

**Atom
Transfer
Radical
Polymerization**

**Reversible-Deactivation Radical
Polymerization**

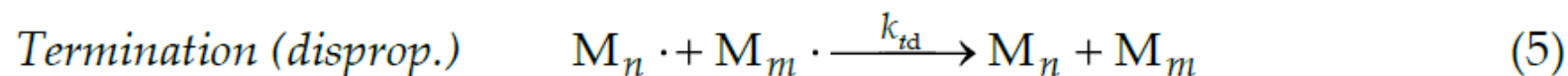
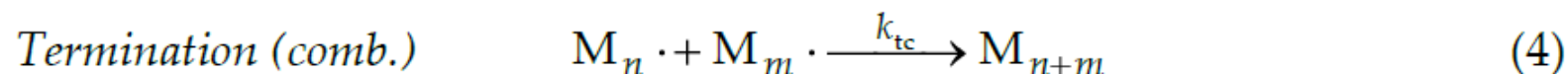
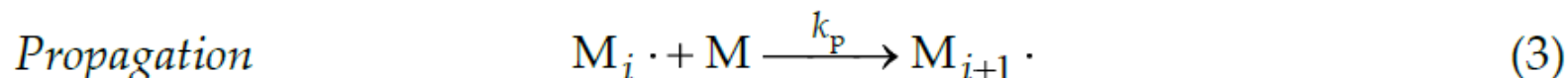
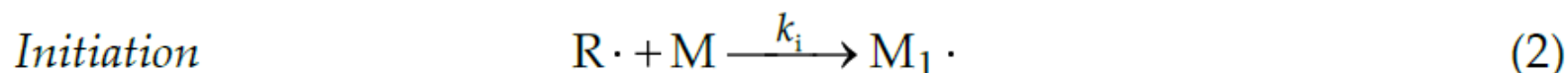
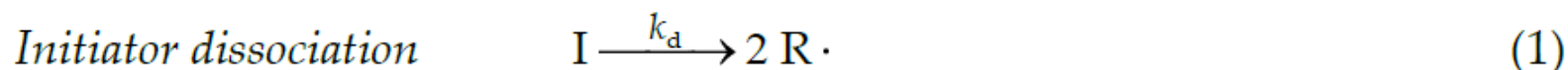
or

Controlled Radical Polymerization

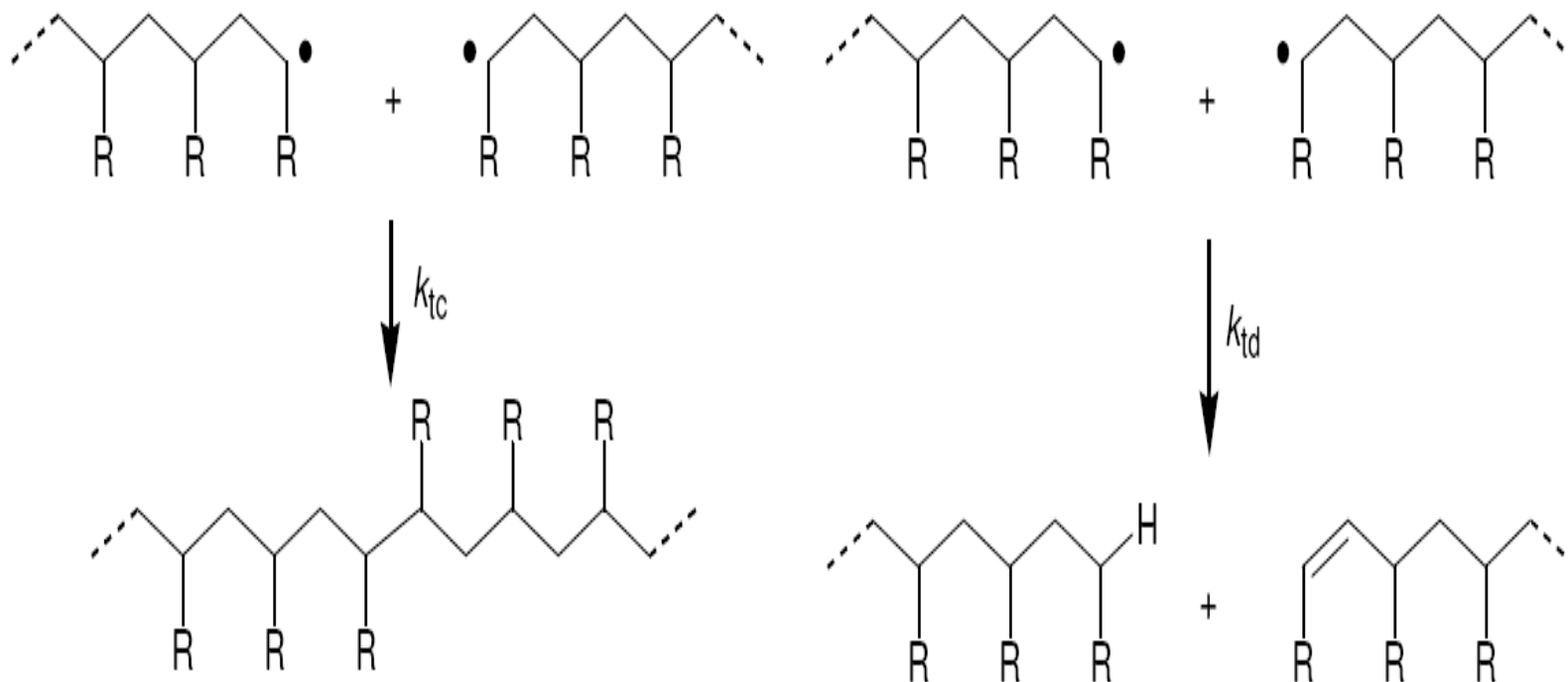
or

Living Radical Polymerization

Ριζικός Πολυμερισμός



Ριζικός Πολυμερισμός-Αντιδράσεις Τερματισμού



Συνένωση

Ανακατανομή

Μειονεκτήματα Συμβατικού Ριζικού Πολυμερισμού-CRP

- Αναπτυσσόμενες ρίζες πολύ δραστικές.
- Χρόνος ζωής ριζών πολύ μικρός («1sec).
- Ταχύτητα διάδοσης πολύ μεγάλη-Μικρή ταχύτητα έναρξης.
- Μεγάλες κατανομές μοριακών βαρών.
- Αδυναμία προσδιορισμού συγκεκριμένου μοριακού βάρους.
- Αδυναμία σχηματισμού δισυσταδικών συμπολυμερών με διαδοχική προσθήκη μονομερών (δεν μπορούν να σχηματιστούν πολύπλοκες δομές).

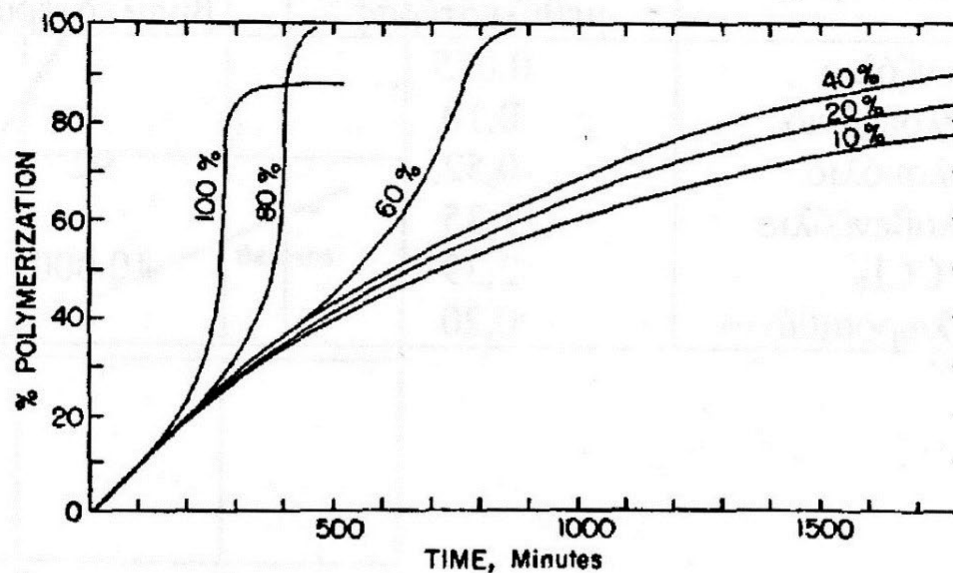
Συμβατικός Ριζικός Πολυμερισμός

$$X_n = \frac{[M]}{[I]^{1/2}}$$

$$R_p = K [M][I]^{1/2}$$

- Εάν η απόδοση του πολυμερισμού σταματήσει ~30% και η συγκέντρωση του διαλύματος σε μονομερές δεν υπερβεί το 40% τότε η κατανομή MB, D, κυμαίνεται από: **D=1.5-2.0**

Φαινόμενο TROMMSDORFF



Φαινόμενο Trommsdorff. Πολυμερισμός μεθακρυλικού μεθυλεστέρα στους 50°C με βενζοϋλοϋπεροξείδιο σε διάλυμα βενζολίου. Συγκέντρωση μονομερούς: 10%, 20%, 40%, 60%, 80% και 100%.

Κριτήρια για Ελεγχόμενο-Ζωντανό Πολυμερισμό

1. Κινητική συμπεριφορά πρώτης τάξης.
2. Ελεγχόμενος βαθμός πολυμερισμού.
3. Στενή κατανομή μοριακών βαρών.
4. Πολυμερικές αλυσίδες που 'ζουν' για μεγάλο χρονικό διάστημα.
5. 100% απόδοση.
6. Σύνθεση δισυσταδικών συμπολυμερών.

Πολυμερικές αλυσίδες που **‘ζουν’** για μεγάλο χρονικό διάστημα

- Πρέπει να είναι αμελητέες οι αντιδράσεις τερματισμού και μεταφοράς. Έτσι όλες οι αλυσίδες διατηρούν τα ενεργά τους κέντρα ακόμα και μετά την πλήρη μετατροπή όλου του μονομερούς. Η διάδοση έτσι είναι δυνατόν να συνεχιστεί με την προσθήκη νέας ποσότητας μονομερούς και να σχηματιστούν με αυτό τον τρόπο δισυσταδικά συμπολυμερή.

Προϋποθέσεις για Ελεγχόμενο-Ζωντανό Ριζικό Πολυμερισμό

- Περιορισμός των αντιδράσεων τερματισμού. Σταθερή και χαμηλή συγκέντρωση αναπτυσσόμενων ριζών μειώνει το λόγο της ταχύτητας τερματισμού προς τη ταχύτητα διάδοσης.
- Μεγάλη ταχύτητα έναρξης σε σχέση με αυτή της διάδοσης.
- Γρήγορη εναλλαγή μεταξύ χημικών ειδών διαφορετικής δραστηριότητας.
- Το σύστημα πολυμερισμού πρέπει να είναι ομογενές ώστε τα ενεργά κέντρα να είναι εύκολα προσιτά από τα μόρια του μονομερούς.
- Ο βαθμός πολυμερισμού δεν πρέπει να είναι ιδιαίτερα υψηλός γιατί η αναλογία σε απενεργοποιημένες αλυσίδες στο μίγμα αυξάνεται όχι μόνο με την αύξηση της σταθεράς ταχύτητας τερματισμού αλλά και με το μήκος της μακρόριζας. Για να επιτευχθεί αυτό χρειάζεται υψηλή συγκέντρωση απαρχητή και αναπτυσσόμενων αλυσίδων.

Πλεονεκτήματα RDRP

- Μεγάλος αριθμός μονομερών που μπορούν να πολυμεριστούν.
- Εμπορικά διαθέσιμοι απαρχητές.
- Συνθήκες πολυμερισμού.
- Μακρομοριακή αρχιτεκτονική?
- Υβριδικά μόρια.
- Πολυμερισμοί από επιφάνειες.

Μειονεκτήματα-RDRP

- Παρόμοιες Χημειο-, Τοπο- και Στερεοεκλεκτικότητες.
- Παρόμοιους Λόγους Δραστηκότητας.
- Περιορισμένο έλεγχο Τακτικότητας.
- Αναπόφευκτο τερματισμό.

Developed 'Living'/Controlled Radical Polymerizations (ATRP, NMRP, RAFT)



ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ-RDRP

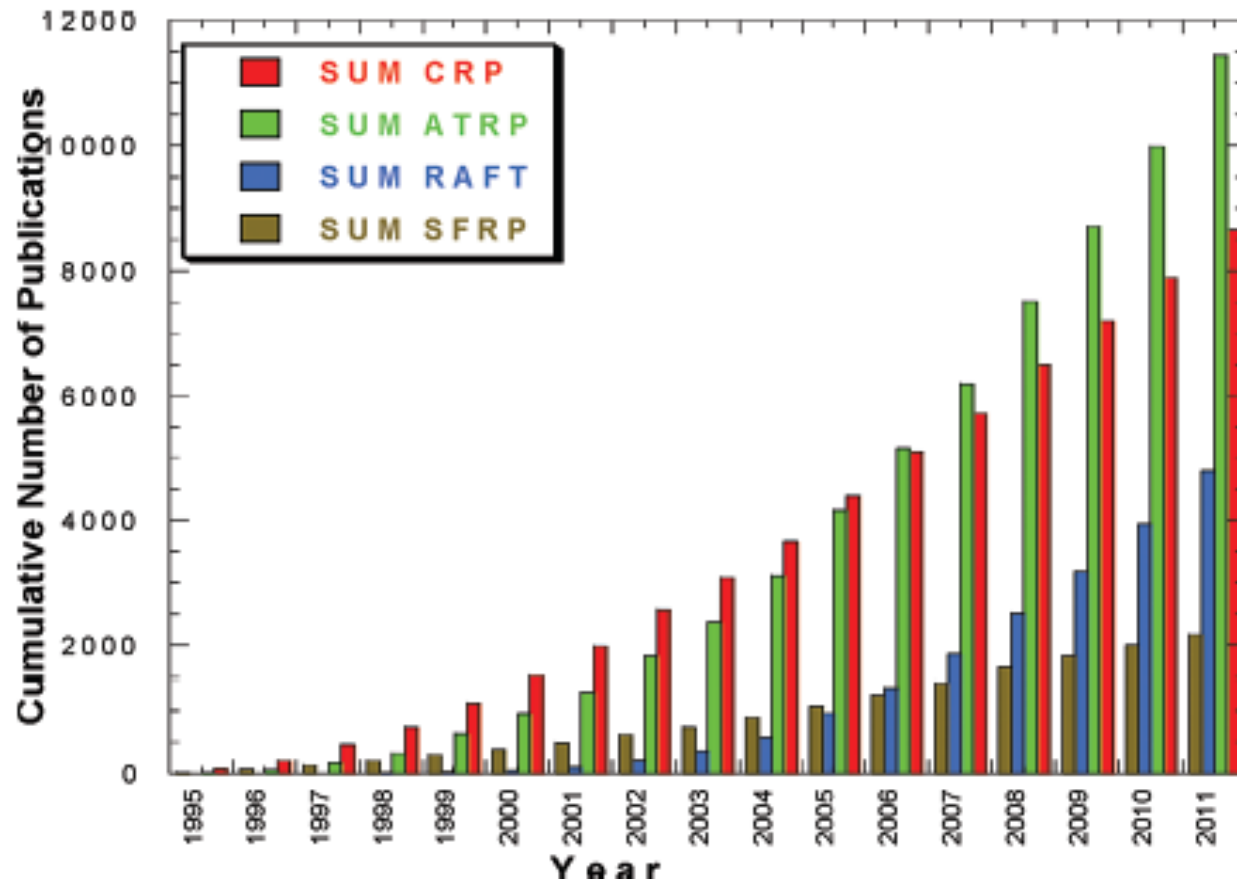
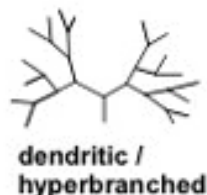


Figure 1. Results of SciFinder search on various RDRP systems as of December 30, 2011. A detailed explanation of terms is provided in the text.

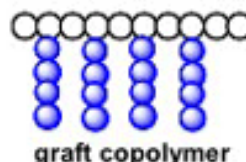
What Can Controlled/Living Polymerizations Do ?

$DP_n = \Delta[M]/[I]_0$; $200 < M_n < 10^6$ (or more?); $1.01 < M_w/M_n < 1.5$ & designed MWD; tacticity

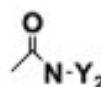
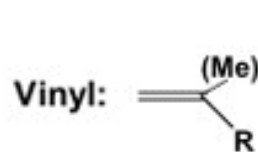
Topologies:



Compositions:



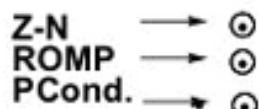
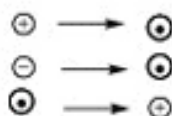
Monomers:



-Ar (Sty), Vi (Bu & IP),
Pyr, CN, Cl, Br, Me, H

Systems: bulk, solution (org., H₂O, CO₂), suspension, emulsion, ...

Transformations:



Hybrids:

synthetic/natural
organic/inorganic
surfaces; IPN; etc.

