



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΧΗΜΕΙΑΣ»
ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ «ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ»**

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**Μελέτη της καταλυτικής δραστηρότητας του
συμπλόκου $(Ph_4P)_2[W_2(\mu-Br)_3Br_6]$ στην αντίδραση
μεταθετικού πολυμερισμού με διάνοιξη δακτυλίου
(ROMP)**

**ΔΕΣΠΟΙΝΑ ΧΡΙΤΗ
ΧΗΜΙΚΟΣ**

ΑΘΗΝΑ

ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2015

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Μεταθετικός πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου με καταλύτη το σύμπλοκο
 $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{W}_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$

ΔΕΣΠΟΙΝΑ ΧΡΙΤΗ

A.M.: 81304

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

Πατρίνα Παρασκευοπούλου, Λέκτορας ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Μαρίνος Πιτσικάλης, Αναπλ. Καθηγητής ΕΚΠΑ

Σπυρίδων Κοΐνης, Επίκ. Καθηγητής ΕΚΠΑ

Πατρίνα Παρασκευοπούλου, Λέκτορας ΕΚΠΑ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ

5/3/2015

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία μελετώνται οι αντιδράσεις του συμπλόκου $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{W}_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$ με μία σειρά κυκλολεφινών. Στο διμεταλλικό σύμπλοκο τα άτομα του βολφραμίου ενώνονται με δεσμό μετάλλου-μετάλλου τάξης 2,5 ($\{\text{W}^{\frac{2.5}{2}}\text{-W}\}^{7+}, a^2e^3$). Ο χαρακτηρισμός του έγινε με φασματοσκοπία UV-Vis και φασματομετρία μάζας MALDI-TOF. Το σύμπλοκο αυτό, παρουσία του άλατος AgBF_4 , εμφανίζει καταλυτική δραστηριότητα ως προς την αντίδραση του μεταθετικού πολυμερισμού με διάνοιξη δακτυλίου (ring opening metathesis polymerization, ROMP) του νορβορνενίου (NBE) και παραγώγων αυτού, όπως το νορβορναδιένιο (NBD), το 5-βινυλο-2-νορβορνένιο (VNBE) και το δικυκλοπενταδιένιο (DCPD). Ο πολυμερισμός λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και για κάθε ένα από τα παραπάνω μονομερή βρέθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες αντίδρασης. Τα λαμβανόμενα πολυμερή χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπικές μεθόδους (^1H NMR, ^{13}C CPMAS NMR) και χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC). Το πολυ(νορβορνένιο) (PNBE) έχει μεγάλο μοριακό βάρος και 60% *cis*-στερεοχημεία. Στο πολυ(5-βινυλο-2-νορβορνένιο) (PVNBE) ο βινυλικός δεσμός παραμένει ανέπαφος, γεγονός που επιτρέπει την περαιτέρω χημική τροποποίηση του πολυμερούς. Το πολυ(νορβορναδιένιο) (PNBD) και το πολυ(δικυκλοπενταδιένιο) (PDCPD) είναι δικτυωμένα, αδιάλυτα πολυμερή με υψηλό ποσοστό *cis*-αλυσίδων. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο πολυμερισμός του NBD μπορεί να λάβει χώρα και απουσία συγκαταλύτη, με βρασμό με επαναρροή, οπότε λαμβάνεται PNBD με υψηλό ποσοστό *trans*-αλυσίδων.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Κατάλυση

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Βολφράμιο, δεσμοί μετάλλου-μετάλλου, μεταθετικός πολυμερισμός με διάνοιξη δακτυλίου (ROMP), πολυμερικά υλικά

ABSTRACT

In the present study the reactions of the compound $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{W}_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$ with a number of cycloolefins are reported. This bimetallic complex features a W–W bond of order 2.5 ($\{\text{W}^{\frac{2.5}{2}}\text{W}\}^{7+}, d^{2.5}e^{2.5}$) and has been characterized by UV-Vis spectroscopy and MALDI-TOF mass spectrometry. This compound, in the presence of AgBF_4 , is catalytically active towards ring opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornene (NBE) and its derivatives, i.e. norbornadiene (NBD), 5-vinyl-2-norbornene (VNBE) and dicyclopentadiene (DCPD). The reaction is carried out at room temperature and for each one of the monomers studied the optimum reaction conditions have been found. The polymers obtained have been characterized by spectroscopic methods (^1H NMR, ^{13}C CPMAS NMR) and size exclusion chromatography (SEC). Poly(norbornene) (PNBE) features a high molecular weight and 60% *cis*-stereochemistry. The vinylic double bond of VNBE remains intact after polymerization, which allows for modification of the polymer by addition of new side groups. Poly(norbornadiene) (PNBD) and poly(dicyclopentadiene) (PDCPD) are both cross-linked, insoluble polymers with high *cis*-content. It is worth noting that PNBD polymerization can also proceed without cocatalyst, under reflux, yielding and producing high-*trans* -PNBD.

SUBJECT AREA: Catalysis

KEY WORDS: Tungsten, metal-metal bonds, ring opening metathesis polymerization (ROMP), polymeric materials

Αφιερωμένη στην οικογένειά μου

&

Στη Χρύσα

Στη Βούλα

Στον Τάσο

Στον Στέλιο

Στον Γιάννη

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα ερευνητική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών. Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά όσους συνέβαλαν, με οποιονδήποτε τρόπο, στην ολοκλήρωσή της και συγκεκριμένα:

Τη Λέκτορα κ. Πατρίνα Παρασκευοπούλου για την ανάθεση του θέματος, την καθοδήγηση, το ενδιαφέρον και τη συμπαράστασή της σε όλη την διάρκεια της εργασίας μου.

Τα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής, τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Μαρίνο Πιτσικάλη και τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Σπυρίδωνα Κοΐνη, για τη βοήθειά τους και ιδιαίτερα τον κ. Μαρίνο Πιτσικάλη για τις μετρήσεις των μοριακών βαρών των πολυμερών και την καθοριστική συμβολή του για την ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας.

Τον Ομότιμο Καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Μερτή για τις χρήσιμες συμβουλές του.

Τον Καθηγητή κ. Αθανάσιο Κουτσολέλο και τον Δρα κ. Γεώργιο Χαραλαμπίδη για τη λήψη των φασμάτων μάζας MALDI-TOF.

Τον Καθηγητή κ. Θωμά Μαυρομούστακο και τον Associate Professor Gregor Mali για τη λήψη των φασμάτων ^{13}C CPMAS και τις επικοδομητικές συζητήσεις μας.

Θερμές ευχαριστίες σε όλα τα μέλη ΔΕΠ του Εργαστηρίου Ανόργανης Χημείας, αλλά και το προσωπικό του τμήματος Χημείας, που πρόθυμα μου παρείχαν οποιαδήποτε βοήθεια χρειάστηκα.

Φυσικά, δεν θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω τους συναδέλφους μεταπτυχιακούς φοιτητές για την καλή συνεργασία και το όμορφο κλίμα που επικράτησε στους χώρους του εργαστηρίου σε όλο το χρονικό διάστημα της συνύπαρξής μας και ιδιαίτερα τον Δρα. Κ. Γιώργο Ανυφαντή, τον κ. Γρηγόρη Ραπτόπουλο, την κ. Κατερίνα Κυριάκου.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στη μητέρα μου και τον αδερφό μου για την υπομονή τους και την ηθική υποστήριξη που μου επιδεικνύουν όλα αυτά τα χρόνια.

Αθήνα, 2015

Δέσποινα Χρίτη

Η παρούσα έρευνα έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο - ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) – Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: ΘΑΛΗΣ – ΕΚΠΑ «Σύνθεση νέων υλικών προηγμένης τεχνολογίας με καταλύτες νέας γενιάς μέσω αντιδράσεων μεταθετικού πολυμερισμού με διάνοιξη δακτυλίου (ROMP)» MIS 377252.



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 Ο ΔΕΣΜΟΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥ-ΜΕΤΑΛΛΟΥ	23
1.1. Ιστορικές αναφορές.....	23
1.2. Θεωρητική μελέτη του δεσμού Μετάλλου-Μετάλλου.....	27
1.3. Πολλαπλοί Δεσμοί Μετάλλου-Μετάλλου	29
1.4. Συνηθέστερες Γεωμετρίες Συμπλόκων με Πολλαπλούς Δεσμούς Μετάλλου-Μετάλλου	30
1.4.1. Σύμπλοκα τύπου “paddlewheel”	30
1.4.2. Σύμπλοκα FSBO-ESBO	31
2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΜΕΤΑΘΕΤΙΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΜΕ ΔΙΑΝΟΙΞΗ ΔΑΚΤΥΛΙΟΥ (ROMP)	34
2.1. Εισαγωγή.....	34
2.1.1. Γενικά για την αντίδραση ROMP.....	34
2.2. Μονομερή για την αντίδραση ROMP	36
2.2.1. Μονοκυκλικές Ολεφίνες για ROMP	36
2.2.2. Δικυκλικές και Πολυκυκλικές Ολεφίνες για ROMP	38
2.2.3. Μονομερή με Λειτουργικές Ομάδες	40
2.3. Μηχανισμός Αντίδρασης ROMP	43
2.3.1. Προτεινόμενοι Μηχανισμοί για την Αντίδραση ROMP	44
2.3.2. Παράγοντες που επηρεάζουν την αντίδραση ROMP	51
2.4. Καταλυτικά συστήματα για την αντίδραση ROMP.....	52
2.4.1. Εισαγωγικά	52
2.4.2. Καταλύτες τύπου Schrock	54
2.4.3. Καταλύτες τύπου Grubbs.....	55
2.4.4. Διμεταλλικά Σύμπλοκα με Δεσμούς Μετάλλου-Μετάλλου.....	56
2.4.4.1. Σύμπλοκα του Μολυβδαινίου	57

2.4.4.2. Σύμπλοκα του βολφραμίου	58
2.4.4.3. Σύμπλοκα του Ρουθηνίου, Οσμίου και Ιριδίου.....	59
2.4.4.4. Ετεροπυρηνικά Σύμπλοκα.....	60
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΠΟΡΕΙΕΣ	63
3.1. Γενικά.....	63
3.2. Χρησιμοποιούμενα όργανα και τεχνικές.....	63
3.2.1. Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού	63
3.2.2. Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC).....	63
3.2.3. Υπόλοιπες τεχνικές μοριακού χαρακτηρισμού	64
3.3. Καθαρισμός διαλυτών	64
3.3.1. Καθαρισμός τετραϋδροφουρανίου (THF)	64
3.3.2. Καθαρισμός διλωρομεθανίου (CH_2Cl_2)	64
3.3.3. Καθαρισμός μεθανόλης (MeOH)	65
3.3.4. Καθαρισμός τολουολίου (PhCH_3)	65
3.4. Καθαρισμός μονομερών	65
3.5. Παρασκευή Συμπλόκου $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{W}(\text{CO})_5\text{Br}]$ [110].....	66
3.6. Παρασκευή Συμπλόκου $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{W}_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$ [110]	67
3.7. Πορεία αντιδράσεων πολυμερισμού	68
3.7.1. Πολυμερισμός μονομερούς με επιλεγμένο διαλύτη	68
3.7.2. Καθαρισμός πολυμερών.....	68
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	69
4.1. Σύνθεση και χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{W}_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$.	69
4.2. Αντιδράσεις Μεταθετικού Πολυμερισμού με διάνοιξη δακτυλίου (ROMP)	73
4.2.1. Αντιδράσεις πολυμερισμού με νορβορνένιο (NBE).....	75
4.2.2. Αντιδράσεις πολυμερισμού με νορβορναδιένιο (NBD).....	77
4.2.3. Αντιδράσεις Πολυμερισμού του 5-βινυλο-2-νορβορνενίου (VNBE)	82

4.2.4. Αντιδράσεις πολυμερισμού του δικυκλοπενταδιενίου (DCPD).....	86
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	90
ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ - ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ.....	92
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑΤΑ SEC	93
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ ΦΑΣΜΑΤΑ MALDI	95
ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	98

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Σχηματική απεικόνιση της δομής του συμπλόκου ιόντος $[W_2Cl_9]^{3-}$..	23
Σχήμα 2: Σχηματική απεικόνιση της δομής του συμπλόκου $[Cr_2(O_2CCH_3)_4]^{2-}$..	24
Σχήμα 3: Προτεινόμενη δομή για το ανιόν $[Re_3Cl_{12}]^{3-}$	24
Σχήμα 4: Σχηματική απεικόνιση του πρώτου ταυτοποιημένου συμπλόκου ανιόντος με τετραπλό δεσμό μετάλλου-μετάλλου.....	24
Σχήμα 5: Σχηματική απεικόνιση του πρώτου συμπλόκου με πενταπλό δεσμό μετάλλου-μετάλλου $[Ar'Cr^5CrAr', Ar' = 2,6-(2,6-^iPr_2C_6H_3)C_6H_3]$	25
Σχήμα 6: Πιθανές γεωμετρίες των συμπλόκων με πενταπλό δεσμό μετάλλου-μετάλλου και τα αντίστοιχα διαγράμματα των μοριακών τροχιακών τους	26
Σχήμα 7: Σχηματική απεικόνιση της δομής του συμπλόκου $Os_2(O_2CR)_4Cl_2$, στο οποίο ο δεσμός μετάλλου-μετάλλου είναι ομοιοπολικός.....	27
Σχήμα 8: Σχηματική απεικόνιση του συμπλόκου $Ni_2(\mu-P)_2(CO)_3(t-Bu)_4$, στο οποίο ο δεσμός μετάλλου-μετάλλου είναι δοτικός.....	28
Σχήμα 9: Σχηματική απεικόνιση του πολυμεταλλικού συμπλόκου $([Ir(CNR)_4]^+)_n$ με συμμετρικό δεσμό μετάλλου-μετάλλου	28
Σχήμα 10: Οι επικαλύψεις των d τροχιακών δύο μετάλλων που ενώνονται με τετραπλό δεσμό	29
Σχήμα 11: Δομές διμεταλλικών συμπλόκων του τύπου M_2L_8 ή M_2L_{10}	31
Σχήμα 12: Δομή συμπλόκων FSBO.....	31
Σχήμα 13: Το διάγραμμα μοριακών τροχιακών για την ηλεκτρονιακή διαμόρφωση d^3-d^2 στα σύμπλοκα ιόντα $[M_2(\mu-Cl_3)Cl_6]^{2-}$	32
Σχήμα 14: Δομή των ESBO συμπλόκων	32
Σχήμα 15: Η επικάλυψη των t_{2g} τροχιακών των μετάλλων στα σύμπλοκα ESBO	33
Σχήμα 16: Γενική αντίδραση μετάθεσης ολεφινών	34
Σχήμα 17: Κατηγορίες αντιδράσεων μετάθεσης που περιλαμβάνουν κυκλοολεφίνες.....	34
Σχήμα 18: Η αντίδραση ROMP για το νορβορνένιο	35

Σχήμα 19: Τα βιομηχανικά προϊόντα Vestenamer® (α) και Telene®- Metton® (β) της αντίδρασης ROMP	36
Σχήμα 20: Μονομερή με δύο ή περισσότερους διπλούς δεσμούς ανά μόριο	37
Σχήμα 21: Μονομερή στα οποία οι υποκαταστάτες συνδέονται σε μακρινή θέση από το διπλό δεσμό	38
Σχήμα 22: Νορβορνένιο και μερικά από τα παράγωγά του	39
Σχήμα 23: Μονομερή που προέρχονται από δικυκλικούς, τρικυκλικούς ή πολυκυκλικούς υδρογονάνθρακες	39
Σχήμα 24: Το δικυκλοπενταδιένιο και παράγωγά του	40
Σχήμα 25: Μονομερή που φέρουν λειτουργικές ομάδες	41
Σχήμα 26: Μονομερή που φέρουν χλωριούχες ομάδες	42
Σχήμα 27: Μονομερή που φέρουν οξυγονούχες ομάδες	42
Σχήμα 28: Μονομερή που φέρουν θειούχες ομάδες	43
Σχήμα 29: Μονομερή που φέρουν αζωτούχες ομάδες	43
Σχήμα 30: Προτεινόμενος Μηχανισμός για την αντίδραση ROMP από τον W. L. Truett	44
Σχήμα 31: Προτεινόμενος μηχανισμός για την αντίδραση ROMP από τον V.A. Kormer	45
Σχήμα 32: Προτεινόμενος μηχανισμός για την αντίδραση ROMP από τον N. Calderon	45
Σχήμα 33: Προτεινόμενος Μηχανισμός για την Αντίδραση ROMP από τους J. L. Herisson και Y. Chauvin	46
Σχήμα 34: Τα τρία στάδια του μηχανισμού της αντίδρασης ROMP	47
Σχήμα 35: Ενδομοριακή μετανάστευση του ατόμου του υδρογόνου	47
Σχήμα 36: Μηχανισμός με μεταλλοϋδρίδια	48
Σχήμα 37: Το οξυγόνο ως ενεργοποιητής στον πολυμερισμό του κυκλοπεντενίου	48
Σχήμα 38: Σταθερά καρβένια	49

Σχήμα 39: Οζονόλυση συμπολυμερούς των 1- ¹⁴ C-κυκλοπεντενίου και κυκλοοκτενίου	50
Σχήμα 40: Παραδείγματα μεταλλοκαρβενίων τύπου Schrock	55
Σχήμα 41: Καταλύτες Grubbs, 1 ^{ης} , 2 ^{ης} και 3 ^{ης} γενιάς	55
Σχήμα 42: Σύγχρονοι καταλύτες τύπου Grubbs	56
Σχήμα 43: Διμεταλλικά σύμπλοκα και πλειάδες του μολυβδαινίου που έχουν χρησιμοποιηθεί στην αντίδραση ROMP	57
Σχήμα 44: Διμεταλλικά σύμπλοκα του βολφραμίου που έχουν χρησιμοποιηθεί στην αντίδραση ROMP	58
Σχήμα 45: Πλειάδες του ρουθηνίου και του οσμίου που έχουν χρησιμοποιηθεί στην αντίδραση ROMP	59
Σχήμα 46: Ετεροπυρηνικά σύμπλοκα με απλό δεσμό μετάλλου-μετάλλου που έχουν χρησιμοποιηθεί στην αντίδραση ROMP	60
Σχήμα 47: Η FSBO δομή του συμπλόκου ιόντος $[W_2(\mu-Br)_3Br_6]^{2-}$	70
Σχήμα 48: Ο μεταθετικός πολυμερισμός του φαινυλακετυλενίου (PA) καταλυόμενος από το σύστημα (Σ)/AgBF ₄	73
Σχήμα 49: Η αντίδραση ROMP για το νορβορνένιο (NBE)	75
Σχήμα 50: Πιθανά προϊόντα από την αντίδραση ROMP του NBD	77
Σχήμα 51: Η αντίδραση ROMP για το 5-βινυλο-2-νορβορνένιο (VNBE)	82
Σχήμα 52: Παράδειγμα χημικής επεξεργασίας του PVNBE. Εισαγωγή νέου υποκαταστάτη στο βινυλικό δεσμό.....	83
Σχήμα 53: Πιθανά προϊόντα από την αντίδραση ROMP του δικυκλοπενταδιενίου (DCPD)	86

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου ιόντος $[W_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]^{2-}$ [110α]	69
Εικόνα 2: Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[W_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$ σε διαλύτη ακετονιτρίλιο (MeCN). Συγκέντρωση διαλύματος: $2,09 \times 10^{-4}$ M.....	70
Εικόνα 3: Φάσμα μάζας MALDI-TOF του (Σ) σε DCTB (θραύσμα $[W_2\text{Br}_9]^-$) ..	72
Εικόνα 4: Φάσμα ^{13}C CPMAS του PNBD από την αντίδραση του (Σ) με NBD σε CH_2Cl_2 (Πίνακας 4, καταχώρηση 2)	80
Εικόνα 5: Φάσμα ^1H NMR του PVNBE από την αντίδραση του (Σ) με το VNBE σε διαλύτη CH_2Cl_2 (Πίνακας 5, καταχώρηση 6)	85
Εικόνα 6: Φάσμα ^{13}C CP-MAS του PDCPD από την αντίδραση του (Σ) με DCPD σε διαλύτη CH_2Cl_2 (Πίνακας 6, καταχώρηση 1)	88
Εικόνα 7: Χρωματογράφημα SEC του PNBE από την αντίδραση του(Σ) με το NBE σε διαλύτη CH_2Cl_2 (Πίνακας 3, καταχώρηση 2)	93
Εικόνα 8: Χρωματογράφημα SEC του PNBE από την αντίδραση του (Σ) με το NBE σε διαλύτη CH_2Cl_2 (Πίνακας 3, καταχώρηση 3)	93
Εικόνα 9: Χρωματογράφημα SEC του PNBE που ελήφθη από την αντίδραση του $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[W_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$ (Σ) με NBE σε CH_2Cl_2 (Πίνακας 3, καταχώρηση 4).....	94
Εικόνα 10: Χρωματογράφημα SEC του PVNBE που ελήφθη από την αντίδραση του (Σ) με VNBE σε CH_2Cl_2 (Πίνακας 5, καταχώρηση 6).....	94
Εικόνα 11: Φάσμα μάζας MALDI-TOF του (Σ) σε DCTB (θραύσμα $[\text{WBr}_5]^-$) ..	95
Εικόνα 12: Φάσμα μάζας MALDI-TOF του (Σ) σε DCTB (θραύσμα $[\text{W}_2\text{Br}_7]^-$)	95
Εικόνα 13: Φάσμα μάζας MALDI-TOF του (Σ) σε DCTB (θραύσμα $[\text{Ph}_4\text{PW}_2\text{Br}_9]^-$)	96
Εικόνα 14: Φάσμα μάζας MALDI-TOF του (Σ) σε DCTB (θραύσμα PhP^+).....	96
Εικόνα 15: Φάσμα μάζας MALDI-TOF του (Σ) σε DCTB (θραύσμα $[(\text{Ph}_4\text{P})_3\text{W}_2\text{Br}_9]^+$)	97

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: UV-vis φασματοσκοπικά δεδομένα για το σύμπλοκο $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{W}_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$ ($C = 2,09 \times 10^{-4} \text{ M}$). Σε παρένθεση οι αντίστοιχες τιμές από τη βιβλιογραφία για το σύμπλοκο $(^n\text{Pr}_4\text{N})_2[\text{W}_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$ [110α]	71
Πίνακας 2: Θραύσματα m/z του συμπλόκου $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{W}_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$	72
Πίνακας 3: Αντιδράσεις πολυμερισμού του NBE με το καταλυτικό σύστημα $(\Sigma)/\text{AgBF}_4^{\alpha}$	76
Πίνακας 4: Αντιδράσεις πολυμερισμού του NBD με το καταλυτικό σύστημα $(\Sigma)/\text{AgBF}_4^{\alpha}$	78
Πίνακας 5: Αντιδράσεις πολυμερισμού του VNBE με το καταλυτικό σύστημα $(\Sigma)/\text{AgBF}_4^{\alpha}$	84
Πίνακας 6: Αντιδράσεις πολυμερισμού του DCPD με το καταλυτικό σύστημα $(\Sigma)/\text{AgBF}_4^{\alpha}$	87
Πίνακας 7: Τα σημαντικότερα αποτελέσματα της δραστηρότητας του καταλυτικού συστήματος $(\Sigma)/\text{AgBF}_4$	90

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

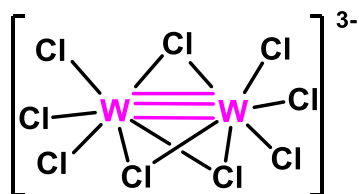
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Ο ΔΕΣΜΟΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥ-ΜΕΤΑΛΛΟΥ

1.1. Ιστορικές αναφορές

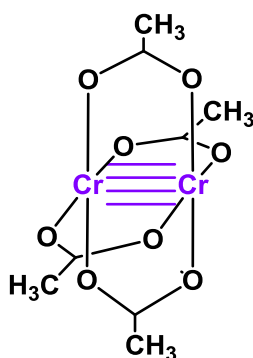
Η σύνθεση ενώσεων που περιέχουν δεσμούς μετάλλου-μετάλλου αναφέρθηκε για πρώτη φορά το 1844, όταν ο E. M. Peligot δημοσίευσε την σύνθεση μίας ένωσης, εξαιρετικά ευαίσθητης στον αέρα, της οποίας τον εμπειρικό τύπο απέδιδε ως $[\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [1]. Επίσης, από το 1905 ως το 1910, ο Blondel και άλλοι, ανέφεραν τη σύνθεση διπυρηνικών σύμπλοκων ιόντων του Pt(III) , αγνοώντας την ύπαρξη δεσμού μεταξύ των δύο μετάλλων [2].

Τα πρώτα πειραματικά δεδομένα ύπαρξης δεσμού μετάλλου-μετάλλου παρουσιάστηκαν από τον C. Brosset το 1935 για το σύμπλοκο ανιόν $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$. Η ύπαρξη αυτού του δεσμού μετάλλου-μετάλλου αναγνωρίστηκε μόλις το 1940, με την ανάπτυξη της κρυσταλλογραφίας ακτίνων-X και τη μελέτη του σύμπλοκου ιόντος $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ (Σχήμα 1).



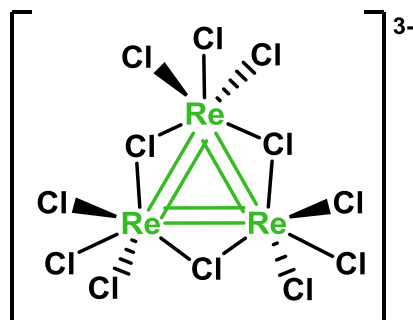
Σχήμα 1: Σχηματική απεικόνιση της δομής του συμπλόκου ιόντος $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$

Έτσι, 126 χρόνια μετά τη σύνθεση της ένωσης του Peligot ($[\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) έγινε γνωστό ότι στην πραγματικότητα πρόκειται για ένα διμεταλλικό σύμπλοκο που περιέχει έναν τετραπλό δεσμό $\text{Cr}=\text{Cr}$ (Σχήμα 2) [3].



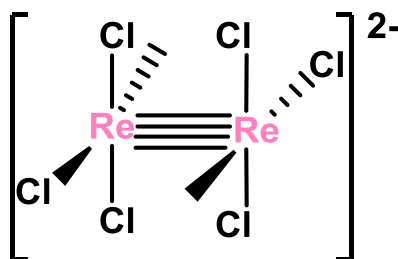
Σχήμα 2: Σχηματική απεικόνιση της δομής του συμπλόκου $[\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$

Ακολούθησαν δύο ανακαλύψεις συμπλόκων από τον F. A. Cotton και τους συνεργάτες του στις αρχές της δεκαετίας του 1960 οι οποίες έγιναν αφορμή για τη συστηματική μελέτη των συμπλόκων με δεσμούς μετάλλου-μετάλλου. Η πρώτη, ήταν η ανακάλυψη του συμπλόκου ιόντος $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$ (Σχήμα 3) [4], η οποία έφερε στην επιφάνεια μια νέα ομάδα συμπλόκων, τις μεταλλικές πλειάδες.



