



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**Ενεργοποίηση Οργανικών Υποστρωμάτων με
Πλειάδες των Στοιχείων Μεταπτώσεως**

**ΣΕΡΕΣΙΩΤΗ ΑΝΔΡΙΑΝΗ
ΧΗΜΙΚΟΣ, M.Sc.**

ΑΘΗΝΑ

ΙΟΥΛΙΟΣ 2012

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Ενεργοποίηση Οργανικών Υποστρωμάτων με Πλειάδες των Στοιχείων
Μεταπτώσεως

ΣΕΡΕΣΙΩΤΗ ΑΝΔΡΙΑΝΗ

A.M.: 82255

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

Κ. Μερτής, Ομότιμος Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗΣ:

Κ. Μερτής, Ομότιμος Καθηγητής ΕΚΠΑ

Σ. Κοΐνης, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ

Ν. Ψαρουδάκης, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Κ. Μερτής, Ομότιμος Καθηγητής ΕΚΠΑ

Χ. Μητσοπούλου, Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

Κ. Μεθενίτης, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

Σ. Κοΐνης, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ

Ν. Ψαρουδάκης, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ

Α. Φιλιππόπουλος, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ

Π. Παρασκευοπούλου, Λέκτορας ΕΚΠΑ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 16/07/2012

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η αντίδραση ολεφινικής μετάθεσης επάγει την ήπια σχάση και επανασχηματισμό των διπλών δεσμών άνθρακα-άνθρακα ενώ, από την ανακάλυψή της, έχει βρει εφαρμογές στην οργανική σύνθεση (βασικές χημικές ουσίες, φαρμακευτικά προϊόντα). Η αντίδραση καταλύεται από πληθώρα συστημάτων, τα οποία βασίζονται κυρίως σε μονοπυρηνικά σύμπλοκα στοιχείων μετάλλων μεταπτώσεως (Ti, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Re, Co, Ru, Os). Παρ'όλα αυτά, υπάρχει επίσης ένας περιορισμένος αριθμός διμεταλλικών συμπλόκων με πολλαπλό δεσμό μετάλλου-μετάλλου που επάγουν τον μεταθετικό πολυμερισμό αλκινίων και τον ROMP κυκλοολεφινών. Στο πλαίσιο αυτό, άλατα των ανιόντων $[W_2Cl_8]^{4-}$ $[(W^4W)^{4+}, \sigma^2\pi^4\delta^2]$ και $[W_2Cl_7(THF)_2]^-$ $[(W^3W)^{6+}, a'^2e'^4]$ έχει αποδειχθεί ότι είναι πολύ αποτελεσματικοί απαρχητές για τις παραπάνω αντιδράσεις. **Σκοπός της παρούσας διατριβής είναι η σύνθεση και η μελέτη των καταλυτικών ιδιοτήτων μιας σειράς αλάτων των ανάλογων ανιόντων** $[M_2Cl_8]^{n-}$ $[(M^4M)^{n+}, \sigma^2\pi^4\delta^2; M=Mo, n=4, (1), M=Re, n=6, (2)]$ και $[Mo_2X_9]^{3-}$ $[(Mo^3Mo)^{6+}, a'^2e'^4, X=Cl (3a), X=Br (3b), X=I (3c)]$.

Τα σύμπλοκα **1**, **2**, **3a** παρασκευάστηκαν σύμφωνα με γνωστές βιβλιογραφικές μεθόδους. Προσπάθειες να απομονωθούν τα καινούργια **3b,c** είχαν ως αποτέλεσμα το σχηματισμό μιγμάτων, από τα οποία το τριπυρηνικό $[^nBu_4N]_2[Mo_3Br_{11}]$ (**4**) και το τετραπυρηνικό $[^nBu_4N]_2[Mo_4OI_{12}]$ (**5**) σύμπλοκο απομονώθηκαν και χαρακτηρίστηκαν φασματοσκοπικά (IR, UV-Vis, CV, ES-MS) και κρυσταλλογραφικά.

Οι ενώσεις **1-4** δεν δρουν από μόνες τους ως απαρχητές, υπό διάφορες πειραματικές συνθήκες. Κατά την ενεργοποίησή τους όμως με συγκαταλύτες επάγουν σε μικρή απόδοση τον πολυμερισμό και κυκλοτριμερισμό φαινυλακετυλενίου (**PA**), καθώς και τον ROMP συγκεκριμένων μονο- και δι- κυκλοολεφινών [νορβορνένιο (**NBE**), νορβορναδιένιο (**NBD**), δικυκλοπενταδιένιο (**DCPD**), κυκλοπεντένιο (**CPE**)]. Τα κυκλοτριμερή και πολυμερή χαρακτηρίστηκαν με τεχνικές IR και NMR.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Κατάλυση

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: πλειάδες, πολυμερισμός αλκινίων, ROMP, Μολυβδαίνιο, Ρήνιο.

ACTIVATION OF ORGANIC SUBSTRATES WITH TRANSITION METAL CLUSTER COMPLEXES

ABSTRACT

The olefin metathesis reaction induces the mild cleavage and redistribution of carbon-carbon double bonds, and ever since its discovery has been highly utilized in polymer science and organic synthesis (basic chemicals, pharmaceuticals). The reaction is catalyzed by a broad range of uni-, bi-, ternary and multicomponent systems based mainly on mononuclear transition metal complexes along the periodic table (Ti, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Re, Co, Ru, Os). Despite the abundance of mononuclear catalytic systems, there is a limited number of bimetallic multiply bonded complexes inducing the metathetical polymerization of alkynes and the ROMP of cycloolefins. Within the latter, salts of the anions $[W_2Cl_8]^{4-}$ $[(W^4W)^{4+}, \sigma^2\pi^4\delta^2]$ and $[W_2Cl_7(THF)_2]^-$ $[(W^3W)^{6+}, a'^2e'^4]$ have been proved to be very effective initiators for the above reactions. In this context, **scope of this thesis has been the synthesis and study of the catalytic properties of various salts of the analogous anions** $[M_2Cl_8]^{n-}$ $[(M^4M)^{n+}, \sigma^2\pi^4\delta^2; M=Mo, n=4, (1), M=Re, n=6, (2)]$ and $[Mo_2X_9]^{3-}$ $[(Mo^3Mo)^{6+}, a'^2e'^4, X=Cl (3a), X=Br (3b), X=I (3c)]$.

Complexes **1**, **2**, **3a** have been prepared by literature methods. Attempts to isolate the novel **3b,c** produced mixtures from which the trinuclear $[^nBu_4N]_2[Mo_3Br_{11}]$ (**4**) and tetranuclear $[^nBu_4N]_2[Mo_4OI_{12}]$ (**5**) clusters have been isolated and characterized by spectroscopic methods (IR, UV-Vis, CV, ES-MS) and X-Ray crystallography.

Compounds **1-4** fail to act as unicomponent initiators under a variety of experimental conditions, but upon activation with cocatalysts induce the polymerization and cyclotrimerization of $PhC\equiv CH$ (**PA**) and the ROMP of selected mono- and bicycloolefins [norbornene (**NBE**), norbornadiene (**NBD**), dicyclopentadiene (**DCPD**), cyclopentene (**CPE**)], albeit in small yields. The cyclotrimers and polymers have been characterised by IR, and NMR techniques.

SUBJECT AREA: Catalysis

KEYWORDS: clusters, alkyne polymerization, ROMP, Molybdenum, Rhenium.

Αφιερώνεται στην οικογένειά μου

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	25
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	29
Ο ΔΕΣΜΟΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥ-ΜΕΤΑΛΛΟΥ.....	29
1.1 Ιστορική αναδρομή.....	29
1.1 Πολλαπλοί δεσμοί Μετάλλου-Μετάλλου	31
1.2.1 Ο Τετραπλός Δεσμός	31
1.2.2 Το Σύμπλοκο ιόν $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$	34
1.2.3 Ο τριπλός Δεσμός	35
1.2.4 Οι ενώσεις $[\text{M}_2\text{L}_n]^{m-}$	36
1.2.4.1 Μελέτη της FSBO γεωμετρίας	37
1.2.4.2 Ο δεσμός M-M σε FSBO σύμπλοκα.....	40
1.2.4.3 Το Σύμπλοκο ιόν $[\text{Mo}_2\text{Cl}_9]^{3-}$	41
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΜΕΤΑΘΕΣΗ ΟΛΕΦΙΝΩΝ	43
2.1 Εισαγωγή	43
2.2 Μεταθετικός Πολυμερισμός με Διάνοιξη Δακτυλίου (ROMP).....	45
2.2.1 Μηχανισμός της Αντίδρασης	45
2.2.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την Αντίδραση.....	48
2.2.2.1 Επίδραση Τάσης Δακτυλίου	48
2.2.2.2 Επίδραση Θερμοκρασίας	49
2.2.2.3 Επίδραση Λόγου (Θερμοκρασία/Συγκέντρωση μονομερούς).....	49
2.2.2.4 Άλλοι Παράγοντες	49
2.2.3 Γεωμετρική Ισομέρεια Πολυμερών	50
2.2.4 Καταλυτικά Συστήματα	56
2.2.4.1 Απαρχητές Χρωμίου	56
2.2.4.2 Απαρχητές Μολυβδαινίου	56

2.2.4.3	Απαρχητές Βολφραμίου	58
2.2.4.4	Απαρχητές Ρουθηνίου.....	60
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΑΚΕΤΥΛΕΝΙΩΝ.....		63
3.1	Εισαγωγή	63
3.2	Μονομερή και Πολυμερή	66
3.2.1	Πολυμερισμός Ακετυλενίου	66
3.2.2	Πολυμερισμός Μονοϋποκατεστημένων Ακετυλενίων	67
3.2.3	Πολυμερισμός Δισυποκατεστημένων Ακετυλενίων	68
3.3	Καταλύτες Πολυμερισμού Αλκινίων	70
3.3.1	Καταλύτες Μολυβδαινίου (Mo) και Βολφραμίου (W).....	70
3.3.1.1	Μεταλλοαλογονούχοι καταλύτες.....	70
3.3.1.2	Μεταλλοκαρβονυλικοί Καταλύτες	72
3.3.1.3	Μεταλλοκαρβενικοί Καταλύτες	73
3.3.2	Καταλύτες Νιοβίου (Nb) και Τανταλίου (Ta)	74
3.3.3	Καταλύτες Ροδίου (Rh).....	75
3.3.4	Άλλοι καταλύτες των Ομάδων 8-10	76
3.4	Στερεοχημεία Πολυμερισμού Ακετυλενίων	77
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΔΙΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ		83
4.1	Ομοδιμεταλλικά Καταλυτικά Συστήματα	83
4.2	Ετεροδιμεταλλικά Καταλυτικά Συστήματα.....	85
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΠΟΡΕΙΕΣ		91
5.1	Γενικά	91
5.1.1	Χρησιμοποιούμενα όργανα και τεχνικές	91
5.1.2	Παρασκευή διαλύματος νορβορνενίου, νορβορναδιενίου.....	92
5.1.3	Καθαρισμός φαινυλακετυλενίου	92
5.1.4	Καθαρισμός υπόλοιπων υποστρωμάτων	92
5.1.5	Καθαρισμός διαλυτών	93

5.1.5.1	Καθαρισμός τετραϋδροφουρανίου (THF) και διαιθυλαιθέρα (Et ₂ O).....	93
5.1.5.2	Καθαρισμός ακετονιτριλίου (CH ₃ CN) και διχλωρομεθανίου (CH ₂ Cl ₂).....	93
5.1.5.3	Καθαρισμός μεθανόλης (CH ₃ OH).....	93
5.1.5.4	Καθαρισμός τολουολίου (C ₆ H ₅ CH ₃)	93
5.1.5.5	Καθαρισμός οξικού ανυδρίτη (CH ₃ COOCOCH ₃).....	93
5.1.6	Καθαρισμός άλλων αντιδραστηρίων	94
5.1.6.1	Καθαρισμός [ⁿ Bu ₄ N]Cl.....	94
5.1.6.2	Καθαρισμός [ⁿ Bu ₄ N]Br.....	94
5.2	Παρασκευές Συμπλόκων.....	95
5.2.1	Παρασκευή του [ⁿ Bu ₄ N][ReO ₄]	95
5.2.2	Παρασκευή του [ⁿ Bu ₄ N] ₂ [Re ₂ Cl ₈]	96
5.2.3	Παρασκευή του [Mo ₂ (O ₂ CCH ₃) ₄]	98
5.2.4	Παρασκευή του K ₄ [Mo ₂ Cl ₈]	99
5.2.5	Παρασκευή του [Ph ₄ P] ₃ [Mo ₂ HCl ₈]	100
5.2.6	Παρασκευή του [ⁿ Bu ₄ N] ₃ [Mo ₂ HCl ₈]	102
5.2.7	Παρασκευή του [ⁿ Bu ₄ N] ₃ [Mo ₂ Cl ₉]	103
5.2.8	Παρασκευή του [Ph ₄ P] ₃ [Mo ₂ Cl ₉]	104
5.2.9	Παρασκευή του [ⁿ Bu ₄ N] ₃ [Mo ₂ Br ₉]	105
5.2.10	Παρασκευή του [ⁿ Bu ₄ N] ₂ [Mo ₄ (μ-I) ₈ I ₄ (μ ₄ -O)]	106
5.2.11	Παρασκευή του [ⁿ Bu ₄ N] ₂ [Mo ₃ (μ ₃ -Br) ₂ (μ-Br) ₃ Br ₆].....	107
5.3	Αντιδράσεις κατάλυσης	108
5.3.1	Γενικά	108
5.3.2	Πολυμερισμός Κυκλοολεφινών/Δικυκλοολεφινών	110
5.3.2.1	Με σύμπλοκα που περιέχουν τετραπλό δεσμό M-M.....	111
5.3.2.2	Με σύμπλοκα που περιέχουν τριπλό δεσμό M-M	115
5.3.2.3	Με την πλειάδα [ⁿ Bu ₄ N] ₂ [Mo ₃ (μ ₃ -Br) ₂ (μ-Br) ₃ Br ₆]	116
5.3.3	Πολυμερισμός Αλκινίων	117

5.3.3.1	Με σύμπλοκα που περιέχουν τετραπλό δεσμό M-M	117
5.3.3.2	Με σύμπλοκα που περιέχουν τριπλό δεσμό M-M	117
5.3.3.3	Με την πλειάδα $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Br})_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$	118
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ		121
6.1	Γενικά για την παρασκευή των συμπλόκων	121
6.2	Η Πλειάδα $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Br})_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$	123
6.2.1	Γενικά για τη Σύνθεση και τον Χαρακτηρισμό	124
6.2.2	Κρυσταλλική δομή	124
6.2.3	Φασματομετρία μάζας (ESI-MS)	129
6.2.4	Κυκλική βολταμμετρία (CV)	130
6.2.5	Ηλεκτρονικός Παραμαγνητικός Συντονισμός (EPR)	131
6.2.6	Δονητική Φασματοσκοπία Άπω Υπερύθρου (far-IR)	132
6.3	Η Πλειάδα $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_4(\mu\text{-I})_8\text{I}_4(\mu_4\text{-O})]$	133
6.3.1	Γενικά για τη σύνθεση και τον χαρακτηρισμό.	134
6.3.2	Κρυσταλλική δομή.	134
6.4	Γενικά για τις καταλυτικές αντιδράσεις	140
6.5	Πολυμερισμός Δικυκλοολεφινών	141
6.5.1	Πολυμερισμός Νορβορνενίου	141
6.5.1.1	Αποτελέσματα πολυμερισμού NBE	143
6.5.1.2	Φάσματα ^1H NMR Πολυνορβορνενίου	144
6.5.2	Πολυμερισμός Νορβορναδιενίου	149
6.5.2.1	Αποτελέσματα πολυμερισμού Νορβορναδιενίου	150
6.5.2.2	Φάσματα ^1H NMR PNBD	151
6.5.3	Πολυμερισμός Δικυκλοπενταδιενίου	153
6.5.3.1	Αποτελέσματα πολυμερισμού Δικυκλοπενταδιενίου.	154
6.5.3.2	Φάσμα ^1H NMR PDPD	154
6.6	Πολυμερισμός Κυκλοολεφινών	156

6.6.1 Πολυμερισμός Κυκλοπεντενίου	156
6.6.2 Αποτελέσματα πολυμερισμού κυκλοπεντενίου.....	156
6.6.3 Φάσμα ^1H NMR PCPE	156
6.7 Πολυμερισμός αλκινίων.....	158
6.7.1 Πολυμερισμός Φαινυλακετυλενίου.	158
6.7.1.1 Αποτελέσματα αντιδράσεων με Φαινυλακετυλένιο.....	160
6.7.1.2 Φάσματα ^1H NMR προϊόντων αντιδράσεων με PA.	161
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	167
ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ.....	169
ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ.....	170
ΑΝΑΦΟΡΕΣ	173

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1 : Δομή του ανιόντος $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$.	30
Σχήμα 2 : Το ανιόν $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$.	31
Σχήμα 3 : Οι τέσσερις θετικές επικαλύψεις μεταξύ των d τροχιακών δύο μεταλλικών ατόμων.	32
Σχήμα 4: Σχετικές ενέργειες των, προερχόμενων από d-d επικαλύψεις, μοριακών τροχιακών σε συστήματα M_2 (αριστερά) και $[\text{M}_2\text{L}_8]$ (δεξιά).	33
Σχήμα 5: Δομή FSBO.	36
Σχήμα 6 : Δομή ESBO.	36
Σχήμα 7 : Σχέδιο FSBO δομής όπου σημειώνονται οι παράμετροι που μπορούν να περιγράψουν τις αποκλίσεις από την ιδανική συμπεριφορά.	37
Σχήμα 8: Σύγκριση χλωριδίων της ομάδας 6.	39
Σχήμα 9: Διάγραμμα μοριακών τροχιακών σχετικά με τις αλληλεπιδράσεις M-M σε διμερή συστήματα D_{3h} συμμετρίας.	40
Σχήμα 10: Το ανιόν $[\text{Mo}_2\text{Cl}_9]^{3-}$.	41
Σχήμα 11 : Κατηγορίες μεταθετικών αντιδράσεων.	44
Σχήμα 12: Γενικό παράδειγμα της αντίδρασης ROMP.	45
Σχήμα 13: Γενικός μηχανισμός μιας τυπικής αντίδρασης ROMP.	45
Σχήμα 14 : Διαμοριακή και ενδομοριακή αντίδραση μετάθεσης μεταξύ πολυμερικών αλυσίδων.	46
Σχήμα 15: Μικροδομή πολυμερών που έχουν συντεθεί μέσω ROMP και Ziegler-Natta πορείας.	50
Σχήμα 16 : Ισομερείς δομές cis και trans.	51
Σχήμα 17 : Χηλική (I) και μή-χηλική (II) ένωση του Calderon.	51
Σχήμα 18 : Προτεινόμενος μηχανισμός της αντίδρασης πολυμερισμού του κυκλοπεντενίου (Calderon).	51
Σχήμα 19 : Μεταθετικός μηχανισμός για την αντίδραση ROMP.	52
Σχήμα 20 : Τέσσερις πιθανοί προσανατολισμοί για τον καρβενικό υποκαταστάτη.	52

Σχήμα 21 : Πιθανές διαμορφώσεις του μεταλλοκυκλοβουτανικού δακτυλίου.....	53
Σχήμα 22 : Ισορροπία καρβενικών στροφομερών anti-syn.....	53
Σχήμα 23 : Οι τέσσερεις πιθανοί τρόποι σύμπλεξης καρβενίου-υποστρώματος.....	54
Σχήμα 24 : Πιθανοί τρόποι σύμπλεξης καρβενίου-μονομερούς.	55
Σχήμα 25 : Καταλύτης τύπου Schrock.	57
Σχήμα 26 : Αναπαράσταση των μεθόδων παρασκευής καταλυτών τύπου Schrock με μολυβδαίνιο.	57
Σχήμα 27 : Ισορροπία anti-syn καρβενίων μολυβδαίνιου.....	58
Σχήμα 28 : Το σύμπλοκο αρυλόξυ-χλώρο-νεοπεντυλιδένιο βολφράμιο.	59
Σχήμα 29 : Σύνθεση ενός αλκοξυ-ιμιδο-αλκυλιδενίου του βολφραμίου.	59
Σχήμα 30 : Παρασκευή του $W(NPh)(CHCMe_3)(TMS_2PDA)L$ ($L=PMe_3$).	60
Σχήμα 31: Παρασκευή των πρώτων «καλά χαρακτηρισμένων» Αλκυλιδενίων του Ρουθηνίου.....	61
Σχήμα 32: Παρασκευή καταλυτών Grubbs.	61
Σχήμα 33: Σύνθεση ενός διμεταλλικού καταλύτη του Ρουθηνίου.	62
Σχήμα 34: Πολυμερισμός ακετυλενίων.	63
Σχήμα 35 : Μηχανισμοί πολυμερισμού αλκινίων.....	66
Σχήμα 36: «Καλά χαρακτηρισμένοι» μεταλλοκαρβενικοί καταλύτες πολυμερισμού ακετυλενίων.	73
Σχήμα 37 : Καταλύτες Νιοβίου (Nb) και Τανταλίου (Ta).....	75
Σχήμα 38 : Καταλύτες Ροδίου (Rh).	76
Σχήμα 39 : Βασικές διαμορφώσεις της μή υποκατεστημένης ακετυλενικής αλυσίδας.....	79
Σχήμα 40 : Ισομερή κεφαλής-ουράς μιας trans-transoid αλυσίδας.	80
Σχήμα 41 : Ισομερή κεφαλής-ουράς μιας cis-transoid αλυσίδας.	81
Σχήμα 42 : Το σύμπλοκο $Mo_2(OOCR)_4$	83
Σχήμα 43 : Το σύμπλοκο $[Cr^*_2OsBr_4]$	84
Σχήμα 44 : Το σύμπλοκο $[W(NR')(OCOMe_2CF_3)_2]_4$	84

Σχήμα 45 : Αναπαράσταση της δομής συμπλόκων του τύπου $[(CO)_4M(\mu-Cl)_3M'(M'Cl_3)(CO)_3]$	85
Σχήμα 46 : Αναπαράσταση της δομής συμπλόκων του τύπου $[MCl(M'Cl_3(CO)_3(NCR)_2]$, $R=Me, Et, n-Pr, Ph$	86
Σχήμα 47 : Αναπαράσταση της δομής συμπλόκων του τύπου $[MCl(M'Cl_3)(CO)_3(\eta^2, \eta^2-C_7H_8)]$	86
Σχήμα 48: Αναπαράσταση μιας τυπικής πειραματικής διαδικασίας.	109
Σχήμα 49 : Αναπαράσταση πειραματικής διαδικασίας για τις περιπτώσεις πολυμερισμού νορβορνενίου και νορβορναδιενίου.....	110
Σχήμα 50: Μονο- και Δικυκλοολεφίνες που χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα.....	111
Σχήμα 51: Πιθανές πορείες για τον πολυμερισμό του Νορβορνενίου.	141
Σχήμα 52: Πιθανές στερεοχημικές δομές πολυνορβορνενίου.	142
Σχήμα 53: Δομή PNBE με προσημειωμένα υδρογόνα και άνθρακες.	145
Σχήμα 54 : Πιθανές πορείες για τον πολυμερισμό του νορβορναδιενίου.	149
Σχήμα 55: Δημιουργία σταυροδεσμών μεταξύ πολυμερικών αλυσίδων νορβορναδιενίου.	150
Σχήμα 56 : Πολυμερισμός δικυκλοπενταδιενίου.	153
Σχήμα 57: Δομή PDCPD με προσημειωμένα υδρογόνα και άνθρακες	155
Σχήμα 58 : Γεωμετρικές διαμορφώσεις της δομικής μονάδας του πολυκυκλοπεντενίου.	156
Σχήμα 59: Δομή PCPE με προσημειωμένα υδρογόνα και άνθρακες	157
Σχήμα 60 : Στερεοϊσομερή του πολυφαινυλακετυλενίου.	158
Σχήμα 61 : Κυκλοτριμερισμός φαινυλακετυλενίου.....	159

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1 : Κρυσταλλική δομή του ανιόντος $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Br})_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]^{2-}$	125
Εικόνα 2 : Κυκλικό βολταμμογράφημα της ένωσης $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Br})_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$, σε MeCN / 0.1 M TBAPF ₆	130
Εικόνα 3 : Φάσμα EPR της πλειάδας $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Br})_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$	131
Εικόνα 4 : Φάσμα άπω υπερύθρου της ένωσης $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Br})_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$	132
Εικόνα 5: Κρυσταλλική δομή του ανιόντος $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_4(\mu\text{-I})_8\text{I}_4(\mu_4\text{-O})]^{2-}$	134
Εικόνα 6: ¹ H NMR φάσμα του προϊόντος της αντίδρασης του NBE με $[\text{Ph}_4\text{P}]_3[\text{Mo}_2\text{Cl}_9]$ Διαλύτης CDCl ₃	145
Εικόνα 7: ¹ H NMR φάσμα του προϊόντος της αντίδρασης του NBE με $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$. Διαλύτης CDCl ₃	146
Εικόνα 8: ¹ H NMR φάσμα του προϊόντος της αντίδρασης του NBE με $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Br})_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$. Διαλύτης CDCl ₃	147
Εικόνα 9 : Υπολογισμός % cis συστατικού στο πολυνορβορνένιο που παράχθηκε με καταλύτη $[\text{Ph}_4\text{P}]_3[\text{Mo}_2\text{Cl}_9]$	148
Εικόνα 10 : Υπολογισμός % cis συστατικού στο πολυνορβορνένιο που παράχθηκε με καταλύτη $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Br})_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$	148
Εικόνα 11 : ¹ H NMR φάσμα του προϊόντος της αντίδρασης του NBD με $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$. Διαλύτης CDCl ₃	151
Εικόνα 12: ¹ H NMR φάσμα του προϊόντος της αντίδρασης του NBD με $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Br})_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$. Διαλύτης CDCl ₃	152
Εικόνα 13: ¹ H NMR φάσμα του προϊόντος της αντίδρασης του DCPD με $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$. Διαλύτης CDCl ₃	155
Εικόνα 14: ¹ H NMR φάσμα του προϊόντος της αντίδρασης του CPE με $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$. Διαλύτης CDCl ₃	157
Εικόνα 15: ¹ H NMR φάσμα του προϊόντος της αντίδρασης του PA με $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$. Διαλύτης CDCl ₃	162
Εικόνα 16 : ¹ H NMR φάσμα του προϊόντος της αντίδρασης του PA με $[\text{Ph}_4\text{P}]_3[\text{Mo}_2\text{Cl}_9]$. Διαλύτης CDCl ₃	163

Εικόνα 17: ^1H NMR φάσμα του προϊόντος της αντίδρασης του PA με $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Br})_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$. Διαλύτης CDCl_3	165
--	-----

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Θερμοδυναμικές παράμετροι για τύπου ROMP αντιδράσεις στους 25°C [19]..	48
Πίνακας 2: Παραδείγματα ακετυλενίων που είναι εφικτό να πολυμεριστούν.....	65
Πίνακας 3 : Παραδείγματα μεταλλοαλογονούχων καταλυτών των ομάδων 5, 6 καθώς και οργανομεταλλικών συνκαταλυτών.....	72
Πίνακας 4 : Αντίδραση $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$ με NBE παρουσία συγκαταλύτη $[\text{Ag}(\text{O}_3\text{SCF}_3)]$..	112
Πίνακας 5: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για την πλειάδα $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Br})_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$	126
Πίνακας 6: Μήκη δεσμού (Å) και οι γωνίες δεσμού (deg) για την πλειάδα $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Br})_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$	126
Πίνακας 7: Κορυφές του φάσματος ESI-MS της πλειάδας $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Br})_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$	129
Πίνακας 8 : Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για την πλειάδα $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_4(\mu\text{-I})_8\text{I}_4(\mu_4\text{-O})]$	135
Πίνακας 9 : Μήκη δεσμού (Å) και οι γωνίες δεσμού (deg) για την πλειάδα $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_4(\mu\text{-I})_8\text{I}_4(\mu_4\text{-O})]$	135
Πίνακας 10: Αποτελέσματα πολυμερισμού NBE.....	144
Πίνακας 11: Αποτελέσματα Πολυμερισμού NBD	150
Πίνακας 12 : Αποτελέσματα αντιδράσεων με PA.....	160

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα ερευνητική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών (Οκτώβριος 2006-Μάιος 2012). Θα ήθελα να ευχαριστήσω όσους συνέβαλαν στην ολοκλήρωσή της.

Κατ'αρχήν, ευχαριστώ τον Ομότιμο Καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Μερτή για την ανάθεση του θέματος, το αμείωτο ενδιαφέρον του καθ' όλη τη διάρκεια διεξαγωγής της διατριβής, τις εποικοδομητικές συζητήσεις που είχαμε, καθώς και για τη γνώση που μου μετέδωσε.

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Νικόλαο Ψαρουδάκη για την καθοδήγηση και τις εύστοχες παρατηρήσεις αναφορικά με τη συγγραφή της εργασίας αυτής, καθώς και τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Σπυρίδωνα Κοϊνή που συμμετείχε στην Τριμελή Συμβουλευτική Επιτροπή, για την καλή συνεργασία που είχαμε.

Δεν θα μπορούσα να παραλείψω όλα τα μέλη ΔΕΠ του τομέα της Ανόργανης Χημείας αλλά και όλο το προσωπικό του τμήματος Χημείας που πρόθυμα μου παρείχαν βοήθεια οποτεδήποτε τη χρειάστηκα. Εξ'αυτών, ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω την Λέκτορα κ. Πατρίνα Παρασκευοπούλου για τη διδαχή των διαφόρων εργαστηριακών τεχνικών και για τη γνώση που μου μετέδωσε.

Θερμές ευχαριστίες στους Καθηγητές Περικλή Σταυρόπουλο (Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Missouri) και Nigam Rath (Τμήμα Χημείας και Βιοχημείας του Πανεπιστημίου Missouri) για την πολύτιμη συνεισφορά τους στις Κρυσταλλογραφικές μετρήσεις.

Επίσης, ευχαριστώ τους συναδέλφους μου μεταπτυχιακούς φοιτητές κ. Γεώργιο Φλώρο, κ. Πεταλίδου Ελευθερία, κ. Αγραφιώτη Φωτεινή, κ. Νικόλαο Σαραγά και κ. Θεοδώρα Πεντοβόλου για το όμορφο κλίμα που επικράτησε στους χώρους του εργαστηρίου. Ιδιαίτερα θέλω να ευχαριστήσω τον Δρ. Γεώργιο Φλώρο για τη συνεχή βοήθειά του και τη διδαχή των εργαστηριακών τεχνικών, την Δρ. Πεταλίδου Ελευθερία για τη συμπαράστασή της στα πρώτα μου βήματα στο εργαστήριο και την κ. Αγραφιώτη Φωτεινή για την υπέροχη συνεργασία που είχαμε και για την υποστήριξή της σε θέματα σχετικά με υπολογιστές.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια και τους φίλους μου για την ηθική υποστήριξη που μου παρείχαν.

Ανδριάνα Σερεσιώτη
Αθήνα, Ιούλιος 2012

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Ο ΔΕΣΜΟΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥ-ΜΕΤΑΛΛΟΥ

1.1 Ιστορική αναδρομή

Το πεδίο της Χημείας στοιχείων μεταπτώσεως ωρίμασε, βασιζόμενο σε θεμελιώδεις αρχές, γύρω στις αρχές του αιώνα, ως αποτέλεσμα των προσπαθειών του Alfred Werner, ο οποίος συνδύασε ένστικτο, γεωμετρική λογική και πειραματικά δεδομένα για να αναπτύξει τη *Θεωρία Συναρμογής* (Coordination Theory). Σύμφωνα με αυτή, ένα φορτισμένο μέταλλο μεταπτώσεως πρέπει οπωσδήποτε να περιβάλλεται από έναν αριθμό ουδέτερων μορίων (π.χ. H_2O , NH_3) και/ή ανιόντων (π.χ. CN^- , Cl^- , OH^-), διατεταγμένων στο χώρο βάσει ενός καλά ορισμένου γεωμετρικού μοτίβου (τετράγωνο, τετράεδρο, οκτάεδρο).

Παρ'όλο που ο Werner ασχολήθηκε εκτενώς με πολυπυρηνικά σύμπλοκα, αυτά εκλαμβάνονταν απλά ως σύνολα μονοπυρηνικών ενώσεων οι οποίες ενώνονταν μεταξύ τους μόνο μέσω των υποκαταστατών που μοιράζονταν. Ως εκ τούτου, η έννοια του δεσμού μετάλλου-μετάλλου απουσίαζε πλήρως από τη θεωρία του [1].

Οι πρώτες ρωγμές στο οικοδόμημα της θεωρίας του Werner εμφανίστηκαν με την ανακάλυψη κάποιων ενώσεων που δεν μπορούσαν να εξηγηθούν βάσει των παραδοχών της θεωρίας αυτής, όπως το $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{14}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, κάποια πολυπυρηνικά αλογονίδια του μολυβδαινίου και του βολφραμίου κ.ά.[1]. Δημοσιεύτηκαν μάλιστα και κάποιες εργασίες, όπως αυτή του C. Brosset πάνω στο $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$, στις οποίες όμως δεν δόθηκε τότε η δέουσα σημασία [1,2].

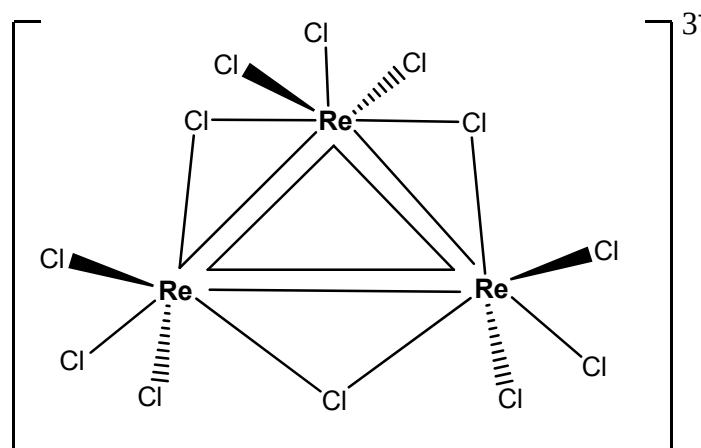
Η ανάπτυξη της μεθόδου προσδιορισμού δομής με περίθλαση ακτίνων- Χ, έδωσε στους επιστήμονες ένα πολύ αποτελεσματικό εργαλείο για τη διερεύνηση πολύπλοκων δομών όπως αυτές των πλειάδων.

Ήταν το 1963, όταν βρέθηκε ότι το ως τότε γνωστό ως $[\text{ReCl}_4]^-$ αποτελείται στην πραγματικότητα από έναν τριγωνικό πυρήνα, Re_3 , στον οποίο η

απόσταση Re-Re (2,47 Å) είναι αισθητά μικρότερη από αυτή του μεταλλικού ρηνίου (2,75 Å) [3]. Μελέτες της ηλεκτρονικής και κρυσταλλογραφικής του δομής έδειξαν ότι τα άτομα Re ενώνονται μεταξύ τους με διπλούς δεσμούς, σχηματίζοντας ένα ανιόν με μοριακό τύπο $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$ (Σχήμα 1) [4].

Έτσι γεννήθηκε το πεδίο των *μεταλλικών πλειάδων* (Metal atom Cluster), ενώ, για πρώτη φορά συζητήθηκε η έννοια του *πολλαπλού δεσμού μετάλλου-μετάλλου*.

Αργότερα ο F. A. Cotton εισήγαγε τον όρο “*Metal Atom Cluster Compound*”, ο οποίος αποδίδεται στα ελληνικά ως «*Μεταλλικές Πλειάδες*». Ο όρος αυτός, ο οποίος περιγράφει ένα πεπερασμένο σύνολο μεταλλικών ατόμων τα οποία συγκρατούνται μεταξύ τους κυρίως, ή τουλάχιστον σε σημαντικό ποσοστό, μέσω απ'ευθείας δεσμών ανάμεσα στα μεταλλικά κέντρα, παρ'όλο που είναι πιθανό η πλειάδα να περιλαμβάνει και άτομα αμέταλλων στοιχείων [1, 5], επικεντρώνεται στη σημασία της αλληλεπίδρασης των μεταλλικών ατόμων. Παρ' όλα αυτά ο παραπάνω ορισμός έχει πλέον διευρυνθεί και δύναται να συμπεριλάβει συγκροτήματα ατόμων στα οποία, τα μέταλλα δεν συνδέονται με απ'ευθείας δεσμό μεταξύ τους, αλλά μέσω γεφυρωτικών υποκαταστατών [6].

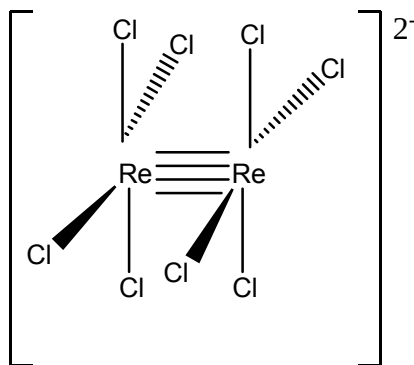


Σχήμα 1 :Δομή του ανιόντος $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$.

1.1 Πολλαπλοί δεσμοί Μετάλλου-Μετάλλου

1.2.1 Ο Τετραπλός Δεσμός

Όπως προαναφέρθηκε, η ανακάλυψη του ιόντος $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$, στο οποίο τα μέταλλα συνδέονται μέσω διπλών δεσμών μεταξύ τους, ήταν η αφορμή για την αναγνώριση της ύπαρξης πολλαπλών δεσμών M-M. Δεν υπήρχε καμμία πρόταση για ύπαρξη τετραπλού δεσμού, μέχρι το 1964, όταν αναφέρθηκε από τον F. A. Cotton ότι τέτοιος δεσμός πρέπει να υπάρχει στο ανιόν $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$, Σχήμα 2.

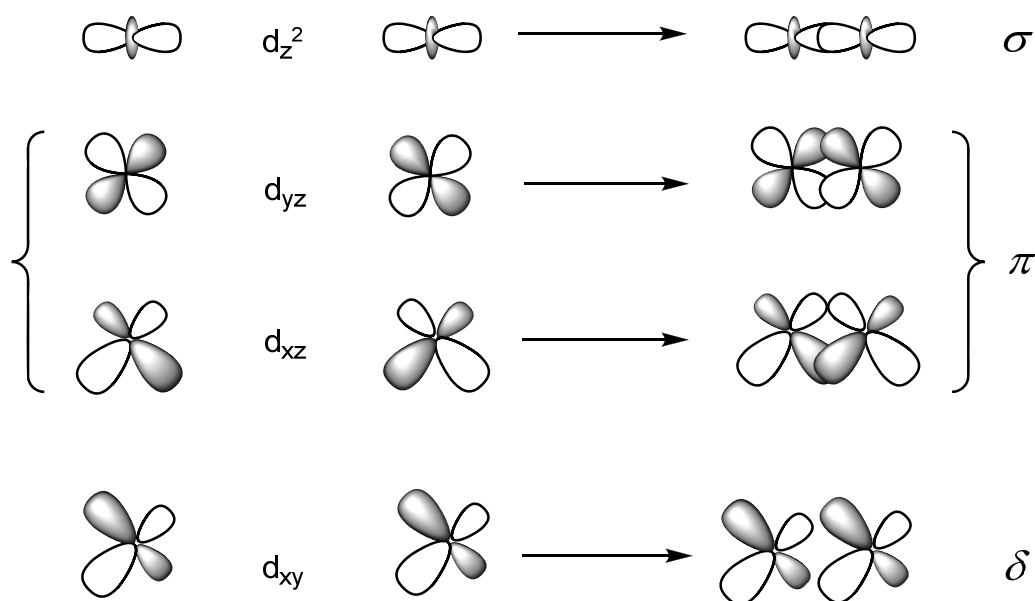


Σχήμα 2 : Το ανιόν $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$.

Η φύση του δεσμού αυτού περιγράφηκε με όρους αλληλεπικάλυψης μεταξύ των d τροχιακών των μεταλλικών ατόμων, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3. Η αλληλεπικάλυψη μεταξύ των $d_{x^2-y^2}$ τροχιακών των μετάλλων είναι ασθενής, καθότι τα τροχιακά αυτά συμμετέχουν κυρίως στο δεσμό μετάλλου-υποκαταστάτη. Έτσι απομένουν τέσσερις d-d επικαλύψεις που αποδίδουν έναν σ , δύο π και έναν δ δεσμό. Στο $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ υπάρχουν ακριβώς οχτώ διαθέσιμα ηλεκτρόνια για δεσμό μετάλλου-μετάλλου, τα οποία καταλαμβάνουν τα παραπάνω τροχιακά.

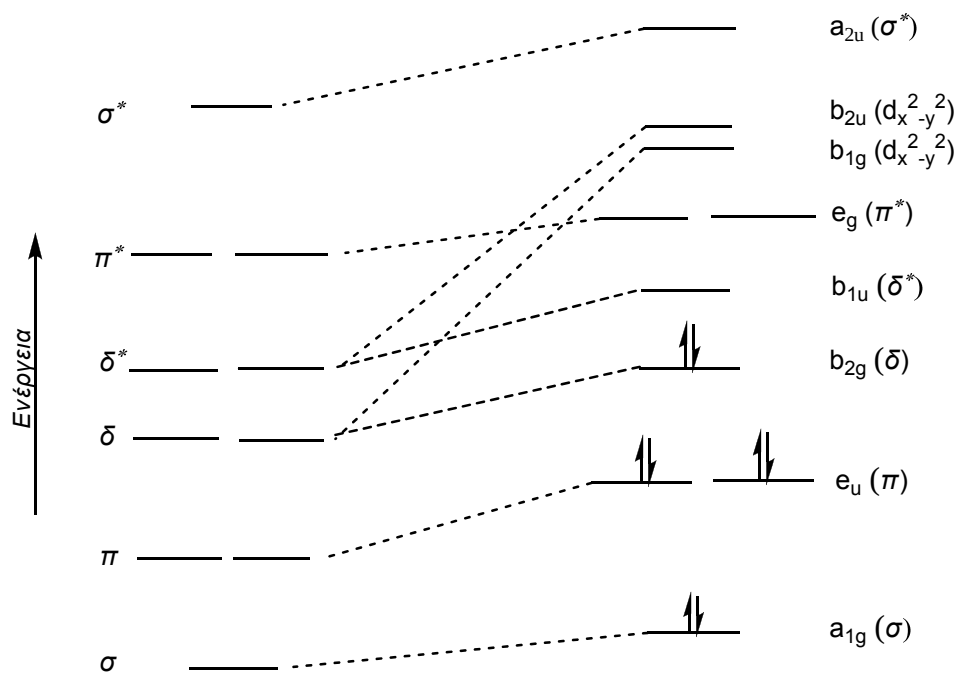
Ένα από τα πιο ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά του τετραπλού δεσμού αποτελεί ο ρόλος του δ συστατικού. Εξ αιτίας του ότι είναι αρκετά ασθενές, συνεισφέρει ελάχιστα στη συνολική ισχύ του δεσμού. Παρ'όλα αυτά, παίζει καθοριστικό δομικό ρόλο, με τη μέγιστη ισχύ του να αποκτάται όταν η

διαμόρφωση της πλειάδας είναι εκλειπτική (eclipsed), ενώ αντίθετα, στην περίπτωση της διαβαθμισμένης (staggered) διαμόρφωσης, η ισχύς του ελαχιστοποιείται [7].



Σχήμα 3 : Οι τέσσερις θετικές επικαλύψεις μεταξύ των d τροχιακών δύο μεταλλικών ατόμων.

Οι αναμενόμενες σχετικές ενέργειες των, προερχόμενων από d επικαλύψεις, μοριακών τροχιακών ενός ομοιοπυρηνικού διατομικού μορίου παρουσιάζονται στην αριστερή πλευρά του σχήματος 4. Στα συστήματα αυτά, τα σ , π και δ δεσμικά και αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά προκύπτουν από τους κατάλληλους γραμμικούς συνδυασμούς των d συναρτήσεων. Για το σχηματισμό πλειάδας με μοριακό τύπο $[M_2L_8]$ απαιτείται εισαγωγή 8 υποκαταστατών κατά μήκος των αξόνων x, y, κάτι που οδηγεί στην αύξηση της ενέργειας των δ και δ^* τροχιακών, b_{1g} , b_{2u} [8].



Σχήμα 4: Σχετικές ενέργειες των, προερχόμενων από d-d επικαλύψεις, μοριακών τροχιακών σε συστήματα M_2 (αριστερά) και $[M_2L_8]$ (δεξιά).

1.2.2 Το Σύμπλοκο ιόν $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$

Το ανιόν $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$, (d^4-d^4), σχήμα 2, αποτελεί ένα από τα πιο ενδιαφέροντα διπυρηνικά σύμπλοκα των στοιχείων μεταπτώσεως εξ αιτίας της φύσης του τετραπλού δεσμού Re-Re.

Στο σύμπλοκο αυτό, το τροχιακό $d_{x^2-y^2}$ καθενός από τα άτομα Re αλληλεπιδρά με υποκαταστάτες Cl και τα υπόλοιπα τέσσερα d τροχιακά συμμετέχουν στο σχηματισμό δεσμικών και αντιδεσμικών μοριακών τροχιακών Re-Re ως εξής: Δύο d_{z^2} τροχιακά αλληλεπιδρούν για να σχηματισθούν τα $\sigma(a_{1g})$ και $\sigma^*(a_{2u})$ μοριακά τροχιακά. Τα d_{xz} , d_{yz} τροχιακά ενός από τα άτομα Re αλληλεπιδρούν με τα αντίστοιχα τροχιακά του δεύτερου ατόμου Re προς σχηματισμό των $\pi(e_u)$ και $\pi^*(e_g)$ μοριακών τροχιακών. Τέλος, τα d_{xy} τροχιακά καθενός από τα άτομα Re αλληλεπιδρούν με αποτέλεσμα τη δημιουργία των $\delta(b_{2g})$ και $\delta^*(b_{1u})$ μοριακών τροχιακών. Ο τετραπλός δεσμός Re-Re προκύπτει από την $\sigma^2\pi^4\delta^2$ ηλεκτρονική διαμόρφωση.

Η εκλειπτική διαμόρφωση με συμμετρία D_{4h} του συμπλόκου αυτού είναι μία από τις αποδείξεις για την παρουσία δ δεσμικής αλληλεπίδρασης, διότι σε διαφορετική περίπτωση, η εκλειπτική διαμόρφωση θα ήταν ασταθέστερη από τη διαβαθμισμένη εξ αιτίας της μεγαλύτερης ηλεκτροστατικής άπωσης μεταξύ των υποκαταστατών Cl [9].

1.2.3 Ο τριπλός Δεσμός

Ο τριπλός δεσμός μπορεί να θεωρηθεί ότι προκύπτει όταν (α) μόνο έξι ηλεκτρόνια είναι διαθέσιμα ώστε να οδηγήσουν σε $\sigma^2\pi^4$ διαμόρφωση ή (β) όταν υπάρχουν δεκα ηλεκτρόνια τα οποία οδηγούν σε $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}$ διαμόρφωση. Στην περίπτωση αυτή, η κατάληψη του δ^* τροχιακού αναιρεί αποτελεσματικά τον δ δεσμό[7].

Γενικά, οι ενώσεις που περιέχουν τριπλό δεσμό μετάλλου-μετάλλου μπορούν να χωριστούν σε αρκετές κατηγορίες, οι σπουδαιότερες εκ των οποίων είναι:

α) Ενώσεις του τύπου $[M_2X_6]$, όπου το X μπορεί να είναι αλογόνο, αμιδομάδα, αλκοξυ- ομάδα ή αλκυλομάδα. Ο τριπλός δεσμός στις ενώσεις αυτές έχει $\sigma^2\pi^4$ διαμόρφωση, γι'αυτό χαρακτηρίζονται ως ηλεκτρονικά ελλειπείς (οξέα κατά Lewis). Τυπικό παράδειγμα ένωσης αυτής της κατηγορίας αποτελεί το σύμπλοκο $[Mo_2(NMe_2)_6]$ [7, 10].

β) Ενώσεις του τύπου $[(Cr)_2M_2X_4]$, όπου το X μπορεί να είναι αλογόνο ή καρβονυλομάδα. Ο τριπλός δεσμός στις ενώσεις αυτές έχει $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}$ διαμόρφωση, γι'αυτό χαρακτηρίζονται ως ηλεκτρονικά πλούσιες. Τυπικό παράδειγμα ένωσης αυτής της κατηγορίας είναι η πλειάδα $[(Cr)_2Mo_2(CO)_4]$ [9].

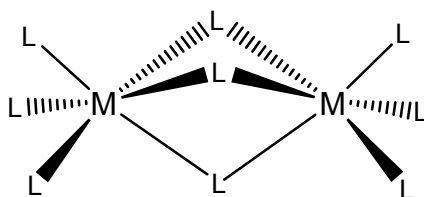
γ) Ενώσεις του τύπου $[M_2L_n]^{m-}$. Στις περιπτώσεις αυτές ο δεσμός υποστηρίζεται από γεφυρωτικούς υποκαταστάτες [11,12].

Στις περιπτώσεις (α) και (β) ο τριπλός δεσμός M-M βασίζει τη σταθερότητά του αποκλειστικά στην άμεση αλληλεπικάλυψη των τροχιακών των δύο μεταλλικών κέντρων, ενώ στην περίπτωση (γ) υπάρχει «ενίσχυση» προερχόμενη από τις ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα μέταλλα και τους γεφυροποιούς υποκαταστάτες [11].

1.2.4 Οι ενώσεις $[M_2L_n]^{m-}$

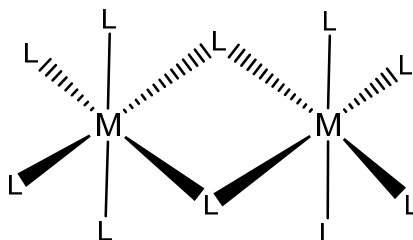
Μια πολύ ενδιαφέρουσα κατηγορία συμπλόκων είναι αυτή που περιλαμβάνει τις ενώσεις του τύπου $[M_2L_n]^{m-}$, όπου M: μέταλλο μεταπτώσεως, και X: αλογόνο ή άλλος ουδέτερος μονοσχιδής υποκαταστάτης, $n=9$ ή 10 και η τιμή του m να εξαρτάται από την οξειδωτική βαθμίδα του μετάλλου καθώς και από το πλήθος των ουδέτερων υποκαταστατών [12].

Στο χώρο, τα συστήματα αυτά αποτελούνται από δύο οκταεδρικούς εντεταγμένα μεταλλικά κέντρα. Για $n=9$ τα δύο οκτάεδρα έχουν τρεις κοινές κορυφές, δηλαδή διαμοιράζονται μία έδρα. Η τελική δομή που λαμβάνεται αποκαλείται **FSBO** (face shared bioctahedra) [11, 12], σχήμα 5.