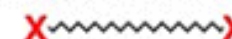
Functionalities:



side-functional groups



end-functional polymers



telechelic polymers



site-specific
functional polymers



macromonomers

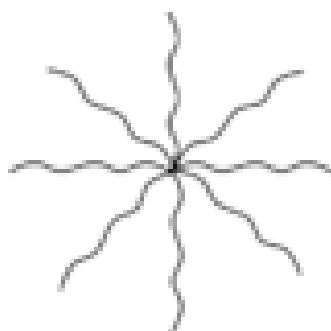


multifunctional

МАКРОМОЛИАКХ АРХИТЕКТОНИКХ



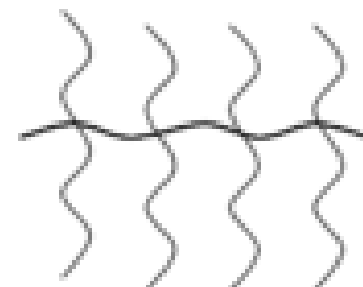
Block copolymer



Star polymer



Comb polymer



Brush polymer



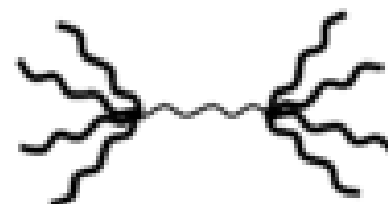
AB_2 star



Palm-tree AB_n



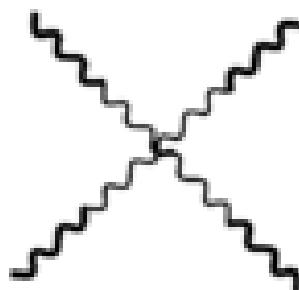
H-shaped B_2AB_2



Dumbbell (pom-pom)



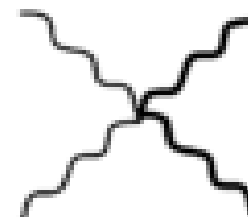
Ring block



Star block AB_n



Coil-cycle-coil



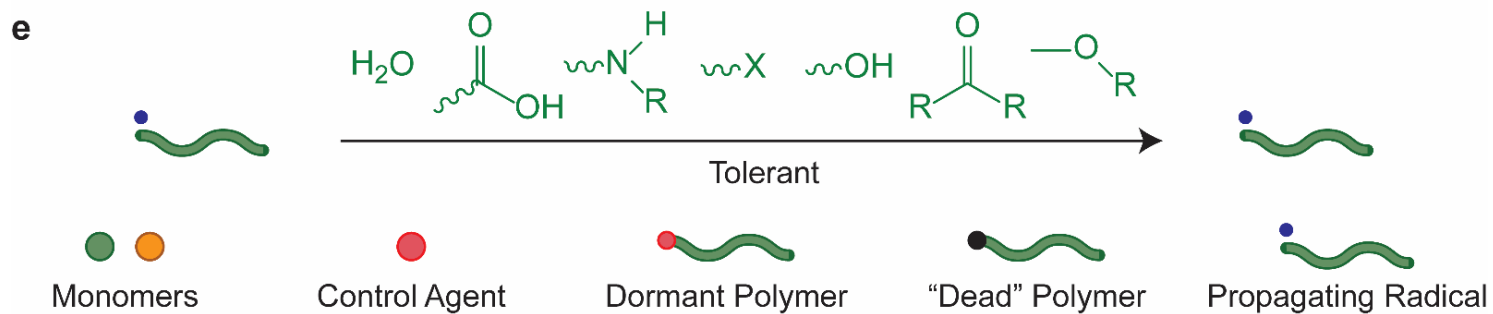
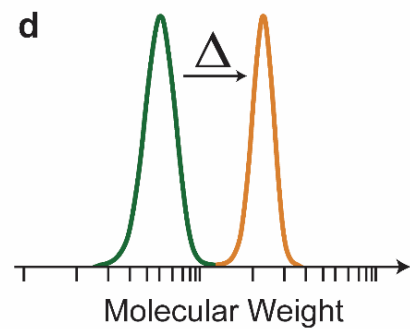
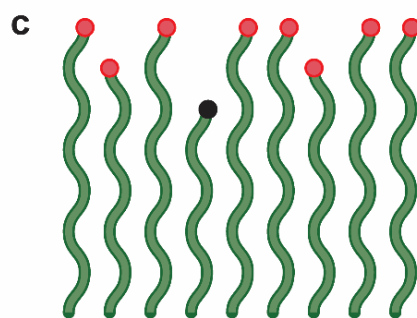
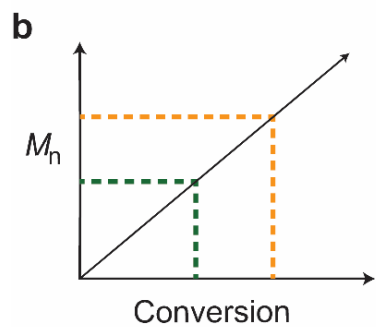
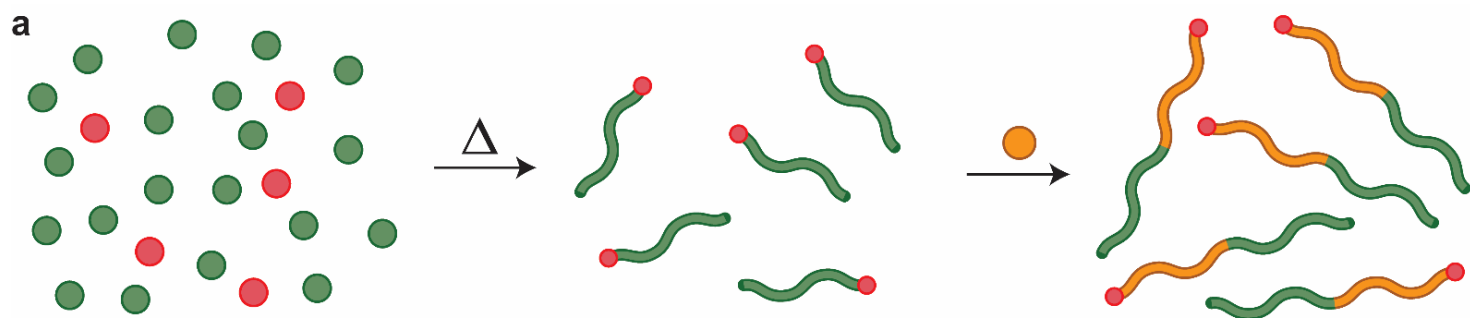
Star A_nB_n

Ελεγχόμενοι Ριζικοί Πολυμερισμοί

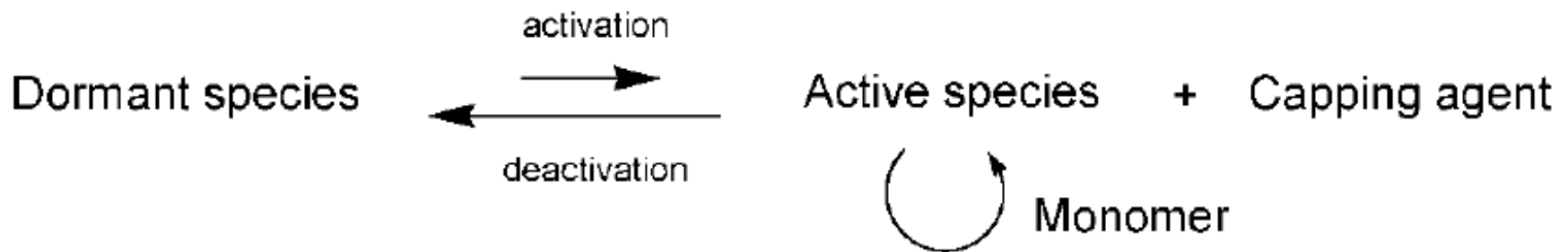
- Σημαντικότερη προϋπόθεση για να είναι ελεγχόμενος ο ριζικός πολυμερισμός είναι να παραμένει μικρή η συγκέντρωση των ριζών, το οποίο έχει ως συνέπεια τον περιορισμό των αντιδράσεων τερματισμού.

Ελεγχόμενοι Ριζικοί Πολυμερισμοί:

- **ATRP** (Atom Transfer Radical Polymerization)
- **NMRP** (Nitroxide-Mediated Radical Polymerization)
- **RAFT** (Reversible Addition Fragmentation Transfer Polymerization)



Γενικός Μηχανισμός για Ελεγχόμενους Ριζικούς Πολυμερισμούς



- Αποκαθίσταται μια ισορροπία μεταξύ ανενεργών (δεν είναι ικανά να προκαλέσουν ούτε διάδοση ούτε τερματισμό) και ενεργών κέντρων
- Η ισορροπία πρέπει να είναι μετατοπισμένη προς τα ανενεργά κέντρα και η εναλλαγή μεταξύ τους πρέπει να είναι πολύ γρηγορότερη από την διάδοση του πολυμερισμού

Ελεγχόμενοι Ριζικοί Πολυμερισμοί

- Η δραστική ρίζα είναι διαθέσιμη για διάδοση για 1 ms πριν απενεργοποιηθεί αντιστρεπτά και μείνει σε αδράνεια για περίπου 1 min.
- Ο συνολικός χρόνος ζωής των αναπτυσσόμενων ριζών εξακολουθεί να είναι $1000 \times 1 \text{ ms} = 1 \text{ s}$, ο ίδιος δηλαδή με τον συμβατικό ριζικό πολυμερισμό με την μεγάλη διαφορά όμως ότι τώρα παρεμβάλλονται $1000 \times 1 \text{ m}$ μη ενεργές περίοδοι ενδιάμεσα.
- Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να αυξάνεται ο χρόνος ζωής της αναπτυσσόμενης αλυσίδας από 1 s σε 1 day δίνοντας έτσι έλεγχο στο σύστημα.

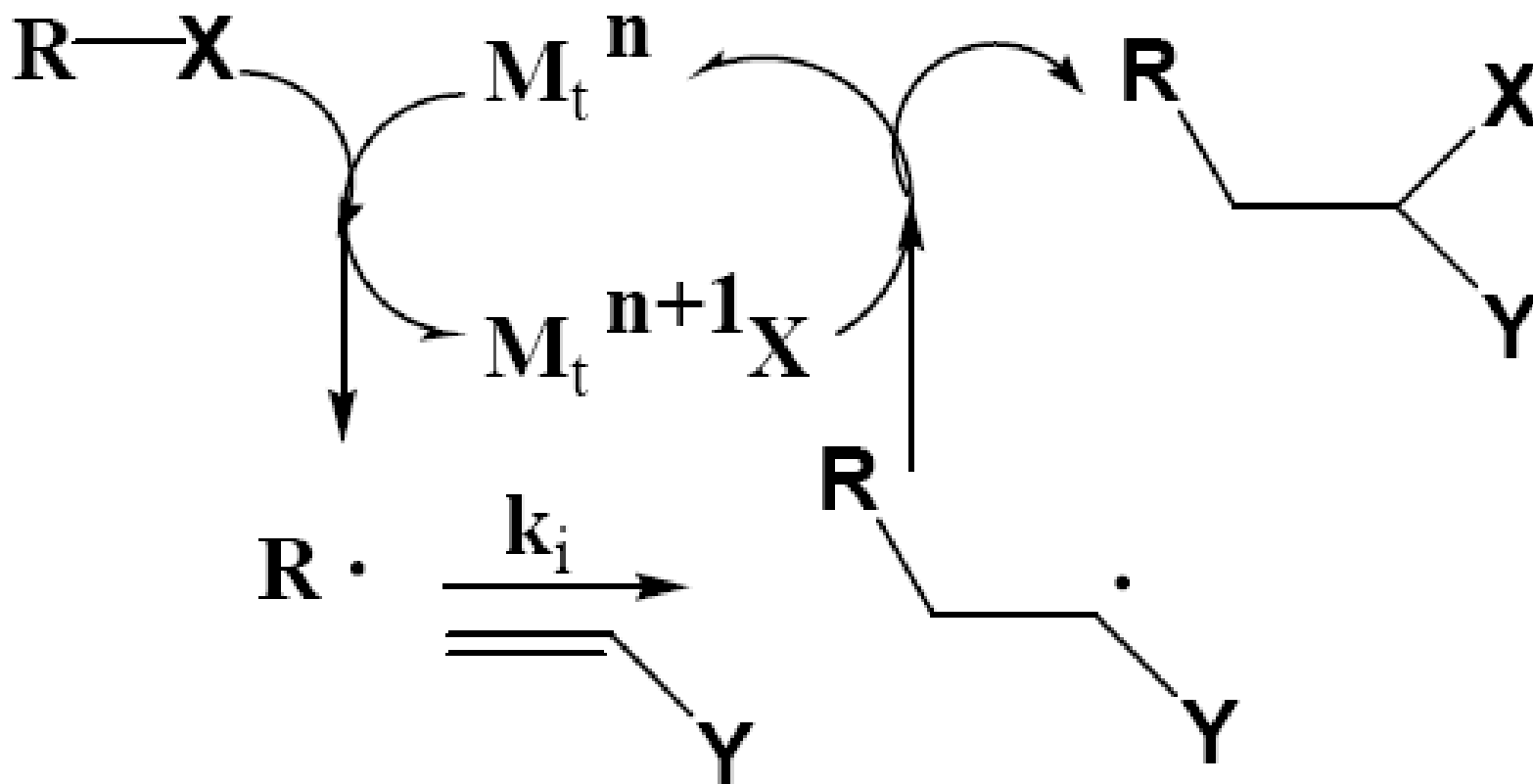
Αντίδραση Morris S. Kharasch (1940)



- Αντίδραση μεταξύ ενός αλκυλαλογονιδίου και ενός αλκενίου
- Anti-Markovnikov προσθήκη
- Η αντίδραση αυτή καταλύεται από σύμπλοκα μετάλλων μετάπτωσης μέσω ενός οξειδο-αναγωγικού μηχανισμού

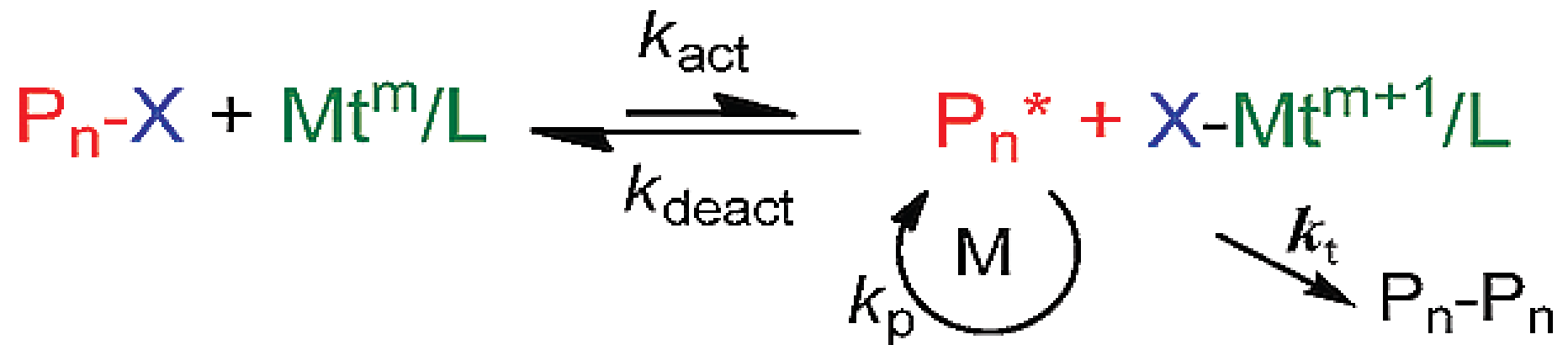
Μηχανισμός ATRP

- Έναρξη μέσω οξειδοαναγωγικής ενεργοποίησης αλκυλαλογονιδίου.

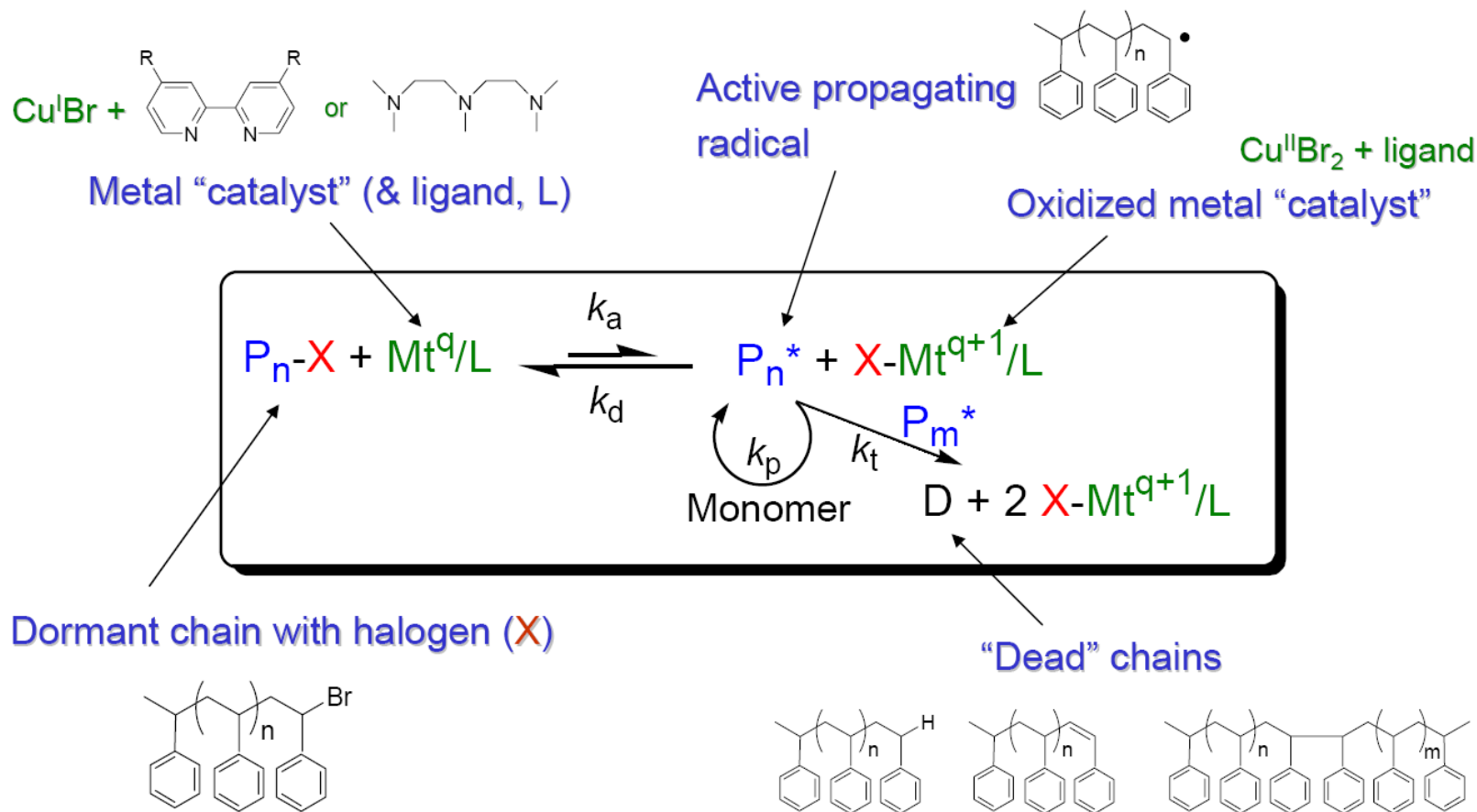


Οι ρίζες παράγονται δια μέσου μιας αντιστρεπτής οξειδοαναγωγικής διαδικασίας που καταλύεται από το σύμπλοκο ενός στοιχείου μετάπτωσης Mt^n-Y_1/Ligand , όπου Ligand ο κατάλληλος υποκαταστάτης και Y_1 αντισταθμιστικό ιόν συνήθως αλογόνο.