Σχήμα 3: Προτεινόμενη δομή για το ανιόν $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$

Η δεύτερη ανακάλυψη ήταν η σύνθεση του πρώτου ταυτοποιημένου συμπλόκου με τετραπλό δεσμό μετάλλου-μετάλλου, δηλαδή του συμπλόκου $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ [5] (Σχήμα 4), η οποία ήταν η αρχή για την αναζήτηση μορίων που έχουν υψηλότερη τάξη δεσμού.

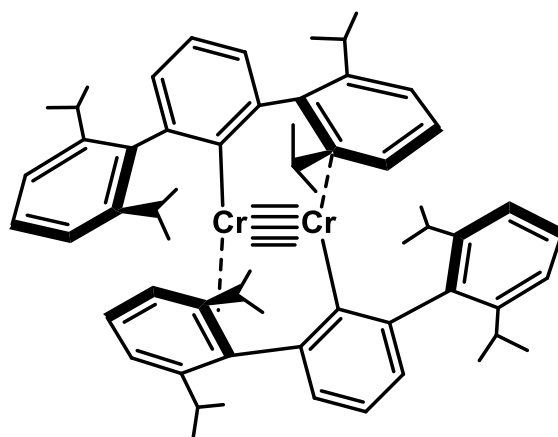


Σχήμα 4: Σχηματική απεικόνιση του πρώτου ταυτοποιημένου συμπλόκου ανιόντος με τετραπλό δεσμό μετάλλου-μετάλλου

Για να επιτευχθεί ο εντοπισμός συμπλόκων με τάξη δεσμού μεγαλύτερη από τέσσερα, οι επιστήμονες έστρεψαν την προσοχή τους στην αναζήτηση συμπλόκων με πενταπλό δεσμό μετάλλου-μετάλλου. Έχουν γίνει αρκετές μελέτες για να εξηγηθεί θεωρητικά ο πενταπλός δεσμός μετάλλου-μετάλλου. Αρχικά, το 1979, ο R. Hoffmann και οι συνεργάτες του πρότειναν ότι τα μόρια $[M_2L_6]$ με D_{3h} συμμετρία ενδεχομένως έχουν πενταπλό δεσμό μετάλλου-μετάλλου [7]. Επιπλέον, οι F. Weinhold και C.R. Landis πρότειναν τη θεωρία NBO (Natural Bond Orbital) και την εφάρμοσαν για διμεταλλικά σύμπλοκα στα οποία ήταν δύσκολο να κατανοήσουν τους δεσμούς μεταξύ των μετάλλων [8].

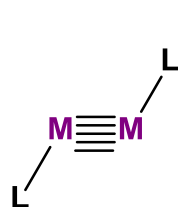
Η θεωρία αυτή έχει επεκταθεί και για τα μέταλλα των στοιχείων μετάπτωσης, δίνοντας δομές με βάση τη δομή Lewis [9]. Με βάση τη θεωρία τους, πρότειναν ότι η πιο πιθανή γεωμετρία ενός διπυρηνικού συμπλόκου με πενταπλό δεσμό μετάλλου-μετάλλου είναι *trans-bent* με C_{2h} συμμετρία. Μετά από αυτές τις θεωρητικές μελέτες έχουν δημοσιευθεί συνθέσεις και χαρακτηρισμοί συμπλόκων με πενταπλό δεσμό μετάλλου-μετάλλου [10α].

Πειραματικά, η πρώτη ανακάλυψη συμπλόκου με πενταπλό δεσμό μετάλλου-μετάλλου $[Ar'Cr^5CrAr']$, $Ar' = 2,6-(2,6-^iPr_2C_6H_3)C_6H_3$ έγινε το 2005 από τον P. P. Power και τους συνεργάτες του [10β] και φαίνεται στο Σχήμα 5.



Σχήμα 5: Σχηματική απεικόνιση του πρώτου συμπλόκου με πενταπλό δεσμό μετάλλου-μετάλλου $[Ar'Cr^5CrAr']$, $Ar' = 2,6-(2,6-^iPr_2C_6H_3)C_6H_3$.

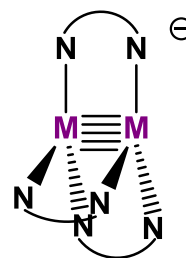
Μετά από αυτή την ανακάλυψη, έχουν συντεθεί και χαρακτηριστεί πολλά σύμπλοκα με πενταπλό δεσμό μετάλλου-μετάλλου. Για αυτά τα σύμπλοκα υπάρχουν τρεις πιθανές γεωμετρίες, Τύπου I, II και III, οι οποίες έχουν προκύψει από θεωρητικούς υπολογισμούς και από χαρακτηρισμούς διαφόρων δομών (Σχήμα 6) [10α].



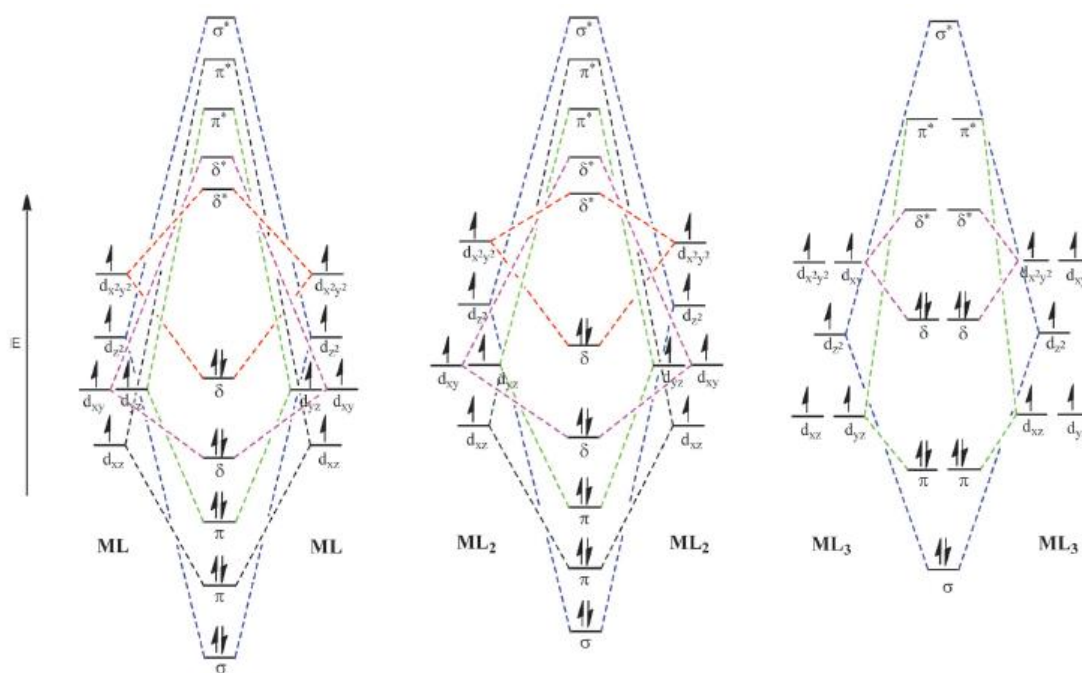
Τύπος I (C_{2h})



Τύπος II (D_{2h})



Τύπος III (D_{3h})



Σχήμα 6: Πιθανές γεωμετρίες των συμπλόκων με πενταπλό δεσμό μετάλλου-μετάλλου και τα αντίστοιχα διαγράμματα των μοριακών τροχιακών τους

Για τη μεγιστοποίηση της τάξης δεσμού μετάλλου-μετάλλου, πρέπει να επισημανθούν κάποια σημεία. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 6, τα μέταλλα έχουν d^5 ηλεκτρονική απεικόνιση. Επίσης, τα πέντε τροχιακά έχουν καταληφθεί ομοιόμορφα, αφού το κάθε μέταλλο έχει διαμόρφωση υψηλού spin, γεγονός το οποίο συνδέεται με το ισχυρό πεδίο των υποκαταστατών. Οι υποκαταστάτες των μετάλλων είναι ένας κρίσιμος παράγοντας για τη σταθερότητα του πολλαπλού δεμού μεταξύ των μετάλλων. Η μείωση του αριθμού των υποκαταστατών, συνεπάγεται και μείωση της συμμετοχής των d τροχιακών του μετάλλου στο σ -δεσμό μεταξύ του μετάλλου και του υποκαταστάτη. Οι ισχυροί σ -δότες υποκαταστάτες αυξάνουν την ενέργεια των σ^* τροχιακών και έτσι δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν, διότι δεν

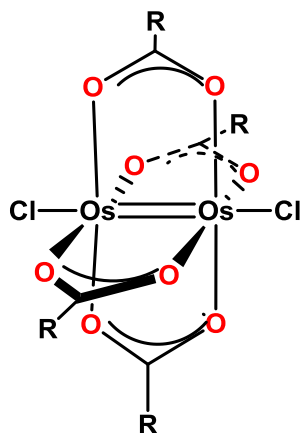
συμβάλλουν στη σταθερότητα του πενταπλού δεσμού του διμεταλλικού πυρήνα [10γ].

1.2. Θεωρητική μελέτη του δεσμού Μετάλλου-Μετάλλου

Υπάρχουν δύο γενικά χαρακτηριστικά τα οποία πρέπει να διαθέτουν τα μέταλλα για να σχηματίσουν δεσμούς μετάλλου-μετάλλου. Το πρώτο χαρακτηριστικό είναι η χαμηλή οξειδωτική κατάσταση του μετάλλου. Αυτό ισχύει περισσότερο για τις καρβονυλικές πλειάδες, στις οποίες η οξειδωτική κατάσταση του μετάλλου είναι μηδενική ή μπορεί να θεωρηθεί ακόμη και αρνητική (στα καρβονυλικά ανιόντα). Το δεύτερο χαρακτηριστικό είναι ότι μεγαλύτερη τάση για σχηματισμό δεσμού μετάλλου-μετάλλου έχουν τα βαρύτερα μέταλλα. Βέβαια, υπάρχουν και αρκετές εξαιρέσεις σε αυτά τα δύο γενικά χαρακτηριστικά.

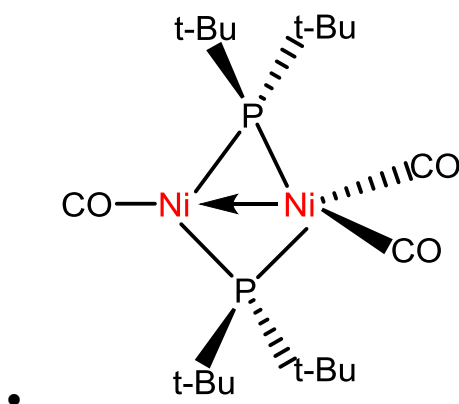
Υπάρχουν τρεις κατηγορίες δεσμών μετάλλου-μετάλλου [3α] :

- Ομοιοπολικός δεσμός: Ο δεσμός δημιουργείται με τη συνεισφορά ενός ηλεκτρονίου από κάθε μεταλλικό κέντρο (Σχήμα 7).



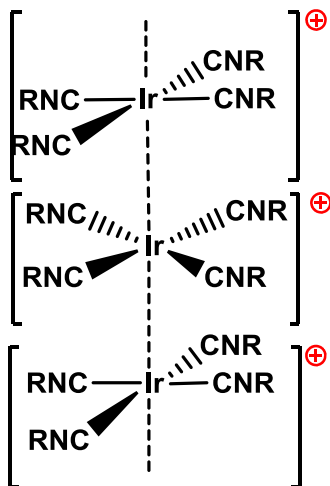
Σχήμα 7: Σχηματική απεικόνιση της δομής του συμπλόκου $\text{Os}_2(\text{O}_2\text{CR})_4\text{Cl}_2$, στο οποίο ο δεσμός μετάλλου-μετάλλου είναι ομοιοπολικός

- Δοτικός ομοιοπολικός δεσμός: Όταν ένα μέταλλο δίνει ένα ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων από ένα συμπληρωμένο d τροχιακό, σε ένα άδειο τροχιακό ενός ηλεκτρονιακά πιο ακόρεστου μετάλλου (Σχήμα 8).



Σχήμα 8: Σχηματική απεικόνιση του συμπλόκου $\text{Ni}_2(\mu\text{-P})_2(\text{CO})_3(\text{t-Bu})_4$, στο οποίο ο δεσμός μετάλλου-μετάλλου είναι δοτικός

- Συμμετρικός δεσμός: Πρόκειται για μη ισχυρές αλληλεπιδράσεις μετάλλου-μετάλλου, οι οποίες προκαλούνται από αλληλεπιδράσεις μοριακών ή/και ατομικών τροχιακών των συμπληρωμένων ή/και κενών δεσμικών και αντιδεσμικών τροχιακών του δεσμού μετάλλου-μετάλλου. Παρατηρείται στα d^8 μέταλλα και δεν είναι πολύ συνηθισμένος (Σχήμα 9) [6].

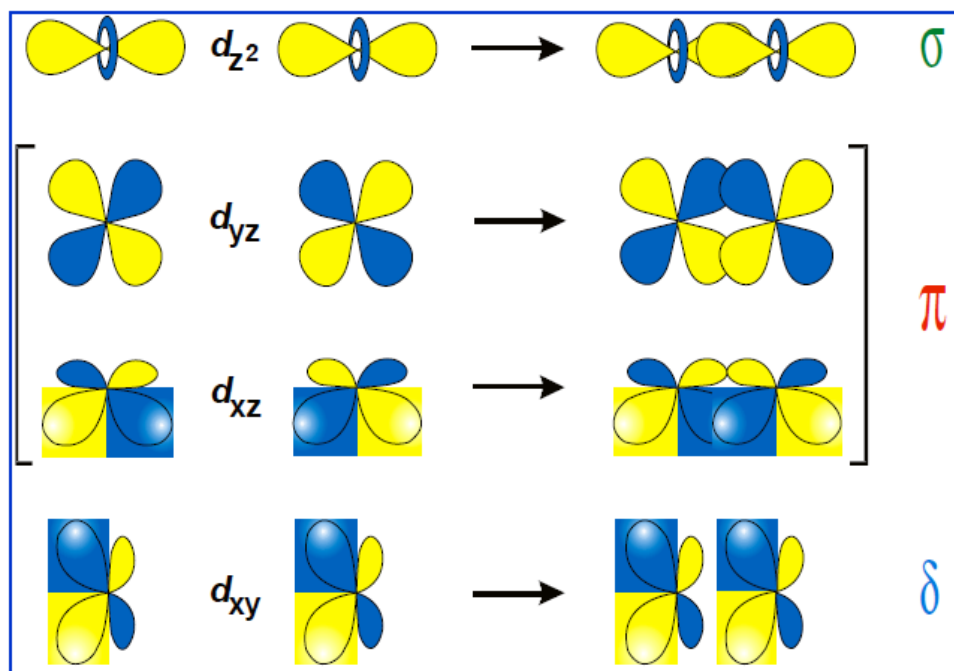


Σχήμα 9: Σχηματική απεικόνιση του πολυμεταλλικού συμπλόκου $([\text{Ir}(\text{CNR})_4]^+)_n$ με συμμετρικό δεσμό μετάλλου-μετάλλου

1.3. Πολλαπλοί Δεσμοί Μετάλλου-Μετάλλου

Για να μελετηθούν με περισσότερη ευκολία τα σύμπλοκα με πολλαπλούς δεσμούς μέταλλου-μετάλλου μπορούν να διαχωρισθούν σε τρεις κατηγορίες [6]. Στην πρώτη κατηγορία, η οποία είναι και η μεγαλύτερη, ανήκουν τα σύμπλοκα στα οποία το κάθε μεταλλικό άτομο έχει διευθέτηση τετραγωνική ή τετραγωνικής πυραμίδας $(ML_4)_x$. Στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν μόνο τα σύμπλοκα του μολυβδαινίου και του βολφραμίου και έχουν δομή αιθανικού τύπου $(L_3M \equiv ML_3)$, και στην τρίτη κατηγορία ανήκουν οι πλειάδες με τρία ή περισσότερα μεταλλικά άτομα, τα οποία είναι διευθετημένα γραμμικά, τριγωνικά, κ.λ.π. και περιβάλλονται από τους υποκαταστάτες με διάφορες γεωμετρίες [6].

Στο Σχήμα 10, φαίνονται οι τέσσερις πιθανές αλληλεπικαλύψεις μεταξύ των d τροχιακών των δύο μεταλλικών κέντρων. Αυτές οι αλληλεπικαλύψεις οδηγούν στο σχηματισμό σ, π και δ δεσμού. Με μια πρώτη προσέγγιση, κάθε μέταλλο χρησιμοποιεί τα τροχιακά του ($s, p_x, p_y, p_z, d_{x^2-y^2}$) για να σχηματίσει δεσμούς με τους υποκαταστάτες. Τα εναπομείναντα d-τροχιακά χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία του πολλαπλού δεσμού μέταλλου-μετάλλου [11,12].



Σχήμα 10: Οι επικαλύψεις των d τροχιακών δύο μετάλλων που ενώνονται με τετραπλό δεσμό

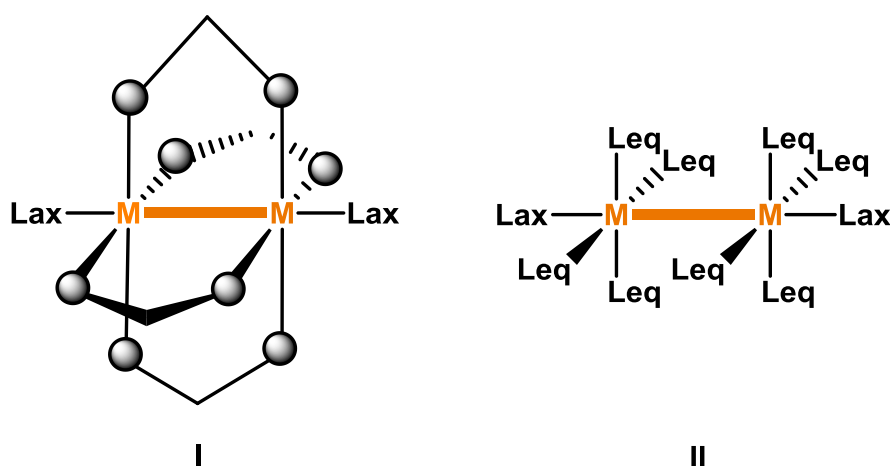
Αν θεωρήσουμε την αλληλεπίδραση μόνο των δυο μεταλλικών κέντρων, τότε από τη θετική επικάλυψη των δύο d_z^2 τροχιακών δημιουργείται ένα δεσμικό τροχιακό (σ), ενώ από την αρνητική ένα αντιδεσμικό (σ^*). Ομοίως από τη θετική επικάλυψη των δύο d_{xz} και των δύο d_{yz} τροχιακών δημιουργείται ένα εκφυλισμένο ζεύγος δεσμικών τροχιακών (π), ενώ υπάρχουν και τα αντίστοιχα αντιδεσμικά που δημιουργούνται από τις αρνητικές επικαλύψεις. Τέλος, ένας δεσμός δημιουργείται από τη λιγότερο ισχυρή επικάλυψη των d_{xy} τροχιακών, τα οποία είναι διευθετημένα κάθετα στον άξονα του δεσμού μετάλλου-μετάλλου και αντικριστά [5].

1.4. Συνηθέστερες Γεωμετρίες Συμπλόκων με Πολλαπλούς Δεσμούς Μετάλλου-Μετάλλου

1.4.1. Σύμπλοκα τύπου “paddlewheel”

Ο χαρακτηρισμός “paddlewheel” (paddlewheel = υδροτροχός) συχνά χρησιμοποιείται για σύμπλοκες ενώσεις και ιόντα των στοιχείων μετάπτωσης του τύπου $[M_2(O_2CR)_4]$ που περιέχουν πολλαπλούς δεσμούς μετάλλου-μετάλλου [13]. Τα σύμπλοκα αυτά έχουν τα παρακάτω χαρακτηριστικά [14]:

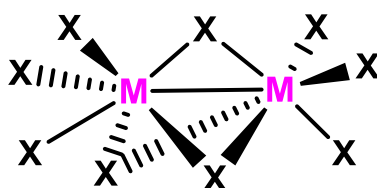
- 1)** Η τάξη δεσμού για τα διμεταλλικά σύμπλοκα των μετάλλων μετάπτωσης των ομάδων 5-10 κυμαίνεται από 0,5 έως 4.
- 2)** Οι ισημερινοί υποκαταστάτες (L_{eq}) μπορούν να είναι είτε δισχιδείς, οπότε συμπλέκονται γεφυρωτικά, όπως οι καρβοξυλικοί υποκαταστάτες (Σχήμα 11, I), είτε ως μονοσχιδείς, όπως τα ιόντα αλογονιδίων ή/και μόρια διαλύτη (Σχήμα 11, II).
- 3)** Μερικά σύμπλοκα φέρουν και αξονικούς υποκαταστάτες (κατά μήκος του δεσμού $M-M$, L_{ax}) οι οποίοι συνήθως φέρουν άτομα N ή O .



Σχήμα 11: Δομές διμεταλλικών συμπλόκων του τύπου M_2L_8 ή M_2L_{10}

1.4.2. Σύμπλοκα FSBO-ESBO

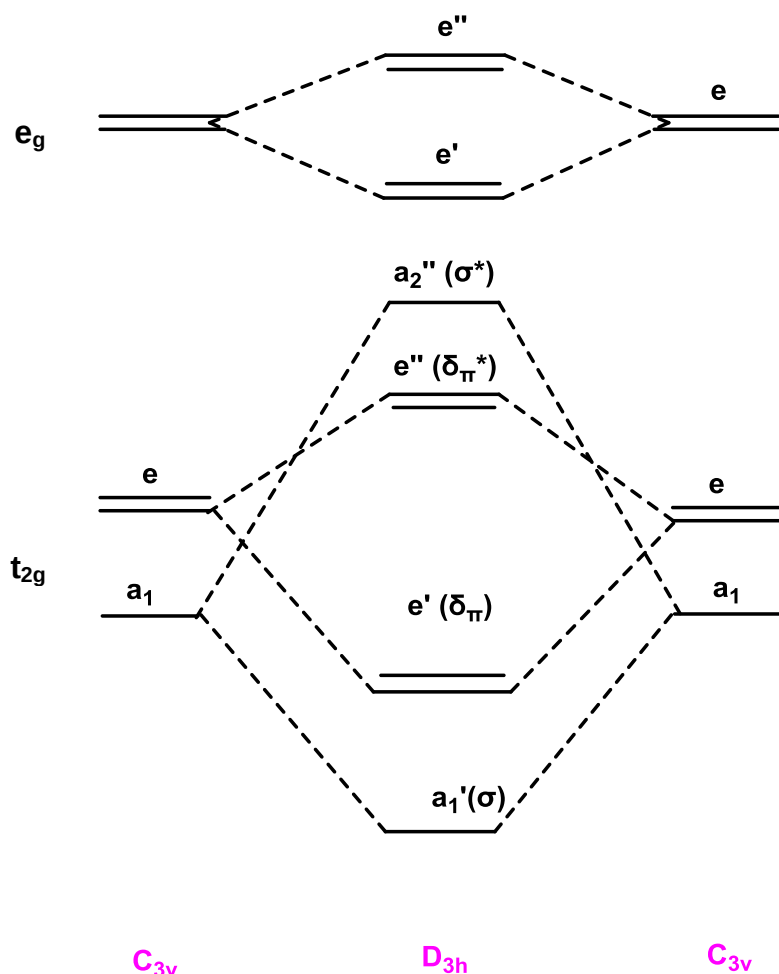
Τα σύμπλοκα με γενικό τύπο $[M_2X_9]^{n-}$, όπου X είναι αλογόνο ή κάποιος άλλος μονοσχιδής υποκαταστάτης, ανήκουν στην κατηγορία των συμπλόκων FSBO (Face Sharing Bioctahedra), δηλαδή δύο οκτάεδρα που μοιράζονται μία έδρα (Σχήμα 12) [15]. Τα σύμπλοκα με γενικό τύπο $[X_3M(\mu-X)_3MX_3]$ και $[X_3M(\mu-X)_3MX_3]$ (δηλαδή με τρεις γεφυρωτικούς υποκαταστάτες και έξι ακραίους) έχουν συμμετρία D_{3h} (μερικές φορές παραμορφωμένη). Το κάθε μεταλλικό κέντρο ισαπέχει από τα επίπεδα των γεφυρωτικών υποκαταστατών και τα μήκη των δεσμών μετάλλου-υποκαταστάτη (εκτός των γεφυρωτικών υποκαταστατών) είναι ίσα.



Σχήμα 12: Δομή συμπλόκων FSBO

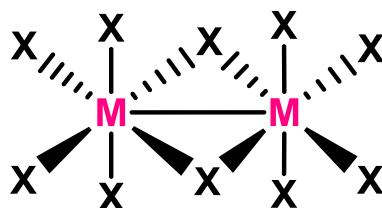
Η μελέτη του δεσμού μετάλλου-μετάλλου σε σύμπλοκα με δομή FSBO γίνεται με βάση την ιδανική δομή και θεωρώντας ότι γύρω από κάθε μεταλλικό κέντρο υπάρχει οκταεδρική συμμετρία [16]. Όταν επικαλύπτονται τα d τροχιακά των μεταλλικών κέντρων, προκύπτουν οι ομάδες των μοριακών τροχιακών που φαίνονται στο Σχήμα 13. Τα σύμπλοκα αυτά υφίστανται

οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις χωρίς να μεταβάλλεται η δομή τους, όπως για παράδειγμα το σύμπλοκο $[W_2(\mu-Cl_3)Cl_6]^{n-}$ ($n= 3, 2, 1$) [17].



