ساختمان میکروی پلیمر می‌تواند بطور قابل ملاحظه‌ای بوسیله تغییر سیستمهای حلال مورد استفاده برای پلیمریزاسیون تغییر نماید. بنابراین حلالهای قطبی ما را به بالا بردن میزان افزایش ۱ و ۲ می‌کشاند در حالیکه حلالهای غیر قطبی غالباً افزایش ۱ و ۴ نشان می‌دهند. انتظار می‌رود تهیه آنیونیک CTPB نتایجی با شاخه‌های جانبی کمتری از پلیمریزاسیونهای رادیکالی بدهد، بنابراین باعث بالا رفتن راندمان پلیمریزاسیون نیز می‌شود. همانند همه پلیمریزاسیونهای آنیونیک، مراقبتهای شدیدی بمنظور جلوگیری از نفوذ آب و اکسیژن در حین تهیه CTPB با روشهای آنیونیک باید انجام شود، همه وسایل بایستی کاملاً خشک باشند همه مواد و حلالها بدقت خالص شده باشند و همه کارها بایستی در یک اتمسفر بی اثر انجام شوند.

بعد از تمام شدن پلیمریزاسیون آنیونی بوتادین، پلیمر بوسیله واکنش با دی‌اکسیدکربن، از انتها کربوکسیله می‌شود، این مرحله نیز در تهیه CTPB آنیونیک مشکلاتی را ببار می‌آورد زیرا واکنشهای توسعه زنجیر می‌تواند رخ دهد و دی‌پلی بوتادین کتون کربینول را بدهد، اینها وزن مولکولی را شدیداً



پهن می‌کنند.



\*Processing



تکنیکهای پلیمریزاسیون زنده را میتوان برای رسیدن به درجه بالایی از کنترل معماری زنجیر بکار بست. مثالهایی از این نوع پلیمرها که میتوانند سنتز شوند شامل کوپلیمرهای بلوکی، پلیمرهای شانه‌ای، پلیمرهای نردبانی و پلیمرهای حلقوی میباشند. این کنترل ساختمان، در پلیمرها خواص فیزیکی متفاوتی میدهد اگر چه آنها از نوع منومرهای ارزان براحتهی قابل دسترس ساخته میشوند.

پلیمرهای سنتزی، مولکولهای دراز زنجیری هستند که دارای واحدهای تکرار شونده هم شکل و یکنواخت (مر) هستند. زنجیرها همگی دارای طول یکسان نیستند. این مولکولهای خیلی بلند بدلیل خواص فیزیکیشان

در مقابل مولکولهای با وزن مولکولی کم بدلیل خواص شیمیایشان مورد توجه هستند.

شاید مفیدترین خاصیت فیزیکی پلیمرها، دانسیته کم آنها در مقابل استحکام آنان است.

وقتیکه پلیمرهای سنتزی ابتدا معرفی شدند، آنها بوسیله آغازگری رادیکال آزاد منومرهای وینیل یا بوسیله تراکم شیمیایی مولکولهای کوچک دو عاملی ساخته شده بودند. دامنه خواص آنها بطور محسوسی باریک بود، کوپلیمرهای اتفاقی\* بعداً وارد صحنه شدند و دامنه خواص فیزیکی مفید نظیر الاستیسیته، قابلیت تحمل فشار و استحکام را بسیار گسترده کردند. بنابراین شیمیستهای پلیمری دریافته‌اند که مواد آنها نمیتواند با خواص پلیمرهای طبیعی نظیر پشم، ابریشم، لاستیک، پی و تار عنکبوت رقابت کند. پلیمرهای طبیعی عموماً "پلیمرهای تراکمی هستند که بوسیله افزایش واحدهای منومری در آن واحد به انتهای زنجیر پلیمر در حال رشد ساخته میشوند. پلیمریزاسیون همه زنجیرها در اوزان مولکولی مشخصی متوقف میشود. شیمیستهای سنتزی دریافته بودند که بعضی اوقات برای آگاهی کامل از جزئیات طبیعت، تکنیکهای سنتزی جدیدی مورد نیاز است.

رشد مرسوم زنجیر پلیمریزاسیون، بعنوان مثال رادیکال آزاد شامل چهار مرحله اصلی است :

1) مراحل شروع 2) پیشرفت 3) انتقال زنجیر 4) خاتمه .