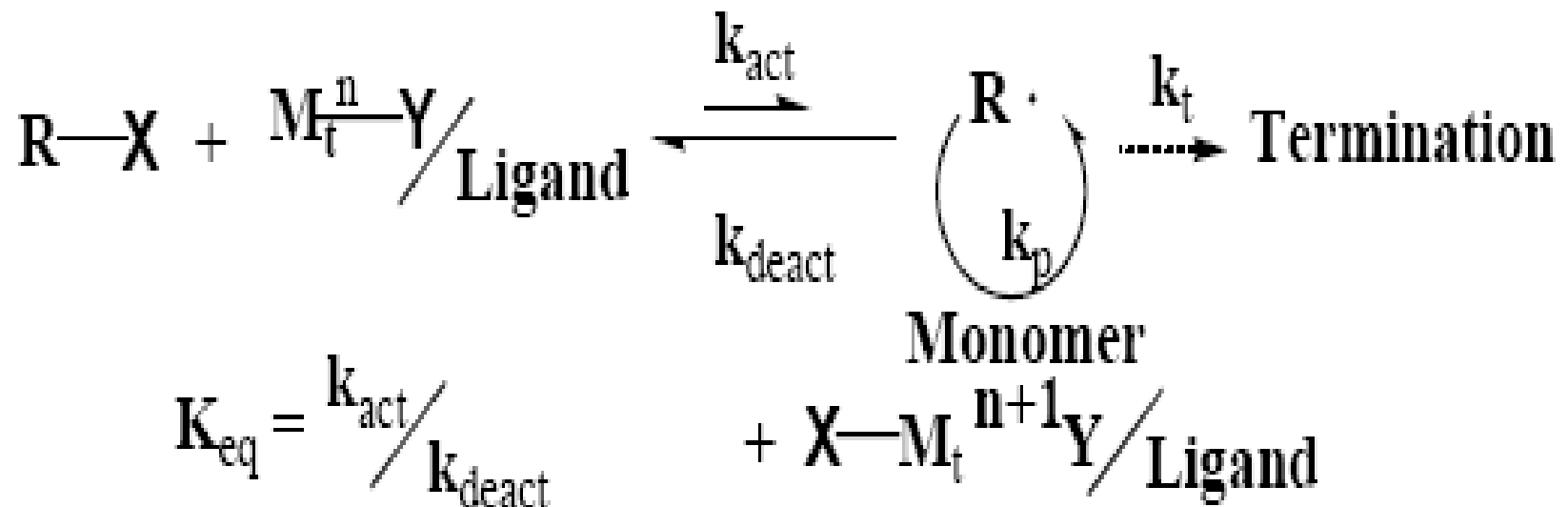
ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ATRP



ATRP



Γενικός Μηχανισμός ATRP



$$R_p = k_p[M][P_n^*] = k_p K_{\text{ATRP}} \left(\frac{[P_n X][\text{Cu}^{\text{I}}/\text{L}][M]}{[\text{X-Cu}^{\text{II}}/\text{L}]} \right)$$

- Ο ATRP βασίζεται σε μια διαδικασία μεταφοράς ηλεκτρονίου σε εσωτερική σφαίρα, η οποία εμπεριέχει μια αντιστρεπτή (ψευδο)αλογόνου ομολυτική μεταφορά μεταξύ αδρανών ενώσεων, του προστιθέμενου απαρχητή ή της αναπτυσσόμενης αλυσίδας, (R-X) και ενός συμπλόκου στοιχείου μετάπτωσης στην χαμηλότερη οξειδωτική κατάσταση (Mt^n/L_n) με αποτέλεσμα το σχηματισμό αναπτυσσόμενων ριζών (R^*) και του στοιχείου μετάπτωσης στην υψηλότερη οξειδωτική κατάσταση ($X-Mt^{n+1}/L_n$).
- Οι ενεργές ρίζες σχηματίζονται με ρυθμό ενεργοποίησης K_{act} διαδίδονται (αναπτύσσονται) με ρυθμό K_p , αντίστροφα απενεργοποιούνται με ρυθμό K_{deact} και τερματίζονται με ρυθμό K_t .
- Όπως προχωρεί η αντίδραση ο τερματισμός των ριζών ελαχιστοποιείται ως αποτέλεσμα του persistent radical effect, του μήκους της αλυσίδας και η ισορροπία είναι μετατοπισμένη ισχυρά προς τις αδρανείς ενώσεις ($K_{act} \ll K_{deact}$).

ATRP

- Κατά τη μεταφορά ατόμου το μέταλλο υφίσταται οξείδωση ενός ηλεκτρονίου με συνακόλουθη αφαίρεση ενός αλογόνου X από το αδρανές σωματίδιο R-X. Αυτή η διαδικασία εξελίσσεται με σταθερά ταχύτητας ενεργοποίησης k_{act} και απενεργοποίησης k_{deact} .
- Με τρόπο παρόμοιο με το συμβατικό ριζικό πολυμερισμό, οι πολυμερικές αλυσίδες αυξάνονται με τη προσθήκη του μονομερούς, με σταθερά ταχύτητας διάδοσης k_p . Οι αντιδράσεις τερματισμού (k_t), οφείλονται κυρίως σε σύζευξη των ριζών.
- Για να θεωρηθεί ο ATRP, ως ένα 'ελεγχόμενο' σύστημα πολυμερισμού, θα πρέπει μόνο ένα πολύ μικρό ποσοστό των αναπτυσσόμενων αλυσίδων να υφίσταται τερματισμό.
- Παράλληλα, χρειάζεται να υπάρχει ομοιόμορφη ανάπτυξη όλων των αλυσίδων το οποίο επιτυγχάνεται μέσω μιας γρήγορης έναρξης και γρήγορης αντιστρέψιμης απενεργοποίησης.

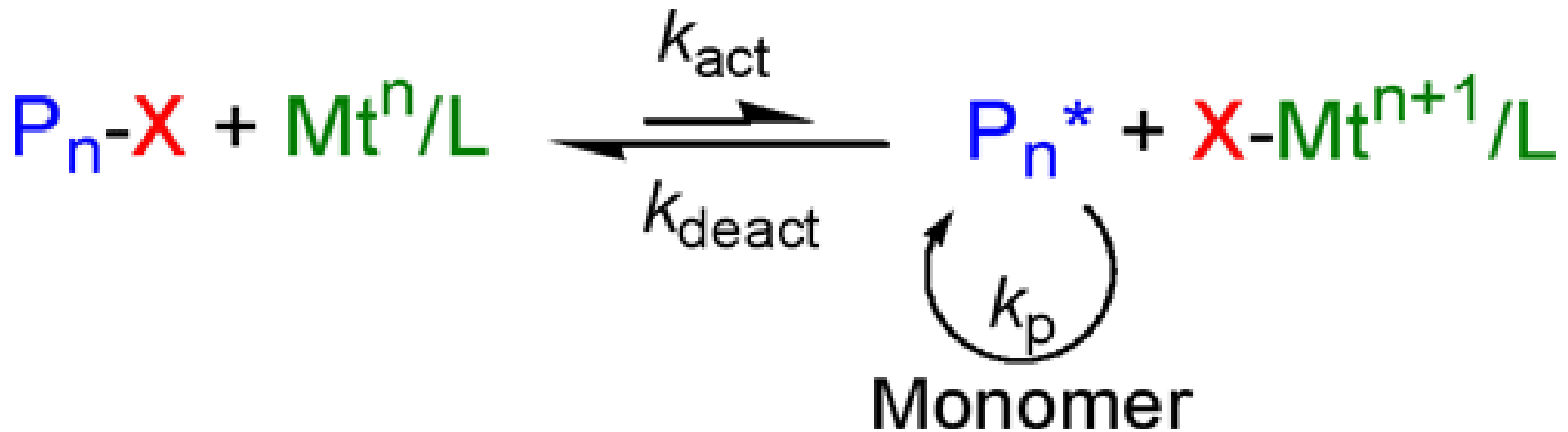
Σύγκριση ATRP-Conventional RP

- Ταχύτητα σχηματισμού ριζών είναι ίση με τη ταχύτητα καταστροφής τους.
- Στον CRP το ποσό των αναπτυσσόμενων ριζών είναι ppm που καταστρέφονται λίγα δευτερόλεπτα αφού σχηματιστούν.
- Στον ATRP το ποσό των τερματισμένων ριζών είναι εξαιρετικά χαμηλό εξαιτίας των αδρανών ενώσεων (dormant species) που παροδικά ενεργοποιούνται.
- Στην πραγματικότητα έχουμε επέκταση της ζωής του αναπτυσσόμενων αλυσίδων από το 1 sec στον CRP σε 1 day στον ATRP, εισάγοντας περιόδους αδράνειας ~ 1 min μετά από κάθε 1 msec δραστηριοποίησης.

“Ζωντανός” χαρακτήρας του ATRP

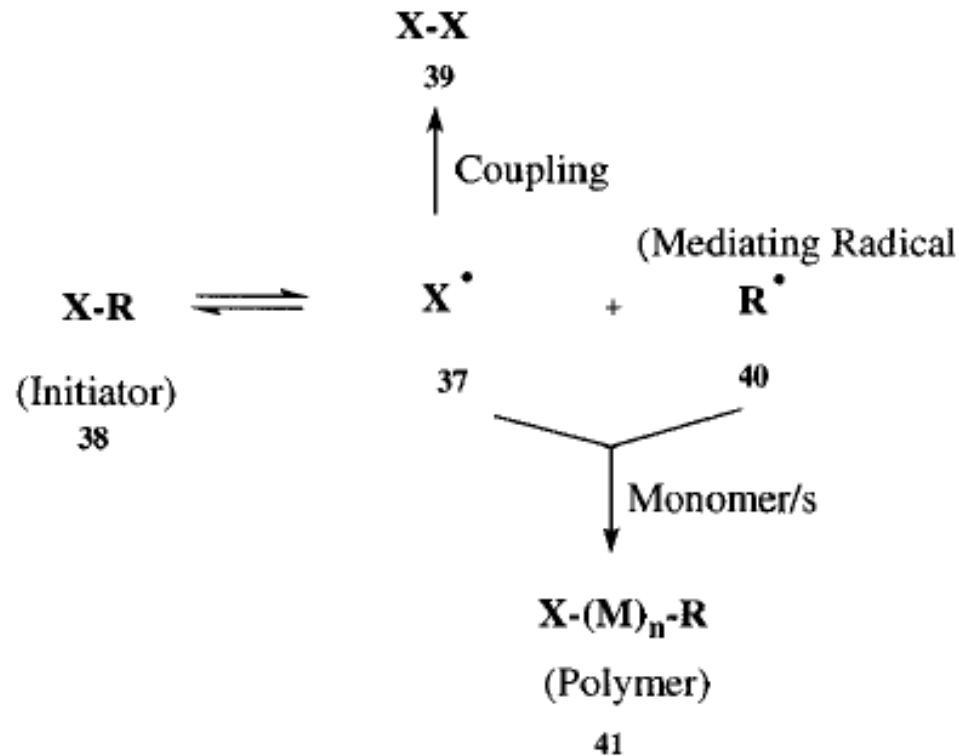
- Γρήγορη έναρξη
- Ταυτόχρονη ανάπτυξη όλων των αναπτυσσόμενων αλυσίδων με παροδική ενεργοποίηση των αδρανών ενώσεων μέσω κατάλυσης με σύμπλοκα χαλκού
- Αποτέλεσμα να έχουμε χαμηλή συγκέντρωση τερματισμένων αλυσίδων.

ATRP



- Επεκτείνει την ζωή των αναπτυσσόμενων αλυσίδων κατά τη διάρκεια της αντίδρασης από <1s σε >1 day.
- Επιτρέπει τη ποσοτική (και σχεδόν ταυτόχρονη) έναρξη, πηγαίνοντας από $R_i \ll R_p$ που ισχύει στη περίπτωση του συμβατικού ριζικού πολυμερισμού σε $R_i \gg R_p$ σε ελεγχόμενο ριζικό πολυμερισμό με αποτέλεσμα στενές κατανομές MB.
- Ο λόγος του πολυμερισμένου μονομερούς προς το προστιθέμενο απαρχητή για έλεγχο του μοριακού βάρους, ($DP_n = [M]_0/[I] \times \text{conversion}$)
- Επιλογή μονομερών και απαρχητή επιτρέπει έλεγχο στην δραστηριότητα, σύσταση.
- Τα παραπάνω επιτυγχάνονται με το σχηματισμό μιας δυναμικής ισορροπίας μεταξύ μιας αναπτυσσόμενης ρίζας και μιας περίσσειας αδρανών ενώσεων.

Persistent Radical Effect, *PRE*



- *Kinetic Phenomenon*: Control over the polymerization process through a small excess of mediating free radicals.

Persistent Radical Effect, *PRE*

Special Kinetic Phenomenon

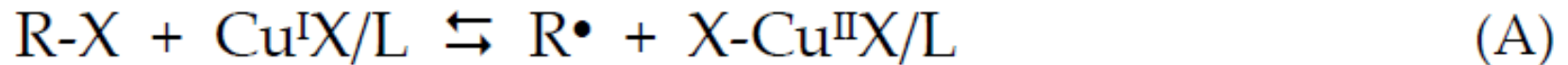
- Οι τερματισμοί δεν μπορούν να αποκλειστούν τελείως και έχουν ως συνέπεια στην αρχή του πολυμερισμού μια αύξηση της συγκέντρωσης του deactivator $X - M^{n+1}Y/\text{ligand}$. Επομένως, η ισορροπία θα μετατοπιστεί προς την πλευρά των αδρανών ριζών και η συγκέντρωση των ενεργών ριζών θα μειωθεί. Έτσι μπορούμε να θεωρήσουμε ότι ο πολυμερισμός είναι αυτο-ρυθμιζόμενος.
- Με την τεχνική του **EPR (electron paramagnetic resonance)** έχει μετρηθεί η συγκέντρωση των αδρανών ριζών και μια αύξησή της κατά 5-10% σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση έχει μετρηθεί κατά την διάρκεια του πολυμερισμού.
- Πολλές φορές προσθέτουμε μια μικρή περίσσεια του deactivator $X - M^{n+1}Y/\text{ligand}$ για καλύτερο έλεγχο του πολυμερισμού.

Αποδείξεις ότι ο ATRP λειτουργεί μέσω μηχανισμού ελευθέρων ριζών

- Η προσθήκη αναστολέων ριζικού πολυμερισμού καταστέλλει τον πολυμερισμό.
- Ο ATRP μπορεί να διεξαχθεί παρουσία νερού ή άλλων πρωτικών αντιδραστηρίων, και είναι ανθεκτικός σε διάφορες δραστικές ομάδες στα μονομερή, ακριβώς όπως στη περίπτωση ενός κανονικού ριζικού πολυμερισμού.
- Επιπλέον, **οι λόγοι δραστικότητας**, οι οποίοι είναι πολύ ευαίσθητοι στην φύση των ενεργών κέντρων, **είναι σχεδόν ίδιοι με αυτούς που αναφέρονται για συμβατικούς ριζικούς πολυμερισμούς των ίδιων μονομερών** και τελείως διαφορετικοί σε σχέση με αυτούς από ανιοντικό, κατιοντικό πολυμερισμό και πολυμερισμό μεταφοράς ομάδας.

- Η χημειοεκλεκτικότητα, στερεοεκλεκτικότητα είναι παρόμοιες με αυτές ενός συμβατικού πολυμερισμού. Όλα τα πολυμερή που σχηματίζονται με ATRP έχουν κανονικές δομές κεφαλής-ουράς όπως αποδεικνύεται με φασματοσκοπία NMR. Επιπλέον, τα πολυμερή που παράγονται έχουν την ίδια τακτικότητα με εκείνα που παράγονται από συμβατικούς απαρχητές ριζικού πολυμερισμού. Η τακτικότητα είναι εξαιρετικά δύσκολο να ελεγχθεί σε ένα ριζικό πολυμερισμό εξαιτίας του γεγονότος ότι ο υβριδισμός του C* της αναπτυσσόμενης μακρόριζας είναι sp² το οποίο οδηγεί σε μειωμένη στερεοεκλεκτικότητα.
- Μελέτη ρακεμείωσης χρησιμοποιώντας οπτικός ενεργά αλκυλαλογονίδια επίσης ενισχύει την υπόθεση ότι τα ενδιάμεσα είναι ρίζες.
- Μελέτες με EPR φανερώνουν αύξηση στην συγκέντρωση του X-Mtⁿ⁺¹ ως αποτέλεσμα του persistent radical effect σε κανονικές αντιδράσεις ATRP.

ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ATRP

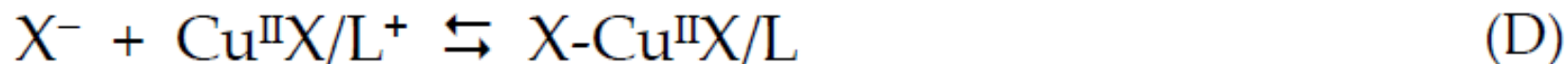
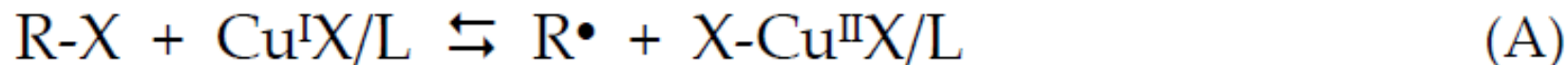


- Η ισορροπία B είναι η οξειδωση του Cu^{+1} και η σταθερά ισορροπίας δίνεται από τον τύπο:

$$K_{Cu} = \exp \left(-\frac{F}{RT} E_{Cu} \right)$$

όπου E_{Cu} είναι το δυναμικό αναγωγής του Cu^{+2}

ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ATRP

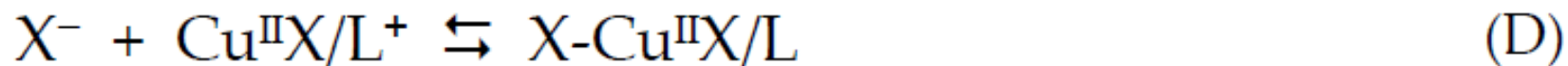
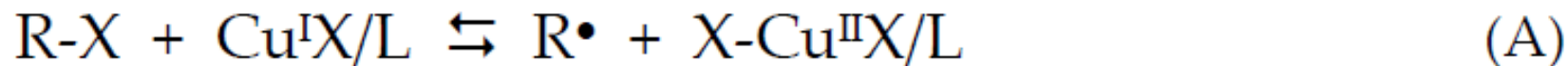


- Η ισορροπία C είναι η διάσταση αναγωγής του αλκυλαλογονιδίου (αδρανούς πολυμερικής αλυσίδας) και η σταθερά ισορροπίας δίνεται από τον τύπο:

$$K_{RX} = \exp \left(\frac{F}{RT} E_{RX} \right)$$

όπου E_{RX} είναι το δυναμικό αναγωγής του αλκυλαλογονιδίου RX

ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ATRP

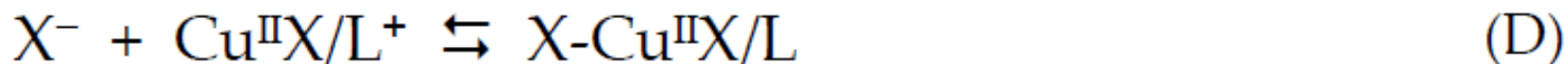
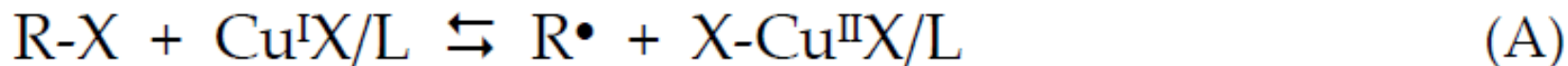