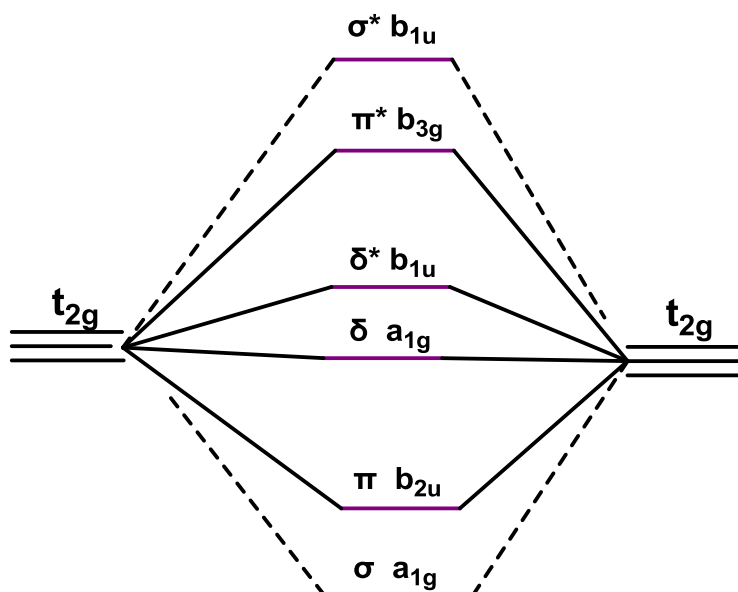
Σχήμα 13: Το διάγραμμα μοριακών τροχιακών για την ηλεκτρονιακή διαμόρφωση d^3-d^2 στα σύμπλοκα ιόντα $[M_2(\mu-Cl_3)Cl_6]^{2-}$

Τα σύμπλοκα με γενικό τύπο $[M_2X_{10}]^{n-}$, όπου το X είναι αλογόνο ή κάποιος άλλος μονοσχιδής υποκαταστάτης, ανήκουν στην κατηγορία των συμπλόκων ESBO (Edge Sharing Biocahedra), δηλαδή δύο οκτάεδρα που μοιράζονται μία ακμή (Σχήμα 14) [18α]. Τα σύμπλοκα με γενικό τύπο $[M_2X_{10}]^{n-}$, $([X_4M(\mu-X)_2MX_4])^{n-}$ και $[X_4M(\mu-X)_2MX_4]$ έχουν συμμετρία D_{2h} .



Σχήμα 14: Δομή των ESBO συμπλόκων

Η μελέτη του δεσμού μετάλλου-μετάλλου σε σύμπλοκα με δομή ESBO γίνεται με βάση την ιδανική δομή [18β]. Στο Σχήμα 15 φαίνεται η επικάλυψη των t_{2g} τροχιακών των μετάλλων και τα μοριακά τροχιακά που προκύπτουν.



Σχήμα 15: Η επικάλυψη των t_{2g} τροχιακών των μετάλλων στα σύμπλοκα ESBO

Συγκρίνοντας τις δομές FSBO και ESBO, παρατηρείται ότι στην πρώτη αυξάνεται η δεσμική αλληλεπίδραση μετάλλου-μετάλλου, ενώ στη δεύτερη η αλληλεπίδραση μετάλλου-υποκαταστάτη. Έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι είναι δυνατή η αλληλομετατροπή των δύο δομών, με αποκατάσταση ισορροπίας μεταξύ τους μέσω σύμπλεξης ή αποβολής ενός υποκαταστάτη, μία γέφυρα ανοίγει ή κλείνει, αντίστοιχα [19].

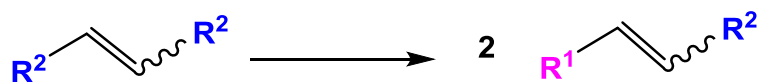
2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΜΕΤΑΘΕΤΙΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΜΕ ΔΙΑΝΟΙΞΗ ΔΑΚΤΥΛΙΟΥ (ROMP)

2.1. Εισαγωγή

2.1.1. Γενικά για την αντίδραση ROMP

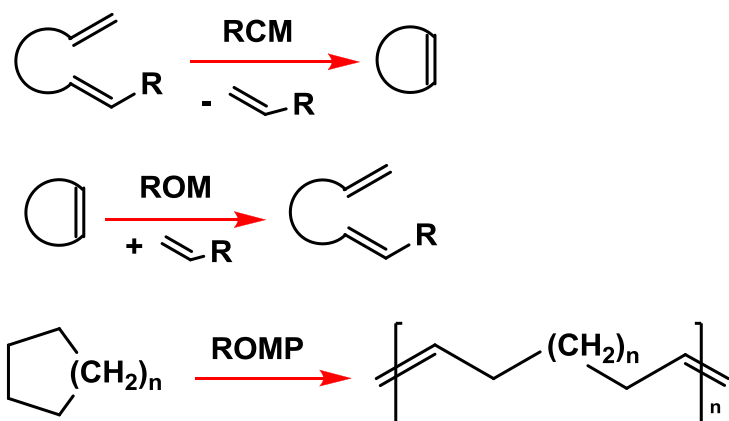
Η γενική αντίδραση μετάθεσης ολεφινών (Σχήμα 16) η οποία προκαλεί την ήπια διάσπαση και την ανακατανομή των διπλών δεσμών άνθρακα-άνθρακα, έχει χρησιμοποιηθεί πολύ στην επιστήμη των πολυμερών και στην οργανική σύνθεση (φαρμακευτικά είδη, βιομηχανικά υλικά, κ.ά.) [20].



Σχήμα 16: Γενική αντίδραση μετάθεσης ολεφινών

Οι κατηγορίες αντιδράσεων μετάθεσης στις οποίες συμμετέχουν κυκλοολεφίνες είναι οι εξής:

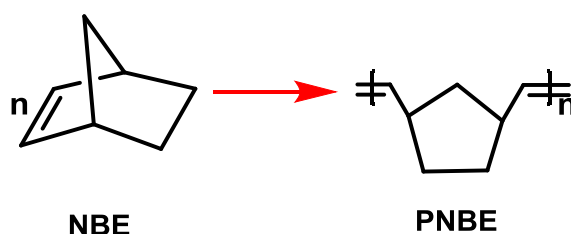
- Μετάθεση με κλείσιμο δακτυλίου (RCM: Ring Closing Metathesis)
- Μετάθεση με άνοιγμα δακτυλίου (ROM: Ring Opening Metathesis)
- Μεταθετικός πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου (ROMP: Ring Opening Metathesis Polymerization) (Σχήμα 17) [21, 22].



Σχήμα 17: Κατηγορίες αντιδράσεων μετάθεσης που περιλαμβάνουν κυκλοολεφίνες

Η αντίδραση πολυμερισμού με διάνοιξη δακτυλίου (ROMP) περιγράφει το ταυτόχρονο άνοιγμα και πολυμερισμό μιας κυκλολεφίνης. Η ανακάλυψή της αποτελεί σημαντικότατο επίτευγμα, λόγω των εφαρμογών που έχουν βρει τα προϊόντα της.

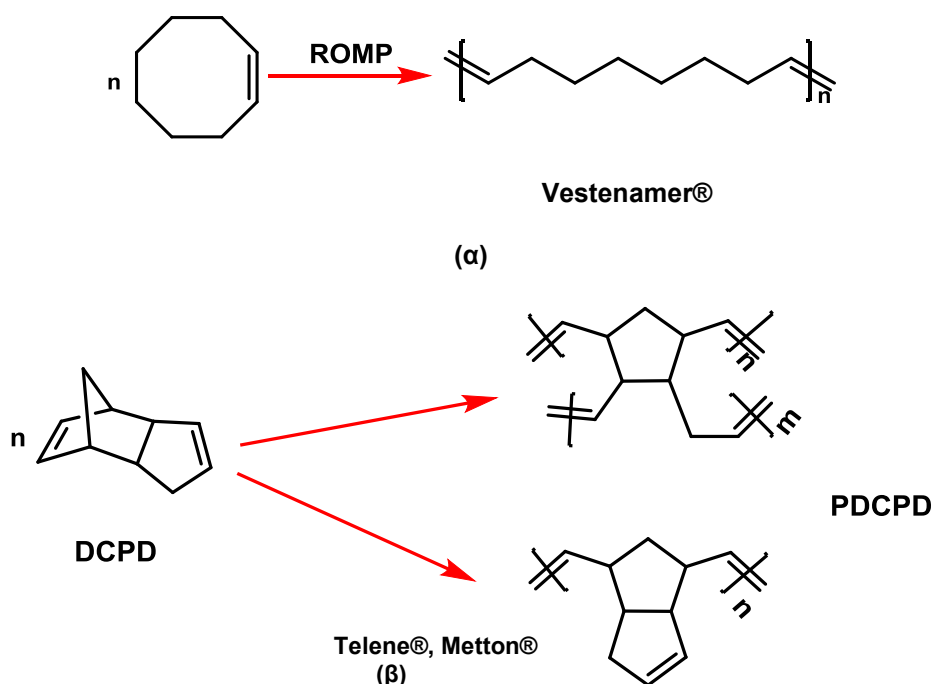
Η αντίδραση ROMP πραγματοποιήθηκε για πρώτη φορά στις αρχές της δεκαετίας του '60 με μονομερή όπως το νορβορνένιο (NBE, Σχήμα 18). Τα καταλυτικά συστήματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα $[\text{MoO}_3]/\text{Al}_2\text{O}_3$, $[\text{TiCl}_4]/\text{LiAlR}_4$ και $[\text{WCl}_6]/\text{Et}_3\text{Al}$ και η αντίδραση έγινε σε θερμοκρασία δωματίου [23, 24].



Σχήμα 18: Η αντίδραση ROMP για το νορβορνένιο

Τα προϊόντα της αντίδρασης ROMP είναι γνωστά ως “πολυαλκενομερή” και έχουν τεράστιο ενδιαφέρον κυρίως διότι ο διπλός δεσμός παραμένει και μετά τον πολυμερισμό. Τόσο η μεγάλη αφθονία, όσο και η ποικιλία των μονομερών δίνει τη δυνατότητα να παρασκευασθεί πλήθος πολυμερών και συμπολυμερών με ευρύ φάσμα ιδιοτήτων και εφαρμογών, λόγω της καθορισμένης και ελεγχόμενης δομής τους, αλλά και των χαρακτηριστικών ομάδων που μπορεί να φέρουν.

Μερικά χαρακτηριστικά παραδείγματα των πολυμερών που παράγονται σε βιομηχανικό επίπεδο μέσω της αντίδρασης ROMP είναι το Vestenamer® ή πολυκυκλοοκτενίο (πολυμερές του κυκλοοκτενίου) (Σχήμα 19 α), το Norsorex® ή πολυνορβορνένιο (PNBE, Σχήμα 18), καθώς και τα Telene® και Metton® που είναι προϊόντα πολυμερισμού του δικυκλοπενταδιενίου (DCPD, Σχήμα 19 β) [25, 26].



Σχήμα 19: Τα βιομηχανικά προϊόντα Vestenamer® (α) και Telene®- Metton® (β) της αντίδρασης ROMP

2.2. Μονομερή για την αντίδραση ROMP

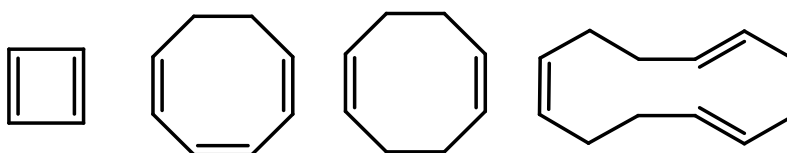
Μέχρι στιγμής, έχει χρησιμοποιηθεί ένα ευρύ φάσμα από μη υποκατεστημένες και υποκατεστημένες κυκλοολεφίνες στην αντίδραση ROMP. Οι κυκλοολεφίνες έχουν έναν ή περισσότερους βαθμούς ακορεστότητας και μπορεί να είναι μονοκυκλικές, δικυκλικές ή πολυκυκλικές [27]. Οι υποκαταστάτες είναι κατά κύριο λόγο μία ομάδα υδρογονάνθρακα, όπως αλκύλιο, κυκλοαλκύλιο ή αρύλιο. Ως υποκαταστάτες των κυκλοολεφινών μπορούν να είναι και λειτουργικές ομάδες. Με κριτήριο τη φύση της κυκλοολεφίνης και τον τύπο των υποκαταστατών, μερικά από τα μονομερή για την αντίδραση ROMP μπορούν να χωριστούν στις ακόλουθες ομάδες: (i) μονοκυκλικές ολεφίνες, (ii) δικυκλικές και πολυκυκλικές ολεφίνες και (iii) μονομερή με λειτουργικές ομάδες [28].

2.2.1. Μονοκυκλικές Ολεφίνες για ROMP

Λόγω της εύκολης διαθεσιμότητάς τους, οι μη υποκατεστημένες μονοκυκλικές ολεφίνες έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως ως μονομερή για αντιδράσεις ROMP, παρουσία πολλών καταλυτικών συστημάτων [29-31]. Από αυτά τα μονομερή,

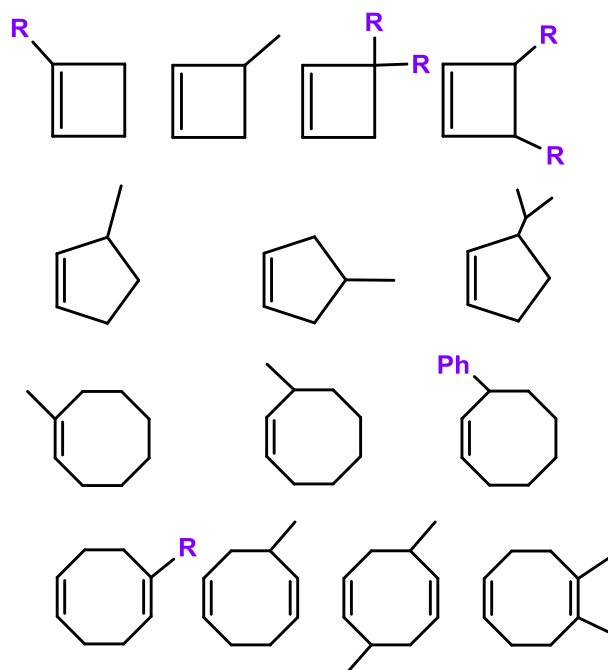
το κυκλοβουτένιο, το κυκλοπεντένιο, το κυκλοοκτένιο, το κυκλοδεκένιο και το κυκλοδωδεκένιο έχουν πολυμεριστεί κάτω από διάφορες συνθήκες αντίδρασης, για την παρασκευή πολυμερών που χρησιμοποιούνται ευρέως λόγω των ιδιοτήτων τους [29-33].

Με την διαδικασία αυτή, έχουν επίσης παραχθεί επιτυχώς αρκετά πολυμερή, από μονομερή με μεγαλύτερο βαθμό ακορεστότητας, όπως το 1,5-κυκλοοκταδιένιο, το 1,5,9-κυκλοδωδεκατριένιο και το κυκλοοκτατριένιο ή άλλες κυκλικές δομές, με το βαθμό ακορεστότητας να έχει επίδραση στην επιλογή του κατάλληλου καταλυτικού συστήματος αλλά και στις συνθήκες της αντίδρασης (Σχήμα 20) [34].



Σχήμα 20: Μονομερή με δύο ή περισσότερους διπλούς δεσμούς ανά μόριο

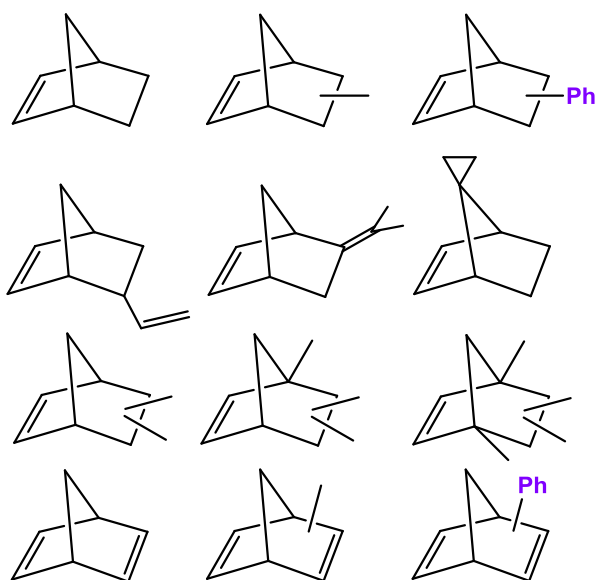
Η υποκατάσταση των μονοκυκλικών ολεφινών με γραμμικά ή διακλαδισμένα αλκύλια, ή με αρυλομάδες δίνει χρήσιμα μονομερή για την αντίδραση ROMP, παράγοντας πολυμερή με ιδιαίτερες δομές και ιδιότητες. Είναι ουσιώδες ότι οι υποκαταστάτες πρέπει να συνδέονται σε μακρινή θέση σε σχέση με το διπλό δεσμό άνθρακα-άνθρακα, προκειμένου να μειωθεί η στερεοχημική παρεμπόδιση κατά την έναρξη και τη διάδοση της ROMP (Σχήμα 21). Ενδιαφέροντα παραδείγματα αυτής της κατηγορίας είναι τα 3-μεθυλοκυκλοβουτένιο, 4-μεθυλοκυκλοπεντένιο, 4-ισοπροπυλοκυκλοπεντένιο και αρκετές άλλες αλκυλο- και αρυλο- υποκατεστημένες κυκλοολεφίνες [35]. Σε αυτά τα μονομερή, ο υποκαταστάτης δεν πρέπει να παρεμποδίζει την έναρξη ή τη διάδοση της αντίδρασης. Από αυτά τα μονομερή, μέσω της αντίδρασης ROMP, έχουν παραχθεί χρήσιμα βιομηχανικά προϊόντα, όπως το Vestenamer® που αναφέρθηκε προηγουμένως, το οποίο παράγεται από το κυκλοοκτένιο. Το προϊόν αυτό είναι ένα πολυμερές που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την επίλυση αρκετών προβλημάτων που αφορούν στην παρασκευή και επεξεργασία του καουτσούκ [25, 26].



Σχήμα 21: Μονομερή στα οποία οι υποκαταστάτες συνδέονται σε μακρινή θέση από το διπλό δεσμό

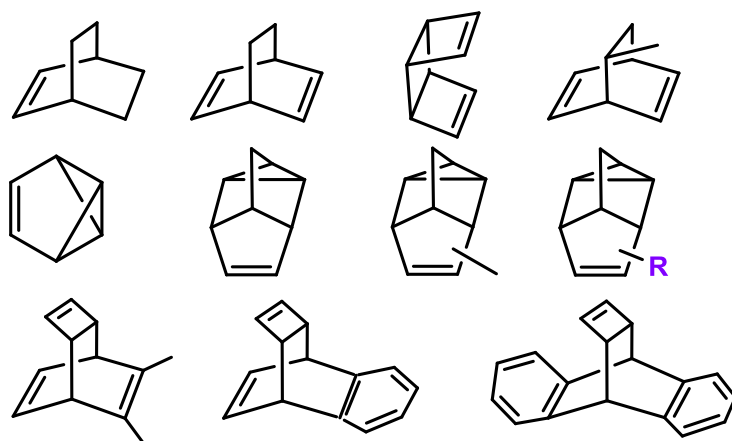
2.2.2. Δικυκλικές και Πολυκυκλικές Ολεφίνες για ROMP

Λόγω της υψηλής δραστηριότητάς τους σε αυτόν τον τύπο αντίδρασης, το νορβορνένιο και τα παράγωγά του αντιπροσωπεύουν μια μεγάλη ομάδα δικυκλικών ολεφινών που έχουν χρησιμοποιηθεί [36] στην αντίδραση ROMP. Διαφορετικές αλκυλο-ομάδες, π.χ., μεθύλιο, αιθύλιο, προπύλιο, βουτύλιο, κ.ά., βρίσκονται σε διάφορες θέσεις του σκελετού του νορβορνενίου και οδηγούν σε πολυμερή με διαφορετικές δομές και ιδιότητες, ανάλογα με τον υποκαταστάτη (Σχήμα 22). Η δραστηριότητα του υποκατεστημένου νορβορνενίου επίσης αλλάζει ουσιαστικά συναρτήσει της φύσης και της θέσης του υποκαταστάτη [37]. Κατά τον ίδιο τρόπο, το νορβορναδιένιο και τα υποκατεστημένα νορβορναδιένια, δίνουν μια νέα, άλλη ομάδα μονομερών για την αντίδραση ROMP, για την παραγωγή πολυμερών με υψηλότερο βαθμό ακορεστότητας, τα οποία με περαιτέρω επεξεργασία να μετατραπούν σε νέα προϊόντα, με εντελώς διαφορετικές ιδιότητες [38,39].



Σχήμα 22: Νορβορνένιο και μερικά από τα παράγωγά του

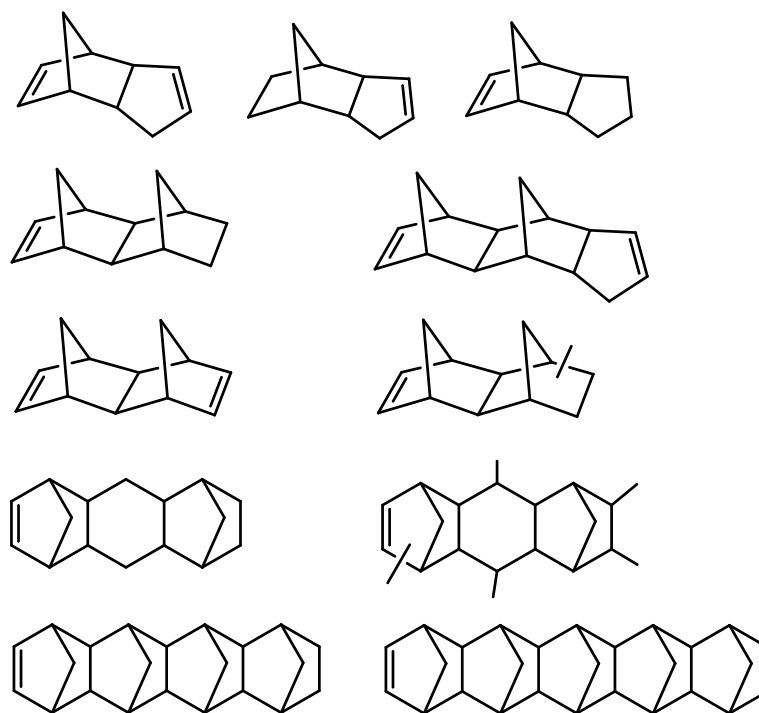
Πολλά ενδιαφέροντα μονομερή προέρχονται από δικυκλικούς, τρικυκλικούς ή πολυκυκλικούς υδρογονάνθρακες, όπως το δικυκλοεπτένιο, το δικυκλοεπταδιένιο, το δικυκλοοκτένιο, το δικυκλοοκταδιένιο, το ινδένιο, κ.λ.π. (Σχήμα 23). Αξίζει να σημειωθεί ότι μονομερή όπως το ινδένιο και το βενζαλένιο παράγονται πολυμερή με ενδιαφέρουσες ηλεκτρικές ιδιότητες. Πολλά παράγωγα των βενζο- των διαφόρων δικυκλικών και πολυκυκλικών μονομερών, οδηγούν σε πολυμερή με βενζολικά τμήματα σε επαναλαμβανόμενες μονάδες και σε προϊόντα με ειδικές ιδιότητες, π.χ. αντοχή στη θερμότητα [40,41].



Σχήμα 23: Μονομερή που προέρχονται από δικυκλικούς, τρικυκλικούς ή πολυκυκλικούς υδρογονάνθρακες

Το δικυκλοπενταδιένιο έχει χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα ως μονομερές για την αντίδραση ROMP, παράγοντας γραμμικά και διακλαδισμένα προϊόντα (Σχήμα

24) [42,43]. Σημαντικές βιομηχανικές διαδικασίες έχουν αναπτυχθεί για την παρασκευή πολυδικυκλοπενταδιενίου, ξεκινώντας από αυτό το μονομερές. Τα πιο γνωστά προϊόντα είναι τα Telene® και Metton® (βλ. σελ. 37), πολυμερή σκληρά, άκαμπτα, θερμοσκληρυνόμενα με εξαιρετική μηχανική αντοχή [26,44]. Το διϋδροδικυκλοπενταδιένιο είναι επίσης ένα κατάλληλο μονομερές για την αντίδραση ROMP προς γραμμικά πολυμερή. Λόγω της απουσίας της ακορεστότητας, δεν παράγονται διακλαδισμένα προϊόντα, άρα η γραμμικότητα της αλυσίδας του πολυμερούς μπορεί να ελέγχεται εύκολα. Το επόμενο ολιγομερές αυτής της σειράς, το τρικυκλοπενταδιένιο, παρουσιάζει επίσης παρόμοια ακορεστότητα με αυτή του δικυκλοπενταδιενίου και οδηγεί σε διακλαδισμένα προϊόντα μέσω ROMP.

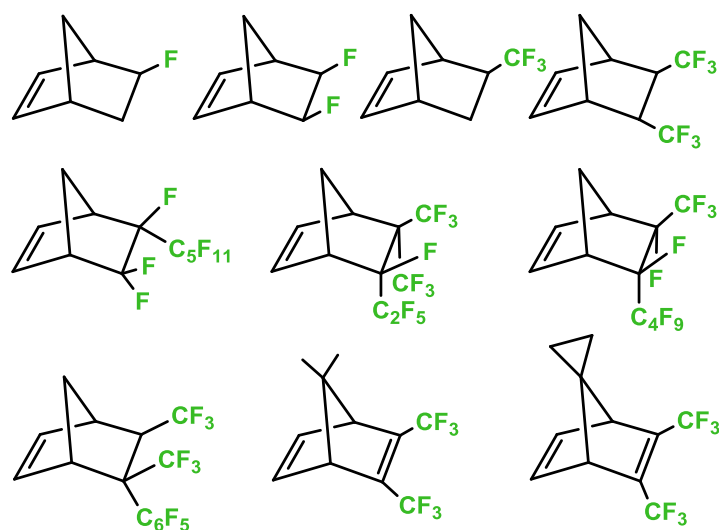


Σχήμα 24: Το δικυκλοπενταδιένιο και παράγωγά του

2.2.3. Μονομερή με Λειτουργικές Ομάδες

Οι λειτουργικές ομάδες, όταν είναι παρούσες στις κυκλοολεφίνες, παρέχουν νέες θέσεις σύμπλεξης προς τους καταλύτες έτσι ώστε κάτω από αυτές τις συνθήκες μόνο ένας περιορισμένος αριθμός καταλυτών θα επιτρέψει την έναρξη της αντίδρασης πολυμερισμού. Η αντίδραση ROMP έχει εφαρμοστεί με επιτυχία σε πολλά μονομερή που φέρουν λειτουργικές ομάδες, όπως εστέρες, νιτρίλια, αλογόνα, κ.λ.π. (Σχήμα 25) [45].