همانطوریکه قبلاً در سال ۱۹۳۶ زیگلر (۱) طرح کرده، پلیمریزاسیون آنیونی استایرن و بوتادین بوسیله افزایش متوالی منومر به یک آغازگر آلکیل لیتیم بدون انتقال زنجیر یا پایان پذیرفتن انجام شد. در حین پلیمریزاسیون بدون انتقال، تعداد مولکولهای پلیمر ثابت باقی میماند. از آنجائیکه پایان یافتنی وجود ندارد انتهای زنجیر آنیونی فعال بعد از اینکه تمام منومرها پلیمریزه شدند باقی میماند، وقتیکه منومرهای تازه افزوده میشوند، پلیمریزاسیون دوباره آغاز میشود.

نام پلیمریزاسیون زنده بوسیله زوارک (۲) بزای این روش گذاشته شد زیرا انتهای زنجیر فعال باقی میمانند تا کشته شوند. قبل از کار کلاسیک زوارک، فلوری (۳) خواصی که با پلیمریزاسیون زنده اتیلن اکسید که با آغازگری الکوکسیدها ارتباط دارند را شرح داد. فلوری توجه کرد که از آنجا که همه انتهای زنجیر با سرعت یکسان رشد میکنند، وزن مولکولی بوسیله مقدار آغازگر مورد استفاده در برابر منومر (معادله (۱) تعیین میشود:

$$\text{درجه پلیمریزاسیون} = \frac{[\text{منومر}]}{[\text{آغازگر}]}$$

دیگر خاصیت پلیمرهایی که بوسیله پلیمریزاسیون زنده تولید شدند، توزیع وزن مولکولی خیلی باریک است

• پلی دیسپرسیته (D) یک توزیع Poisson دارد.

$$D = \frac{M_w}{M_n} = 1 + \left( \frac{1}{dp} \right) \quad (8)$$

•  $M_w$  متوسط وزن مولکولی است که بوسیله تفرق نور تعیین شده.

•  $M_n$  متوسط وزن مولکولی است که بوسیله اسمومتری تعیین شده.

•  $dp$  درجه پلیمریزاسیون (تعداد واحدهای منومر به ازاء هر زنجیر) است.

• میتوان مقادیر  $M_n$  و  $M_w$  را بوسیله دستگاه GPC تعیین کرد.

یک پلیمریزاسیون زنده را میتوان بوسیله رسم کردن وزن مولکولی پلیمر در مقابل مقدار تبدیل، از پلیمریزاسیون رادیکال آزاد یا پلیمریزاسیون تراکمی تشخیص داد. در یک پلیمریزاسیون زنده وزن مولکولی بطور مستقیم با مقدار تبدیل متناسب است (شکل ۲ خط A). در یک پلیمریزاسیون رادیکال آزاد یا دیگر پلیمریزاسیونهای غیر زنده، پلیمر با وزن مولکولی بالا در مراحل ابتدائی تشکیل میشود (شکل ۳ خط B) و در یک پلیمریزاسیون تراکمی پلیمر با وزن مولکولی بالا تنها وقتیکه تبدیل به ۱۰۰٪ میرسد تشکیل میشود (شکل ۳ خط C).

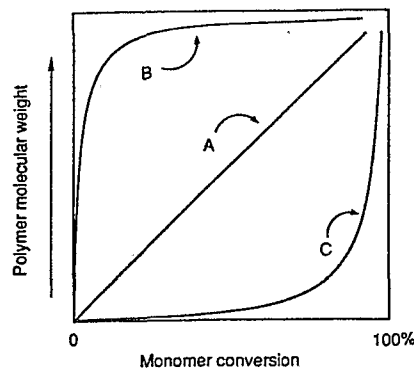


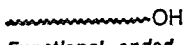

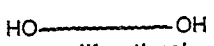
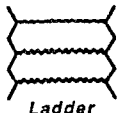


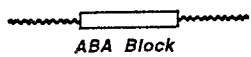



Fig. 3. Molecular weight conversion curves for various kinds of polymerization methods: (A) living polymerization; (B) free-radical polymerization; and (C) condensation polymerization.