Σχήμα 5: Δομή FSBO.

Με πρόσληψη ενός υποκαταστάτη, η τιμή του « n » γίνεται ίση με 10 , ενώ τα δύο οκτάεδρα διατάσσονται στο χώρο κατά τρόπο τέτοιο ώστε να έχουν δύο κοινές κορυφές, ή, διαφορετικά, μία κοινή ακμή. Το σύστημα αποκτά δομή που αποκαλείται **ESBO** (edge shared bioctahedra) [11, 12], Σχήμα 6.

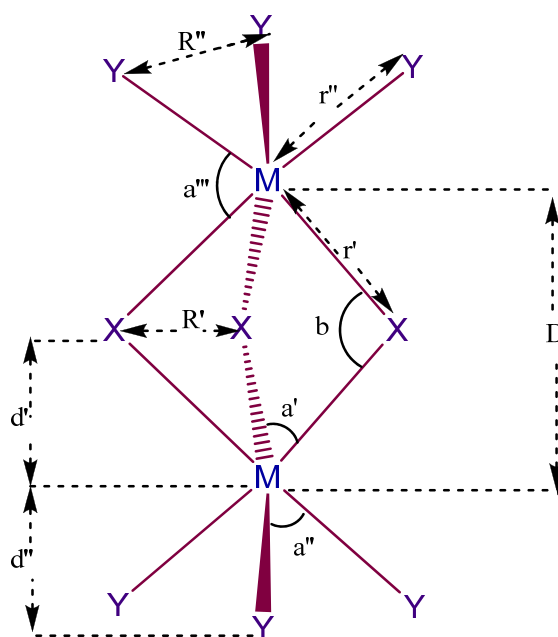


Σχήμα 6 : Δομή ESBO.

1.2.4.1 Μελέτη της FSBO γεωμετρίας

Η θεωρητική μελέτη της FSBO γεωμετρίας έγινε το αρχικά 1971 από τους F. A. Cotton και D. Ucko [13]. Η μελέτη αυτή έγινε βάσει του προσδιορισμού των παραμορφώσεων από μια ιδανική γεωμετρία, συμμετρίας D_{3h} . Πιο συγκεκριμένα, επικεντρώθηκαν στο είδος της παραμόρφωσης που προκαλείται εξ αιτίας μιας επιμήκυνσης ή μιας συμπίεσης κατά μήκος του άξονα C_3 που ορίζεται από τα δύο μεταλλικά κέντρα, τέτοιας ώστε η συμμετρία D_{3h} να παραμένει ανέπαφη.

Στο σχήμα 7 παρουσιάζεται η ιδανική FSBO δομή, επάνω στην οποία σημειώνεται το είδος των δομικών παραμέτρων που είναι δυνατό να μεταβληθούν κατά την απόκλιση από την ιδανική συμπεριφορά.



Σχήμα 7 : Σχέδιο FSBO δομής όπου σημειώνονται οι παράμετροι που μπορούν να περιγράψουν τις αποκλίσεις από την ιδανική συμπεριφορά.

Μια ιδανική FSBO δομή (ομάδα σημείου D_{3h}) οφείλει να έχει τα εξής χαρακτηριστικά [13, 14]:

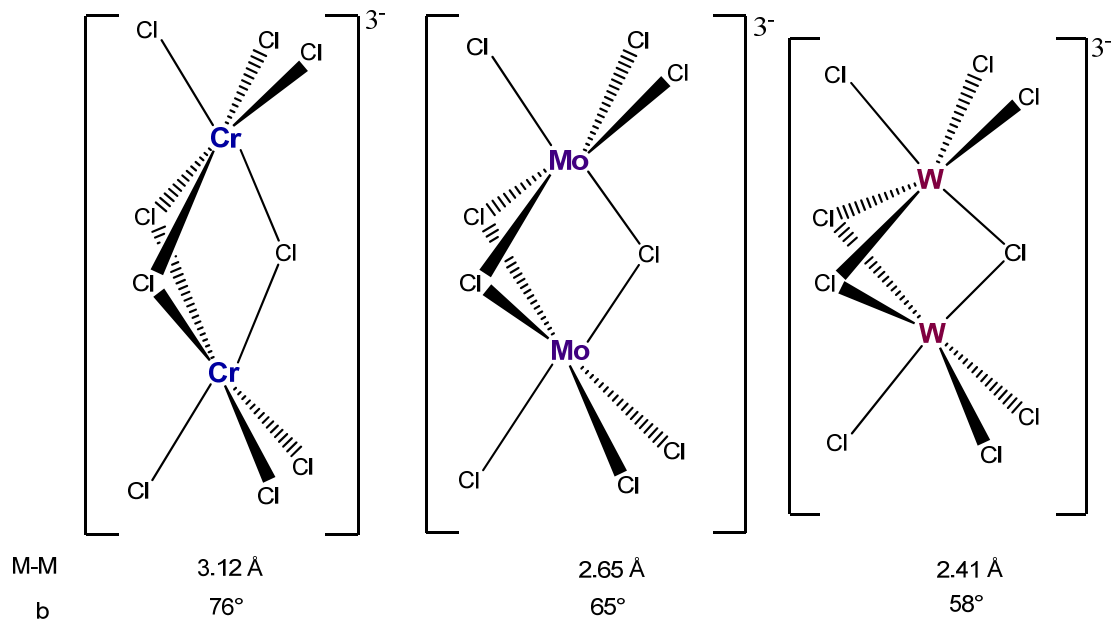
1. Τα μήκη των δεσμών M-X και M-Y είναι όλα ίσα.
2. Όλες οι γωνίες Y-M-Y είναι ίσες μεταξύ τους και ίσες προς 90° .
3. Όλες οι γωνίες M-X-M είναι ίσες μεταξύ τους και ίσες προς $70,53^\circ$.
4. Κάθε μεταλλικό άτομο βρίσκεται ακριβώς στη μέση ανάμεσα στα επίπεδα που ορίζονται από την τριάδα των γεφυρωτικών υποκαταστατών X και την τριάδα των τερματικών υποκαταστατών Y με τους οποίους ενώνεται.
5. Ο λόγος d'/d'' είναι ίσος με 1.

Υπό πραγματικές συνθήκες όμως αυτή η ιδανική δομή δεν έχει ουσιαστική σημασία. Εξ' άλλου, δεν υπάρχει καμμία αιτία ή φυσική απαίτηση που να καθιστά αυτή τη δομή μοναδικά σταθερή. Παρ'όλα αυτά, αποτελεί ένα πολύ χρήσιμο σημείο αναφοράς για τη μελέτη των παραμορφώσεων.

Έτσι, ανάλογα με την ηλεκτρονική διαμόρφωση του M, είναι δυνατό να υπάρξει ελκτική ή απωστική δύναμη ανάμεσα στα μεταλλικά άτομα, με αποτέλεσμα τη μετακίνηση τους από τις θέσεις που ορίζει η ιδανική δομή. Στην περίπτωση έλξης, λογικά επακόλουθα θα είναι η ελάττωση των τιμών του λόγου d'/d'' και της γωνίας b , με σύγχρονη αύξηση του μέτρου της γωνίας a' . Τα ακριβώς αντίθετα θα συμβούν στην περίπτωση άπωσης μεταξύ των μετάλλων.

Η σειρά των συμπλόκων $[M_2Cl_9]^{3-}$, όπου M=μέταλλο της ομάδας 6 του περιοδικού πίνακα, προσφέρει ένα πολύ καλό παράδειγμα εφαρμογής των ανωτέρω, καθώς και συγκριτικής μελέτης [14]. Τα σύμπλοκα αυτά είναι ισοηλεκτρονικά, ως προς τον αριθμό των ηλεκτρονίων σθένους (d^3). Παρ'όλα αυτά, η αύξηση στο μέγεθος κατά τη μετάβαση $Cr \rightarrow W$ οδηγεί σε αύξηση του βαθμού αλληλεπίδρασης M-M, με ταυτόχρονη μείωση της απόστασης ανάμεσα στα μεταλλικά κέντρα. Όπως φαίνεται στο σχήμα 8, στο $[Cr_2Cl_9]^{3-}$, όπου δεν υπάρχουν d ηλεκτρόνια συζευγμένα προς σχηματισμό δεσμού μετάλλου-μετάλλου, η γωνία b έχει μέτρο ίσο προς $76,0^\circ$ ενώ η συνολική δομή του συμπλόκου παρουσιάζει μια επιμήκυνση από την ιδανική. Στο $[Mo_2Cl_9]^{3-}$ υπάρχουν τρία d ηλεκτρόνια συζευγμένα και η γωνία b έχει μέτρο ίσο προς

65,0° ενώ, στο $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$, όλα τα d ηλεκτρόνια συμμετέχουν στο σχηματισμό M-M δεσμού, η γωνία β έχει μέτρο ίσο προς 58,0°.



Σχήμα 8: Σύγκριση χλωριδίων της ομάδας 6.

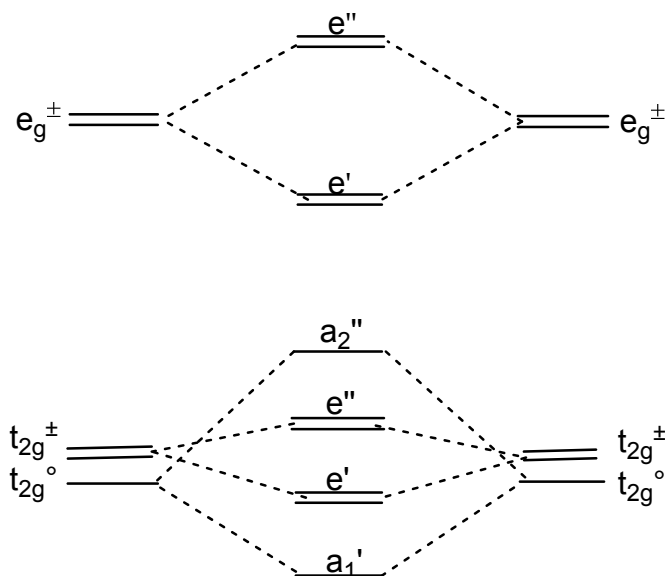
Cr_2Cl_9 : Δεν υπάρχει δεσμός Cr-Cr.

Mo_2Cl_9 : Υπάρχει ασθενής τριπλός δεσμός Mo-Mo.

W_2Cl_9 : Υπάρχει ισχυρός τριπλός δεσμός W-W.

1.2.4.2 Ο δεσμός M-M σε FSBO σύμπλοκα

Σε ένα σύμπλοκο δομής FSBO [15], ο άξονας z ταυτίζεται με τον κύριο άξονα C_3 , τον άξονα δηλαδή που διέρχεται από τα δύο μεταλλικά κέντρα. Με γραμμικό συνδυασμό των ατομικών τροχιακών του κάθε μετάλλου λαμβάνονται τα μοριακά τροχιακά του παρακάτω διαγράμματος (Σχήμα 9):



Σχήμα 9: Διάγραμμα μοριακών τροχιακών σχετικά με τις αλληλεπιδράσεις M-M σε διμερή συστήματα D_{3h} συμμετρίας.

Αναφορικά με σύμπλοκα της δομής αυτής, θα ήταν λογικό να θεωρηθεί ότι η τοπική συμμετρία γύρω από κάθε μεταλλικό κέντρο είναι οκταεδρική (O_h). Επομένως, η ορθογωνικότητα ανάμεσα στους σ , π , και δ δεσμούς διατηρείται, σε θεωρητικό επίπεδο, αλλά στην πράξη αίρεται, εξ αιτίας των δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ του μετάλλου και του υποκαταστάτη. Επιπλέον περιπλοκές επέρχονται όταν υπεισέρχονται αλληλεπιδράσεις μεταξύ των p τροχιακών του μετάλλου με τα e' μοριακά τροχιακά.

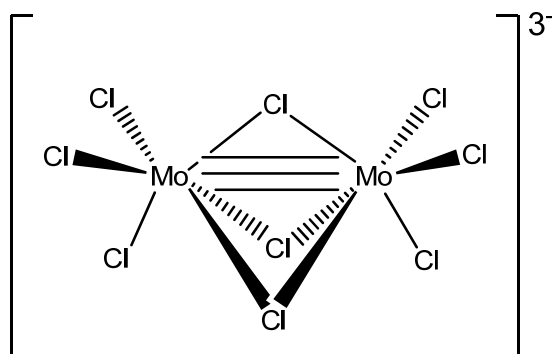
Είναι φανερό ότι η κατάσταση εδώ διαφέρει αρκετά από τα σύμπλοκα συμμετρίας D_{4h} (π. χ. $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$) όπου μόνο το δ συστατικό είναι διαθέσιμο για την σ - αλληλεπίδραση M-L. Κατά συνέπεια, η D_{3h} γεωμετρία δεν είναι τόσο ευνοϊκή όσο η D_{4h} ως προς τον σχηματισμό δεσμού μετάλλου-μετάλλου.

1.2.4.3 Το Σύμπλοκο ιόν $[\text{Mo}_2\text{Cl}_9]^{3-}$

Το ανιόν $[\text{Mo}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ (d^3-d^3), σχήμα 10, ανήκει στην ευρύτερη κατηγορία των διμερών ανιόντων $[\text{M}_2\text{X}_9]^{3-}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), τα οποία αποτελούνται από δύο οκτάεδρα που έχουν μία κοινή έδρα (*Face Sharing Biooctahedral*).

Το αξιοσημείωτο ενδιαφέρον για τις ενώσεις αυτές όταν $\text{M}=\text{Mo}$ έγκειται στο ότι η αλληλεπίδραση μεταξύ των d τροχιακών των δύο ατόμων μολυβδαινίου είναι τέτοια ώστε ο δεσμός $\text{Mo}-\text{Mo}$ να είναι σχετικά ασθενής. Ως εκ τούτου, επηρεάζεται σημαντικά τόσο από το περιβάλλον των υποκαταστατών όσο και από την εξωτερική σφαίρα ένταξης του συμπλόκου [16].

Έτσι, στο σύστημα $[\text{Mo}_2\text{X}_9]^{3-}$, αύξηση του όγκου του αλογόνου οδηγεί σε ανάλογη αύξηση ενδοατομικής απόστασης $\text{Mo}-\text{Mo}$, και επομένως εξασθένιση του δεσμού. Επιπλέον, στην περίπτωση του $[\text{Mo}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ έχει παρατηρηθεί επιμήκυνση του δεσμού $\text{Mo}-\text{Mo}$ με αύξηση του μεγέθους του αντισταθμιστικού κατιόντος [17].



Σχήμα 10: Το ανιόν $[\text{Mo}_2\text{Cl}_9]^{3-}$.

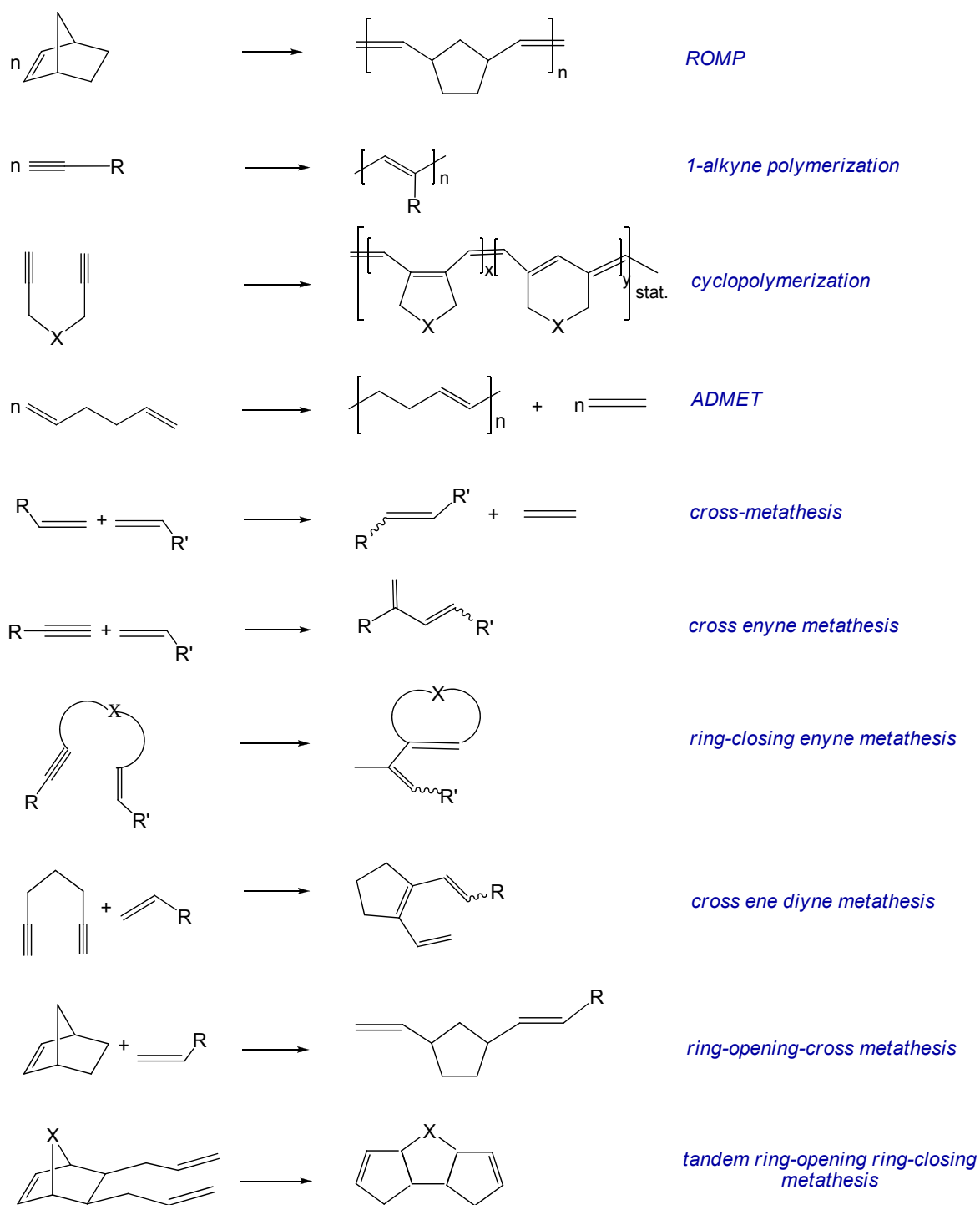
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΜΕΤΑΘΕΣΗ ΟΛΕΦΙΝΩΝ

2.1 Εισαγωγή

Από την ανακάλυψή της, η ολεφινική μετάθεση έχει σημειώσει τέτοια ανάπτυξη ώστε πλέον να θεωρείται μια από τις πιο σημαντικές αντιδράσεις για το σχηματισμό δεσμού άνθρακα-άνθρακα, παρέχοντας τη δυνατότητα για τη σύνθεση όχι μόνο καλά χαρακτηρισμένων, λειτουργικών πολυμερών, αλλά και σύνθετων οργανικών μορίων. Το εύρος των εφαρμογών της ολεφινικής μετάθεσης εκτείνεται από βασικές χημικές ουσίες μέχρι οπτικώς ενεργά προϊόντα που σχετίζονται με φαρμακευτική χημεία. Για τη συμβολή τους στο πεδίο αυτό, οι R. H. Grubbs, R. R. Shrock, Y. Chauvin τιμήθηκαν με το βραβείο Nobel το 2005.

Από την πλευρά του συνθετικού χημικού, όλα τα παραπάνω αποτελούν άμεση συνέπεια των επιτευγμάτων του τομέα της Οργανομεταλλικής Χημείας, στα οποία συμπεριλαμβάνεται η ανάπτυξη καταλυτών και απαρχητών. Πιο συγκεκριμένα, η ανάπτυξη καλά χαρακτηρισμένων, ενός συστατικού καταλυτικών συστημάτων μετάθεσης έδωσε ώθηση σε όλες τις αντιδράσεις που βασίζονται στη φιλοσοφία της μετάθεσης όπως ο μεταθετικός πολυμερισμός με διάνοιξη δακτυλίου (ROMP), ο κυκλοπολυμερισμός και άλλες, οι οποίες παρουσιάζονται στο σχήμα 11 [18]. Ειδικότερα, ο μεταθετικός πολυμερισμός με διάνοιξη δακτυλίου είναι μοναδικός και διαφέρει από όλα τα άλλα είδη πολυμερισμών (ριζικός, κατιοντικός, ανιοντικός, Ziegler-Natta) ως προς το ότι όλοι οι διπλοί δεσμοί του μονομερούς διατηρούνται και στο πολυμερές [19].

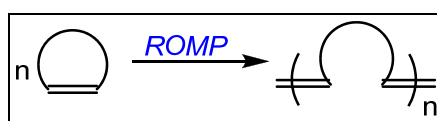


Σχήμα 11 : Κατηγορίες μεταθετικών αντιδράσεων.

2.2 Μεταθετικός Πολυμερισμός με Διάνοιξη Δακτυλίου (ROMP)

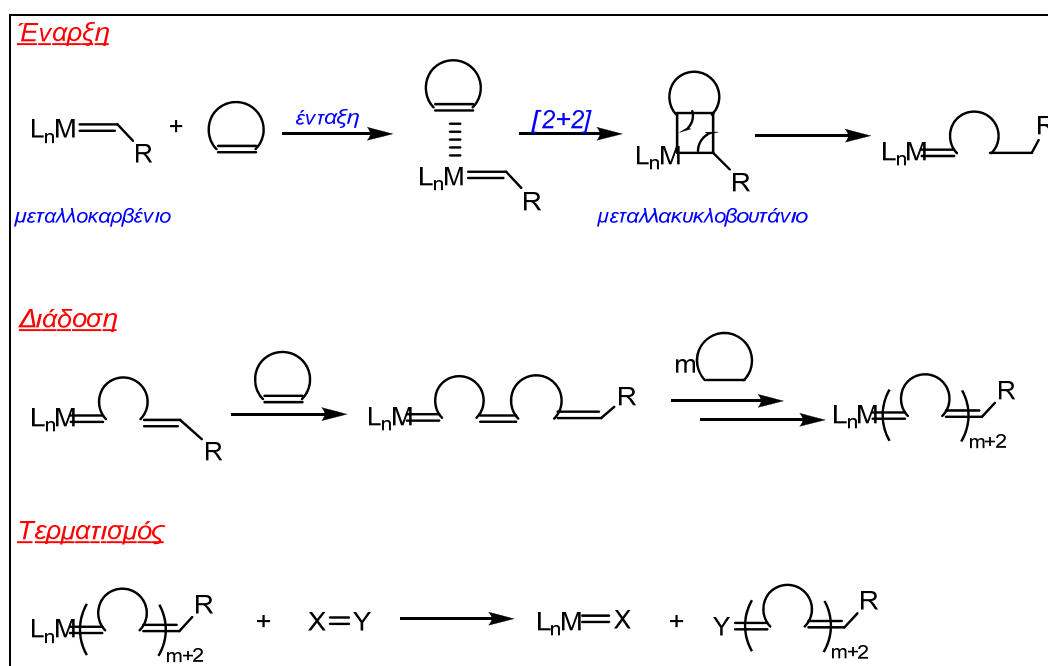
2.2.1 Μηχανισμός της Αντίδρασης

Ο μεταθετικός πολυμερισμός με διάνοιξη δακτυλίου αποτελεί μία διαδικασία πολυμερισμού που οδηγεί σε αυξανόμενη αλυσίδα, κατά την οποία ένα μίγμα κυκλικών ολεφινών μετατρέπεται σε πολυμερές (Σχήμα 12).



Σχήμα 12: Γενικό παράδειγμα της αντίδρασης ROMP.

Επειδή ακριβώς ο μηχανισμός της αντίδρασης αυτής βασίζεται στη μετάθεση ολεφινών, οποιαδήποτε ακορεστότητα υπάρχει στο μονομερές εμφανίζεται και στο πολυμερές. Ένας γενικευμένος μηχανισμός της ROMP, βασιζόμενος στην αρχική πρόταση του Chauvin [20], παρουσιάζεται στο σχήμα 13.



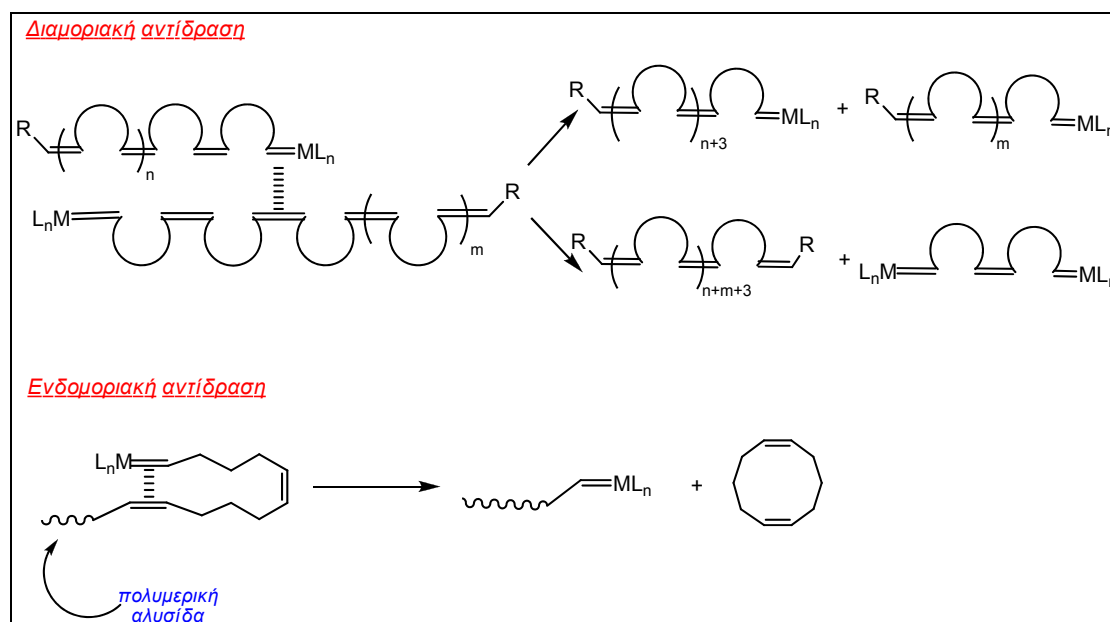
Σχήμα 13: Γενικός μηχανισμός μιας τυπικής αντίδρασης ROMP.

Η έναρξη γίνεται με την ένταξη ενός καρβενίου μετάλλου μεταπτώσεως σε μια κυκλική ολεφίνη. Ακολουθεί μια [2+2] κυκλοπροσθήκη, ώστε να παραχθεί ένα μεταλλοκυκλοβουτανικό ενδιάμεσο το οποίο θα υποστεί μια κυκλοαναστροφή που θα έχει σαν αποτέλεσμα τη μετατροπή του σε ένα νέο μεταλλοκαρβένιο. Το τελευταίο αποτελεί την απαρχή της αναπτυσσόμενης πολυμερικής αλυσίδας και, παρ'όλο που το μέγεθός του είναι μεγαλύτερο από αυτό του αρχικού συμπλόκου, εξακολουθεί να είναι εξ'ίσου δραστικό με τον απαρχητή έναντι στα υπόλοιπα μόρια της κυκλοολεφίνης.

Ανάλογα βήματα επαναλαμβάνονται κατά το στάδιο της διάδοσης, μέχρι τη λήξη του πολυμερισμού.

Ο *τερματισμός* επιτυγχάνεται είτε με κατανάλωση όλης της ποσότητας του υποστρώματος (μονομερές), είτε με την προσθήκη κατάλληλου αντιδραστήριου, είτε τέλος όταν το σύστημα οδηγηθεί σε χημική ισορροπία.

Εκτός όμως από τον γενικό μηχανισμό του σχήματος και, καθώς η αναπτυσσόμενη αλυσίδα εξακολουθεί να περιέχει διπλούς δεσμούς, το σύστημα είναι δυνατό να οδηγηθεί σε χημική ισορροπία μέσω παράπλευρων μεταθετικών αντιδράσεων, κατά τρόπο διαμοριακό ή ενδομοριακό (Σχήμα 14) [21].



Σχήμα 14 : Διαμοριακή και ενδομοριακή αντίδραση μετάθεσης μεταξύ πολυμερικών αλυσίδων.

Στην περίπτωση της διαμοριακής αντίδρασης παράγονται νέες πολυμερικές αλυσίδες, ενώ το ενδομοριακό μονοπάτι είναι δυνατό να οδηγήσει σε σχηματισμό κυκλικών ολιγομερών.

Υπάρχουν τρία βασικά σημεία σχετικά με το μηχανισμό της αντίδρασης ROMP:

- Κατ'αρχήν, τα μεταλλικά κέντρα που συμμετέχουν στο στάδιο της διάδοσης μπορεί να βρίσκονται υπό μορφή μεταλλοκαρβενίου ή μεταλλοκυκλοβουτανικού δακτυλίου, πράγμα που εξαρτάται όχι μόνο από το είδος του μετάλλου και τους υποκαταστάτες που είναι συνδεδεμένοι σε αυτό, αλλά και από τις πειραματικές συνθήκες.
- Δεύτερον, όπως συμβαίνει με όλες σχεδόν τις αντιδράσεις ολεφινικής μετάθεσης, η αντίδραση ROMP είναι αντιστρεπτή. Συνεπώς, ο γενικός μηχανισμός του σχήματος μπορεί να πραγματοποιηθεί και αντίστροφα. Η αντίστροφη της ROMP καλείται μετάθεση με σχηματισμό δακτυλίου (Ring Closing Metathesis, RCM).
- Τέλος, ο μεταθετικός πολυμερισμός με διάνοιξη δακτυλίου αποτελεί αντίδραση θερμοδυναμικά ελεγχόμενη. Οι θερμοδυναμικοί παράγοντες από τους οποίους ευνοείται αφορούν κυρίως στη μείωση της τάσης του δακτυλίου κατά την ενσωμάτωση του μονομερούς στην αναπτυσσόμενη πολυμερική αλυσίδα [21].

2.2.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την Αντίδραση

Επειδή πρόκειται για αμφίδρομη, θερμοδυναμικά ελεγχόμενη αντίδραση, η έκβαση του μεταθετικού πολυμερισμού με διάνοιξη δακτυλίου εξαρτάται τόσο από θερμοδυναμικούς, όσο και από άλλους παράγοντες που επηρεάζουν μια χημική ισορροπία.

2.2.2.1 Επίδραση Τάσης Δακτυλίου

Όπως συμβαίνει με κάθε χημική μεταβολή, έτσι και στην περίπτωση αυτή, βασική προπόθεση για να λάβει χώρα αυθόρμητα η αντίδραση είναι η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs του συστήματος να είναι αρνητική. Σε ό,τι αφορά την ROMP, η κινητήριος δύναμη που οδηγεί το σύστημα στο σχηματισμό πολυμερούς είναι η τάση του δακτυλίου. Το άνοιγμά του μειώνει τη συνολική ελεύθερη ενέργεια του συστήματος, γεγονός που εξισορροπείται από αύξηση της εντροπίας [19, 21]. Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται οι θερμοδυναμικές παράμετροι για τον πολυμερισμό κάποιων κυκλολεφινών .

Πίνακας 1: Θερμοδυναμικές παράμετροι για τύπου ROMP αντιδράσεις στους 25°C [19].

ΜΟΝΟΜΕΡΕΣ	ΓΕΩΜΕΤΡΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ	-ΔH (kJ/mol)	-ΔS (J/K mol)	ΔG (kJ/mol)
ΚΥΚΛΟΠΕΝΤΕΝΙΟ	cis	16	46	-2,3
	trans	20		-6,3
ΚΥΚΛΟΕΞΕΝΙΟ	cis	3 έως -1	31	6,2
	trans	1-3	28	7,3
ΚΥΚΛΟΕΠΤΕΝΙΟ	cis	14-17	20	-8,0
	trans	19-21	17	-14,0
(Z)-ΚΥΚΛΟΟΚΤΕΝΙΟ	cis	20-21	2	-19,0
	trans	21-23	2	-20,0

2.2.2.2 Επίδραση Θερμοκρασίας

Έχει παρατηρηθεί ότι οι τιμές των σταθερών ταχύτητας έναρξης και διάδοσης του πολυμερισμού, k_i και k_p αντίστοιχα, αυξάνουν με αύξηση της θερμοκρασίας, με άμεση συνέπεια την αύξηση στην ταχύτητα της αντίδρασης ROMP. Από μετρήσεις του λόγου k_i/k_p είναι εμφανές ότι οι δύο αυτές σταθερές δεν αυξάνονται αναλογικά [22].

2.2.2.3 Επίδραση Λόγου (Θερμοκρασία/Συγκέντρωση μονομερούς)

Μέσω της εξίσωσης Gibbs για την ελεύθερη ενέργεια προκύπτει ότι υπάρχει ένα ανώτατο όριο θερμοκρασίας (ceiling Temperature) πέραν του οποίου, για συγκεκριμένη συγκέντρωση μονομερούς, δεν είναι εφικτός ο πολυμερισμός [19, 21]. Υπό αυτές τις συνθήκες θερμοκρασίας (T) και συγκέντρωσης (C) η αύξηση της εντροπίας είναι πολύ μεγάλη για να εξισορροπηθεί από τη μεταβολή ΔG που συνδέεται με την απελευθέρωση ενέργειας κατά το άνοιγμα του δακτυλίου.

Γενικά, οι ευνοϊκότερες συνθήκες για μια αντίδραση ROMP είναι η υψηλότερη συγκέντρωση μονομερούς σε συνδυασμό με τη χαμηλότερη δυνατή θερμοκρασία [21].

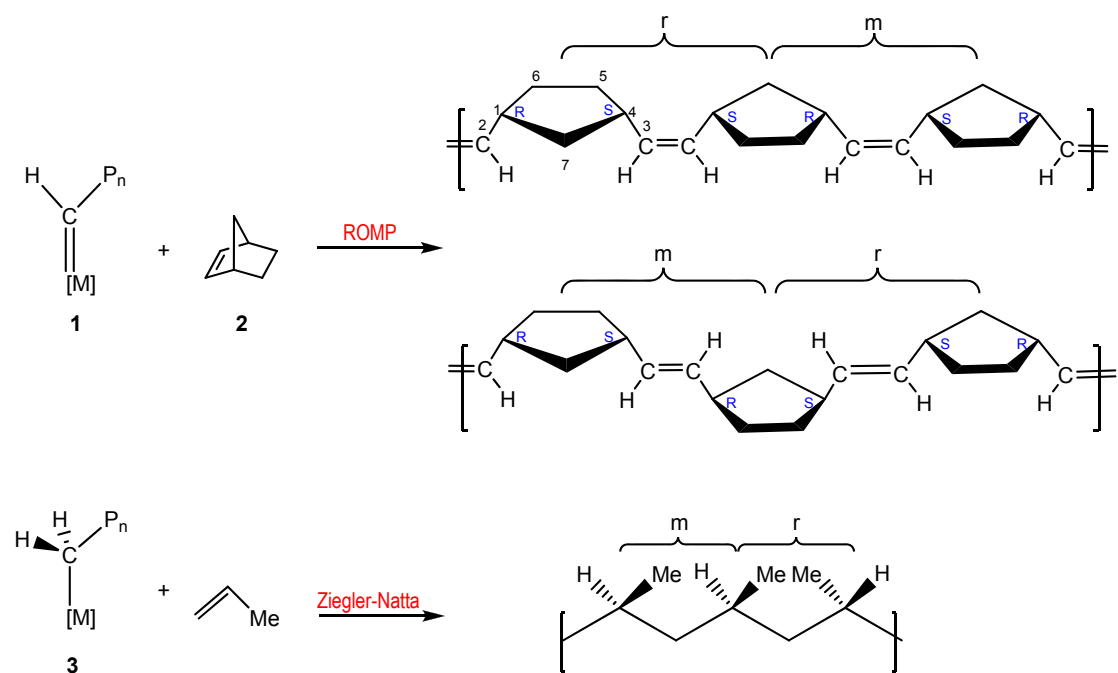
2.2.2.4 Άλλοι Παράγοντες

Σύμφωνα με τη θεωρία των Jacobson- Stockmayer σχετικά με την ισορροπία δακτυλίου-αλυσίδας, η παραγωγή πολυμερούς μεγάλου μοριακού βάρους συνοδεύεται πάντα από σχηματισμό κυκλικών ολιγομερών. Η τάση για το σχηματισμό των τελευταίων εξαρτάται από [21]:

- Διαλύτη
- Cis/trans διαμόρφωση των διπλών δεσμών στην πολυμερική αλυσίδα
- Ευκαμψία του μονομερούς
- Συγκέντρωση του μονομερούς
- Χρόνο αντίδρασης

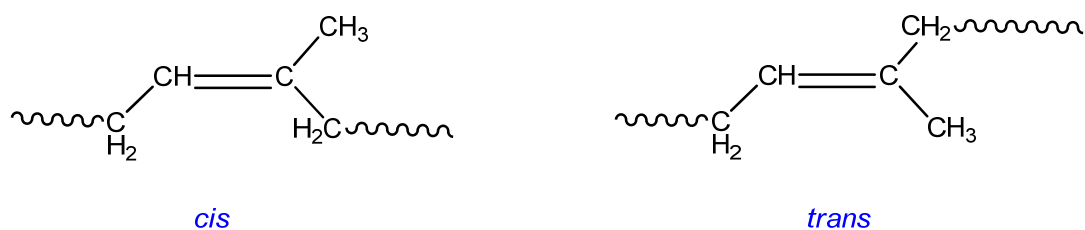
2.2.3 Γεωμετρική Ισομέρεια Πολυμερών

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα πολυμερή που σχηματίζονται μέσω της αντίδρασης ROMP διαφέρουν από τα προϊόντα των άλλων ολεφινικών πολυμερισμών ως προς το ότι οι διπλοί δεσμοί που υπάρχουν στο υπόστρωμα εμφανίζονται και στο πολυμερές [23]. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι η αντίδραση διαδίδεται όχι μέσω μεταλλοαλκυλίου, όπως συμβαίνει για παράδειγμα κατά τον πολυμερισμό Ziegler-Natta, αλλά μέσω μεταλλοκαρβενίου (Σχήμα 15) [24]. Η γεωμετρική ισομέρεια του νεοσχηματισθέντος πολυμερούς μπορεί να είναι *cis* ή *trans*, ενώ, ο λόγος *cis*/*trans* αποτελεί την πρωταρχική μεταβλητή μικροδομής του προϊόντος [23].



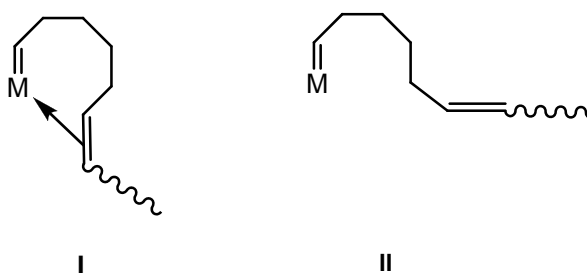
Σχήμα 15: Μικροδομή πολυμερών που έχουν συντεθεί μέσω ROMP και Ziegler-Natta πορείας.

Όταν η δομική μονάδα του πολυμερούς περιλαμβάνει διπλό δεσμό, τότε μπορεί να πάρει τις δύο ισομερείς δομές που φαίνονται στο σχήμα 16:

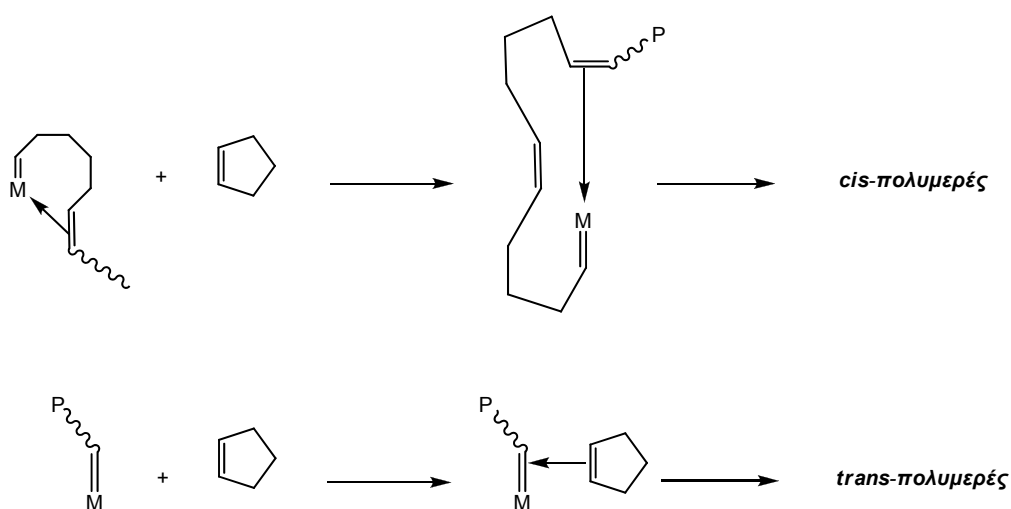


Σχήμα 16 : Ισομερείς δομές *cis* και *trans*.

Το 1979 ο Calderon πιστοποίησε το μηχανισμό πολυμερισμού του κυκλοπεντενίου μέσω ROMP, με ή χωρίς *cis*-στερεοεκλεκτικούς καταλύτες [25]. Συγκεκριμένα, θεώρησε το σχηματισμό δύο ενώσεων, ως ενδιάμεσα, μία χηλική και μια μη χηλική (Σχήμα 17). Όπως φαίνεται στο σχήμα 18, η πρώτη οδηγεί στο σχηματισμό *cis* προϊόντος, ενώ η δεύτερη σε *trans*.

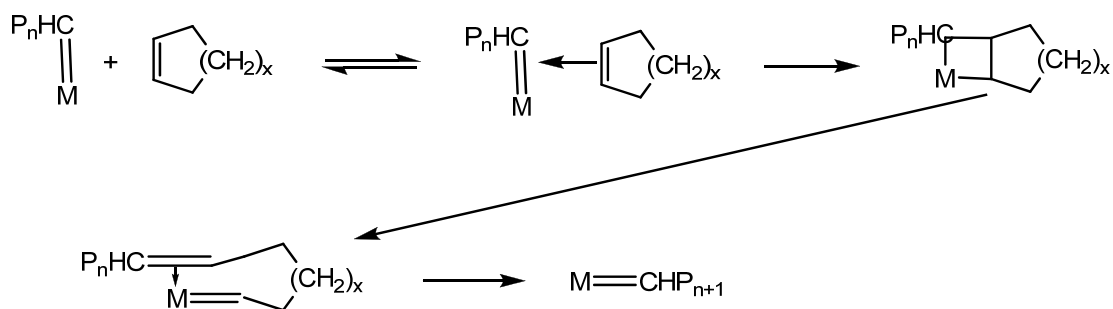


Σχήμα 17 : Χηλική (I) και μη-χηλική (II) ένωση του Calderon.



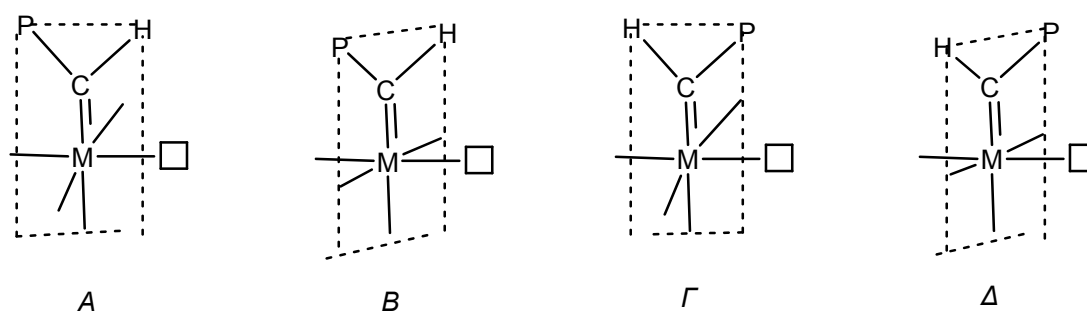
Σχήμα 18 : Προτεινόμενος μηχανισμός της αντίδρασης πολυμερισμού του κυκλοπεντενίου (Calderon).

Λαμβάνοντας υπ' όψη κινητικά δεδομένα, ο Ivin διαπίστωσε για τον πολυμερισμό κυκλοολεφινών ότι αρχικά η ολεφίνη συμπλέκεται στο μεταλλοκαρβένιο. Κατ' αυτόν τον τρόπο σχηματίζεται ένας μεταλλοκυκλοβουτανικός δακτύλιος, ο οποίος στη συνέχεια ανοίγει για να παραχθεί ένα νέο μεταλλοκαρβένιο (Σχήμα 19) [26].



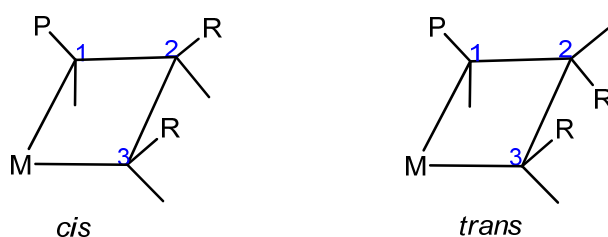
Σχήμα 19 : Μεταθετικός μηχανισμός για την αντίδραση ROMP.

Υποτίθεται ότι αν το μεταλλοκαρβένιο έχει οκταεδρική δομή και μια κενή θέση σύμπλεξης, υπάρχουν τέσσερις πιθανοί προσανατολισμοί για τον καρβενικό υποκαταστάτη, σχήμα 20:



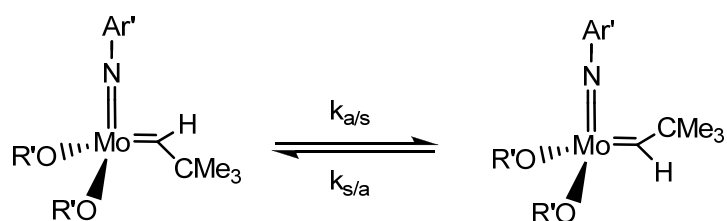
Σχήμα 20 : Τέσσερις πιθανοί προσανατολισμοί για τον καρβενικό υποκαταστάτη.

Σε ό,τι αφορά τον κυκλοβουτανικό δακτύλιο που σχηματίζεται, οι πιθανές διαμορφώσεις είναι δύο: *cis* ή *trans*, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.

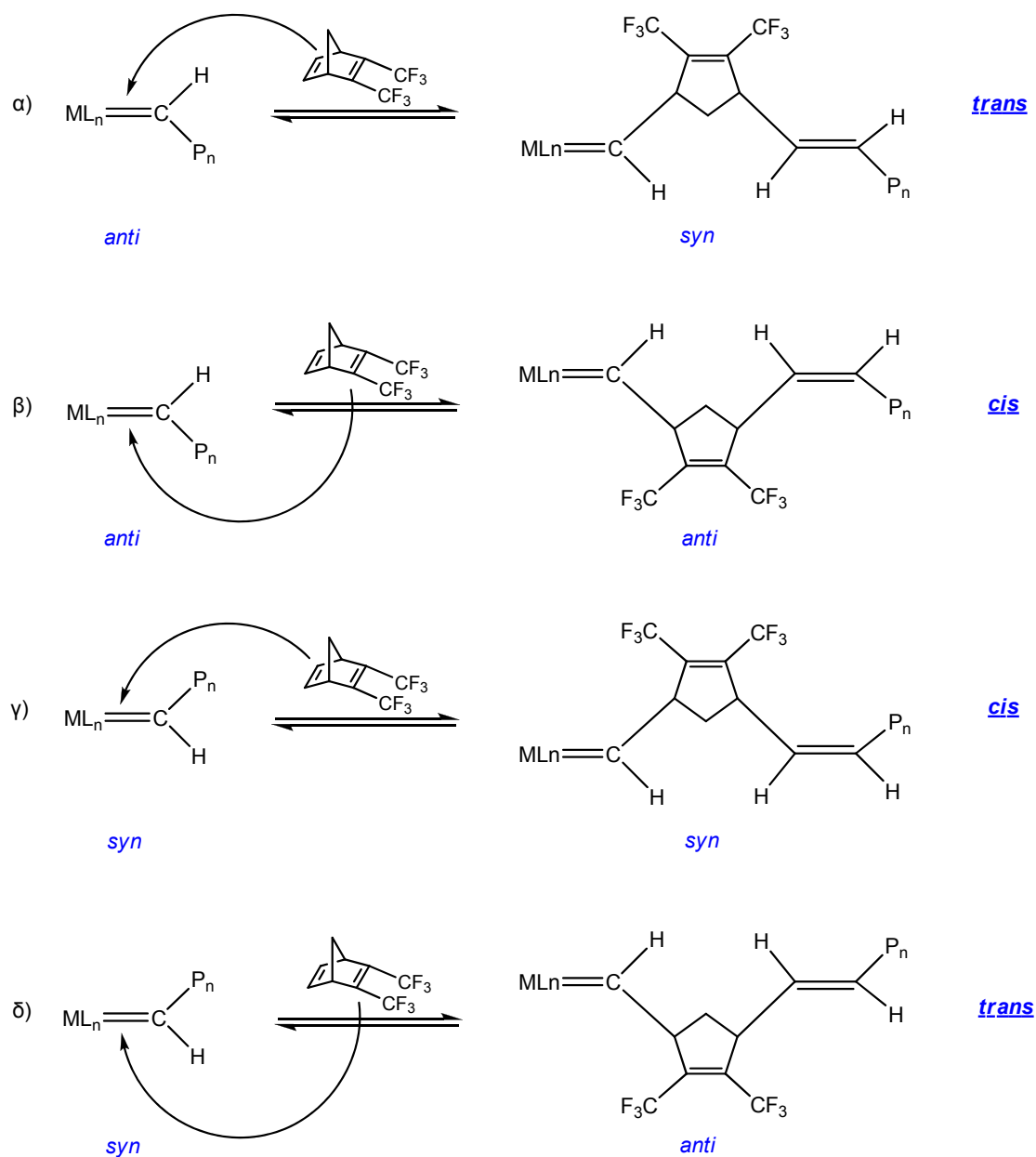


Σχήμα 21 : Πιθανές διαμορφώσεις του μεταλλοκυκλοβουτανικού δακτυλίου.

Επειδή το μεταλλοκαρβένιο **A** ή **B** είναι δυνατό να υπάρξει με τη μορφή δύο καρβενικών στροφομερών, *syn* και *anti*, τα οποία βρίσκονται σε ισορροπία, σχήμα 22, θέτοντας ως επίπεδο αναφοράς το επίπεδο που ορίζεται από το μέταλλο, τον διπλό δεσμό και την πολυμερική αλυσίδα, υπάρχουν τέσσερις πιθανές πορείες πολυμερισμού (Σχήμα 23) [27].



Σχήμα 22 : Ισορροπία καρβενικών στροφομερών *anti-syn*.



Σχήμα 23 : Οι τέσσερις πιθανοί τρόποι σύμπλεξης καρβενίου-υποστρώματος.