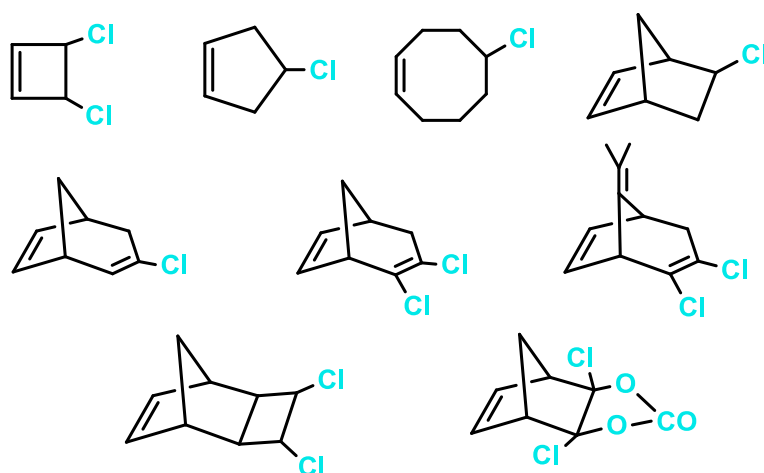
Το νορβορνένιο ως μονομερές υποκατεστημένο με ομάδες εστέρα, νιτριλίου ή με αλογόνα στη θέση 5 ή 7, έχει χρησιμοποιηθεί αρκετά στην αντίδραση ROMP παρουσία διαφόρων καταλυτικών συστημάτων. Όπως έχει παρατηρηθεί, οι μονοκυκλικές ολεφίνες που περιέχουν λειτουργικές ομάδες σε μακρινές θέσεις από το διπλό δεσμό άνθρακα-άνθρακα δεν εμποδίζουν την πρόσβαση του διπλού δεσμού στο ενεργό κέντρο. Με τον τρόπο αυτό, τα μονομερή όπως το κυκλοπεντένιο, το κυκλοοκτενίου, το κυκλοδεκένιο με υποκαταστάτες εστέρες, νιτρίλια, ομάδες αλογόνου, σε απομακρυσμένες θέσεις, έχουν πλήρως πολυμεριστεί από τα κατάλληλα καταλυτικά συστήματα. Οι πολυκυκλικές ολεφίνες που φέρουν λειτουργικές ομάδες αποτελούν μια ειδική κατηγορία μονομερών για την αντίδραση ROMP. Η πλειοψηφία αυτής της ομάδας των κυκλοολεφινών έχουν δομή που μοιάζει με αυτή του νορβορνενίου και εάν η παρουσία της λειτουργικής ομάδας δεν επηρεάσει το διπλό δεσμό άνθρακα-άνθρακα ή το καταλυτικό κέντρο (μειωμένη στερεοχημική παρεμπόδιση), η αντίδραση λαμβάνει χώρα. Έτσι, μία ευρεία σειρά μονομερών του νορβορνενίου υποκατεστημένου με φθορο-ομάδες και συναφών κυκλικών ολεφινών έχουν χρησιμοποιηθεί στην αντίδραση ROMP (Σχήμα 25) [46,47].



Σχήμα 25: Μονομερή που φέρουν λειτουργικές ομάδες

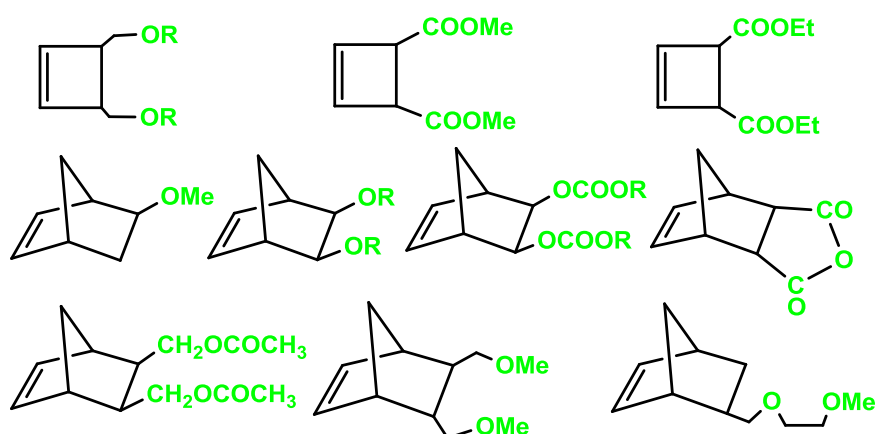
Επομένως, μέσω της αντίδρασης ROMP μπορούν να παραχθούν φθοριωμένα πολυμερή με καλές μηχανικές και φυσικές ιδιότητες και να βρουν ενδιαφέρουσες πρακτικές εφαρμογές [47].

Διάφοροι τύποι κυκλοολεφινών υποκατεστημένων με άτομα χλωρίου έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί σε αντιδράσεις ROMP ως μονομερή (Σχήμα 26), παράγοντας εξαιρετικά προϊόντα, όπως θερμοπλαστικά φιλμ ρητίνης [48,49]. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 26, το άτομο του χλωρίου βρίσκεται σε απομακρυσμένη θέση ως προς το διπλό δεσμό άνθρακα-άνθρακα, ώστε να διατηρηθεί η δραστηριότητα του μονομερούς.



Σχήμα 26: Μονομερή που φέρουν χλωριούχες ομάδες

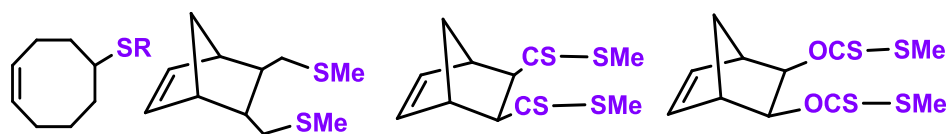
Ένα πολύ ευρύ φάσμα μονομερών που περιέχουν οξυγόνο έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί σε αντιδράσεις ROMP (Σχήμα 27), δίνοντας πολυμερή με εφαρμογές στη βιομηχανία, την ιατρική, κ.ά. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το συμπολυμερές MVOH [poly(vinyl alcohol)₂-alt-methylene], το οποίο χρησιμοποιείται ως υδρογέλη σε βιοϊατρικές εφαρμογές [50,51].



Σχήμα 27: Μονομερή που φέρουν οξυγονούχες ομάδες

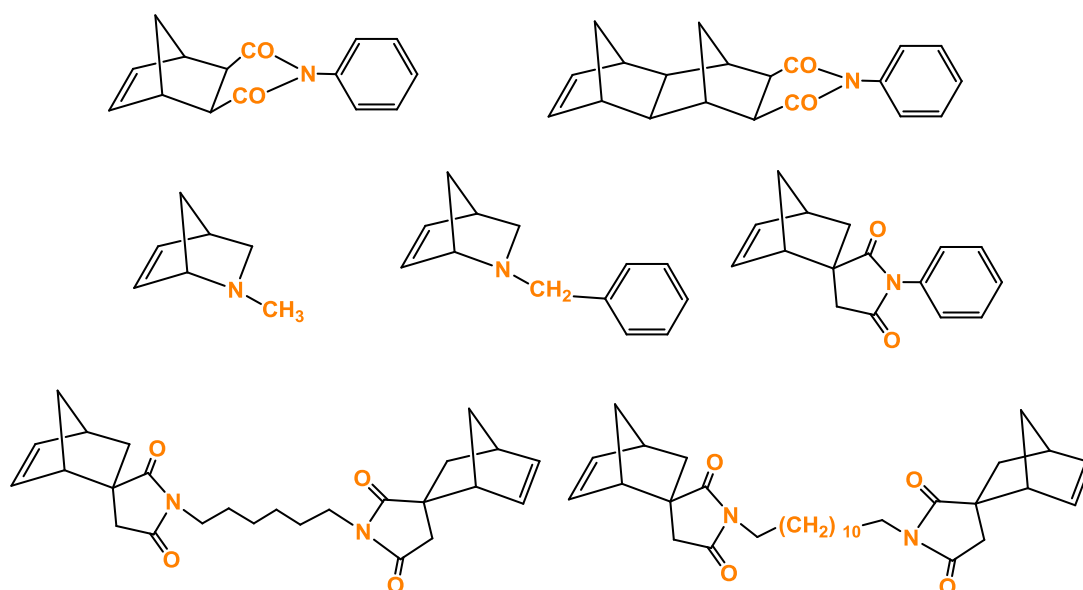
Μεταξύ των μονομερών που περιέχουν θείο, τα αλκυλοθειοκυκλοοκτένια και ένας αριθμός παραγώγων του νορβορνενίου φαίνεται να είναι αρκετά καλά

μονομερή, όταν φυσικά η αντίδραση ROMP πραγματοποιείται από ειδικούς καταλύτες, όπως αρυλο-υποκατεστημένοι καταλύτες βολφραμίου (Σχήμα 28) [52]. Στην περίπτωση των αλκυλοθειοκυκλοοκτενίων η δραστηριότητα έδειξε να επηρεάζεται από τη στεreoχημική παρεμπόδιση στο ετεροάτομο ($R = {}^t\text{Bu}, {}^n\text{Bu}, \text{Et}$).



Σχήμα 28: Μονομερή που φέρουν θειούχες ομάδες

Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα μονομερή που έχουν το άζωτο ως υποκαταστάτη, τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί σε έναν μεγάλο αριθμό αντιδράσεων ROMP [53]. Αυτό το είδος των μονομερών μπορεί να δεχθεί ένα ευρύ φάσμα καταλυτών μεταθετικού πολυμερισμού και να δώσει πολυμερή με καλές μηχανικές ιδιότητες. Τα προϊόντα μπορούν να επεξεργάζονται περαιτέρω με κατάλληλες χημικές αντιδράσεις και να δίνουν νέα πολυμερή με επιθυμητές ιδιότητες. Μερικά παραδείγματα απεικονίζονται στο Σχήμα 29.



Σχήμα 29: Μονομερή που φέρουν αζωτούχες ομάδες

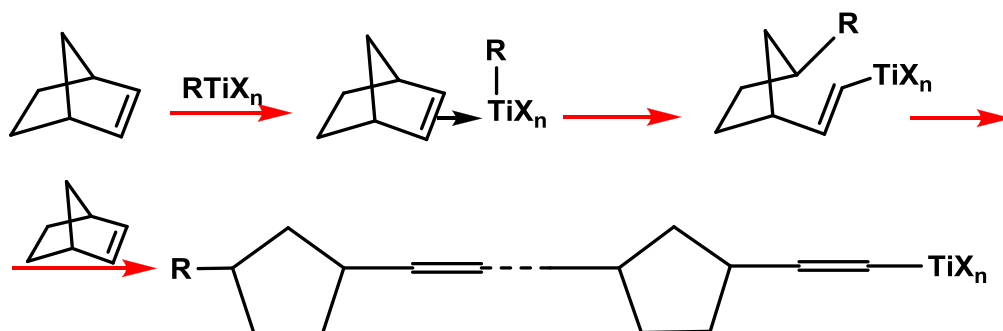
2.3. Μηχανισμός Αντίδρασης ROMP

Σήμερα είναι γνωστό ότι ο μηχανισμός της αντίδρασης ROMP είναι μεταθετικός και η διάσπαση του διπλού δεσμού άνθρακα-άνθρακα γίνεται μέσω σχηματισμού μεταλλοκυκλοβουτανικού δακτυλίου [54]. Όπως φαίνεται

και στο ακόλουθο κεφάλαιο, αρχικά είχαν προταθεί αρκετοί μηχανισμοί για την αντίδραση ROMP.

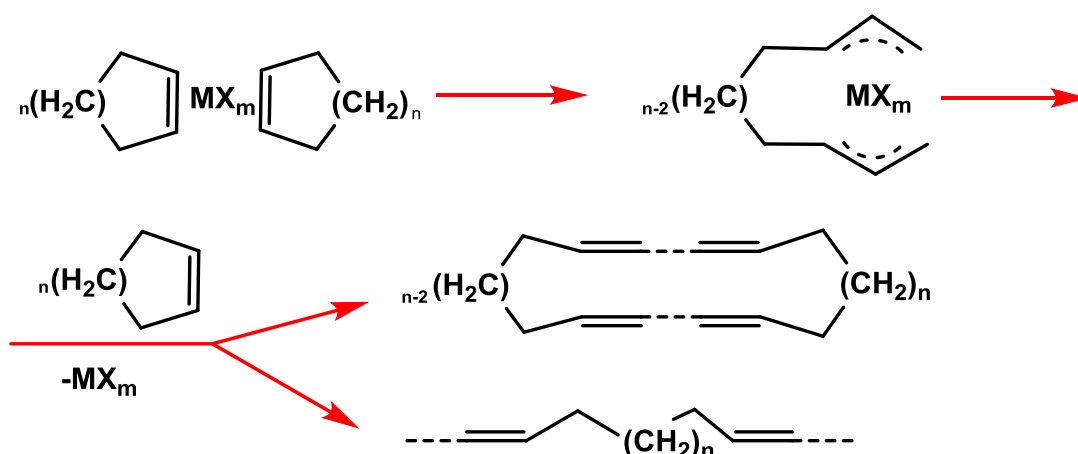
2.3.1. Προτεινόμενοι Μηχανισμοί για την Αντίδραση ROMP

Ο W. L. Truett το 1960 πρότεινε έναν μηχανισμό που περιλαμβάνει διάσπαση του δεσμού C—C που βρίσκεται σε α -θέση ως προς το διπλό δεσμό και την προσθήκη εκεί του καταλύτη (Σχήμα 30). Οι καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ενώσεις του τιτανίου του τύπου $RTiX$ ($R = C_nH_{2n+1}$, $X = Cl$). Ο προτεινόμενος μηχανισμός φαίνεται στο Σχήμα 30 [55α]. Οι F. W. Michelotti και W. P. Keaveney το 1965 πρότειναν έναν παρόμοιο μηχανισμό παρατηρώντας ότι ο πυρηνόφιλος χαρακτήρας του διαλύτη παίζει σημαντικό ρόλο στην εξασθένηση του διπλού δεσμού του NBE στο αρχικό στάδιο του πολυμερισμού [55β].



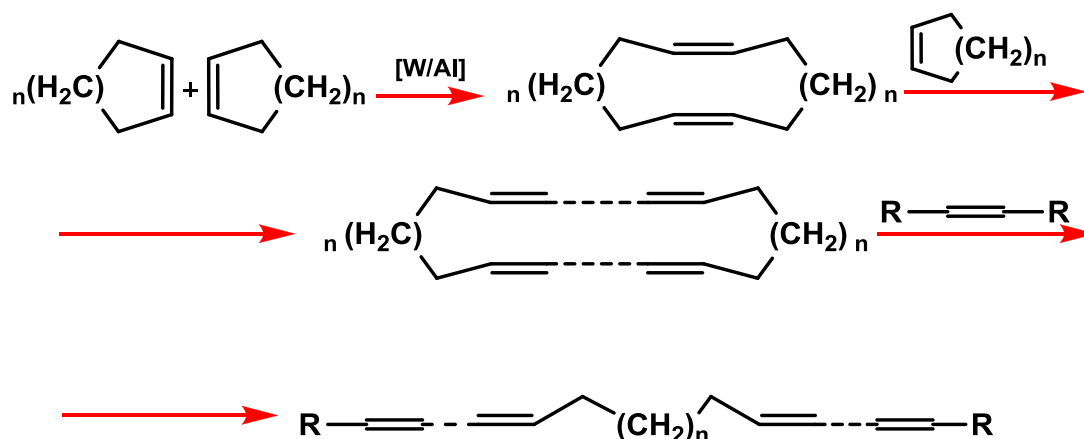
Σχήμα 30: Προτεινόμενος Μηχανισμός για την αντίδραση ROMP από τον W. L. Truett

Την ίδια χρονιά, αλλά και τα επόμενα χρόνια, οι G. Natta και G. Dall'Asta υιοθέτησαν τον συγκεκριμένο μηχανισμό για αντιδράσεις ROMP αρχικά μικρών κυκλοολεφινών και στη συνέχεια μεγαλύτερων μορίων [56]. Το 1968 οι T. Oshika και H. Tabuchi εξήγησαν μέσω αυτού του μηχανισμού αντιδράσεις ROMP του NBE και του δίκυκλοπενταδιενίου (DCPD) [57]. Τέλος, ο V. A. Kormer το 1972 πρότεινε έναν μηχανισμό μέσω χηλικών π-ολεφινικών ενώσεων που σχηματίζονται με διμερισμό ή ολιγομερισμό της κυκλοολεφίνης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 31 [58].



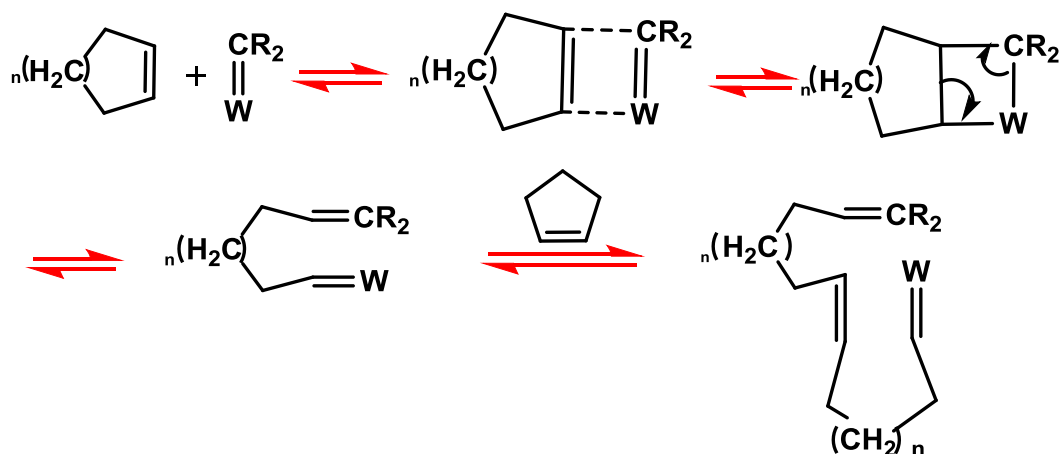
Σχήμα 31: Προτεινόμενος μηχανισμός για την αντίδραση ROMP από τον V.A. Kormer

Έναν χρόνο αργότερα ο N. Calderon πρότεινε έναν μηχανισμό με βάση τον οποίο ανοίγει ο διπλός δεσμός της ολεφίνης και σχηματίζονται κυκλικά διμερή ή ολιγομερή. Από αυτές τις ενώσεις σχηματίζονται τελικά γραμμικά πολυμερή, καθώς, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 32, είτε γίνεται μια αντίδραση τερματισμού, είτε διάσπαση ενός δεσμού του ολιγομερούς [59].



Σχήμα 32: Προτεινόμενος μηχανισμός για την αντίδραση ROMP από τον N. Calderon

Το 1970 οι J. L. Herisson και Y. Chauvin πρότειναν για πρώτη φορά έναν μηχανισμό που περιλαμβάνει τον σχηματισμό ενός μεταλλοκυκλοβουτανικού δακτυλίου (Σχήμα 33) [60]. Σύμφωνα με αυτόν τον μηχανισμό, ο οποίος έχει αποδειχθεί και ισχύει μέχρι σήμερα, αποτέλεσμα μιας [2+2] κυκλοπροσθήκης μεταξύ της ολεφίνης και του μεταλλο-καρβενίου είναι ο σχηματισμός ενός μεταλλοκυκλοβουτανικού δακτυλίου. Αυτό το ενδιάμεσο μπορεί να επανέλθει στο αρχικό μεταλλο-καρβένιο ή μέσω μίας νέας [2+2] κυκλοπροσθήκης να δώσει ένα νέο μεταλλοκαρβένιο που θα προστεθεί στην πολυμερική αλυσίδα.



Σχήμα 33: Προτεινόμενος Μηχανισμός για την Αντίδραση ROMP από τους J. L. Herisson και Y. Chauvin

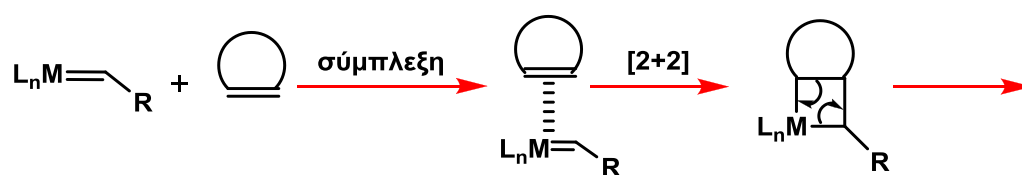
Η κινητήρια δύναμη αυτής της αντίδρασης πολυμερισμού είναι η τάση που απελευθερώνεται κατά το άνοιγμα του δακτυλίου της κυκλοολεφίνης. Ως εκ τούτου, ολεφίνες με μεγάλη τάση δακτυλίου, όπως το νορβορνένιο, δίνουν εύκολα ποσοτικές αντιδράσεις πολυμερισμού [61]. Έχουν όμως πολυμεριστεί και λιγότερο δραστικές κυκλοολεφίνες, αλλά σε αυτήν την περίπτωση χρησιμοποιούνται μόνο πολύ δραστικοί καταλύτες.

Οι J. L. Herisson και Y. Chauvin όταν πρότειναν το μηχανισμό που περιλαμβάνει το σχηματισμό του μεταλλοκυκλοβουτανικού δακτυλίου, δεν ήταν σίγουροι ότι πρόκειται για έναν μεταθετικό μηχανισμό. Τα επόμενα χρόνια και ύστερα από αρκετά πειράματα με επισημασμένες κυκλοολεφίνες ο G. Dall'Asta παρουσίασε στοιχεία υπέρ του μεταθετικού μηχανισμού [62].

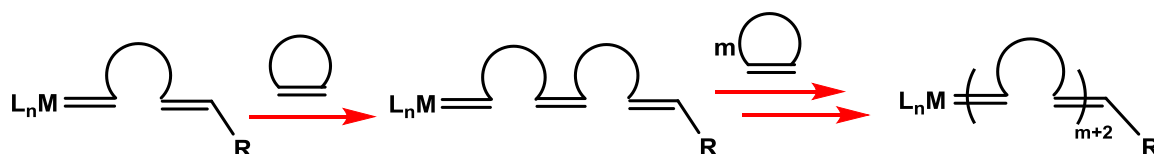
Τρία είναι τα διακριτά στάδια αυτού του μηχανισμού (Σχήμα 34):

- i. η αντίδραση έναρξης και ο σχηματισμός του μεταλλοκυκλοβουτανικού δακτυλίου,
- ii. η διάδοση του πολυμερισμού και
- iii. ο τερματισμός του πολυμερισμού.

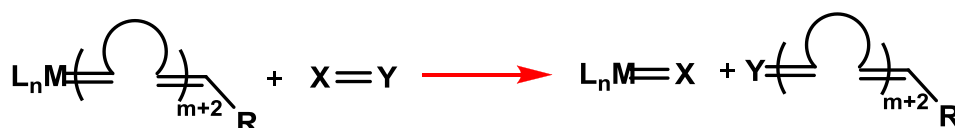
Έναρξη-Σχηματισμός μεταλλοκυκλοβουτανικού δακτυλίου:



• Διάδοση:

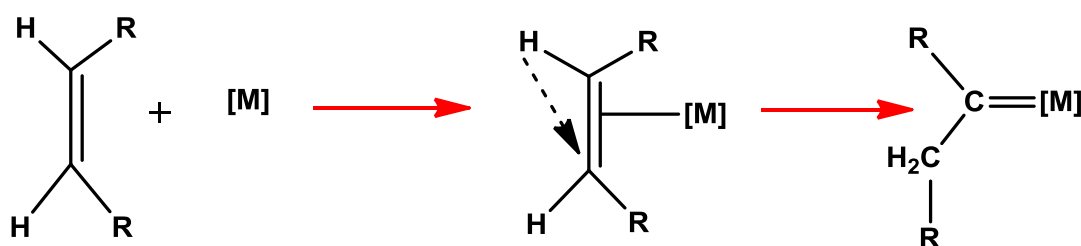


• Τερματισμός:



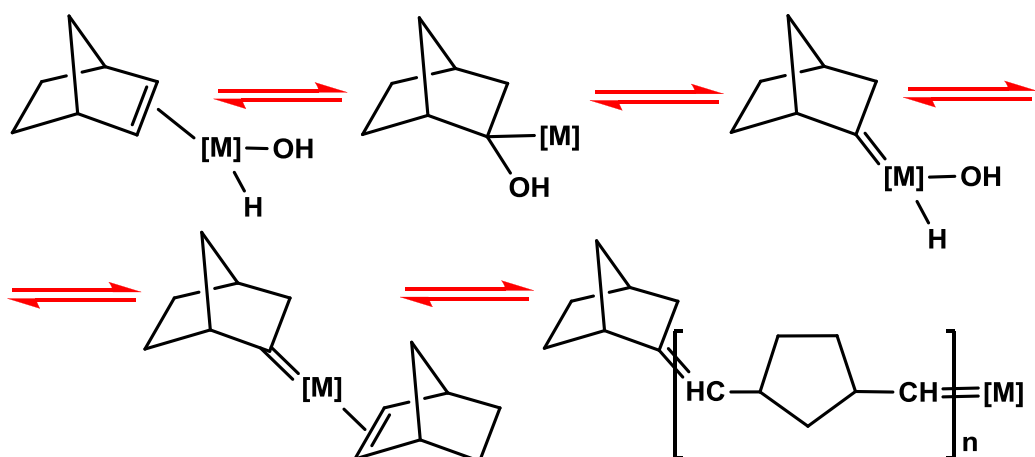
Σχήμα 34: Τα τρία στάδια του μηχανισμού της αντίδρασης ROP

Ο πρώτος μηχανισμός για το σχηματισμό καρβενίου προτάθηκε το 1974 από τον B. A. Dolgoplosk. Συγκεκριμένα, προτάθηκε μια ενδομοριακή μετανάστευση του ατόμου του υδρογόνου στο μόριο της ολεφίνης όπως φαίνεται στο Σχήμα 35 [63].



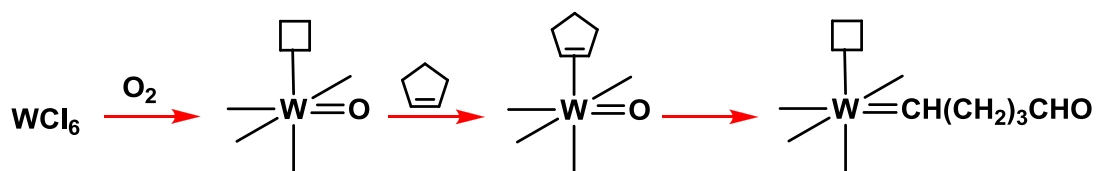
Σχήμα 35: Ενδομοριακή μετανάστευση του ατόμου του υδρογόνου

Το 1976 ο J. J. Rooney ανέφερε ότι ενώσεις του $[WCl_6]$ μπορούν να οδηγήσουν στο σχηματισμό καρβενίων μέσω του μηχανισμού που φαίνεται στην Σχήμα 36 [64].