## تعدادی از اشکال عمومی پلیمریزاسیون زنده :

تکنیکهای پلیمریزاسیون زنده دو ابزار قوی و مخصوص را برای طراحی زنجیر پلیمر در اختیار شیمیست سنتزی میگذارند : ۱ - سنتز کوپلیمرهای بلوکی بوسیله افزایش پشت سر هم منومرها . ۲ - سنتز پلیمرهای با انتهای گروههای عاملی بوسیله خاتمه دادن انتخابی انتهای زنده با معرفهای مناسب .

اشکال معماری اصلی قابل دسترس که با این دو موضوع اصلی شروع میشوند در جدول ۱ همراه با کاربردهای انواع پلیمر مختلف لیست شده اند .

**Table 1.** Architectural forms of polymers available by living polymerization techniques.

	Polymer	Application			
1	 <i>Functional ended</i>	Dispersing agents Synthesis of macromonomers	7	 <i>Star</i>	Rheology control Strengthening agents
2	 <i>α,ω-difunctional</i>	Elastomers synthesis Chain extension Cross-linking agents	8	 <i>Ladder</i>	High-temperature plastics Membranes Elastomers
3	 <i>AB Block</i>	Dispersing agents Compatibilizers for polymer blending	9	 <i>Cyclic</i>	Rheology control
4	 <i>ABA Block</i>	Thermoplastic elastomers	10	 <i>Amphiphilic network</i>	Biocompatible polymers
5	 <i>Graft</i>	Elastomers Adhesives			
6	 <i>Comb</i>	Elastomers Adhesives			

اگرچه پلیمریزاسیون زنده تنها مقدار کمی از منومرها تکمیل شده است ، تعداد زیادی از دیگر سیستمها ، باندازه کافی با این تئوری سازگاری دارند که برای سنتز طیف وسیعی از ساختمانهای زنجیر پلیمر مختلف نشان داده شده در شکل ۱ مفید باشند . عموماً سیستمهای زنده درست رفتار تنها احتیاج به یک آغازگر و منومر دارند همانطوریکه در پلیمریزاسیون آنیونی استایرن ، دیانها و اتیلن اکسید رخ میدهد . برای افزایش تعداد منومرها ، فرآیند پیچیدهتری نیاز است تا انتقال زنجیر و خاتمه را عقب بیانندازد . این سیستمها ، از آغازگرها ، کاتالیزورها و بعضی مواقع پایدار کننده های انتقال زنجیر استفاده میکنند . آغازگر رشد زنجیر را شروع میکند و در همه سیستمها ( یا حداقل قسمتی از آن ) تا تبدیل شدن به انتهای زنجیر غیر قابل رشدی مورد حمله قرار میگیرد . کاتالیزور برای شروع کنندگی و پیشرفت لازم است ولی مصرف نمیشود . پایدار کننده انتهای زنجیر معمولاً سرعت

پلیمریزاسیون را کم میکند. وقتیکه کاتالیزور یکاسید لوئیس (قبولکننده جفت الکترون) است، پایدارکننده یکبازلوئیس (دهنده جفت الکترون) خواهد بود و بالعکس. در همه سیستمها مرحله شروع بایستی سریعتر (یامشابه) از مرحله پیشرفت زنجیر باشد تا کنترل وزن مولکولی حاصل شود. اگر سرعت آغاز کمتر از سرعت پیشرفت باشد، زنجیرهای اولیه تشکیل شده بلندتر از زنجیرهای بعدی میشوند. اگر آغازگر با ساختمانی مشابه با آنچه در زنجیر در حال رشد است انتخاب شود، سرعت آغاز مطمئناً با سرعت پیشرفت قابل مقایسه خواهد بود. در تعدادی از سیستمهای زنده اگر منومر اضافی موجود باشد بهتر عمل می کنند ممکن است دلیلش این باشد که انتهای زنده بوسیله کمپلکس شدن با منومر (۴) پایدار شود.

یونهای یونیزه کننده بلند در سیستمهای پلیمریزاسیون زنده از یونهای یونیزه کننده کوتاه\* موثرتر هستند حتی وقتیکه مرکز یونی تنها بطور غیر مستقیم درگیر شده باشد. فرآیندهای آنیونی، کاتیونی، کووالانسی و رادیکال آزاد برای پلیمریزاسیون زنده وجود دارد که در اینجا فرآیند آنیونی مورد نظر ماست.