- Η ισορροπία D είναι ο σχηματισμός του $X - Cu^{+2}X/L$ και η σταθερά ισορροπίας δίνεται από τον τύπο:

$$K_x = \frac{[Cu^{II}X]}{[Cu^{II}][X^-]}$$

όπου $Cu^{+2}X/L^+$ και $X - Cu^{+2}X/L$ έχουν αντικατασταθεί με $[Cu^{+2}]$ και $[Cu^{+2}X]$ για ευκολία

ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ATRP



- Η συνολική σταθερά ισορροπίας K_{ATRP} δίνεται από τον τύπο:

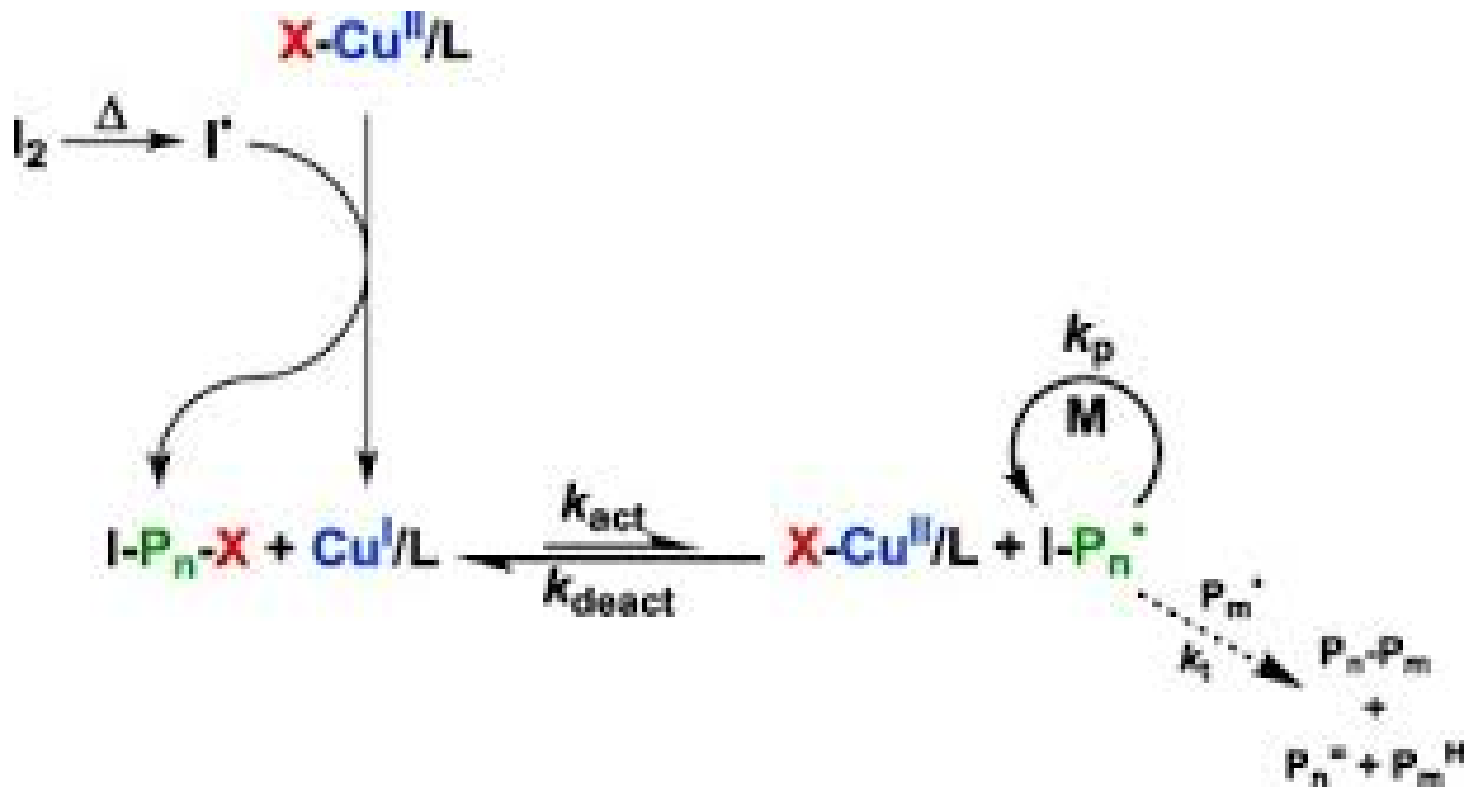
$$K_{ATRP} = \frac{k_a}{k_d} = K_{Cu} K_{RX} K_x = \exp\left(\frac{F}{RT}(E_{RX} - E_{Cu})\right) K_x = \frac{[Cu^{II}X][R\cdot]}{[Cu^I][RX]}$$

όπου k_a και k_d είναι οι σταθερές ταχύτητας ενεργοποίησης και απενεργοποίησης αντίστοιχα

Παράγοντες που επιδρούν στην K_{ATRP} ή K_{eq}

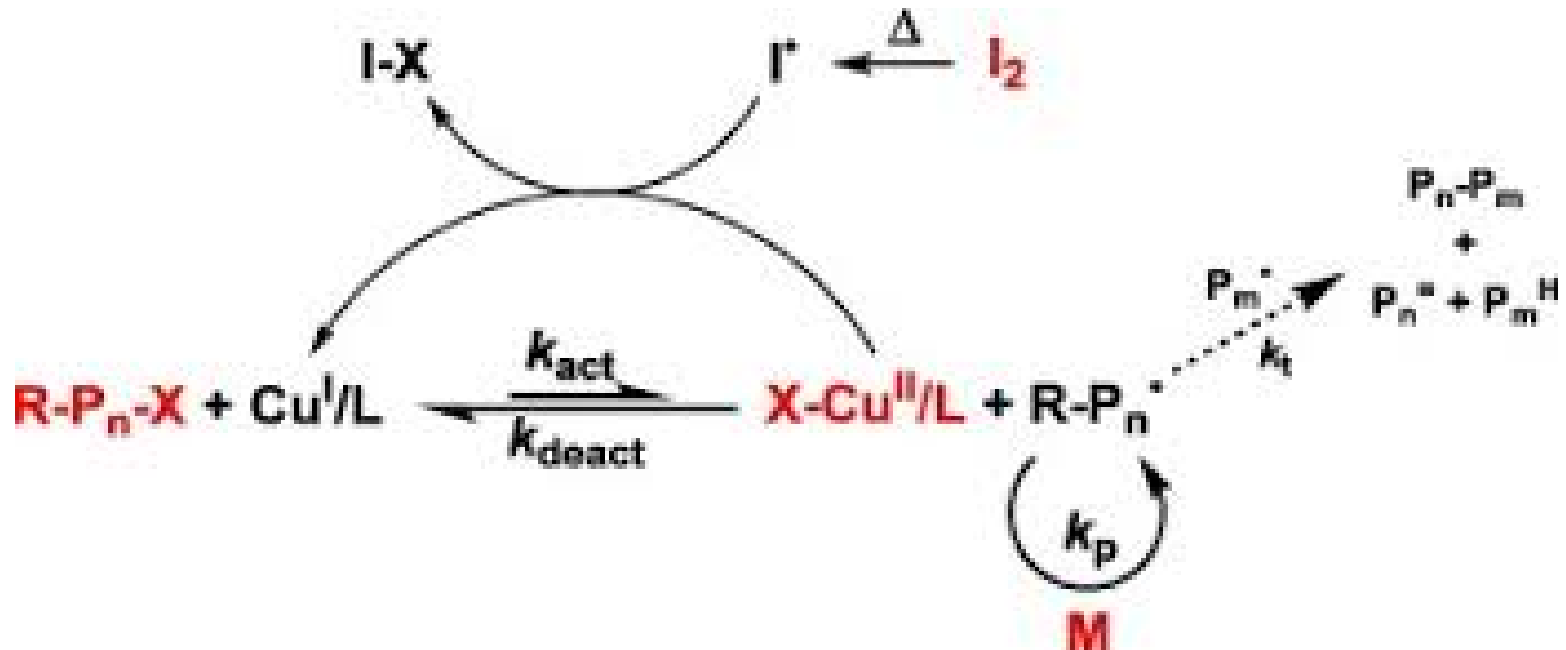
- Δομή υποκαταστάτη-μονομερούς-αδρανών ενώσεων
- Συνθήκες πολυμερισμού (διαλύτης-θερμοκρασία και πίεση)
- Δραστικότητα του καταλύτη
- Ισχύς του δεσμού C-X στο αλκυλαλογονίδιο (C-Cl > C-Br)
Αύξηση του E_{RX} μετατόπιση της ισορροπίας C προς τα δεξιά
- Ισχύς του δεσμού μεταξύ του μετάλλου μετάπτωσης και του αλογόνου, Cu-X (Cu-Br > Cu-Cl)
- Η σταθερότητα της ρίζας ($3^0 > 2^0 > 1^0$) Αύξηση E_{RX}
μετατόπιση της ισορροπίας C προς τα δεξιά
- Η στερεοχημική επίδραση στο αλκυλαλογονίδιο, ρίζα (E_{RX}) και στο σύμπλοκο του μετάλλου μετάπτωσης (E_{Cu}), (K_{X})
- Μικρότερο (πιο αρνητικό) δυναμικό αναγωγής του συμπλόκου μετάλλου μετάπτωσης και υψηλότερο (πιο θετικό) δυναμικό αναγωγής του R-X έχουν ως συνέπεια η ισορροπία να μετατοπιστεί προς τις ενεργές ρίζες

Mechanism of Reverse ATRP



- Κυριότερο πλεονέκτημα σε σχέση με τον κανονικό ATRP είναι ότι μπορεί να χειριστεί ευκολότερα ο καταλύτης (επίδραση οξυγόνου).
- Μειονεκτήματα αρχιτεκτονικής και functionalities περιορισμένες.

Mechanism of Simultaneous Reverse & Normal Initiation ATRP

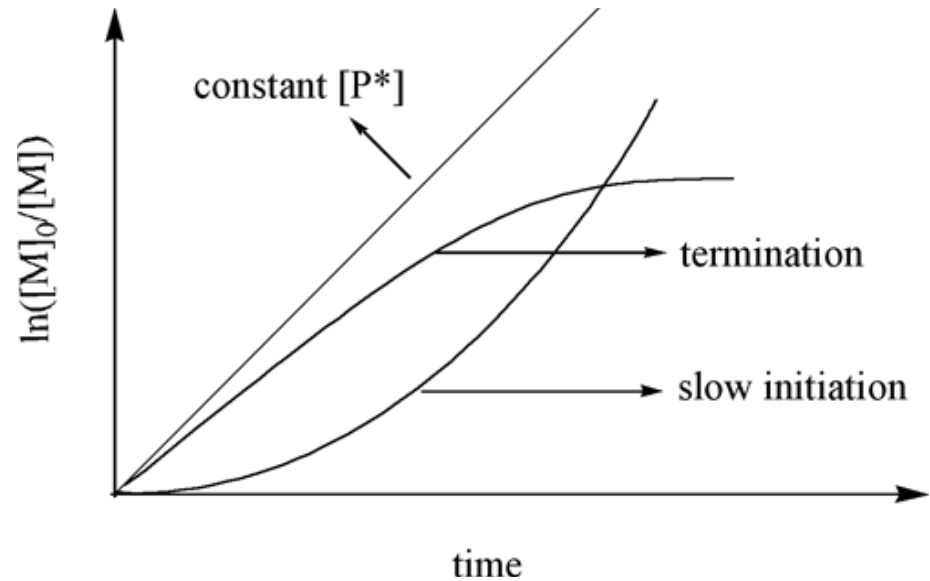


- Προστίθεται και R-X ώστε να μειωθεί η ποσότητα του απαρχητή I στο σύστημα και να αναπτύσσονται έτσι οι περισσότερες πολυμερικές αλυσίδες από τα R-X.
- Εξακολουθεί να υπάρχει ένας μικρός αριθμός αλυσίδων που αναπτύχθηκαν από τον I.

Κινητική συμπεριφορά πρώτης τάξης

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [M][R\cdot]$$

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_p [R\cdot] t = k_p^{app} t$$



- Η ταχύτητα πολυμερισμού σε σχέση με τη **συγκέντρωση μονομερούς $[M]$** είναι μια γραμμική συνάρτηση του χρόνου. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας της έλλειψης τερματισμού, έτσι η **συγκέντρωση των ενεργών αναπτυσσόμενων ριζών $[R\cdot]$** είναι σταθερή.
- k_p σταθερά ταχύτητας διάδοσης και k_p^{app} η φαινόμενη σταθερά ταχύτητας διάδοσης
- Το ημιλογαριθμικό διάγραμμα είναι πολύ ευαίσθητο σε οποιαδήποτε αλλαγή στη συγκέντρωση των ενεργών αναπτυσσόμενων ριζών $[R\cdot]$. Ευθεία γραμμή φανερώνει σταθερή $[R\cdot]$. Καμπύλωση με τα κοίλα προς τα πάνω φανερώνει αύξηση της $[R\cdot]$, το οποίο συμβαίνει όταν έχουμε αργή έναρξη. Καμπύλωση με τα κοίλα προς τα κάτω φανερώνει μείωση της $[R\cdot]$, το οποίο συμβαίνει όταν λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις τερματισμού.

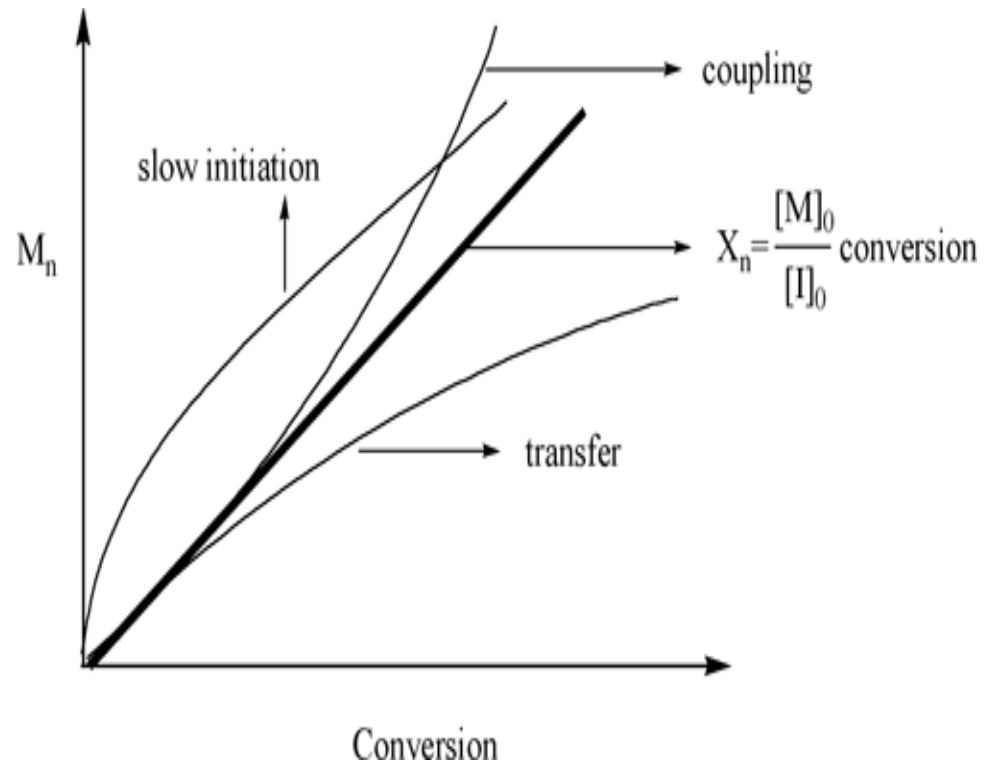
Προκαθορισμένος βαθμός πολυμερισμού

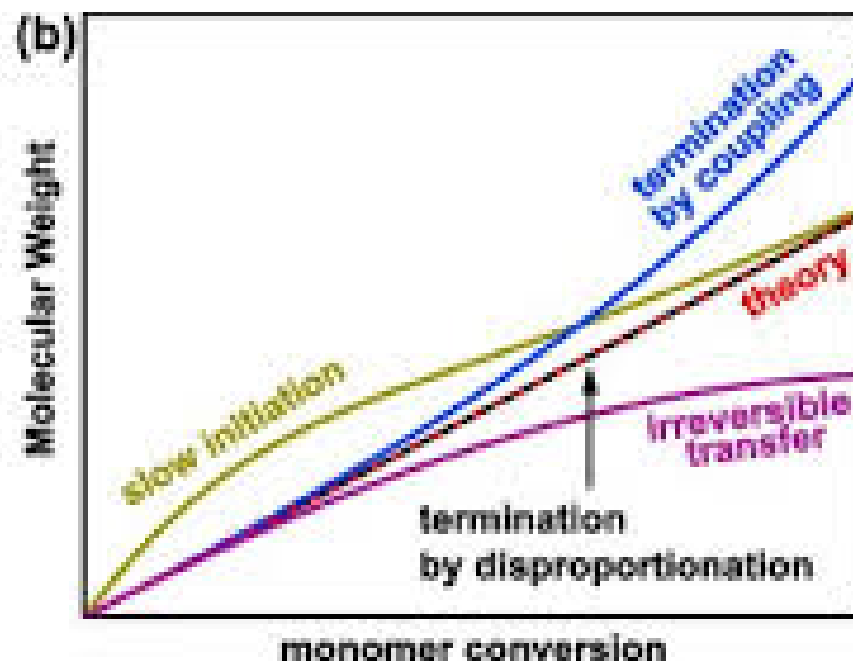
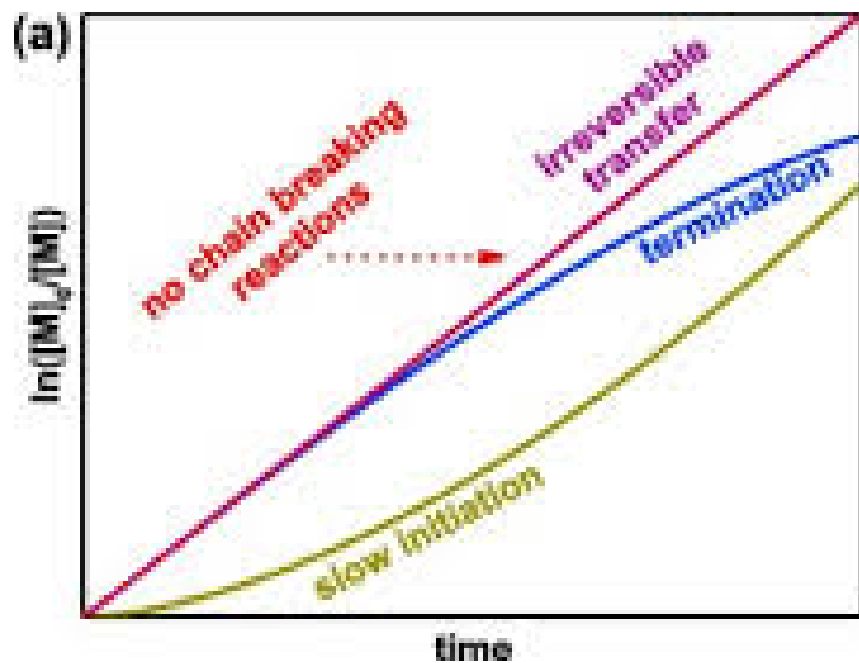
- Το M_n είναι γραμμική συνάρτηση της μετατροπής του μονομερούς, το οποίο είναι αποτέλεσμα σταθερής συγκέντρωσης αλυσίδων (ριζών) καθόλη τη διάρκεια του πολυμερισμού.