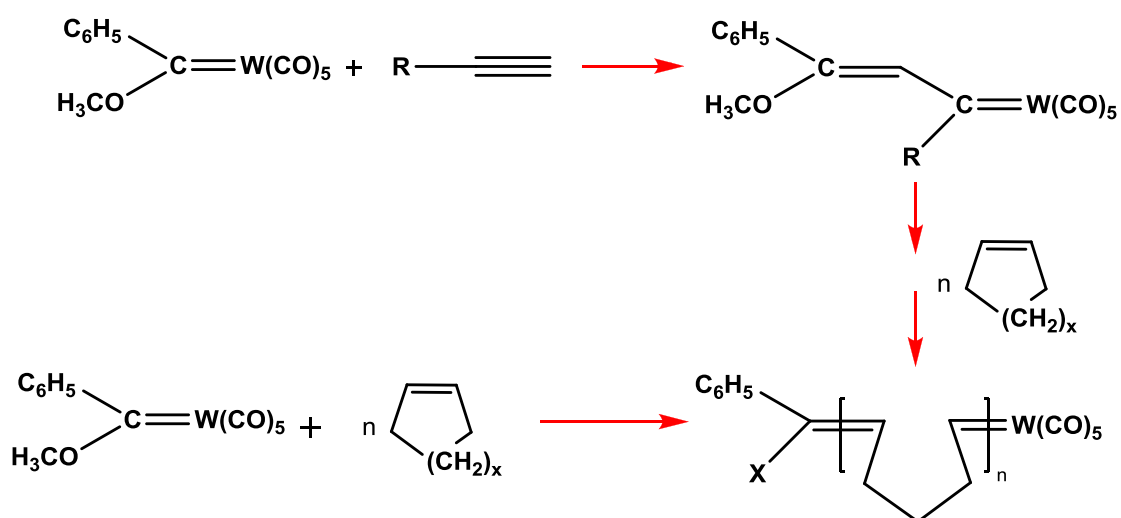
Σχήμα 36: Μηχανισμός με μεταλλοϋδρίδια

Ο T. A. McGourtey, το 1980, ανέφερε ότι το οξυγόνο μπορεί να δράσει ως ενεργοποιητής για τον σχηματισμό καρβενικού δεσμού στον πολυμερισμό του κυκλοπεντενίου (Σχήμα 37) [65].



Σχήμα 37: Το οξυγόνο ως ενεργοποιητής στον πολυμερισμό του κυκλοπεντενίου

Την ίδια περίοδο ο T. J. Katz παρουσίασε πολυμερισμούς ολεφινών με σταθερά καρβένια, όπως $[\text{Ph}_2\text{C}=\text{W}(\text{CO})_5]$ ή $[\text{Ph}(\text{MeO})\text{C}=\text{W}(\text{CO})_5]$ [66]. Παράλληλα, διαπίστωσε ότι αν αντιδράσει κάποιο σταθερό μεταλλοκαρβένιο με αλκίνια, τότε σχηματίζονται πιο δραστικά μεταλλοκαρβένια (Σχήμα 38), τα οποία μπορούν να προάγουν την αντίδραση ROMP [67].

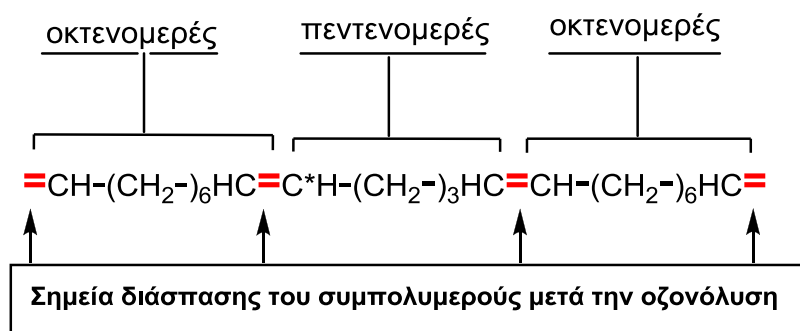


Σχήμα 38: Σταθερά καρβένια

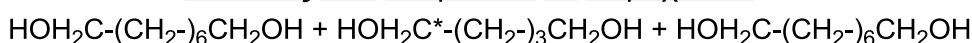
Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι όλα τα βήματα του μηχανισμού της αντίδρασης ROMP είναι αντιστρεπτά. Η αντίδραση ROMP ευνοείται από θερμοδυναμικούς παράγοντες, οι οποίοι αφορούν κυρίως στη μείωση της τάσης του δακτυλίου κατά τη διάρκεια της ενσωμάτωσης του μονομερούς στην αναπτυσσόμενη αλυσίδα. Γενικά, η διάνοιξη τριμελών, τετραμελών, πενταμελών, επταμελών, οκταμελών και μεγαλύτερων δακτυλίων είναι ενεργειακά συμφέρουσα [68]. Η τιμή ΔG για την αντίδραση ROMP επταμελών δακτυλίων (πενταμελών και εξαμελών) μπορεί να είναι είτε θετική είτε αρνητική και εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη συγκέντρωση του μονομερούς, τους υποκαταστάτες που μπορεί να συνδέονται στο δακτύλιο και από το αν οι κυκλοολεφίνες είναι μέρος ενός δι- ή πολυκυκλικού μορίου.

Κατά τον πολυμερισμό των κυκλοολεφινών με διάνοιξη δακτυλίου λαμβάνει χώρα ολική διάσπαση του διπλού δεσμού. Η απόδειξη ότι συμβαίνει κάτι τέτοιο επιτεύχθηκε με ανάλυση των προϊόντων της οζονόλυσης του συμπολυμερούς των $1\text{-}^{14}\text{C}$ -κυκλοπεντενίου και κυκλοοκτενίου (Σχήμα 39) [69]. Μία μονάδα πεντενομερούς προερχόμενη από το $1\text{-}^{14}\text{C}$ -κυκλοπεντένιο μετά από οζονόλυση, δίνει διαφορετικά προϊόντα και αποτελέσματα τα οποία εξαρτώνται από το σημείο στο οποίο γίνεται η διάνοιξη του δακτυλίου. Στην πρώτη περίπτωση και μετά την οζονόλυση, όλοι οι επισημασμένοι άνθρακες του συμπολυμερούς βρίσκονται στην 1,5-πεντανοδιόλη, ενώ στη δεύτερη περίπτωση μετά την οζονόλυση, το 50% των επισημασμένων ανθράκων βρίσκεται στην 1,8-οκτανοδιόλη και το άλλο 50% στην 1,5-πεντανοδιόλη.

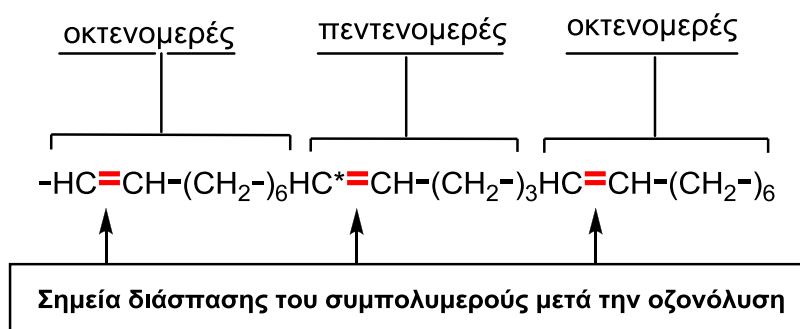
1. Στην περίπτωση της διάσπασης στο διπλό δεσμό



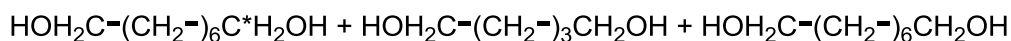
Γλυκόλες που αναμένεται να παραχθούν:



2. Στην περίπτωση της διάσπασης στον απλό δεσμό



Γλυκόλες που αναμένεται να παραχθούν:



Σχήμα 39: Οζονόλυση συμπολυμερούς των $1\text{-}^{14}\text{C}$ -κυκλοπεντενίου και κυκλοοκτενίου

Ο J. Kress και ο A. Osborn, με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας NMR, παρείχαν τις πρώτες αποδείξεις για τον σχηματισμό ενός μεταλλοκυκλοβουτανικού ενδιάμεσου, αλλά και ενός μεταλλοκαρβενίου [70].

Το πρώτο μεταλλοκαρβένιο απομονώθηκε από τον E. O. Fischer το 1964, αλλά ήταν πολύ σταθερό για να προάγει αντιδράσεις όπως η μετάθεση των ολεφινών [71]. Μερικά χρόνια αργότερα, τα μεταλλοκαρβένια που σχηματίζονται από συστήματα καταλύτη-συγκатаλύτη προτάθηκαν ως ενεργά ενδιάμεσα για την αντίδραση μετάθεσης ολεφινών [72]. Σήμερα, διάφοροι τύποι μεταλλοκαρβενίων χρησιμοποιούνται ως απαρχητές διαφόρων αντιδράσεων. Πρόδρομα σύμπλοκα χωρίς κενές θέσεις σύμπλεξης πρέπει να χάσουν έναν τουλάχιστον υποκαταστάτη, ώστε να γίνουν ενεργοί καταλύτες,

κάτι που μπορεί να επιτευχθεί είτε θερμικά, είτε φωτοχημικά, είτε με κάποιο συστατικό του συστήματος (EtAlCl_2 , Me_4Sn). Επίσης, σύμπλοκα με κενές θέσεις σύμπλεξης, όπως το $[(\text{CH}_3)_3\text{CCH}=\text{W}(\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)\text{Br}_2]$, καθίστανται πολύ πιο δραστικά παρουσία AlBr_3 ή GaBr_3 [73-75]. Πολλά καταλυτικά συστήματα βασίζονται σε μεταλλο-καρβένια που σχηματίζονται *in situ*.

2.3.2. Παράγοντες που επηρεάζουν την αντίδραση ROMP

Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την αντίδραση ROMP είναι η τάση του δακτυλίου, η θερμοκρασία, η *cis/trans* διαμόρφωση των διπλών δεσμών μέσα στην πολυμερική αλυσίδα, ο διαλύτης, η συγκέντρωση του μονομερούς, ο χρόνος αντίδρασης και κυρίως η ενδεχόμενη στερεοχημική παρεμπόδιση από το μονομερές που χρησιμοποιείται.

Επίδραση της Θερμοκρασίας

Η αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης ROMP, λόγω της αύξησης τόσο της σταθεράς της ταχύτητας έναρξης (k_i), όσο και της σταθεράς της ταχύτητας διάδοσης (k_p). Σε υψηλότερες θερμοκρασίες όμως παράπλευρες αντιδράσεις μπορεί να γίνουν οι κύριες, ειδικά στην περίπτωση που το μονομερές είναι κυκλοοκτένιο ή μη υποκατεστημένο νορβορνένιο [76α]. Επίσης, αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την απόδοση, αλλά μειώνει το μοριακό βάρος του πολυμερούς. Γι' αυτό θέλει μεγάλη προσοχή ώστε να επιλεγεί η θερμοκρασία με την καλύτερη δυνατή απόδοση και το υψηλότερο μοριακό βάρος. Για παράδειγμα, για τους καταλύτες Mo και W η καταλληλότερη θερμοκρασία είναι αυτή των 30°C ενώ για το Nb και το Ta αυτή των 80°C [76β].

Επίδραση του Διαλύτη

Η αντίδραση ROMP μπορεί να λάβει χώρα ομογενώς σε διάλυμα, ή ετερογενώς (είτε με απευθείας προσθήκη του μονομερούς στον στερεό καταλύτη είτε σε διαλύτη στον οποίο δεν διαλύεται ο καταλύτης) [77,78]. Πολλοί διαλύτες όπως το διχλωρομεθάνιο, το τολουόλιο, η ακετόνη, το νερό, έχουν χρησιμοποιηθεί για τον πολυμερισμό διάφορων μονομερών. Το σημαντικότερο κριτήριο για την επιλογή του κατάλληλου διαλύτη είναι η διαλυτότητα του συστήματος καταλύτη-μονομερούς σε αυτόν, αλλά και του

πολυμερούς. Συχνά, η αλλαγή του διαλύτη επιφέρει και αλλαγή στην ταχύτητα της αντίδρασης.

2.4. Καταλυτικά συστήματα για την αντίδραση ROMP

2.4.1. Εισαγωγικά

Οι πρώτοι καταλύτες οι οποίοι ήταν ενεργοί για την αντίδραση ROMP, αναφέρθηκαν από τον H. S. Eleuterio το 1957 [79]. Από αυτήν την ανακάλυψη, η κατηγορία των καταλυτών της αντίδρασης ROMP αναπτύχθηκε ραγδαία κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών, λόγω των άνευ προηγουμένου δυνατοτήτων τους να δημιουργήσουν νέα πολυμερή που έχουν βιομηχανικές και τεχνολογικές εφαρμογές.

Η δραστηριότητα των καταλυτών για ένα συγκεκριμένο μονομερές εξαρτάται έως κάποιο σημείο από την εξωθερμικότητα της αντίδρασης ROMP. Οι δακτύλιοι με μεγάλη τάση δίνουν μεταθετικό πολυμερισμό με καταλυτικά συστήματα που βασίζονται σε σύμπλοκα του τιτανίου, του βαναδίου, του ρουθηνίου, του οσμίου και του ιριδίου, ενώ δακτύλιοι με μικρότερη τάση απαιτούν περισσότερο δραστικά καταλυτικά συστήματα (ρουθηνίου, μολυβδαινίου, βολφραμίου,) χρησιμοποιούμενα κάτω από αυστηρά ελεγχόμενες συνθήκες.

Οι χρόνοι πολυμερισμού ποικίλουν από μερικά δευτερόλεπτα έως αρκετές ημέρες. Η δραστηριότητα των καταλυτικών συστημάτων εξαρτάται τις περισσότερες φορές από την αναλογία των συστατικών, τη σειρά ανάμιξής τους, αν δηλαδή το μονομερές προστεθεί στο τέλος ή στην αρχή (χρόνος επώασης καταλύτη-συγκатаλύτη). Για παράδειγμα, το $[WCl_6]/EtAlCl_2/EtOH$ με αναλογία mol $1\div4\div1$, παρουσιάζει μέγιστη δραστηριότητα αμέσως μετά την ανάμιξη των αντιδρώντων. Κάτω από αυτές τις συνθήκες είναι προτιμότερο το μονομερές να προστεθεί πριν το $EtAlCl_2$. Άλλο καταλυτικό σύστημα, το $[WCl_6]/Me_4Sn$, χρειάζεται κάποιο χρόνο για να αναπτύξει τη μέγιστη δραστηριότητα. Σε αυτή την περίπτωση το μονομερές πρέπει να προστεθεί τελευταίο [80].

Ο ρόλος του οργανομεταλλικού συγκатаλύτη είναι να αλκυλιώσει το μέταλλο με τη δημιουργία ενός δραστικού σ-δεσμού μετάλλου άνθρακα και να ανάγει

το μέταλλο σε μια σταθερή οξειδωτική κατάσταση. Το οργανικό παράγωγο αποδεσμεύεται από το μέταλλο με διάφορους μηχανισμούς, όπως ομόλυση, α- και β- υδρογονική απόσπαση, οξειδοαναγωγή κ.α. Ο πιο συνηθισμένος τρόπος διάσπασης του αλκυλο-παραγώγου από το μεταλλικό κέντρο είναι η β-υδρογονική απόσπαση, αλλά έχει αποδειχθεί ότι παράλληλα μπορεί να λάβει χώρα και α-υδρογονική απόσπαση, η οποία οδηγεί στο σχηματισμό του μεταλλοκαρβενίου που είναι το δραστικό σωματίδιο στο μεταθετικό πολυμερισμό. Στην περίπτωση που θέλουμε να πολυμερίσουμε δακτυλίους με μεγάλη τάση, η παρουσία του οργανομεταλλικού συγκαταλύτη ενδέχεται να μην είναι αναγκαία, όπως στην περίπτωση του νορβορνενίου, το οποίο μπορεί να παίξει και το ρόλο του συγκαταλύτη [81].

Τα καταλυτικά συστήματα μπορούν να χωρισθούν σε δύο γενικές κατηγορίες:

1. Καλά χαρακτηρισμένα μεταλλοκαρβένια, όπως το $[(C_6H_5)_2C=W(CO)_5]$.
2. Συστήματα στα οποία ο καρβενικός υποκαταστάτης σχηματίζεται με απ'ευθείας αντίδραση του μονομερούς με το μεταλλικό κέντρο [82].

Ένας καλός καταλύτης, γενικά, θα πρέπει:

1. να μετατρέπει τις αυξανόμενες αλυσίδες των πολυμερών ποσοτικά και με ταχείς ρυθμούς (δηλαδή ταχεία έναρξη από κινητικής άποψης),
2. να έχει την ικανότητα να ελέγχει το μοριακό βάρος και την κατανομή του μοριακού βάρους του πολυμερούς,
3. να έχει τέτοια δραστικότητα ώστε να διατηρεί ζωντανό τον πολυμερισμό,
4. να εμφανίζει καλή διαλυτότητα στους κοινούς οργανικούς διαλύτες και
5. για πρακτικούς λόγους, να είναι σταθερός στη θερμοκρασία περιβάλλοντος, στον αέρα, την υγρασία και τις κοινές λειτουργικές ομάδες [83].

Η αντίδραση ROMP καταλύεται από ένα ευρύ φάσμα καταλυτικών συστημάτων που αποτελούνται από ένα, δύο ή και περισσότερα συστατικά, που βασίζονται σε μονοπυρηνικά σύμπλοκα των μετάλλων μεταπτώσεως κατά μήκος του περιοδικού πίνακα (Ti, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Re, Co, Ru, Os)

[28-30]. Μεταξύ αυτών, πρωταγωνιστές είναι εκείνα του ρουθηνίου, του μολυβδαινίου και του βολφραμίου που θα αναφερθούν παρακάτω.

Αντίθετα, λίγα μόνο παραδείγματα καταλυτικών συστημάτων με διμεταλλικά σύμπλοκα έχουν αναπτυχθεί για την συγκεκριμένη αντίδραση. Σε αυτά τα σύμπλοκα, τα μεταλλικά κέντρα συνδέονται μέσω γεφυρωτικών υποκαταστατών ή/και απευθείας με δεσμό μετάλλου-μετάλλου. Αυτά τα διμεταλλικά σύμπλοκα χρησιμοποιούνται στην αντίδραση ROMP και σε μεταθετικές αντιδράσεις πολυμερισμού των αλκινίων και στις περισσότερες περιπτώσεις η δραστηρότητά τους περιορίζεται σε ένα μονομερές ή απαιτεί αυστηρά καθορισμένες συνθήκες [84].

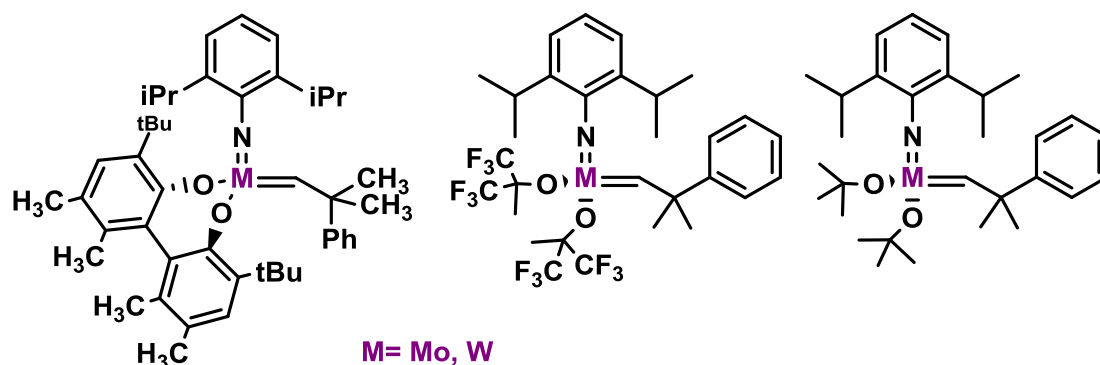
Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στη μελέτη δύο ομάδων, του R. H. Grubbs [85] και του R. R. Schrock [86], οι οποίοι μαζί με τον Y. Chauvin [54] τιμήθηκαν με το Nobel Χημείας το 2005. Οι έρευνες των Grubbs και Schrock οδήγησαν στην ανάπτυξη των καλώς χαρακτηρισμένων καρβενίων των μετάλλων μετάπτωσης, τα οποία γρήγορα υπερίσχυσαν έναντι όλων των άλλων. Παρακάτω, θα αναφερθούν αναλυτικότερα οι καταλύτες Grubbs και Schrock.

2.4.2. Καταλύτες τύπου Schrock

Η σύνθεση των καλώς χαρακτηρισμένων καρβενίων του μολυβδαινίου, αναφέρθηκε για πρώτη φορά από τον R. R. Schrock και τους συνεργάτες του το 1990 [87]. Τα παραπάνω, όπως και τα ανάλογα καρβένια του βολφραμίου, είναι γνωστά σήμερα ως καταλύτες τύπου Schrock. Οι καταλύτες αυτού του τύπου έχουν γενικό τύπο $[M(NAr')(OR')_2(CHR)L]$, (Σχήμα 40) όπου $M = Mo$ ή W , $Ar = Ph$ ή υποκατεστημένη φαινυλική ομάδα, $R = Et, Ph, SiMe_3, CMe_2Ph$ ή $t-Bu$, $R' = CMe_3, CMe_2CF_3, CMe(CF_3)_2, C(CF_3)_2$ ή αρύλια, ενώ $L =$ κουνικλιδίνη, τριαλκυλοφωσφίνη ή τετραϋδροφουράνιο (THF). Τα σύμπλοκα που χρησιμοποιούνται συνήθως και είναι εμπορικά διαθέσιμα φέρουν υποκαταστάτη νεοπεντυλιδένιο, νεοφαινυλιδένιο, κ.λ.π.

Οι καταλύτες τύπου Schrock έχουν πολύ δύσκολη σύνθεση και αυτό αποτελεί ένα πολύ σοβαρό μειονέκτημα σε σχέση με τα υπόλοιπα καταλυτικά συστήματα. Η χρήση τους όμως είναι επιβεβλημένη στην περίπτωση που κάποιος θέλει να πάρει πληροφορίες σχετικά με τη φύση των ενεργών σωματιδίων της αντίδρασης, αφού τα προηγούμενα καταλυτικά συστήματα,

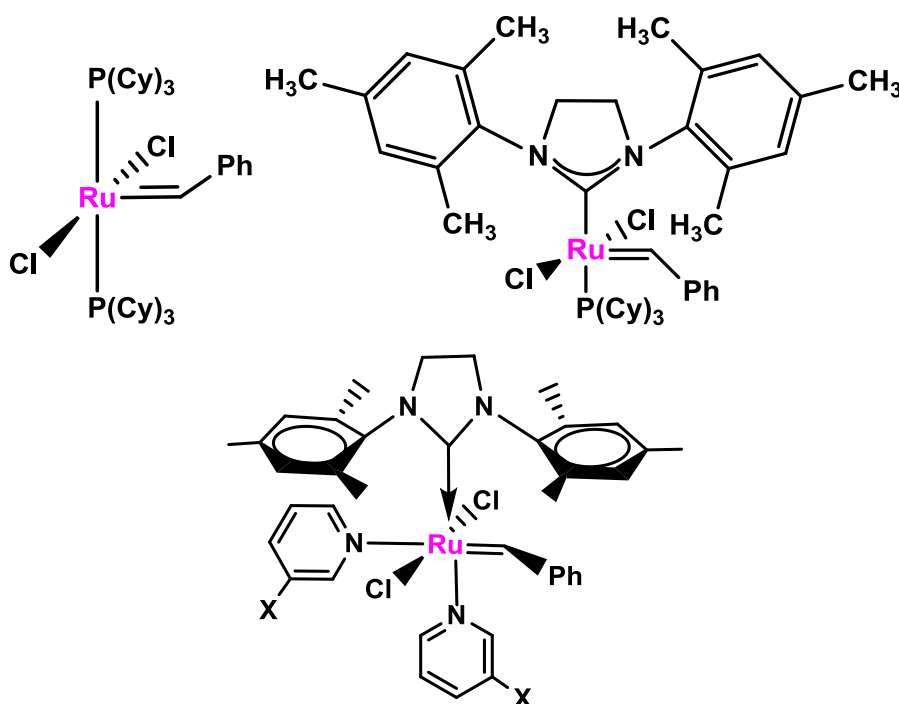
πιθανότατα λόγω του τρόπου παρασκευής τους, σχηματίζουν ένα μεγάλο αριθμό άγνωστων μεταλλικών κέντρων τα οποία δύναται να είναι τα ενεργά κέντρα [88-90].



Σχήμα 40: Παραδείγματα μεταλλοκαρβενίων τύπου Schrock

2.4.3. Καταλύτες τύπου Grubbs

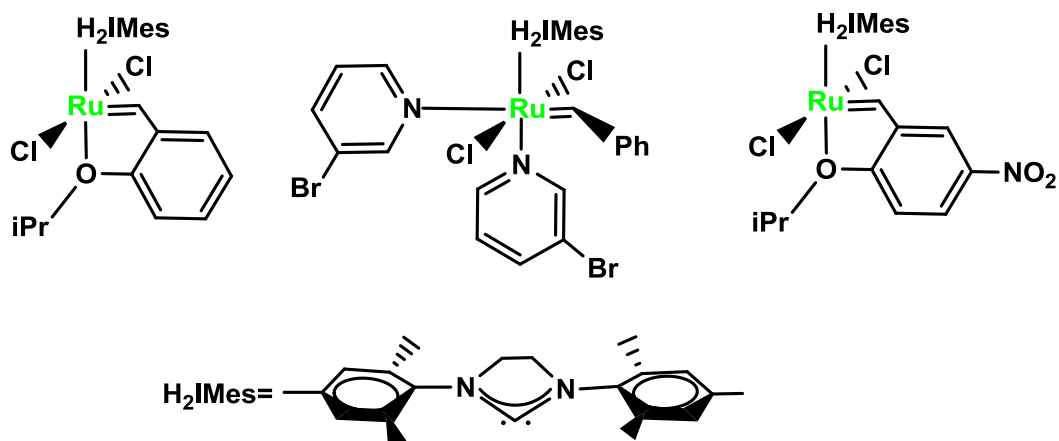
Στο Σχήμα 41 φαίνονται οι καταλύτες Grubbs 1^{ης}, 2^{ης} και 3^{ης} γενιάς. Σε αντίθεση με τους άλλους καταλύτες που χρησιμοποιούνται στη μετάθεση των ολεφινών, οι καταλύτες του Grubbs είναι περισσότερο ανεκτικοί στις λειτουργικές ομάδες των ολεφινών.



Σχήμα 41: Καταλύτες Grubbs, 1^{ης}, 2^{ης} και 3^{ης} γενιάς

Έχουν συντεθεί αρκετοί καταλύτες τύπου Grubbs που προάγουν την αντίδραση ROMP. Η βασική δομή τους μοιάζει με το πρώτο σύμπλοκο του

Grubbs [91] δηλαδή, αποτελούνται από ένα άτομο ρουθηνίου, δύο αλογονίδια, και δύο ουδέτερα μόρια. Ωστόσο, οι σύγχρονοι καταλύτες (Σχήμα 42) είναι σημαντικά πιο δραστικοί, πιο σταθεροί στον αέρα και διαλυτοί σε περισσότερους οργανικούς διαλύτες [92].