#### پلیمریزاسیون آنیونی

اگر چه پلیمریزاسیون اتیلن اکسید (۵)، دیانها (۶) و استایرن (۷) بوسیله فلزات قلیائی و ترکیبات آنها از سالها پیش شناخته شده است، اکثر مطالعات روی پلیمریزاسیون آنیونی در حدود ۲۰ سال گذشته انجام شده اند. میان معدود افرادی که در این زمینه در ۱۹۳۰ کار کرده اند بخصوص کار آقای زیگلر قابل توجه است. وی در مطالعه اش روی آغازگری متال الکیل با استایرن و دیانها در حلالهای هیدروکربنی بطور وضوح دریافت (۸) که تنها مراحل شروع و توسعه رخ میدهد و بنابراین سیستمها پلیمرهای زنده بودند که تا اندازه ای حدود ۲۰ سال بعد توسط زوارک شرح داده شد. مراکز فعال در محلول پایدار بودند و تا مدت های طولانی بدون واکنشهای پایانی باقی میمانند.

پلیمریزاسیون آنیونی حاوی لیتیم و منومرهای غیر قطبی موقعیت جالب و اهمیت خاصی را برای بدست آوردن واکنشهای فاقد خاتمه پذیری خود بخودی بدست آورده است، ساختاری که اولین بار بوسیله زیگلر شناخته شده بود. طبیعت بدون انتهای این سیستمها مطالعات سینتیکی را تسهیل میکند. تهیه پلیمرهای توزیع وزن مولکولی باریک و اوزان مولکولی قابل پیش بینی، سنتز کوپلیمرهای بلوکی با ترکیب و وزن مولکولی یکسان و همشکل را آسان مینماید و واکنشهای خاتمه پذیر کنترل شده را مجاز میسازد که پلیمرهای ستاره ای

\*large counterion

\*\*small counterion

یا شانه‌ای می‌توانند براحتی از زنجیرهای دارای گروه‌های عاملی در یک یا دو انتهای آن تشکیل شوند. پیشرفت بعدی در این زمینه کشف حلال‌های مناسب بود. آمونیاک مایع در بعضی مطالعات ابتدائی مورد استفاده قرار گرفت ولی حلال خوبی برای بسیاری از پلیمرها نبود. کشف آنکه اترهای حلقوی (بویژه تتراهیدرو فوران) احتیاجات را برآورده میکنند و آنکه آنها بعلاوه تشکیل سیستم‌های آغازگری مناسب نظیر سدیم نفتالن (۹) را تسهیل میکنند این زمینه کاری را با پیشرفت سریعی مواجه ساخت.

بطور وضوح پلیمریزاسیون توسط عناصر الکتروپازتیو\* گروه‌های فلزات قلیائی و قلیائی خاکی توسعه

یافت. اگرچه کلسیم و باریم هردو می‌توانند بعنوان آغازکننده مورد استفاده قرار گیرند (۱۰) بیشتـر

مطالعات روی فلزات قلیائی و مشتقات آنها انجام شده است. دی‌اتیل منیزیم همچنین موجب پلیمریزاسیون

متیل متاکریلات در تتراهیدرو فوران میشود ولی موجب پلیمریزاسیون استایرن نمیشود، بنابراین می‌تواند

بوسیله بی فنیل منیزیم در هگزامتیل فسفرآمید پلیمریزه شود (۱۱). هر گونه مطالعه جزئیات پلیمریزاسیون

احتیاج به این دارد که آغازگرهای قابل حل در درجه بالاتری از خلوص قابل دسترس باشند. این نوع احتیاجات

است که قدرت انتخاب را محدود میکند.

لیتیم آلکیلها براحتی بوسیله واکنش فلز با آلکیل کلریدها تهیه میشوند. آنها در حلال‌های هیدروکربنی

که در تهیه شان مورد استفاده قرار می‌گیرد قابل حل هستند (باستثناء متیل لیتیم)، لیتیم کلرید ته‌نشین

میشود و می‌تواند خارج گردد. آلکیلها و آریلهای دیگر فلزات قلیائی تحت این شرایط غیر قابل حل هستند

و جدا کردن آنها مشکل است. بعلاوه، محصولات جفت شده تشکیل میشود (واکنش ورز - فیتیگ). \*\*

آنها به اترها و حلال‌های کروماتیک حمله میکنند خیلی راحت تر از آنکه ترکیبات لیتیم حمله میکنند

و بهترین و بهترین محصول بوسیله واکنش فلز با آلکیلها جیوه تهیه میشود. در اینکه یک محصول

خالص بتواند تشکیل شود مقداری تردید است بویژه از آنجاکه آلکیلها جیوه بسختی خالص میشوند.