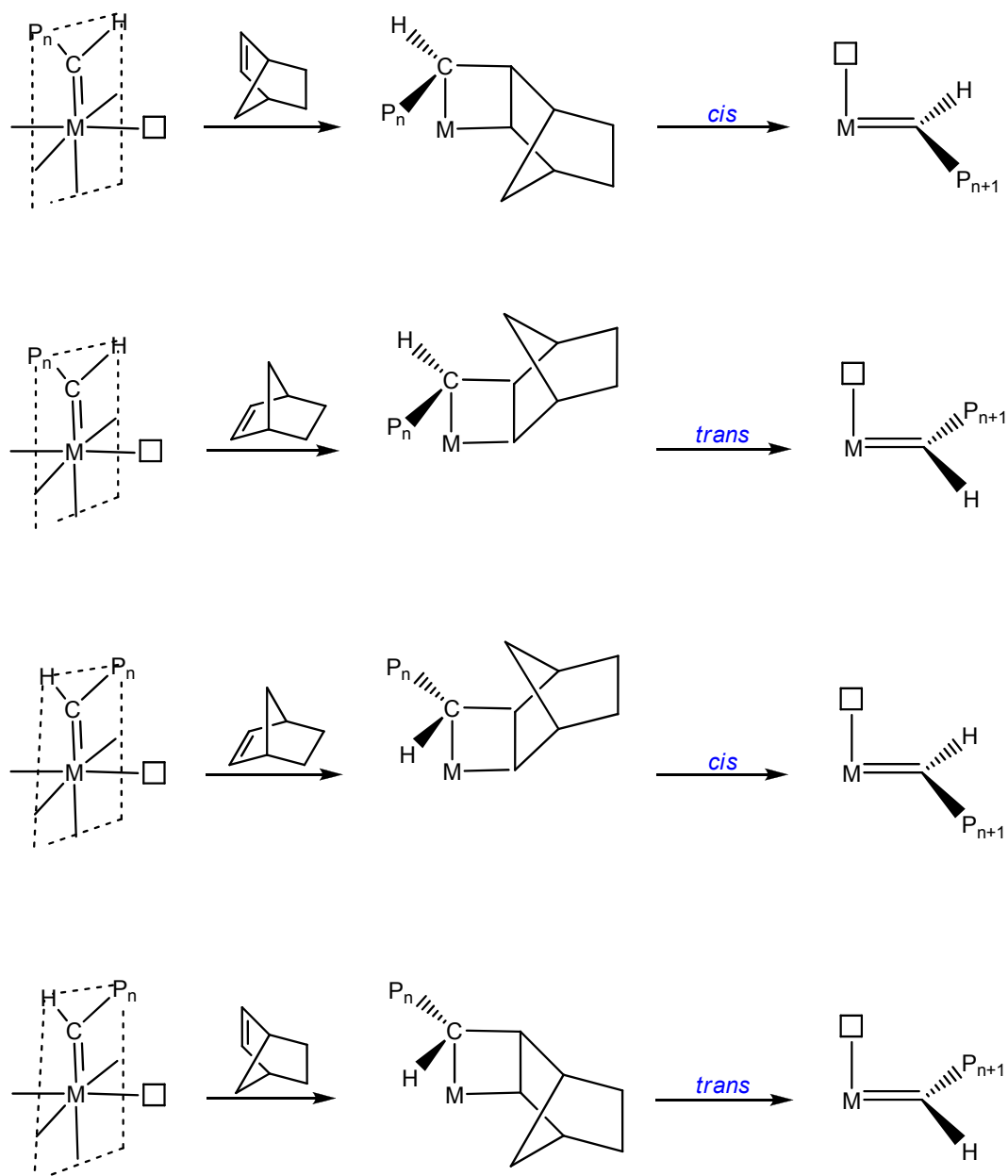
α) Σε anti καρβένιο η προσθήκη γίνεται από την επάνω πλευρά και παράγεται syn καρβένιο και trans πολυμερές.

β) Σε anti καρβένιο η προσθήκη γίνεται από την κάτω πλευρά και παράγεται anti καρβένιο και cis πολυμερές.

γ) Σε syn καρβένιο η προσθήκη γίνεται από την επάνω πλευρά και παράγεται syn καρβένιο και cis πολυμερές.

δ) Σε *syn* καρβένιο η προσθήκη γίνεται από την κάτω πλευρά και παράγεται *anti* καρβένιο και *trans* πολυμερές.

Αναφορικά με τα καρβένια Γ και Δ , έχει βρεθεί ότι αν η κυκλοολεφίνη συμπλέκεται στο μεταλλοκαρβένιο από τη λιγότερο παρεμποδισμένη πλευρά (*exo*), οι πιθανοί τρόποι σύμπλεξης του τελευταίου με το μονομερές είναι τέσσερις και αναπαρίστανται σχηματικά παρακάτω (σχήμα 24) [28]:



Σχήμα 24 : Πιθανοί τρόποι σύμπλεξης καρβενίου-μονομερούς.

2.2.4 Καταλυτικά Συστήματα

Όπως φαίνεται από το μηχανισμό της αντίδρασης ROMP, (Σχήμα 13), ένα μεταλλοαλκυλιδένιο λειτουργεί ως καταλυτικά ενεργό κέντρο, άρα θα ήταν εύλογο να γίνει αναφορά σε κάποια σύμπλοκα των στοιχείων μεταπτώσεως που προάγουν τον μεταθετικό πολυμερισμό με διάνοιξη δακτυλίου. Πιο συγκεκριμένα, ο λόγος γίνεται για τους «καλά χαρακτηρισμένους» (well defined) απαρχητές των Ομάδων 6 και 8 του Περιοδικού Πίνακα. Ο όρος «καλά χαρακτηρισμένοι» αναφέρεται σε συστήματα τα οποία είναι απομονώσιμα και δομικά χαρακτηρισμένα [29, 30].

2.2.4.1 Απαρχητές Χρωμίου

Τα μέχρι στιγμής βιβλιογραφικά δεδομένα σε ό,τι αφορά στην επιτυχή χρήση καρβενίων χρωμίου ως απαρχητών στην αντίδραση ROMP είναι ελάχιστα. Τα μόνα παραδείγματα είναι ο πολυμερισμός του 2,3-διυδροφουρανίου [31] και αυτός του 2,3,4,5-οξικού τετραϋδατοοξυπιν-2-ιλίου, καταλυόμενοι από το $[\text{Cr}(=\text{CPh}_2)(\text{CO})_5]$ [32].

2.2.4.2 Απαρχητές Μολυβδαινίου

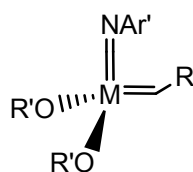
Ι. Ιμιδο-Αλκοξυ-Αλκυλιδένια: Βασιζόμενοι στα δεδομένα σχετικά με τους καλά χαρακτηρισμένους απαρχητές του βολφραμίου(VI), ο Schrock και οι συνεργάτες του συνέθεσαν αλκυλιδένια μολυβδαινίου, με το μέταλλο να βρίσκεται στην υψηλότερη δυνατή οξειδωτική του κατάσταση, τα οποία, μαζί με τα αντίστοιχα σύμπλοκα με βολφράμιο, συνθέτουν την κατηγορία «καταλύτες Schrock». Τα συστήματα αυτά έχουν γενικό μοριακό τύπο $[\text{M}(\text{NAr})(\text{CHR})(\text{OR}')_2\cdot\text{L}]$ (Σχήμα 25) όπου [33]:

$\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$

$\text{Ar} =$ φαινύλιο ή υποκατεστημένη φαινυλο-ομάδα

$\text{R} =$ αιθύλιο, φαινύλιο, τριμεθυλοσιλύλιο, τεταρτοταγές βουτύλιο ή CMe_2Ph

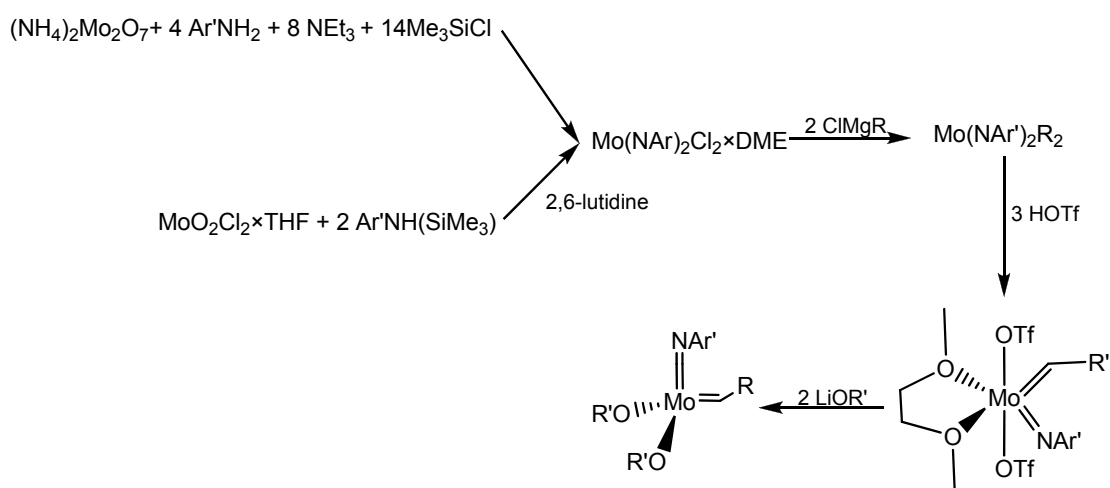
$\text{R}' = \text{CMe}_3, \text{CMe}_2\text{CF}_3, \text{CMe}(\text{CF}_3)_2, \text{C}(\text{CF}_3)_2$ κ.τ.λ.



Σχήμα 25 : Καταλύτης τύπου Schrock.

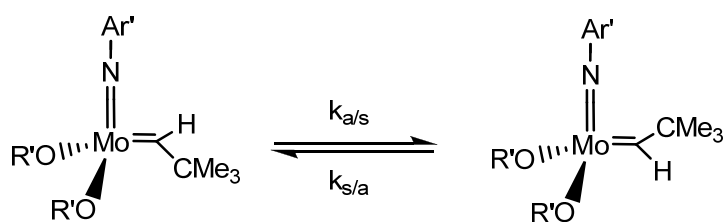
Παρόμοια δις-ίμιδο σύμπλοκα με γενικό τύπο $[\text{Mo}(\text{NAr}')_2\text{Cl}_2\cdot\text{THF}]$ έχουν συντεθεί και από την ομάδα του Osborn [34]. Μια περίληψη της παρασκευής των ενώσεων τύπου Schrock με μολυβδαίνιο αναπαρίσταται παρακάτω (Σχήμα 26) [35].

Μία άλλη ομάδα καταλυτών που υπάγονται στην κατηγορία των ιμιδο-αλκοξυ-αλκυλιδενίων είναι αυτή που περιγράφεται από τον τύπο $[\text{Mo}(\text{NAr}')(\text{CHCMe}_2\text{R})(\text{OR}')_2]$, η οποία ικανοποιεί τετραεδρική γεωμετρία [36]. Γενικά, οι «καταλύτες Schrock» του μολυβδαινίου και του βολφραμίου αποτελούν εξαιρετικά δραστικούς απαρχητές για την ROMP πλήθους κυκλολεφινών, όπως υποκατέστημένα νορβορνένια και νορβορναδιένια, καθώς και πολυκυκλικών αλκενίων όπως συγκεκριμένα τετρακυκλάνια [37].



Σχήμα 26 : Αναπαράσταση των μεθόδων παρασκευής καταλυτών τύπου Schrock με μολυβδαίνιο.

Ένα χαρακτηριστικό γνώρισμα των μεταλλοκαρβενίων αυτών είναι η παρουσία *syn* και *anti* καρβενικών στροφομερών, ενεργειακά δηλαδή σταθερότερες δομικές διατάξεις του μορίου που προκύπτουν με περιστροφή γύρω από απλό δεσμό. Η μετατροπή αυτή άλλες φορές είναι σχεδόν ανέφικτη και άλλες φορές λαμβάνει χώρα ταχύτατα (Σχήμα 27), γεγονός που απ'ό,τι έχει βρεθεί εξαρτάται από το είδος του αλκοξειδίου που είναι συνδεδεμένο στο μέταλλο [28, 30].



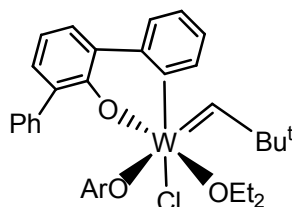
Σχήμα 27 : Ισορροπία *anti-syn* καρβενίων μολυβδαινίου.

II. Οξο-Ιμιδο Αλκυλιδένια: Τα μόνα ήδη παρασκευασθέντα σύμπλοκα αυτής της κατηγορίας είναι το $[\text{Mo}(\text{O})(\text{NCMe}(\text{CF}_3)_2)\text{Cl}_2\text{py}_2]$ και το παράγωγο αυτού, $[\text{Mo}(\text{NCMe}(\text{CF}_3)_2)(N\text{-}2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_2)\text{Cl}_2\text{py}_2]$ [38]. Είναι γεγονός ότι, σε αντίθεση με τα αντίστοιχα συστήματα του οσμίου ή του βολφραμίου, τα οξο-ίμιδο σύμπλοκα του μολυβδαινίου είναι σχετικά σπάνια [30].

2.2.4.3 Απαρχητές Βολφραμίου

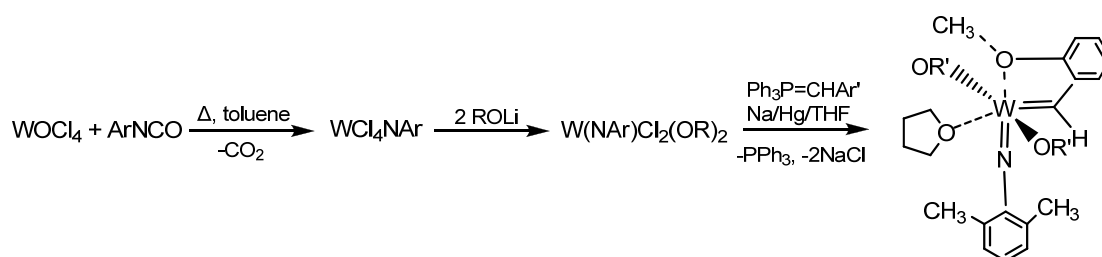
I. Αλκοξυ-Αλκυλιδένια: Τα πρώτα καλά χαρακτηρισμένα αλκυλιδένια Βολφραμίου(IV), $[\text{W}(=\text{CR}_2)(\text{OCH}_2\text{-}^t\text{Bu})_2\text{X}_2]$ και $[\text{W}(=\text{CR}_2)(\text{OCH}_2\text{-}^t\text{Bu})_3\text{X}]$, ($\text{X}=\text{Cl}$, Br , I και $\text{R}=\text{}^n\text{Bu}$, ^sBu , ^tBu , Ph , α,ω -κυκλοπενταδιένυλο), αναφέρθηκαν από τον Osborn και τους συνεργάτες του [39, 40]. Με προσθήκη $[\text{GaBr}_3]$, το $[\text{W}(=\text{CR}_2)(\text{OCH}_2\text{-}^t\text{Bu})_2\text{Cl}_2]$ καταλύει τον πολυμερισμό πλήθους υποκατεστημένων νορβορνενίων. Η ίδια κατηγορία μονομερών μπορεί να πολυμεριστεί παρουσία $[\text{W}(\text{O-}2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)_2\text{Cl}_2(\text{CH-}^t\text{Bu})\text{OR}_2]$, ($\text{R}=\text{Et}$, ^iPr) [41] ή $[\text{W}(=\text{C}(\text{CH}_2)_4)(\text{OCH}_2\text{-}^t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ [42]. Αξίζει τέλος να σημειωθεί ότι στην

περίπτωση που το ρόλο του απαρχητή κατέχει το αρυλόξυ-αλκυλόξυ αλκυλιδένιο του σχήματος 28, λαμβάνεται αποκλειστικά το *cis*-ισομερές κατά τον πολυμερισμό του 1-μέθυλο-νορβορνενίου [43].



Σχήμα 28 : Το σύμπλοκο αρυλόξυ-χλωρο-νεοπεντυλιδενο βολφράμιο.

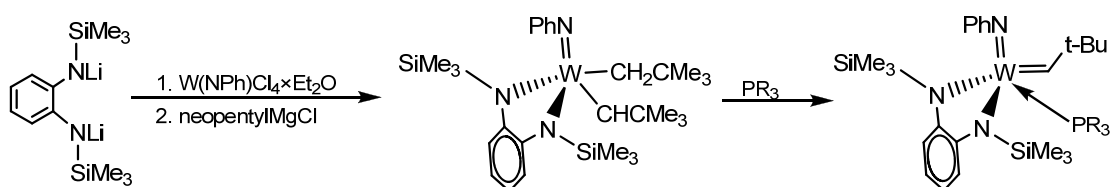
II. Ιμιδο-Αλκοξυ-Αλκυλιδένια: Το 1990 ο Schrock και οι συνεργάτες του περιέγραψαν τη σύνθεση καρβενίων βολφραμίου με γενικό μοριακό τύπο $[W(CH-^tBu)-(NAr')(OTf)_2]$, (Σχήμα 29), ενώ αργότερα συνετέθησαν και τα αντίστοιχα σύμπλοκα του μολυβδαινίου [44].



Σχήμα 29 : Σύνθεση ενός αλκοξυ-ιμιδο-αλκυλιδενίου του βολφραμίου.

Ο van der Schaaf αναφέρθηκε στον φωτολυόμενο πολυμερισμό του νορβορνενίου και του δικυκλοπενταδιενίου χρησιμοποιώντας $[W(NPh)(OCMe(CF_3)_2)_2(CH_2SiMe_3)_2]$ και $[W(NPh)Cl(CH_2SiMe_3)_3]$ ως απαρχητές, αντίστοιχα. Επιπλέον, έχει γίνει λόγος για ένα διαιμιδο- καταλύτη βολφραμίου(VI), η σύνθεση του οποίου αναπαρίσταται σχηματικά παρακάτω (Σχήμα 30). Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι το σύμπλοκο

$[W(NPh)(CHSiMe_3)(CH_2SiMe_3)(2-NMe_2-CH_2C_6H_4)]$, σταθερό σε θερμοκρασίες μέχρι $80^\circ C$, καταλύει αποτελεσματικά τον πολυμερισμό του νορβορνενίου με στερεοεκλεκτικότητα $>90\%$ ως προς το *cis*-ισομερές [30].



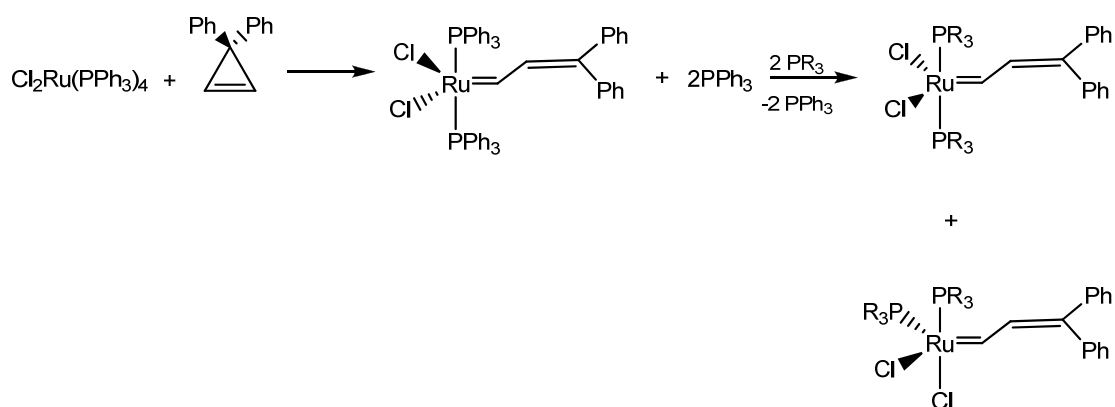
Σχήμα 30 : Παρασκευή του $W(NPh)(CHCMe_3)(TMS_2PDA)L$ ($L=PMe_3$).

III Οξο-Αλκοξυ-Αλκυλιδένια: Έχει βρεθεί ότι τα οξοαλκυλιδένια $[W(O)CHCHCPh_2(OCMe(CF_3)_2)_2 \cdot P(OMe_3)]$ και $[W(O)CHCHCPh_2(OCMe(CF_3)_2)_2 \cdot THF]$ δρουν καταλυτικά στον πολυμερισμό με διάνοιξη δακτυλίου του νορβορνενίου [45]. Επιπλέον, το σύμπλοκο $[W(CH-tBu)(O)(PMe_3)_2(OAr)_2]$, το οποίο μπορεί να παρασκευαστεί μέσω της αντίδρασης $[W(CH-tBu)(O)(PMe_3)_2Cl_2]$ με $[K(O-2,6-Ph_2-C_6H_3)]$, καταλύει την ROMP του 2,3-δισ(τριφθορομεθυλο)-νορβορναδιενίου και 2,3-δικαρβομεθόξυ-νορβορναδιενίου, αποδίδοντας πολυμερή με υψηλό *cis* χαρακτήρα [46]. Τέλος, έχει αναφερθεί ότι το οξοαλκυλιδένιο $[W(O)(CH-tBu)(Cl)(Tr')]$, $Tr' = \text{τρिस(3,5-διμεθυλ-1-πυραζολυλοβορικό)}$, δύναται να χρησιμοποιηθεί ως απαρχητής στον πολυμερισμό του κυκλοοκταδιενίου, παρουσία χλωριδίου του αργιλίου [47].

2.2.4.4 Απαρχητές Ρουθηνίου

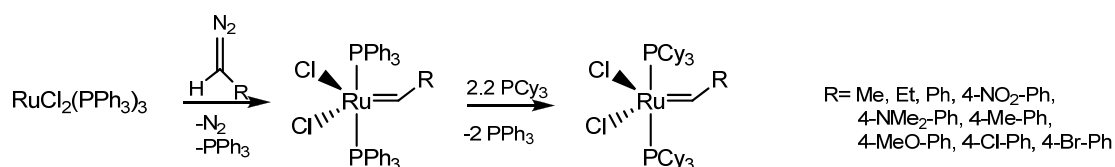
Η σύνθεση του πρώτου καλά χαρακτηρισμένου αλκυλιδενίου του ρουθηνίου περιγράφηκε το 1992, (Σχήμα 31) από την ερευνητική ομάδα του R. H. Grubbs, ενώ σύντομα αναφέρθηκε ότι η ένωση αυτή μπορεί να λειτουργήσει ως απαρχητής για τον πολυμερισμό του νορβορνενίου [48]. Η παρατήρηση ότι αυτό το παράγωγο της δισ(τριφαινυλοφωσφίνης) έχει χαμηλή δραστηριότητα

έναντι άλλων -εκτός του νορβορνείου- κυκλολεφινών, οδήγησε στην ανταλλαγή της φωσφίνης με πιο αλκαλικά ανάλογά της, όπως η τρικυκλοεξυλοφωσφίνη και η τριισοπροπυλοφωσφίνη (Σχήμα 31). Μάλιστα, τα προϊόντα της αντικατάστασης αυτής με γενικό τύπο $[\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{CHCHCPh})_2(\text{PR}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{κυκλοεξυλο-}, \text{ισοπροπυλο-}$) υπάρχουν σε δύο ισομερείς μορφές [49].



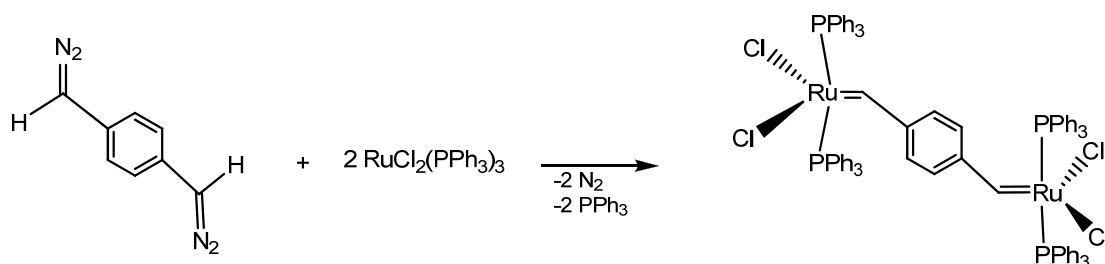
Σχήμα 31: Παρασκευή των πρώτων «καλά χαρακτηρισμένων» Αλκυλιδενίων του Ρουθηνίου.

Αργότερα οι Schwab και Grubbs ανέπτυξαν μία εναλλακτική μέθοδο παρασκευής αλκυλιδενίων του ρουθηνίου κατά την οποία αποφεύγεται η μεσολάβηση του 2,2-διφαινυλοκυκλοπροπενίου (Σχήμα 32). Τα προϊόντα μιας τέτοιας πορείας έχουν γενικό τύπο $[\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{CHR})(\text{PR}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{CHCPh}_2$) και είναι πλέον γνωστά ως «καταλύτες Grubbs», ενώ είναι εφικτό να παρασκευαστούν με υψηλές αποδόσεις [50, 51].



Σχήμα 32: Παρασκευή καταλυτών Grubbs.

Κατ'αναλογία, μπορεί να συντεθεί και μια διμεταλλική ένωση σύμφωνα με την πορεία που αναπαρίσταται στο παρακάτω σχήμα [52]:



Σχήμα 33: Σύνθεση ενός διμεταλλικού καταλύτη του Ρουθενίου.

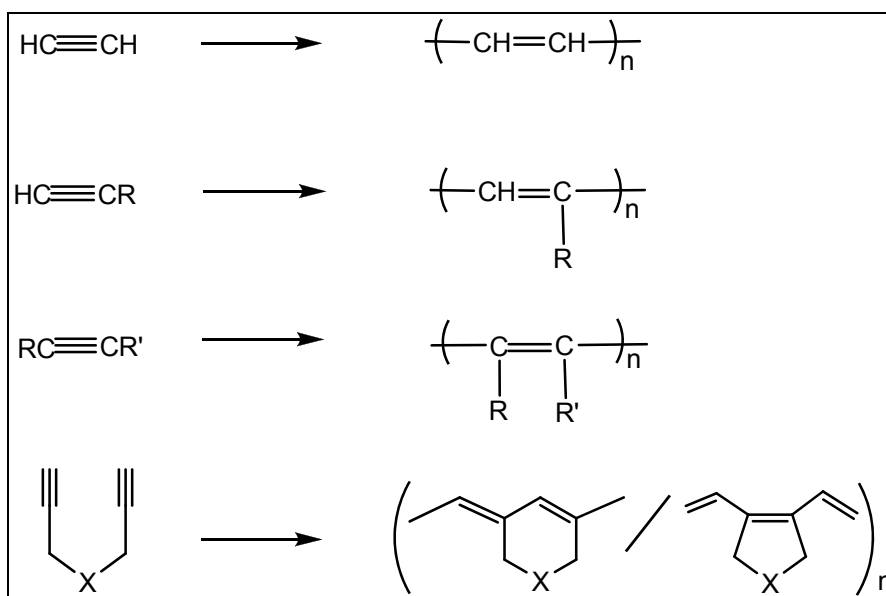
Οι καταλύτες τύπου Grubbs έχει αποδειχθεί ότι είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικοί στη ROMP υποκαταστημένων κυκλικών ολεφινών όπως νορβορνένια, δίκυκλο[3.2.0]επτένιο και 7-οξανορβορνενίων, παρουσία κατιοντικών επιφανειοδραστικών ουσιών, αλλά και ολεφινών με μικρή τάση δακτυλίου όπως τα κυκλοοκτένια [30].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΑΚΕΤΥΛΕΝΙΩΝ

3.1 Εισαγωγή

Το ακετυλένιο και τα παράγωγά του (μονο- και δις- υποκατεστημένα ακετυλένια, α,ω -δίνια) είναι δυνατό να πολυμεριστούν σε μια αναπτυσσόμενη αλυσίδα παρουσία καταλυτών των στοιχείων μεταπτώσεως (Σχήμα 34). Τα παραγόμενα, μεγάλου μοριακού βάρους, πολυμερή διαθέτουν συζυγιακό σύστημα διπλών δεσμών κατά μήκος της κύριας αλυσίδας, χαρακτηριστικό το οποίο τους προσδίδει ιδιότητες που δεν συναντώνται στα βινυλικά πολυμερή, όπως μεταλλική αγωγιμότητα.



Σχήμα 34: Πολυμερισμός ακετυλενίων.

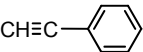
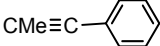
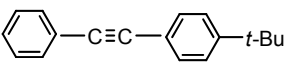
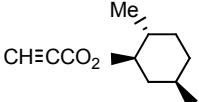
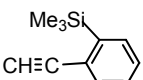
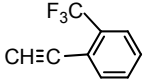
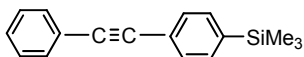
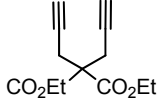
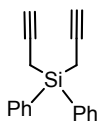
Ο πολυμερισμός του ακετυλενίου έγινε για πρώτη φορά το 1958, από τον Natta και τους συνεργάτες του, καταλυόμενος από ένα σύμπλοκο του τιτανίου. Αργότερα, η ανακάλυψη της μεταλλικής αγωγιμότητας σε επισημασμένο

πολυακετυλένιο δεν ήταν παρά η αρχή για την έρευνα πάνω στη χημεία του πολυμερούς αυτού. Πλέον το πολυακετυλένιο θεωρείται ένα από τα πιο ενδιαφέροντα συζυγή πολυμερή. Με απώτερο στόχο τη βελτίωση των ιδιοτήτων και της λειτουργικότητάς του, έχουν γίνει προσπάθειες ενσωμάτωσης διαφόρων παράπλευρων ομάδων στο μόριό του.

Ο πρώτος επιτυχής πολυμερισμός υποκατεστημένου ακετυλενίου έγινε το 1974. Πιο συγκεκριμένα, αποδείχθηκε ότι οι καταλύτες μετάλλων της ομάδας 6 είναι αρκετά δραστικοί στον πολυμερισμό του φαινυλακετυλενίου, ώστε να παραχθεί πολυμερές με μοριακό βάρος που ξεπερνάει το 10^4 . Η ανακάλυψη αυτή έδωσε ώθηση στην ανάπτυξη καταλυτικών συστημάτων ικανών να ανταποκρίνονται στην επιθυμητή δομή και στις ιδιότητες του εκάστοτε πολυμερούς.

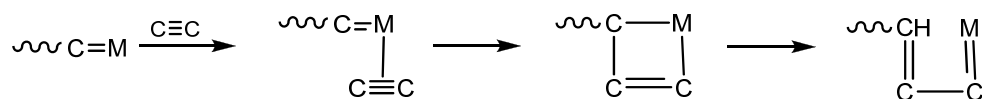
Οι μελέτες αυτές οδήγησαν στην παραγωγή μακρομορίων, ξεκινώντας από μονο- και δις- υποκατεστημένα ακετυλένια, καθώς και α,ω -δίνια (Πίνακας 2). Το σύστημα εναλλασσόμενων διπλών δεσμών στην κύρια αλυσίδα τους προσδίδει μοναδικές ιδιότητες όπως ηλεκτρική αγωγιμότητα, μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες, παραμαγνητισμό, γεωμετρική ισομέρεια, χημειοφωταύγεια κ.τ.λ.

Πίνακας 2: Παραδείγματα ακετυλενίων που είναι εφικτό να πολυμεριστούν.

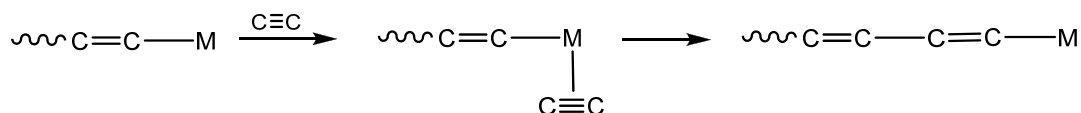
	Μή υποκατεστημένα	Μονοϋποκατεστημένα	Δισυποκατεστημένα	α,ω-Δίινια
Υδρογονάνθρακες	CH ₂ =CH	CH ₂ =C- ^t Bu 	CMe≡C- ⁿ C ₅ H ₁₁  	 
Ακετυλένια με ετερόατομα		CH ₂ =C(OMe)-  CH ₂ =CCH ₂ NHC(=O)- ^s Bu  	CCl≡C- ⁿ C ₆ H ₃ CCl≡C-  CMe≡CSiMe ₃ 	 

Το καταλυτικό σύστημα που χρησιμοποιείται κάθε φορά επηρεάζει όχι μόνο τον χαρακτήρα του προϊόντος αλλά και το μηχανισμό της αντίδρασης. Έχει βρεθεί ότι τα αλκίνια μπορεί να πολυμεριστούν είτε μέσω του μηχανισμού μετάθεσης, είτε μέσω του μηχανισμού εισαγωγής (Σχήμα 35). Στην πρώτη περίπτωση το ενεργό κέντρο είναι ένα μεταλλοκαρβένιο, ενώ στη δεύτερη ένα αλκενυλμέταλλο, μία ένωση δηλαδή που περιέχει μέταλλο συνδεδεμένο μέσω απλού δεσμού με άτομο άνθρακα υβριδισμού sp^2 [53].

Μηχανισμός μετάθεσης



Μηχανισμός εισαγωγής



Σχήμα 35 : Μηχανισμοί πολυμερισμού αλκινίων.

3.2 Μονομερή και Πολυμερή

3.2.1 Πολυμερισμός Ακετυλενίου

Ο πολυμερισμός του ακετυλενίου πραγματοποιήθηκε για πρώτη φορά από τον Natta και τους συνεργάτες του, με τη βοήθεια ενός καταλύτη του τιτανίου [53]. Σήμερα, η διαδικασία παραγωγής μεμβρανών πολυακετυλενίου γίνεται με χρήση του καταλυτικού συστήματος $\text{Ti}(\text{O}-^n\text{Bu})_4 - \text{Et}_3\text{Al}$ και αποκαλείται «μέθοδος Shirakawa», χαρακτηριστικό γνώρισμα της οποίας είναι η υψηλή συγκέντρωση καταλύτη [54].

Από το 1977, που πρωτοανακαλύφθηκε η μεταλλική αγωγιμότητα επισημασμένου ακετυλενίου [55], έχει γίνει μεγάλο ποσοστό έρευνας επάνω στα λεγόμενα συνθετικά μέταλλα. Έτσι για παράδειγμα, ο Naarman ανέπτυξε μια μέθοδο σύνθεσης πολυακετυλενίου υψηλής αγωγιμότητας [56], ενώ η ομάδα του Akagi παρασκεύασε ελικοειδή πολυμερή [53]. Για τη συμβολή τους στο πεδίο των αγωγίμων πολυμερών οι A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, H. Shirakawa τιμήθηκαν με το βραβείο Nobel το 2000.

3.2.2 Πολυμερισμός Μονοϋποκατεστημένων Ακετυλενίων

Κατά τον πολυμερισμό μονοϋποκατεστημένων ακετυλενίων, οι καταλύτες των στοιχείων Mo, W, Rh έχουν αποδειχθεί ιδιαίτερα αποτελεσματικοί. Από αυτούς, ενώ τα σύμπλοκα των Mo, W είναι ευαίσθητα σε πολικές ομάδες που πιθανόν να υπάρχουν στο μονομερές, το ίδιο δεν ισχύει για τους καταλύτες του Rh. Επιπλέον, οι καταλύτες των στοιχείων Mo, W είναι αποτελεσματικοί για στερεοχημικώς συνωστισμένα μονομερή, ενώ, από την άλλη πλευρά, τα σύμπλοκα του Rh είναι αποτελεσματικά για πολύ συγκεκριμένα είδη μονομερών όπως φαινυλακετυλένια, αλκυλοπροπιολικά και N-προπαργιλικά αμίδια [53]. Παρακάτω αναφέρονται κάποια παραδείγματα μονοϋποκατεστημένων ακετυλενίων όπως αλειφατικά ακετυλένια, υποκατεστημένα στο δακτύλιο φαινυλακετυλένια και άλλα αρυλακετυλένια.

➤ *Αλειφατικά ακετυλένια:* Από τα αλειφατικά τερματικά ακετυλένια με *prim-* και *sec-* αλκυλομάδες παράγονται μεγάλου μοριακού βάρους πολυμερή, χρώματος που κυμαίνεται από πορτοκαλί έως κίτρινο, όταν η αντίδραση διεξαχθεί παρουσία καταλυτικών συστημάτων που περιέχουν σίδηρο και μια οργανοαργιλική ένωση [57]. Από την άλλη πλευρά, τα *tert-*αλκυλοακετυλένια που είναι στερεοχημικώς συνωστισμένα πολυμερίζονται αποτελεσματικά με τη βοήθεια καταλυτών μολυβδαινίου και βολφραμίου [58].

Τα τελευταία χρόνια έχουν αυξηθεί τα παραδείγματα πολυμερισμού ακετυλενίων που περιέχουν ετεροάτομα στο μόριό τους, όπως Si, αλογόνα, O, S, και N. Μάλιστα, τα Si και F προσδίδουν στο παραγόμενο πολυμερές μοναδικές ιδιότητες [59, 60]. Επίσης αξίζει να σημειωθεί ότι πολλά μονομερή που περιέχουν αιθερομάδα, εστερομάδα ή σουλφαμιδομάδα έχουν πολυμεριστεί με τη βοήθεια καταλυτών Rh [61-63].

➤ *Φαινυλακετυλένιο και παράγωγα αυτού:* Το φαινυλακετυλένιο είναι δυνατό να πολυμεριστεί παρουσία καταλυτών W, Rh, Fe, ενώ, τα όρθο-υποκατεστημένα με CF₃ ή Me₃Si παράγωγά του δίνουν πολυμερή μεγάλου μοριακού βάρους και σε ικανοποιητικές αποδόσεις με τη βοήθεια συστημάτων Mo ή W. Άρα, είναι ο στερεοχημικός παράγοντας που επηρεάζει την δυνατότητα για πολυμερισμό των υποστρωμάτων της κατηγορίας αυτής και όχι ο ηλεκτρονιακός, όταν το ρόλο του καταλύτη έχει ένα σύμπλοκο Mo ή W.

Από την άλλη πλευρά, όταν πρόκειται για καταλύτες Rh που είναι αρκετά ευαίσθητοι στα στερεοχημικά φαινόμενα, η ύπαρξη πολικής ομάδας στην πάρα- θέση είναι αυτή που ευνοεί την αντίδραση [53].

➤ *Άλλα αρυλακετυλένια:* Είναι πολλά τα πολυμερή που κατά καιρούς έχουν παρασκευαστεί από μονοϋποκατεστημένα ακετυλένια τα οποία, αντί για φαινυλομάδα, περιέχουν μίγμα αρωματικών δακτυλίων στο μόριό τους. Οι καταλύτες που συμμετέχουν στις αντιδράσεις αυτές είναι συνήθως σύμπλοκα W, Mo ή Rh. Το ποσοστό σε *cis*- χαρακτήρα του προϊόντος αυξάνει σύμφωνα με τη σειρά $W < Mo < Rh$ ενώ, κατά τον ίδιο τρόπο μειώνεται η διαλυτότητά του στους συνήθεις διαλύτες [64-67].

3.2.3 Πολυμερισμός Δισυποκατεστημένων Ακετυλενίων

Κατά κανόνα, στα δισυποκατεστημένα ακετυλένια υπάρχει μεγαλύτερη στερεοχημική παρεμπόδιση απ'ό,τι στα μονοϋποκατεστημένα ανάλογά τους με αποτέλεσμα οι καταλύτες που μπορούν να συνεισφέρουν αποτελεσματικά στον πολυμερισμό τους να περιορίζονται στα σύμπλοκα των μετάλλων των ομάδων 5 και 6. Μεταξύ των δισυποκατεστημένων ακετυλενίων, αυτά με τον μικρότερο όγκο πολυμερίζονται αποτελεσματικότερα με καταλύτες Mo και W ενώ από την άλλη πλευρά, τα περισσότερα συνωστισμένα στερεοχημικώς δίνουν πολυμερή παρουσία καταλυτών Nb και Ta. Τα δισυποκατεστημένα ακετυλένια μπορεί να κατηγοριοποιηθούν ως εξής [53]:

➤ *Αλειφατικά και μονοαρωματικά ακετυλένια:* Έχει αποδειχθεί ότι τα στερεοχημικώς μη συνωστισμένα μονομερή, όπως τα 2-αλκίνια, δίνουν πολυμερή μεγάλου M.B. με καταλύτες του Mo [68]. Η απόδοση των αντιδράσεων πολυμερισμού τους μειώνεται όταν το ρόλο του καταλύτη κατέχουν ενώσεις W και Nb ενώ, παρουσία καταλυτών Ta παράγονται κυκλοτριμερή [69]. Όσο αυξάνει ο όγκος του μονομερούς, κατά τη μετάβαση δηλαδή στα συμμετρικά διαλκυλακετυλένια (π.χ. 4-οκτίνιο), οι καταλύτες W, Nb, Ta εμφανίζουν μεγαλύτερη δραστικότητα, ενώ ανάλογη ελάττωση της δραστικότητας παρουσιάζουν οι ενώσεις του Mo. Εντελώς αντίστοιχα, υποστρώματα αρκετά ογκώδη όπως τα 1-φαινυλ-1-αλκίνια πολυμερίζονται

πολύ καλά παρουσία καταλυτών Ta και Nb. Στην περίπτωση των μονομερών αυτών οι καταλύτες του W δίνουν ολιγομερή ενώ του Mo είναι ανενεργοί [70].

Τα ίδια ισχύουν και στην περίπτωση που το μονομερές περιέχει ετεροάτομο, όπως Si ή Ge, όπου τα σύμπλοκα Ta και Nb εμφανίζουν μεγαλύτερη δραστηριότητα επάνω στα ογκώδη υποστρώματα [59, 71]. Οι καταλύτες Mo είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικοί κατά τον πολυμερισμό διςυποκατεστημένων αλκινίων που περιέχουν S [72]. Μάλιστα, παρ'όλο που γενικά υπάρχει το ενδεχόμενο για έναν καταλύτη Ομάδας 5 ή 6 να απενεργοποιηθεί εξ αιτίας της παρουσίας ατόμων S ή O στο υπόστρωμα, η βασικότητα του S εξασθενεί κατά την αλληλεπίδρασή του με τον τριπλό δεσμό. Τέλος, τα μονομερή που περιέχουν Cl αποδίδουν πολυμερή μεγάλου MB παρουσία ενώσεων Mo [53].

➤ *Διφαινυλακετυλένια και τα ανάλογά τους:* Το διφαινυλακετυλένιο πολυμερίζεται μέσω του συστήματος $[TaCl_5] / [nBu_4Sn]$. Το σχηματιζόμενο πολυμερές έχει υψηλή θερμική σταθερότητα, αλλά είναι αδιάλυτο σε οποιονδήποτε διαλύτη [73]. Σε ό,τι αφορά τη διαλυτότητα των πολυμερών αυτής της κατηγορίας, υπάρχει μία τάση για αυτά που περιέχουν δύο πανομοιότυπες αλκυλομάδες στο επαναλαμβανόμενο τμήμα να είναι δυσδιάλυτα ενώ, όσο οι δύο αλκυλομάδες διαφοροποιούνται η διαλυτότητα αυξάνει. Κατά ανάλογο τρόπο, μπορεί να υποτεθεί ότι από τα παρα- και μετα-υποκατεστημένα διφαινυλακετυλένια προκύπτουν διαλυτά πολυμερή [53].

3.3 Καταλύτες Πολυμερισμού Αλκινίων

Για τον πολυμερισμό ακετυλενικών υποστρωμάτων, και ειδικά για τα υποκατεστημένα ακετυλένια, έχει αναφερθεί πλήθος καταλυτών στοιχείων μετάπτωσης. Παρακάτω περιγράφονται οι πιο χαρακτηριστικοί από αυτούς.

3.3.1 Καταλύτες Μολυβδαινίου (Mo) και Βολφραμίου (W)

Οι καταλύτες Mo και W που έχουν χρησιμοποιηθεί για τον πολυμερισμό υποκατεστημένων ακετυλενίων μπορούν να χωριστούν σε τρεις κατηγορίες:

- Μεταλλοαλογονούχοι
- Μεταλλοκαρβονυλικοί
- Μεταλλοκαρβενικοί

3.3.1.1 Μεταλλοαλογονούχοι καταλύτες

Τα χλωρίδια $[MoCl_5]$ και $[WCl_6]$ αποτελούν δύο από τους πιο «εύχρηστους» καταλύτες μετάλλων της ομάδας 6, καθότι μέσω αυτών παράγονται πολυμερή μεγάλου M.B. από διάφορα μονοϋποκατεστημένα αλκίνια και κυρίως από αυτά με ογκώδεις υποκαταστάτες (Πίνακας 3). Στην περίπτωση λιγότερο ογκωδών μονομερών, όπως το ακετυλένιο, η απόδοση της αντίδρασης είναι μικρότερη εξ αιτίας του αναπόφευκτου σχηματισμού κυκλοτριμερών. Παρ'όλα αυτά, με προσθήκη κατάλληλου οργανομεταλλικού συγκαταλύτη όπως $[^nBu_4Sn]$, $[Ph_4Sn]$, $[Et_3SiH]$, $[Ph_3Sb]$ και $[Ph_3Bi]$ η καταλυτική τους δραστηριότητα ενισχύεται, ακόμα και στην περίπτωση λιγότερο ογκωδών μονομερών.

Το $[WCl_4]$ καταλύει τον πολυμερισμό του τεταρτοταγούς βουτυλακετυλενίου και φαινυλακετυλενίου. Μάλιστα, παρουσία οξυγονούχων ενώσεων όπως ακετυλακετόνη, ακετοφαινόνη και 1,4-διοξάνη η δραστηριότητά του αυξάνει [74].

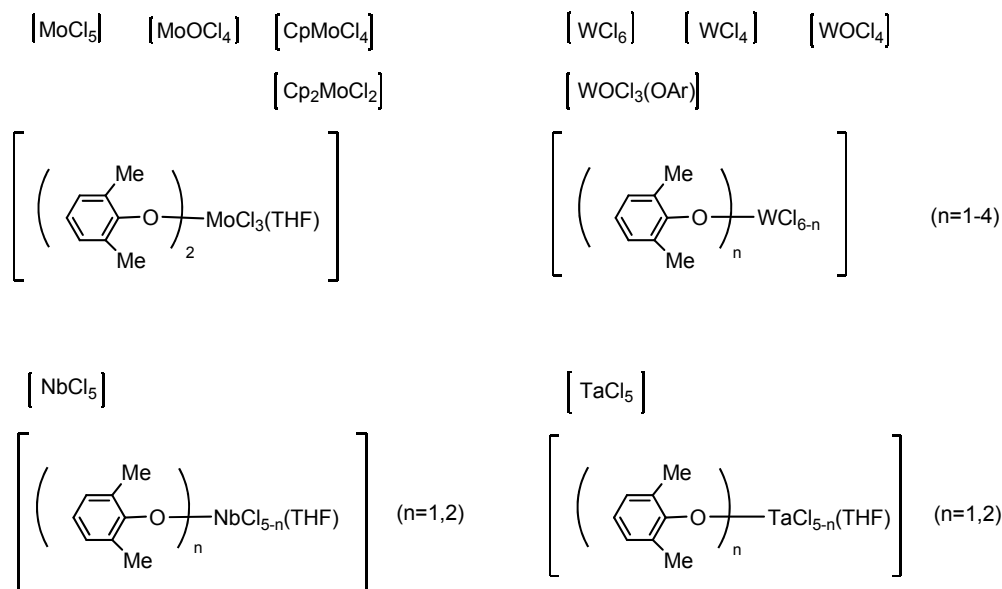
Όταν το $[\text{WOCl}_4]$ συνδυαστεί με $[\text{Ph}_4\text{Sn}]$ σε διαλύτη 1,4-διοξάνη/βενζόλιο καταλύεται ικανοποιητικά ο πολυμερισμός του φαινυλακετυλενίου, ενώ η περιεκτικότητα του πολυμερούς σε *cis*-συστατικό αγγίζει το 73% [75].

Με σκοπό τη διεύρυνση του εύρους των εφαρμογών του $[\text{WCl}_6]$ είναι δυνατό να αντικατασταθούν τα άτομα χλωρίου από ογκώδεις αρυλοξυ-ομάδες. Έτσι για παράδειγμα, τα καταλυτικά συστήματα με γενικό τύπο $[\text{WCl}_n(\text{dmp})_{6-n}]/\text{αλκυλιωτικά μέσα}$ ($\text{dmp}=2,6\text{-διμεθυλοφαινόξο}$, $n=1\text{-}4$), επιδεικνύουν υψηλή δραστηριότητα κατά τον πολυμερισμό τεταρτοταγούς βουτυλακετυλενίου. Περαιτέρω αύξηση του πλήθους των εντεταγμένων στο W αρυλόξυομάδων έχει σαν αποτέλεσμα την παράγωγή πολυμερών από λιγότερο ογκώδη μονομερή όπως το 1-βουτίνιο [76].

Τα μεταλλοκένια και τα ημι-μεταλλοκενικά σύμπλοκα επίσης δύνανται να συμμετάσχουν στον πολυμερισμό υποκατεστημένων ακετυλενίων. Για παράδειγμα, το μεταλλοκένιο $[\text{Cr}_2\text{MoCl}_2]$ σε συνδυασμό με $[\text{EtAlCl}_2]$ δίνει πολυφαινυλακετυλένιο μεγάλου μοριακού βάρους [77].

Πίνακας 3 : Παραδείγματα μεταλλοαλογονούχων καταλυτών των ομάδων 5, 6 καθώς και οργανομεταλλικών συνκαταλυτών.

Χλωρίδια μετάλλων



Οργανομεταλλικοί Συνκαταλύτες



3.3.1.2 Μεταλλοκαρβονυλικοί Καταλύτες

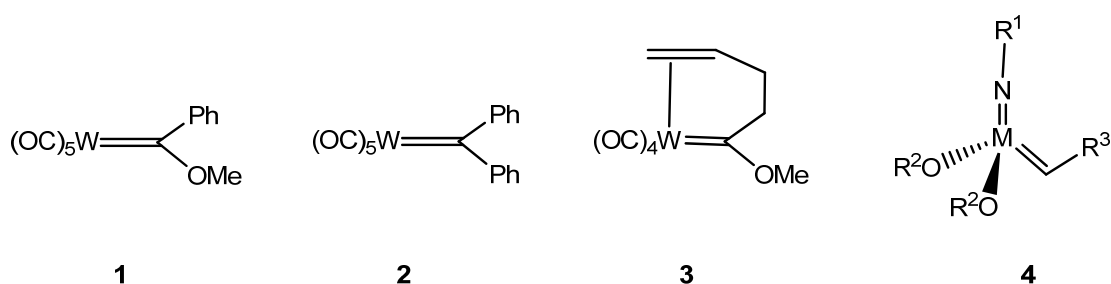
Όταν τα εξακαρβονύλια $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ και $[\text{W}(\text{CO})_6]$ ακτινοβοληθούν με υπεριώδη ακτινοβολία (UV) παράγονται ενώσεις ικανές να προάγουν τον πολυμερισμό πολλών υποκατεστημένων ακετυλενίων. Αυτό το είδος των καταλυτικών συστημάτων είναι λιγότερο δραστικό από το προηγούμενο, αλλά δίνει πολυμερή πολύ υψηλού μοριακού βάρους. Έτσι για παράδειγμα, το σύστημα $[\text{W}(\text{CO})_6]/[\text{Ph}_2\text{CCl}_2]/\text{h}\nu$ σε διαλύτη τολουόλιο πολυμερίζει το φαινυλακετυλένιο σε μεγάλη απόδοση και με μοριακό βάρος που φθάνει το 2×10^4 [78].