Αυτό συμβαίνει όταν:

1. Η έναρξη είναι αρκετά γρήγορη έτσι ώστε όλες οι αλυσίδες να αρχίζουν να αναπτύσσονται ταυτόχρονα.
2. Να μην λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις μεταφοράς που έχουν σαν συνέπεια αύξηση του συνολικού αριθμού αλυσίδων.

$$X_n = \frac{M_n}{M_0} = \frac{\Delta[M]}{[I]_0} = \frac{[M]_0}{[I]_0} (\text{conversion})$$





Στενή κατανομή μοριακών βαρών

5 απαιτήσεις για να λαμβάνονται πολυμερή με στενή κατανομή MB:

1. Η ταχύτητα έναρξης να είναι μεγαλύτερη από την ταχύτητα διάδοσης (ταυτόχρονη ανάπτυξη όλων των πολυμερικών αλυσίδων).
2. Η ανταλλαγή μεταξύ ενώσεων με διαφορετική ενεργότητα πρέπει να είναι γρηγορότερη από την διάδοση.
3. Πρέπει οι αντιδράσεις μεταφοράς ή τερματισμού να είναι αμελητέες.
4. Η ταχύτητα τερματισμού να είναι αρκετά μικρότερη από τη ταχύτητα διάδοσης.
5. Το σύστημα να είναι ομοιογενές και η ανάμιξη γρήγορη (έτσι ώστε όλα τα ενεργά κέντρα να παίρνουν μέρος στην έναρξη του πολυμερισμού).

Κατανομή Μοριακών Βαρών

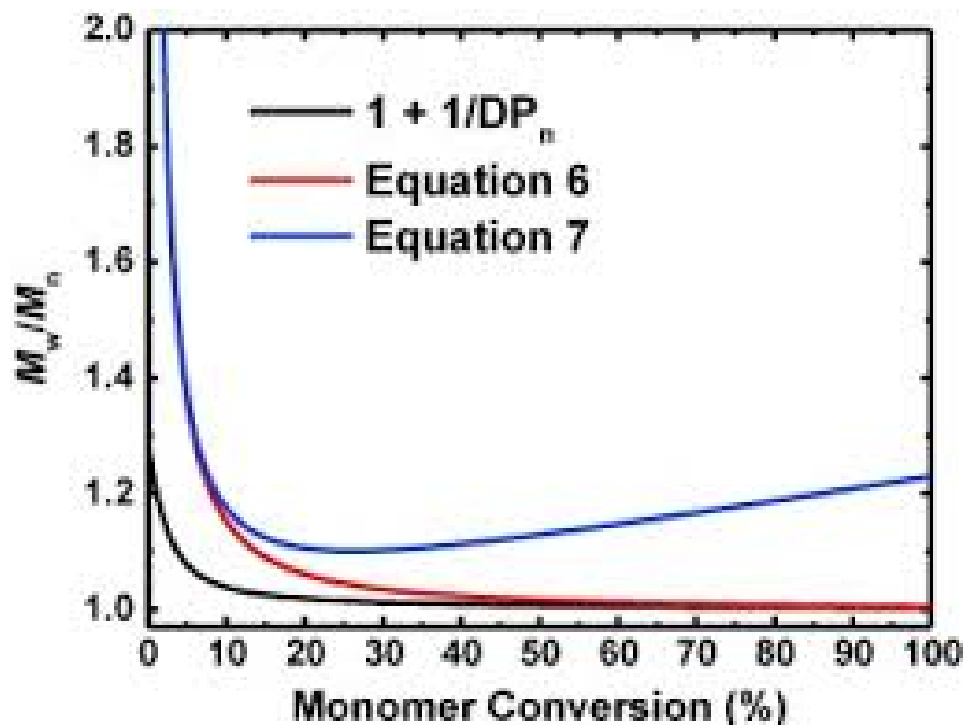
- Ιδανική κατάσταση: Γρήγορη έναρξη-όχι τερματισμοί.

$$\frac{M_w}{M_n} = 1 + \frac{1}{DP_n} + \left(\frac{k_p[P_nX]}{k_{\text{deact}}[X-Cu^{II}/L]} \right) \left(\frac{2}{p} - 1 \right)$$

- k_p/k_{deact} επίδραση καταλύτη

$$D = \frac{M_w}{M_n} = 1 + \frac{1}{DP_n} + \left(\frac{k_p[RX]_0}{k_d[Cu^{II}/L]} \right) \left(\frac{2}{p} - 1 \right) + \left(\frac{k_t k_a [Cu^I/L]_0}{4k_p k_d [Cu^{II}/L]_0} \right) p$$

Κατανομή Μοριακών Βαρών



- Γενικά η πολυδιασπορά μπορεί να βελτιωθεί όταν στοχεύουμε μεγάλα MB και σταματάμε την αντίδραση σε μικρές αποδόσεις.
- Επίσης, είναι απαραίτητη η αποτελεσματική απενεργοποίηση των αναπτυσσόμενων πολυμερικών αλυσίδων, το οποίο μπορεί να συμβεί με προσθήκη έξτρα ποσότητα Cu^{+2} στο αρχικό μίγμα της αντίδρασης.

Dead Chain Fraction

- Λόγος συγκέντρωσης τερματισμένων αλυσίδων, T, προς αρχική συγκέντρωση απαρχητή, R-X.

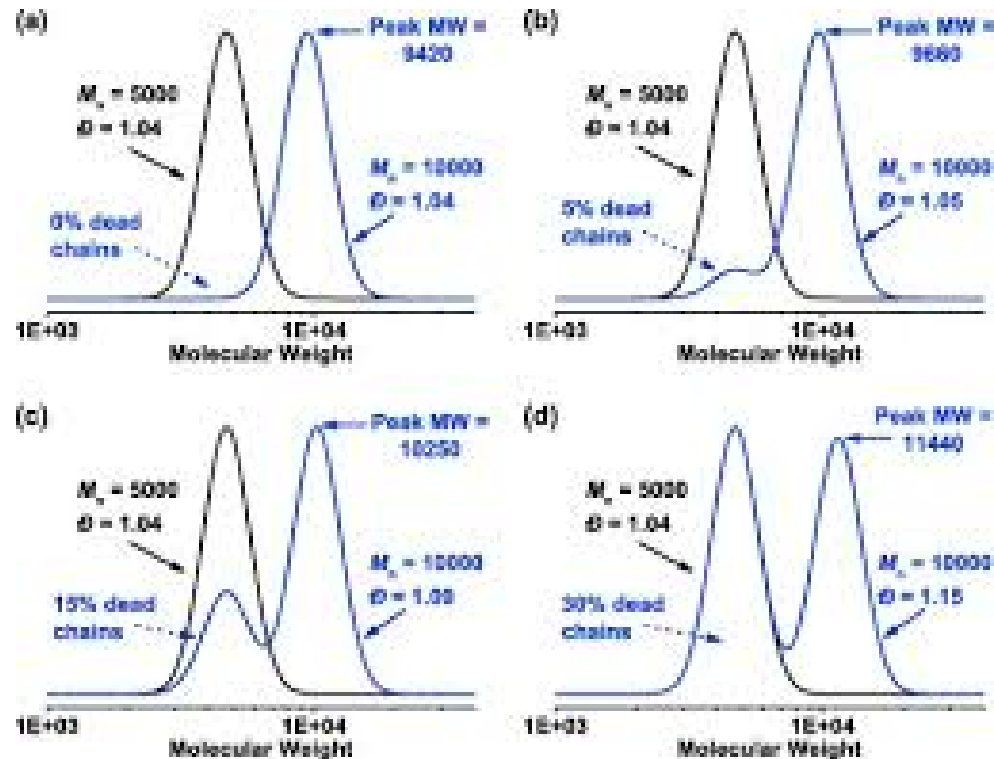
$$\text{DCF} = \frac{[T]}{[R-X]_0} = \frac{2DP_T k_t [\ln(1 - p)]^2}{[M]_0 k_p^2 t}$$

- Μειώνεται για μεγαλύτερους χρόνους πολυμερισμού, για μικρότερες αποδόσεις, μικρότερους βαθμούς πολυμερισμού και για μεγαλύτερες αρχικές συγκεντρώσεις μονομερούς.
- Μπορεί να μειωθεί ο λόγος k_t/k_p^2 αλλάζοντας τις συνθήκες πολυμερισμού π.χ. (αυξάνοντας την θερμοκρασία, πίεση).
 $E_t < E_p$ **Σύνθεση πολυμερών με μεγάλα MB**
- (A: chain transfer, St: self-initiation, MA: depropagation)

Dead Chain Fraction

- Πολυμερισμός μάζας του MMA, στους 80 °C, στοχεύοντας DP=100, σε 70% απόδοση, το DCF είναι 4.6%, ενώ είναι 6.9% και 9.2% όταν έχουμε λόγο μονομερούς/διαλύτη 2/1 και 1/1, αντίστοιχα.
- Μειώνεται όταν στοχεύουμε μεγαλύτερους βαθμούς πολυμερισμού και σταματάμε τον πολυμερισμό σε μικρότερες αποδόσεις. π.χ. σχηματισμός PMMA με DP=60 μπορεί να επιτευχθεί στοχεύοντας σε DP=75, 100 ή 150 και κρατώντας την απόδοση στο 80%, 60% ή 40%, αντίστοιχα. Το DCF σε αυτές τις περιπτώσεις είναι αντίστοιχα 12.3, 5.3 και 2.5%.

Dead Chain Fraction

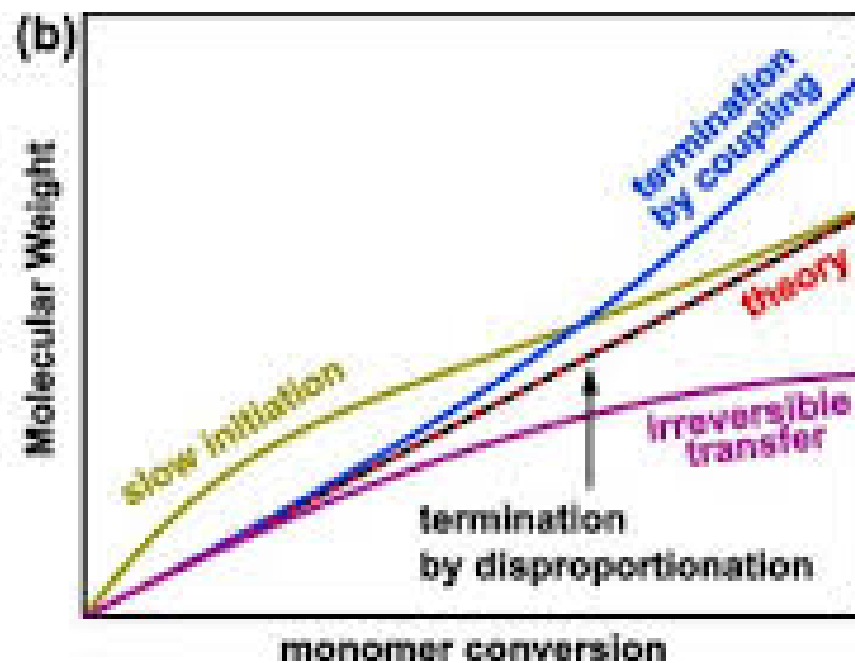
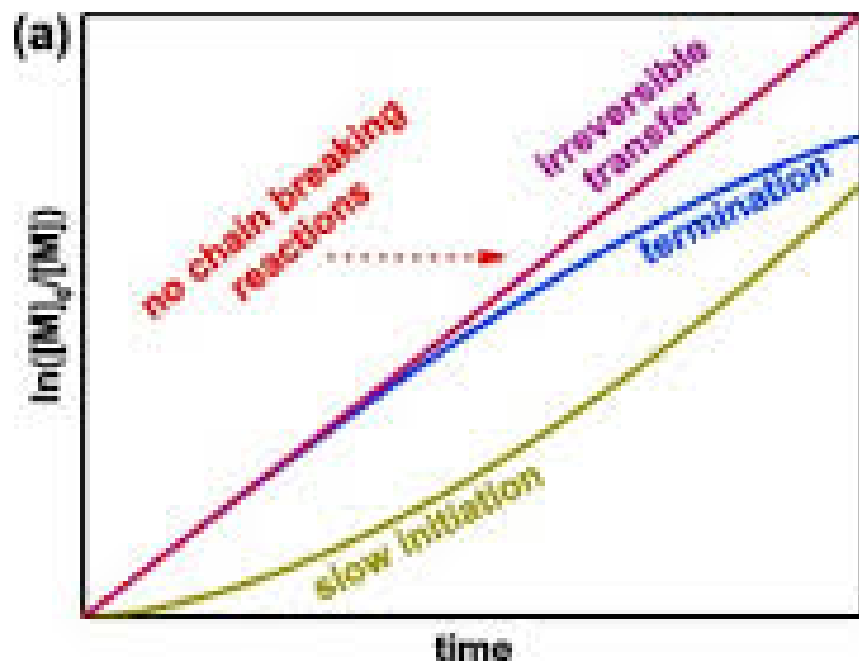


Έλεγχος Μοριακού Βάρους

- Το MB μπορεί να προσδιοριστεί από τον λόγο της αρχικής ποσότητας του μονομερούς ως προς τον απαρχητή $[M]_0/[R - X]_0$ όπως ακριβώς συμβαίνει στους ιοντικούς πολυμερισμούς. Θεωρητικά υπάρχει καλός έλεγχος για MB από 10^3 ως 10^6 g/mol.
- Όσο μεγαλύτερο το επιθυμητό MB τόσο πιο μεγάλες είναι οι αποκλίσεις του θεωρητικού από το πειραματικό MB.

Αποκλίσεις στα MB

- Αργοί και μη αποτελεσματικοί απαρχητές οδηγούν σε διασπορά της έναρξης με το χρόνο.
- Έτσι στην αρχή η συγκέντρωση των ενεργών ριζών είναι μικρότερη από αυτή που προβλέπεται θεωρητικά. Ταυτοχρόνως, η αναλογία μεταξύ μονομερούς και ενεργών ριζών είναι υψηλότερη με αποτέλεσμα μεγαλύτερα μοριακά βάρη από τα προβλεπόμενα.
- Μετά την πλήρη κατανάλωση όλου του απαρχητή η ταχύτητα πολυμερισμού αποκτά την ίδια τιμή σαν να μην είχε συμβεί η αργή έναρξη μιας και τώρα ο αριθμός των ενεργών ριζών θα ταιριάζει με τη θεωρητική πρόβλεψη. Το ίδιο θα συμβεί έτσι και με το MB.
- Έτσι μια γρήγορη και αποτελεσματική έναρξη απαιτείται για καλό έλεγχο των MB.



Αποκλίσεις στα MB

- Βέβαια στον κανονικό ATRP η δραστικότητα του απαρχητή δεν πρέπει να είναι πολύ υψηλή γιατί σε συνδυασμό με την υψηλή ποσότητα καταλύτη θα οδηγήσει σε υψηλή συγκέντρωση ριζών και συνεπακόλουθα πολλούς τερματισμούς ριζών απαρχητή στην αρχή του πολυμερισμού. Σε αυτή τη περίπτωση το MB θα αυξάνεται γραμμικά με τον χρόνο αλλά θα έχει μεγαλύτερες τιμές.

ATRP

Απαραίτητα συστατικά για αντιδράσεις ATRP:

1. **Απαρχητής ή μακροαπαρχητής:** κάποιο μόριο με τουλάχιστον μία καλώς αποχωρούσα ομάδα, που συνήθως είναι αλογόνο -Br, ή -Cl.
2. **Ένα ή περισσότερα μονομερή** τα οποία μπορούν να πολυμεριστούν ριζικά.
3. **Μέταλλο μετάπτωσης** (Cu ή Fe).
4. **Ένας υποκαταστάτης** ο οποίος μπορεί να συμπλεχθεί με το μέταλλο με σκοπό να τροποποιήσει τη διαλυτότητα και την καταλυτική ενεργότητα του μετάλλου.

Απαρχητές

- Βασικός ρόλος του απαρχητή είναι να καθορίζει τον αριθμό των αναπτυσσόμενων ριζών.
- Εάν η έναρξη είναι γρήγορη, οι αντιδράσεις μεταφοράς και ο τερματισμός αμελητέος, τότε ο αριθμός των αναπτυσσόμενων ριζών είναι σταθερός και ίσος με την αρχική συγκέντρωση του απαρχητή.