شکستن اترها همچنین بوسیله فلزات قلیائی می‌تواند برای تولید آریلهای فلز قلیائی مورد استفاده قرار

گیرد. مشترک ترین مثال کیومیل پتاسیم \*\*\* است که بوسیله شکستن کیومیل متیل اتر توسط آلیاژ سدیم

- پتاسیم تولید میشود. متوکسید فلز قلیائی بعنوان یک محصول جانبی تشکیل میگردد که در حلال‌های اتری

مورد استفاده غیر قابل حل است و می‌تواند جدا شود.

\*electropositive

\*\* coupling products

\*\*\*cumyl potassium

ترکیبات ارگانو لیتیم بین مشتقات آلی فلزات قلیائی بی نظیر هستند از آنجا که عموماً "خواص مشخصه ترکیبات کووالانس و یونی را نشان میدهند بنابراین ترکیبات ارگانو لیتیم نه تنها در حلالهای بازی نظیر اترها، بلکه در حلالهای هیدروکربنی نیز محلول هستند. آنها بهم میپیوندند تا در حالت جامد، در محلول و در فاز گازی بصورت یک توده متراکم درآیند. ساختمان و طبیعت پیوند در توده‌های ارگانو لیتیم بطور ابتدائی از مطالعات کریستالوگرافی اشعه ایکس ثابت شده است. هر دو اتیل لیتیم و متیل لیتیم ساختمانهای تقریباً "تترامری در حالت جامد دارند که لیتیم هر کدام از چهار وجهیها با گروههای آلکیل پیوند شده، وجوه چهار وجهی را اشغال کرده است. بر عکس سیکلو هگزیل لیتیم با دو مولکول بنزن بطور مشترک کریستالیزه میشود تا تشکیل یک ساختمان هگزامری را در حالت جامد بدهد که لیتیم، هر کدام از هشت وجهیها را که شش گروه آلکیل به شش وجه پیوند شده‌اند و یک مولکول بنزن بالای هر کدام از دو وجه خالی روی دو طرف مقابل هشت وجهی قرار دارند را اشغال کرده است شکلهای ۴ تا ۱۶ این ساختمانها را نشان میدهد.

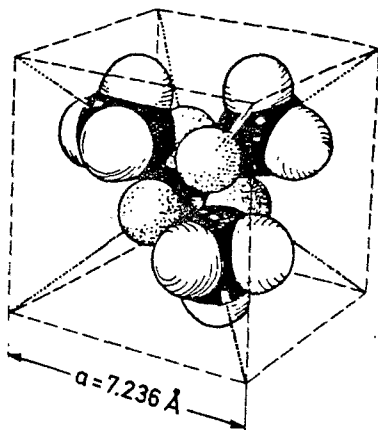


Fig. 4. Model of a tetrameric unit in the crystal structure of methyl lithium. (Reprinted with permission from Ref. <sup>9)</sup>, Copyright 1970, Elsevier Sequoia S.A.)