Η ένωση $[(\text{mes})\text{Mo}(\text{CO})_3]$, (mes=μεσιτυλένιο), μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε αντιδράσεις πολυμερισμού υποκατεστημένων ακετυλενίων σε CCl_4 χωρίς να

απαιτείται ακτινοβολήση [79]. Επίσης, τα σύμπλοκα $[M(CO)_3(CH_3CN)_3]$, ($M=Mo, W$), πολυμερίζουν διάφορα μονο- και δις- υποκατεστημένα ακετυλένια σε θερμοκρασία δωματίου. Οι αλογονούχες ενώσεις $[Ml_2(CO)_3(CH_3CN)_2]$, ($M=Mo, W$), πολυμερίζουν το φαινυλακετυλένιο σε διαλύτη τολουόλιο [80]. Τέλος, οι ενώσεις $[MCl_2(CO)_3(AsPh_3)]$, ($M=Mo, W$), έχει αποδειχθεί ότι επάγουν τον πολυμερισμό τεταρτοταγούς βουτυλακετυλενίου και ορθο-υποκατεστημένων φαινυλακετυλενίων χωρίς να είναι απαραίτητη η ακτινοβολήση ή η παρουσία CCl_4 [81].

3.3.1.3 Μεταλλοκαρβενικοί Καταλύτες

Οι καλά χαρακτηρισμένοι μεταλλοκαρβενικοί καταλύτες (Σχήμα 36) είναι εξαιρετικά δραστικοί για τα περισσότερα μονο- και δις- υποκατεστημένα ακετυλένια. Τα πρώτα παραδείγματα απομονωθέντων συμπλόκων της κατηγορίας αυτής είναι τα καρβένια Fisher (1) και Casey (2), τα οποία επάγουν τον πολυμερισμό φαινυλακετυλενίου, τεταρτοταγούς βουτυλακετυλενίου και κυκλοοκτινίου [82]. Μεταξύ των δύο, το (2) είναι λιγότερο σταθερό, άρα και περισσότερο δραστικό. Επιπλέον, το καρβένιο Rudler (3) είναι δραστικότερο από τα δύο προηγούμενα. Τέλος, τα αλκυλιδένια Mo και W είναι τα λεγόμενα Shrock καρβένια (4), τα οποία έχουν συνεισφέρει σε σημαντικό βαθμό στη χημεία του πολυμερισμού ακετυλενίων. Μάλιστα, για ένα μεγάλο αριθμό υποστρωμάτων, κυρίως για τα ορθο-υποκατεστημένα φαινυλακετυλένια, επάγουν ελεγχόμενο πολυμερισμό [83, 84]. Το μοναδικό τους μειονέκτημα είναι η πολύ δύσκολη σύνθεσή τους και η μειωμένη σταθερότητά τους.



Σχήμα 36: «Καλά χαρακτηρισμένοι» μεταλλοκαρβενικοί καταλύτες πολυμερισμού ακετυλενίων.

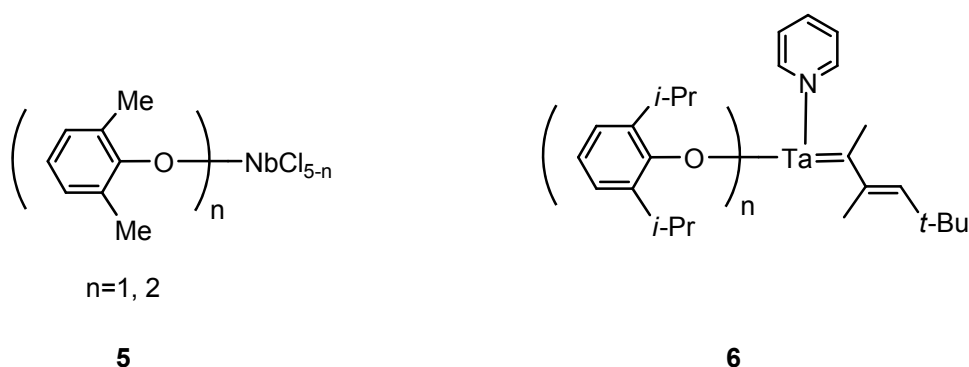
3.3.2 Καταλύτες Νιοβίου (Nb) και Τανταλίου (Ta)

Οι καταλύτες του νιοβίου και του τανταλίου έχουν αποδειχθεί πολύ αποτελεσματικοί για τον πολυμερισμό ακετυλενικών μορίων που περιέχουν ογκώδεις υποκαταστάτες. Σε διαφορετική περίπτωση, όταν δηλαδή το υπόστρωμα είναι μικρό σε όγκο, οι παράπλευρες αντιδράσεις όπως κυκλοολιγομερισμός και γραμμικός ολιγομερισμός είναι αναπόφευκτες. Για παράδειγμα, τα μονοϋποκατεστημένα ακετυλένια κυκλοτριμερίζονται παρουσία $[\text{NbCl}_5]$ ή $[\text{TaCl}_5]$. Από την άλλη πλευρά, ογκώδη δισυποκατεστημένα αλκίνια όπως εσωτερικά αλκίνια, 1-φαινυλο-1-προπίνιο, τετραμεθυλο-πυριτυλ-φαινυλακετυλένιο (TMSP) και διφαινυλακετυλένιο είναι κατάλληλα υποστρώματα για πολυμερισμό από καταλύτες της ομάδας 5 [53].

Έτσι, το TMSP πολυμερίζεται ποσοτικά από $[\text{NbCl}_5]$ ή $[\text{TaCl}_5]$ και χωρίς να είναι απαραίτητη η παρουσία προσθέτων, σε τολουόλιο στο 80°C . Το σχηματιζόμενο πολυμερές είναι διαλυτό σε πολλούς από τους συνήθεις οργανικούς διαλύτες, όπως τολουόλιο και χλωροφόρμιο [85].

Σε ό,τι αφορά τα διφαινυλακετυλένια, έχει βρεθεί ότι ο πολυμερισμός τους από $[\text{NbCl}_5]$ ή $[\text{TaCl}_5]$ είναι εφικτός μόνο παρουσία συγκαταλύτη, όπως $[\text{Bu}_4\text{Sn}]$, $[\text{Ph}_4\text{Sn}]$ ή $[\text{Et}_3\text{SiH}]$ [86].

Τέλος, όπως συμβαίνει και με τους καταλύτες της ομάδας 6, είναι δυνατό κάποια από τα άτομα Cl στο $[\text{NbCl}_5]$ να αντικατασταθούν από ογκώδεις αρυλοξο-υποκαταστάτες, με συνέπεια τον σχηματισμό ενώσεων με τύπο $[\text{Nb}(\text{dmp})_n\text{Cl}_{n-5}(\text{διαλύτης})]$, (**5**, Σχήμα 37), οι οποίες με τη βοήθεια συνκαταλυτών όπως $[\text{EtMgBr}]$ ή $[\text{Et}_3\text{Al}]$ εμφανίζουν μοναδική ικανότητα πολυμερισμού τερματικών ακετυλενίων [76]. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι οι ογκώδεις υποκαταστάτες στο μόριο του καταλύτη δρουν με τον ίδιο τρόπο που θα ενεργούσε ένα ογκώδες μονομερές. Επίσης, το καρβένιο του Ta (**6**, Σχήμα 37) επάγει τον ελεγχόμενο πολυμερισμό του 2-βουτινίου [87].



Σχήμα 37 : Καταλύτες Νιοβίου (Nb) και Τανταλίου (Ta).

3.3.3 Καταλύτες Ροδίου (Rh)

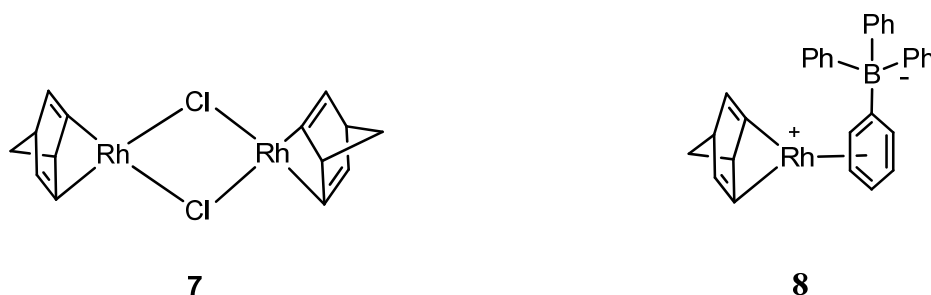
Τα σύμπλοκα του ροδίου αποτελούν παραδείγματα των πιά αποτελεσματικών καταλυτών για τον πολυμερισμό μονοϋποκατεστημένων ακετυλενίων, ο οποίος λαμβάνει χώρα μέσω του μηχανισμού εισαγωγής. Εφόσον τα εν λόγω καταλυτικά συστήματα επιδεικνύουν ανοχή σε πολικές ομάδες, μπορούν να χρησιμοποιηθούν στον πολυμερισμό τόσο των μή πολικών, όσο και των πολικών υποστρωμάτων, όπως φαινυλακετυλένια, εστέρες του προπιλικού οξέος καθώς και ακετυλενικών μορίων που περιέχουν αμινομάδες ή υδροξυλομάδες. Αξίζει μάλιστα να σημειωθεί ότι κατά τον πολυμερισμό του φαινυλακετυλενίου με καταλύτες Rh παράγεται στερεοεκλεκτικά μόνο η *cis-transoidal* δομή. Εξ'άλλου, κάποιες ενώσεις Rh επάγουν τον ελεγχόμενο πολυμερισμό συγκεκριμένων ακετυλενικών υποστρωμάτων [53].

Οι ενώσεις $[(nbd)RhCl]_2$ (**7**, Σχήμα 38), $[(cod)RhCl]_2$ (cod=1,5-κυκλοοκταδιένιο) και $[(nbd)Rh\{(n^6\text{-Ph})BPh_3\}]$ (**8**, Σχήμα 38) έχουν χρησιμοποιηθεί για τον πολυμερισμό φαινυλακετυλενίων. Μεταξύ αυτών ο καταλύτης **7** είναι πιά δραστικός από τον **8**. Όταν ο πρώτος αναμιχθεί με μικρές ποσότητες τριαιθυλαμίνης, $[Et_3N]$, παράγονται πολυμερή φαινυλακετυλενίου πολύ μεγάλου μοριακού βάρους ($MB > 10^5$) [88, 89]. Συνδυασμός του **7** με συνκαταλύτες όπως $[n\text{-BuLi}]$ και $[Et_3Al]$ μπορεί να επιταχύνει τη διαδικασία του πολυμερισμού [90].

Η αντίδραση πολυμερισμού με καταλύτες Rh είναι δυνατό να διεξαχθεί σε διάφορους διαλύτες (βενζόλιο, τετραϋδροφουράνιο, αιθανόλη, τριαιθυλαμίνη)

[88]. Ακόμα και σε υδατικό περιβάλλον, χρησιμοποιώντας διαλυτούς καταλύτες είναι εφικτός ο πολυμερισμός φαινυλακετυλενίων.

Το μειονέκτημα των καταλυτικών συστημάτων με βάση το Rh είναι ότι δεν βρίσκουν εφαρμογή στον πολυμερισμό δισυποκατεστημένων ακετυλενίων [78].



Σχήμα 38 : Καταλύτες Ροδίου (Rh).

3.3.4 Άλλοι καταλύτες των Ομάδων 8-10

Ανάμεσα στα καταλυτικά συστήματα στοιχείων μετάλλων μεταπτώσεως της Ομάδας 8 του Π.Π., αυτά που έχουν ανακαλυφθεί από τα πρώτα κιόλας βήματα στο πεδίο της κατάλυσης είναι τα συστήματα τύπου Ziegler, όπως το $[\text{Fe}(\text{acac})_3]/[\text{Et}_3\text{Al}]$ (1:3). Οι καταλύτες τύπου Ziegler παρασκευάζονται *in situ* και βρίσκουν εφαρμογή στον πολυμερισμό μη ογκωδών, τερματικών ακετυλενικών υποστρωμάτων, όπως *n*-αλκυλ-, *sec*-αλκυλ- και φαινυλακετυλένιο. Στην περίπτωση του τελευταίου, το σχηματιζόμενο πολυμερές έχει χρώμα κόκκινο και *cis-cisoidal* διαμόρφωση, είναι δε κρυσταλλικό και αδιάλυτο [85].

Πρόσφατα αποδείχθηκε ότι κάποιοι καλά χαρακτηρισμένοι καρβενικοί καταλύτες του ρουθηνίου (Ru), γνωστοί για τη δραστηρότητά τους σε αντιδράσεις ολεφινικής μετάθεσης, είναι επίσης δραστικοί ως προς τον πολυμερισμό υποκατεστημένων και μη ακετυλενίων. Σ'αυτούς υπάγονται όχι μόνο οι καταλύτες του Grubbs πρώτης και δεύτερης γενιάς, αλλά και το σύμπλοκο $[(3\text{-bromopyridine})_2\text{RuCl}_2(\text{IMesH}_2)=\text{CHPh}]$, ($\text{IMesH}_2 = 1,3\text{-}$

διμεσιτυλο-4,5-διϋδροιμιδαζολο-2-υλιδένιο) [91]. Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι ο καρβενικός καταλύτης του Ru Grubbs-Hoveyda, $[\text{RuCl}_2(\text{IMesH}_2)(=\text{CH}-2-(2\text{-PrO})-\text{C}_6\text{H}_4)]$, επάγει τον πολυμερισμό μονοϋποκατεστημένων ακετυλενίων και φαινυλακετυλενίων, ακόμα και υπό την παρουσία πολικών ομάδων στο μονομερές [92].

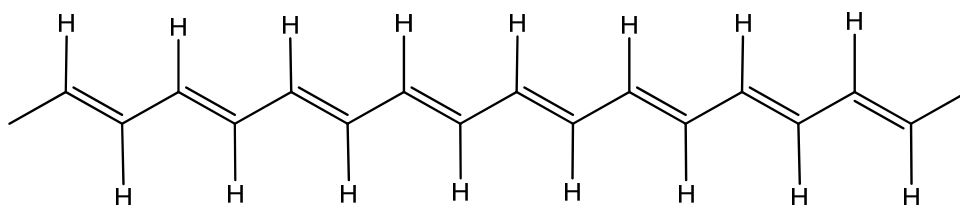
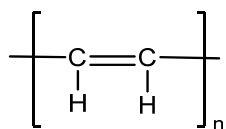
Οι καταλύτες της Ομάδας 10 αποτελούν μια νέα σχετικά ομάδα καταλυτών για τον πολυμερισμό υποκατεστημένων ακετυλενίων αλλά οι αναφορές πάνω σ'αυτούς ακόμα είναι λίγες. Παρ'όλα αυτά, είναι πλέον γνωστό ότι οι ενώσεις $[\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{PPh}_3]$ και $[\text{Pd}(\text{C}\equiv\text{CR})_2(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{R}=\text{SiMe}_3$, CH_2OH , CH_2NMe_2) επάγουν τον πολυμερισμό των N,N-διμεθυλοπροπυλαργιλαμίνη και αιθυνυλπροπαργυλσιλανίου αντίστοιχα. Το $[\text{PdCl}_2]$ πολυμερίζει σε διαλύτη DMF τους 2-, 3- και 4- νιτροφαινυλοπροπαργυλαιθέρες. Εξ'άλλου, ο καταλύτης $[\text{PdCC}\equiv(\text{C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CH})_2(\text{PPh}_3)_2]$ έχει αποδειχθεί δραστικός κατά τον πολυμερισμό πολικών υποκατεστημένων ακετυλενίων ενώ, το ανάλογό του με Ni, $[\text{Ni}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CH})_2(\text{PPh}_3)_2]$, καταλύει τις ίδιες αντιδράσεις αλλά με μικρότερη απόδοση. Και στις δύο περιπτώσεις πάντως, τα προϊόντα είναι απολύτως διαλυτά τόσο σε πολικούς όσο και σε μη πολικούς οργανικούς διαλύτες. Τέλος, το σύστημα $[\text{Ni}(\text{cod})_2]/[\text{CF}_3\text{COOCH}_2\text{CHCH}_3]$ επάγει τον πολυμερισμό φαινυλακετυλενίου με καλή απόδοση [53].

3.4 Στερεοχημεία Πολυμερισμού Ακετυλενίων

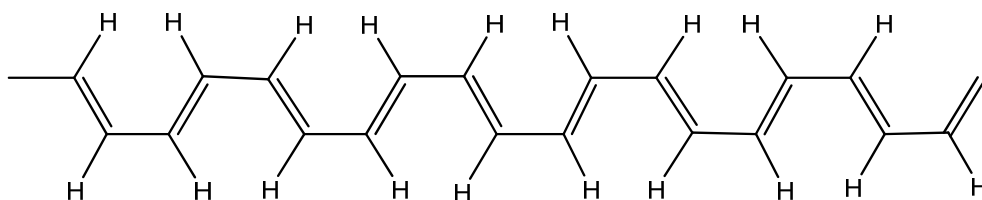
Η κύρια αλυσίδα ενός πολυακετυλενίου αποτελείται από εναλλασσόμενους απλούς και διπλούς δεσμούς, γεγονός που την καθιστά λιγότερο εύκαμπτη από την κύρια αλυσίδα ενός βινυλικού πολυμερούς. Συνεπώς, η ελεύθερη περιστροφή κατά μήκος της κύριας αλυσίδας είναι απαγορευμένη. Γι'αυτό το λόγο υπάρχουν τέσσερις βασικές διαμορφώσεις της μη υποκατεστημένης πολυακετυλενικής αλυσίδας (Σχήμα 39).

Η διαμόρφωση *trans-transoid* περιέχει αιθυλενικά τμήματα, όπου όλοι οι υποκαταστάτες βρίσκονται σε διαφορετική πλευρά του επιπέδου τόσο ως προς τον απλό, όσο και ως προς το διπλό δεσμό. Στη διαμόρφωση *trans-cisoid* οι υποκαταστάτες βρίσκονται στην ίδια πλευρά ως προς τον απλό

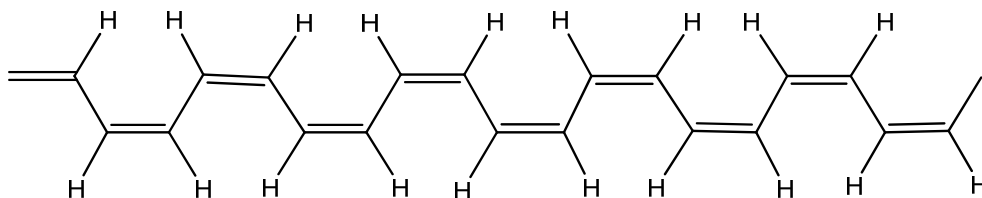
δεσμό αλλά σε αντίθετη ως προς το επίπεδο που ορίζει ο διπλός δεσμός. Αντίθετα με τη διαμόρφωση *trans-cisoid*, στην περίπτωση της *cis-transoid* η θέση των υποκαταστατών είναι σε διαφορετική πλευρά ως προς τον απλό δεσμό αλλά στην ίδια ως προς τον διπλό. Τέλος, όταν το πολυμερές έχει *cis-cisoid* διαμόρφωση, οι υποκαταστάτες βρίσκονται στην ίδια πλευρά του επιπέδου ανεξάρτητα από το είδος του δεσμού C-C, αντίστροφα δηλαδή απ' ό,τι για την *trans-transoid* διαμόρφωση.



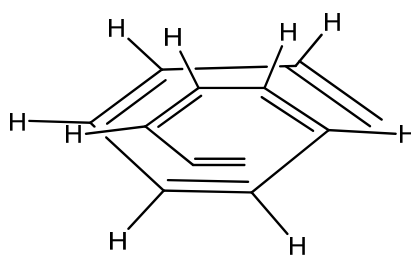
trans-transoid



trans-cisoid



cis-transoid



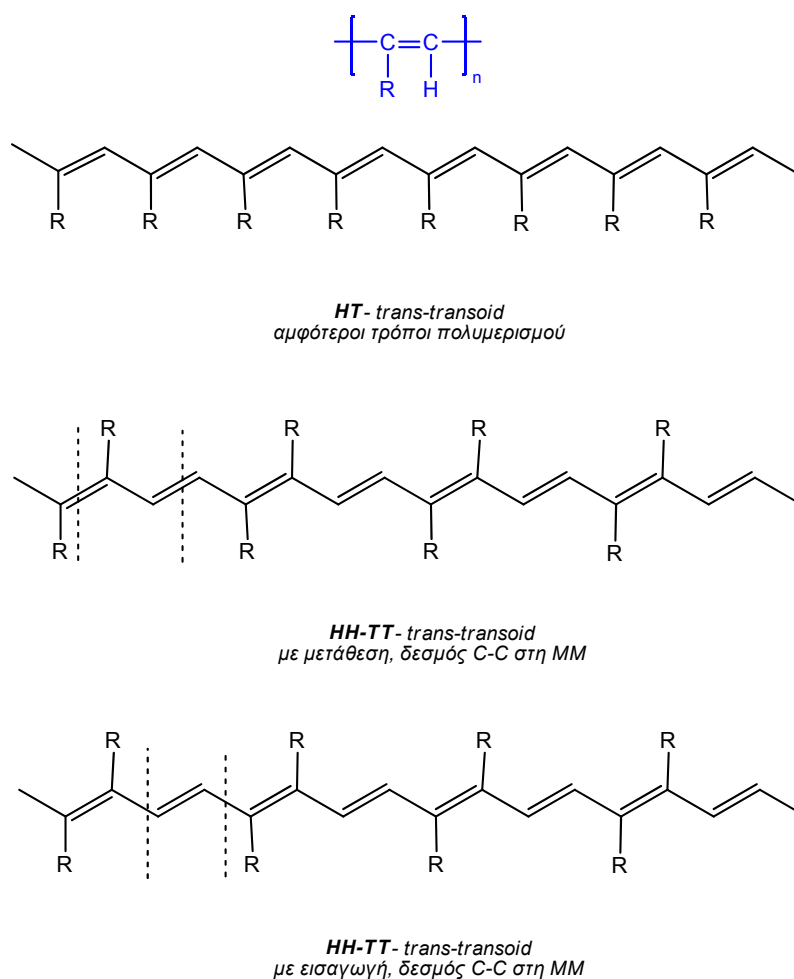
cis-cisoid

Σχήμα 39 : Βασικές διαμορφώσεις της μή υποκατεστημένης ακετυλενικής αλυσίδας.

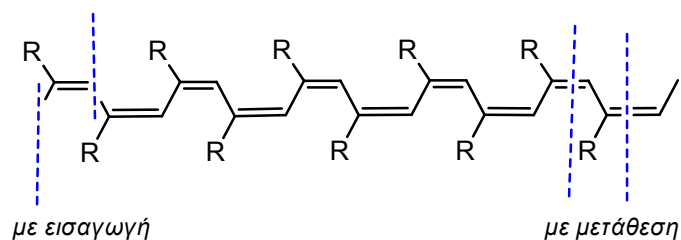
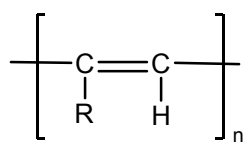
Στην περίπτωση πολυακετυλενίων που παράγονται από ασύμμετρα υποκατεστημένα ακετυλένια, σε κάθε μία από τις παραπάνω βασικές διαμορφώσεις αντιστοιχούν τρία διαφορετικά ισομερή HT (head-to-tail, κεφαλή-ουρά Σχήματα 40, 41). Άρα υπάρχουν συνολικά δώδεκα δυνατές βασικές δομές μιας κανονικής πολυακετυλενικής αλυσίδας, που συντίθεται από ασύμμετρες μονομερικές μονάδες (MM) ενός είδους.

Για τα πολυμερή που προέρχονται από συμμετρικώς υποκατεστημένα μονομερή ισχύει ό,τι και για τα μή υποκατεστημένα πολυακετυλένια, μόνο που στη θέση του H υπάρχει ο υποκαταστάτης R [28].

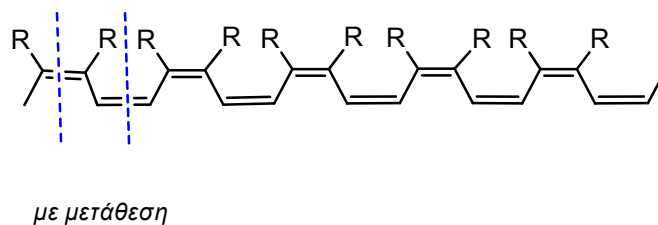
Αξίζει πάντως να σημειωθεί ότι με παροχή μικρού ποσού ενέργειας μέσω αλλαγής των συνθηκών (pH, διαλύτης, θερμοκρασία, πρόσθετα) είναι εφικτή η αλληλομετατροπή μεταξύ των προαναφερθέντων διαμορφώσεων [70].



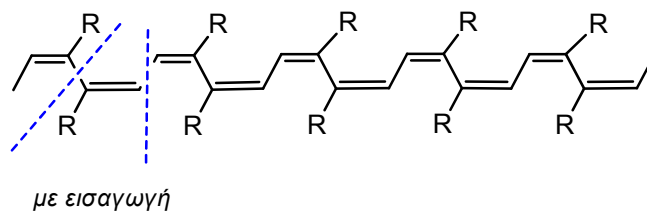
Σχήμα 40 : Ισομερή κεφαλής-ουράς μιας trans-transoid αλυσίδας.



HT- cis transoid



HH-TT- cis transoid



HH-TT- cis transoid

Σχήμα 41 : Ισομερή κεφαλής-ουράς μιας cis-transoid αλυσίδας.

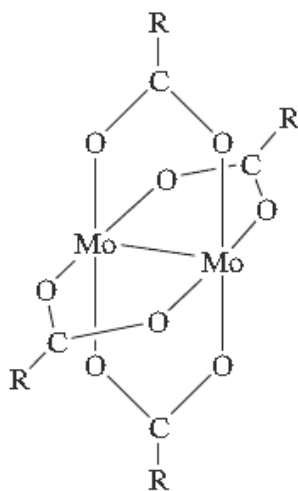
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΔΙΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

4.1 Ομοδιμεταλλικά Καταλυτικά Συστήματα

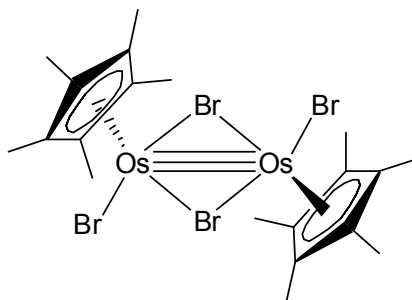
Παρά την πληθώρα των μονοπυρηνικών καταλυτικών συστημάτων, υπάρχει ένας μικρός αριθμός διμεταλλικών συμπλόκων που περιέχουν πολλαπλούς δεσμούς μετάλλου-μετάλλου, τα οποία επάγουν τον μεταθετικό πολυμερισμό με διάνοιξη δακτυλίου του NBE. Σε αυτά συμπεριλαμβάνονται:

1. Ουδέτερα ή ιοντικά σύμπλοκα του Mo, τα οποία έχουν πυρήνα με σθένος +4 και ο δεσμός Mo-Mo είναι τετραπλός. Αυτά μπορεί να έχουν διάφορους υποκαταστάτες όπως ακετονιτρίλιο, αλλυλική ομάδα, αλογονοϊόντα και οξικό ανιόν (Σχήμα 42), ενώ συνήθως είναι αποτελεσματικά όταν ενεργοποιούνται από $[\text{Et}_2\text{AlCl}]$. Έχει βρεθεί πάντως ότι η διαφορά στον υποκαταστάτη συνεπάγεται μικρή ή καθόλου διαφορά στη στερεοεκλεκτικότητα της αντίδρασης [93].



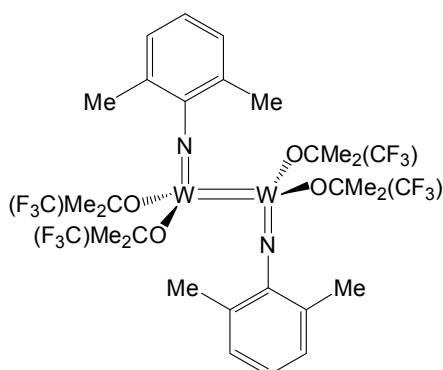
Σχήμα 42 : Το σύμπλοκο $\text{Mo}_2(\text{OOCR})_4$

2. Το σύμπλοκο $[\text{Cp}^*_2\text{Os}_2\text{Br}_4]$, ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-πενταμεθυλοκυκλοπενταδιενύλιο}$) το οποίο έχει πυρήνα με σθένος +6 και ο δεσμός Os-Os είναι τριπλός (Σχήμα 43). Είναι δραστικό παρουσία MAO (μεθυλαλουμινοξάνη) [94].



Σχήμα 43 : Το σύμπλοκο $[\text{Cp}^*_2\text{OsBr}_4]$

3. Το σύμπλοκο $[\{\text{W}(\text{NR}')(\text{OCOMe}_2\text{CF}_3)_2\}_2]$ ($\text{R}' = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$), στο οποίο ο δεσμός W-W είναι διπλός (Σχήμα 44). Πολυμερίζει το NBE με αργό ρυθμό [95].



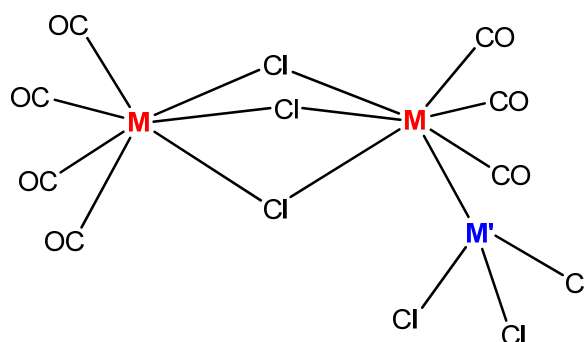
Σχήμα 44 : Το σύμπλοκο $[\{\text{W}(\text{NR}')(\text{OCOMe}_2\text{CF}_3)_2\}_2]$

4. Το αλκοξειδίο $[W_2(OCH_2^tBu)_6(py)_2]$, ($\sigma^2\pi^4$), το οποίο έχει πυρήνα με σθένος +6 και ο δεσμός W-W είναι τριπλός. Έχει αναφερθεί ότι επάγει τον πολυμερισμό του NBD [96, 97].

4.2 Ετεροδιμεταλλικά Καταλυτικά Συστήματα.

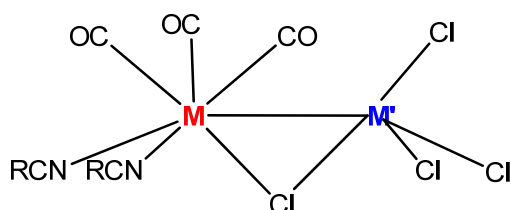
Εκτός από τα ομοιοδιμεταλλικά καταλυτικά συστήματα που επάγουν τον μεταθετικό πολυμερισμό αλκινίων και κυκλοολεφινών, στη βιβλιογραφία αναφέρονται και κάποια ετεροδιμεταλλικά. Πρόκειται για επταεντεταγμένες ενώσεις που περιέχουν δεσμό M-M', όπου το M είναι ένα μέταλλο της ομάδας 6 του Π.Π.- συνήθως Mo ή W- και το M' είναι Sn, ή Ge. Οι ενώσεις αυτές σχηματίζονται μέσω της αντίδρασης οξειδωτικής προσθήκης αλογονιδίων της ομάδας 14 και καρβονυλίων της ομάδας 6 του Π.Π. Στην κατηγορία αυτή υπάγονται [98]:

➤ Σύμπλοκα της μορφής $[(CO)_4M(\mu-Cl)_3M'(Cl)_3](CO)_3]$ (Σχήμα 45).



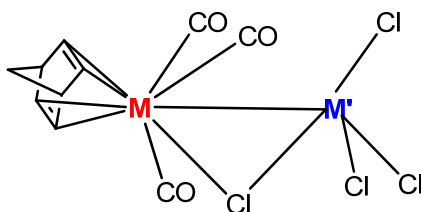
Σχήμα 45 : Αναπαράσταση της δομής συμπλόκων του τύπου $[(CO)_4M(\mu-Cl)_3M'(Cl)_3](CO)_3]$.

- Δις(νιτριλο) σύμπλοκα της μορφής $[MCl(M'Cl_3)(CO)_3(NCR)_2]$, $R=Me, Et, nPr, Ph$ (Σχήμα 46).



Σχήμα 46 : Αναπαράσταση της δομής συμπλόκων του τύπου $[MCl(M'Cl_3)(CO)_3(NCR)_2]$, $R=Me, Et, n-Pr, Ph$

- Νορβορναδιενικά σύμπλοκα με γενικό τύπο $[MCl(M'Cl_3)(CO)_3(\eta^2, \eta^2-C_7H_8)]$ (Σχήμα 47).



Σχήμα 47 : Αναπαράσταση της δομής συμπλόκων του τύπου $[MCl(M'Cl_3)(CO)_3(\eta^2, \eta^2-C_7H_8)]$.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΠΟΡΕΙΕΣ

5.1 Γενικά

Όλες οι διεργασίες έγιναν υπό αδρανείς συνθήκες σε γραμμές κενού/αδρανούς ατμόσφαιρας χρησιμοποιώντας τις τεχνικές «Schlenk» και «Syringe». Όλα τα χρησιμοποιούμενα σκεύη είναι τύπου Schlenk, εκτός αν αναφέρεται διαφορετικά. Το αδρανές αέριο που χρησιμοποιείται είναι Ar και διαβιβάζεται διαμέσου καταλύτη BASF R-3-11 για να απομακρυνθούν ίχνη οξυγόνου και υγρασίας. Όλοι οι διαλύτες και τα αντιδραστήρια αγοράστηκαν από την Aldrich. Το THF και ο διαιθυλαιθέρας αποστάζονται σε αδρανείς συνθήκες παρουσία Na/Ph₂CO, το τολουόλιο και η μεθανόλη παρουσία Na, το CH₂Cl₂ παρουσία P₂O₅. Όλοι οι διαλύτες αποξυγονώνονται πριν από τη χρήση τους με την τεχνική «Freeze rump thaw», εκτός από τη μεθανόλη και το HCl, τα οποία αποξυγονώνονται με διαβίβαση Ar για τουλάχιστον 30 λεπτά. Η διαδικασία καθαρισμού των μονομερών αναφέρεται παρακάτω αναλυτικά.

5.1.1 Χρησιμοποιούμενα όργανα και τεχνικές

Τα φάσματα ¹H NMR ελήφθησαν σε φασματοφωτόμετρο Varian 300 Unity Plus, που λειτουργεί στη συχνότητα των 299,948 MHz. Οι χημικές μετατοπίσεις αναφέρονται με βάση τον δευτεριωμένο διαλύτη CDCl₃. Όλα τα φάσματα ελήφθησαν σε CDCl₃.

Η απομάκρυνση της υγρασίας από το παραφινέλαιο που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις άπω υπερύθρου (far IR) έγινε παρουσία Na. Τα φάσματα IR ελήφθησαν με φασματοφωτόμετρα Nicolet Nexus 470, 670 και Magna 750.

Τα πειράματα κυκλικής βολταμετρίας πραγματοποιήθηκαν σε ηλεκτροχημική διάταξη Eco Chemie Autolab PGSTAT 100, συνδεδεμένη με ξηρό κιβώτιο.

Οι αναλύσεις φασματομετρίας μάζας έγιναν μέσω ιοντισμού με ηλεκτροψεκασμό, σε φασματογράφο Thermo-Finnigan TSQ 7000 triple-quadrupole..

Η κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ πραγματοποιήθηκε στο τμήμα Χημείας και Βιοχημείας του Πανεπιστημίου Missouri-St. Louis, χρησιμοποιώντας διάταξη Bruker SMART CCD.

Τα φάσματα ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού (EPR) ελήφθησαν με φασματοφωτόμετρο Bruker ER-200D.

Για τα φάσματα υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο Varian Cary 50.

Οι ζυγίσεις πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια ηλεκτρονικού ζυγού Sartorius-Analytic, ακρίβειας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων.

Στην περίπτωση που, σε κάποιο από τα στάδια παρασκευής, απαιτήθηκε θέρμανση σε θερμοκρασία άνω των 100 °C χρησιμοποιήθηκε ελαιόλουτρο και κάθετος ψυκτήρας εφοδιασμένος με παγίδα σιλικόνης (για να είναι δυνατή η διαβίβαση Ar από το μίγμα της αντίδρασης) ώστε να εξασφαλίζεται ο βρασμός με επαναροή (reflux) για το επιθυμητό χρονικό διάστημα.

5.1.2 Παρασκευή διαλύματος νορβορνενίου, νορβορναδιενίου

Σε απεσταγμένο και αποξηγνομένο διαλύτη που θα χρησιμοποιηθεί στην αντίδραση (3 mL) προστίθενται 150 mg $[\text{CaH}_2]$ και η προς ξήρανση ποσότητα υποστρώματος (νορβορνενίου, νορβορναδιενίου) και το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση για τουλάχιστον 3 ώρες σε ατμόσφαιρα Ar. Ακολουθεί απόσταξη υπό κενό και το απόσταγμα συλλέγεται με τη χρησιμοποίηση ψυχρής παγίδας (υγρού αζώτου).

5.1.3 Καθαρισμός φαινυλακετυλενίου

Σε 100 mL φαινυλακετυλενίου προστίθενται 2 g $[\text{CaH}_2]$ το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση για τουλάχιστον 3 ώρες σε ατμόσφαιρα Ar. Ακολουθεί απόσταξη υπό κενό και το απόσταγμα συλλέγεται με τη χρησιμοποίηση ψυχρής παγίδας (υγρού αζώτου). Πριν από κάθε χρήση το περνάμε από στήλη ουδέτερου οξειδίου του αργιλίου $[\text{Al}_2\text{O}_3]$.

5.1.4 Καθαρισμός υπόλοιπων υποστρωμάτων

Τα υπόλοιπα υποστρώματα περνώνται από στήλη ουδέτερου οξειδίου του αργιλίου $[\text{Al}_2\text{O}_3]$, πριν από τη χρήση.

5.1.5 Καθαρισμός διαλυτών

5.1.5.1 Καθαρισμός τετραϋδροφουρανίου (THF) και διαιθυλαιθέρα (Et_2O)

Τοποθετούμε 1L THF σε σφαιρική φιάλη 2L, προσθέτουμε 20g βενζοφαινόνης [Ph_2CO] και 10 g Na σε μορφή σύρματος. Βράζουμε το διάλυμα υπό Ar μέχρι να αποκτήσει βαθύ μπλε χρώμα, ένδειξη απομάκρυνσης υπεροξειδίων και υγρασίας.

Ομοίως καθαρίζεται και ο Et_2O .

5.1.5.2 Καθαρισμός ακετονιτριλίου (CH_3CN) και διχλωρομεθανίου (CH_2Cl_2)

Σε σφαιρική φιάλη που περιέχει CH_3CN προστίθεται 0,5-1% w/v πεντοξειδίου του φωσφόρου (P_2O_5) και το μίγμα θερμαίνεται σε θερμοκρασία βρασμού για περίπου 1 ώρα. Στη συνέχεια γίνεται απόσταξη του διαλύτη.

Ομοίως καθαρίζεται και το CH_2Cl_2 .

5.1.5.3 Καθαρισμός μεθανόλης (CH_3OH)

Σε σφαιρική φιάλη που περιέχει CH_3OH προστίθεται ποσότητα Na και αφήνεται να αντιδράσει, μέχρι να σταματήσουν να παράγονται φυσαλίδες, ένδειξη έκλυσης H_2 . Στη συνέχεια το σύστημα θερμαίνεται σε θερμοκρασία βρασμού για περίπου 1 ώρα. Ακολουθεί απόσταξη του διαλύτη.

5.1.5.4 Καθαρισμός τολουολίου ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$)

Σε σφαιρική φιάλη που περιέχει $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ προστίθεται ποσότητα Na ώστε να απομακρυνθεί η υπάρχουσα υγρασία. Ακολουθεί απόσταξη του διαλύτη.

5.1.5.5 Καθαρισμός οξικού ανυδρίτη ($\text{CH}_3\text{COOCOCH}_3$)

Σε σφαιρική φιάλη που περιέχει $\text{CH}_3\text{COOCOCH}_3$ προστίθεται ποσότητα K_2CO_3 . Στη συνέχεια το σύστημα θερμαίνεται σε θερμοκρασία βρασμού για περίπου 1 ώρα. Ακολουθεί απόσταξη του διαλύτη.

5.1.6 Καθαρισμός άλλων αντιδραστηρίων

5.1.6.1 Καθαρισμός [n Bu₄N]Cl

Σε φιάλη τύπου Schlenk των 250 mL διαλύονται 11 g [n Bu₄N]Cl στον ελάχιστο όγκο (15 mL) άνυδρης ακετόνης. Ακολουθεί καταβύθιση του άλατος με 37 mL άνυδρου Et₂O. Το στερεό παραλαμβάνεται με διήθηση, εκπλένεται με Et₂O, ξηραίνεται στο κενό και φυλάσσεται στο ψυγείο υπό Ar.

5.1.6.2 Καθαρισμός [n Bu₄N]Br

Σε φιάλη τύπου Schlenk των 250 mL αναμιγνύονται 3,4 g [n Bu₄N]Br με 5 mL άνυδρης ακετόνης και το σύστημα θερμαίνεται μέχρι να προκύψει διαυγές διάλυμα. Αργότερα προστίθενται 25 mL άνυδρου Et₂O. Το μίγμα αφήνεται στο ψυγείο για 24 ώρες και το επιθυμητό στερεό παραλαμβάνεται με διήθηση και ξήρανση. Φυλάσσεται στο ψυγείο υπό Ar.

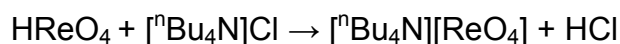
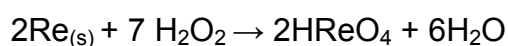
5.2 Παρασκευές Συμπλόκων

5.2.1 Παρασκευή του $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{ReO}_4]$

Αντιδραστήρια

1. $\text{Re}_{(\text{s})}$ (σκόνη)
2. H_2O_2 38%
3. $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{Cl}$

Αντιδράσεις



Πορεία

Σε ποτήρι ζέσεως των 50 mL τοποθετούνται 3,00 g (16.1 mmol) σκόνης $\text{Re}_{(\text{s})}$, 0.50 mL H_2O και 1,0 mL H_2O_2 38%. Η προσθήκη του H_2O_2 γίνεται στάγδην. Το μίγμα θερμαίνεται σε ατμόλουτρο υπό ανάδευση μέχρι να αρχίσουν να εκλύονται φυσαλίδες, ένδειξη έναρξης της αντίδρασης. Το ποτήρι ζέσεως απομακρύνεται από την εστία της θέρμανσης και προστίθενται στάγδην υπό ανάδευση 7 mL διαλύματος H_2O_2 38%. Μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης και αφού ολόκληρη η ποσότητα του ρηνίου έχει διαλυτοποιηθεί, το διάλυμα που προκύπτει θερμαίνεται σε θερμοκρασία βρασμού μέχρι να καταστραφεί η περίσσεια H_2O_2 , οπότε και σταματάει η έκλυση αερίου οξυγόνου (σχηματισμός φυσαλίδων). Καθ'όλη τη διάρκεια του βρασμού διατηρούμε τον όγκο του διαλύματος σταθερό με προσθήκη νερού. Ακολούθως το διάλυμα ψύχεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και προστίθενται 6,00 g (20.3 mmol) $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{Cl}$ διαλυμένα σε 25,0 ml νερού. Το λευκό ίζημα $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{ReO}_4]$ που σχηματίζεται διηθείται, εκπλένεται με παγωμένο νερό (3x10,0 mL) και ξηραίνεται στο κενό.

5.2.2 Παρασκευή του $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$ [99]

Αντιδραστήρια

1. $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{ReO}_4$
2. PhCOCl
3. $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$
4. $\text{HCl}_{(\text{g})}$
5. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
6. $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$

Αντίδραση



Πορεία

Σε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη, στην οποία έχει προσαρμοστεί κάθετος ψυκτήρας, συνδεδεμένος με ρυθμιστή πίεσης υδραργύρου, φέρονται 3,00 g (6,30 mmol) του συμπλόκου $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{ReO}_4$. Η φιάλη απαερώνεται και προστίθενται 30 mL (260 mmol) PhCOCl . Το μίγμα θερμαίνεται σε θερμοκρασία βρασμού για 1,5 ώρες, υπό ατμόσφαιρα αργού*. Το σκουρόχρωμο πράσινο διάλυμα που προκύπτει ψύχεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Αργότερα προστίθεται διάλυμα 5,00 g (15.5 mmol) $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$ σε 75,0 mL $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, το οποίο έχει κορεστεί σε αέριο HCl . Το μίγμα που προκύπτει βράζεται για ακόμη 1 ώρα και τελικά συμπυκνώνεται, κάτω από ρεύμα αργού, στο μισό του αρχικού του όγκου για να γίνει καθίζηση τερκούάζ ιζήματος. Το τελευταίο διηθείται, εκπλένεται διαδοχικά με $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (3 x 10 mL) και $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ και ξηραίνεται στο κενό.

Απόδοση: 95% (2,85 g)

* Υπό αυτές τις συνθήκες, το σ.ζ. του PhCOCl είναι 209 °C. Αν αντί για ρυθμιστή πίεσης υδραργύρου χρησιμοποιηθεί έξοδος με σιλικόνη, το σ.ζ. του

PhCOCl είναι $198\text{ }^{\circ}\text{C}$, με αποτέλεσμα να μειώνεται πολύ η απόδοση της αντίδρασης.

5.2.3 Παρασκευή του $[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$ [100]

Αντιδραστήρια

1. $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$
2. CH_3COOH
3. $\text{CH}_3\text{COOCOCH}_3$
4. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$
5. CH_2Cl_2
6. $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$

Αντίδραση



Πορεία

Σε φιάλη των 250 mL προστίθενται 24,3 mL (424 mmol) CH_3COOH , 17,0 ml (180 mmol) $\text{CH}_3\text{COOCOCH}_3$ και 2,5 ml $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, χωρίς να έχει προηγηθεί αποξυγόνωσή τους. Στη φιάλη προσαρμόζεται κάθετος ψυκτήρας εφοδιασμένος με παγίδα σιλικόνης, για έλεγχο εξόδου των αερίων, και ακολουθεί βρασμός με επαναρροή του συστήματος υπό αδρανείς συνθήκες (ατμόσφαιρα αργού) σε προθερμασμένο στους 170°C ελαιόλουτρο για 1 ώρα. Το μίγμα ψύχεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και αργότερα προστίθενται 4,850 g (18,37 mmol) $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$. Το διάλυμα θερμαίνεται σε προθερμασμένο στους 170°C ελαιόλουτρο για 20 ώρες σε ατμόσφαιρα αργού. Το χρώμα του αρχικά είναι κίτρινο, αλλά γρήγορα γίνεται καφέ-μαύρο. Μετά το πέρας των 20 ωρών το σύστημα ψύχεται αργά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, για να γίνει καθίζηση ενός κιτρινοπράσινου ιζήματος το οποίο διηθείται και εκπλένεται διαδοχικά με CH_2Cl_2 (3x10 mL) και $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ (4x10 mL) μέχρι το χρώμα του στερεού να γίνει κίτρινο. Το τελικό προϊόν ξηραίνεται στο κενό.

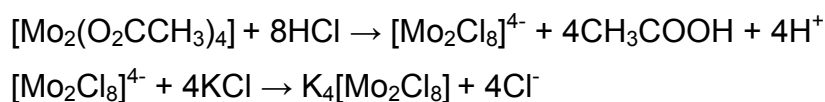
Απόδοση: 61% (2,86 g)

5.2.4 Παρασκευή του $K_4[Mo_2Cl_8]$ [101]

Αντιδραστήρια

1. $[Mo_2(O_2CCH_3)_4]$
2. KCl
3. HCl 12N
4. HCl(g)
5. CH_3CH_2OH

Αντιδράσεις



Πορεία

Σε σφαιρική φιάλη τοποθετούνται 10 mL HCl 12N, διαβιβάζεται αέριο HCl στους 0 °C για 5 λεπτά και προστίθενται 0,200 g (0.785 mmol) $[Mo_2(O_2CCH_3)_4]$. Το μίγμα αναδεύεται στους 0 °C για 10 λεπτά, οπότε αναπτύσσεται το χαρακτηριστικό χρώμα του $[Mo_2Cl_8]^{4-}$. Ακολουθεί προσθήκη 0,280 g (3.75 mmol) KCl και η ανάδευση συνεχίζεται για ακόμη 1 ώρα, για να σχηματιστεί το μωβ-ιώδες ίζημα του $K_4[Mo_2Cl_8]$ το οποίο διηθείται, εκπλένεται με CH_3CH_2OH , (2 x 15 mL) και ξηραίνεται στο κενό.

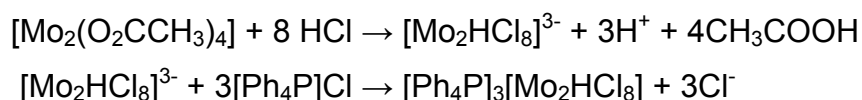
Απόδοση: 81% (0,243 g)

5.2.5 Παρασκευή του $[\text{Ph}_4\text{P}]_3[\text{Mo}_2\text{HCl}_8]$ [102]

Αντιδραστήρια

1. $[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$
2. HCl 12 N
3. HCl 9 N
4. $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Cl}$
5. $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$

Αντιδράσεις



Πορεία

Σε φιάλη των 250 mL διαλύονται 0,983 g (3.85 mmol) προσφάτως παρασκευασμένου $[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$ σε 12,5 mL HCl 12 N. Το μπορντώ-μελιτζανί διάλυμα θερμαίνεται στους 40 °C υπό ανάδευση για 1 ώρα. Σταδιακά το χρώμα του διαλύματος γίνεται κοκκινωπό και αποκτά μια κιτρινωπή ανταύγεια, η οποία με την πάροδο του χρόνου γίνεται πράσινη. Μετά το πέρας της 1 ώρας το διάλυμα γίνεται πράσινο, ένδειξη σχηματισμού $[\text{Mo}_2\text{HCl}_8]^{3-}$, οπότε και σταματάει η θέρμανση, ενώ η ανάδευση συνεχίζεται για 15 ώρες επιπλέον.