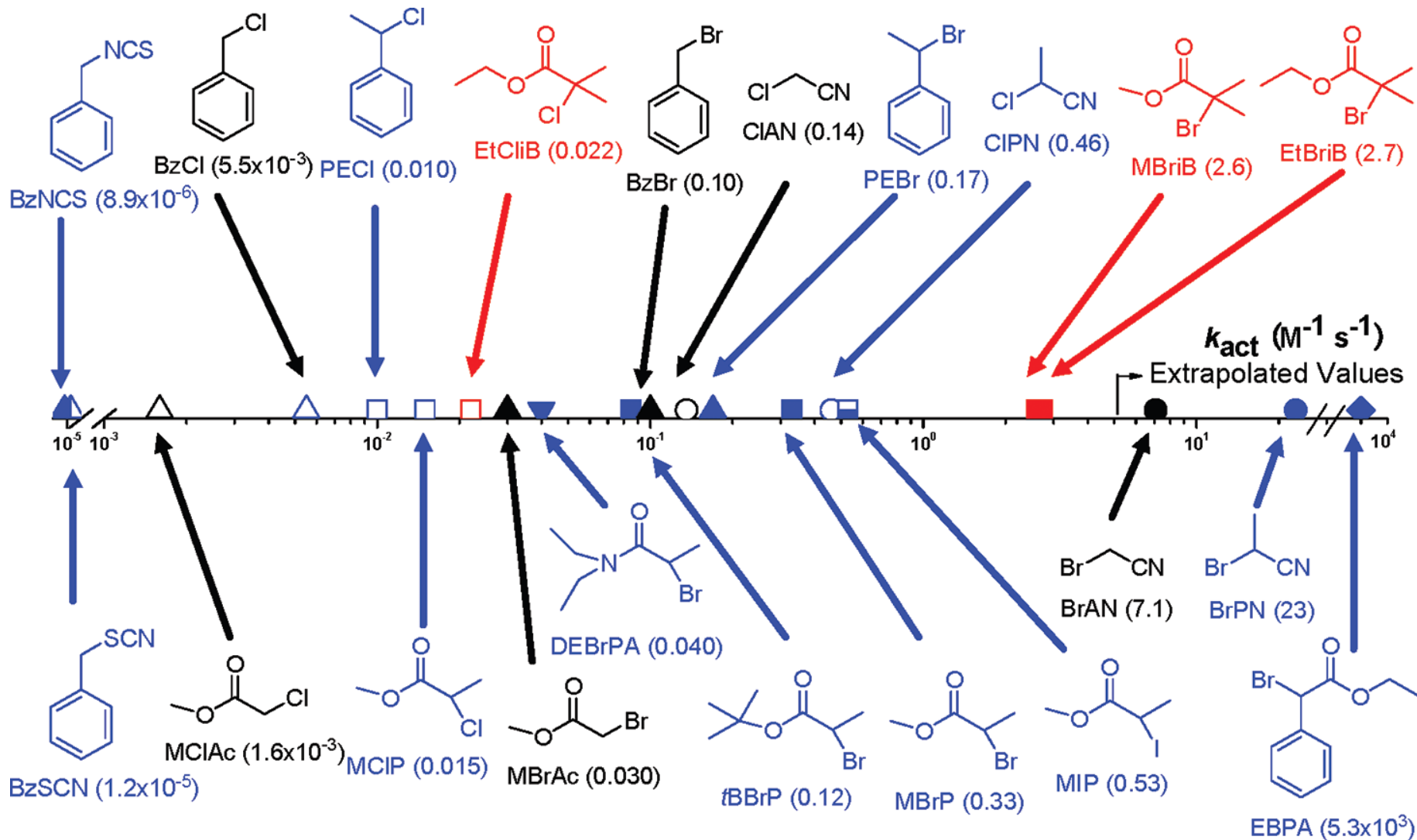
Ο βαθμός πολυμερισμού ισούτε με: $DP = [M]_0/[I] \times \text{conversion}$

- Τυπικοί απαρχητές είναι τα **αλκυλαλογονίδια** και η ταχύτητα πολυμερισμού είναι πρώτης τάξης σε σχέση με τη συγκέντρωσή τους.
- Η δραστηριότητα των απαρχητών καθορίζεται κυρίως από τη φύση της αποχωρούσας ομάδας, από τη σταθερότητα της σχηματιζόμενης ρίζας και λιγότερο από στερεοχημικούς παράγοντες.
- Για τη σύνθεση καλά καθορισμένων πολυμερών με στενή κατανομή ΜΒ η αλογονομάδα θα πρέπει να μεταναστεύει γρήγορα και εκλεκτικά μεταξύ της αναπτυσσόμενης αλυσίδας και του συμπλόκου του στοιχείου μετάπτωσης. Η σειρά ισχύος του δεσμού **R-X** είναι η ακόλουθη
R-F > R-Cl > R-Br > R-I.
- Έχει διαπιστωθεί ότι επιτυγχάνεται καλύτερος έλεγχος των ΜΒ όταν χρησιμοποιείται ως αλογόνο το **βρώμιο** αλλά έχουν χρησιμοποιηθεί όλα (εξαιτίας και της υψηλότερης συγγένειας με τον χαλκό).

Απαρχητές

- Κάθε αλκυλαλογονίδιο με ενεργοποιημένους υποκαταστάτες στον α-άνθρακα, όπως αρυλο-, καρβονυλο-, ή αλλυλο- ομάδες μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως απαρχητής.
- Πολυαλογονίδια όπως CCl_4 και CHCl_3 και ενώσεις με ασθενή δεσμό R-X, όπως N-X, S-X και O-X μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ATRP απαρχητές. Μία κατά προσέγγιση σειρά των ομάδων που σταθεροποιούν τον απαρχητή είναι:
 $-\text{CN} > -\text{C}(\text{O})\text{R} > -\text{C}(\text{O})\text{OR} > -\text{Ph} > -\text{Cl} > -\text{Me}.$
- Τριτοταγή αλκυλαλογονίδια είναι καλύτεροι απαρχητές από τα αντίστοιχα δευτεροταγή που με τη σειρά τους είναι καλύτεροι από τα πρωτοταγή.
- Οι σουλφονυλοενώσεις του χλωρίου ($\text{R-SO}_2\text{Cl}$) παρέχουν γρηγορότερη έναρξη από διάδοση.
- Για τη σύνθεση μακροαπαρχητή, με στόχο τη παρασκευή κατά συστάδες/εμβολιασμένων συμπολυμερών, προσαρμόζονται στα μακρομόρια οι κατάλληλες ομάδες που μπορούν να δράσουν ως απαρχητές.
- Πιο σταθερές ρίζες (3°) και ασθενέστερος δεσμός C-X μετατοπίζει την ισορροπία C προς τα δεξιά και το E_{RX} αυξάνει.

Δραστικότητα Απαρχητών

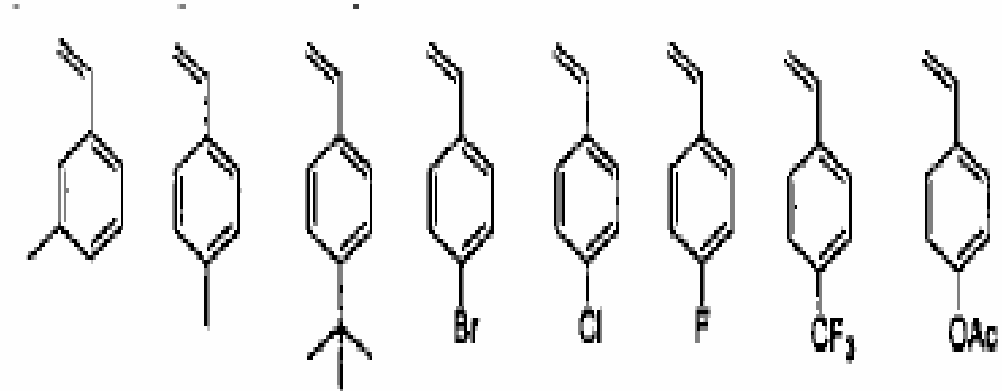


Επιλογή Απαρχητή για κάθε Μονομερές

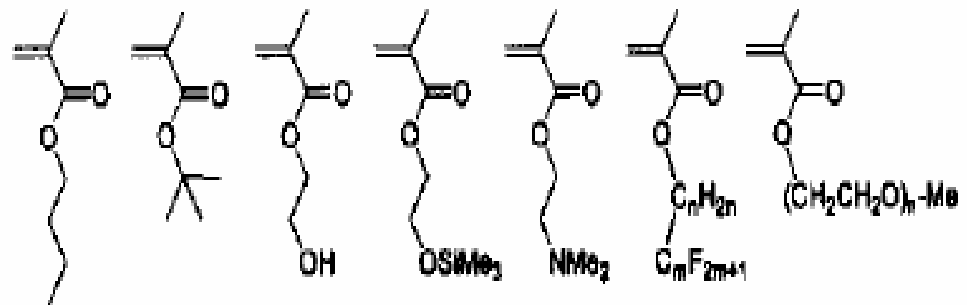
- *Methyl 2-bromopropionate for methyl acrylate*
 - *1-phenylethyl bromide for styrene*
 - *2-bromopropionitrile for acrylonitrile*
 - *2-bromopropionitrile or ethyl bromophenylacetate for methyl methacrylate*
- *Η δραστικότητα του απαρχητή πρέπει να είναι ίση ή λίγο μεγαλύτερη από τη δραστικότητα των σχηματιζόμενων πολυμερικών αλυσίδων. Εάν ο απαρχητής είναι πολύ δραστικός σε συνδυασμό με την υψηλή συγκέντρωση καταλύτη θα προκαλέσει στιγμιαία μεγάλη συγκέντρωση ριζών στην αρχή του πολυμερισμού προκαλώντας έτσι πολλούς τερματισμούς.*

Μονομερή

- Στυρενικά

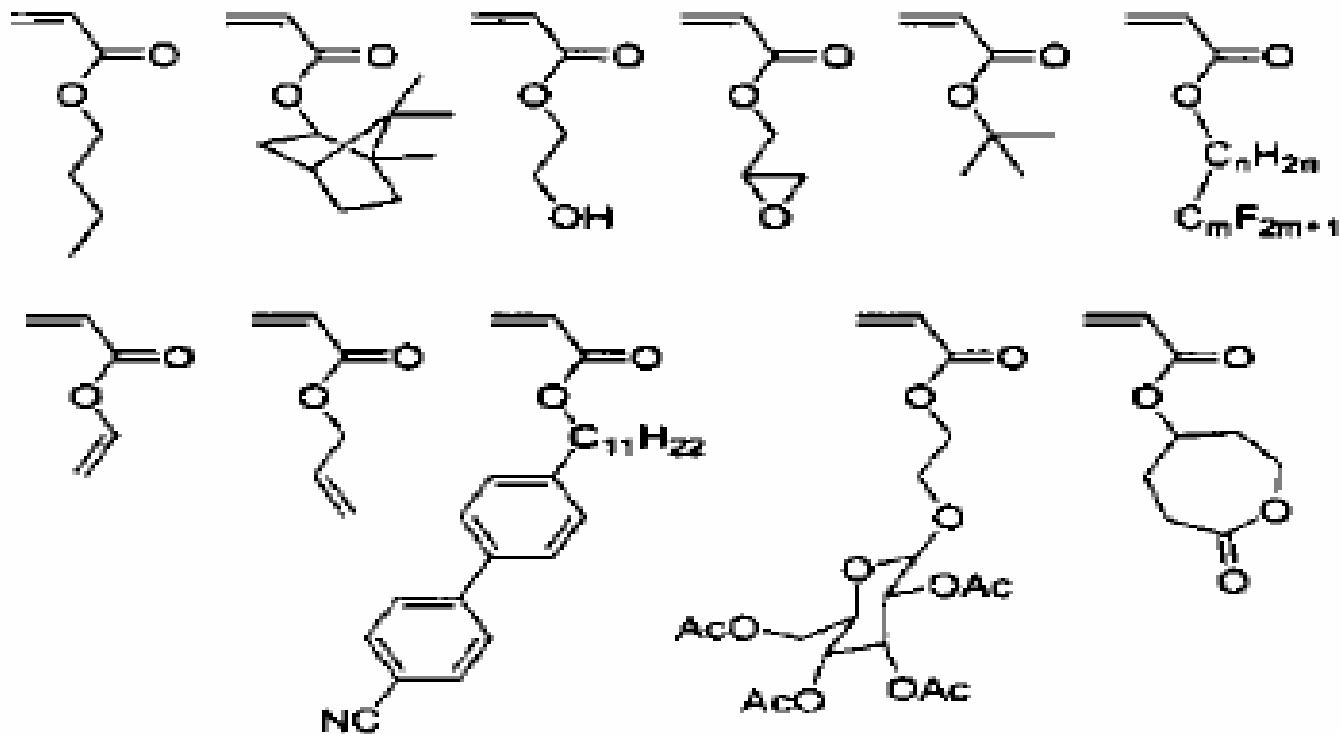


- Μεθακρυλικά



Μονομερή

- Ακρυλικά



Μονομερή

- *Ακρυλονιτρίλιο*
- *Ακρυλαμίδα*
- *Μεθακρυλαμίδα*
- *4-βινυλοπυριδίνη*

Μονομερή

- Δυσκολία στον πολυμερισμό των:
 - *N-βινυλοπυρρολιδόνη*
 - *Βινυλοχλωρίδιο*
 - *Οξικός βινυλεστέρας*
- ❖ Εξαιτίας της ανικανότητας να επιτευχθεί ικανοποιητική επανεργοποίηση των αδρανών πολυμερικών αλυσίδων
 - *Μονομερών με ομάδες $-\text{COOH}$*
- ❖ Εξαιτίας πιθανής πρωτονίωσης των υποκαταστατών σε χαμηλές τιμές pH, αντικατάσταση του ιόντος αλογόνου από το σύμπλοκο του Cu^{+2} και πιθανής ανταγωνιστικής σύμπλεξης του καρβοξυλίου με τον χαλκό.

Μονομερή

- Πρέπει να φέρουν υποκαταστάτες ικανούς να σταθεροποιούν τις αναπτυσσόμενες ρίζες. (Ομάδες που έλκουν e στα μονομερή αυξάνουν την ταχύτητα πολυμερισμού).
- Κάθε μονομερές έχει τη δική του σταθερά ισορροπίας μεταξύ ενεργών και αδρανών σωματιδίων, σε συγκεκριμένες συνθήκες πολυμερισμού. Εάν δεν υπάρχουν αντιδράσεις τερματισμού, η ταχύτητα πολυμερισμού καθορίζεται από τη σταθερά ισορροπίας K_{ATRP} . Αν η σταθερά ισορροπίας είναι πολύ μικρή, ο πολυμερισμός είτε θα γίνει πολύ αργά είτε καθόλου. Αντίθετα εάν η σταθερά ταχύτητας είναι πολύ μεγάλη τότε θα υπάρχει ένα μεγάλο ποσοστό αντιδράσεων τερματισμού εξαιτίας της αυξημένης συγκέντρωσης των ριζών. Κάθε μονομερές έχει τη δική του ταχύτητα στη διάδοση των ριζών και για να είναι ελεγχόμενος ο πολυμερισμός θα πρέπει να ρυθμιστεί η συγκέντρωση και η ταχύτητα απενεργοποίησης των αναπτυσσόμενων ριζών.
- Η θέση ισορροπίας δεν εξαρτάται μόνο από το μονομερές και τα αδρανή σωματίδια αλλά επίσης από το ποσό και τη δραστικότητα του στοιχείου μετάπτωσης που προστίθεται.

Εξάρτηση k_p από δομή μονομερούς

Table 1. Minimal Time Required for Polymerization of MA, MMA, and St with Preserved 90% Functionality (DCF = 10%)^a

M	k_p (M ⁻¹ s ⁻¹) ^b	k_t (M ⁻¹ s ⁻¹) ^b	DP _T = 500		DP _T = 100	
			$p = 60\%$	$p = 90\%$	$p = 60\%$	$p = 90\%$
MA	47400	1.10×10^8	37 s	234 s	7 s	47 s
MMA	1300	9.00×10^7	13.3 h	83.9 h	2.7 h	16.8 h
St	665	1.10×10^8	2.8 days	17.5 days	0.6 days	3.5 days

^aConditions: 80 °C, $[M]_0/[R-X]_0 = DP_T$, bulk polymerization. ^b k_p and k_t values from literature data.¹⁶ The value for k_t is the sum of k_{tc} (the combination rate constant) and k_{td} (the disproportionation rate constant).

- Στους 80 °C η k_p του St είναι η μισή αυτής του MMA και δύο τάξεις μεγέθους μικρότερη αυτής του MA.

Συμπολυμερή

Θεωρητικοί υπολογισμοί για το ίδιο σύστημα (ίδιες συνθήκες) ATRP έχουν δείξει ότι χρειάζονται:

A) Acrylonitrile, 1s, 90% conversion

B) MA, 1h, 90% conversion

C) MMA, St, 10h, 90% conversion

D) Vinyl Acetate ή Acryl Amide, 15y, 90% conversion

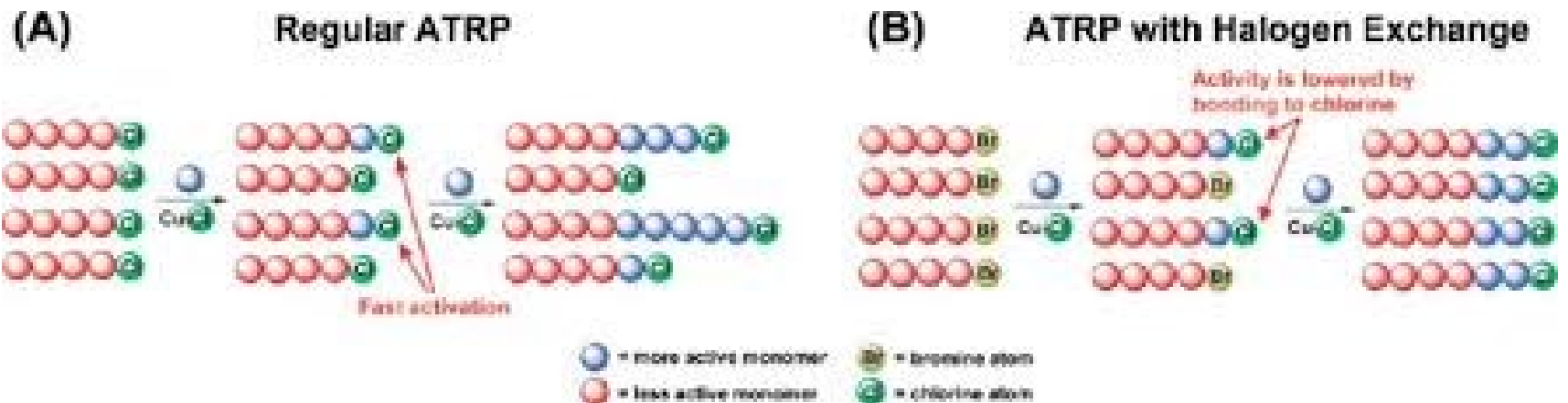
Δισυσταδικά Συμπολυμερή

- Η σειρά προσθήκης των μονομερών είναι κρίσιμη όταν έχουμε να κάνουμε με μονομερή διαφορετικών ειδών.
- Η ενεργότητα διάδοσης ακολουθεί τη σειρά:



- ❖ Εναλλακτικά μια τεχνική με τον όρο ανταλλαγή αλογόνου μπορεί να χρησιμοποιηθεί εάν πρόκειται να πολυμερίσουμε περισσότερο δραστικά μονομερή ξεκινώντας από λιγότερο δραστικούς μακροαπαρχητές. Αυτό γίνεται με την ανταλλαγή του $-Br$ από $-Cl$ μετά την ολοκλήρωση του πολυμερισμού του λιγότερου δραστικού πρώτου μονομερούς. Έτσι η υψηλότερη δραστικότητα του μονομερούς ελαττώνεται εξαιτίας της μειωμένης δραστικότητας του μακροαπαρχητή με το το χλώριο.