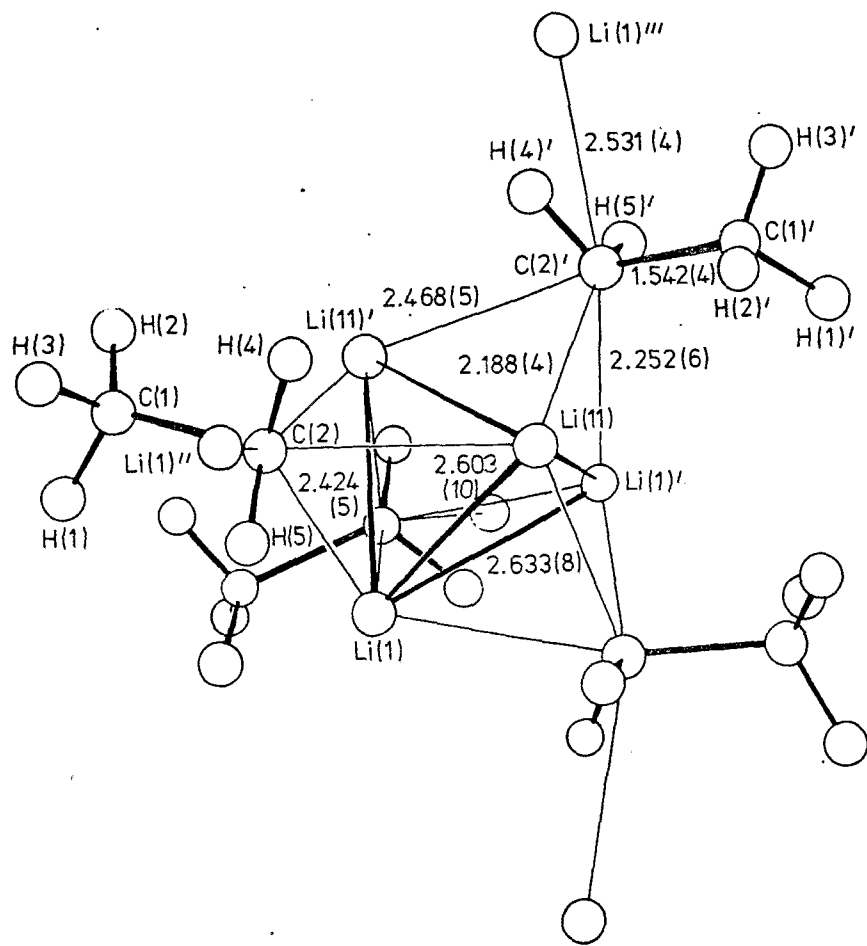


Fig. 5. Crystal structure of ethyllithium (Reprinted with permission from Ref. <sup>8)</sup>, Copyright 1981 Elsevier; Sequoia S.A.)

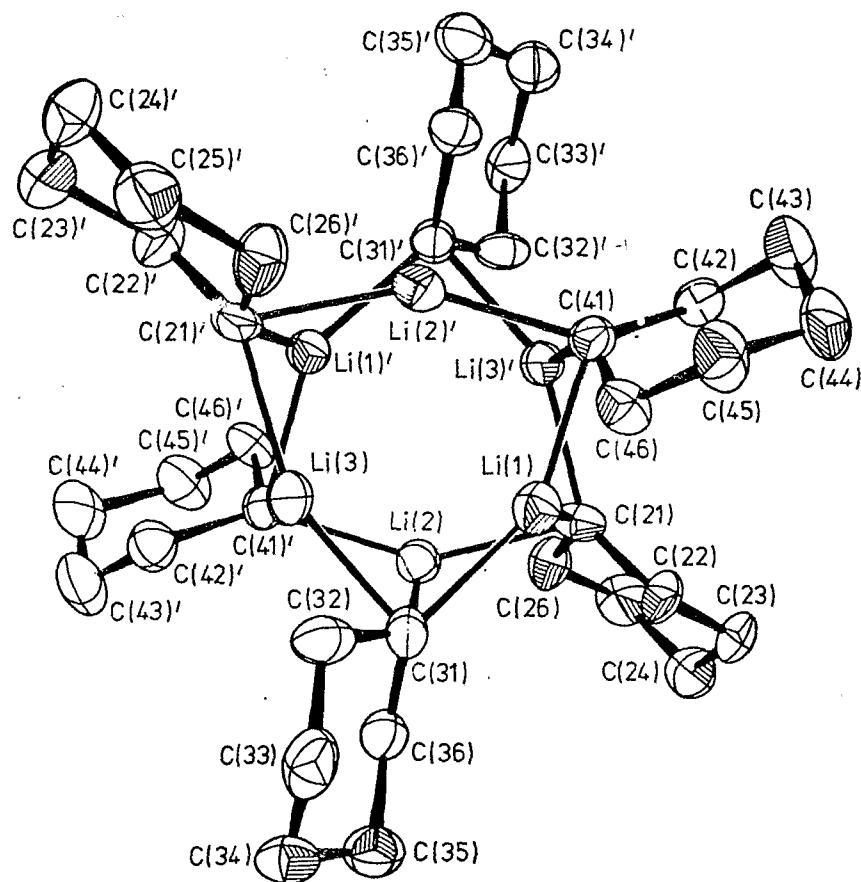


Fig. 6. Crystal structure of cyclohexyllithium. (Reprinted with permission from Ref. <sup>10)</sup>, Copyright