Σε φιάλη των 100 mL προστίθενται 17 mL HCl 12 N και 4.33 g (11.55 mmol) $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Cl}$. Στο αιώρημα που σχηματίζεται μεταφέρεται υπό ισχυρή ανάδευση το παραπάνω πράσινο διάλυμα. Το σύστημα θερμαίνεται στους 50 °C για 20 λεπτά, υπό ανάδευση. Ακολουθεί ψύξη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Λαμβάνεται κιτρινοπράσινο ίζημα και κιτρινωπό διάλυμα. Η ανάδευση συνεχίζεται για 15 ώρες. Ακολουθεί διήθηση για να ληφθεί κιτρινοπράσινο στερεό, το οποίο εκπλένεται διαδοχικά με HCl 9N (2 x 12,5 mL) και

(CH₃CH₂)₂O (6 x 20 mL). Το τελικό προϊόν, χρώματος κίτρινου, ξηραίνεται στο κενό. Απόδοση: 80% (2,74 g).

Λαμβάνεται φάσμα UV-Vis σε CH₂Cl₂.

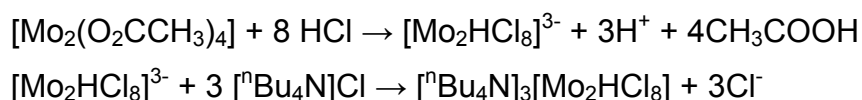
UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε_M) 320 (18711), 432 (2006), 752 (181) nm (M⁻¹ cm⁻¹).

5.2.6 Παρασκευή του $[\text{nBu}_4\text{N}]_3[\text{Mo}_2\text{HCl}_8]$ [102]

Αντιδραστήρια

1. $[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$
2. HCl 12N
3. $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{Cl}$
4. Πετρελαϊκός αιθέρας
5. THF

Αντιδράσεις



Πορεία

Σε φιάλη των 250 mL διαλύονται 0,983 g (3.85 mmol) προσφάτως παρασκευασμένου $[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$ σε 12,5 mL HCl 12 N. Το μπορντώ-μελιτζανί διάλυμα θερμαίνεται στους 40 °C υπό ανάδευση για 1 ώρα. Σταδιακά το χρώμα του διαλύματος γίνεται κοκκινωπό και αποκτά μια κιτρινωπή ανταύγεια, η οποία με την πάροδο του χρόνου γίνεται πράσινη. Μετά το πέρας της 1 ώρας το διάλυμα γίνεται πράσινο, ένδειξη σχηματισμού $[\text{Mo}_2\text{HCl}_8]^{3-}$, οπότε και σταματάει η θέρμανση, ενώ η ανάδευση συνεχίζεται για 15 ώρες επιπλέον.

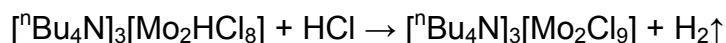
Στη συνέχεια προστίθενται 0.947 g (3.84 mmol) $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{Cl}$ διαλυμένα σε 5,0 mL HCl 12N και το μίγμα θερμαίνεται στους 60 °C για 1 ώρα. Η φιάλη ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου και φυλάσσεται στο ψυγείο. Μετά από 3 ημέρες εμφανίζονται πράσινοι κρύσταλλοι οι οποίοι, αφού ολοκληρωθεί η καταβύθισή τους παραλαμβάνονται με διήθηση, εκπλένονται διαδοχικά με THF (3 x 10 mL) και πετρελαϊκό αιθέρα (2 x 10 mL) και ξηραίνονται στο κενό. Απόδοση: 46% (1,27 g)

5.2.7 Παρασκευή του $[\text{nBu}_4\text{N}]_3[\text{Mo}_2\text{Cl}_9]$ [102]

Αντιδραστήρια

1. $[\text{nBu}_4\text{N}]_3[\text{Mo}_2\text{HCl}_8]$
2. CH_2Cl_2
3. $\text{HCl}_{(\text{g})}$
4. THF
5. πετρελαϊκός αιθέρας

Αντίδραση



Πορεία

Σε φιάλη των 250 mL διαλύονται 0.200 gr (0.18 mmol) $[\text{nBu}_4\text{N}]_3[\text{Mo}_2\text{HCl}_8]$ σε 20 mL CH_2Cl_2 . Στο μίγμα διαβιβάζεται ξηρό αέριο HCl για 15 λεπτά υπό ισχυρή ανάδευση η οποία συνεχίζεται και μετά το πέρας της διαβίβασης του HCl. Το χρώμα του διαλύματος σταδιακά μετατρέπεται από κιτρινοπράσινο σε κοκκινοπορτοκαλί. Αργότερα το διάλυμα συμπυκνώνεται μέχρι τελικού όγκου 5,0 mL. Με προσθήκη 20,0 mL πετρελαϊκού αιθέρα, καταβυθίζεται κοκκινοπορτοκαλί ίζημα, το οποίο εκπλένεται διαδοχικά με THF (2 x 10,0 mL) και πετρελαϊκό αιθέρα (2 x 10,0 mL) και ξηραίνεται στο κενό.

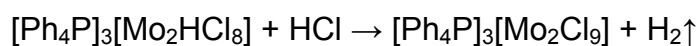
Απόδοση: 93% (0,191 g)

5.2.8 Παρασκευή του $[\text{Ph}_4\text{P}]_3[\text{Mo}_2\text{Cl}_9]$ [102]

Αντιδραστήρια

1. $[\text{Ph}_4\text{P}]_3[\text{Mo}_2\text{HCl}_8]$
2. CH_2Cl_2
3. $\text{HCl}_{(\text{g})}$

Αντίδραση



Πορεία

Σε φιάλη τύπου schlenk διαλύονται σε 40,0 mL CH_2Cl_2 0,367 g (0.24 mmol) $[\text{Ph}_4\text{P}]_3[\text{Mo}_2\text{HCl}_8]$. Στο διάλυμα διαβιβάζεται ξηρό αέριο HCl για 5 λεπτά υπό ισχυρή ανάδευση, η οποία συνεχίζεται και μετά το πέρας της διαβίβασης HCl , για περίπου 30 λεπτά. Ακολουθεί συμπύκνωση μέχρι ξηρού και προσθήκη νέας ποσότητας CH_2Cl_2 . Η διαδικασία επαναλαμβάνεται 6 φορές, μέχρι το χρώμα του στερεού να μετατραπεί σε ροζ και να σταθεροποιηθεί, ενώ η υφή του να γίνει πουδρέ. Το τελικό προϊόν ξηραίνεται στο κενό.

Απόδοση: 85% (0,320 g)

Λαμβάνεται φάσμα UV-Vis σε CH_3CN .

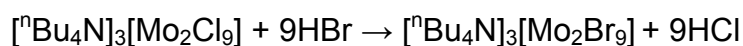
UV-Vis (CH_3CN): λ_{max} (ϵ_{M}) 268 (22803), 304 (12386) nm ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

5.2.9 Παρασκευή του $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{Mo}_2\text{Br}_9]$ [102]

Αντιδραστήρια

1. $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{Mo}_2\text{Cl}_9]$
2. CH_2Cl_2
3. $\text{HBr}_{(\text{g})}$
4. THF
5. πετρελαϊκός αιθέρας
6. CCl_4

Αντίδραση



Πορεία

Σε φιάλη των 250 mL διαλύονται 0.050 gr (0.040 mmol) $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{Mo}_2\text{Cl}_9]$ σε 10,0 mL CH_2Cl_2 . Στο μίγμα διαβιβάζεται ξηρό αέριο HBr κάθε 15 λεπτά για 5 λεπτά και για χρονικό διάστημα δύο ωρών υπό ισχυρή ανάδευση η οποία συνεχίζεται και μετά το πέρας της διαβίβασης του HBr. Στη συνέχεια το διάλυμα συμπυκνώνεται μέχρι τελικού όγκου 5,0 mL. Με προσθήκη 30 mL πετρελαϊκού αιθέρα, καταβυθίζεται κοκκινοκαφέ ίζημα, το οποίο εκπλένεται διαδοχικά με CCl_4 (2 x 10,0 mL), THF (2 x 5,0 mL) και πετρελαϊκό αιθέρα (2 x 10,0 mL) και ξηραίνεται στο κενό.

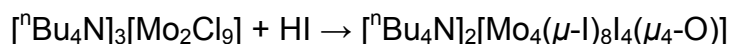
Η αντίδραση είναι ποσοτική (0,063 g).

5.2.10 Παρασκευή του $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_4(\mu\text{-I})_8\text{I}_4(\mu_4\text{-O})]$ [102]

Αντιδραστήρια

1. $[\text{Bu}_4\text{N}]_3[\text{Mo}_2\text{Cl}_9]$
2. CH_2Cl_2
3. $\text{HI}_{(\text{g})}$
4. THF
5. πετρελαϊκός αιθέρας
6. CCl_4
7. CH_3CN
8. Εξάνιο

Αντίδραση



Πορεία

Σε φιάλη των 250 mL διαλύονται 0.050 gr (0.040 mmol) $[\text{Bu}_4\text{N}]_3[\text{Mo}_2\text{Cl}_9]$ σε 10,0 mL CH_2Cl_2 . Στο μίγμα διαβιβάζεται ξηρό αέριο HI κάθε 15 λεπτά για 5 λεπτά και για χρονικό διάστημα δύο ωρών υπό ισχυρή ανάδευση η οποία συνεχίζεται και μετά το πέρας της διαβίβασης του HI. Στη συνέχεια το διάλυμα συμπυκνώνεται μέχρι τελικού όγκου 5,0 mL. Με προσθήκη 30,0 mL πετρελαϊκού αιθέρα, καταβυθίζεται καφεπράσινο ίζημα, το οποίο εκπλένεται διαδοχικά με CCl_4 (20,0 mL), THF (10,0 mL) και πετρελαϊκό αιθέρα (20,0 mL) και ξηραίνεται στο κενό. Το μίγμα λόγω της ευαισθησίας του δεν ήταν δυνατό να διαχωριστεί στα συστατικά του χρωματογραφικά. Με διαλυτοποίηση όμως σε CH_3CN και προσθήκη εξανίου παραλαμβάνεται καφεπράσινος κρύσταλλος του συμπλόκου.

Απόδοση: 5% (0,005 g).

5.2.11 Παρασκευή του $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Br})_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$

Αντιδραστήρια

1. $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$
2. $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$
3. PhCl
4. $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$
5. $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$
6. CH_3CN

Πορεία

Σε φιάλη τύπου Schlenk προστίθενται $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ (0,462 g, 1,75 mmol) και $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$ (0,509 g, 1,75 mmol) και το σύστημα αποξυγονώνεται. Αργότερα προστίθενται 10,0 mL PhCl και στο σύστημα προσαρμόζεται κάθετος ψυκτήρας εφοδιασμένος με παγίδα σιλικόνης. Το μίγμα θερμαίνεται σε θερμοκρασία βρασμού για 15 min. Μετά από ψύξη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, 5,0 mL $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ προστίθενται σε μικρές δόσεις και υπό συνεχή ανάδευση. Ακολουθεί βρασμός με επαναρροή για 5 h και αργότερα ψύξη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το πράσινο-καφέ στερεό καταβυθίζεται με προσθήκη άνυδρου $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ (30 mL), διηθείται, εκπλένεται με $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ (20 mL) και ξηραίνεται υπό κενό. Τελικά, το στερεό διαλύεται σε CH_3CN (7,0 mL), ακολουθεί διήθηση και συμπύκνωση του διηθήματος μέχρι ξηρού. Το στερεό υπόλειμμα επαναδιαλύεται σε CH_3CN (5,0 mL) και φυλάσσεται στο ψυγείο για 24 h, οπότε λαμβάνονται σκουρόχρωμοι πράσινοι κρύσταλλοι του συμπλόκου.

Απόδοση: 10% (0,083 g)

Λαμβάνεται φάσμα UV-Vis σε CH_3CN :

UV-Vis λ_{max} (ϵ_{M}) : 284 (27500), 312 (27800), 580 (500), 757(150), 919 (50) nm ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

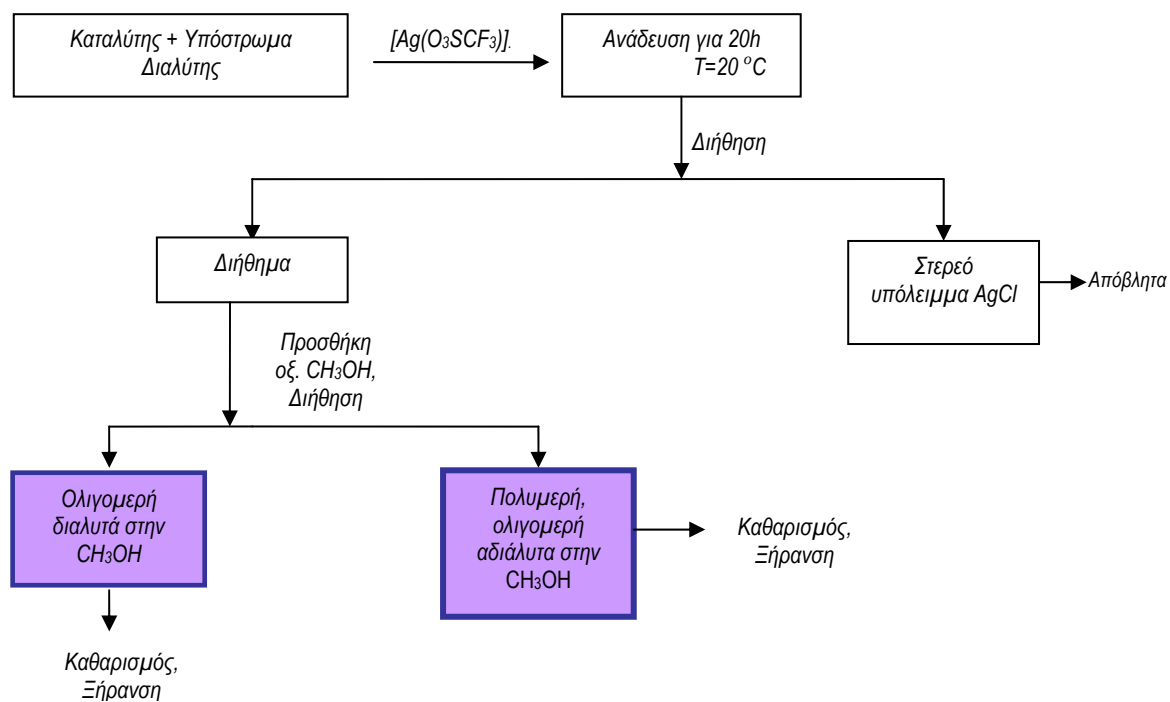
5.3 Αντιδράσεις κατάλυσης

5.3.1 Γενικά

Η καταλυτική δράση των παραπάνω συμπλόκων, που περιέχουν τριπλό ή τετραπλό δεσμό M-M, μελετήθηκε χρησιμοποιώντας ως υποστρώματα τόσο αλκίνια όσο και κυκλολεφίνες. Οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν παρουσία ή όχι συγκαταλύτη. Ο ρόλος του τελευταίου έγκειται στο να ενισχύσει τη δράση του εκάστοτε συμπλόκου, δημιουργώντας επάνω του μια κενή θέση στην οποία να προσδεθεί το υπόστρωμα. Έτσι, σαν συγκαταλύτης χρησιμοποιήθηκε μία ένωση του Ag, το $[Ag(O_3SCF_3)]$.

Μια τυπική πειραματική διαδικασία κατά την οποία χρησιμοποιήθηκε συγκαταλύτης $[Ag(O_3SCF_3)]$ έχει ως εξής:

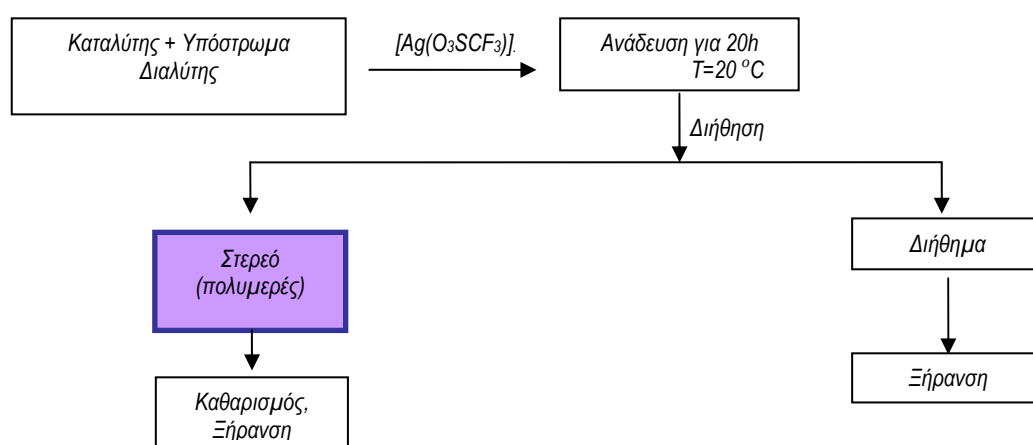
Σε φιάλη τύπου Schlenk που περιέχει 2.5 mL διαλύματος του καταλύτη στον ανάλογο διαλύτη προστίθενται διαδοχικά περίσσεια υποστρώματος και συγκεκριμένη ποσότητα $[Ag(O_3SCF_3)]$. Το μίγμα αναδεύεται υπό Ar για 20 h σε θερμοκρασία δωματίου. Ακολουθεί διήθηση. Στο διήθημα που παραλαμβάνεται προστίθενται περίπου 10 mL αποξηγωμένης, οξινισμένης με πυκνό υδροχλωρικό οξύ (0,100 mL) μεθανόλης. Κατ'αυτόν τον τρόπο καταβυθίζεται το πολυμερές καθώς και ολιγομερή σχετικά μεγάλου μοριακού βάρους, τα οποία είναι αδιάλυτα στη μεθανόλη, ενώ στο υπερκείμενο υγρό παραμένουν ολιγομερή διαλυτά στη μεθανόλη. Στη συνέχεια διαχωρίζεται με διήθηση το στερεό από το υγρό. Ακολουθεί ξήρανση υπό κενό για 1 h και χαρακτηρισμός, τόσο του πολυμερούς όσο και των πιθανών ολιγομερών (Σχήμα 48). Σε κάθε περίπτωση τα προϊόντα χαρακτηρίζονται φασματοσκοπικά (1H NMR).



Σχήμα 48: Αναπαράσταση μιας τυπικής πειραματικής διαδικασίας.

5.3.2 Πολυμερισμός Κυκλοολεφινών/Δικυκλοολεφινών

Στις περιπτώσεις πολυμερισμού δικυκλοολεφινών, όπως το νορβορνένιο και το νορβορναδιένιο, όπου το σχηματισθέν πολυμερές, όντας αδιάλυτο στο διαλύτη, αποχωρίζεται από το μίγμα της αντίδρασης, η διαδικασία του σχήματος 48 απλουστεύεται και παίρνει τη μορφή που αναπαρίσταται στο σχήμα 49.

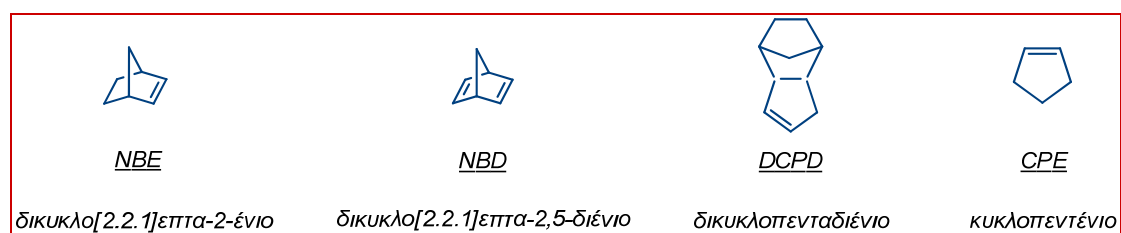


Σχήμα 49 : Αναπαράσταση πειραματικής διαδικασίας για τις περιπτώσεις πολυμερισμού νορβορνενίου και νορβορναδιενίου.

5.3.2.1 Με σύμπλοκα που περιέχουν τετραπλό δεσμό M-M

Χαρακτηριστικά παραδείγματα συμπλόκων με τετραπλό δεσμό M-M, μεταξύ αυτών που παρασκευάστηκαν, αποτελούν τα $A_4[Mo_2Cl_8]$ (A: K^+ , NH_4^+ , Et_4N^+) και $[^nBu_4N]_2[Re_2Cl_8]$. Αναφορικά με το ανιόν $[Mo_2Cl_8]^{4-}$, έγιναν προσπάθειες μελέτης της καταλυτικής δραστηριότητας των αλάτων του, οι οποίες όμως δεν καρποφόρησαν, πιθανόν λόγω της δυσδιαλυτότητάς τους σε οργανικούς διαλύτες.

Από την άλλη πλευρά, μελετήθηκε η δραστηριότητα του $[^nBu_4N]_2[Re_2Cl_8]$ κατ'αρχήν στο νορβορνένιο (NBE), το οποίο είναι το χαρακτηριστικότερο μονομερές της κατηγορίας των κυκλοολεφινών, καθώς και σε άλλα μονομερή, όπως είναι το νορβορναδιένιο (NBD), το δικυκλοπενταδιένιο (DCPD), και το κυκλοπεντένιο (CPE) (Σχήμα 50).



Σχήμα 50: Μονο- και Δικυκλοολεφίνες που χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα.

Αντίδραση [ⁿBu₄N]₂[Re₂Cl₈] με NBE παρουσία συγκαταλύτη [Ag(O₃SCF₃)].

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα με τρεις διαλύτες (CH₂Cl₂, THF, τολουόλιο), διαφορετικής πολικότητας, καθώς και με διαφορετικές αναλογίες καταλύτη / συγκαταλύτη. Σε όλες τις περιπτώσεις προστέθηκε περίσσεια μονομερούς (Πίνακας 4).

Πίνακας 4 : Αντίδραση [ⁿBu₄N]₂[Re₂Cl₈] με NBE παρουσία συγκαταλύτη [Ag(O₃SCF₃)].

α/α	Καταλύτης/ [Ag(O ₃ SCF ₃)]	Καταλύτης/ Υπόστρωμα	Διαλύτης	Προϊόν	Απόδοση (%)
1	1:2	1:500	CH ₂ Cl ₂	PNBE	10
2	1:2	1:500	THF	-	-
3	1:2	1:500	τολουόλιο	-	-
4	1:1	1:500	CH ₂ Cl ₂	PNBE	5
5	1:4	1:500	CH ₂ Cl ₂	PNBE	4

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν υπό τις ίδιες συνθήκες (θερμοκρασία, χρόνος αντίδρασης, αναλογία συμπλόκου / υποστρώματος). Η διαδικασία που ακολουθήθηκε έχει ως εξής:

Σε φιάλη των 100 mL διαλύονται 10.2 mg (0.0111 mmol) συμπλόκου στον ελάχιστο όγκο (2.5 mL) διαλύτη. Στη συνέχεια προστίθενται 523. mg (5.55 mmol) νορβορνενίου. Το χρώμα του διαλύματος είναι πικρούαζ. Μετά την προσθήκη ανάλογης ποσότητας [Ag(O₃SCF₃)] το χρώμα σταδιακά μεταβάλλεται σε κίτρινο-μουσταρδί. Το σύστημα αφήνεται υπό ανάδευση για 20 ώρες. Η καταβύθιση του πολυμερούς γίνεται με προσθήκη 10,0 mL CH₃OH, οξινισμένης με 0,100 mL π.ΗCl. Τελικά, παραλαμβάνεται με διήθηση πολυμερές το οποίο, αφού καθαριστεί με επαναδιάλυση σε THF και εκ νέου καταβύθιση σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφηκε παραπάνω, ξηραίνεται στο κενό για χρονικό διάστημα 1 h. Μετά τον καθαρισμό υπολογίζεται η % απόδοση της αντίδρασης.

Αντίδραση [ⁿBu₄N]₂[Re₂Cl₈] με NBD παρουσία συγκαταλύτη [Ag(O₃SCF₃)].

Σε φιάλη των 100 mL διαλύονται 10.2 mg (0.0111 mmol) συμπλόκου στον ελάχιστο όγκο (2.5 mL) CH₂Cl₂. Αργότερα προστίθενται 558 μ L (5.48 mmol) νορβορναδιενίου. Το χρώμα του διαλύματος αρχικά είναι τirkουάζ, αλλά μετά την προσθήκη 5,90 mg (0.023 mmol) [Ag(O₃SCF₃)] μετατρέπεται σε πράσινο-μουςταρδί. Κατόπιν ανάδευσης 20 ωρών, στο σύστημα προστίθενται 10,0 mL CH₃OH, οξινισμένης με π.ΗCl που έχει ως αποτέλεσμα την καταβύθιση πολυμερούς χρώματος γκρι. Το τελευταίο παραλαμβάνεται με διήθηση και ξήρανση αλλά λόγω της δυσδιαλυτότητάς του στους συνήθεις οργανικούς διαλύτες δεν ήταν δυνατό να καθαριστεί και να χαρακτηριστεί φασματοσκοπικά.

Αντίδραση [ⁿBu₄N]₂[Re₂Cl₈] με CPE παρουσία συγκαταλύτη [Ag(O₃SCF₃)].

Σε φιάλη των 100 mL διαλύονται 12.0 mg (0.0132 mmol) συμπλόκου στον ελάχιστο όγκο (2.0 mL) CH₂Cl₂. Αργότερα προστίθενται 500 μ L (5.66 mmol) κυκλοπεντενίου. Το χρώμα του διαλύματος είναι τirkουάζ, αλλά μετά την προσθήκη 7.0 mg (0.027 mmol) [Ag(O₃SCF₃)] μετατρέπεται σε λαχανί που σταδιακά σκουραίνει. Κατόπιν ανάδευσης 20 ωρών, σχηματίζεται καστανό σκούρο στερεό το οποίο επικολλάται στα τοιχώματα της φιάλης. Ακολουθεί διήθηση του σχηματισθέντος στερεού. Ο καθαρισμός πραγματοποιείται με διάλυση σε THF και επανακαταβύθιση με προσθήκη 10,0 mL CH₃OH, οξινισμένης με π.ΗCl. Από το διήθημα, μετά την προσθήκη 5,0 mL CH₃OH οξινισμένης με π.ΗCl, παραλαμβάνεται στερεό το οποίο, αφού καθαριστεί ως ανωτέρω, ξηραίνεται υπό κενό. Απόδοση: 5%.

Αντίδραση [ⁿBu₄N]₂[Re₂Cl₈] με DCPD παρουσία συγκαταλύτη [Ag(O₃SCF₃)].

Σε φιάλη των 100 mL διαλύονται 10.0 mg (0.0111 mmol) συμπλόκου στον ελάχιστο όγκο (2.0 mL) CH₂Cl₂. Αργότερα προστίθενται 742 μ L (5.5 mmol) δίκυκλοπενταδιενίου. Το χρώμα του διαλύματος είναι τirkουάζ αλλά μετά την προσθήκη 5.7 mg (0.022 mmol) [Ag(O₃SCF₃)] μετατρέπεται σε κίτρινο-λαχανί. Κατόπιν ανάδευσης 20 ωρών, γίνεται διαχωρισμός του σχηματισθέντος

άσπρου στερεού από το σύστημα με διήθηση. Στο διήθημα, χρώματος μαυροπράσινου προστίθενται 5,0 mL CH_3OH , οξινισμένης με π. HCl . Κατ'αυτόν τον τρόπο καταβυθίζεται μαυροπράσινο στερεό το οποίο παραλαμβάνεται με διήθηση, επαναδιαλύεται σε THF, καταβυθίζεται εκ νέου με προσθήκη οξινισμένης CH_3OH και ξηραίνεται υπό κενό. Απόδοση: 7%

5.3.2.2 Με σύμπλοκα που περιέχουν τριπλό δεσμό M-M

Αντίδραση $[\text{Ph}_4\text{P}]_3[\text{Mo}_2\text{Cl}_9]$ με NBE παρουσία συγκαταλύτη $[\text{Ag}(\text{O}_3\text{SCF}_3)]$.

Σε φιάλη τύπου schlenk διαλύονται 13.4 mg (0.00931 mmol) $[\text{Ph}_4\text{P}]_3[\text{Mo}_2\text{Cl}_9]$ σε 2.5 mL CH_2Cl_2 . Αργότερα προστίθενται 437.8 mg νορβορνενίου. Το χρώμα του διαλύματος είναι ροζ. Μετά την προσθήκη 5,0 mg (0.0195 mmol) AgCF_3SO_3 το χρώμα σταδιακά μετατρέπεται σε καφέ. Ακολουθεί ανάδευση για 20 h, οπότε και εμφανίζεται καφετί στερεό στα τοιχώματα της φιάλης. Η καταβύθιση του υπόλοιπου πολυμερούς γίνεται με προσθήκη 12,0 mL CH_3OH , οξινισμένης με π.ΗCl. Τελικά, παραλαμβάνεται με διήθηση πολυμερές το οποίο, αφού καθαριστεί με επαναδιάλυση σε THF και επανακαταβύθιση με CH_3OH , ξηραίνεται στο κενό. Απόδοση: 3%.

Αντίδραση $[\text{Ph}_4\text{P}]_3[\text{Mo}_2\text{Cl}_9]$ με NBD παρουσία συγκαταλύτη $[\text{Ag}(\text{O}_3\text{SCF}_3)]$.

Σε φιάλη τύπου schlenk διαλύονται 13.4 mg (0.00931 mmol) $[\text{Ph}_4\text{P}]_3[\text{Mo}_2\text{Cl}_9]$ σε 2.5 mL CH_2Cl_2 . Αργότερα προστίθενται 493 μL νορβορναδιενίου και στο τέλος 5,0 mg (0.0195 mmol) $[\text{Ag}(\text{O}_3\text{SCF}_3)]$. Ακολουθεί ανάδευση για 20 h, οπότε και εμφανίζεται μαύρο στερεό και υποκαφέ διάλυμα. Το στερεό παραλαμβάνεται με διήθηση και ξηραίνεται στο κενό, αλλά λόγω της δυσδιαλυτότητάς του στους συνήθεις οργανικούς διαλύτες δεν ήταν δυνατό να καθαριστεί και να χαρακτηριστεί.

5.3.2.3 Με την πλειάδα $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Br})_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$

Αντίδραση $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Br})_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$ με NBE παρουσία συγκαταλύτη $[\text{Ag}(\text{O}_3\text{SCF}_3)]$.

Σε φιάλη των 100 mL διαλύονται 10.2 mg (0.0061 mmol) συμπλόκου στον ελάχιστο όγκο (2.0 mL) CH_2Cl_2 . Αργότερα προστίθενται 234.0 mg (2.485 mmol) νορβορνενίου. Το χρώμα του διαλύματος είναι πράσινο-χακί. Μετά την προσθήκη 3.0 mg (0.012 mmol) AgCF_3SO_3 το χρώμα μετατρέπεται σε καφεπράσινο ενώ γρήγορα σχηματίζεται άσπρο αδιάλυτο στερεό. Κατόπιν ανάδευσης για 20 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου, γίνεται διήθηση και στο διήθημα, χρώματος κίτρινου, προστίθενται 8 mL CH_3OH οξινισμένης με π.ΗCl. Το στερεό που καταβυθίζεται, χρώματος άσπρου, παραλαμβάνεται με διήθηση, επαναδιαλύεται σε THF, επανακαταβυθίζεται με CH_3OH και ξηραίνεται υπό κενό. Απόδοση: 8%.

Αντίδραση $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Br})_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$ με NBD παρουσία συγκαταλύτη $[\text{Ag}(\text{O}_3\text{SCF}_3)]$.

Σε φιάλη των 100 mL διαλύονται 10.2 mg (0.0061 mmol) συμπλόκου στον ελάχιστο όγκο (2.0 mL) CH_2Cl_2 . Αργότερα προστίθενται 244.0 μL (2.399 mmol) νορβορναδιενίου. Το χρώμα του διαλύματος είναι πράσινο-χακί. Μετά την προσθήκη 3.0 mg (0.012 mmol) AgCF_3SO_3 το χρώμα μετατρέπεται σε καφέ ενώ γρήγορα σχηματίζεται καφετί αδιάλυτο στερεό που επικολλάται στα τοιχώματα της φιάλης. Κατόπιν ανάδευσης για 20 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου, γίνεται διήθηση και στο διήθημα, χρώματος κίτρινου, προστίθενται 6,0 mL CH_3OH οξινισμένης με π.ΗCl. Το στερεό που καταβυθίζεται, χρώματος άσπρου, παραλαμβάνεται με διήθηση και ξηραίνεται υπό κενό. Απόδοση: 6%.

5.3.3 Πολυμερισμός Αλκινίων

5.3.3.1 Με σύμπλοκα που περιέχουν τετραπλό δεσμό M-M

Αντίδραση [ⁿBu₄N]₂[Re₂Cl₈] με PA παρουσία συγκαταλύτη [Ag(O₃SCF₃)].

Σε φιάλη των 100 mL διαλύονται 10.4 mg (0.0114 mmol) συμπλόκου στον ελάχιστο όγκο (2.5 mL) CH₂Cl₂. Αργότερα προστίθενται 362 μL (3.3 mmol) φαινυλακετυλενίου. Το χρώμα του διαλύματος είναι τirkουάζ αλλά μετά την προσθήκη 5.9 mg (0.023 mmol) [Ag(O₃SCF₃)] μετατρέπεται σε λαχανί-λαδί που σταδιακά σκουραίνει, ενώ μετά από ανάδευση 20 ωρών μετατρέπεται σε καστανό σκούρο με κιτρινωπή ανταύγεια. Με την παύση της ανάδευσης καθιζάνει άσπρο στερεό το οποίο απομακρύνεται με διήθηση. Το διήθημα συλλέγεται και, αφού περαστεί από στήλη οξειδίου του πυριτίου συμπυκνώνεται μέχρι ξηρού. Απόδοση: 6%.

5.3.3.2 Με σύμπλοκα που περιέχουν τριπλό δεσμό M-M

Αντίδραση [Ph₄P]₃[Mo₂Cl₉] με PA παρουσία συγκαταλύτη [Ag(O₃SCF₃)].

Σε φιάλη των 100 mL διαλύονται 14.1 mg (0.0097 mmol) συμπλόκου στον ελάχιστο όγκο (2.0 mL) CH₂Cl₂. Αργότερα προστίθενται 310 μL (2.91 mmol) φαινυλακετυλενίου. Το χρώμα του διαλύματος είναι ροζ. Ακολουθεί προσθήκη 5.8 mg (0.022 mmol) [Ag(O₃SCF₃)], που έχει ως συνέπεια τη σταδιακή μεταβολή του χρώματος σε πορτοκαλοκόκκινο με κίτρινη ανταύγεια. Κατόπιν ανάδευσης 20 ωρών, το διάλυμα έχει πάρει χρώμα κίτρινο-μουσταρδί. Με προσθήκη 10,0 mL CH₃OH, οξινισμένης με π.ΗCl επιτυγχάνεται καταβύθιση καναρινί στερεού, ενώ το υπερκείμενο υγρό είναι κίτρινο. Μετά από διαχωρισμό των δύο φάσεων με διήθηση, τόσο στο στερεό, όσο και στο διήθημα εφαρμόζεται κενό και ξηραίνονται. Απόδοση: 5%.

5.3.3.3 Με την πλειάδα $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Br})_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$

Αντίδραση $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Br})_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$ με PA παρουσία συγκαταλύτη $[\text{Ag}(\text{O}_3\text{SCF}_3)]$.

Σε φιάλη των 100 mL διαλύονται 10.2 mg (0.0061 mmol) συμπλόκου στον ελάχιστο όγκο (2.0 mL) CH_2Cl_2 . Αργότερα προστίθενται 198 μL (1.8 mmol) φαινυλακετυλενίου. Το χρώμα του διαλύματος είναι πράσινο-χακί. Μετά την προσθήκη 3.0 mg (0.012 mmol) $[\text{Ag}(\text{O}_3\text{SCF}_3)]$ το χρώμα μετατρέπεται σε χακί-μουσταρδί. Κατόπιν ανάδευσης για 20 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου, το σύστημα παίρνει χρώμα πράσινο-χακί, ενώ εμφανίζεται πρασινόμαυρο ίζημα. Το τελευταίο απομακρύνεται με διήθηση, ενώ στο διήθημα γίνεται συμπύκνωση μέχρι ξηρού. Απόδοση: 8%.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

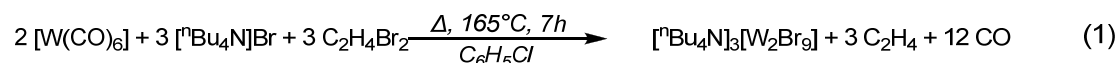
6.1 Γενικά για την παρασκευή των συμπλόκων

Τα σύμπλοκα $A_4[Mo_2Cl_8]$ **(1)** {**1a**: $K_4[Mo_2Cl_8]$ **1b**: $(NH_4)_4[Mo_2Cl_8]$ **1c**: $(Et_4N)_4[Mo_2Cl_8]$ }, $[Ph_4P]_3[Mo_2HCl_8]$ **(2)**, $[^nBu_4N]_3[Mo_2HCl_8]$ **(3)**, $[Ph_4P]_3[Mo_2Cl_9]$ **(4)**, $[^nBu_4N]_3[Mo_2Cl_9]$ **(5)**, $[^nBu_4N]_2[Re_2Cl_8]$ **(6)**, παρασκευάστηκαν σύμφωνα με γνωστές βιβλιογραφικές μεθόδους.

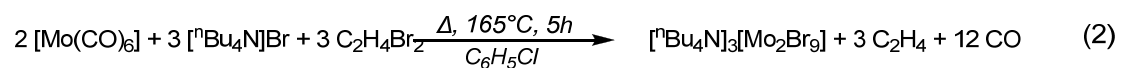
Κατά την εφαρμογή τους σε αντιδράσεις μεταθετικού πολυμερισμού αλκινίων (PA, φαινυλακετυλένιο), κυκλοολεφινών (CPE, κυκλοπεντένιο) και δικυκλοολεφινών [(NBE, νορβορνένιο), (NBD, νορβορναδιένιο)], υπό διάφορες πειραματικές συνθήκες (διαλύτης, χρόνος αντίδρασης, βρασμός), υπήρξαν ανενεργά, γεγονός που πιθανόν να οφείλεται στην μη ευκινησία των χλωρο-υποκαταστατών. Για το λόγο αυτό έγιναν προσπάθειες σύνθεσης των αντίστοιχων βρωμο- και ιωδο- παραγώγων, δεδομένου ότι τα Br^- και I^- είναι ευκολότερο να αποχωριστούν από το μεταλλικό κέντρο ώστε να δημιουργηθεί μια κενή θέση στην οποία θα προσδεθεί το υπόστρωμα.

Στο παρελθόν είχε αναφερθεί [102] ότι τα εν λόγω βρωμο- και ιωδο- παράγωγα δύναται να παρασκευασθούν μέσω της αντίδρασης του $[Mo_2Cl_9]^{3-}$ με $HBr_{(g)}$ και $HI_{(g)}$ αντίστοιχα. Η επανάληψη όμως των πορειών αυτών οδήγησε στην παραλαβή πολύπλοκων μιγμάτων, μη ευκόλως διαχωριζομένων. Επομένως δημιουργήθηκε η ανάγκη ανάπτυξης νέων μεθόδων σύνθεσης των επιθυμητών ενώσεων.

Αναφορικά με τη σύνθεση του $[Mo_2Br_9]^{3-}$, ελήφθη υπ'όψιν το γεγονός ότι το αντίστοιχο ανιόν του βολφραμίου, $[W_2Br_9]^{3-}$, μπορεί να παρασκευαστεί [103] μέσω της αντίδρασης (1):



Η επανάληψη της αντίστοιχης μεθοδολογίας για το Mo, σύμφωνα με την αντίδραση (2),



είχε ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό μίγματος, το οποίο, λόγω της ευαισθησίας του δεν ήταν δυνατό να διαχωριστεί χρωματογραφικά στα συστατικά του. Με κλασματική κρυστάλλωση απομονώθηκε ένα πράσινο στερεό, (απόδοση 10%), το οποίο, αφού χαρακτηρίστηκε φασματοσκοπικά και κρυσταλλογραφικά, αποδείχθηκε να είναι η τριπυρηνική πλειάδα $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_3\text{Br}_{11}]$.

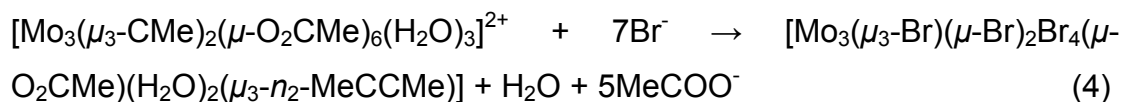
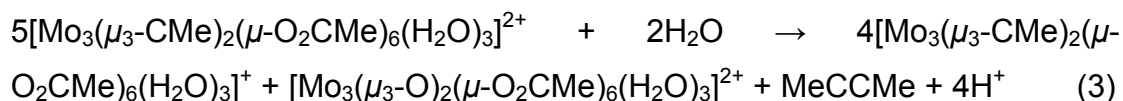
6.2 Η Πλειάδα $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Br})_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$

Πολυπυρηνικές πλειάδες των στοιχείων μεταπτώσεως με δεσμούς M-M παρουσιάζουν ακαδημαϊκό, αλλά και πρακτικό ενδιαφέρον λόγω των εφαρμογών τους (βιοανόργανη χημεία, κατάλυση, μεταλλικές επιφάνειες, ηλεκτρονικές και μαγνητικές διατάξεις) [104].

Πλειάδες με τρία άτομα μολυβδαινίου συνήθως χαρακτηρίζονται από έναν συμμετρικό, ή σχεδόν συμμετρικό μεταλλικό πυρήνα ($\{\text{Mo}_3\}^{n+}$), ο οποίος πλαισιώνεται από διπλές και τριπλές γέφυρες [105].

Παρ'όλη όμως την πληθώρα πλειάδων που έχουν ήδη αναφερθεί, πολύ λίγα είναι γνωστά για τα τριγωνικά αλογονούχα παράγωγα του τύπου $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-X})_2(\mu\text{-X})_3\text{X}_6]^{2-}$. Το χλωρίδιο και το ιωδίδιο έχουν αναφερθεί αλλά δεν έχουν χαρακτηριστεί επαρκώς [106-108]. Τα πιο γνωστά ανάλογά τους είναι οι ενώσεις $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-H})(\mu_3\text{-I})(\mu\text{-I})_3\text{L}_3]$ (L=THF, MeCN, PhCN) [109] και $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-Cl})(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_6]^{2-}$ [110].

Τριγωνικές πλειάδες με καρβινικούς υποκαταστάτες ($\mu_3\text{-CR}$) συχνά χρησιμοποιούνται ως μοντέλα για την αλληλεπίδραση μεταξύ μεταλλικών επιφανειών και οργανικών μορίων [111] και δίνουν εύκολα πολυηλεκτρονιακές οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, οι οποίες μπορούν να οδηγήσουν σε σχηματισμό αλκινίου μέσω οξειδωτικής σύζευξης έξι ηλεκτρονίων (Εξισώσεις 3,4) [112].



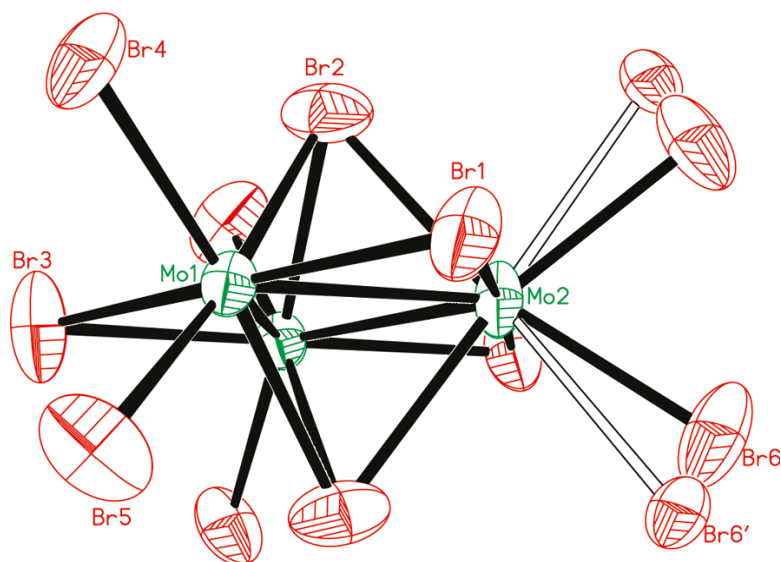
6.2.1 Γενικά για τη Σύνθεση και τον Χαρακτηρισμό

Κατά τη διάρκεια των προσπαθειών να συντεθεί το διμεταλλικό σύμπλοκο $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$ μέσω της αντίδρασης $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ με 1,2-διβρωμοαιθάνιο σε ζέον χλωροβενζόλιο, αντίστοιχα με τη σύνθεση του $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{W}_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$ από τον McCarley [113], απομονώθηκε από το μίγμα της αντίδρασης ένα πράσινο βρωμο-σύμπλοκο του μολυβαινίου σε μικρή ποσότητα (απόδοση ~10%). Το σύμπλοκο αποδείχθηκε ότι είναι το $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Br})_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$, το οποίο είναι σταθερό τόσο σε στερεή κατάσταση όσο και σε διάλυμα. Έτσι, χαρακτηρίστηκε πλήρως με στοιχειακή ανάλυση, φασματοσκοπίες UV-Vis, IR και ESI-MS καθώς και με κυκλική βολταμμετρία και κρυσταλλογραφία ακτίνων-X.

6.2.2 Κρυσταλλική δομή

Η ένωση εμφανίζει έναν ισοσκελές τριγωνικό πυρήνα που διαπερνάται από ένα νοητό άξονα ο οποίος ενώνει το άτομο Mo(2) το κέντρο της απόστασης Mo(1) - Mo(1)# και το άτομο Br(3). Οι δεσμοί Mo(1)-Mo(2) και Mo(1)# - Mo(2) έχουν ίσο μήκος, (2.7232 Å) ενώ ο τρίτος, Mo(1) – Mo(1)#1, εμφανίζει μια ελαφριά επιμήκυνση (2.7702 Å). Δύο άτομα Br, εκατέρωθεν του νοητού άξονα, γεφυρώνουν το τρίγωνο από την πάνω και από την κάτω πλευρά του επιπέδου του τριγώνου ($\text{Br}(2) = \text{Br}_c$), έτσι ώστε το σύνολο των ατόμων $\{\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Br})_2\}$ να ορίζει μια παραμορφωμένη τριγωνική διπυραμίδα. Τρία άτομα Br ($\text{Br}(1)$, $\text{Br}(\#1)$ και $\text{Br}(3) = \text{Br}_{br}$) γεφυρώνουν κάθε μία από τις πλευρές Mo – Mo, σχηματίζοντας έτσι ένα ισοσκελές τρίγωνο που βρίσκεται στο ίδιο επίπεδο με τον κεντρικό πυρήνα Mo_3 . Τέλος, έξι τερματικά άτομα Br ($\text{Br}(4)$, $\text{Br}(5)$, $\text{Br}(6)$ και τα συμμετρικά τους ως προς τον νοητό άξονα $\text{Br}(\#4)$, $\text{Br}(\#5)$ και $\text{Br}(\#6) = \text{Br}_t$) ολοκληρώνουν τη συνολική δομή.

Ο τριμεταλλικός πυρήνας με το εξωτερικό τρίγωνο που ορίζεται από τα τρία γεφυρωτικά άτομα Br ικανοποιεί μια C_{2v} συμμετρία. Η παρουσία γεφυρωτικών και τερματικών υποκαταστατών αναγκάζει τη δομή να «κινηθεί» κατά μήκος ενός από τους άξονες C_2 . Αυτή η ελαφριά αλλά όχι αμελητέα απόκλιση αίρει τη συμμετρία του μορίου, οδηγώντας την πλειάδα στην τελική της C_2 συμμετρία (εικόνα 1).



Εικόνα 1 : Κρυσταλλική δομή του ανιόντος $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Br})_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]^{2-}$

Το ενδιαφέρον για τη πλειάδα αυτή βρίσκεται στη φύση των δεσμών Mo-Mo περιμετρικά του τριγωνικού πυρήνα. Τόσο τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα, όσο και οι θεωρητικοί υπολογισμοί που πραγματοποιήθηκαν συνηγορούν υπέρ της άποψης ότι τα μεταλλικά κέντρα συγκρατούνται μεταξύ τους όχι μέσω αλληλεπικάλυψης μεταξύ των τροχιακών, αλλά μέσω αντισιδηρομαγνητικής σύζευξης.

Στον πίνακα 5 καταγράφονται τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα για την πλειάδα ενώ, στον πίνακα 6 φαίνονται τα μήκη (Å) και οι γωνίες δεσμού (deg) του εν λόγω συστήματος.

Πίνακας 5: Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για την πλειάδα
 $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Br})_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$

Εμπειρικός Τύπος	$\text{C}_{32} \text{H}_{72} \text{Br}_{11} \text{Mo}_3 \text{N}_2$	
Μοριακό βάρος	1651.75	
Θερμοκρασία	223(2) K	
Μήκος Κύματος	0.71073 Å	
Σύστημα	Μονοκλινές	
Ομάδα Σημείου	C2/c	
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	$a = 20.295(13) \text{ Å}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 11.908(7) \text{ Å}$	$\beta = 108.861(12)^\circ$
	$c = 22.796(14) \text{ Å}$	$\gamma = 90^\circ$
Όγκος	$5213(6) \text{ Å}^3$	
Z	4	
Πυκνότητα (θεωρητική)	2.104 Mg/m^3	
Συντελεστής Απορρόφητικότητας	9.165 mm^{-1}	
F(000)	3156	

Πίνακας 6: Μήκη δεσμού (Å) και οι γωνίες δεσμού (deg) για την πλειάδα
 $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Br})_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$.