Ανταλλαγή Αλογόνου



Καταλύτες

Άλατα Μετάλλων Μετάπτωσης:

- Ρουθίνιο (Rh)
- Ρόδιο (Ro)
- Σίδηρος (Fe)
- Νικέλιο (Ni)
- Παλλάδιο (Pd)
- Χαλκός (Cu)
- Cu^{I} με RX , ή Cu^{II} παρουσία απαρχητών συμβατικού ριζικού πολυμερισμού.
- Στη πρώτη περίπτωση $\text{RX}/\text{Cu}^{\text{I}}/\text{L}$ ο ATRP αρχίζει με ενεργοποίηση των RX με τον Cu^{I} .
- Στη δεύτερη περίπτωση με το σύστημα $\text{I}_2/\text{Cu}^{\text{II}}/\text{L}$ το οργανικό αλογονιδίο RX δημιουργείται *in situ* με αντίδραση των ριζών I^* ή PI^* με Cu^{II} .

Καταλύτης

- Ο καταλύτης καθορίζει τη θέση της ισορροπίας μεταφοράς ατόμου και τη δυναμική της αλλαγής μεταξύ αδρανών και ενεργών σωματιδίων.

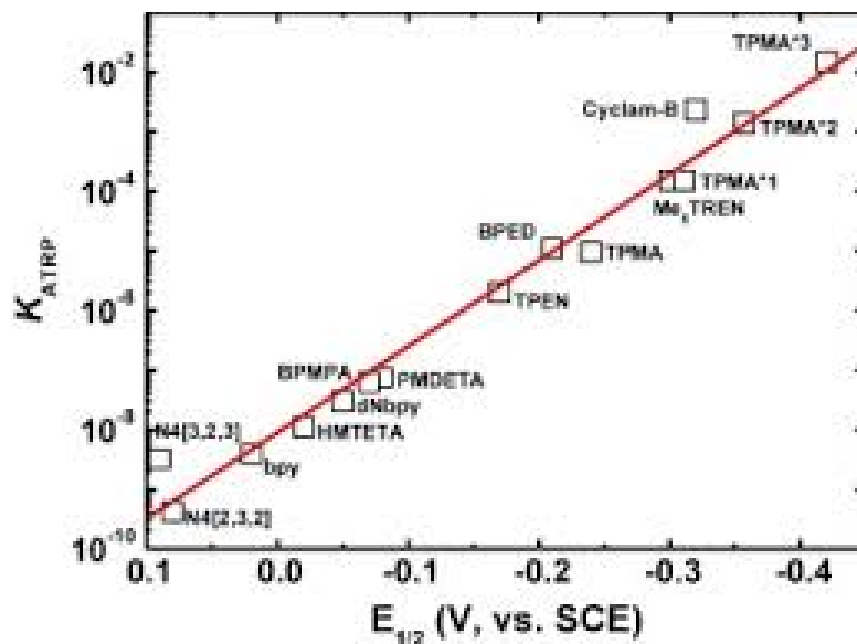
Προϋποθέσεις για εκλογή του καταλύτη:

- Τουλάχιστον **δύο οξειδωτικές καταστάσεις** που διαφέρουν κατά ένα ηλεκτρόνιο.
- Το μέταλλο να έχει σημαντική συγγένεια έναντι του αλογόνου. Υψηλή **εκλεκτικότητα** για το **αλογόνο** και **χαμηλή** για την **αλκυλική ρίζα**. Στην αντίθετη περίπτωση συμβαίνουν αντιδράσεις μεταφοράς (απόσπαση β-H) και σχηματισμός οργανομεταλλικών ενώσεων.
- Η **εσωτερική σφαίρα ένταξης** του μετάλλου θα πρέπει να έχει την ικανότητα να **συμπεριλάβει έναν ακόμα υποκαταστάτη (άτομο αλογόνου)** μετά την οξείδωση του.
- Ο **υποκαταστάτης (ligand)** θα πρέπει να **συμπλέκεται σχετικά ισχυρά με το μέταλλο**.
- Δεν υπάρχει κατάλληλος καταλύτης για όλα τα μονομερή.
- Για κάθε μονομερές πρέπει να γίνει κατάλληλη επιλογή καταλυτικού συστήματος, διαλύτη, υποκαταστάτη και συνθηκών αντίδρασης.

Πλεονεκτήματα Cu^{+2} ως Καταλύτης

- Διαθεσιμότητα και χαμηλό κόστος
- Σταθερότητα στην οξείδωση του Cu^{+2}
- Ευελιξία των σχηματιζόμενων συμπλόκων (π.χ. με την επιλογή του κατάλληλου υποκαταστάτη)
- Η δραστηριότητα του καταλύτη μπορεί να μεταβληθεί έως και 10 τάξεις μεγέθους στις ίδιες συνθήκες (διαλύτης, απαρχητής, θερμοκρασία) αλλάζοντας μόνο τον χρησιμοποιούμενου υποκαταστάτη.

K_{ATRP} σε συνάρτηση με το δυναμικό αναγωγής του Cu^{+2}



- Το κίνητρο για τη σύνθεση πιο δραστικών υποκαταστατών αποσκοπούσε στο να πραγματοποιούνται οι πολυμερισμοί με μικρότερες συγκεντρώσεις καταλύτη και κυρίως για να πολυμερίζονται λιγότερο δραστικά μονομερή με απαρχητές που είχαν ισχυρούς δεσμούς με το αλογόνο.

Καταλύτες

- Τα δυναμικά αναγωγής των καταλυτών έχουν μετρηθεί με κυκλική βολταμετρία για διάφορα σύμπλοκα στοιχείων μετάπτωσης που έχουν χρησιμοποιηθεί στον ATRP, όπως Cu, Fe, Os και Ru. Χαμηλότερο (πιο αρνητικό) δυναμικό αναγωγής του συμπλόκου σου καταλύτη σημαίνει ότι η οξειδωμένη μορφή Cu^{+2} είναι πιο σταθερή σε σχέση με την ανηγμένη μορφή Cu^{+1} . Έτσι το σύμπλοκο είναι πιο ενεργό από ένα άλλο σύμπλοκο με υψηλότερο δυναμικό αναγωγής.
- Τα δυναμικά αναγωγής των Cu-Cl γενικά είναι μικρότερα από αυτά των Cu-Br. Η διαφορά αυτή οφείλεται στον ισχυρότερο δεσμό μεταξύ του Cu και του Br σε σχέση με αυτόν μεταξύ του Cu και του Cl.

Καταλύτες

- Το δυναμικό αναγωγής του καταλύτη σχετίζεται με την σταθερά ισορροπίας και με την κινητική του πολυμερισμού. Χαμηλότερα (πιο αρνητικά) δυναμικά αναγωγής έχουν ως αποτέλεσμα μεγαλύτερες σταθερές ισορροπίας, το οποίο σημαίνει υψηλότερη συγκέντρωση ριζών και η ισορροπία μετατοπίζεται προς τη πλευρά των ενεργών ειδών.
- Η σχετική τάση (δραστικότητα) ανάμεσα σε μια σειρά συμπλόκων του Cu διαφέρει ανάμεσα σε υδατικά και οργανικά διαλύματα, το οποίο φανερώνει την επίδραση του διαλύτη στις ιδιότητες του καταλύτη.
- Γενικά, οι καταλύτες με τα χαμηλότερα δυναμικά αναγωγής εμφανίζουν υψηλότερες ταχύτητες πολυμερισμού.

Ποσότητα Καταλύτη

- Η ποσότητα του απαρχητή που χρησιμοποιείται στον κανονικό ATRP κυμαίνεται μεταξύ 1000-10.000 ppm εκφρασμένο σε αναλογία mol κατ./μονομ.
- Προκειμένου να μειωθεί το κόστος της αντίδρασης πολυμερισμού αλλά και για να επιτευχθεί απλοποίηση κατά των καθαρισμό των προϊόντων από τον καταλύτη έχουν γίνει πολλές προσπάθειες ώστε να μειωθεί η ποσότητα του χρησιμοποιούμενου καταλύτη.

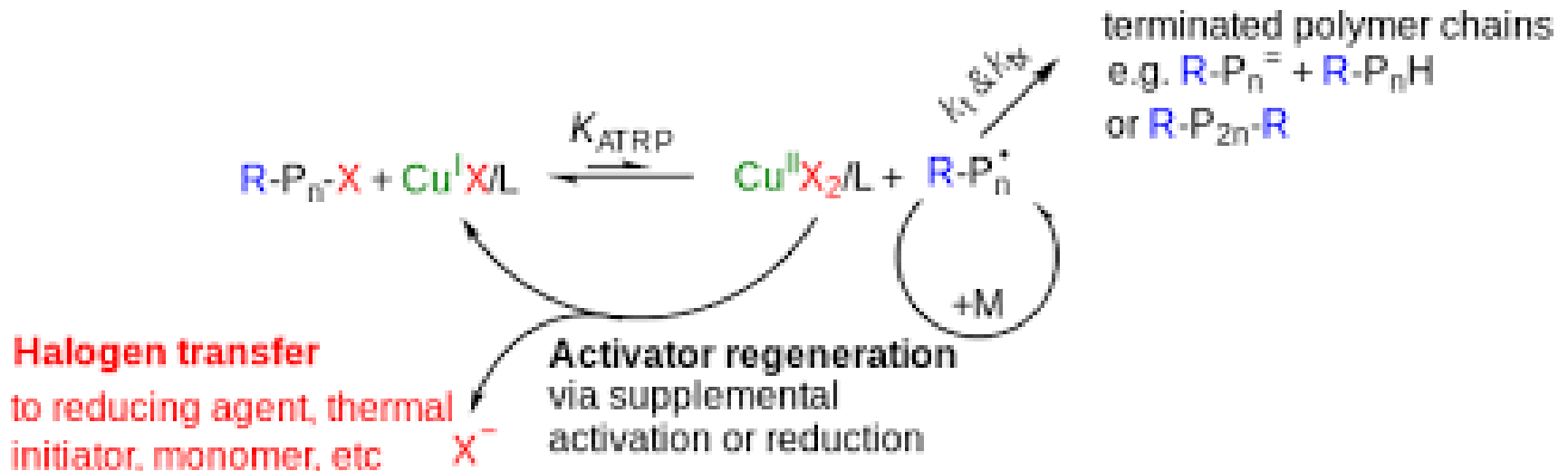
Ποσότητα Καταλύτη

- Η ποσότητα του καταλύτη εάν γίνει σημαντικά μικρότερη από την ποσότητα του R-X υπάρχει μεγάλη πιθανότητα η αντίδραση πολυμερισμού να σταματήσει εξαιτίας της αύξησης της ποσότητας του deactivator λόγω αντιδράσεων τερματισμού και του PRE.

$$R_p = k_p[M][P_n^*] = k_p K_{ATRP} \left(\frac{[P_n X][Cu^I/L][M]}{[X-Cu^{II}/L]} \right)$$

Ποσότητα Καταλύτη

- Διάφορες στρατηγικές έχουν αναπτυχθεί με σκοπό την μείωση της ποσότητας του καταλύτη.
- Βασίζονται σε μία επιπρόσθετη οξειδοαναγωγική πορεία/κύκλο μέσω της οποίας μετατρέπεται η επιπλέον ποσότητα του deactivator που σχηματίζεται εξαιτίας του PRE ξανά σε καταλύτη.



Απομάκρυνση Καταλύτη

- Διοχετεύουμε το διάλυμα πολυμερισμού από στήλη (silica ή alumina)
- Ανάδευση του διαλύματος παρουσία μιας ιοντο-εναλλακτικής ρητίνης
- Διαδοχικές καταβυθίσεις του πολυμερούς σε μη-διαλύτη στον οποίο είναι διαλυτός ο καταλύτης
- Χρήση ετερογενούς καταλύτη, ο οποίος απομακρύνεται μετά το τέλος του πολυμερισμού

Υποκαταστάτες

- Ο υποκαταστάτης είναι απαραίτητο να συμπλέκεται σχετικά ισχυρά ώστε να αυξάνει τη διαλυτότητα του άλατος του μετάλλου μετάπτωσης στο μέσο της αντίδρασης (ομογενής κατάλυση). Η ετερογενής κατάλυση αυξάνει τις κατανομές μοριακών βαρών. Διπυριδίνη δεν διαλυτοποιεί τον Cu-ετερογενής πολυμερισμός.
- Πρέπει να ρυθμίζει το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του μεταλλικού κέντρου για κατάλληλη δραστηριότητα και δυναμική για τη μεταφορά ατόμου. Ο υποκαταστάτης χρειάζεται να συμπλέκει το μέταλλο στη χαμηλότερη οξειδωτική του κατάσταση και με τη βοήθεια του ηλεκτρονιακού του περιβάλλοντος να σταθεροποιεί προσωρινά το μέταλλο στην υψηλότερη οξειδωτική του κατάσταση. Τότε το μέταλλο μπορεί να δεχτεί το άτομο αλογόνου από την αναπτυσσόμενη αλυσίδα για να προχωρήσει ο πολυμερισμός.
- Στην περίπτωση μονομερών που φέρουν ομάδες ικανές να συμπλεχθούν με το μέταλλο, ο υποκαταστάτης απαιτείται να συμπλέκεται ισχυρότερα με το μέταλλο σε σχέση με τις ομάδες του μονομερούς.
- Μειωμένη καταλυτική ενεργότητα παρατηρείται όταν υπάρχει αυξημένη στερεοχημική παρεμπόδιση γύρω από το μεταλλικό κέντρο ή/και ο υποκαταστάτης έλκει ισχυρά ηλεκτρόνια από το μέταλλο. 6,6' διυποκατεστημένες διπυριδίνες ανενεργές σε ATRP.

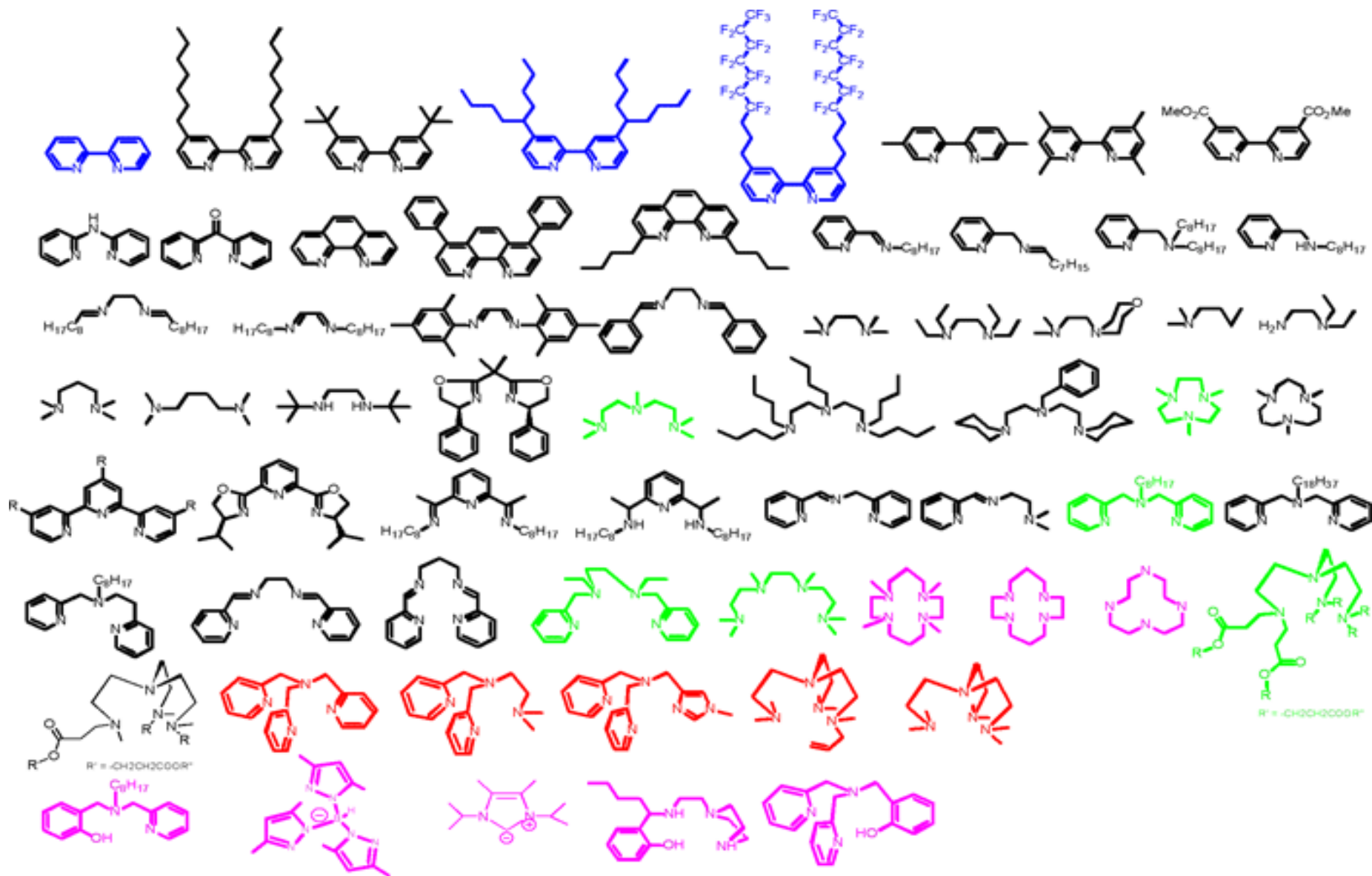
Υποκαταστάτες

- Η δραστικότητα των υποκαταστατών με άζωτο, συσχετίζεται με τον αριθμό των συμπλεκόμενων μονάδων και μειώνεται με τον αριθμό των συμπλεκόμενων ατόμων αζώτου $N4 > N3 > N2 \gg N1$ και με τον αριθμό των ατόμων άνθρακα που παρεμβάλλονται μεταξύ των ατόμων αζώτου $C2 > C3 \gg C4$.
- Μεταβάλλουν την εκλεκτικότητα μέσω στερεοχημικών και ηλεκτρονιακών αλληλεπιδράσεων, επιδρώντας στην ισορροπία μεταξύ αδρανών και ενεργών ενώσεων.
- Ηλεκτρονιακή επίδραση των υποκαταστατών: η ταχύτητα πολυμερισμού είναι 100 φορές μικρότερη όταν χρησιμοποιηθούν ως υποκαταστάτες παράγωγα διπυριδίνης με ομάδες που έλκουν ηλεκτρόνια σε σχέση με τη περίπτωση που χρησιμοποιηθεί διπυριδίνη. Αυτό οφείλεται στο ότι υποκαταστάτες με μειωμένη ηλεκτρονική πυκνότητα σταθεροποιούν τον Cu^I και αποσταθεροποιούν τον Cu^{II} μειώνοντας έτσι την σταθερά ισορροπίας.
- Οι 6-6 διυποκατεστημένες διπυριδίνες είναι ανενεργές σε ATRP το οποίο δείχνει την επίδραση του στερεοχημικού παράγοντα. Οι υποκαταστάτες αυτοί πιθανώς καταλαμβάνουν τον χώρο όπου το άτομο αλογόνου αναμένεται να συνδεθεί με το μέταλλο για να σχηματίσει το δεσμό $X-Cu^{II}$ οπότε δεν είναι δυνατόν να επιτευχθεί μεταφορά ατόμου.