Σχήμα 42: Σύγχρονοι καταλύτες τύπου Grubbs

Όπως συμβαίνει και με τους καταλύτες τύπου Schrock, το καρβενικό υδρογόνο στο σύμπλοκο $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}=\text{CH}=\text{CPh}_2)]$ υπόκειται σε αγωστική αλληλεπίδραση με το μέταλλο. Το σύμπλοκο αυτό φάνηκε να καταλύει ικανοποιητικά τον πολυμερισμό του νορβορνενίου και των υποκατεστημένων νορβορνενίων μέσω της αντίδρασης ROMP, αν και η αναλογία k_i/k_p είναι μικρότερη της μονάδας (k_p = σταθερά ταχύτητας πολυμερισμού, k_i = σταθερά ταχύτητας έναρξης).

Ο καταλύτης Grubbs πρώτης γενιάς δεν είναι ο πρώτος καταλύτης που αναπτύχθηκε, αλλά είναι σημαντικός ως ένας πρόδρομος καταλύτης για όλους τους άλλους καταλύτες του τύπου Grubbs.

Λίγο πριν από την ανακάλυψη του καταλύτη του Grubbs 2ης γενιάς, ένας παρόμοιος καταλύτης με βάση ένα μη-υποκατεστημένο N-ετεροκυκλικό καρβένιο [1,3-δισ(2,4,6-τριμεθυλοφαινυλο)ιμιδαζόλιο] αναφέρθηκε ανεξάρτητα από τους S. P. Nolan [93] και R. H. Grubbs [94] τον Μάρτιο του 1999 και από τον A. Fürstner [95] τον Ιούνιο του ίδιου έτους.

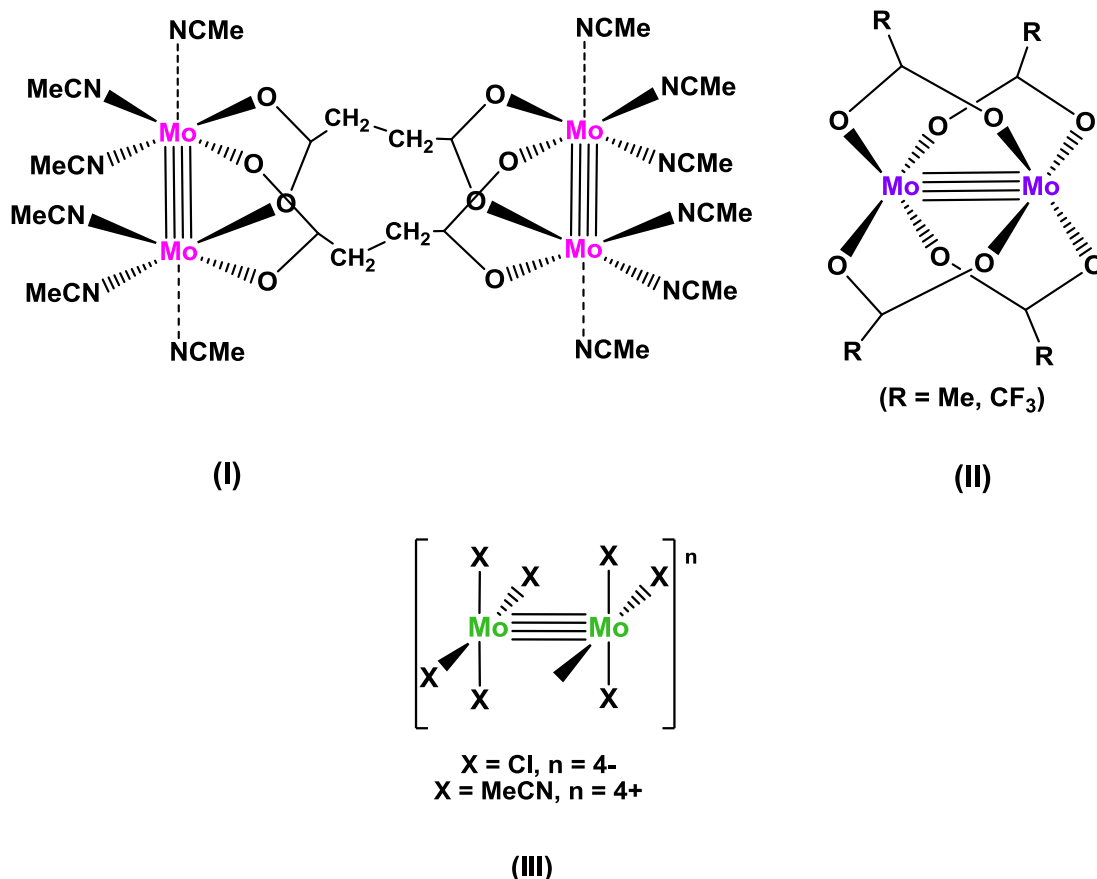
2.4.4. Διμεταλλικά Σύμπλοκα με Δεσμούς Μετάλλου-Μετάλλου

Τα διμεταλλικά σύμπλοκα μπορούν να περιγραφούν και να ταξινομηθούν, βάσει του μεταλλικού κέντρου, στις παρακάτω τέσσερις κατηγορίες [84,96-100].

2.4.4.1. Σύμπλοκα του Μολυβδαινίου

Έχουν αναφερθεί πολλά ουδέτερα και ιοντικά σύμπλοκα της μορφής $[\text{Mo}_2\text{L}_4]$, $[\text{Mo}_2\text{L}_2\text{X}_4]^n$, που περιλαμβάνουν το διμεταλλικό πυρήνα $\{\text{Mo}^4\text{--Mo}\}^{4+}$ ($\sigma^2\pi^4\delta^2$) με μια πληθώρα υποκαταστατών (όπως CH_3COO^- , Cl^-). Τα σύμπλοκα αυτά είναι δραστικά για την αντίδραση ROMP του νορβορνενίου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενώ τα περισσότερα απαιτούν ενεργοποίηση από το AlEt_2Cl [100].

Η ίδια συμπεριφορά παρατηρείται και με το τετραμερές $[\{\text{Mo}_2(\mu\text{-O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2)(\text{NCMe})_6\}_2](\text{BF}_4)_4 \cdot 3\text{MeCN}$ [101] (Σχήμα 43, I). Όταν τα σύμπλοκα $[\text{Mo}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4]$ ($\text{R} = \text{Me}$, CF_3) (Σχήμα 43, II) και $\text{K}_4[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]$ (Σχήμα 43, III) ενεργοποιούνται με AlEt_2Cl , προάγουν την αντίδραση ROMP του 1-μεθυλονορβορνενίου [102] και η αντίδραση είναι γρήγορη και εξώθερμη. Σε όλες τις περιπτώσεις, οι διαφορετικοί υποκαταστάτες δεν επηρεάζουν σχεδόν καθόλου τη στερεοεκλεκτικότητα της αντίδρασης [100].

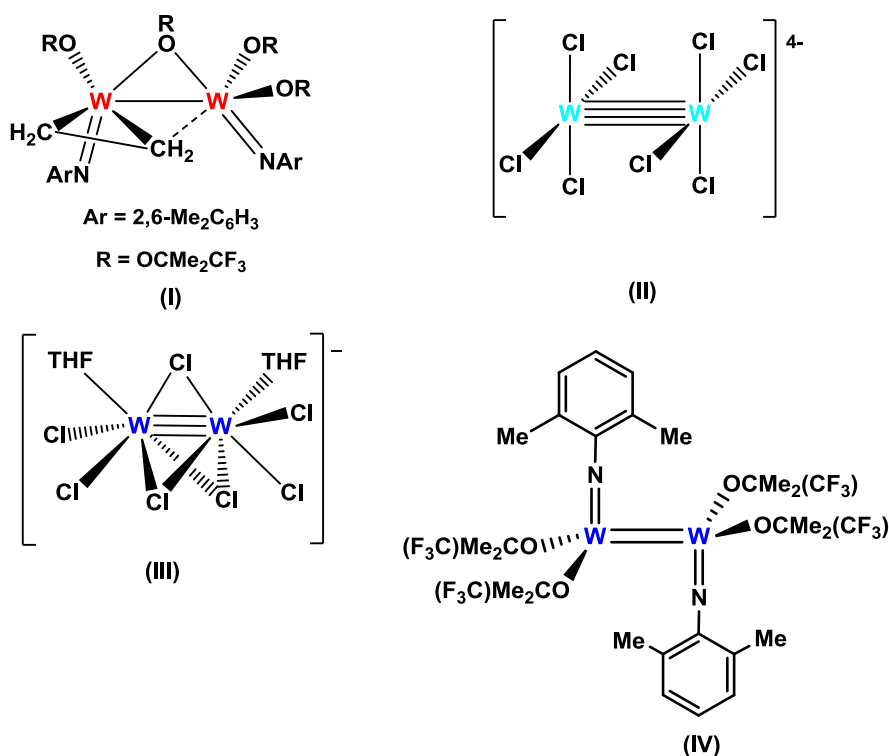


Σχήμα 43: Διμεταλλικά σύμπλοκα και πλειάδες του μολυβδαινίου που έχουν χρησιμοποιηθεί στην αντίδραση ROMP

2.4.4.2. Σύμπλοκα του βολφραμίου

Η πρώτη αναφορά για την αντίδραση ROMP από έναν καταλύτη με δεσμό μετάλλου-μετάλλου, έγινε το 1970. Ένα σύστημα δύο συστατικών, αποτελούμενο από $[W_2(\pi-C_3H_5)_4]$ ($\{W \equiv W\}^{4+}$) και $[WCl_6]$, βρέθηκε να είναι ενεργό στην αντίδραση ROMP του κυκλοπεντενίου, δίνοντας υψηλές αποδόσεις με ποσοστό *trans* δεσμών 60% [103].

Το σύμπλοκο $[W_2(NAr)_2(\mu-OCMe_2CF_3)_3(C_2H_4)]$ ($\{W \equiv W\}^{10+}$, Σχήμα 44, I) πολυμερίζει αργά το νορβορνένιο [104]. Επίσης, το διμεταλλικό σύμπλοκο $Na_4[W_2Cl_8] \cdot (THF)_x$ ($\{W \equiv W\}^{4+}$, $\sigma^2\pi^4\delta^2$) (Σχήμα 44, II) πολυμερίζει εκλεκτικά αρκετές κυκλοολεφίνες, όπως το νορβορνένιο και το νορβορναδιένιο δίνοντας πολυμερή με μεγάλα μοριακά βάρη και υψηλό ποσοστό *cis* δεσμών [84, 97,98]. Ένα σημαντικό μειονέκτημα αυτού του συστήματος είναι η ευαισθησία του απέναντι στο οξυγόνο, την υγρασία καθώς και η θερμική του αστάθεια. Το σύμπλοκο $Na[W_2(\mu-Cl_3)Cl_4(THF)_2] \cdot (THF)_3$ ($\{W \equiv W\}^{6+}$, $\alpha'^2e'^4$) (Σχήμα 44, III) καταλύει αποτελεσματικά την αντίδραση ROMP αρκετών κυκλοολεφινών προς πολυμερή με υψηλό ποσοστό *cis* δεσμών (80 %) (Σχήμα 44 III) [99,100]. Τέλος, το $[W_2(NR')(OCMeCF_3)_2(\mu-C_2H_4)]$ ($R' = 2,6-Me_2C_6H_3$) που έχει διπλό δεσμό, πολυμερίζει αργά το NBE (Σχήμα 44 IV).



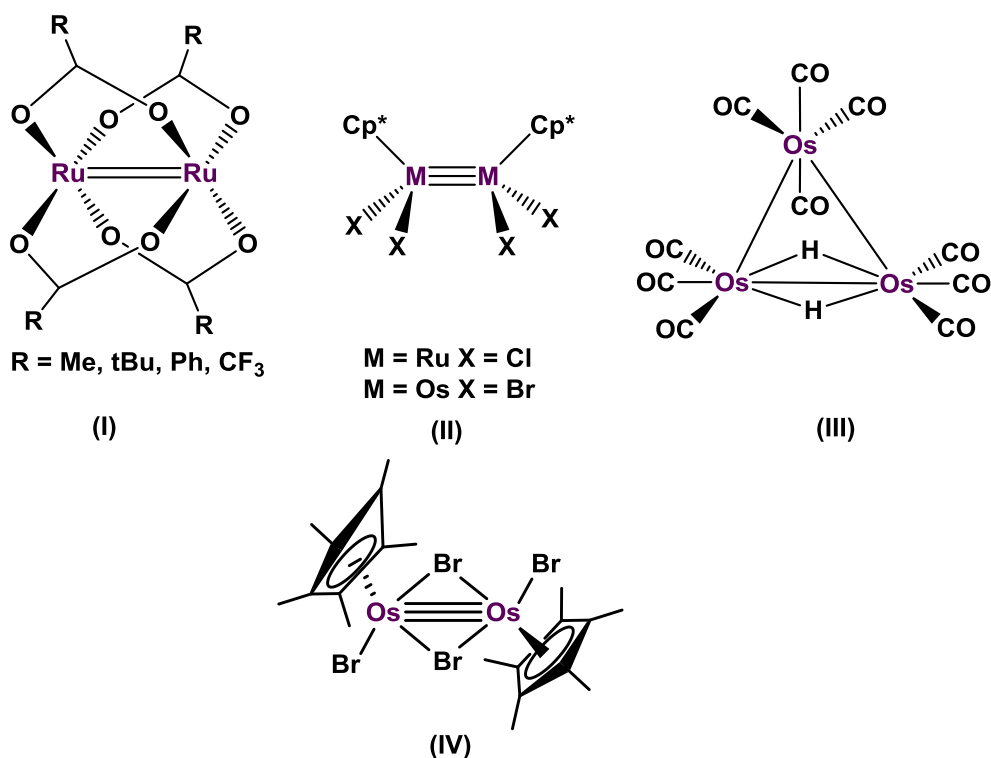
Σχήμα 44: Διμεταλλικά σύμπλοκα του βολφραμίου που έχουν χρησιμοποιηθεί στην αντίδραση ROMP

2.4.4.3. Σύμπλοκα του Ρουθενίου, Οσμίου και Ιριδίου

Τα άλατα RuCl_3 , OsCl_3 και IrCl_3 , είναι από τους πρώτους καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για την αντίδραση ROMP, περίπου πριν από 50 χρόνια. Αυτά τα συστήματα είναι πολύ δραστικά και δρουν υπό βρασμό σε αλκοολικά διαλύματα [105].

Παρόλο που μονοπυρηνικά καταλυτικά συστήματα του ρουθενίου υπάρχουν σε αφθονία, είναι πολύ λίγα τα παραδείγματα από διπυρηνικά συστήματα. Τα σύμπλοκα της μορφής $[\text{Ru}_2\text{L}_4]$ ($\{\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{II}}\}^{4+}$, $\text{L} =$ οξικά, βενζοϊκά, κ.λ.π.), είναι ανενεργά για την έναρξη της αντίδρασης ROMP σε μη αλκοολικό περιβάλλον, ακόμα και με την παρουσία ισχυρών οξέων κατά Lewis [106]. Το σύμπλοκο $[\text{Cp}^*_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4]$ ($\{\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}\}^{6+}$, Σχήμα 45 I) προάγει τον πολυμερισμό του NBE και του NBD με βρασμό σε αιθανόλη αλλά με χαμηλές αποδόσεις. Μεγαλύτερη δραστηριότητα παρατηρείται στο ανάλογο σύμπλοκο του οσμίου $[\text{Cp}^*_2\text{Os}_2\text{Br}_4]$ ($\{\text{Os}^{\text{III}}\text{Os}^{\text{III}}\}^{6+}$, $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}$, Σχήμα 45 II), το οποίο με την ενεργοποίησή του από το MAO (μεθυλαλουμινοξάνιο) πολυμερίζει το νορβορνένιο δίνοντας αδιάλυτα πολυμερή σε οργανικούς διαλύτες και μέτρια ποσοστά *cis* δεσμών.

Τέλος, η τριπυρηνική πλειάδα $[\text{Os}_3(\mu\text{-H})_2(\text{CO})_{10}]$ ($\{\text{Os}_3\}^{2+}$, Σχήμα 45 III) έχει αναφερθεί ότι προάγει την αντίδραση ROMP του νορβορνενίου [107].

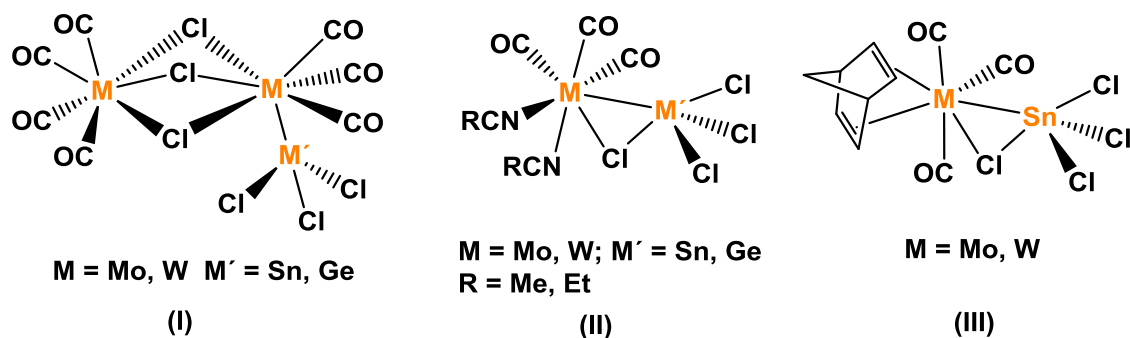


Σχήμα 45: Πλειάδες του ρουθενίου και του οσμίου που έχουν χρησιμοποιηθεί στην αντίδραση ROMP

2.4.4.4. Ετεροπυρηνικά Σύμπλοκα

Μία άλλη ομάδα συμπλόκων που έχουν χρησιμοποιηθεί για την αντίδραση ROMP είναι τα ετεροπυρηνικά σύμπλοκα, με ένα ή δύο μέταλλα μετάπτωσης (W ή Mo) και ένα μέταλλο της κύριας ομάδας. Όλα αυτά τα σύμπλοκα φέρουν έναν απλό δεσμό μετάλλου-μετάλλου και είναι συντακτικά ακόρεστα, γεγονός το οποίο επιτρέπει την εύκολη πρόσδεση της κυκλοολεφίνης.

Τα σύμπλοκα $[M_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{CO})_7(\text{M}'\text{Cl}_3)]$ και $[M(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_3(\text{M}'\text{Cl}_3)]$ (Σχήμα 46) είναι πρόδρομοι καταλύτες για την αντίδραση ROMP του νορβορνενίου και του νορβορναδιενίου [108]. Το δεύτερο σύμπλοκο (με $M=\text{Mo}$ ή W , $M'=\text{Sn}, \text{Ge}$) έχει πολυμερίσει και υποκατεστημένες κυκλοολεφίνες [109]. Αξίζει να σημειωθεί ότι η επιλογή του μετάλλου μετάπτωσης καθορίζει τη στερεοχημία του πολυμερούς που παράγεται.



Σχήμα 46: Ετεροπυρηνικά σύμπλοκα με απλό δεσμό μετάλλου-μετάλλου που έχουν χρησιμοποιηθεί στην αντίδραση ROMP

ΣΚΟΠΟΣ

Ο μεταθετικός πολυμερισμός με διάνοιξη δακτυλίου (ring opening metathesis polymerization, ROMP) αποτελεί μία εξαιρετικά χρήσιμη αντίδραση για τη σύνθεση πολυμερών με σπουδαίες ιδιότητες, τα οποία βρίσκουν πολλές βιομηχανικές εφαρμογές. Πλήθος καταλυτικών συστημάτων (ομογενών και ετερογενών, ενός ή πολλών συστατικών) βασισμένων σε μονοπυρηνικά σύμπλοκα των στοιχείων μετάπτωσης έχουν αναπτυχθεί για την αντίδραση αυτή. Διμεταλλικά σύμπλοκα έχουν όμως χρησιμοποιηθεί σποραδικά και σχετικά πρόσφατα.

Στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του ΕΚΠΑ ανακαλύφθηκε ότι τα σύμπλοκα $\text{Na}_4[\text{W}_2\text{Cl}_8(\text{THF})_x]$ και $\text{Na}[\text{W}_2(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_4(\text{THF})_2] \cdot 3\text{THF}$, με τετραπλό και τριπλό δεσμό μετάλλου-μετάλλου, αντίστοιχα, είναι πολύ δραστικοί και εκλεκτικοί πρόδρομοι καταλύτες για αντιδράσεις μεταθετικού πολυμερισμού.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η ανάπτυξη ανάλογου καταλυτικού συστήματος για την αντίδραση ROMP που θα βασίζεται στο σύμπλοκο $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{W}_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$, με δεσμό μετάλλου-μετάλλου τάξης 2,5.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΠΟΡΕΙΕΣ

3.1. Γενικά

Όλες οι διεργασίες έγιναν σε αδρανείς συνθήκες, σε γραμμές κενού/αδρανούς ατμόσφαιρας ή/και σε ξηρό κιβώτιο (dry box, O_2 , $H_2O < 1\text{ppm}$) 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.

3.2. Χρησιμοποιούμενα όργανα και τεχνικές

3.2.1. Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού

Τα φάσματα NMR μετρήθηκαν σε φασματοφωτόμετρο Varian 300 Unity Plus χρησιμοποιώντας ως διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο ($CDCl_3$). Οι χημικές μετατοπίσεις αναφέρονται ως προς τη συχνότητα συντονισμού του μη δευτεριωμένου διαλύτη. Τα φάσματα ελήφθησαν σε θερμοκρασία δωματίου. Τα φάσματα ^{13}C CPMAS (cross polarization) NMR ελήφθησαν στα 150,80 MHz με φασματόμετρο Varian 600 MHz (Palo Alto, CA). Η ταχύτητα περιστροφής ήταν 5 kHz και η θερμοκρασία μέτρησης ήταν 25°C. Οι χημικές μετατοπίσεις αναφέρονται με πρότυπο τις μετατοπίσεις του ^{13}C του τετραμεθυλοσιλανίου. Πραγματοποιήθηκαν 400 σαρώσεις και ο χρόνος χαλάρωσης (relaxation time) ήταν 5 s. Η μεταφορά πόλωσης στις μετρήσεις επιτεύχθηκε με διασταυρούμενη πόλωση (RAMP). Οι μετρήσεις έγιναν στο Εθνικό Ινστιτούτο Χημείας στη Σλοβενία.

3.2.2. Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC)

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (Size Exclusion Chromatography) αποτελεί μία μέθοδο διαχωρισμού συστατικών και παρέχει ποιοτικές (π.χ. καθαρότητα δείγματος) και ποσοτικές (π.χ. M_n , M_w , M_w/M_n) πληροφορίες.

Η εκτέλεση του πειράματος περιλαμβάνει την ένεση διαλύματος του πολυμερούς σε σύστημα στηλών, μέσα από το οποίο υπάρχει συνεχής ροή

της κινητής φάσης. Οι στήλες αποτελούνται από πορώδες αδιάλυτο ανόργανο ή οργανικό υλικό κατάλληλου πορώδους ή με κλιμακούμενο μέγεθος πόρων. Ο διαχωρισμός οφείλεται μόνο στο μοριακό μέγεθος και όχι σε αλληλεπιδράσεις μεταξύ του υλικού των στηλών και των μορίων του πολυμερούς.

Τα πειράματα της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών εκτελούνται με όργανο το οποίο συνίσταται από αντλία (Water Model 510, Waters 60F & 600 Controler), έναν εισαγωγέα δείγματος (sample injector Waters Model U6K), έναν διαφορικό διαθλασίμετρο (Waters Model 401, Waters Model 410), έναν ανιχνευτή UV (Waters Model 486, Waters Model 996 Photodiode Array Ditector) καθώς και τρεις στήλες τύπου μ -Styragel, με πορώδες υλικό με μέγεθος πόρων από 10^3 ως 10^6 Å, οι οποίες και θερμοστατούνται στους 40°C. Η κινητή φάση (διαλύτης) είναι THF ή CHCl_3 με ροή 1 mL/min, ενώ τα όργανα βαθμονομήθηκαν με πρότυπα πολυστυρενίου (PS).

3.2.3. Υπόλοιπες τεχνικές μοριακού χαρακτηρισμού

Για τα φάσματα ορατού-υπεριώδους (UV-Vis) χρησιμοποιήθηκαν τα φασματοφωτόμετρα Hitachi U-2000 και Varian Cary 3E. Τα φάσματα μάζας MALDI-TOF ελήφθησαν στο Εργαστήριο Βιοανόργανης Χημείας του τομέα Ανόργανης Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης (Καθηγητής Αθ. Κουτσολέλος) με φασματόμετρο Bruker UltrafleXtreme MALDI-TOF/TOF χρησιμοποιώντας ως μήτρα (matrix) την ένωση *trans*-2-[3-(4-tert-butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]malononitrile (DCTB).

3.3. Καθαρισμός διαλυτών

3.3.1. Καθαρισμός τετραϋδροφουρανίου (THF)

Σε σφαιρική φιάλη τοποθετείται 1 L THF και προστίθενται 20 g βενζοφαινόνης (Ph_2CO) και 10 g Na σε μορφή σύρματος. Το μίγμα βράζεται έως ότου αποκτήσει βαθύ μπλε χρώμα, το οποίο υποδεικνύει ότι έχουν απομακρυνθεί τα υπεροξείδια και η υγρασία.

3.3.2. Καθαρισμός διλωρομεθανίου (CH_2Cl_2)

Σε σφαιρική φιάλη που περιέχει 1 L CH_2Cl_2 προστίθεται 5-10 g πεντοξειδίου του φωσφόρου (P_4O_{10}). Περίσσεια P_4O_{10} πρέπει να αποφεύγεται, διότι οδηγεί

στο σχηματισμό ενός πορτοκαλόχρωμου πολυμερούς. Στη συνέχεια αποστάζεται ο διαλύτης.

3.3.3. Καθαρισμός μεθανόλης (MeOH)

Σε σφαιρική φιάλη που περιέχει MeOH προστίθεται μικρή ποσότητα Na, ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία. Αφού αντιδράσει όλη η ποσότητα του Na αποστάζεται ο διαλύτης.

3.3.4. Καθαρισμός τολουολίου (PhCH₃)

Σε σφαιρική φιάλη που περιέχει PhCH₃ προστίθενται μικρές ποσότητες βενζοφαινόνης (Ph₂CO) και Na σε μορφή σύρματος. Το μίγμα βράζεται έως ότου αποκτήσει βαθύ μπλε χρώμα και κατόπιν αποστάζεται.

3.4. Καθαρισμός μονομερών

Τα μονομερή αποστάζονται, όταν χρειάζεται, αμέσως πριν από τη χρήση τους. Σε επιθυμητή ποσότητα μονομερούς προστίθεται μικρή ποσότητα CaH₂ και αφήνεται υπό ανάδευση για τουλάχιστον 3–4 h. Στη συνέχεια το μονομερές αποστάζεται υπό κενό και συλλέγεται με τη βοήθεια ψυχρής παγίδας (υγρού αζώτου). Σε όλα τα μονομερή ακολουθείται η ίδια διαδικασία, εκτός από το δικυκλοπενταδιένιο, το οποίο δεν αποστάζεται, αλλά καθαρίζεται μέσω στήλης με ουδέτερη αλούμινα (Al₂O₃).