Mo(1)-Br(4)	2.5339(18)
Mo(1)-Br(5)	2.5462(19)
Mo(1)-Br(2)#1	2.5732(18)
Mo(1)-Br(1)	2.5775(19)
Mo(1)-Br(2)	2.579(2)
Mo(1)-Br(3)	2.582(2)
Mo(1)-Mo(2)	2.7382(18)
Mo(1)-Mo(1)#1	2.787(2)
Mo(2)-Br(6)#1	2.466(5)
Mo(2)-Br(6)	2.466(5)
Mo(2)-Br(1)	2.5805(19)
Mo(2)-Br(1)#1	2.5805(19)
Mo(2)-Br(2)	2.5891(19)
Mo(2)-Br(2)#1	2.5891(19)

Mo(2)-Br(6')	2.659(8)
Mo(2)-Br(6')#1	2.659(8)
Mo(2)-Mo(1)#1	2.7382(18)
Br(2)-Mo(1)#1	2.5732(18)
Br(3)-Mo(1)#1	2.582(2)
Br(4)-Mo(1)-Br(5)	87.12(7)
Br(4)-Mo(1)-Br(2)#1	171.36(6)
Br(5)-Mo(1)-Br(2)#1	84.29(7)
Br(4)-Mo(1)-Br(1)	90.92(6)
Br(5)-Mo(1)-Br(1)	90.21(6)
Br(2)#1-Mo(1)-Br(1)	90.04(6)
Br(4)-Mo(1)-Br(2)	84.47(6)
Br(5)-Mo(1)-Br(2)	171.51(6)
Br(2)#1-Mo(1)-Br(2)	104.14(7)
Br(1)-Mo(1)-Br(2)	88.76(6)
Br(4)-Mo(1)-Br(3)	92.28(6)
Br(5)-Mo(1)-Br(3)	94.20(5)
Br(2)#1-Mo(1)-Br(3)	87.43(5)
Br(1)-Mo(1)-Br(3)	174.67(5)
Br(2)-Mo(1)-Br(3)	87.31(5)
Br(4)-Mo(1)-Mo(2)	128.93(5)
Br(5)-Mo(1)-Mo(2)	127.65(5)
Br(2)#1-Mo(1)-Mo(2)	58.25(4)
Br(1)-Mo(1)-Mo(2)	57.99(5)
Br(2)-Mo(1)-Mo(2)	58.18(4)
Br(3)-Mo(1)-Mo(2)	116.76(6)
Br(4)-Mo(1)-Mo(1)#1	129.11(6)
Br(5)-Mo(1)-Mo(1)#1	130.29(6)
Br(2)#1-Mo(1)-Mo(1)#1	57.36(5)
Br(1)-Mo(1)-Mo(1)#1	117.40(4)
Br(2)-Mo(1)-Mo(1)#1	57.16(4)
Br(3)-Mo(1)-Mo(1)#1	57.34(3)
Mo(2)-Mo(1)-Mo(1)#1	59.41(3)
Br(6)#1-Mo(2)-Br(6)	77.4(2)
Br(6)#1-Mo(2)-Br(1)	89.88(13)
Br(6)-Mo(2)-Br(1)	92.52(12)
Br(6)#1-Mo(2)-Br(1)#1	92.52(12)
Br(6)-Mo(2)-Br(1)#1	89.88(13)

Br(1)-Mo(2)-Br(1)#1	176.93(7)
Br(6)#1-Mo(2)-Br(2)	89.63(12)
Br(6)-Mo(2)-Br(2)	166.94(12)
Br(1)-Mo(2)-Br(2)	88.47(5)
Br(1)#1-Mo(2)-Br(2)	89.62(5)
Br(6)#1-Mo(2)-Br(2)#1	166.94(12)
Br(6)-Mo(2)-Br(2)#1	89.63(12)
Br(1)-Mo(2)-Br(2)#1	89.62(5)
Br(1)#1-Mo(2)-Br(2)#1	88.47(5)
Br(2)-Mo(2)-Br(2)#1	103.41(9)
Br(6)#1-Mo(2)-Br(6')	91.49(18)
Br(6)-Mo(2)-Br(6')	15.52(13)
Br(1)-Mo(2)-Br(6')	86.16(16)
Br(1)#1-Mo(2)-Br(6')	95.68(16)
Br(2)-Mo(2)-Br(6')	174.52(15)
Br(2)#1-Mo(2)-Br(6')	75.45(15)
Br(6)#1-Mo(2)-Br(6')#1	15.52(13)
Br(6)-Mo(2)-Br(6')#1	91.49(18)
Br(1)-Mo(2)-Br(6')#1	95.68(17)
Br(1)#1-Mo(2)-Br(6')#1	86.17(16)
Br(2)-Mo(2)-Br(6')#1	75.45(15)
Br(2)#1-Mo(2)-Br(6')#1	174.52(15)
Br(6')-Mo(2)-Br(6')#1	106.2(3)
Br(6)#1-Mo(2)-Mo(1)	131.70(13)
Br(6)-Mo(2)-Mo(1)	132.76(11)
Br(1)-Mo(2)-Mo(1)	57.88(4)
Br(1)#1-Mo(2)-Mo(1)	119.05(5)
Br(2)-Mo(2)-Mo(1)	57.83(5)
Br(2)#1-Mo(2)-Mo(1)	57.68(5)
Br(6')-Mo(2)-Mo(1)	117.93(12)
Br(6')#1-Mo(2)-Mo(1)	124.43(16)
Br(6)#1-Mo(2)-Mo(1)#1	132.76(11)
Br(6)-Mo(2)-Mo(1)#1	131.70(13)
Br(1)-Mo(2)-Mo(1)#1	119.05(5)
Br(1)#1-Mo(2)-Mo(1)#1	57.88(4)
Br(2)-Mo(2)-Mo(1)#1	57.68(5)
Br(2)#1-Mo(2)-Mo(1)#1	57.83(5)
Br(6')-Mo(2)-Mo(1)#1	124.43(16)

Br(6')#1-Mo(2)-Mo(1)#1	117.93(12)
Mo(1)-Mo(2)-Mo(1)#1	61.17(6)
Mo(1)-Br(1)-Mo(2)	64.13(5)
Mo(1)#1-Br(2)-Mo(1)	65.48(6)
Mo(1)#1-Br(2)-Mo(2)	64.07(5)
Mo(1)-Br(2)-Mo(2)	63.99(5)
Mo(1)-Br(3)-Mo(1)#1	65.31(7)

6.2.3 Φασματομετρία μάζας (ESI-MS)

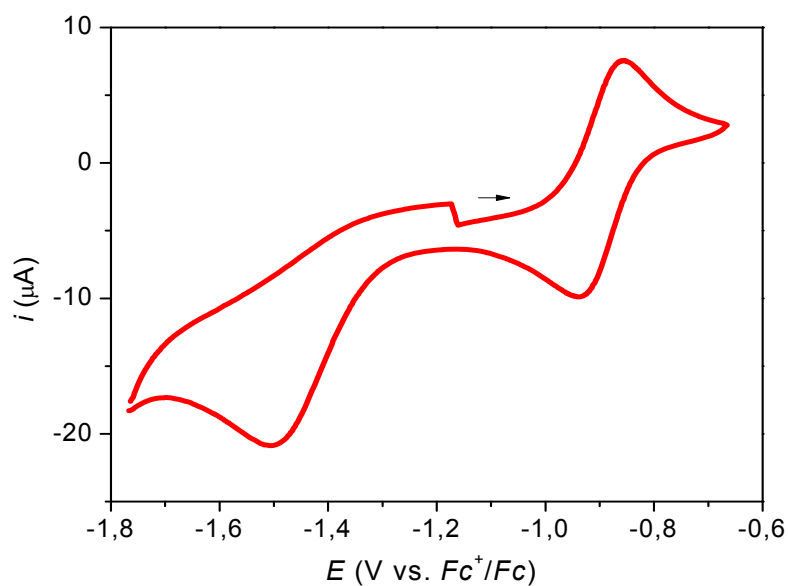
Η φασματομετρία μάζας επίσης χρησιμοποιήθηκε για τον χαρακτηρισμό της πλειάδας. Τα πειραματικά δεδομένα έρχονται σε συμφωνία με τα θεωρητικά πρότυπα, ως προς τα θράυσματα που ελήφθησαν. Εκτός από σήματα που αποδίδονται σε δι- και μονοπυρηνικά θραύσματα, στο φάσμα μάζας παρατηρήθηκε και το ιόν $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{Mo}_3\text{Br}_{11}]^-$, πίνακας 7.

Πίνακας 7: Κορυφές του φάσματος ESI-MS της πλειάδας
 $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Br})_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$

<i>m/z</i> πειραματικό	<i>m/z</i> θεωρητικό	θράυσμα
415.57	416	$[\text{MoBr}_4]^-$
496.49	497	$[\text{MoBr}_5]^-$
584.51	584.5	$[\text{Mo}_3\text{Br}_{11}]^{2-}$
671.32	672	$[\text{Mo}_2\text{Br}_6]^-$
752.30	753	$[\text{Mo}_2\text{Br}_7]^-$
928.24	928	$[\text{Mo}_3\text{Br}_8]^-$
1087.05	1088	$[\text{Mo}_3\text{Br}_{10}]^-$
1128.03	1129	$[\text{Mo}_3\text{Br}_{10}(\text{MeCN})]^-$
1409.34	1411	$\{[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{Mo}_3\text{Br}_{11}]\}^-$

6.2.4 Κυκλική βολταμμετρία (CV)

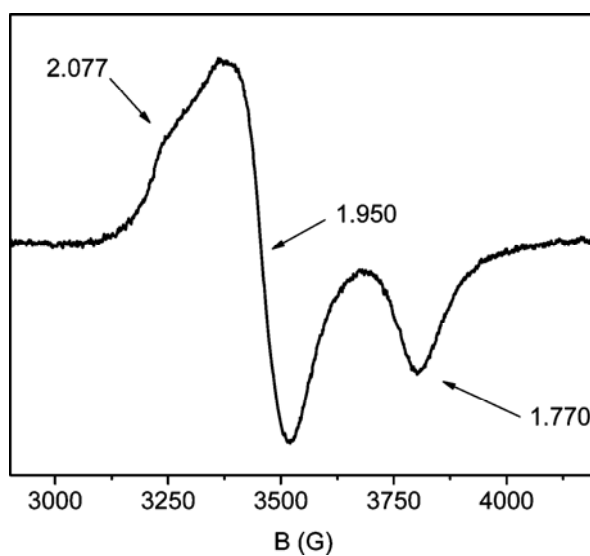
Σύμφωνα με τα ηλεκτροχημικά δεδομένα, η πλειάδα υφίσταται μια αντιστρεπτή οξείδωση ενός ηλεκτρονίου, ($E_{1/2} = -0,892$ V) άρα ο τριμεταλλικός πυρήνας διατηρείται. Η αναγωγή της ($E_c = -1,623$ V) αποδίδει ένα ασταθές, μή αναγνωρίσιμο προϊόν και είναι επομένως μή αντιστρεπτή.



Εικόνα 2 : Κυκλικό βολταμμογράφημα της ένωσης $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Br})_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$, σε $\text{MeCN} / 0.1 \text{ M TBAPF}_6$.

6.2.5 Ηλεκτρονικός Παραμαγνητικός Συντονισμός (EPR)

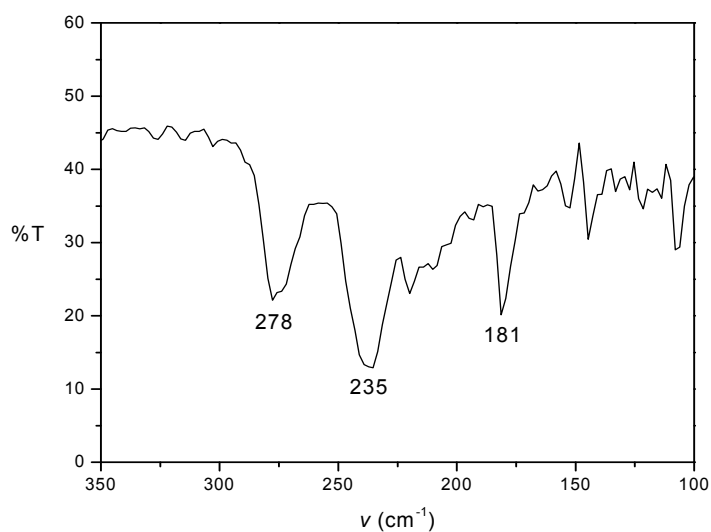
Οι μετρήσεις EPR απέδειξαν ότι η πλειάδα είναι παραμαγνητική. Το φάσμα της σε θερμοκρασία δωματίου, εικόνα 3, αποτελείται από ένα ρομβικό σήμα με παραμέτρους $g_1=2.077$, $g_2=1.950$, $g_3=1.770$, δεδομένα που είναι σύμφωνα με ένα ανισοτροπικό σύστημα με $S=1/2$.



Εικόνα 3 : Φάσμα EPR της πλειάδας $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Br})_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$.

6.2.6 Δονητική Φασματοσκοπία Άπω Υπερύθρου (far-IR)

Στο φάσμα far-IR της πλειάδας, εικόνα 4, διακρίνονται κορυφές στα 278 cm^{-1} (ασύμμετρη τάση των δεσμών Mo-Br_c), 235 cm^{-1} (δόνηση των δεσμών Mo-Br_t και Mo-Br_{br}) και 181 cm^{-1} (ασύμμετρη τάση των δεσμών Mo-Br_t). Για το μόριο $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Br})_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]^{2-}$ που αποτελείται από 14 άτομα, υπάρχουν συνολικά 36 βαθμοί ελευθερίας, οι οποίοι είναι ενεργοί στην περιοχή του υπερύθρου.



Εικόνα 4 : Φάσμα άπω υπερύθρου της ένωσης $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Br})_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$.

6.3 Η Πλειάδα $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_4(\mu\text{-I})_8\text{I}_4(\mu_4\text{-O})]$.

Η μέχρι πρόσφατα σπανιότητα των ήδη γνωστών τετραπυρηνικών πλειάδων μολυβδαινίου με αλογόνα αποτέλεσε την κινητήρια δύναμη για έρευνες, οι οποίες έχουν ανοίξει το δρόμο στην πλούσια και ενδιαφέρουσα χημεία τέτοιου είδους μοριακών συγκροτημάτων.

Αρχικά παρασκευάστηκε το $[\text{Mo}_4\text{I}_{11}]^{2-}$, τόσο μέσω της αντίδρασης του I_2 με το $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{I}_3]^-$ [114] όσο και μέσω της προσβολής του $[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4]$ από HI [115]. Το προϊόν υιοθετεί δομή «πεταλούδας» [116] ενώ, κατά την αντίδρασή του με διφωσφίνη παράγεται $[\text{Mo}_4\text{I}_6(\text{diphos})_2]$ [115]. Από την άλλη πλευρά το $[\text{Mo}_2\text{Cl}_4(\text{PPh}_3)_2(\text{MeOH})_2]$, ένα τυπικό διμερές του $\text{Mo}(\text{II})$ με τετραπλό δεσμό, υφίσταται αντίδραση συμπύκνωσης κατά τη διαλυτοποίησή του σε βενζόλιο χάνοντας MeOH , για να σχηματιστεί το $\{\text{MoCl}_2(\text{PPh}_3)\}_n$. Το τελευταίο αντιδρά με PR'_3 ($\text{R}'=\text{Et}$, ^nBu) και παράγεται το αντίστοιχο διαμαγνητικό τετραμερές $[\text{Mo}_4\text{Cl}_8(\text{PR}'_3)_4]$ [117].

Ανάλογα τετραμερή είναι επίσης δυνατό να παρασκευαστούν μέσω εναλλακτικών πορειών. Έτσι για παράδειγμα, η κατεργασία του $\text{K}_4[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]$ με τη στοιχειομετρική ποσότητα PR'_3 σε ζέουσα MeOH καθώς και η αντίδραση του $[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4]$ με $[\text{AlCl}_3]$ και PR'_3 (2:4:4) σε THF, οδηγούν σε συστήματα με γενικό τύπο $[\text{Mo}_4\text{X}_8\text{L}_4]$ ($\text{X}=\text{Cl}$, Br , I ; $\text{L}=\text{ουδέτερος δότης υποκαταστάτης}$ όπως PR'_3 , PPh_3 , MeOH , THF , RCN) [118]. Επιπλέον, το $[\text{Mo}_4\text{Cl}_8\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_4]$ σχηματίζεται κατά την διαλυτοποίηση του $[\text{Mo}_2\text{Cl}_4\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_4]$ σε CH_2Cl_2 ή κατά την αντίδραση του $\text{K}_4\text{Mo}_2\text{Cl}_8$ με $\text{P}(\text{OMe})_3$ σε CH_3OH [119].

Τέλος, το 1993 δημοσιεύτηκε από την ομάδα του F. A. Cotton η σύνθεση του $(^n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_4\text{OBr}_{12}]$ μέσω της αντίδρασης $[\text{MoBr}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ με CH_3COOH και $\text{CH}_3\text{COOCOCH}_3$ παρουσία $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$. Κρυσταλλογραφικός χαρακτηρισμός του προϊόντος απέδειξε ότι αυτό υιοθετεί δομή «πεταλούδας» [120].

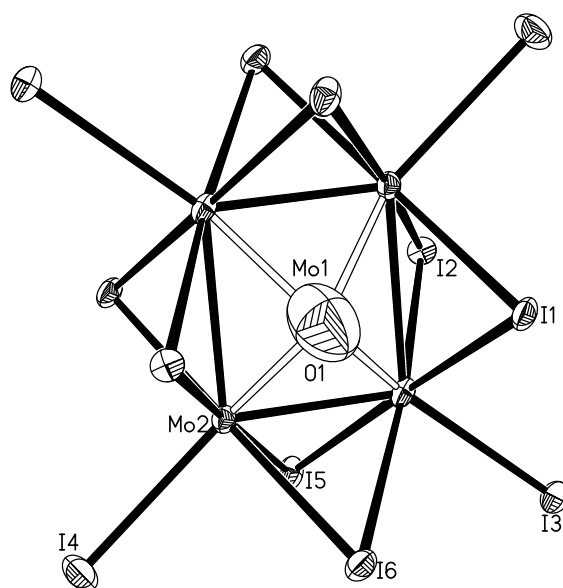
Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας συντέθηκε και χαρακτηρίστηκε κρυσταλλογραφικά η τετραπυρηνική πλειάδα $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_4(\mu\text{-I})_8\text{I}_4(\mu_4\text{-O})]$. Σε αντίθεση με το αντίστοιχο βρωμίδιο, ο κρύσταλλος αποκτά επίπεδη ρομβοειδή διαμόρφωση (Βλ. παρακάτω).

6.3.1 Γενικά για τη σύνθεση και τον χαρακτηρισμό.

Κατά τη διάρκεια των προσπαθειών να συντεθεί το διμεταλλικό σύμπλοκο $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Mo}_2\text{I}_9]$, μέσω της αντίδρασης $[\text{Bu}_4\text{N}]_3[\text{Mo}_2\text{Cl}_9]$ και αερίου HI, καταβυθίστηκε ένα καφεπράσινο στερεό σε μικρή ποσότητα (~5%). Από το τελευταίο, με διαλυτοποίηση σε ακετονιτρίλιο και προσθήκη εξανίου, απομονώθηκε κρύσταλλος ο οποίος, αφού χαρακτηρίστηκε κρυσταλλογραφικά, αποδείχθηκε να είναι η τετραπυρηνική πλειάδα $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_4(\mu\text{-I})_8(\mu_4\text{-O})]$.

6.3.2 Κρυσταλλική δομή.

Η ένωση εμφανίζει επίπεδη ρομβοειδή διαμόρφωση, με τα τέσσερα μεταλλικά κέντρα να βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο. Σε κάθε δύο διαδοχικά άτομα Mo αντιστοιχούν δύο γεφυρωτικοί ιωδοϋποκαταστάτες, οι οποίοι βρίσκονται επάνω και κάτω από το επίπεδο που ορίζουν τα τέσσερα μεταλλικά κέντρα. Επιπλέον σε κάθε άτομο Mo αντιστοιχεί ένας τερματικός ιωδοϋποκαταστάτης. Τη συνολική δομή συμπληρώνει ένα άτομο O, εκτός επιπέδου (εικόνα 5).



Εικόνα 5: Κρυσταλλική δομή του ανιόντος $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_4(\mu\text{-I})_8(\mu_4\text{-O})]^{2-}$.

Στους πίνακες 8 και 9 παρατίθενται τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα και τα μήκη/γωνίες δεσμών αντίστοιχα.

Πίνακας 8 : Κρυσταλλογραφικά δεδομένα για την πλειάδα $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_4(\mu\text{-I})_8\text{I}_4(\mu_4\text{-O})]$.

Εμπειρικός τύπος	$\text{C}_{32} \text{H}_{72} \text{I}_{12} \text{Mo}_4 \text{N}_2 \text{O}$	
Μοριακό βάρος	2407.48	
Θερμοκρασία	100(2) K	
Μήκος Κύματος	0.71073 Å	
Σύστημα	Μονοκλινές	
Ομάδα Σημείου	P2(1)/n	
Διαστάσεις Μοναδιαίας Κυψελίδας	$a = 14.5436(14) \text{ Å}$ $b = 12.3355(12) \text{ Å}$ $c = 16.1465(18) \text{ Å}$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 91.001(6)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Όγκος	$2896.3(5) \text{ Å}^3$	
Z	2	
Πυκνότητα (θεωρητική)	2.761 Mg/m^3	
Συντελεστής Απορροφητικότητας	7.268 mm^{-1}	
F(000)	2180	
Μέγεθος Κρυστάλλου	$0.09 \times 0.07 \times 0.04 \text{ mm}^3$	

Πίνακας 9 : Μήκη δεσμού (Å) και οι γωνίες δεσμού (deg) για την πλειάδα $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_4(\mu\text{-I})_8\text{I}_4(\mu_4\text{-O})]$

Mo(1)-O(1)	2.105(18)
Mo(1)-O(1)#1	2.15(2)
Mo(1)-Mo(2)	2.5069(10)
Mo(1)-I(2)	2.7061(16)
Mo(1)-I(1)	2.729(3)
Mo(1)-I(5)	2.7633(9)
Mo(1)-I(6)	2.7720(10)

Mo(1)-I(3)	2.8159(9)
Mo(1)-I(1')	2.827(6)
Mo(1)-Mo(2)#1	2.8695(11)
Mo(1)-I(2')	2.906(3)
Mo(2)-O(1)	2.077(18)
Mo(2)-O(1)#1	2.158(19)
Mo(2)-I(2)#1	2.7162(15)
Mo(2)-I(1)#1	2.723(3)
Mo(2)-I(6)	2.7693(10)
Mo(2)-I(5)	2.7780(9)
Mo(2)-I(4)	2.8019(9)
Mo(2)-I(1')#1	2.821(6)
Mo(2)-I(2')#1	2.830(3)
Mo(2)-Mo(1)#1	2.8696(11)
I(1)-Mo(2)#1	2.723(3)
I(2)-Mo(2)#1	2.7162(15)
I(1')-Mo(2)#1	2.821(6)
I(2')-Mo(2)#1	2.830(3)
O(1)-Mo(1)#1	2.15(2)
O(1)-Mo(2)#1	2.158(19)
O(1)-Mo(1)-O(1)#1	52.2(9)
O(1)-Mo(1)-Mo(2)	52.7(5)
O(1)#1-Mo(1)-Mo(2)	54.5(5)
O(1)-Mo(1)-I(2)	102.5(6)
O(1)#1-Mo(1)-I(2)	61.4(5)
Mo(2)-Mo(1)-I(2)	111.95(4)
O(1)-Mo(1)-I(1)	63.3(5)
O(1)#1-Mo(1)-I(1)	100.8(5)
Mo(2)-Mo(1)-I(1)	112.81(4)
I(2)-Mo(1)-I(1)	98.57(6)
O(1)-Mo(1)-I(5)	114.2(5)
O(1)#1-Mo(1)-I(5)	80.3(5)
Mo(2)-Mo(1)-I(5)	63.40(3)
I(2)-Mo(1)-I(5)	86.67(4)
I(1)-Mo(1)-I(5)	174.54(6)
O(1)-Mo(1)-I(6)	78.6(6)
O(1)#1-Mo(1)-I(6)	115.4(5)

Mo(2)-Mo(1)-I(6)	63.05(3)
I(2)-Mo(1)-I(6)	172.92(4)
I(1)-Mo(1)-I(6)	88.20(6)
I(5)-Mo(1)-I(6)	86.51(3)
O(1)-Mo(1)-I(3)	153.1(6)
O(1)#1-Mo(1)-I(3)	152.7(5)
Mo(2)-Mo(1)-I(3)	138.83(4)
I(2)-Mo(1)-I(3)	93.69(4)
I(1)-Mo(1)-I(3)	93.43(5)
I(5)-Mo(1)-I(3)	87.75(3)
I(6)-Mo(1)-I(3)	87.94(3)
O(1)-Mo(1)-I(1')	72.6(5)
O(1)#1-Mo(1)-I(1')	104.6(5)
Mo(2)-Mo(1)-I(1')	123.30(8)
I(2)-Mo(1)-I(1')	91.49(12)
I(1)-Mo(1)-I(1')	10.77(8)
I(5)-Mo(1)-I(1')	173.16(8)
I(6)-Mo(1)-I(1')	95.50(12)
I(3)-Mo(1)-I(1')	85.79(10)
O(1)-Mo(1)-Mo(2)#1	48.5(5)
O(1)#1-Mo(1)-Mo(2)#1	46.2(5)
Mo(2)-Mo(1)-Mo(2)#1	89.64(3)
I(2)-Mo(1)-Mo(2)#1	58.22(4)
I(1)-Mo(1)-Mo(2)#1	58.14(6)
I(5)-Mo(1)-Mo(2)#1	124.43(3)
I(6)-Mo(1)-Mo(2)#1	124.99(3)
I(3)-Mo(1)-Mo(2)#1	131.53(3)
I(1')-Mo(1)-Mo(2)#1	59.36(13)
O(1)-Mo(1)-I(2')	106.3(5)
O(1)#1-Mo(1)-I(2')	71.7(5)
Mo(2)-Mo(1)-I(2')	124.17(7)
I(2)-Mo(1)-I(2')	12.84(5)
I(1)-Mo(1)-I(2')	89.29(8)
I(5)-Mo(1)-I(2')	96.12(6)
I(6)-Mo(1)-I(2')	172.74(6)
I(3)-Mo(1)-I(2')	85.40(6)
I(1')-Mo(1)-I(2')	81.13(13)

Mo(2)#1-Mo(1)-I(2')	58.67(7)
O(1)-Mo(2)-O(1)#1	52.5(9)
O(1)-Mo(2)-Mo(1)	53.7(5)
O(1)#1-Mo(2)-Mo(1)	54.3(5)
O(1)-Mo(2)-I(2)#1	61.9(5)
O(1)#1-Mo(2)-I(2)#1	100.7(5)
Mo(1)-Mo(2)-I(2)#1	112.27(4)
O(1)-Mo(2)-I(1)#1	103.0(6)
O(1)#1-Mo(2)-I(1)#1	62.9(5)
Mo(1)-Mo(2)-I(1)#1	113.27(5)
I(2)#1-Mo(2)-I(1)#1	98.47(6)
O(1)-Mo(2)-I(6)	79.1(6)
O(1)#1-Mo(2)-I(6)	115.3(5)
Mo(1)-Mo(2)-I(6)	63.16(3)
I(2)#1-Mo(2)-I(6)	87.70(4)
I(1)#1-Mo(2)-I(6)	173.78(5)
O(1)-Mo(2)-I(5)	114.6(5)
O(1)#1-Mo(2)-I(5)	79.9(5)
Mo(1)-Mo(2)-I(5)	62.80(3)
I(2)#1-Mo(2)-I(5)	173.56(4)
I(1)#1-Mo(2)-I(5)	87.54(5)
I(6)-Mo(2)-I(5)	86.27(3)
O(1)-Mo(2)-I(4)	152.3(5)
O(1)#1-Mo(2)-I(4)	152.8(5)
Mo(1)-Mo(2)-I(4)	139.35(4)
I(2)#1-Mo(2)-I(4)	93.34(3)
I(1)#1-Mo(2)-I(4)	92.26(5)
I(6)-Mo(2)-I(4)	88.15(3)
I(5)-Mo(2)-I(4)	88.72(3)
O(1)-Mo(2)-I(1')#1	106.9(6)
O(1)#1-Mo(2)-I(1')#1	72.1(6)
Mo(1)-Mo(2)-I(1')#1	123.82(9)
I(2)#1-Mo(2)-I(1')#1	91.41(11)
I(1)#1-Mo(2)-I(1')#1	10.79(9)
I(6)-Mo(2)-I(1')#1	172.55(10)
I(5)-Mo(2)-I(1')#1	94.86(10)
I(4)-Mo(2)-I(1')#1	84.52(10)

O(1)-Mo(2)-I(2')#1	74.4(5)
O(1)#1-Mo(2)-I(2')#1	107.4(5)
Mo(1)-Mo(2)-I(2')#1	125.67(6)
I(2)#1-Mo(2)-I(2')#1	13.43(5)
I(1)#1-Mo(2)-I(2')#1	91.03(8)
I(6)-Mo(2)-I(2')#1	95.17(7)
I(5)-Mo(2)-I(2')#1	171.00(6)
I(4)-Mo(2)-I(2')#1	82.46(6)
I(1')#1-Mo(2)-I(2')#1	82.58(12)
O(1)-Mo(2)-Mo(1)#1	48.4(6)
O(1)#1-Mo(2)-Mo(1)#1	46.9(5)
Mo(1)-Mo(2)-Mo(1)#1	90.36(3)
I(2)#1-Mo(2)-Mo(1)#1	57.88(4)
I(1)#1-Mo(2)-Mo(1)#1	58.34(6)
I(6)-Mo(2)-Mo(1)#1	125.43(3)
I(5)-Mo(2)-Mo(1)#1	124.62(3)
I(4)-Mo(2)-Mo(1)#1	130.29(3)
I(1')#1-Mo(2)-Mo(1)#1	59.57(12)
I(2')#1-Mo(2)-Mo(1)#1	61.32(7)
Mo(2)#1-I(1)-Mo(1)	63.52(6)
Mo(1)-I(2)-Mo(2)#1	63.90(4)
Mo(2)#1-I(1')-Mo(1)	61.07(12)
Mo(2)#1-I(2')-Mo(1)	60.02(7)
Mo(1)-I(5)-Mo(2)	53.80(2)
Mo(2)-I(6)-Mo(1)	53.80(2)
Mo(2)-O(1)-Mo(1)	73.7(6)
Mo(2)-O(1)-Mo(1)#1	85.5(7)
Mo(1)-O(1)-Mo(1)#1	127.8(9)
Mo(2)-O(1)-Mo(2)#1	127.5(9)
Mo(1)-O(1)-Mo(2)#1	84.6(6)
Mo(1)#1-O(1)-Mo(2)#1	71.1(7)

6.4 Γενικά για τις καταλυτικές αντιδράσεις.

Όπως προαναφέρθηκε (παρ. 6.1), τα σύμπλοκα 1-6 υπήρξαν ανενεργά κατά την εφαρμογή τους σε μεταθετικούς πολυμερισμούς αλκινίων και κυκλοολεφινών/δicycloολεφινών, γεγονός που πιθανόν να οφείλεται στην πολύ μικρή ευκινησία των χλωρο-υποκαταστατών.

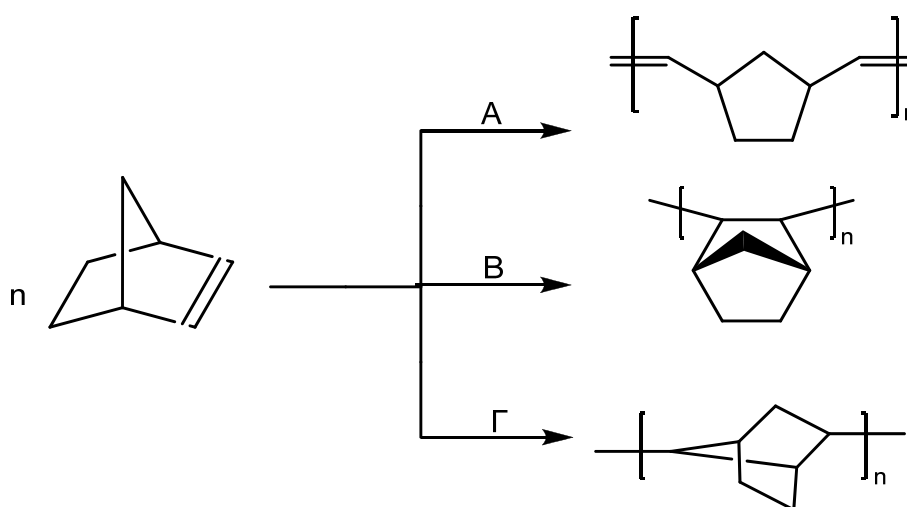
Με στόχο την ενεργοποίησή τους, έγινε χρήση συγκαταλύτη $[Ag(O_3SCF_3)]$, ώστε να αποσπαστούν χλωροϋποκαταστάτες από το μεταλλικό κέντρο.

Στο σημείο αυτό, αξίζει να αναφερθεί ότι σημαντικό ρόλο διαδραμάτισε η σειρά προσθήκης των αντιδραστηρίων στο μίγμα της αντίδρασης, καθόσον παρατηρήθηκε ότι με την προσθήκη του $[Ag(O_3SCF_3)]$ να προηγείται αυτής του υποστρώματος σχηματίζοταν ένα αδιάλυτο στον εκάστοτε διαλύτη πολυμερές. Κατ'αυτόν τον τρόπο, δεν ήταν δυνατό να προχωρήσει η αντίδραση. Αντιθέτως, όταν η προσθήκη των αντιδραστηρίων έγινε σύμφωνα με τη σειρά: 1) Σύμπλοκο 2) Υπόστρωμα 3) $[Ag(O_3SCF_3)]$, πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις πολυμερισμού, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

6.5 Πολυμερισμός Δικυκλοολεφινών

6.5.1 Πολυμερισμός Νορβορνενίου

Ο πολυμερισμός του νορβορνενίου (NBE) άρχισε να διερευνάται από το 1950. Εξ'αιτίας της υψηλής θερμικής σταθερότητας, της χαμηλής τάσης να απορροφούν υγρασία, καθώς και των άριστων οπτικών ιδιοτήτων, τα παραγόμενα πολυμερή και συμπολυμερή έχουν ιδιαίτερη σημασία για τη βιομηχανία (Norsorex, Zeonex, Zeonor) [121, 122]. Οι μέχρι στιγμής αποδεκτές πορείες για τον πολυμερισμό του νορβορνενίου είναι τρεις [121]: Ο μεταθετικός πολυμερισμός με διάνοιξη δακτυλίου (Α), ο 2,7- πολυμερισμός προσθήκης (Β) και ο κατιοντικός πολυμερισμός (Γ), όπως φαίνεται στο σχήμα 51.



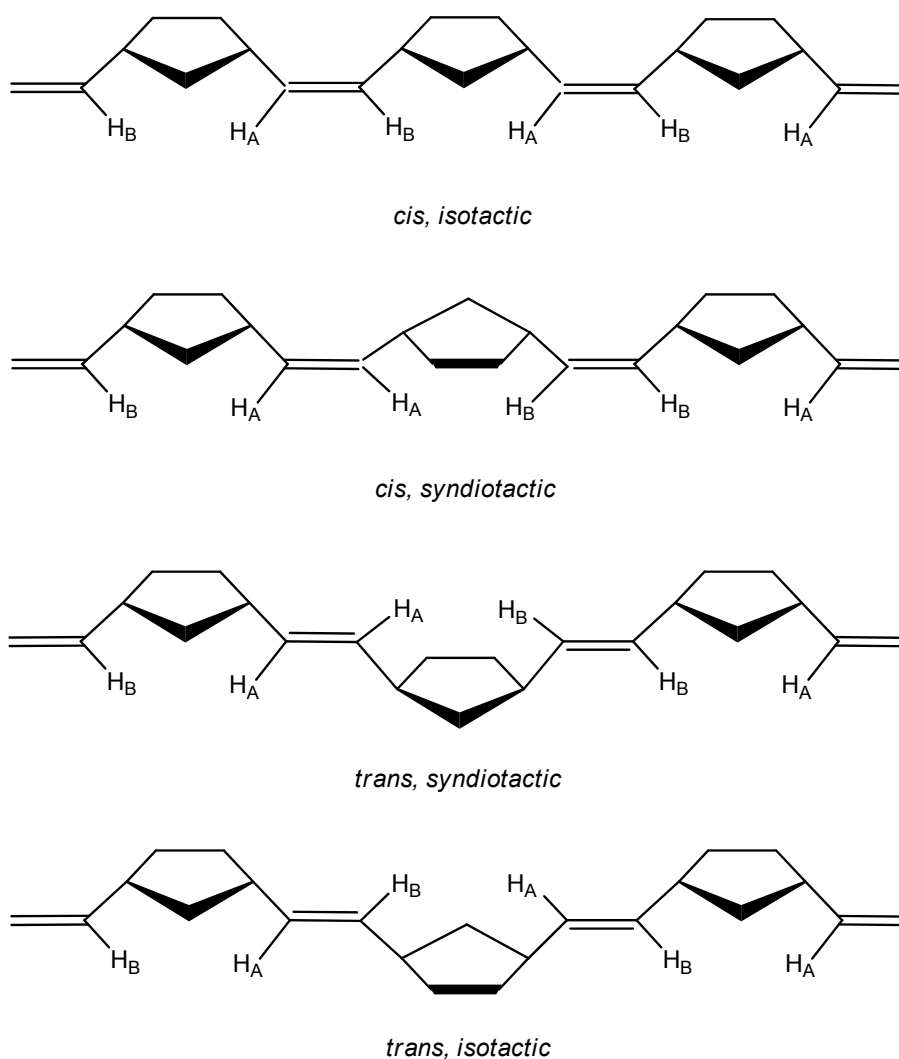
Σχήμα 51: Πιθανές πορείες για τον πολυμερισμό του Νορβορνενίου.

Ανάλογα με το εκάστοτε καταλυτικό σύστημα, το νορβορνένιο δύναται να πολυμεριστεί σύμφωνα με μία από τις προαναφερθείσες πορείες.

Έτσι, παρουσία καταλυτών που ευνοούν τον μεταθετικό πολυμερισμό (πορεία Α), ο υψηλής τάσης πενταμελής δακτύλιος του εν λόγω υποστρώματος ανοίγει, με αποτέλεσμα το σχηματισμό δομών παρόμοιων με αυτήν του σχήματος 51Α. Ξεκινώντας από το ίδιο υπόστρωμα αλλά χρησιμοποιώντας

διαφορετικού τύπου καταλύτες, η αντίδραση προχωρεί όπως ένας κλασσικός ολεφινικός πολυμερισμός προσθήκης (πορείες Β, Γ) με αποτέλεσμα οι δακτύλιοι του νορβορνενίου να παραμένουν ανέπαφοι [123].

Αναφορικά με τον μεταθετικό πολυμερισμό (ROMP), οι πιθανές διαμορφώσεις του παραγόμενου πολυμερούς είναι τέσσερις, όπως αναπαρίστανται στο σχήμα 52.



Σχήμα 52: Πιθανές στεreoχημικές δομές πολυνορβορνενίου.

Οι περιγραφές *cis* και *trans* αναφέρονται στη γεωμετρική ισομέρεια ως προς τον διπλό δεσμό, ενώ οι περιγραφές ισοτακτικό (*isotactic*) και συνδιοτακτικό (*syndiotactic*) αναφέρονται στη meso-μορφή και το ρακεμικό μίγμα αντίστοιχα, ως προς τα επαναλαμβανόμενα τμήματα δακτυλίων κυκλοπεντανίου.

Έτσι, στα *cis* συνδιοτακτικά πολυμερή τα πρωτόνια ενός δεδομένου διπλού δεσμού σχετίζονται μεταξύ τους με έναν άξονα συμμετρίας C_2 ο οποίος περνάει από το μέσο του διπλού δεσμού και βρίσκεται στο επίπεδο C_2H_2 , ενώ στα *trans* συνδιοτακτικά ο άξονας C_2 διασχίζει κάθετα το επίπεδο C_2H_2 . Στα ισοτακτικά πολυμερή, *cis* και *trans*, τα πρωτόνια ενός δεδομένου διπλού δεσμού είναι μη ισοδύναμα [124].

6.5.1.1 Αποτελέσματα πολυμερισμού NBE

Το νορβορνένιο αποτελεί το αντιπροσωπευτικότερο μονομερές της κατηγορίας των κυκλοολεφινών. Γι' αυτό το λόγο ο πολυμερισμός του δοκιμάστηκε με τρία διαφορετικά από τα σύμπλοκα που συνετέθησαν. Επίσης, έγιναν πειράματα σε διαλύτες διαφορετικής πολικότητας (CH_2Cl_2 , THF, τολουόλιο), καθώς και με διαφορετικές αναλογίες καταλύτη/συγκатаλύτη, όπως συνοψίζεται στον πίνακα 10. Σε όλες τις περιπτώσεις προστέθηκε περίσσεια μονομερούς (1:500).

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα αποτελέσματα που ελήφθησαν με το σύμπλοκο $[^nBu_4N]_2[Re_2Cl_8]$ σε διαλύτη CH_2Cl_2 και για αναλογία συμπλόκου/συγκатаλύτη ίση προς 1:2. Υπό αυτές τις συνθήκες παρατηρήθηκε εξαιρετική στερεοεκλεκτικότητα του καταλυτικού συστήματος, καθώς ελήφθη εξ ολοκλήρου το *cis* ισομερές.

Τα προϊόντα χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία 1H NMR.

Στις περιπτώσεις διαφορετικών αναλογιών συμπλόκου/συγκатаλύτη, όπως 1:1 και 1:4 (βλ. πίνακα 10), ενώ σχηματίστηκε πολυμερές, η απόδοση ήταν τόσο μικρή που δεν ήταν δυνατός ο χαρακτηρισμός του με φασματοσκοπία 1H NMR. Τέλος, όταν αντί για CH_2Cl_2 χρησιμοποιήθηκαν διαλύτες μικρότερης ή μεγαλύτερης πολικότητας, τολουόλιο και τετραϋδροφουράνιο αντίστοιχα, δεν παράχθηκε πολυμερές ή ολιγομερές του νορβορνενίου.

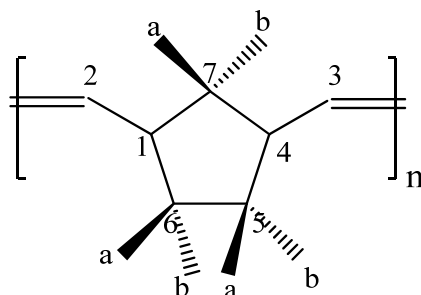
Πίνακας 10: Αποτελέσματα πολυμερισμού NBE

ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ	ΑΝΑΛΟΓΙΑ ΚΑΤΑΛΥΤΗ/ ΣΥΓΚΑΤΑΛΥΤΗ	ΔΙΑΛΥΤΗΣ	ΠΡΟΪΟΝ	ΑΠΟΔΟΣΗ (%)	% cis
$[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8] /$ $[\text{Ag}(\text{O}_3\text{SCF}_3)]$	1:2	CH_2Cl_2	PNBE άσπρο ελαστικό	10	100
$[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8] /$ $[\text{Ag}(\text{O}_3\text{SCF}_3)]$	1:4	CH_2Cl_2	PNBE άσπρο ελαστικό	4	-
$[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8] /$ $[\text{Ag}(\text{O}_3\text{SCF}_3)]$	1:1	CH_2Cl_2	PNBE άσπρο ελαστικό	5	-
$[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8] /$ $[\text{Ag}(\text{O}_3\text{SCF}_3)]$	1:2	THF	-	-	-
$[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8] /$ $[\text{Ag}(\text{O}_3\text{SCF}_3)]$	1:2	ΤΟΛΟΥΟΛΙΟ	-	-	-
$[\text{Ph}_4\text{P}]_3[\text{Mo}_2\text{Cl}_9] /$ $[\text{Ag}(\text{O}_3\text{SCF}_3)]$	1:2	CH_2Cl_2	PNBE άσπρο ελαστικό	3	43
$[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Br})_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6] /$ $[\text{Ag}(\text{O}_3\text{SCF}_3)]$	1:2	CH_2Cl_2	PNBE άσπρο ελαστικό	10	53

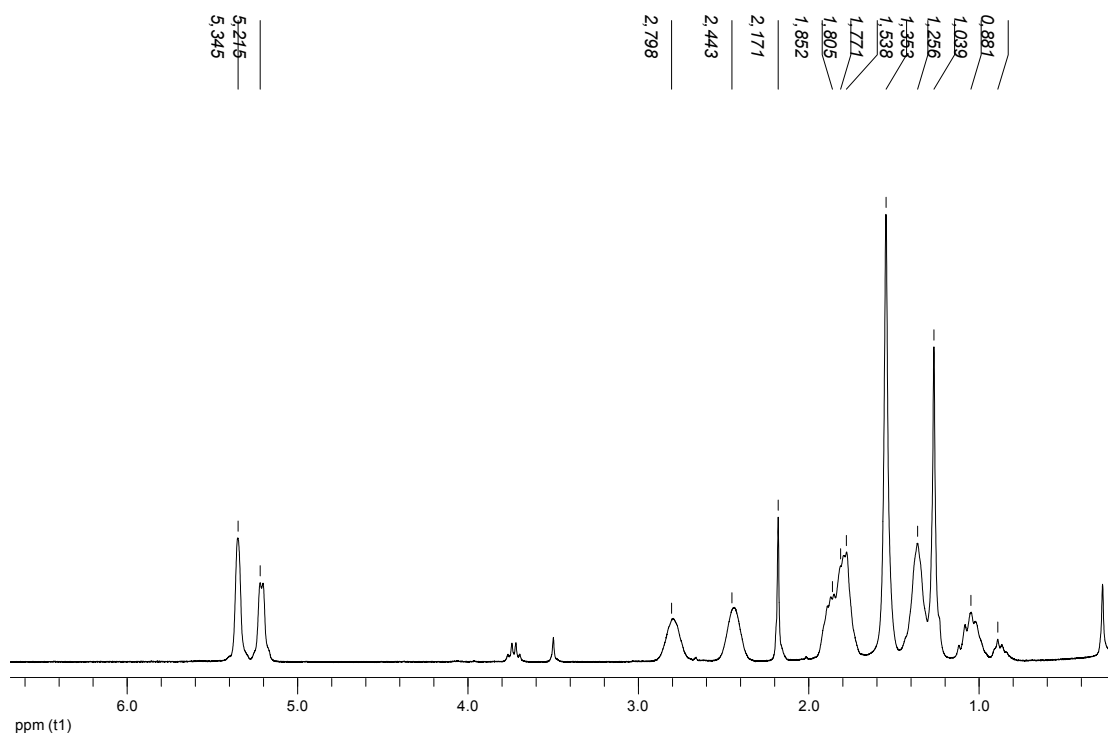
6.5.1.2 Φάσματα ^1H NMR Πολυνορβορνενίου

Στην εικόνα 6 απεικονίζεται το φάσμα ^1H NMR (CDCl_3) πολυνορβορνενίου που παρασκευάστηκε με καταλύτη $[\text{Ph}_4\text{P}]_3[\text{Mo}_2\text{Cl}_9]$ και συγκαταλύτη $[\text{Ag}(\text{O}_3\text{SCF}_3)]$ σε CH_2Cl_2 , σε θερμοκρασία δωματίου. Οι κορυφές στα 0,88 – 1,03 ppm αποδίδονται στα H_{7b} του σχήματος 53, το σήμα στα 1,25 – 1,35 ppm είναι χαρακτηριστικό του $\text{H}_{5b,6b}$, ενώ στα 1,35 – 1,85 ppm εμφανίζονται τα H_{5a} , $6a$, $7a$. Η ασθενής κορυφή με κέντρο τα 2,44 ppm και η πιο ισχυρή με κέντρο τα 2,79 ppm οφείλονται στα trans και cis αντίστοιχα, H_1 και H_4 . Τα

ολεφινικά υδρογόνα, H_2 και H_3 , εμφανίζουν σήμα στα 5,21 ppm (cis μονάδες) και 5,34 ppm (trans μονάδες) [125].

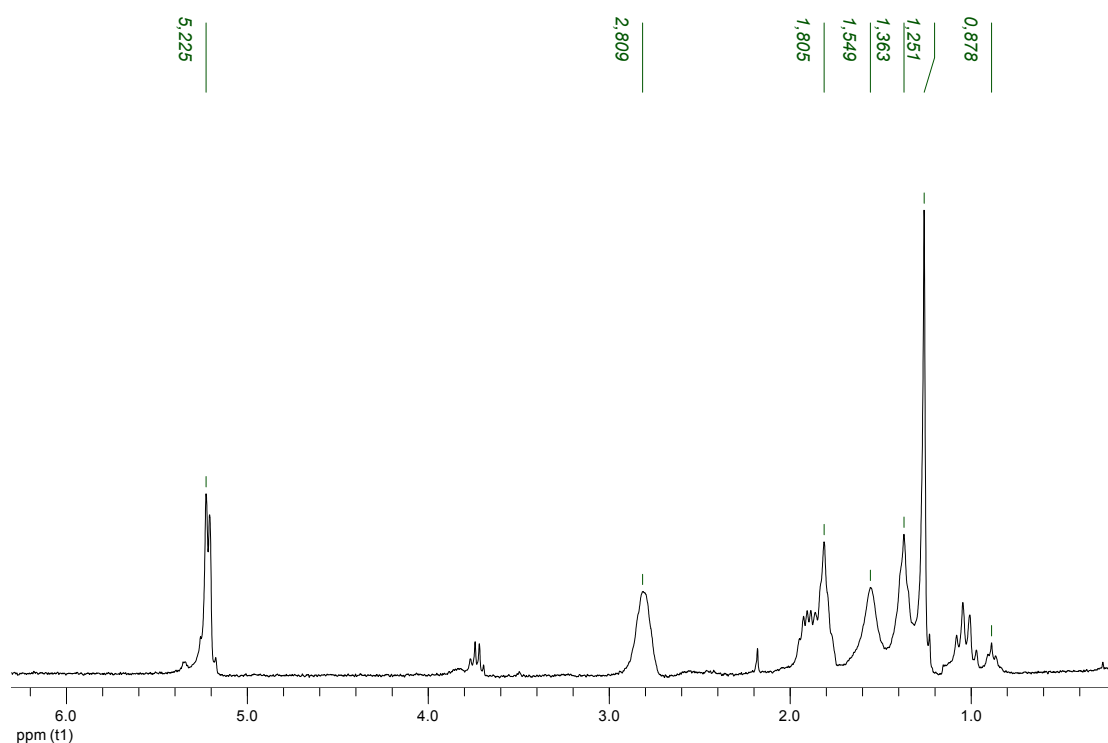


Σχήμα 53: Δομή PNBE με προσημειωμένα υδρογόνα και άνθρακες.