Ενεργότητα των υποκαταστατών για σύμπλοκα του Cu

- Τοπολογία του υποκαταστάτη cyclic-bridged>branched>cyclic>linear
- Τετρασχιδής > Τρισχιδής > Δισχιδής
- Η σταθερά ταχύτητας ενεργοποίησης αυξάνει με την πολικότητα του διαλύτη

Υποκαταστάτες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε συνδυασμό με $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}$ ή $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}$.



Δραστικότητα Υποκαταστάτων

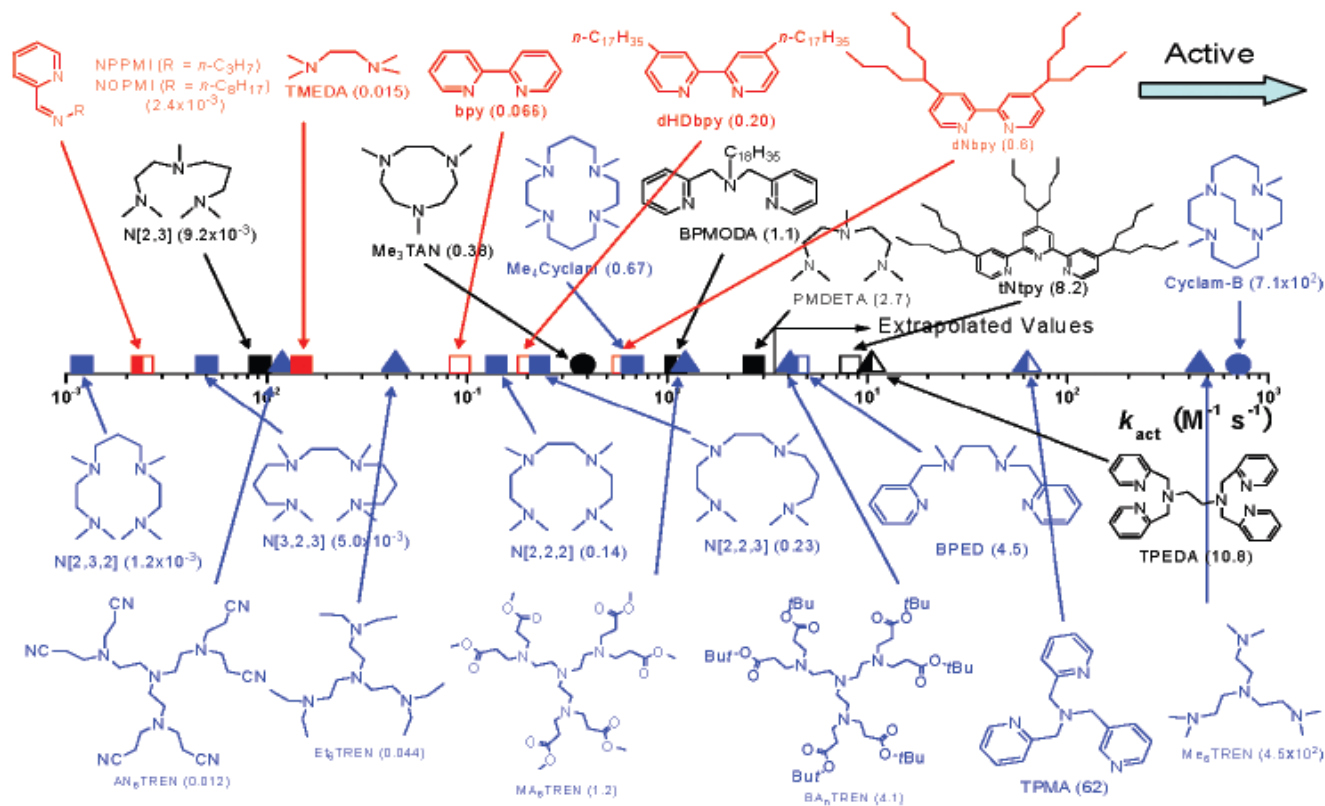


Figure 4. ATRP activation rate constants for various ligands with EtBrIB in the presence of $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}$ in MeCN at 35°C . N2: red; N3: black; N4: blue; amine/imine: solid; pyridine: open; mixed: left-half solid; linear: $\square$; branched: $\blacktriangle$; cyclic: $\bigcirc$. Reprinted with permission from ref 12.

Δραστικότητα Υποκαταστατών-Απαρχητών

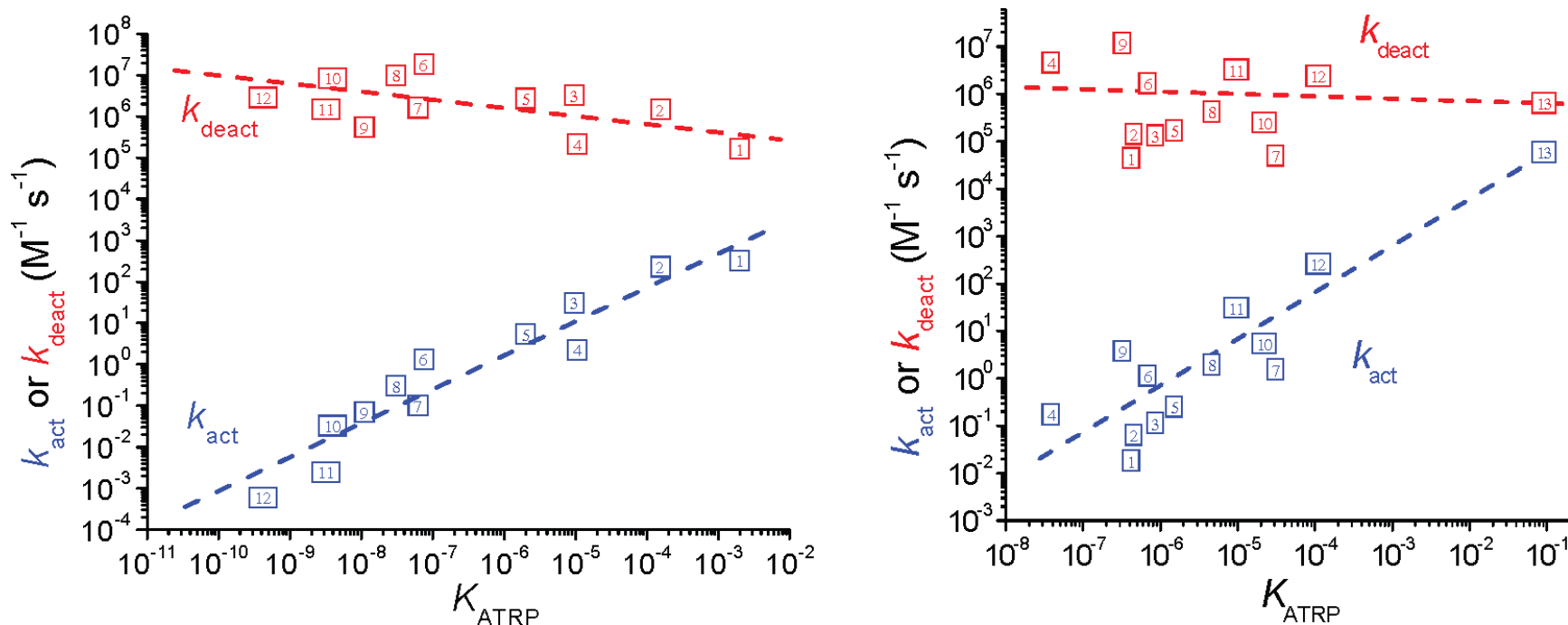
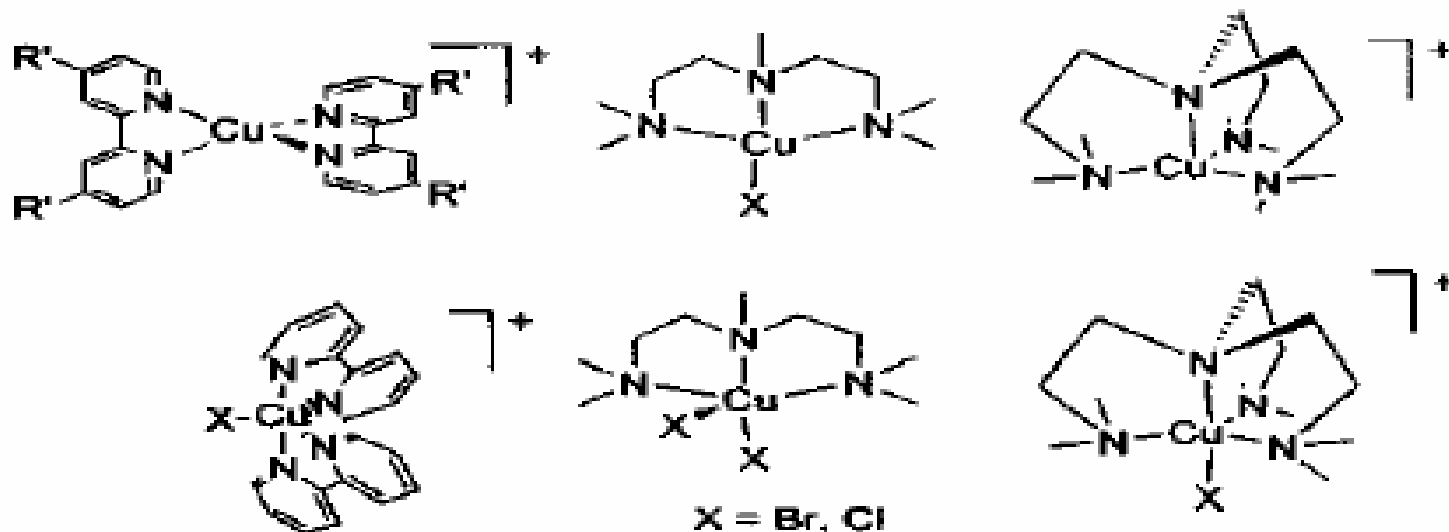


Figure 5. (A) Ligands 1: Cyclam-B; 2: Me_6TREN ; 3: TPMA; 4: BPED; 5: TPEDA; 6: PMDETA; 7: BPMPA; 8: dNbpy; 9: HMTETA; 10: bpy; 11: $\text{N4}[3,2,3]$; 12: $\text{N4}[2,3,2]$. (B) Initiators 1: MClAc; 2: BzCl; 3: PECl; 4: MClP; 5: EtClIB; 6: BzBr; 7: ClAN; 8: PEBR; 9: MBrP; 10: ClPN; 11: EtBrIB; 12: BrPN; 13: EBPA. Reprinted with permission from ref 13a.

Υποκαταστάτες



Reactivity

Bipyridines <<

Me_5DETA

< Me_6TREN

Διαλύτες

- Ο χρησιμοποιούμενος διαλύτης πρέπει να μπορεί να διαλυτοποιεί τον απαρχητή, το μονομερές, το σχηματιζόμενο πολυμερές και τον καταλύτη και στις δύο οξειδωτικές του καταστάσεις.
- Ο Cu^{+2} έχει περιορισμένη διαλυτότητα στους μη πολικούς διαλύτες με συνέπεια να καταβυθίζεται η περίσσεια του που σχηματίζεται λόγω του PRE και έτσι να μην έχουμε καλό έλεγχο του πολυμερισμού.
- Μειώνει το ιξώδες του διαλύματος επιδρώντας έτσι και στην ταχύτητα τερματισμού αλλά και στην απενεργοποίηση των ενεργών ριζών στα μεγάλα MB.

Διαλύτες

- Ο ATRP μπορεί να πραγματοποιηθεί σε μάζα, σε διάλυμα ή σε ετερογενή συστήματα (γαλάκτωμα ή αιώρημα με την προϋπόθεση ότι οι ρίζες και ο Cu^{+2} θα βρίσκονται στην ίδια φάση για έχουμε επιτυχή απενεργοποίηση).
- Ο διαλύτης είναι απαραίτητος όταν το σχηματιζόμενο πολυμερές είναι αδιάλυτο στο μονομερές του (π.χ. πολυακρυλονιτρίλιο).
- Οι αντιδράσεις μεταφοράς στο διαλύτη πρέπει να είναι ελάχιστες.
- Πρέπει να είναι γνωστές τυχόν αλληλεπιδράσεις του διαλύτη με το καταλυτικό σύστημα. Ο καταλύτης μπορεί να δηλητηριαστεί από το διαλύτη.
- Ο διαλύτης μπορεί να βοηθήσει τον υποκαταστάτη στη διάλυση του συμπλόκου [στοιχείο μετάπτωσης-υποκαταστάτης].
- Διαλύτες που έχουν χρησιμοποιηθεί είναι: βενζόλιο, τολουόλιο, ανισόλη, διφαινυλαιθέρας, οξικός αιθυλεστέρας, ακετόνη, διμεθυλοφορμαμίδιο, αιθανόλη, μεθανόλη, νερό κ.α.
- Πολικότητα διαλύτη πολύ σημαντική εξαιτίας της διαφοράς στην πολικότητα των συμπλόκων του Cu^{+1} και Cu^{+2} . Τα σύμπλοκα του Cu^{+2} σταθεροποιούνται σε πολικούς διαλύτες.

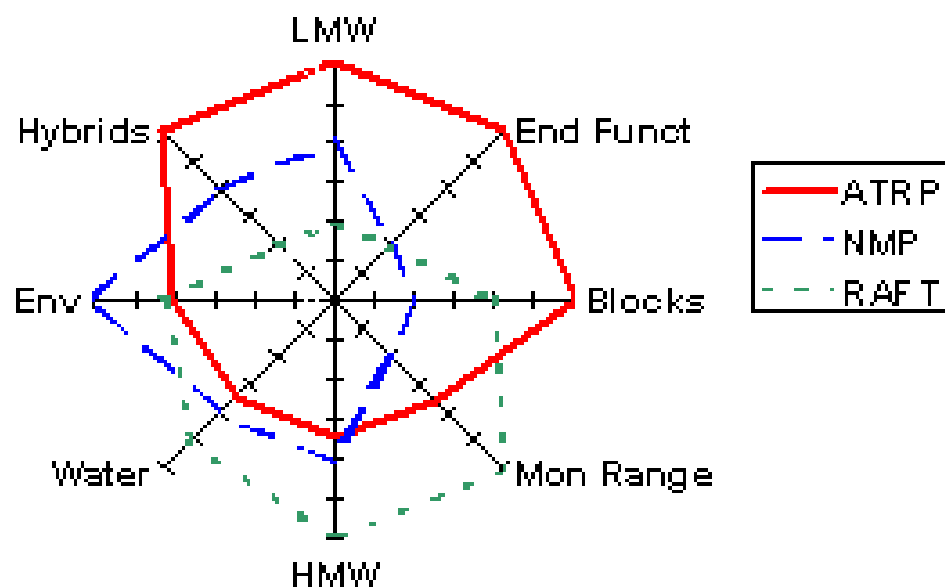
Θερμοκρασία-Χρόνος Πολυμερισμού

- Με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει η ταχύτητα πολυμερισμού και ο λόγος kp/kt .
- Γενικά σε υψηλές θερμοκρασίες αυξάνουν οι αντιδράσεις μεταφοράς και άλλες παράπλευρες αντιδράσεις (τερματισμού).
- Η διαλυτότητα του καταλύτη αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας όπως όμως και η πιθανότητα διάσπασης του.
- Η ιδανική θερμοκρασία πολυμερισμού εξαρτάται κυρίως από το μονομερές, τον καταλύτη και το επιθυμητό μοριακό βάρος.
- Παρατεταμένοι χρόνοι αντίδρασης οδηγούν σε πλήρη μετατροπή του μονομερούς, μειώνουν την κατανομή μοριακών βαρών, αλλά προκαλούν απώλεια τελικών ομάδων.
- Όταν απαιτείται η σύνθεση κατά συστάδων συμπολυμερών, η μετατροπή του μονομερούς δεν πρέπει να υπερβαίνει το 80%, έτσι ώστε να παραμένουν οι λειτουργικές ομάδες στο αναπτυσσόμενο άκρο των μακροαλυσίδων.

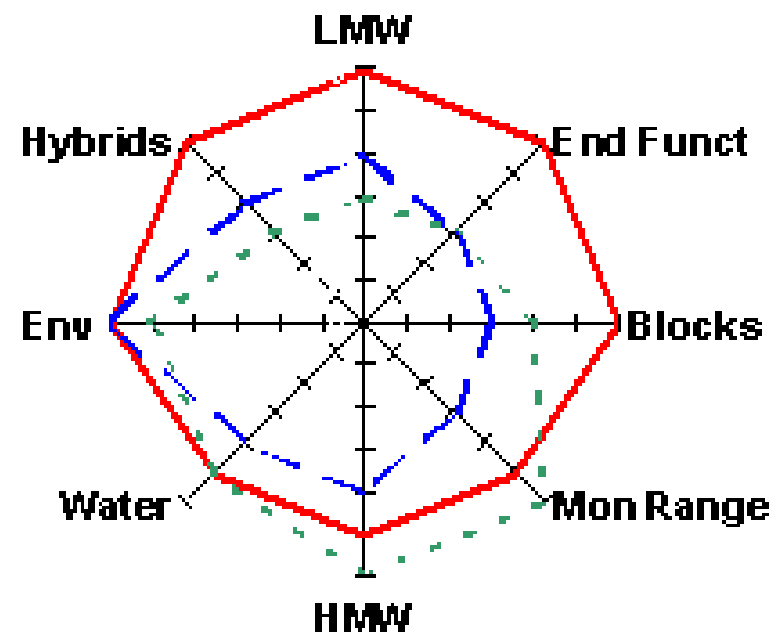
Πλεονεκτήματα - Μειονεκτήματα ATRP

- 'Ελεγχόμενος' πολυμερισμός.
- Πολύ εύκολος πειραματικά.
- Φτηνοί καταλύτες και υποκαταστάτες, εμπορικά διαθέσιμοι.
- Πολυμερισμοί σε μη οργανικούς διαλύτες, π.χ. νερό.
- Πολυμερισμός σε μάζα μονομερούς ή διάλυμα.
- Απομάκρυνση καταλύτη.
- Ευαίσθητος στη παρουσία οξυγόνου.
- Όχι 'ζωντανός' πολυμερισμός.

Σύγκριση ATRP, NMP και RAFT.



2001



2007