3.5. Παρασκευή Συμπλόκου (Ph₄P)[W(CO)₅Br] [110]

Αντιδραστήρια

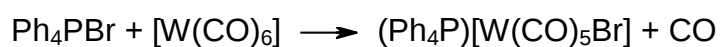
[W(CO)₆]

Ph₄PBr

PhCl

Άνυδρος Et₂O

Αντίδραση



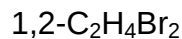
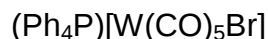
Πορεία αντίδρασης

Σε φιάλη τύπου Schlenk, η οποία έχει προηγουμένως αποξυγονωθεί μέσω διαδοχικής εφαρμογής κενού και διαβίβασης αργού (τρεις φορές), εισάγονται Ph₄PBr (3,42 g, 10,0 mmol) και [W(CO)₆] (3,52 g, 10,0 mmol) και το σύστημα αποξυγονώνεται. Στη συνέχεια, προστίθεται αποξυγονωμένο χλωροβενζόλιο (40,0 mL). Το μίγμα θερμαίνεται στη θερμοκρασία βρασμού του για 25 min με βρασμό με επαναρροή και υπό ατμόσφαιρα Ar και συνεχή ανάδευση. Ακολουθεί αργή ψύξη του μίγματος στη θερμοκρασία περιβάλλοντος και σταδιακή προσθήκη άνυδρου διαιθυλαιθέρα (100 mL), οπότε και καταβυθίζεται σκόνη χρώματος καστανοπράσινου. Ακολουθεί διήθηση, έκπλυση του ιζήματος με Et₂O και ξήρανση του ιζήματος.

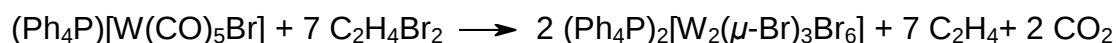
Απόδοση: 94% (7,0 g , 9.4 mmol)

3.6. Παρασκευή Συμπλόκου $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{W}_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$ [110]

Αντιδραστήρια



Αντίδραση



Πορεία Αντίδρασης

Σε φιάλη τύπου Schlenk εφοδιασμένη με μαγνητικό αναδευτήρα εισάγεται $\text{Ph}_4\text{P}[\text{W}(\text{CO})_5\text{Br}]$ (5,9 g, 8,0 mmol) και το σύστημα αποξυγονώνεται με διαδοχική εφαρμογή κενού και διαβίβαση αργού. Στη συνέχεια προστίθενται 40,0 mL χλωροβενζολίου και 15,0 mL 1,2-διβρωμοαιθανίου και προσαρμόζεται κάθετος ψυκτήρας με παγίδα σιλικόνης για τον έλεγχο εξόδου αερίων. Το μίγμα θερμαίνεται στη θερμοκρασία βρασμού του για 7h με εισαγωγή σε θερμό ελαιόλουτρο, υπό συνεχή ανάδευση. Στη συνέχεια το διάλυμα ψύχεται στη θερμοκρασία περιβάλλοντος και το στερεό καταβυθίζεται με προσθήκη άνυδρου διαιθυλαιθέρα. Ακολούθως διηθείται και το σύμπλοκο λαμβάνεται καθαρό με έκπλυση με άνυδρο διαιθυλαιθέρα και ξήρανση υπό κενό.

Απόδοση: 86% (7,6 g, 7,0 mmol)

3.7. Πορεία αντιδράσεων πολυμερισμού

3.7.1. Πολυμερισμός μονομερούς με επιλεγμένο διαλύτη

Σε ένα τυπικό πείραμα, συγκεκριμένη ποσότητα μονομερούς προστίθεται σε συγκεκριμένη ποσότητα διαλύτη που περιέχει το σύμπλοκο $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{W}_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$ (30 mg, 0,017 mmol) και AgBF_4 σε διάφορες αναλογίες και το μίγμα αφήνεται να αντιδράσει υπό συνεχή ανάδευση, σε θερμοκρασία δωματίου, για επιλεγμένο χρονικό διάστημα. Η καταβύθιση του πολυμερούς γίνεται με προσθήκη μεθανόλης. Ακολουθεί καθαρισμός του πολυμερούς.

Όλες οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν σε φιάλες Schlenk υπό αργό και σύμφωνα με το παραπάνω πρωτόκολλο.

3.7.2. Καθαρισμός πολυμερών

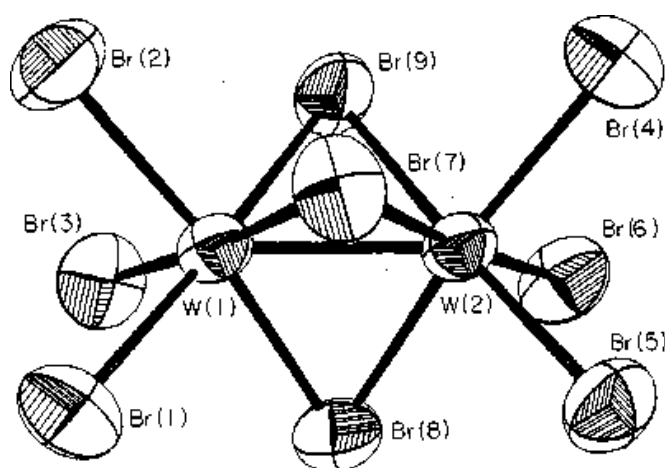
Μετά την καταβύθιση προστίθεται επαρκής ποσότητα μεθανόλης, η οποία περιέχει 100 ppm κρεσόλης για σταθεροποίηση του πολυμερούς έναντι της οξείδωσης. Το πολυμερές παραλαμβάνεται μετά την απόχυση του υπερκείμενου υγρού, ώστε να απομακρυνθεί η μεθανόλη, πιθανά ολιγομερή και οι ενώσεις του βολφραμίου. Στη συνέχεια, όταν αυτό είναι εφικτό, το πολυμερές διαλύεται εκ νέου σε CH_2Cl_2 , ακολουθεί συμπύκνωση του διαλύματος και επανακαταβύθιση με μεθανόλη. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται προκειμένου να απομακρυνθούν και τα τελευταία υπολείμματα ενώσεων μετάλλου. Τέλος, το πολυμερές παραλαμβάνεται με διήθηση και ξηραίνεται υπό κενό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για τουλάχιστον 3 h. Η ξήρανση των πολυμερών σε υψηλές θερμοκρασίες αποφεύγεται, κυρίως διότι μπορεί να λάβει χώρα *cis-trans* ισομερείωση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

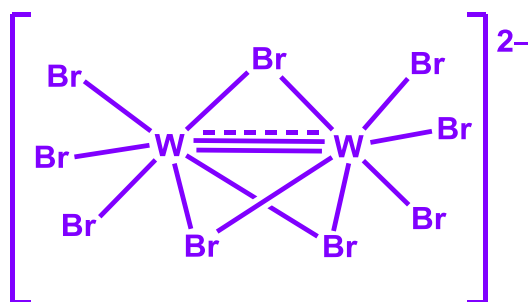
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1. Σύνθεση και χαρακτηρισμός του συμπλόκου $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{W}_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$

Η σύνθεση και ο δομικός χαρακτηρισμός του συμπλόκου ιόντος $[\text{W}_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]^{2-}$ (Σ) αναφέρθηκε πολλά έτη πριν. Η δομή του (Σ) όπως προκύπτει από μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ, φαίνεται στην Εικόνα 1 [110α]. Προσπάθειες κρυστάλλωσης του (Σ) δεν έχουν δώσει μέχρι στιγμής κρυστάλλους κατάλληλους για μελέτη με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ. Έχει δομή FSBO (Σχήμα 47) και το κάθε άτομο W είναι σχεδόν οκταεδρικό. Αποτελείται από τρεις γέφυρες βρωμίου και σε κάθε άτομο βολφραμίου υπάρχουν τρία τελικά άτομα βρωμίου (Σχήμα 50). Η τάξη δεσμού είναι 2,5 (a^2e^3), σύμφωνα με το διάγραμμα μοριακών τροχιακών που φαίνεται στο Σχήμα 13 (βλ. σελ. 34). Η απόσταση του δεσμού βολφραμίου-βολφραμίου (W-W) είναι 2,601 Å και η μικρή απόκλιση από την ιδανική D_{3h} συμμετρία που παρατηρείται αποδόθηκε στο φαινόμενο Jahn-Teller [111]. Οι υπολογισμοί στο σύμπλοκο, χρησιμοποιώντας C_{2v} συμμετρία, δείχνουν ότι υπάρχουν μόνο αλλαγές στις δομικές παραμέτρους (περίπου 0,01 Å για τις δεσμικές αποστάσεις και 1-3 βαθμοί για τις γωνίες δεσμών). Καμία σημαντική σταθεροποίηση δεν έχει βρεθεί. Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ D_{3h} και C_{2v} στις μορφές που προβλέπονται είναι λιγότερο από 0,01 eV [110β].



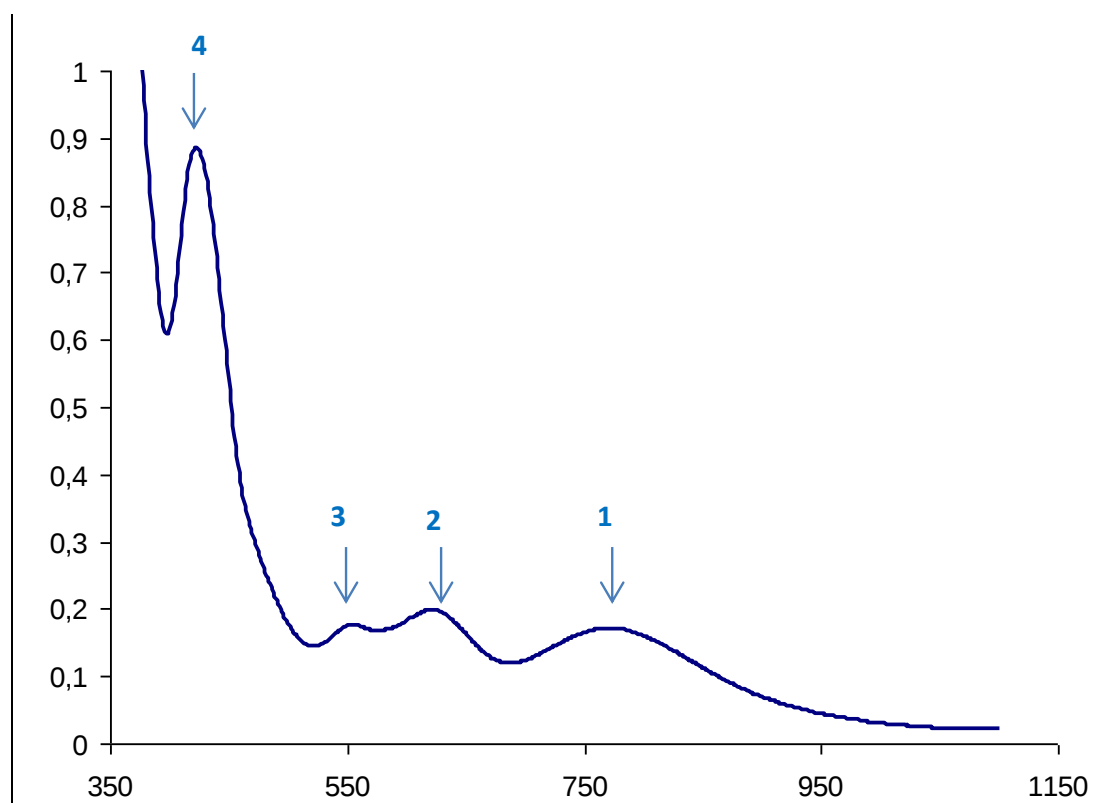
Εικόνα 1: Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου ιόντος $[\text{W}_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]^{2-}$ [110α]



Σχήμα 47: Η FSBO δομή του συμπλόκου ιόντος $[W_2(\mu-Br)_3Br_6]^{2-}$

Το σύμπλοκο $[Ph_4P]_2[W_2(\mu-Br)_3Br_6]$ παρασκευάστηκε από το σύμπλοκο $(Ph_4P)[W(CO)_5Br]$ με βρασμό σε διβρωμοαιθάνιο, σύμφωνα με τη σύνθεση του συμπλόκου άλατος $(^nPr_4N)_2[W_2Br_9]$ [110α] η κρυσταλλική δομή του οποίου φαίνεται στην Εικόνα 1, και χαρακτηρίστηκε με φασματοσκοπία UV-Vis και με φασματομετρία μάζας MALDI-TOF.

Στην Εικόνα 2 φαίνεται το φάσμα UV-Vis του συμπλόκου που παρασκευάστηκε σε διαλύτη ακετονιτρίλιο.



Εικόνα 2: Φάσμα UV-Vis του συμπλόκου $[Ph_4P]_2[W_2(\mu-Br)_3Br_6]$ σε διαλύτη ακετονιτρίλιο (MeCN). Συγκέντρωση διαλύματος: $2,09 \times 10^{-4}$ M

Στο φάσμα παρατηρούνται τέσσερις κορυφές. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 1, παρατηρείται καλή συμφωνία με τη βιβλιογραφία όσον αφορά τα μήκη κύματος των κορυφών αλλά και στις τιμές της απορροφητικότητας των δύο συμπλόκων. Μικρές διαφορές στις τιμές της γραμμομοριακής απορροφητικότητας πιθανόν να οφείλονται στην διαφορετική επιλογή του διαλύτη και κυρίως στη διαφορά του αντισταθμιστικού ιόντος της βιβλιογραφίας (${}^n\text{Pr}_4\text{N}^+$), έναντι αυτού που χρησιμοποιήθηκε για την παρούσα εργασία (Ph_4P^+), όπως συχνά παρατηρείται σε ανάλογα σύμπλοκα. Οι τέσσερις κορυφές που εμφανίζονται στο φάσμα UV-Vis του συμπλόκου μπορούν να αποδοθούν στις εξής μεταπτώσεις [110β]:

- 1 ($\lambda = 771 \text{ nm}$) : $e'(t_{2g}) \rightarrow e'(e_g)$
- 2 ($\lambda = 622 \text{ nm}$) : $a_1' \rightarrow e'(e_g)$
- 3 ($\lambda = 554 \text{ nm}$) και 4 ($\lambda = 422 \text{ nm}$) : $a_1' \rightarrow a_2''$

τα σύμπλοκα του βολφραμίου παρουσιάζουν μία μετάπτωση στην περιοχή 454-385 nm (3), όμως στην περίπτωση που έχουμε άτομα βρωμίου ως υποκαταστάτες, η κατάσταση περιπλέκεται με επιπλέον μεταπτώσεις (4).

Πίνακας 1: UV-vis φασματοσκοπικά δεδομένα για το σύμπλοκο $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{W}_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$ ($C = 2,09 \times 10^{-4} \text{ M}$). Σε παρένθεση οι αντίστοιχες τιμές από τη βιβλιογραφία για το σύμπλοκο $({}^n\text{Pr}_4\text{N})_2[\text{W}_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$ [110α]

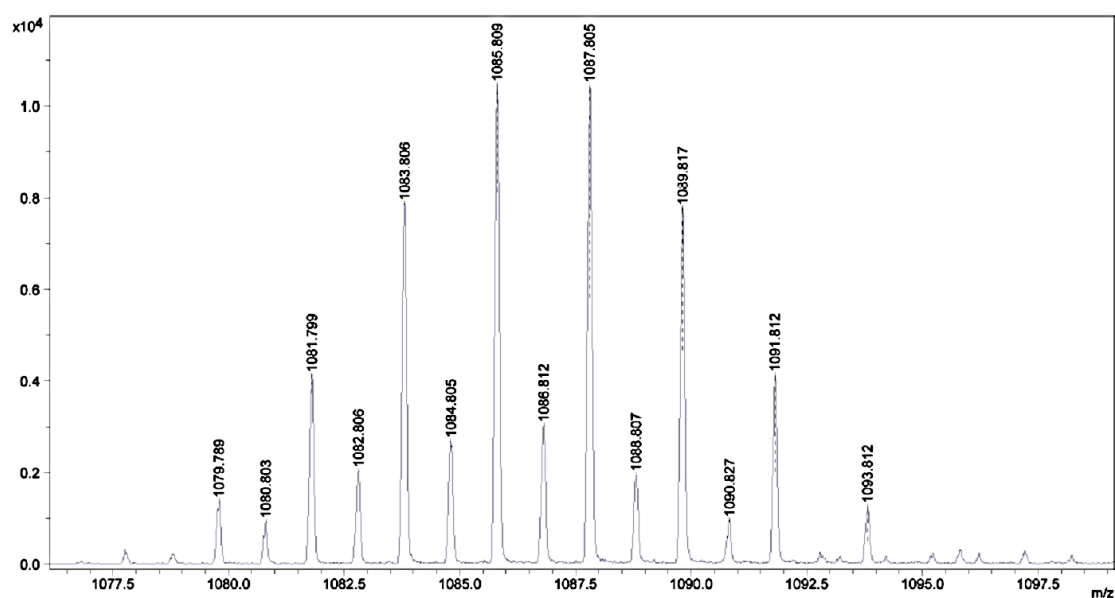
Κορυφή	$\lambda \text{ (nm)}$	A_{max}	$\epsilon \text{ (M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$
1	771 (769)	0,171	820 (1100)
2	622 (621)	0,198	950 (1300)
3	554 (549)	0,177	850 (1100)
4	422 (420)	0,885	4200 (5100)

Η μελέτη με φασματομετρία μάζας MALDI-TOF έγινε σε διάλυμα του (Σ) σε *trans*-2-[3-(4-tert-butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]malononitrile (DCTB). Έγιναν μετρήσεις τόσο στην περιοχή των θετικών ιόντων, όσο και στην

περιοχή των αρνητικών ιόντων. Στην περιοχή των θετικών ιόντων παρατηρούνται τα θραύσματα των κατιόντων Ph_4P^+ και $(\text{Ph}_4\text{P})_3[\text{W}_2\text{Br}_9]^+$, ενώ στην περιοχή των αρνητικών ιόντων έχουμε θραύσματα που περιέχουν βολφράμιο. Οι θεωρητικές και οι πειραματικές τιμές m/z των διαφόρων θραυσμάτων συνοψίζονται στον Πίνακα 2. Τα φάσματα μάζας φαίνονται στην Εικόνα 3 και στις Εικόνες 11-15 του Παραρτήματος II.

Πίνακας 2: Θραύσματα m/z του συμπλόκου $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{W}_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$

Θραύσματα	Θεωρητική τιμή (m/z)	Πειραματική τιμή (m/z)
Ph_4P^+	339	339,213
$[(\text{Ph}_4\text{P})_3\text{W}_2\text{Br}_9]^+$	2104	2106,932
$[\text{W}_2\text{Br}_9]^-$	1086	1085,809
$[\text{Ph}_4\text{PW}_2\text{Br}_9]^-$	1427	1427,563
$[\text{WBr}_5]^-$	583	582,207
$[\text{W}_2\text{Br}_7]^-$	926	925,977

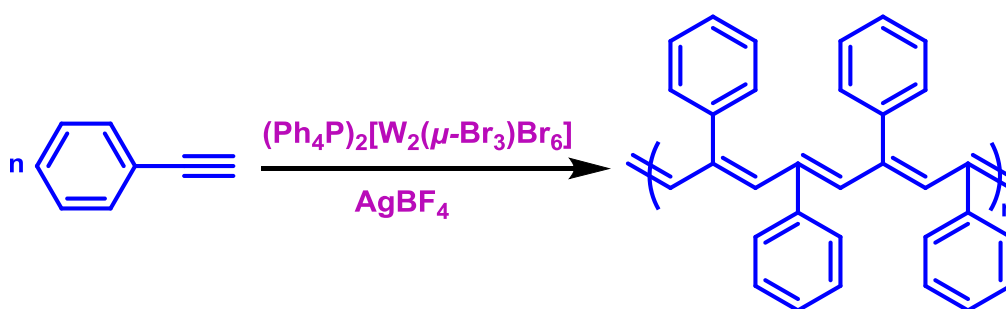


Εικόνα 3: Φάσμα μάζας MALDI-TOF του (Σ) σε DCTB (θραύσμα $[\text{W}_2\text{Br}_9]^-$)

4.2. Αντιδράσεις Μεταθετικού Πολυμερισμού με διάνοιξη δακτυλίου (ROMP)

Το σύμπλοκο $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{W}_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$ (Σ) είχε χρησιμοποιηθεί και παλαιότερα στο εργαστήριό μας για τη μελέτη του μεταθετικού πολυμερισμού του φαινυλακετυλενίου (PA, Σχήμα 48) [112]. Το σύμπλοκο αυτό έχει παρόμοια δομή (FSBO) με το $\text{Na}[\text{W}_2\text{Cl}_7(\text{THF})_2] \cdot 3(\text{THF})$ [113], το οποίο έχει βρεθεί ότι είναι ένας πολύ καλός πρόδρομος καταλύτης για αντιδράσεις μεταθετικού πολυμερισμού κυκλοολεφινών (ROMP) [114] και αλκινίων [97]. Οι διαφορές είναι ότι (α) το σύμπλοκο με τα άτομα βρωμίου ως υποκαταστάτες είναι πιο σταθερό στον αέρα και την υγρασία από το σύμπλοκο με τα άτομα χλωρίου ως υποκαταστάτες και (β) όλοι οι υποκαταστάτες είναι άτομα βρωμίου, πιο ευκίνητοι από τα άτομα του χλωρίου, άρα το Σ θα μπορούσε να δράσει ως πρόδρομος καταλύτης για αντιδράσεις μεταθετικού πολυμερισμού.

Το σύμπλοκο (Σ) δεν δρα ως απαρχητής των αντιδράσεων πολυμερισμού, παρά μόνο αφού ενεργοποιηθεί με κατάλληλο συγκαταλύτη, έτσι ώστε να ελευθερωθεί τουλάχιστον μία θέση σύμπλεξης στην οποία μπορεί να συμπληχθεί το μονομερές. Ως συγκαταλύτης για τις αντιδράσεις συζεύχθηκε το άλας AgBF_4 . Το κατιόν του αργύρου δεσμεύει ένα ή περισσότερα βρωμιούχα ανιόντα σχηματίζοντας αδιάλυτο ίζημα AgBr . Τα καλύτερα αποτελέσματα από τον πολυμερισμό του PA ελήφθησαν σε THF με αναλογία mol (Σ)/ AgBF_4 /μονομερές : 1/3/500 με απόδοση 75% και 80% *cis* δεσμών.



Σχήμα 48: Ο μεταθετικός πολυμερισμός του φαινυλακετυλενίου (PA) καταλυόμενος από το σύστημα (Σ)/ AgBF_4

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν οι αντιδράσεις ROMP του νορβορνενίου (NBE) και κάποιων παραγώγων του και συγκεκριμένα του νορβορναδιενίου (NBD), του 5-βινυλο-2-νορβορνενίου (VNBE) και του δικυκλοπενταδιενίου

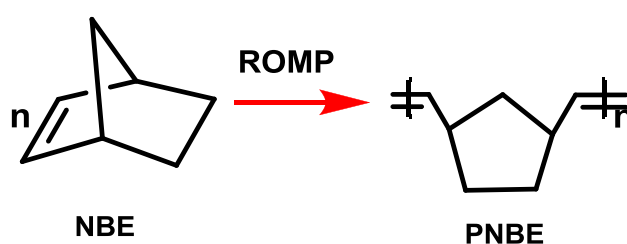
(DCPD), παρουσία και απουσία του συγκαταλύτη AgBF_4 . Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί ότι το (Σ) πρέπει να ενεργοποιηθεί από το AgBF_4 αφού έχει προστεθεί πρώτα το μονομερές στο μίγμα της αντίδρασης. Σε αντίθετη περίπτωση έχει παρατηρηθεί ότι με την προσθήκη του AgBF_4 καταβυθίζεται αδιάλυτο σκούρο ίζημα που πιθανόν οφείλεται σε πολυμερές σύμπλοκο, γεγονός το οποίο είναι σύνηθες για αυτά τα σύμπλοκα. Επίσης, υπάρχει μεγάλη πιθανότητα να λαμβάνει χώρα οξειδωσή του. Το ίδιο παρατηρείται και με το άλας AgPF_6 , το οποίο δεν είναι καλός συγκαταλύτης/ενεργοποιητής, παρόλο που είναι πιο ισχυρό οξειδωτικό από το AgBF_4 σε διχλωρομεθάνιο.

Ως διαλύτες για τις αντιδράσεις ROMP χρησιμοποιήθηκαν το διχλωρομεθάνιο (CH_2Cl_2), το τετραϋδροφουράνιο (THF), το τολουόλιο και η μεθανόλη. Είναι γνωστό ότι οι συμπλεκτικοί διαλύτες, όπως το THF και η μεθανόλη (MeOH) δεν είναι κατάλληλοι για την αντίδραση ROMP, διότι ανταγωνίζονται τις κυκλοολεφίνες στη σύμπλεξη. Η μεθανόλη, αν και συμπλεκτικός διαλύτης, χρησιμοποιήθηκε επειδή το σχηματιζόμενο πολυμερές είναι αδιάλυτο και θα μπορούσε να καταβυθίζεται χωρίς να χρειάζεται τερματισμός της αντίδρασης. Δεν είναι η πρώτη φορά που χρησιμοποιείται η μεθανόλη ως διαλύτης στην αντίδραση ROMP [126]. Επιπλέον, στο THF το σύμπλοκο παρουσιάζει μικρή διαλυτότητα, ενώ στο τολουόλιο και τη μεθανόλη το σύμπλοκο (Σ) παρουσιάζει πολύ μικρή διαλυτότητα. Το CH_2Cl_2 αποτελεί έναν καλό διαλύτη διότι το σύμπλοκο είναι αρκετά διαλυτό σε αυτόν το διαλύτη, ο οποίος δεν είναι και συμπλεκτικός. Απουσία διαλύτη, το σύμπλοκο είναι αδιάλυτο στα μονομερή που χρησιμοποιήθηκαν με εξαίρεση το δικυκλοπενταδιένιο, στο οποίο είναι μερικώς διαλυτό. Το τολουόλιο χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης στα πιο δραστικά συστήματα, στις ίδιες συνθήκες που είχε χρησιμοποιηθεί και παλαιότερα για την αντίδραση ROMP με το σύμπλοκο ανιόν $[\text{W}_2(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_4(\text{THF})_2]^-$. Παρόλο που το (Σ) αλλά και το $[\text{W}_2(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_4(\text{THF})_2]^-$ δεν είναι διαλυτά στο τολουόλιο, με το $[\text{W}_2(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_4(\text{THF})_2]^-$ ελήφθησαν πολύ καλά αποτελέσματα (για το NBE η αντίδραση ήταν ποσοτική σε 6 min) [114].