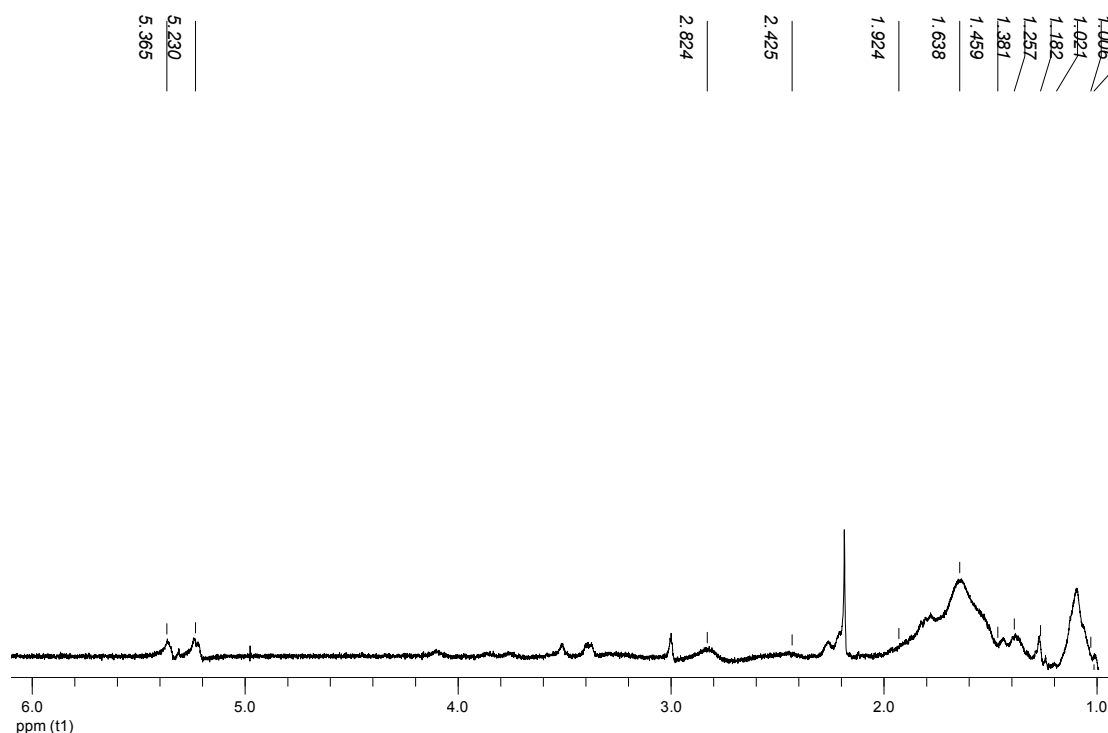
Εικόνα 6: 1H NMR φάσμα του προϊόντος της αντίδρασης του NBE με $[Ph_4P]_3[Mo_2Cl_9]$ Διαλύτης $CDCl_3$.

Στην εικόνα 7 απεικονίζεται το φάσμα ^1H NMR (CDCl_3) πολυνορβορνενίου που παρασκευάστηκε με καταλύτη $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$ και συγκαταλύτη $[\text{Ag}(\text{O}_3\text{SCF}_3)]$ σε CH_2Cl_2 , σε θερμοκρασία δωματίου. Οι κορυφές στα 0,87 – 1,03 ppm αποδίδονται στα H_{7b} του σχήματος 53, το σήμα στα 1,25 – 1,36 ppm είναι χαρακτηριστικό του $\text{H}_{5b,6b}$, ενώ στα 1,36 – 1,80 ppm εμφανίζονται τα $\text{H}_{5a, 6a, 7a}$. Η ισχυρή κορυφή με κέντρο τα 2,80 ppm οφείλεται στα *cis* H_1 και H_4 . Τα ολεφινικά υδρογόνα, H_2 και H_3 , εμφανίζουν σήμα στα 5,22 ppm (*cis* μονάδες) [2]. Η απουσία κορυφών στα 5,34 και 2,44 ppm (*trans* μονάδες) δηλώνει ότι το προϊόν δεν περιέχει ούτε σε μικρό ποσοστό το *trans*-ισομερές [125, 126].



Εικόνα 7: ^1H NMR φάσμα του προϊόντος της αντίδρασης του NBE με $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$.
Διαλύτης CDCl_3 .

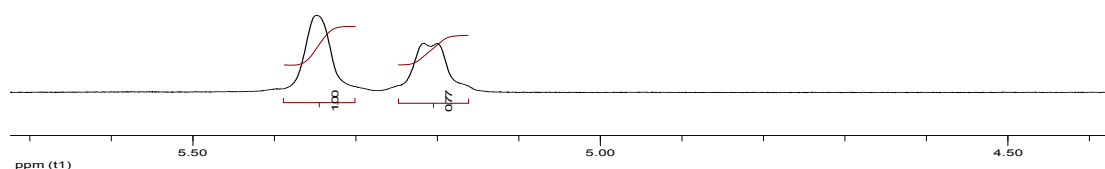
Στην εικόνα 8 απεικονίζεται το φάσμα ^1H NMR (CDCl_3) πολυνορβορνενίου που παρασκευάστηκε με καταλύτη $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Br})_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$ και συγκαταλύτη $[\text{Ag}(\text{O}_3\text{SCF}_3)]$ σε CH_2Cl_2 , σε θερμοκρασία δωματίου. Οι κορυφές στα 1,00 – 1,18 ppm αποδίδονται στα H_{7b} του σχήματος 53, το σήμα στα 1,25 – 1,38 ppm είναι χαρακτηριστικό του $\text{H}_{5b,6b}$, ενώ στα 1,38 – 1,92 ppm εμφανίζονται τα $\text{H}_{5a, 6a, 7a}$. Η ασθενής κορυφή με κέντρο τα 2,42 ppm και η πιο ισχυρή με κέντρο τα 2,82 ppm οφείλονται στα trans και cis αντίστοιχα, H_1 και H_4 . Τα ολεφινικά υδρογόνα, H_2 και H_3 , εμφανίζουν σήμα στα 5,23 ppm (cis μονάδες) και 5,36 ppm (trans μονάδες) [125].



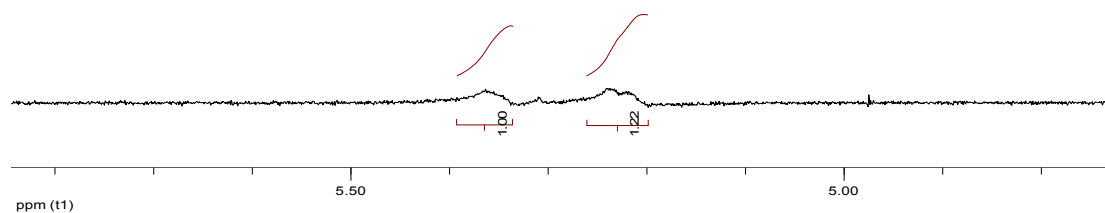
Εικόνα 8: ^1H NMR φάσμα του προϊόντος της αντίδρασης του NBE με $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Br})_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$. Διαλύτης CDCl_3 .

6.5.1.3 Υπολογισμός % cis Συστατικού στο Πολυνορβορνένιο

Από την αναλογική ένταση των σημάτων στα 5,22 ppm (cis μονάδες) και 5,35 ppm (trans μονάδες) υπολογίζεται η % περιεκτικότητα cis συστατικού στο πολυνορβορνένιο [126]. Για την περίπτωση πολυμερισμού με $[\text{Ph}_4\text{P}]_3[\text{Mo}_2\text{Cl}_9]$ βρέθηκε ίση προς 43% (εικόνα 9), ενώ κατά την αντίδραση με $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Br})_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$ παράχθηκε πολυμερές με 55% περιεκτικότητα σε cis συστατικό (εικόνα 10).



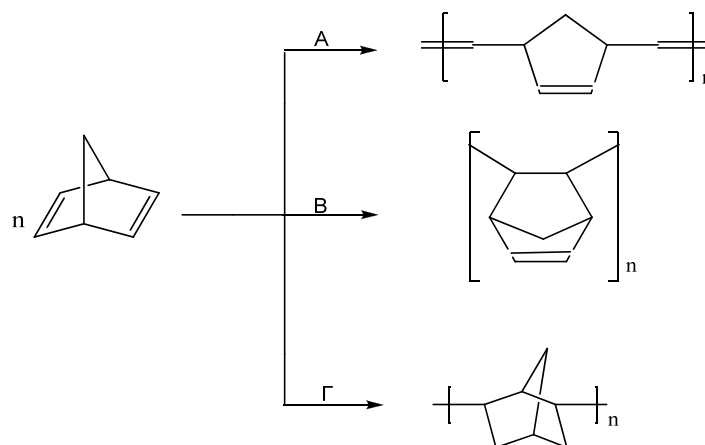
Εικόνα 9 : Υπολογισμός % cis συστατικού στο πολυνορβορνένιο που παράχθηκε με καταλύτη $[\text{Ph}_4\text{P}]_3[\text{Mo}_2\text{Cl}_9]$.



Εικόνα 10 : Υπολογισμός % cis συστατικού στο πολυνορβορνένιο που παράχθηκε με καταλύτη $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Br})_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$.

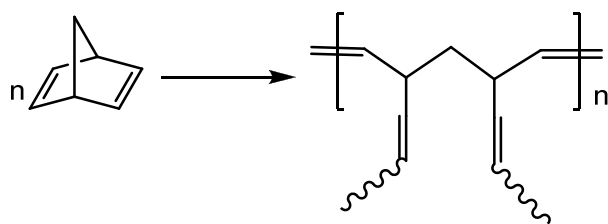
6.5.2 Πολυμερισμός Νορβορναδιενίου

Το νορβορναδιένιο (NBD) δύναται να πολυμερισθεί βάσει τριών πορειών (σχήμα 54): Με μεταθετικό πολυμερισμό με διάνοιξη δακτυλίου (Α), ο οποίος οδηγεί σε εναλλασσόμενες κυκλοπεντενικές και βινυλενικές μονάδες, με πολυμερισμό προσθήκης (Β) που έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία επαναλαμβανόμενων μονάδων νορβορναδιενίου, και με κατιοντικό πολυμερισμό (Γ). [127-130]. Στις δύο πρώτες περιπτώσεις, το προϊόν περιέχει διπλούς δεσμούς στο μόριό του, ενώ στην τρίτη περίπτωση, γίνεται σχάση και των δύο διπλών δεσμών του υποστρώματος, με αποτέλεσμα να μην υπάρχει κανένα είδος ακορεστότητας στο παραγόμενο πολυμερές [129].



Σχήμα 54 : Πιθανές πορείες για τον πολυμερισμό του νορβορναδιενίου.

Όταν η αρχική συγκέντρωση μονομερούς ξεπεράσει μια οριακή τιμή, είναι πιθανός ο σχηματισμός σκληρού, αδιάλυτου σε οργανικούς διαλύτες, πολυμερούς. Το γεγονός αυτό οφείλεται στη δημιουργία σταυροδεσμών (cross-linking) μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων [131], όπως φαίνεται στο σχήμα 55.



Σχήμα 55: Δημιουργία σταυροδεσμών μεταξύ πολυμερικών αλυσίδων νορβορναδιενίου.

6.5.2.1 Αποτελέσματα πολυμερισμού Νορβορναδιενίου

Σε ό,τι αφορά τον πολυμερισμό του NBD, πραγματοποιήθηκαν πειράματα με τρία διαφορετικά καταλυτικά συστήματα, υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες, όπως φαίνεται στον πίνακα 11.

Ο πολυμερισμός τόσο με $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$, όσο και με $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Br})_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$, έγινε μέσω κατιοντικού μηχανισμού όπως φανερώθηκε με φασματοσκοπία ^1H NMR (εικόνες 11, 12). Η λήψη φάσεων ^{13}C NMR δεν ήταν εφικτή, λόγω των σχετικά μικρών αποδόσεων των αντιδράσεων.

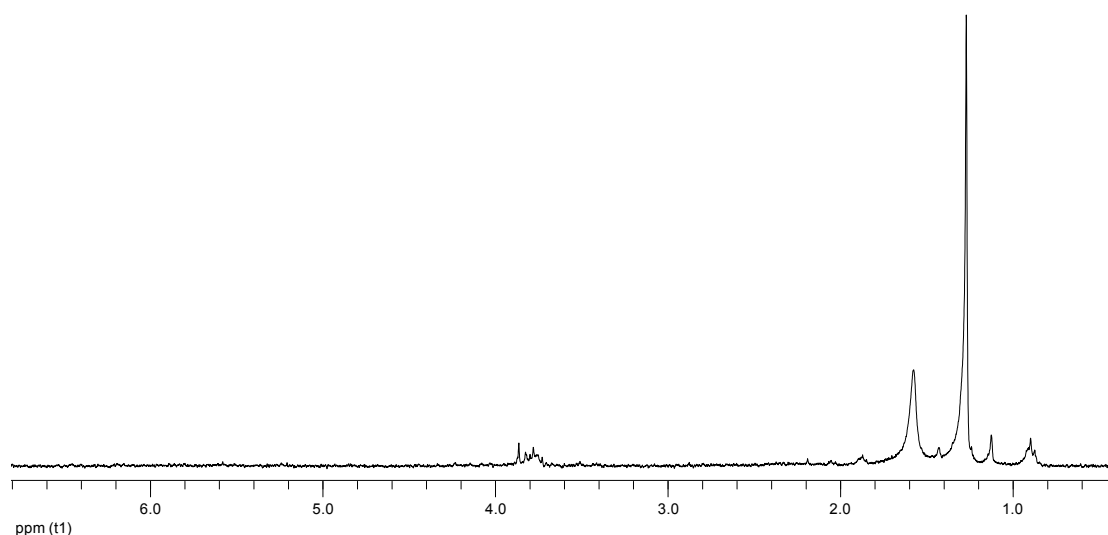
Στην περίπτωση του πειράματος με το σύμπλοκο $[\text{Ph}_4\text{P}]_3[\text{Mo}_2\text{Cl}_9]$, το προϊόν, όντας αδιάλυτο στους συνήθεις οργανικούς διαλύτες, δεν ήταν δυνατό να χαρακτηριστεί φασματοσκοπικά.

Πίνακας 11: Αποτελέσματα Πολυμερισμού NBD

ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ	ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ/ ΣΥΓΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	ΔΙΑΛΥΤΗΣ	ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ/ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ	ΑΠΟΔΟΣΗ (%)	ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΗ
$[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$ / $[\text{Ag}(\text{O}_3\text{SCF}_3)]$.	1:2	CH_2Cl_2	1:500	5	Κατιοντικός Πολυμερισμός
$[\text{Ph}_4\text{P}]_3[\text{Mo}_2\text{Cl}_9]$ / $[\text{Ag}(\text{O}_3\text{SCF}_3)]$.	1:2	CH_2Cl_2	1:500	-	αδιάλυτο
$(\text{nBu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Br})_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$ / $[\text{Ag}(\text{O}_3\text{SCF}_3)]$.	1:2	CH_2Cl_2	1:400	6	Κατιοντικός Πολυμερισμός

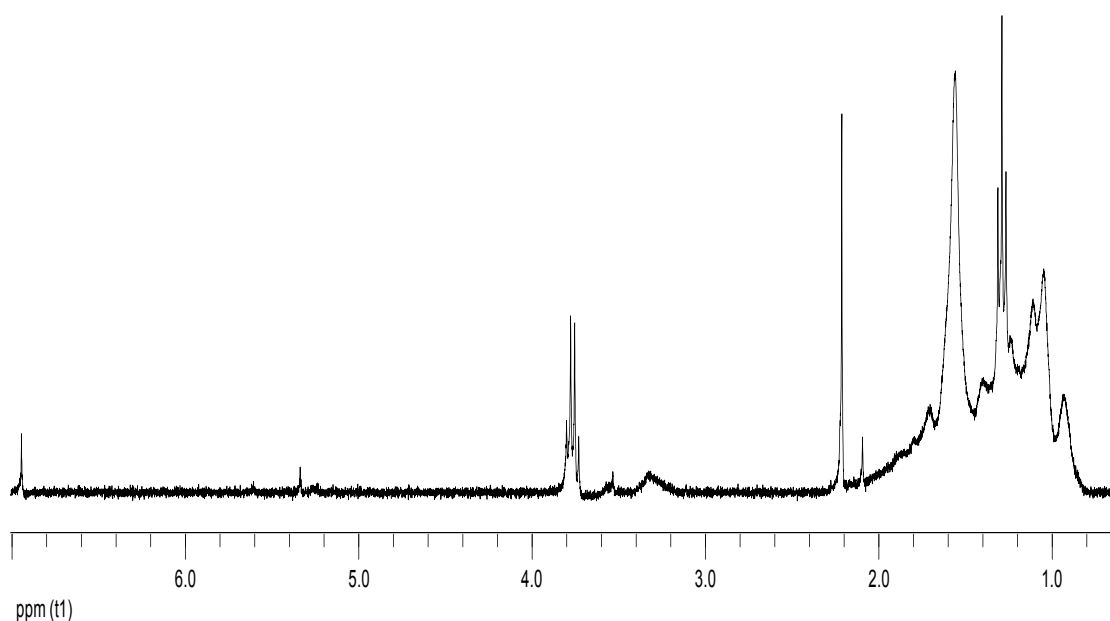
6.5.2.2 Φάσματα ^1H NMR PNBD

Στην εικόνα 11 απεικονίζεται το φάσμα ^1H NMR (CDCl_3) πολυνορβορναδιενίου που παρασκευάστηκε με καταλύτη $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$ και συγκαταλύτη $[\text{Ag}(\text{O}_3\text{SCF}_3)]$ σε CH_2Cl_2 , σε θερμοκρασία δωματίου. Η απουσία κορυφών στην ολεφινική περιοχή (4.5 - 6.5 ppm) υποδηλώνει ότι ο πολυμερισμός έλαβε χώρα μέσω κατιοντικού μηχανισμού, πορεία Γ του σχήματος 53, αντί για ROMP (πορεία Α).



Εικόνα 11 : ^1H NMR φάσμα του προϊόντος της αντίδρασης του NBD με $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$. Διαλύτης CDCl_3 .

Στην εικόνα 12 απεικονίζεται το φάσμα ^1H NMR (CDCl_3) πολυνορβορναδιενίου που παρασκευάστηκε με καταλύτη $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Br})_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$ και συγκαταλύτη $[\text{Ag}(\text{O}_3\text{SCF}_3)]$ σε CH_2Cl_2 , σε θερμοκρασία δωματίου. Η απουσία κορυφών στην ολεφινική περιοχή (4.5 - 6.5 ppm) υποδηλώνει ότι ο πολυμερισμός έλαβε χώρα μέσω κατιοντικού μηχανισμού.



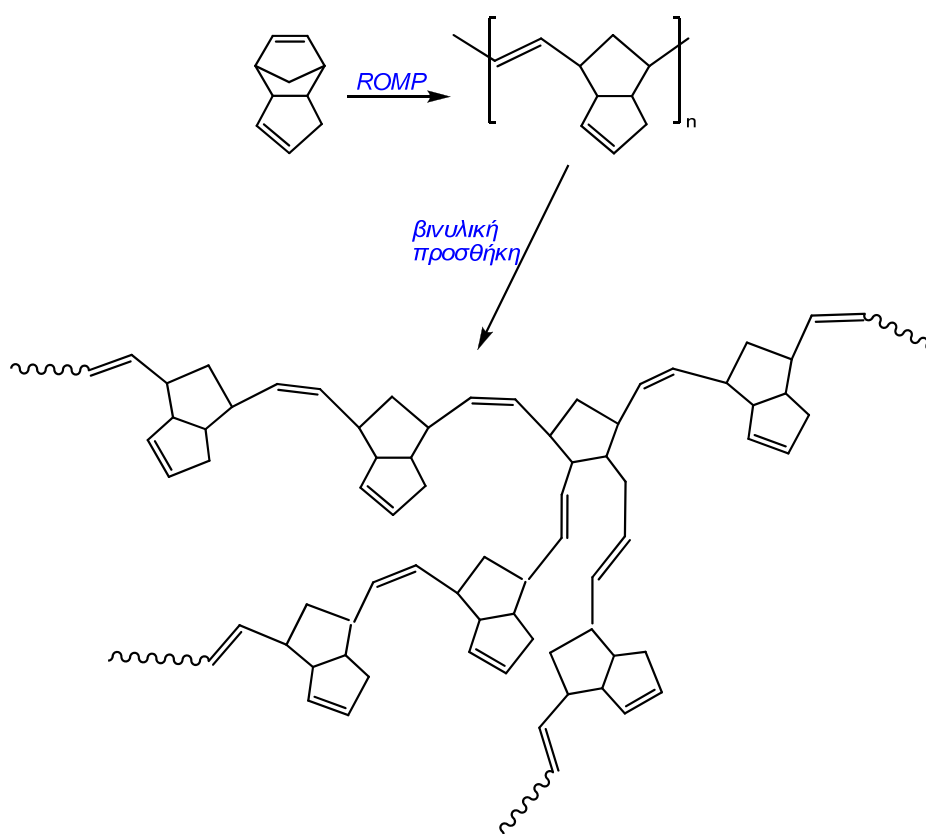
Εικόνα 12: ^1H NMR φάσμα του προϊόντος της αντίδρασης του NBD με $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Br})_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$. Διαλύτης CDCl_3 .

6.5.3 Πολυμερισμός Δικυκλοπενταδιενίου

Κατά τον πολυμερισμό του δικυκλοπενταδιενίου (DCPD), είναι δυνατό να παραχθεί τόσο το γραμμικό, ευδιάλυτο πολυμερές, όσο και το διακλαδισμένο, μή διαλυτό, κάτι που εξαρτάται από το εκάστοτε καταλυτικό σύστημα.

Η άποψη που επικρατούσε για περισσότερο από 25 χρόνια είναι ότι τόσο το γραμμικό όσο και το διακλαδισμένο πολυμερές προκύπτουν μέσω μεταθετικού πολυμερισμού, με διάνοιξη του νορβορνεϊκού ή του κυκλοπεντενικού δακτυλίου του μονομερούς αντίστοιχα.

Σύμφωνα όμως με νεότερα δεδομένα της βιβλιογραφίας, το διακλαδισμένο πολυδικυκλοπενταδιένιο παράγεται από το γραμμικό, μέσω μιας βινυλικής προσθήκης (Σχήμα 56) [132, 133].



Σχήμα 56 : Πολυμερισμός δικυκλοπενταδιενίου.

Το πολυδικυκλοπενταδιένιο (PDCPD) αποτελεί την πιο πρόσφατη προσθήκη στη λίστα των βιομηχανικών πολυμερών που παρασκευάζονται μέσω ROMP. Ιδιαίτερα κατά τον πολυμερισμό του ένδο-δικυκλοπενταδιενίου, το προϊόν είναι σκληρό και άκαμπτο, εξαιρετικής μηχανικής αντοχής. Γι'αυτό το λόγο βρίσκει πολλές εφαρμογές στη βιομηχανία οχημάτων [19].

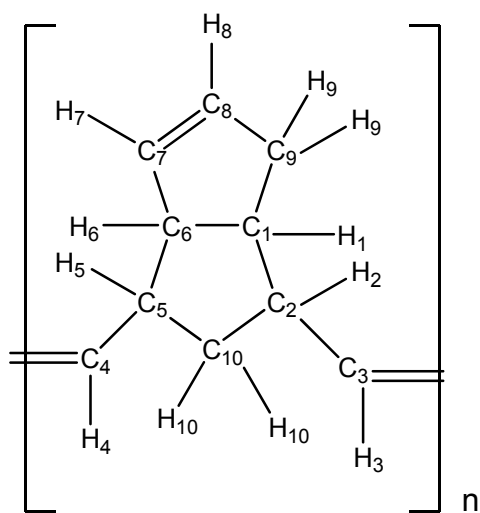
6.5.3.1 Αποτελέσματα πολυμερισμού Δικυκλοπενταδιενίου.

Ο πολυμερισμός του DCPD πραγματοποιήθηκε με το καταλυτικό σύστημα $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$ / $[\text{Ag}(\text{O}_3\text{SCF}_3)]$ σε διαλύτη CH_2Cl_2 και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το γεγονός ότι διαλύεται σε χλωροφόρμιο αποτελεί ένδειξη του ότι πρόκειται για το γραμμικό, ευδιάλυτο πολυμερές, το οποίο σχηματίζεται μέσω μεταθετικού πολυμερισμού με διάνοιξη του νορβορνενικού δακτυλίου του υποστρώματος (Σχήματα 51, 52).

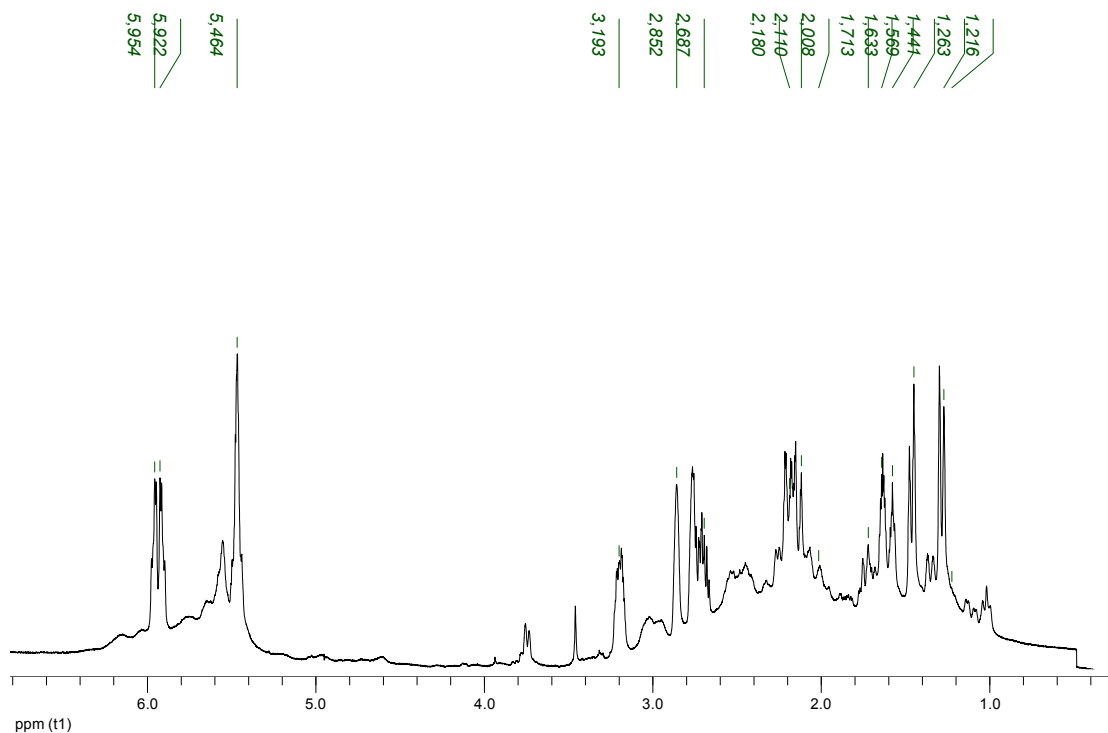
6.5.3.2 Φάσμα ^1H NMR PDPD

Στην εικόνα 13 παρουσιάζεται το φάσμα ^1H NMR (CDCl_3) πολυδικυκλοπενταδιενίου που παρασκευάστηκε με καταλύτη $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$ και συγκαταλύτη $[\text{Ag}(\text{O}_3\text{SCF}_3)]$ σε CH_2Cl_2 , σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Η ανάλυση του φάσματος φανερώνει ότι πρόκειται για το γραμμικό, διαλυτό σε CDCl_3 πολυμερές. Τα H_1 , H_9 , H_{10} του σχήματος 57 δίνουν σήμα στις περιοχές 2,00-2,18 ppm, 1,56-1,63 ppm και 1,21-1,39 ppm του φάσματος, αντίστοιχα. Το σήμα στα 3,19 ppm είναι χαρακτηριστικό των H_5 , H_2 , και αυτό στα 2,68 ppm αντιστοιχεί στο H_6 . Στην ολεφινική περιοχή του φάσματος, η κορυφή με κέντρο στα 5,95 ppm αντιστοιχεί στα H_7 , H_8 του σχήματος 55, ενώ αυτή στα 5,46 ppm αντιστοιχεί στα H_3 , H_4 του σχήματος 57 [134]. Τέλος, οι υπόλοιπες κορυφές οφείλονται στο αντισταθμιστικό κατιόν του καταλύτη που εγκλωβίστηκε στο πολυμερές.



Σχήμα 57: Δομή PDCPD με προσημειωμένα υδρογόνα και άνθρακες

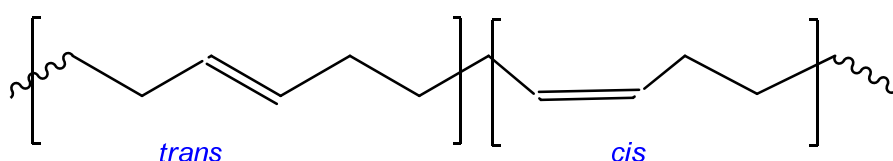


Εικόνα 13: ^1H NMR φάσμα του προϊόντος της αντίδρασης του DCPD με $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$. Διαλύτης CDCl_3 .

6.6 Πολυμερισμός Κυκλοολεφινών

6.6.1 Πολυμερισμός Κυκλοπεντενίου

Το κυκλοπεντένιο (CPE) είναι μια κυκλοολεφίνη με μικρή τάση δακτυλίου, γ'αυτό ο μεταθετικός πολυμερισμός του απαιτεί δραστικές συνθήκες για να επιτευχθεί [135]. Το παραγόμενο πολυμερές, πολυκυκλοπεντένιο (PCPE), αποτελεί μία ακόρεστη γραμμική ένωση, η δομική μονάδα της οποίας μπορεί να πάρει *cis* ή *trans* γεωμετρική διαμόρφωση [136] (Σχήμα 58).



Σχήμα 58 : Γεωμετρικές διαμορφώσεις της δομικής μονάδας του πολυκυκλοπεντενίου

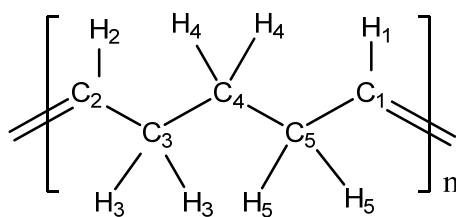
6.6.2 Αποτελέσματα πολυμερισμού κυκλοπεντενίου

Παρά το γεγονός ότι, όπως προαναφέρθηκε στην παρ. 6.6.1, απαιτούνται ιδιαίτερες συνθήκες για τον μεταθετικό πολυμερισμό του CPE, αυτός επιτεύχθηκε (απόδοση 6%) με το καταλυτικό σύστημα $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$ / $[\text{Ag}(\text{O}_3\text{SCF}_3)]$ σε διαλύτη CH_2Cl_2 και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

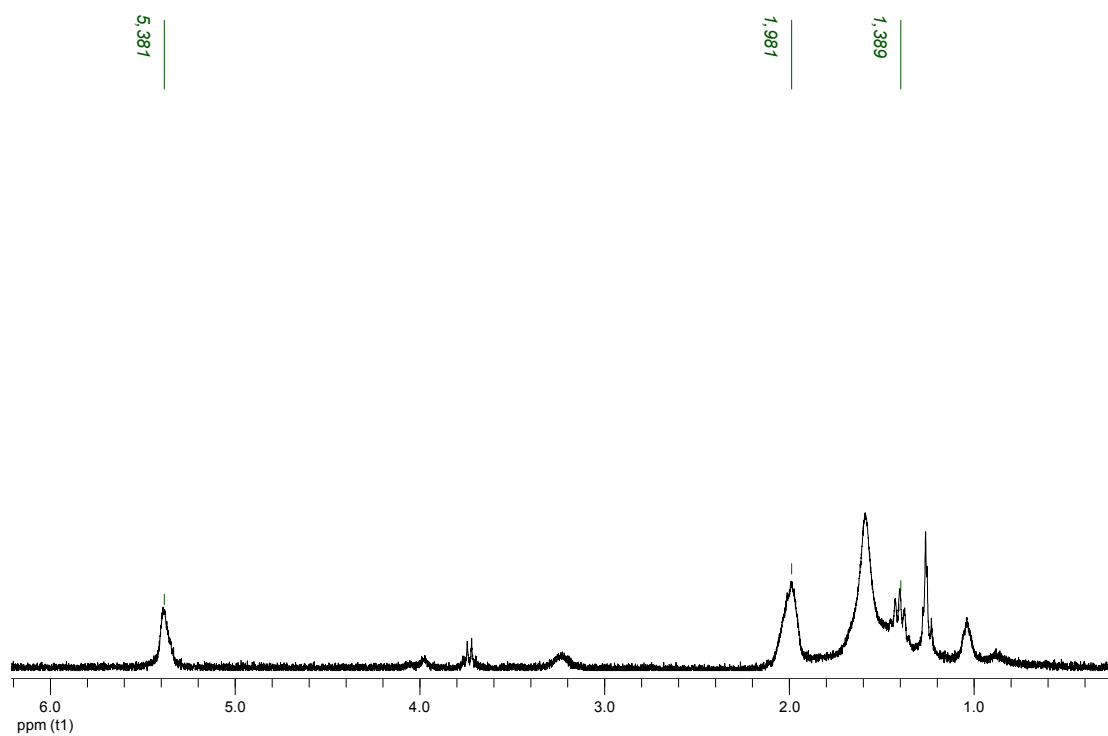
6.6.3 Φάσμα ^1H NMR PCPE

Στην εικόνα 14 παρουσιάζεται το φάσμα ^1H NMR (CDCl_3) πολυκυκλοπεντενίου που παρασκευάστηκε με καταλύτη $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$ και συγκαταλύτη $[\text{Ag}(\text{O}_3\text{SCF}_3)]$ σε CH_2Cl_2 , σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Η τετραπλή κορυφή με κέντρο στα 1,38 ppm αποδίδεται στο H_4 του σχήματος 59. Το σήμα στα 1,98 ppm είναι χαρακτηριστικό των H_3 , H_5 , ενώ η κορυφή με κέντρο στα 5,38 ppm (ολεφινική περιοχή) αντιστοιχεί στα H_1 , H_2 του σχήματος 59. Οι υπόλοιπες κορυφές οφείλονται στο αντισταθμιστικό κατιόν του καταλύτη που εγκλωβίστηκε στο πολυμερές [137].



Σχήμα 59: Δομή PCPE με προσημειωμένα υδρογόνα και άνθρακες

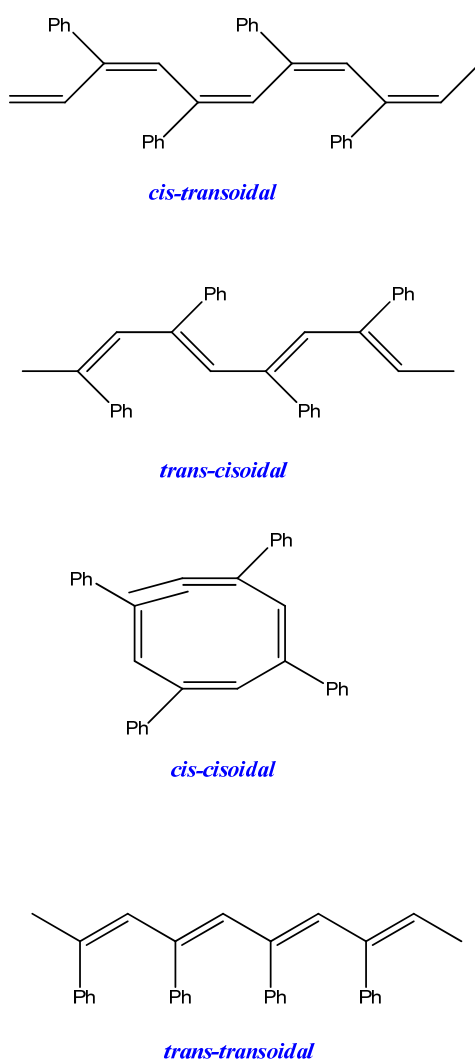


Εικόνα 14: ^1H NMR φάσμα του προϊόντος της αντίδρασης του CPE με $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$.
Διαλύτης CDCl_3 .

6.7 Πολυμερισμός αλκινίων.

6.7.1 Πολυμερισμός Φαινυλακετυλενίου.

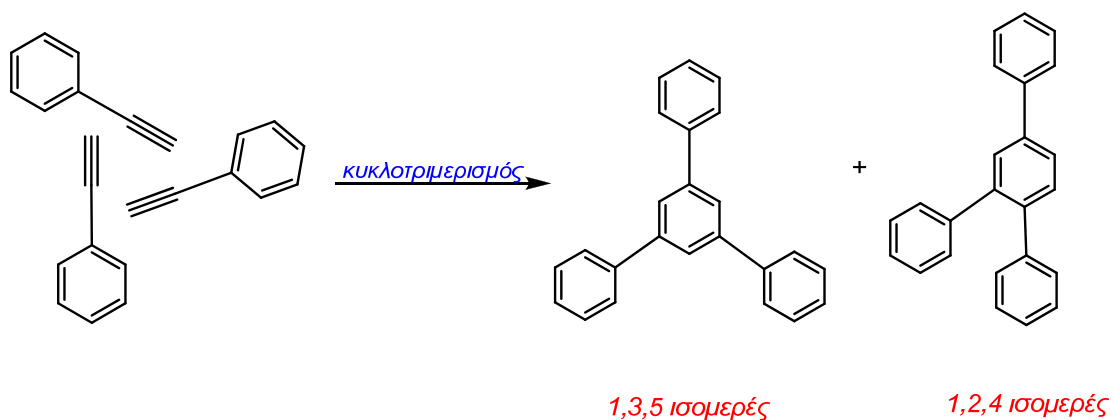
Ο πολυμερισμός του φαινυλακετυλενίου (PA) αποτελεί αντίδραση μεγάλης σημασίας, λόγω του ότι τα παραγόμενα πολυμερή, εξ' αιτίας του συζυγιακού συστήματος διπλών δεσμών που περιέχουν, χαρακτηρίζονται από ενδιαφέρουσες φυσικοχημικές ιδιότητες, όπως ηλεκτρική αγωγιμότητα, μή γραμμικές οπτικές ιδιότητες, παραμαγνητισμός, χημειοφωταύγεια κ.ά. [138]. Γ' αυτό το λόγο βρίσκουν εφαρμογές στο πεδίο των ηλεκτρονικών, των ηλεκτροοπτικών και της ηλεκτροχημείας. Οι πιθανές γεωμετρικές δομές των λαμβανόμενων πολυμερών απεικονίζονται στο σχήμα 60.



Σχήμα 60 : Στερεοϊσομερή του πολυφαινυλακετυλενίου.

Στη δομή *cis-transoidal* οι υποκαταστάτες Ph, H βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο αναφορικά με το διπλό δεσμό, αλλά σε διαφορετικό ως προς τον απλό δεσμό. Αντίθετα, στη δομή *trans-cisoidal* οι υποκαταστάτες Ph, H βρίσκονται σε διαφορετικό επίπεδο σε ό,τι αφορά το διπλό δεσμό και στο ίδιο σε σχέση με τον απλό δεσμό. Η δομή *cis-cisoidal* περιέχει αιθυλενικές ενότητες όπου όλοι οι υποκαταστάτες βρίσκονται από την ίδια πλευρά του επιπέδου, ανεξάρτητα από το αν παρεμβάλλεται μεταξύ τους απλός ή διπλός δεσμός. Τέλος, στη δομή *trans-transoidal* βρίσκονται σε διαφορετική πλευρά του επιπέδου, τόσο ως προς τον απλό όσο και ως προς το διπλό δεσμό [138, 139].

Στην περίπτωση που τρεις ακετυλενικοί τριπλοί δεσμοί κυκλοποιηθούν κατά τέτοιο τρόπο ώστε να σχηματιστεί βενζολικός δακτύλιος, συμμετρικά ή μη συμμετρικά υποκατεστημένος, τότε παράγεται το 1,3,5 κυκλοτριμερές ή το 1,2,4 κυκλοτριμερές αντίστοιχα (σχήμα 61) [139].



Σχήμα 61 : Κυκλοτριμερισμός φαινυλακετυλενίου.

6.7.1.1 Αποτελέσματα αντιδράσεων με Φαινυλακετυλένιο.

Σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα, τα περισσότερα από τα συστήματα που καταλύουν τον Μεταθετικό Πολυμερισμό Κυκλολεφινών δύνανται να χρησιμοποιηθούν επιτυχώς και στον πολυμερισμό υποκατεστημένων ακετυλενίων [140]. Για το λόγο αυτό, στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, τα καταλυτικά συστήματα που αποδείχθηκε να ευνοούν την αντίδραση ROMP δοκιμάστηκαν σε αντιδράσεις με φαινυλακετυλένιο.

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα με τρία διαφορετικά καταλυτικά συστήματα, υπό τις αυτές πειραματικές συνθήκες (θερμοκρασία, χρόνος αντίδρασης, αναλογία συμπλόκου/συγκатаλύτη, διαλύτης). Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον πίνακα 12. Σε κάθε περίπτωση το προϊόν χαρακτηρίστηκε με φασματοσκοπία ^1H NMR (εικόνες 15, 16, 17).

Πίνακας 12 : Αποτελέσματα αντιδράσεων με PA

ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ	ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ/ ΣΥΝΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	ΔΙΑΛΥΤΗΣ	ΚΑΤΑΛΥΤΗΣ/ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ	ΠΡΟΪΟΝ
$[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$ / $[\text{Ag}(\text{O}_3\text{SCF}_3)]$.	1:2	CH_2Cl_2	1:300	PPA-1,3,5 TPB- 1,2,4 TPB
$[\text{Ph}_4\text{P}]_3[\text{Mo}_2\text{Cl}_9]$ / $[\text{Ag}(\text{O}_3\text{SCF}_3)]$.	1:2	CH_2Cl_2	1:300	PPA-1,2,4 TPB
$(\text{nBu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Br})_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$ / $[\text{Ag}(\text{O}_3\text{SCF}_3)]$.	1:2	CH_2Cl_2	1:300	PPA-1,3,5 TPB

6.7.1.2 Φάσματα ^1H NMR προϊόντων αντιδράσεων με PA.

Κατά την αντίδραση φαινυλακετυλενίου με $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$ παρουσία συγκαταλύτη $[\text{Ag}(\text{O}_3\text{SCF}_3)]$, σε διαλύτη CH_2Cl_2 , λαμβάνεται μίγμα πολυφαινυλακετυλενίου και των κυκλοτριμερών 1,2,4 τριφαινυλοβενζολίου και 1,3,5 τριφαινυλοβενζολίου.

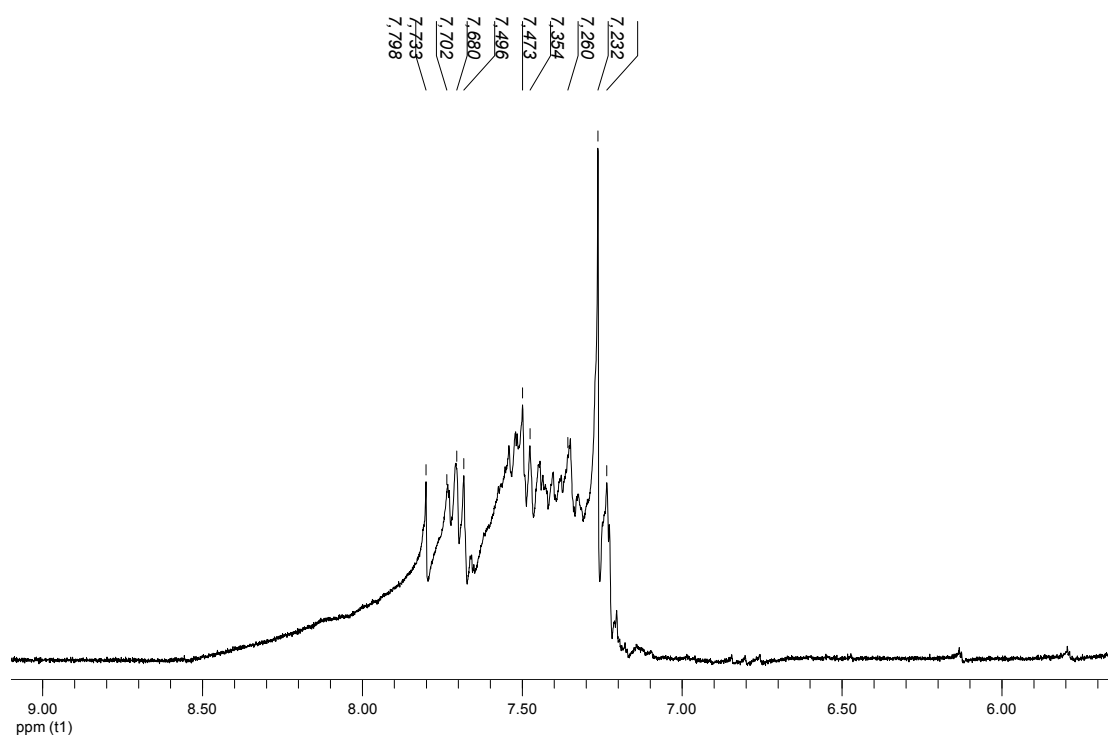
Στην εικόνα 15 απεικονίζεται το φάσμα ^1H NMR (CDCl_3) του προϊόντος της αντίδρασης του $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$ με φαινυλακετυλένιο, παρουσία $[\text{Ag}(\text{O}_3\text{SCF}_3)]$.

Παρατηρώντας την περιοχή από 5,50 μέχρι 8,00 ppm, φαίνεται ότι δεν υπάρχουν κορυφές στα 5,84, 6,63 και 6,95 ppm, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το προϊόν δεν περιέχει ούτε ίχνος πολυφαινυλακετυλενίου με δομή *cis-transoidal* [141]. Αντιθέτως υπάρχει απορρόφηση μόνο στην περιοχή 7,00-8,20 ppm.

Πιο συγκεκριμένα, παρατηρείται μια πλατειά κορυφή με κέντρο περίπου στα 7,49 ppm η οποία οφείλεται στα υδρογόνα των φαινυλίων αλλά και στα ολεφινικά υδρογόνα της κύριας αλυσίδας πολυφαινυλακετυλενίου με δομή *trans-cisoidal*, αφού είναι η μόνη δομή που όλα τα υδρογόνα της εμφανίζονται στο ίδιο πεδίο [141].

Η κορυφή στα 7,73 ppm αντιστοιχεί στα 2,4,6 υδρογόνα του 1,3,5 τριφαινυλοβενζολίου. Η τετραπλή με κέντρο στα 7,68 ppm αποδίδεται στα μέτα-υδρογόνα του φαινυλίου, ενώ οι κορυφές στα 7,47 και 7,23 ppm αντιστοιχούν στα όρθο-υδρογόνα και στο πάρα-υδρογόνο του φαινυλίου του 1,3,5 τριφαινυλοβενζολίου [141-143].

Τέλος, η απλή κορυφή στα 7,79 ppm αντιστοιχεί στα 3,5,6 υδρογόνα του 1,2,4 τριφαινυλοβενζολίου [141]. Η κορυφή στα 7,26 ppm οφείλεται στο διαλύτη, CDCl_3 .

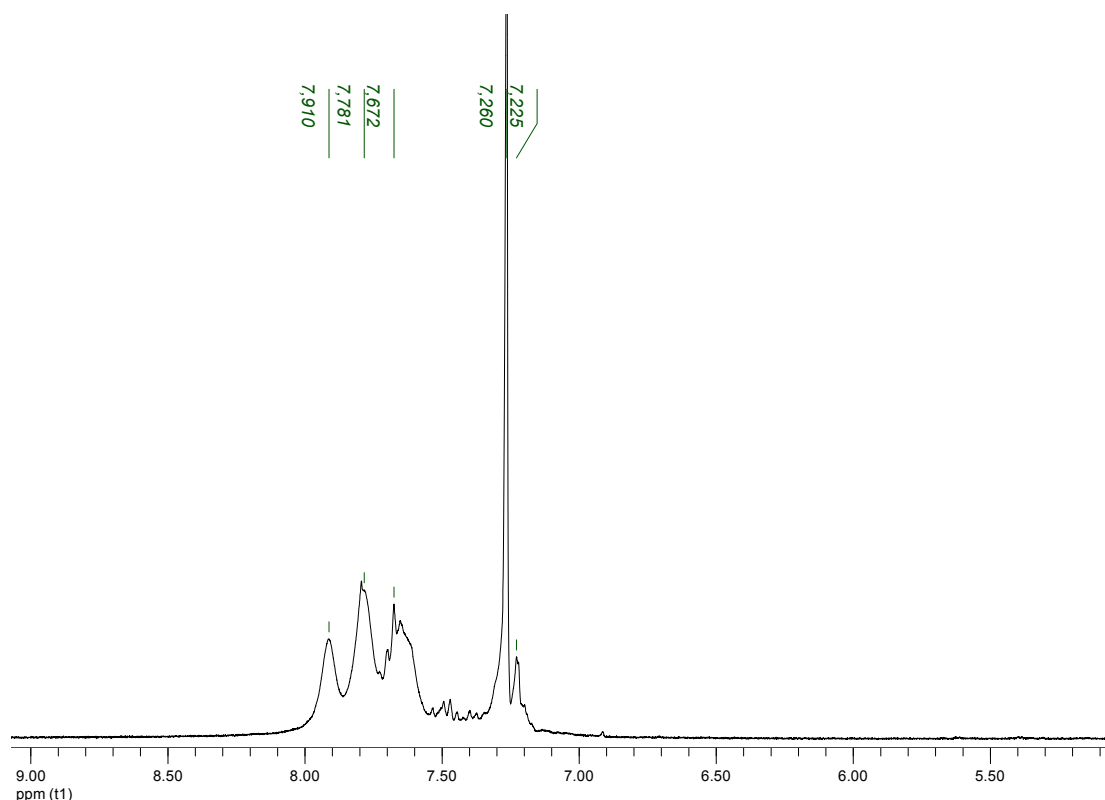


Εικόνα 15: ^1H NMR φάσμα του προϊόντος της αντίδρασης του PA με $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$.
 Διαλύτης CDCl_3 .

Κατά την αντίδραση φαινυλακετυλενίου με $[\text{Ph}_4\text{P}]_3[\text{Mo}_2\text{Cl}_9]$ παρουσία συγκαταλύτη AgCF_3SO_3 , σε διαλύτη CH_2Cl_2 , λαμβάνεται μίγμα πολυφαινυλακετυλενίου και 1,2,4 τριφαινυλοβενζολίου.

Στην εικόνα 16 απεικονίζεται το φάσμα ^1H NMR (CDCl_3) του προϊόντος της αντίδρασης του $[\text{Ph}_4\text{P}]_3[\text{Mo}_2\text{Cl}_9]$ με φαινυλακετυλένιο, παρουσία $[\text{Ag}(\text{O}_3\text{SCF}_3)]$. Παρατηρώντας την περιοχή από 5,50 μέχρι 8,00 ppm, φαίνεται ότι δεν υπάρχουν κορυφές στα 5,84, 6,63 και 6,95 ppm, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το προϊόν δεν περιέχει ούτε ίχνος πολυφαινυλακετυλενίου με δομή *cis-transoidal* [139]. Αντιθέτως υπάρχει απορρόφηση μόνο στην περιοχή 7,00-8,00 ppm. Η ύπαρξη πεπλατισμένων κορυφών δηλώνει την παρουσία πολυμερούς με δομή *trans-cisoidal*, αφού είναι η μόνη δομή που όλα τα υδρογόνα της εμφανίζονται στο ίδιο πεδίο [141].

Οι κορυφές στα 7,91, 7,78, 7,67 και 7,22 ppm οφείλονται στα υδρογόνα των φαινυλίων αλλά και της κύριας αλυσίδας του 1,2,4 τριφαινυλοβενζολίου [141]. Τέλος, η κορυφή στα 7,26 ppm οφείλεται στο διαλύτη, CDCl_3 .



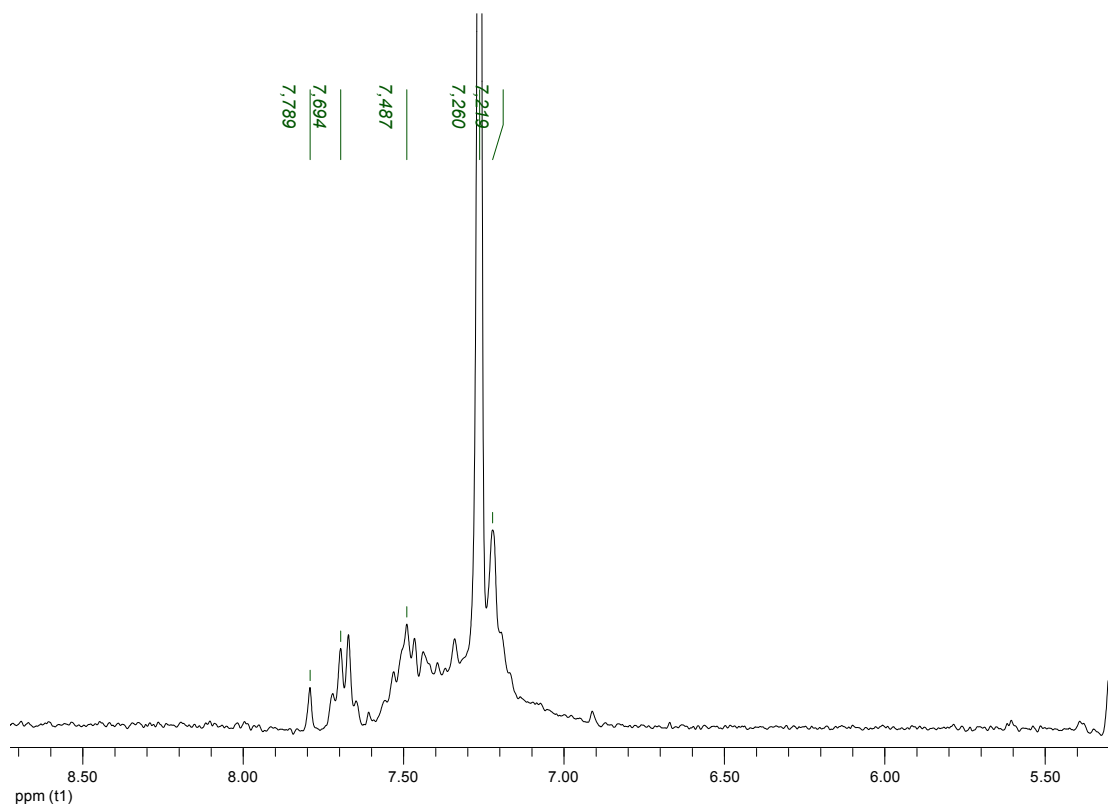
Εικόνα 16 : ^1H NMR φάσμα του προϊόντος της αντίδρασης του PA με $[\text{Ph}_4\text{P}]_3[\text{Mo}_2\text{Cl}_9]$.
Διαλύτης CDCl_3 .

Στην εικόνα 17 απεικονίζεται το φάσμα ^1H NMR (CDCl_3) του προϊόντος της αντίδρασης της πλειάδας $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Br})_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$ με φαινυλακετυλένιο, παρουσία $[\text{Ag}(\text{O}_3\text{SCF}_3)]$.

Παρατηρώντας την περιοχή από 5,50 μέχρι 8,00 ppm, φαίνεται ότι δεν υπάρχουν κορυφές στα 5,84, 6,63 και 6,95 ppm, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το προϊόν δεν περιέχει ούτε ίχνος πολυφαινυλακετυλενίου με δομή *cis-transoidal* [141]. Αντιθέτως υπάρχει απορρόφηση μόνο στην περιοχή 7,00-7,80 ppm.

Πιο συγκεκριμένα, παρατηρείται μια πλατειά κορυφή με κέντρο περίπου στα 7,20 ppm η οποία οφείλεται στα υδρογόνα των φαινυλίων αλλά και στα ολεφινικά υδρογόνα της κύριας αλυσίδας πολυφαινυλακετυλενίου με δομή *trans-cisoidal*, αφού είναι η μόνη δομή που όλα τα υδρογόνα της εμφανίζονται στο ίδιο πεδίο [141].

Η απλή κορυφή στα 7,78 ppm αντιστοιχεί στα 2,4,6 υδρογόνα του 1,3,5 τριφαινυλοβενζολίου. Η τετραπλή με κέντρο στα 7,69 ppm αποδίδεται στα μέτα-υδρογόνα του φαινυλίου, ενώ οι κορυφές στα 7,48 και 7,22 ppm αντιστοιχούν στα όρθο-υδρογόνα και στο πάρα-υδρογόνο του φαινυλίου του 1,3,5 τριφαινυλοβενζολίου [141-143].



Εικόνα 17: ^1H NMR φάσμα του προϊόντος της αντίδρασης του PA με $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-Br})_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$. Διαλύτης CDCl_3 .

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής πραγματοποιήθηκε η *σύνθεση των συμπλόκων* $A_4[Mo_2Cl_8]$ **(1)** {**1a**: $K_4[Mo_2Cl_8]$ **1b**: $[NH_4]_4[Mo_2Cl_8]$ **1c**: $[Et_4N]_4[Mo_2Cl_8]$ }, $[Ph_4P]_3[Mo_2HCl_8]$ **(2)**, $[^nBu_4N]_3[Mo_2HCl_8]$ **(3)**, $[Ph_4P]_3[Mo_2Cl_9]$ **(4)**, $[^nBu_4N]_3[Mo_2Cl_9]$ **(5)**, $[^nBu_4N]_2[Re_2Cl_8]$ **(6)**, καθώς και η *μελέτη της καταλυτικής τους δραστηρότητας* σε αντιδράσεις μεταθετικού πολυμερισμού αλκινίων (PA, φαινυλακετυλένιο), κυκλοολεφινών (CPE, κυκλοπεντένιο) και δικυκλοολεφινών [(NBE, νορβορνένιο), (NBD, νορβορναδιένιο)].

Τα παραπάνω σύμπλοκα παρασκευάστηκαν σύμφωνα με γνωστές βιβλιογραφικές μεθόδους. Προσπάθειες να απομονωθούν τα καινούργια $[^nBu_4N]_3[Mo_2Br_9]$ και $[^nBu_4N]_3[Mo_2I_9]$ είχαν ως αποτέλεσμα το σχηματισμό μιγμάτων, μή ευκόλως διαχωριζομένων στα συστατικά τους, λόγω της ευαισθησίας τους έναντι στο οξυγόνο και την υγρασία. Παρ' όλα αυτά, με κλασματικές κρυσταλλώσεις *απομονώθηκε η τριπυρηνική πλειάδα* $[^nBu_4N]_2[Mo_3(\mu_3-Br)_2(\mu-Br)_3Br_6]$ **(7)** και η *τετραπυρηνική* $[^nBu_4N]_2[Mo_4(\mu-I)_8I_4(\mu_4-O)]$ **(8)**.

Η πλειάδα **(7)** είναι σταθερή τόσο σε στερεή κατάσταση όσο και σε διάλυμα. Έτσι, χαρακτηρίστηκε πλήρως με στοιχειακή ανάλυση, φασματοσκοπίες UV-Vis, IR και ESI-MS καθώς και με κυκλική βολταμμετρία και κρυσταλλογραφία ακτίνων-X. Η κρυσταλλική δομή της (βλ. εικόνα 1, σελ. 125), φανερώνει μια τριγωνική διευθέτηση, όπου τα τρία άτομα Mo σχηματίζουν ένα ισοσκελές τρίγωνο, οι πλευρές του οποίου γεφυρώνονται από άτομα Br, ενώ υπάρχουν και δύο τριπλές γέφυρες Br εκατέρωθεν του επιπέδου του τριγώνου. Τέλος, υπάρχουν δύο τελικοί υποκαταστάτες Br ανά άτομο Mo. Τόσο τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα, όσο και οι θεωρητικοί υπολογισμοί που πραγματοποιήθηκαν συνηγορούν υπέρ της άποψης ότι τα μεταλλικά κέντρα συγκρατούνται μεταξύ τους όχι μέσω αλληλεπικάλυσης μεταξύ των τροχιακών, αλλά μέσω αντισιδηρομαγνητικής σύζευξης.

Η τετραπυρηνική πλειάδα **(8)** επίσης χαρακτηρίστηκε κρυσταλλογραφικά. Η ένωση (βλ. εικόνα 5 σελ. 134), εμφανίζει επίπεδη ρομβοειδή διαμόρφωση, με

τα τέσσερα μεταλλικά κέντρα να βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο. Σε κάθε δύο διαδοχικά άτομα Mo αντιστοιχούν δύο γεφυρωτικοί ιωδοϋποκαταστάτες, ενώ σε κάθε άτομο Mo ένας τερματικός ιωδοϋποκαταστάτης. Τη συνολική δομή συμπληρώνει ένα άτομο μ -O που βρίσκεται εκτός του επιπέδου που ορίζουν τα τέσσερα μεταλλικά κέντρα.

Οι ενώσεις **2-7** δεν δρουν από μόνες τους ως απαρχητές, υπό διάφορες πειραματικές συνθήκες. Κατά την ενεργοποίησή τους όμως με συγκαταλύτη $[Ag(O_3SCF_3)]$ επάγουν σε μικρή απόδοση τον πολυμερισμό και κυκλοτριμερισμό φαινυλακετυλενίου (**PA**), καθώς και την ROMP συγκεκριμένων μονο- και δι- κυκλολεφινών [νορβορνένιο (**NBE**), νορβορναδιένιο (**NBD**), δίκυκλοπενταδιένιο (**DCPD**), κυκλοπεντένιο (**CPE**)].

Αναλυτικότερα, η αντίδραση της ένωσης (**6**) με PA παράγει *trans*-πολυφαινυλακετυλένιο (*trans*-PPA) και μίγμα των κυκλοτριμερών 1,2,4-τριφαινυλοβενζόλιο / 1,3,5-τριφαινυλοβενζόλιο ενώ, κατά την αντίδραση της ένωσης (**4**) με PA παράγεται *trans*-PPA και μόνο το 1,2,4-τριφαινυλοβενζόλιο. Αντίστοιχα, η ένωση (**7**) επάγει το σχηματισμό *trans*-PPA και μόνο του 1,3,5-τριφαινυλοβενζολίου. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι κατά τον πολυμερισμό του νορβορνενίου με το σύμπλοκο (**6**), παράγεται σχεδόν αποκλειστικά το *cis* ισομερές. Τα κυκλοτριμερή και πολυμερή χαρακτηρίστηκαν με τεχνικές IR και NMR.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

Ξενόγλωσσος Όρος	Ελληνικός Όρος
Coordination Theory	Θεωρία Συναρμογής
Cross-linking	Δημιουργία Σταυροδεσμών
Eclipsed	Εκλειπτική
Metal Atom Cluster Compound	Μεταλλική Πλειάδα
Ring Closing Metathesis	Μετάθεση με σχηματισμό Δακτυλίου
Ring Opening Metathesis Polymerization	Μεταθετικός Πολυμερισμός με Διάνοιξη Δακτυλίου
Staggered	Διαβαθμισμένη
Well Defined	Καλά Χαρακτηρισμένοι

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

Å	Angstrom
acac	Ακετυλακετονικό ιόν
ADMET	Acyclic Diyne Metathesis
Ar	Αρύλιο
Bu	βουτύλιο
cod	κυκλοοκταδιένιο
Cp	Κυκλοπενταδιενύλιο
Cp*	n ⁵ - πενταμεθυλοκυκλοπενταδιενύλιο
CPE	κυκλοπεντένιο
CV	Κυκλική Βολταμμετρία
DCPD	Δικυκλοπενταδιένιο
deg	βαθμός
DMF	Διμεθυλοφορμαμίδιο
dmp	διμεθοξυπροπάνιο
ΔG	Μεταβολή ελεύθερης ενέργειας
ΔH	Μεταβολή ενθαλπίας
ΔS	Μεταβολή εντροπίας
EPR	Ηλεκτρονικός Παραμαγνητικός Συντονισμός
ESBO	Οκτάεδρα που μοιράζονται μία κορυφή
ESI-MS	Φασματομετρία μάζας ιονισμού με ηλεκτροψεκασμό
Et	Αιθύλιο
far	Άπω
Fc	Φερροκένιο
FSBO	Οκτάεδρα που μοιράζονται μία έδρα
HH	Ισομέρεια σύνδεσης κεφαλή-κεφαλή

HT	Ισομέρεια σύνδεσης κεφαλή-ουρά
in situ	Επί τόπου
IR	Υπέρυθρη ακτινοβολία
k_i	Σταθερά ταχύτητας έναρξης
k_p	Σταθερά ταχύτητας διάδοσης
M	Μεταλλικό κέντρο
Me	Μεθύλιο
n	κανονικό
NBD	Νορβορναδιένιο
NBE	Νορβορνένιο
NMR	Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός
PA	Φαινυλακετυλένιο
PCPE	Πολυκυκλοπεντένιο
PDPD	Πολυδικυκλοπενταδιένιο
Ph	Φαινύλιο
PNBD	Πολυνορβορναδιένιο
PPA	Πολυφαινυλακετυλένιο
Pr	Προπύλιο
RCM	Μετάθεση με κλείσιμο δακτυλίου
ROMP	Μεταθετικός Πολυμερισμός με διάνοιξη δακτυλίου
s	Δευτεροταγές
TBA	Τετραβουτυλαμμώνιο
t	Τεταρτοταγές
THF	Τετραϋδροφουράνιο
TMSP	Τετραμεθυλοσιλυλοπρωπιονικό ιόν
TPB	Τριφαινυλοβενζόλιο

UV-Vis	Υπεριώδες-Ορατό
--------	-----------------

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. F.A. Cotton , Metal-Metal Multiple Bonds and Metal Clusters, *ACS Symposium Series*; American Chemical Society: Washington, DC, 1981, pp. 1-16.
2. Α. Αναγνωστοπούλου, Α. Ξαγάς, *Αντιδράσεις Διπυρηνικών Συμπλόκων Βολφραμίου με Φωσφίνες και Αμίνες*, Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 1996.
3. J. A. Bertrand, F. A. Cotton, W. A. Dollase, The Metal-Metal Bonded Polynuclear Complex Anion in CsReCl_4 , *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 85, May 1963, pp. 1349-1350.
4. J. A. Bertrand, F. A. Cotton, W. A. Dollase, The Crystal Structure of Cesium Dodecachlorotrirhenate (III), a Compound with a New Type of Metal Atom Cluster, *Inorganic Chemistry*, vol. 2, no. 6, Dec. 1963, pp. 1166-1171.
5. F. A. Cotton, Metal Atom Clusters in Oxide Systems, *Inorg. Chem.*, vol. 3, no. 9, Sep. 1964, pp. 1217-1220.
6. J. B. Keister, Organometallic Clusters, *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, vol. 12, 2007, pp. 755-780.
7. F. A. Cotton, Spectroscopic and Quantum Theoretical Studies of Species with Metal-to-Metal Bonds, *Journal of Molecular Structure*, vol. 59, 1980, pp. 97-108.
8. W. C. Trogler and H. B. Gray, Electronic Spectra and Photochemistry of Complexes Containing Quadruple Metal-Metal Bonds, *Accounts of Chemical Research*, vol. 11, 1978, pp. 232-239.
9. K. Saito, N. Yoshihide, H. Sato, S. Sakaki, Theoretical Study of Rhenium Dinuclear Complexes: Re-Re Bonding Nature and Electronic Structure, *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 110, 2006, pp. 9710-9717.
10. M. H. Chisholm, F. A. Cotton, Chemistry of Compounds Containing Metal-to-Metal Triple Bonds Between Molybdenum and Tungsten, *Accounts of Chemical Research*, vol. 11, 1978, pp. 356-362.

11. J. E. McGrady, R. Stranger, T. Lovell, Electronic Structure of Face- and Edge- Shared Bioctahedral Systems : A Comparison of $M_2Cl_9^{3-}$ and $M_2Cl_{10}^{4-}$, $M = Cr, Mo, W$, *Inorg. Chem.*, vol. 37, 1998, pp. 3802-3808.
12. F. A. Cotton and S. K. Mandal, New Halogen-Bridged Dinuclear Edge-Sharing and Face-Sharing Bioctahedral Tungsten (III) Complexes, $W_2X_6(PR_3)_n$, Where $X = Cl$ or Br , $PR_3 = PMe_3$, PMe_2Ph , or PBu_3 , and $n = 4$ or 3 : Crystal Structures of $W_2Cl_6(PMe_2Ph)_4$, $W_2Cl_6(PMe_2Ph)_3$ and $W_2Br_6(PMe_2Ph)_3$, *Inorg. Chem.*, vol. 31, 1992, pp. 1267-1274.
13. F. A. Cotton, D. A. Ucko, The Structure of Trimethylphenylammonium Nonachlorodirhodate (III) and a Survey of Metal-Metal Interactions in Confacial Bioctahedra, *Inorganica Chimica Acta*, vol. 6, 1972, pp. 161-172.
14. R. H. Summerville and R. Hoffmann, M_2L_9 Complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 101, no. 14, 1979, pp. 3821-3831.
15. W. C. Trogler, Symmetry Aspects of the Electronic Spectra of Binuclear Complexes with D_{3h} Symmetry, *Inorg. Chem.*, vol. 19, 1980, 697-700.
16. P. E. Kazin, V. I. Spitsyn, V. V. Zelentov, Binuclear molybdenum(III) complexes, *Russ. Chem. Rev.*, vol. 58, no. 12, 1989, pp. 1157-1168.
17. R. Stranger, A. Turner, C. D. Delfs, Ligand Dependence of Metal-Metal Bonding in the d^3d^3 Dimers $M_2X_9^{n-}$ ($M^{III} = Cr, Mo, W$; $M^{IV} = Mn, Te, Re$; $X = F, Cl, Br, I$), *Inorg. Chem.*, vol. 40, 2001, pp. 4093-4100.
18. M. R. Buchmeiser, Polymer Supported Well-Defined Metathesis Catalysts, *Chem. Rev.*, vol. 109, 2009, pp. 303-321.
19. D. Breslow, Metathesis Polymerization, *Progress in Polymer Science*, vol. 18, 1993, pp. 1141-1195.
20. J. L. Hérisson, Y. Chauvin, Catalyse de transformation des oléfines par les complexes du tungstène. II. Telomérisation des oléfines cycliques en présence d'oléfinas acycliques, *Macromol. Chem.*, vol. 141, 1971, pp. 161-176.
21. C. W. Bielawski, R. H. Grubbs, Living ring-opening metathesis polymerization, *Progress in Polymer Science*, vol. 32, 2007, pp. 1-29.
22. Φ. Αγραφιώτη, Μεταθετικός Συμπολυμερισμός Νορβορνενίου και 5-Βίνυλο-2-Νορβορνενίου με καταλύτη το σύμπλοκο $Na[W_2Cl_7(THF)_2] \cdot (THF)_3$, Ερευνητική Εργασία Διπλώματος Ειδίκευσης,

- Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2010.
23. J. G. Hamilton, Stereochemistry of Ring-Opening Metathesis Polymerization, *Handbook of Metathesis: Catalyst Development*, R. H. Grubbs, ed, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008, pp. 143-179.
 24. J. G. Hamilton, The determination and interpretation of Tacticity in ring-opening metathesis polymerization, *Polymer*, vol. 39, 1998, pp. 1669-1689.
 25. N. Calderon, J. P. Lawrence, E. A. Ofstead, Olefin Metathesis, *Advances in Organometallic Chemistry*, vol. 17, 1979, pp. 449-492.
 26. K. J. Ivin, G. Lapienis, J. J. Rooney, C. D. Stewart, Structural sequences in ring-opened polymers and co-polymers of cycloalkenes as a guide to the mechanism of olefin metathesis, *Journal of Molecular Catalysis*, vol. 8, 1980, pp. 203-218.
 27. J. H. Oskam, R. R. Schrock, Rotational isomers of molybdenum(VI) alkylidene complexes and cis/trans polymer structure: investigations in ring-opening metathesis polymerization, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, 1993, pp. 11831-11845.
 28. Γ. Φλώρος, *Καταλυτικός Πολυμερισμός Ακόρεστων Οργανικών Υποστρωμάτων με σύμπλοκες ενώσεις των στοιχείων μετάπτωσης*, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2009.
 29. R. R. Schrock, Olefin Metathesis by Well Defined Complexes of Molybdenum and Tungsten, *Topics in Organometallic Chemistry*, vol. 1, 1998, pp. 1-36.
 30. M. R. Buchmeiser, Homogenous Metathesis Polymerization by Well-Defined Group VI and Group VIII Transition-Metal Alkylidenes: Fundamentals and Applications in the preparation of Advanced Materials, *Chem. Rev.*, vol. 100, 2000, pp. 1565-1604.
 31. C. T. Thu, T. Bastelberger and H. Höcker, On the polymerization of 2,3-dihydrofuran with tungsten and chromium carbenes, *Macromolecular Chemistry, Rapid Communications*, vol. 2, 1981, pp. 383-386.
 32. C. T. Thu, T. Bastelberger and H. Höcker, The metathesis reaction of vinyl ethers, *Journal of Molecular Catalysis*, vol. 28, 1985, pp. 279-292.

33. R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. O'Regan, Synthesis of molybdenum imido alkylidene complexes and some reactions involving acyclic olefins, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 112, 1990, pp. 3875-3886.
34. N. Bryson, M. T. Youinou, J. A. Osborn, Bis((2,6-diisopropylphenyl)imido) complexes of molybdenum (VI), *Organometallics*, vol. 10, 1991, pp. 3389-3392.
35. J. H. Oskam, H. H. Fox, K. B. Yap, D. H. McConville, R. O'Dell, B. J. Lichtenstein, R. R. Schrock, Ligand variation in alkylidene complexes of the type $\text{Mo}(\text{CHR})(\text{NR}')(\text{OR}'')_2$, *Journal of Organometallic Chemistry*, vol. 459, 1993, pp. 185-198.
36. F. J. Feher, T. L. Tajima, Synthesis of a Molybdenum-Containing Silsesquioxane which rapidly catalyses the Metathesis of Olefins, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 116, 1994, pp. 2145-2146.
37. R. S. Saunders, New Polymers from Ring-Opening Metathesis Polymerization of Quadricyclane Adducts, *Macromolecules*, vol. 28, 1995, pp. 4347-4349.
38. M. Buchmeiser, R. R. Schrock, Synthesis of (Hexafluoro-tert-butyl)amine and Molybdenum(VI) (Hexafluoro-tert-butyl)imido Complexes, *Inorg. Chem.*, vol. 34, 1995, pp. 3553-3554.
39. J. Kress, M. Wesolek, J. A. Osborn, Tungsten(IV) carbenes for the metathesis of olefins. Direct observation of the chain carrying carbene complexes in a highly active catalyst system, *Journal of Chemical Society, Chemical Communications*, no. 9, 1982, pp. 514-516.
40. J. Kress, J. A. Osborn, Stereochemically non rigid tungsten alkylidene complexes. Barriers to rotation about the tungsten carbon double bond, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 109, 1987, pp. 3953-3960.
41. F. Quignard, M. Leconte, J. M. Basset, Synthesis and catalytic properties of $\text{W}(\text{OAr})_2\text{Cl}_2(\text{CHCMe}_3)(\text{OR}_2)$ and $\text{W}(\text{OAr})_2\text{Cl}(\text{CHMe}_3)(\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{OR}_2)$ (Ar =2,6 disubstituted phenyl; $\text{R}=\text{Et}$ or Pr^i), new uni-component catalysts for metathesis of acyclic and cyclic olefins with or without functional groups, *Journal of Chemical Society, Chemical Communications*, no. 24, 1985, pp. 1816-1817.

42. K. J. Ivin, J. Kress, J. A. Osborn, Kinetics of initiation and propagation of the metathesis polymerization of the exo diels-alder adduct of cyclopentadiene and maleic anhydride initiated by the tungsten-carbene complex $W[C(CH_2)_3CH_2](OCH_2CMe_3)_2Br_2$, *Journal of Molecular Catalysis*, vol. 46, 1988, pp. 351-358.
43. J. M. Basset, M. Leconte, F. Lefebvre, J. G. Hamilton and J. J. Rooney, Stereoselectivity in cyclic and acyclic metathesis reactions, *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 198, no. 11, 1997, pp. 3499-3506.
44. R. R. Schrock, R. T. Depue, J. Feldman, K. B. Yap, D. C. Yang, W. M. Davis, L. Park, M. DiMare, M. Schofield, Further studies of imido alkylidene complexes of tungsten, well-characterised olefin metathesis catalysts with controllable activity, *Organometallics*, vol. 9, no. 8, 1990, pp. 2262-2275.
45. F. Javier de la Mata and R. H. Grubbs, Synthesis and Reactions of Tungsten Oxo Vinyalkylidene Complexes: Reactions of $WCl_2(O)(PX_3)$ ($X=OMe$, R) Precursors with 3,3-Diphenylcyclopropene, *Organometallics*, vol. 15, no. 2, 1996, pp. 577-584.
46. A. M. LaPointe and W. M. Davis, Preparation of Well-Defined, Metathetically Active Oxo Alkylidene Complexes of Tungsten, *Organometallics*, vol. 15, no. 5, 1996, pp. 1334-1336.
47. L. L. Bloch, K. Abboud, J. M. Boncella, Synthesis of an air-stable, moisture stable and thermally stable tungsten(VI) oxo alkylidene complex. Precursor to an air- and moisture-stable ROMP catalyst, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 113, no. 18, 1991, pp. 7066-7068.
48. S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, Syntheses and activities of new single-component, ruthenium-based olefin metathesis catalysts, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, no. 21, 1993, pp. 9858-9859.
49. E. L. Dias, S. T. Nguyen and R. H. Grubbs, Well-Defined Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts: Mechanism and Activity, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 119, no. 17, 1997, pp. 3887-3897.
50. D. Schwab, R. H. Grubbs and J. W. Ziller, Synthesis and Applications of $RuCl_2(CHR')(PR_3)_2$: The influence of the Alkylidene Moiety on Metathesis Activity, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, no. 1, 1996, pp. 100-110.

51. Z. Wu, A. D. Benedicto, R. H. Grubbs, Living ring-opening polymerization of bicyclo[3.2.0]heptene catalysed by a ruthenium alkylidene complex, *Macromolecules*, vol. 26, no. 18, 1993, pp. 4975-4977.
52. D. A. Robson, V. C. Gibson, R. G. Davies and M. North, A New and Highly Efficient Grubbs Initiator for Ring-Opening Metathesis Polymerization, *Macromolecules*, vol. 32, no. 19, 1999, pp. 6371-6373.
53. T. Masuda, F. Sanda, and M. Shiotsuki, Polymerization of Acetylenes, *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, vol. 11, 2007, pp. 557-593.
54. H. Shirakawa, S. Ikeda, Infrared Spectra of Poly(acetylene), *Polymer Journal*, vol. 2, no. 2, 1971, pp. 231-244.
55. H. Shirakawa, E. J. Lous, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, $(CH)_x$, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, no. 16, 1977, pp. 578-580.
56. H. Naarman, Synthesis of new conductive polymers, *Synth. Met.*, vol. 17, no. 1-3, 1987, pp. 223-228.
57. H. Goto, K. Atagi, H. Shirakawa, Synthesis and properties of photo-responsive liquid crystalline polyacetylene derivatives, *Synth. Met.*, vol. 84, no. 1-3, 1997, pp. 373-374.
58. P. Stagnaro, L. Conzatti, G. Costa, B. Gallot, B. Valenti, Polyacetylenes bearing mesogenic side groups: Synthesis and properties. Part 3. Influence of flexible spacer length and tail functionality, *Polymer*, vol. 44, no. 16, 2003, pp. 4443-4454.
59. J. Chen, Z. Xie, J. W. Lam, C. W. Law, and B. Z. Tang, Silole-Containing Polyacetylenes. Synthesis, Thermal Stability, Light Emission, Nanodimensional Aggregation, and Restricted Intramolecular Rotation, *Macromolecules*, vol. 36, no. 4, 2003, pp. 1108-1117.
60. Y. Jin, J. Kim, S. Lee, J. Y. Kim, S. H. Park, K. Lee, H. Suh, Novel Electroluminescent Polymers with Fluoro Groups in Vinylene Units, *Macromolecules*, vol. 37, no. 18, 2004, pp. 6711-6715.

61. H. Nakako, R. Nomura, M. Tabata, and T. Masuda, Synthesis and Structure of Poly[(-)-menthyl propiolate as a new class of Helical Polyacetylene, *Macromolecules*, vol. 32, no. 9, 1999, pp. 2861-2864.
62. J. Deng, J. Tabei, M. Shiotsuki, F. Sanda, and T. Masuda, Synthesis and characterization of Poly(*N*-propargylsulfamides), *Macromolecules*, vol. 37, no. 15, 2004, pp. 5538-5543.
63. G. Gao, F. Sanda, and T. Masuda, Synthesis and Properties of Amino-Acid –Based Polyacetylenes, *Macromolecules*, vol. 36, no. 11, 2003, pp. 3932-3937.
64. P. Mastroilli, C. F. Nobile, R. Grisorio, A. Rizzuti, G. P. Suranna, D. Acierno, E. Amendola, P. Iannelli, Polyacetylenes Bearing Chiral-Substituted Fluorene and Terfluorene Pendant Groups: Synthesis and Properties, *Macromolecules*, vol. 37, no. 12, 2004, pp. 4488-4495.
65. T. Kaneko, T. Horie, M. Asano, T. Aoki, E. Oikawa, Polydendron: Polymerization of Dendritic Phenylacetylene Monomers, *Macromolecules*, vol. 30, no. 10, 1997, pp. 3118-3121.
66. M. Buchmeiser, and R. R. Schrock, Synthesis of Polyenes that contain Metallocenes via the Living Polymerization of Ethynylferrocene and Ethynylruthenocene, *Macromolecules*, vol. 28, no. 19, pp. 6642-6649.
67. R. Nomura, S. M. Karim, H. Kajii, R. Hidayat, K. Yoshino, and T. Masuda, Metathesis Polymerization of 9-(10-Hexoxycarbonyl)anthrylacetylene. A Route to a widely conjugated polyacetylene with excellent stability and solubility, *Macromolecules*, vol. 33, no. 12, 2000, pp. 4313-4315.
68. J. W. Lam, J. Luo, Y. Dong, K. L. Cheuk, and B. Z. Tang, Functional Polyacetylenes: Synthesis, Thermal Stability, Liquid Crystallinity and Light Emission of Polypropiolates, *Macromolecules*, vol. 35, no. 22, 2002, pp. 8288-8299.
69. H. Konzai, T. Masuda, and T. Higashimura, Polymerization of 1-(1-Naphthyl)-1-propyne by Nb and Ta catalysts and polymer properties: Effects of the 1-Naphthyl Group, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 68, no. 1, 1995, pp. 398-402.

70. J. Liu, J. W. Lam, and B. Z. Tang, Acetylenic Polymers: Syntheses, Structures and Functions, *Chem. Rev.*, vol. 109, no. 11, 2009, pp. 5799-5867.
71. T. Aoki, K. Shinohara, T. Kaneko, E. Oikawa, Enantioselective permeation of various racemates through an optically active Poly{1-[dimethyl(10-pinanyl)silyl]-1-propyne} Membrane, *Macromolecules*, vol. 29, no. 12, 1996, pp. 4192-4198.
72. T. Watase, H. Tachimori, T. Masuda, Polymerization of Sulfur-Containing Aromatic Disubstituted Acetylenes and Polymer Characterization, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 68, no. 1, 1995, pp. 393-397.
73. M. Teraguchi and T. Masuda, Poly(diphenylacetylene) Membranes with High Gas Permeability and Remarkable Chiral Memory, *Macromolecules*, vol. 35, no. 4, 2002, pp. 1149-1151.
74. H. Balcar, M. Pacovská, Pure WCl_4 -catalyst for polymerization of norbornene and monosubstituted acetylenes, *Journal of Molecular catalysis A: Chemical*, vol. 115, no. 1, 1997, pp. 101-105.
75. J. Sedláček, M. Pacovská, J. Vohlidal, Z. Grubišić-Gallot and M. Zigon, Polymerization of phenylacetylene with $WOCl_4$ /tetraphenyltin catalyst in benzene/1,4-dioxane. Synthesis of high-molecular-weight poly(phenylacetylene), *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 190, no. 5, pp. 1705-1712.
76. Y. Nakayama, K. Mashima, A. Nakamura, Polymerization of monosubstituted acetylenes catalysed by 2,6-dimethylphenoxo complexes of Group 5 and 6 metals, *Macromolecules*, vol. 26, no. 23, 1993, pp. 6267-6272.
77. Y-S Gal, W-C Lee, S-H Jin, H-J Lee, S-Y Kim, K-W Kim, J-M Ko, and J-H Chun, Polymerization of acetylene derivatives by metallocene catalysts: Polymerization of phenylacetylene by bis(cyclopentadienyl) molybdenum dichloride-based catalyst system, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, vol. A38, no. 3, 2001, pp. 263-279.
78. Ν. Σαραγάς, *Εκλεκτικός Πολυμερισμός Αλκινίων και Κυκλολεφινών με Διπυρηνικά Σύμπλοκα των Στοιχείων Μεταπτώσεως*, Διδακτορική

Διατριβή, Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2009.

79. K. Tamura, T. Masuda and T. Higashimura, Polymerization of substituted acetylenes by (mesitylene) $M(CO)_3$ ($M=W, Mo$), *Polymer Bulletin*, vol. 30, no. 5, 1993, pp. 537-544.
80. K. Xu, H. Peng, W. Y. Lam, T. W. Poon, Y. Dong, H. Xu, Q. Sun, K. Cheuk, F. Salhi, P. S. Lee, and B. Z. Tang, Transition Metal Carbonyl Catalysts for Polymerization of Substituted Acetylenes, *Macromolecules*, vol. 33, no. 19, 2000, pp. 6918-6924.
81. H. Nakako, Y. Misoumi, T. Masuda, L. Bencze and G. Szalai, Novel Group 6 Transition Metal Catalysts, $MCl_2(CO)_3(AsPh_3)_2$ ($M=W, Mo$), for the Metathesis Polymerization of Substituted Acetylenes, *Polymer Journal*, vol. 30, no. 7, 1998, pp. 577-580.
82. T. J. Katz, S. J. Lee, Initiation of acetylene polymerization by metal carbenes, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 102, no. 1, 1980, p. 402-424.
83. R. R. Schrock, S. Luo, N. C. Zanetti, H. H. Fox, Living polymerization of (o-(Trimethylsilyl)phenyl)acetylene using "Small alkoxide" Molybdenum (VI) Initiators, *Organometallics*, vol. 13, no. 9, 1994, pp. 3346-3398.
84. R. R. Schrock, S. Luo, J. C. Lee, N. C. Zanetti and W. M. Davis, Living polymerization of (o-(Trimethylsilyl)phenyl)acetylene by Molybdenum Imido Alkylidene Complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, no. 16, 1996, pp. 3883-3895.
85. K. Nagai, T. Masuda, T. Nakagawa, B. D. Freeman, I. Pinnau, Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] and related polymers: synthesis, properties and functions, *Progress in Polymer Science*, vol. 26, no. 5, 2001, pp. 721-798.
86. T. Masuda and H. Tachimori, Design, Synthesis and Properties of Substituted Polyacetylenes, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, vol. 31, no. 11, 1994, pp. 1675-1690.
87. K. C. Wallace, A. H. Liu, W. M. Davis, R. R. Schrock, Living polymerization of 2-butyne using a well-characterized tantalum catalyst, *Organometallics*, vol. 8, no. 3, 1989, pp. 644-654.
88. M. Tabata, T. Sone and Y. Sadahiro, Precise synthesis of monosubstituted polyacetylenes using Rh complex catalysts. Control of

- solid structure and π -conjugation length, *Macromol. Chem. Phys.*, vol 200, no. 2, 1999, pp. 265-282.
89. Y. Kishimoto, M. Itou, T. Miyatake, T. Ikariya, R. Noyori, Polymerization of monosubstituted acetylenes with a zwitterionic rhodium(I) complex, $\text{Rh}^+(2,5\text{-norbornadiene})[\eta\text{-}6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{B}-(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$, *Macromolecules*, vol. 28, no. 19, 1995, pp. 6662-6666.
 90. K. Kanki, Y. Misumi, and T. Masuda, Remarkable Cocatalytic effect of Organometallics and Rate Control by Triphenylphosphine in the Rh-Catalysed Polymerization of Phenylacetylene, *Macromolecules*, vol. 32, no. 7, pp. 2384-2386.
 91. D. E. Schuehler, J. E. Williams, and M. B. Sponsler, Polymrization of Acetylene with a Ruthenium Olefin Metathesis Catalyst, *Macromolecules*, vol. 37, no. 17. 2004, pp. 6255-6257.
 92. T. Katsumata, M. Shiotsuki, S. Kuroki, I. Ando, and T. Masuda, Polymerization of Substituted Acetylenes by the Grubbs-Hoveyda Ru Carbene Complex, *Polymer Journal*, vol. 37, no. 8, 2005, pp. 608-616.
 93. R. D. Adams and F. A. Cotton (eds), *Catalysis by Di- and Polynuclear Metal Cluster Complexes*, Wiley VCH, New York, 1999.
 94. J. H. Brumaghim and G. S. Girolami, Ring-Opening Metathesis Polymerization of Norbornene by $\text{Cp}_2^*\text{OsBr}_4$ and Related Compounds, *Organometallics*, vol. 18, no. 10, 1999, pp. 1923-1929.
 95. R. R. Schrock, L. H. Lopez, J. Hafer, R. Singh, A. Sinha, and P. M. Iler, Olefin Metathesis Reactions Initiated by d^2 Molybdenum or Tungsten Complexes, *Organometallics*, vo. 24, no. 22, 2005, pp. 5211-5213.
 96. J. T. Barry and M. H. Chisholm, Selective hydrogenations of dienes and olefins by $\text{W}_2(\text{OCH}_2\text{But})_6(\text{py})_2$, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, no. 15, 1995, pp. 1599-1600.
 97. M. H. Chisholm, Ditungsten hexaalkoxides: templates for organometallic chemistry and catalysis, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, no. 9, 1996, pp. 1781-1791.
 98. T. Szymanska-Buzar, Structure and reactivity of tungsten(II) and molybdenum(II) compounds containing an M-M' bond, *Coord. Chem. Rev.*, vol. 249, 2005, pp. 2195-2202.

99. T. J. Barder, R. A. Walton, F. A. Cotton, G. L. Powel, Tetrabutylammonium Octachlorodirhenate (III), *Inorganic Syntheses*, vol. 23, 1985, pp. 116-118.
100. T. A. Stephenson, E. Banister and G. Wilkinson, Molybdenum (II) carboxylates, *Journal of the Chemical Society*, 1964, pp. 2538-2541.
101. I. Leban and P. Segetin, Synthesis and Crystal Structure of (pipzH₂)₂Mo₂Cl₈·4H₂O (pipz=piperazine), *Inorganica Chimica Acta*, vol. 85, 1984, pp. 181-183.
102. Μ. Ε. Ιωάννου, *Σύνθεση και μελέτη της Χημικής Δραστικότητας Ομοιοδιπυρηνικών και Ετεροδιπυρηνικών Συμπλόκων του Μολυβδαινίου και του Βολφραμίου*, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 1999.
103. Α. Π. Πάνας, *Σύνθεση αλογονούχων διπυρηνικών πλειάδων του Βολφραμίου και μελέτη της δράσης τους στην οξείδωση και αλογόνωση των αλκοολών*, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 1998.
104. R. D. Adams, F. A. Cotton, eds, *Catalysis by Di- and Polynuclear Metal Cluster Complexes*, Wiley VCH, New York, 1999.
105. D. C. Garner, *Comprehensive Coordination Chemistry*, G. Wilkinson, ed, Pergamon Press, New York, 1987.
106. T. D. Blatchford, R. E. McCarley, Synthesis and structure of a new trinuclear cluster anion Mo₃Cl₁₁²⁻ with a spin quartet ground state, *Abst. Pap. Am. Chem. Soc.*, vol. 193, 1987, pp. 363
107. V. I. Spitsyn, P. E. Kazin, M. G. Felin, N. A. Subbotina, A. I. Zhironov, and V. V. Zelentov, The synthesis and Study of Iodomolybdates (III) and (V), *Russ. J. Inorg. Chem.*, vol. 32, 1987, pp. 1395-1397.
108. G. Salem, Anionic Halomolybdate (III) Chemistry. Tetrahydrofuran loss from [MoX₃Y(THF)₂]- (X=Br, I) and Crystal Structure of Edge Sharing Trioctahedral [PPh₄]₃[Mo₃I₁₂], *Inorg. Chem.*, vol. 35, 1996, pp. 7404-7412.
109. F. A. Cotton, R. Poli, Thermal Decarbonylation of Molybdenum (II) Carbonyl-Iodide Complexes. Molecular and Electronic Structures of the Mixed-Valence Trinuclear Clusters Mo₃HI₇L₃ (L=Tetrahydrofuran,

- Acetonitrile, Benzonitrile) and Molecular Structures of $\text{Mo}_3(\text{EtCN})_3$ and $\text{Mo}_2\text{I}_4(\text{PhCN})_4$, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 110, 1988, pp. 830-841.
110. L. Shaofang, L. Yuhui, H. Jinling, L. Jiayi, H. Jianquan, Crystal Structure of $\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})_2(\mu\text{-Cl})_3[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_5$, *Jiegon Huaxue (Chinese Journal of Structural Chemistry)*, vol. 3, 1984, pp. 13-16.
 111. a) R. R. Schrock, M. L. Listermann, L. G. Sturgesoff, Metathesis of Tungsten-Tungsten Triple Bonds with Acetylenes and Nitriles to give Alkylidyne and Nitrido Complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 104, 1982, pp. 4291-4293. b) M. L. Listermann, R. R. Schrock, Multiple Metal-Carbon Bonds. 35. A general route to tri-tert-butoxytungsten alkylidyne complexes. Scission of acetylenes by ditungsten hexa-tert-butoxide, *Organometallics*, vol. 4, 1985, pp. 74-83.
 112. A. Bino, M. Ardon, E. Shirman, Formation of Carbon-Carbon triple bond by coupling reactions in aqueous solution, *Science*, 2005. vol. 308, pp 234-235.
 113. J. L. Templeton, R. A. Jacobson, R. E. McCarley, Synthesis and structure of bis(tetrapropylammonium)-tri- μ -bromo-hexabromoditungstate(2-). A novel odd-electron dimeric anion showing evidence of Jahn-Teller distortion, *Inorg. Chem.*, vol. 16, 1977, pp. 3320-3328.
 114. S. Stensvad, B. J. Helland, M. W. Babich, R. A. Jacobson and R. E. McCarley, The molybdenum iodide cluster anion undecaiodotetramolybdate (2-). A new cluster type structurally related to the octaiodohexamolybdenum(4+) octahedral cluster, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 100, 1978, pp. 6257-6258.
 115. H. D. Glicksman and R. A. Walton, Metal carboxylates. 14. Reactions of molybdenum(II) and rhenium(III) carboxylates with gaseous hydrogen halides in alcoholic media. Synthesis, characterization, and reactivity of haloanions of molybdenum and rhenium, hexabromodimolybdate(1-), undecaiodotetramolybdate(2-), and octaiododirhenate(2-), *Inorg. Chem.*, vol. 17, 1978, pp. 3197-3202.
 116. B. A. Aufdembrink and R. E. McCarley, New Isomeric Tetranuclear Cluster Anions $\text{Mo}_4\text{Cl}_{12}^{3-}$: Fragments of the $(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)\text{Cl}_6^{2-}$ Octahedral Cluster Anion, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 108, 1986, pp. 2474-2476.

117. R. N. McGinnis, T. R. Ryan and R. E. McCarley, Reactions of activated quadruply bonded molybdenum dimers. Formation of new rectangular clusters containing the tetrametal analog of cyclobutadiyne, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 100, 1978, pp. 7900-7902.
118. T. R. Ryan and R. E. McCarley, Synthesis and characterization of rectangular tetranuclear cluster complexes of molybdenum(II) by condensation of quadruply bonded dimers, *Inorg. Chem.*, vol. 21, 1982, pp. 2072-2079.
119. F. A. Cotton and G. L. Powell, A new cyclotetramolybdenum diyne, $\text{Mo}_4\text{Cl}_8[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_4$, *Inorg. Chem.*, vol. 22, 1983, pp. 871-873.
120. F. A. Cotton, X. Feng, M. Shang, Z. S. Sun, A Compound with a New Type of Butterfly Metal Atom Cluster: $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_2[\text{Mo}_4\text{OBr}_{12}]$, *Inorg. Chem.*, vol. 32, 1993, pp. 1321-1326.
121. M. Xia, X. Demin, Y. Weidong, G. Cunyue, K. Yucai, H. Youliang, Preparation of polynorbornene with β -diketonate titanium/MAO catalysts, *Polymer Bulletin*, vol. 47, 2002, pp. 521-527.
122. J. C. Mol, Industrial applications of olefin metathesis, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 213, 2004, pp. 39-45.
123. E. S. Filkenstein, M. C. Gringolts, N. V. Ushakov, V. G. Lakhtin, S. A. Soloviev, Y. P. Yampol'skii, Synthesis and gas permeation properties of new ROMP polymers from silyl substituted norbornadienes and norbornenes, *Polymer*, vol. 44, 2003, pp. 2843-2851.
124. R. O'Dell, D. H. McConville, G. E. Hofmeister, R. R. Schrock, Polymerization of Enantiomerically Pure 2,3-Dicarboalkoxynorbornadienes and 5,6-Disubstituted Norbornenes by Well-Characterized Molybdenum Ring-Opening Metathesis Polymerization Initiators. Direct Determination of Tacticity in Cis, Highly Tactic and Trans, Highly Tactic Polymers, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 116, 1994, pp. 3414-3423.
125. N. Cobo, M. Esternelas, F. González, J. Herrero, A. M. López, P. Lucio, M. Oliván, $\text{OsHCl}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ as catalyst for ring-opening metathesis polymerization (ROMP) and tandem ROMP-hydrogenation of norbornene and 2,5-norbornadiene, *Journal of Catalysis*, vol. 223, 2004, pp. 319-327.

126. R. P. Fitzgerald, A. D. Rooney, Novel co-catalytic activity of zinc metal with classical initiators for the ring-opening polymerisation of norbornene, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 261, 2007, pp. 24-28.
127. I. Czeluśniak, T. Szymańska-Buzar, Ring-Opening Metathesis polymerization of norbornene and norbornadiene by tungsten(II) and molybdenum(II) complexes, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 190, 2002, pp. 131-143.
128. J. P. Kennedy, J. A. Hinkicky, Cationic Transannular Polymerization of Norbornadiene, *Polymer*, vol. 6, 1965, pp. 133-140.
129. R. M. Peetz, A. F. Moustafa, J. P. Kennedy, Cationic Polymerization of Norbornadiene, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, vol. 41, 2003, pp. 732-739.
130. J. T. Huckfeldt, W. Risse, Controlled carbocationic polymerizations of bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene with AlCl_3 in the presence of electron pair donor components, *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 199, 1998, pp. 861-868.
131. H. Höcker, Ring Opening Polymerization of Cycloolefins by means of metathesis catalyst. Kinetic and Thermodynamic effects on the product distribution, *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, vol. 6, 1986, pp. 47-52.
132. T. A. Davidson, K. B. Wagener, D. B. Priddy, Polymerization of Dicyclopentadiene: A tale of two mechanisms, *Macromolecules*, vol. 29, 1996, pp. 786-788.
133. T. A. Davidson, K. B. Wagener, The polymerization of Dicyclopentadiene: An investigation of the mechanism, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 133, 1998, pp. 67-74.
134. D. Bourtafa, C. Paillet, M. Lecoute, J. M. Basset, Applications of chloro-aryloxide complexes of tungsten in olefin metathesis: the ring opening metathesis polymerization of dicyclopentadiene, *Journal of Molecular Catalysis*, vol. 69, 1991, pp. 157-169.
135. K. J. Ivin, J. C. Mol, *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, 1997.

136. F. Ismail, F. Bendebane, L. Bouziane, A. Boukhari, Statistical Distribution Analysis of Polypentenamer cis-trans Structural Units, *Macromol. Symp.*, vol.274, 2008, pp. 28-36.
137. O. Dereli, B. Düz, Y. Imanoglu, The $WCl_6 \cdot e^- \cdot Al-CH_2Cl_2$ catalyzed polypentenamer formation via ring-opening metathesis polymerization (ROMP), *European Polymer Journal* vol. 42, 2006, pp. 368-374.
138. M. Falcon, E. Farnetti, N. Marsich, Stereoselective living polymerization of phenylacetylene promoted by rhodium catalysts with bidentate phosphines, *Journal of Organometallic Chemistry*, vol. 629, 2001, pp. 187-193.
139. J. Liu, J. W. Lam, Z. B. Tang, Acetylenic polymers: Syntheses, Structures and Functions, *Chem. Rev.*, vol. 109, 2009, pp. 5799-5867.
140. R. Matusiak, A. Keller, Cyclotrimerization of phenylacetylene and living polymerization of tert-butylacetylene by $Mo_2(O_2CCH_3)_4$ -Lewis acid systems, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 195, 2003, pp. 29-35.
141. J. Ejfler, M. Kobylka, M. Hojniak, P. Sobota, The influence of cocatalysts on phenylacetylene oligo- and polymerization, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 224, 2004, pp. 93-96.
142. M. G. Petrucci, A. K. Kakkar, Acid-Base Hydrolytic Chemistry Route to thin films containing Terminal Donor Ligands and Organometallic Complexes for Heterogenization of Metal-Complex Catalysis, *Organometallics*, vol. 17, 1998, pp. 1798-1811.
143. M. Marigo, D. Millos, N. Marsich, E. Farnetti, Iridium catalyzed formation of trans polyphenylacetylene by alkyne polymerization, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 206, 2003, pp. 319-329.