Παρακάτω αναφέρονται αναλυτικά τα αποτελέσματα των αντιδράσεων πολυμερισμού για κάθε ένα από τα μονομερή που χρησιμοποιήθηκαν.

4.2.1. Αντιδράσεις πολυμερισμού με νορβορνένιο (NBE)

Το νορβορνένιο είναι ένα μονομερές με μεγάλη τάση δακτυλίου και από τα πρώτα που χρησιμοποιήθηκαν για την αντίδραση ROMP (Σχήμα 49). Γενικά όταν μελετάται η δραστηριότητα ενός καταλύτη το νορβορνένιο είναι συνήθως το πρώτο μονομερές που χρησιμοποιείται. Το πολυνορβορνένιο (PNBE) αποτελεί ένα σπυδαίο βιομηχανικό πολυμερές (εμπορική ονομασία Norsorex®) το οποίο έχει πολλές εφαρμογές. Για παράδειγμα, χρησιμοποιείται στην αυτοκινητοβιομηχανία για μείωση θορύβου των ντιζελομηχανών ή στον έλεγχο των πετρελαιοκηλίδων, καθώς απορροφά γρήγορα μεγάλες ποσότητες πετρελαίου [115,116].



Σχήμα 49: Η αντίδραση ROMP για το νορβορνένιο (NBE)

Για τις αντιδράσεις πολυμερισμού του νορβορνενίου με το καταλυτικό σύστημα (Σ)/AgBF₄ χρησιμοποιήθηκαν οι διαλύτες διχλωρομεθάνιο και τετραϋδροφουράνιο. Τα αποτελέσματα των αντιδράσεων συνοψίζονται στον Πίνακα 3.

Είναι φανερό ότι πολλοί παράγοντες επηρεάζουν την αντίδραση ROMP του NBE, όπως η επιλογή του διαλύτη, η συγκέντρωση του μονομερούς, κλπ.

Σε διαλύτη THF δεν πραγματοποιήθηκε αντίδραση (καταχώρηση 1), επειδή το σύμπλοκο παρουσιάζει μικρή διαλυτότητα σε αυτόν το διαλύτη, αλλά και επειδή το THF είναι ένας συμπλεκτικός διαλύτης.

Σε CH₂Cl₂, η αντίδραση με αναλογία mol (Σ)/NBE : 1/500 ([NBE] = 1,7 M, καταχώρηση 5) σε μικρό χρονικό διάστημα (15 min) έδωσε τη μεγαλύτερη απόδοση (98%). Με ίδια αναλογία mol, αλλά πιο αραιό διάλυμα (10 mL CH₂Cl₂, καταχώρηση 4) λαμβάνεται παρόμοια απόδοση αλλά σε μεγαλύτερο χρόνο αντίδρασης. Μετρήθηκαν τα μοριακά βάρη των λαμβανόμενων πολυμερών και ήταν αρκετά μεγάλα (καταχώρηση 5 εκτός κλίμακας, καταχώρηση 4 Παράρτημα I, Εικόνες 7,8). Τα χρωματογραφήματα SEC

αυτών των πολυμερών ελήφθησαν μόνο στο διαλυτό μέρος, οπότε τα αποτελέσματα που λαμβάνουμε (M_w και M_w/M_n) δεν είναι αντιπροσωπευτικά.

Πίνακας 3: Αντιδράσεις πολυμερισμού του NBE με το καταλυτικό σύστημα (Σ)/AgBF₄^α

α/α	(Σ)/AgBF ₄ /NBE	Διαλύτης	[NBE] (M)	<i>t</i> (h) ^β	Απόδοση (%)	<i>cis</i> (%)	M_n ×10 ^{-3 γ}	M_w/M_n
1	1/4/500	THF	0,8	24	- ^δ	-	-	-
2	1/2/350	CH ₂ Cl ₂	0,6	24	6	65	104	1,60
3	1/4/350	CH ₂ Cl ₂	0,6	24	22	62	187	1,25
4	1/4/500	CH ₂ Cl ₂	0,8	2	94	-	547	1,34
5	1/4/500	CH₂Cl₂	1,7	0,4	98		-^ε	

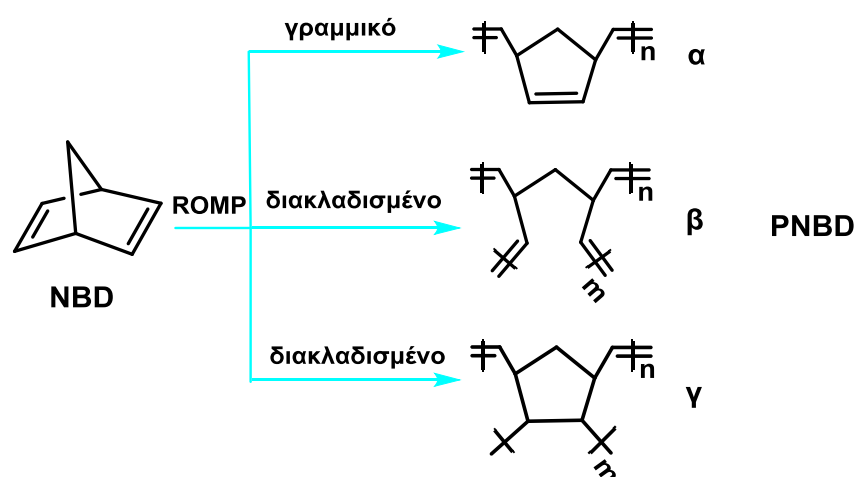
^αΣυνθήκες: (Σ) (30mg, 0,017mmol), για παράδειγμα στο πείραμα 5: AgBF₄ (13,2 mg, 0,068 mmol), CH₂Cl₂ (5 mL), NBE (795 mg, 8,5 mmol). ^βΟ χρόνος όπου η αντίδραση σταματά λόγω δημιουργίας γέλης. ^γΟι μετρήσεις έγιναν με SEC σε THF στους 40°C. ^δΔεν πραγματοποιήθηκε αντίδραση. ^εΤα μοριακά βάρη είναι εκτός κλίμακας.

Με μικρότερη αναλογία mol (Σ)/NBE (1/350) και σε 10 mL διαλύτη, οι αποδόσεις που λαμβάνονται είναι μικρές ακόμα και μετά από μεγάλους χρόνους αντίδρασης (καταχωρήσεις 2-3). Επίσης, τα μοριακά βάρη των πολυμερών είναι σημαντικά μικρότερα (Παράρτημα I, Εικόνα 9).

Πρέπει να σημειωθεί ότι λόγω της πολύ μικρής διαλυτότητας που εμφανίζουν τα λαμβανόμενα πολυμερή στους κοινούς διαλύτες δεν μετρήθηκαν φάσματα ¹H NMR.

4.2.2. Αντιδράσεις πολυμερισμού με νορβορναδιένιο (NBD)

Το νορβορναδιένιο (NBD) πολυμερίζεται παρουσία καταλυτικών συστημάτων του βολφραμίου, του μολυβδαινίου και του ρουθηνίου δίνοντας πολυμερή μεγάλου μοριακού βάρους με ποικίλες στερεοχημικές δομές και διαφορετικές ιδιότητες [117]. Στο Σχήμα 50 απεικονίζονται τα πιθανά προϊόντα του πολυμερισμού μέσω ROMP του NBD. Το πολυμερές (PNBD) που λαμβάνεται μπορεί να είναι γραμμικό (Σχήμα 50α) ή διακλαδισμένο (cross-linked). Το διακλαδισμένο PNBD σχηματίζεται μέσω αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στον δεύτερο διπλό δεσμό του NBD. Οι αντιδράσεις αυτές είναι είτε μεταθετικές (μετάθεση του δεσμού αυτού με τους διπλούς δεσμούς της πολυμερικής αλυσίδας ή αντίδραση ROMP), οπότε λαμβάνεται το προϊόν που φαίνεται στο Σχήμα 50β, ή αντιδράσεις ολεφινικής σύζευξης (olefin coupling), οπότε λαμβάνεται το πολυμερές που φαίνεται στο Σχήμα 50γ.



Σχήμα 50: Πιθανά προϊόντα από την αντίδραση ROMP του NBD

Ανάλογη συμπεριφορά παρατηρείται στην αντίδραση ROMP του δικυκλοπενταδιενίου (DCPD) [118] και το ποσοστό των διπλών δεσμών που συμμετέχουν στη δικτύωση μέσω ολεφινικής σύζευξης μπορεί να υπολογιστεί από την ολοκλήρωση των ολεφινικών και αλειφατικών ανθράκων του φάσματος ^{13}C CPMAS [119].

Για τις αντιδράσεις πολυμερισμού του νορβορναδιενίου με το καταλυτικό σύστημα $(\Sigma)/\text{AgBF}_4$ χρησιμοποιήθηκαν οι διαλύτες: διχλωρομεθάνιο, τετραϋδροφουράνιο, τολουόλιο και η μεθανόλη. Τα αποτελέσματα των αντιδράσεων συνοψίζονται στον Πίνακα 4.

Πίνακας 4: Αντιδράσεις πολυμερισμού του NBD με το καταλυτικό σύστημα (Σ)/AgBF₄^α

α/α	(Σ)/AgBF ₄ /NBD	Διαλύτης	[NBD]	t (h) ^β	Απόδοση (%)
1	1/4/500	THF	1,4	22	-
2	1/4/500	THF	2,8	22	42
3	1/2/500	CH ₂ Cl ₂	1,4	0,75	72
4	1/4/500	CH₂Cl₂	1,4	1,5	95
5	1/4/500	CH ₂ Cl ₂	2,8	21	98
6	1/8/500	CH ₂ Cl ₂	1,4	4,5	95
7	1/-/1000	MeOH	2,4	23	-
8	1/4/1000	MeOH	2,4	23	-
9	1/4/500	PhMe	1,4	23	ίχνη
10	1/4/1000	PhMe	2,4	23	ίχνη
11	1/-/1000	PhMe	2,4	4	ίχνη
12	1/-/1000^β	PhMe	2,4	4,5	80
13	1/4/500	-	-	22	ίχνη
14	1/4/1000	-	-	3	ίχνη
15	1/-/500 ^γ	-	-	25	-
16	1/-/2000 ^γ	-	-	21	ίχνη

Συνθήκες: ^α(Σ) (30mg, 0,017mmol), για παράδειγμα στο πείραμα 4: AgBF₄ (13,3 mg, 0,069 mmol), CH₂Cl₂ (5 mL), NBD (0,8 mL, 8,5 mmol). ^β Ο χρόνος όπου η αντίδραση σταματά λόγω δημιουργίας γέλης, ^γΟι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν με βρασμό με επαναρροή και υπό Ar.

Σε διαλύτη THF, η απόδοση της αντίδρασης ήταν μέτρια (42%) (καταχώρηση 2), με αναλογία mol (Σ)/συγκатаλύτη/NBD 1/4/500. Σε πιο αραιό διάλυμα, η αντίδραση δεν πραγματοποιήθηκε (καταχώρηση 1). Γενικά, η αντίδραση ROMP δεν δίνει πολύ καλά αποτελέσματα σε συμπλεκτικούς διαλύτες όπως παρατηρείται και σε αυτή την περίπτωση

Τα καλύτερα αποτελέσματα όπως και με το NBE ελήφθησαν σε διαλύτη διχλωρομεθάνιο. Συγκεκριμένα, με σταθερή αναλογία mol (Σ)/NBD: 1/500 και με αλλαγή στην αναλογία mol (Σ)/συγκатаλύτη, η μεγαλύτερη απόδοση σε λιγότερο χρόνο, επιτεύχθηκε με αναλογία (Σ)/συγκатаλύτη: 1/4 και σε διάλυμα με [NBD] = 1,4 M (καταχώρηση 4), δηλαδή στις ίδιες συνθήκες όπως και στον πολυμερισμό του NBE. Σε πιο πυκνό διάλυμα (διπλάσιας συγκέντρωσης) η αντίδραση προχωράει πιο αργά, αφού λαμβάνεται η ίδια απόδοση (98%) σε μεγαλύτερο χρονικό διάστημα (21 h, καταχώρηση 5). Με αύξηση της αναλογίας mol συγκатаλύτη/(Σ), η απόδοση ήταν ίδια, αλλά ο χρόνος της αντίδρασης αυξήθηκε (καταχώρηση 6). Αντίστοιχα, με μείωση της αναλογίας καταλύτη/συγκатаλύτη ο χρόνος αντίδρασης μειώθηκε, αλλά μειώθηκε και η απόδοση της αντίδρασης (καταχώρηση 3). Συμπερασματικά, η ιδανική αναλογία mol συγκатаλύτη/(Σ) είναι 4/1 επειδή είτε με αύξηση είτε με μείωση της αναλογίας η απόδοση παραμένει σταθερή ή μειώνεται αντίστοιχα.

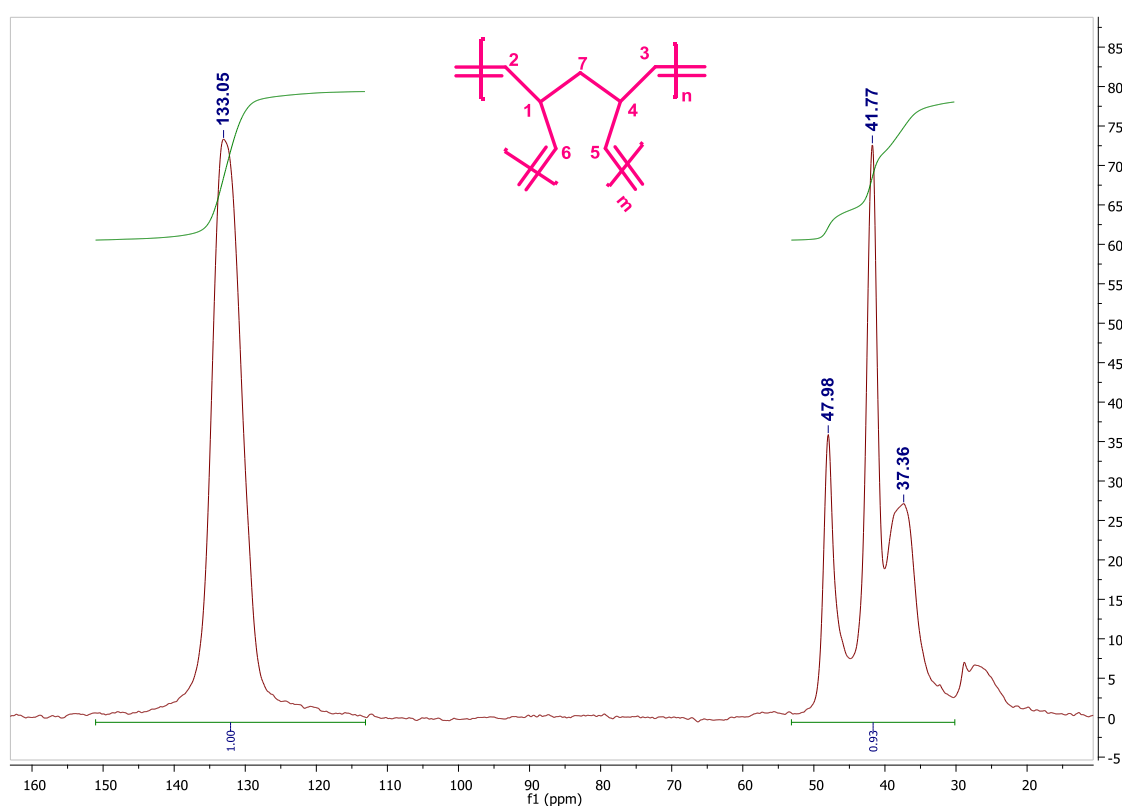
Ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε και η μεθανόλη και είτε παρουσία είτε απουσία συγκатаλύτη, δεν ελήφθη πολυμερές (καταχωρήσεις 7-8).

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα αποτελέσματα σε διαλύτη τολουόλιο. Σε αναλογία mol (Σ)/NBD : 1/500 και παρουσία συγκатаλύτη, μετά από 23 h ελήφθησαν ίχνη πολυμερούς (καταχώρηση 9). Έπειτα, πραγματοποιήθηκαν δύο αντιδράσεις με μεγαλύτερη αναλογία mol (Σ)/NBD:1/1000, αλλά η μία έγινε με προσθήκη συγκатаλύτη και η δεύτερη χωρίς (καταχωρήσεις 10, 11). Και στις δύο περιπτώσεις ελήφθησαν ίχνη πολυμερούς. Όταν όμως η αντίδραση με την ίδια αναλογία mol (Σ)/ NBD : 1/1000 και χωρίς την προσθήκη συγκатаλύτη, υπόκειται σε βρασμό με επαναρροή (υπό Ar), λαμβάνεται πολυμερές με αρκετά καλή απόδοση (80%, καταχώρηση 12). Το αποτέλεσμα αυτό είναι σημαντικό, διότι καταλυτικά συστήματα στα οποία τα συστατικά μπορούν να συνυπάρχουν χωρίς να αντιδρούν, παρά μόνο όταν το

σύστημα θερμανθεί, παρουσιάζουν βιομηχανικό ενδιαφέρον [117]. Το σύστημα αυτό θα διερευνηθεί περαιτέρω.

Απουσία διαλύτη, χωρίς θέρμανση, πραγματοποιήθηκαν με διαφορετικές συγκεντρώσεις NBD και σταθερή αναλογία mol (Σ)/συγκатаλύτη δύο αντιδράσεις από τις οποίες ελήφθησαν ίχνη πολυμερούς (καταχωρήσεις 13, 14). Ακόμα και με βρασμό με επαναροή υπό Ar με αναλογίες (1)/NBD : 1/500 και 1/2000 δεν λαμβάνεται πολυμερές (καταχωρήσεις 15 και 16).

Τα πολυμερή (PNBD) που λαμβάνονται είναι αδιάλυτα, επομένως ο χαρακτηρισμός τους γίνεται με φασματοσκοπία ^{13}C CPMAS (Εικόνα 4).



Εικόνα 4: Φάσμα ^{13}C CPMAS του PNBD από την αντίδραση του (Σ) με NBD σε CH_2Cl_2 (Πίνακας 4, καταχώρηση 2)

Η κορυφή στα 133,05 ppm αποδίδεται στους άνθρακες των διπλών δεσμών, δηλαδή στους: C², C³, C⁵ και C⁶. Σε μικρότερες χημικές μετατοπίσεις στην περιοχή 30-50 ppm, εμφανίζονται οι αλειφατικοί άνθρακες δηλαδή C¹, C⁴ και C⁷. Συγκεκριμένα, στα 41,67 ppm και 47,87 ppm εμφανίζονται οι CH άνθρακες (C¹ και C⁴), ενώ στα 37,27 ppm η κορυφή αποδίδεται στον CH₂ άνθρακα C⁷.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 50, για το διακλαδισμένο μέσω μεταθετικών αντιδράσεων PNBD η αναλογία ολεφινικών/αλειφατικών ανθράκων πρέπει να

είναι 4/3, ενώ για το διακλαδισμένο μέσω ολεφινικής σύζευξης πρέπει να είναι 2/5. Από την ολοκλήρωση των κορυφών του φάσματος που φαίνεται στην Εικόνα 4 προκύπτει ότι η αναλογία του άνθρακα των διπλών δεσμών προς του άνθρακα των απλών δεσμών είναι 1/0,93. Η αναλογία αυτή υποδεικνύει ότι το λαμβανόμενο διακλαδισμένο PNBD δεν προέρχεται εξ ολοκλήρου μέσω μεταθετικών αντιδράσεων, αλλά ένα ποσοστό αυτού έχει παραχθεί και μέσω ολεφινικής σύζευξης. Για τον υπολογισμό του ποσοστού αυτού χρησιμοποιείται η παρακάτω εξίσωση:

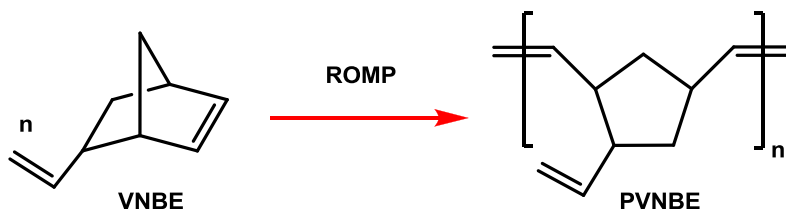
$$(4-2x) / (3+2x) = [C_{\text{ολεφινικά}} / C_{\text{αλειφατικά}}]_{\text{πειραματικά}}$$

Στην παραπάνω εξίσωση το $C_{\text{ολεφινικά}}$ αναφέρεται στους άνθρακες των διπλών δεσμών, το $C_{\text{αλειφατικά}}$ στους άνθρακες των απλών δεσμών και το x το κλάσμα των διπλών δεσμών του NBD που συμμετέχουν στη δικτύωση μέσω ολεφινικής σύζευξης. Με αντικατάσταση των πειραματικών δεδομένων (Εικόνα 4) στην παραπάνω εξίσωση προκύπτει ότι: $x = 0,19$, δηλαδή 19% των διπλών δεσμών του NBD συμμετέχουν σε δικτύωση μέσω ολεφινικής σύζευξης.

4.2.3. Αντιδράσεις Πολυμερισμού του 5-βινυλο-2-νορβορνενίου (VNBE)

Η αντίδραση ROMP του NBE και παραγώγων του έχει μελετηθεί εκτενώς [36]. Παρόλα αυτά δεν υπάρχουν αρκετές αναφορές για την αντίδραση ROMP του 5-βινυλο-2-νορβορνενίου (VNBE), όπου ο βινυλικός δεσμός να παραμένει ανέπαφος. Οι περισσότεροι καταλύτες που έχουν αναφερθεί πολυμερίζουν το VNBE και ταυτόχρονα επάγουν δευτερογενείς αντιδράσεις μετάθεσης, στις οποίες συμμετέχει ο βινυλικός δεσμός [120]. Έχουν αναφερθεί μέχρι τώρα τέσσερα καταλυτικά συστήματα τα οποία πολυμερίζουν το VNBE αφήνοντας το βινυλικό δεσμό ανέπαφο στο τελικό προϊόν-πολυμερές (PVNBE) (Σχήμα 51) και συγκεκριμένα:

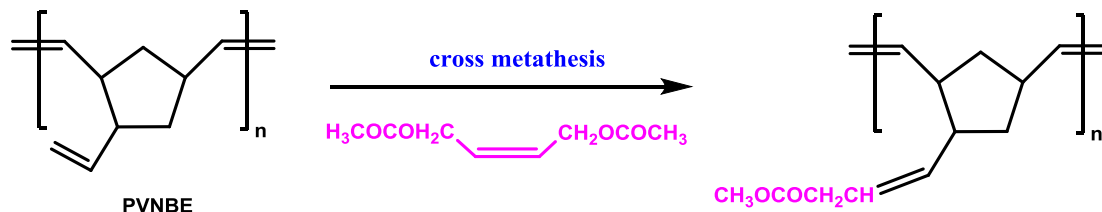
1. το σύμπλοκο $[(CO)_4W(\mu-Cl)_3W(GeCl_3)(CO)_3]$ [121], με το οποίο παράγονται με μεγάλη απόδοση (90%) ολιγομερή ($M_n < 3.000$) με μεγάλη κατανομή μοριακών βαρών ($M_w/M_n > 2$),
2. το σύμπλοκο $Na[W_2(\mu-Cl)_3Cl_4(THF)_2]$ [122], με το οποίο λαμβάνονται ποσοτικά πολυμερή πολύ μεγάλου μοριακού βάρους ($M_w \sim 975.000$) με μεγάλη κατανομή μοριακών βαρών ($M_w/M_n > 2$),
3. το σύμπλοκο $[W(NPh)Cl_3(L)]$ ($L = 2,4\text{-}\delta\text{-τερτ-βουτυλο-6(φαινυλ-θειομεθυλο)φαινύλιο, χηλικός φαινολικός υποκαταστάτης}$) [123], με το οποίο λαμβάνονται πολυμερή με μέτριες αποδόσεις (40-50%), χωρίς να αναφέρονται τα μοριακά χαρακτηριστικά των πολυμερών, και
4. το σύμπλοκο $[V(CHSiMe_3)(NAd)(OC_6F_5)(PMe_3)_2]$ [124], με το οποίο λαμβάνονται ποσοτικά πολυμερή μετρίου μοριακού βάρους ($M_n = 85.000$) με κατανομή μοριακών βαρών (M_w/M_n) 1,8.



Σχήμα 51: Η αντίδραση ROMP για το 5-βινυλο-2-νορβορνένιο (VNBE)

Αυτό είναι πολύ σημαντικό, διότι τα πολυμερή αυτά μπορούν να δεχθούν περαιτέρω χημική επεξεργασία και να παραχθούν νέα πολυμερή που θα

φέρουν τον επιθυμητό υποκαταστάτη στη θέση του βινυλικού δεσμού. Ένα παράδειγμα είναι η αντίδραση του PVNBE μέσω διασταυρούμενης μετάθεσης (cross metathesis) με cis-1,4-διακετοξυ-2-βουτίνιο (Σχήμα 52), με την οποία παράγεται ένα νέο πολυμερές [125].



Σχήμα 52: Παράδειγμα χημικής επεξεργασίας του PVNBE. Εισαγωγή νέου υποκαταστάτη στο βινυλικό δεσμό

Ο πολυμερισμός του VNBE με το καταλυτικό σύστημα (Σ)/AgBF₄ μελετήθηκε σε διχλωρομεθάνιο, επειδή το σύμπλοκο είναι διαλυτό σε αυτό το διαλύτη και κυρίως επειδή με τα προηγούμενα μονομερή τα καλύτερα αποτελέσματα ελήφθησαν στον συγκεκριμένο διαλύτη. Τα αποτελέσματα των αντιδράσεων συνοψίζονται στον Πίνακα 5.

Όπως φαίνεται στον πίνακα 5, με αυξημένη αναλογία mol (Σ)/VNBE και σταθερή την αναλογία mol (Σ)/AgBF₄ 1/4 ελήφθη η μέγιστη απόδοση (96%, καταχώρηση 6). Με τις ίδιες αναλογίες mol (Σ)/VNBE και (Σ)/AgBF₄ απουσία διαλύτη (καταχώρηση 7) η απόδοση ήταν μέτρια, ενώ το μοριακό βάρος του πολυμερούς που ελήφθη ήταν το διπλάσιο. Η κατανομή μοριακών βαρών και στις δύο περιπτώσεις είναι στενή και είναι η καλύτερη κατανομή που έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία. Το χρωματογράφημα SEC (καταχώρηση 6) φαίνεται στο Παράρτημα Ι, Εικόνα 10. Το PVNBE που λαμβάνεται από το συγκεκριμένο πείραμα είναι μετρίως διαλυτό, πιθανότατα λόγω του μεγάλου μοριακού βάρους.

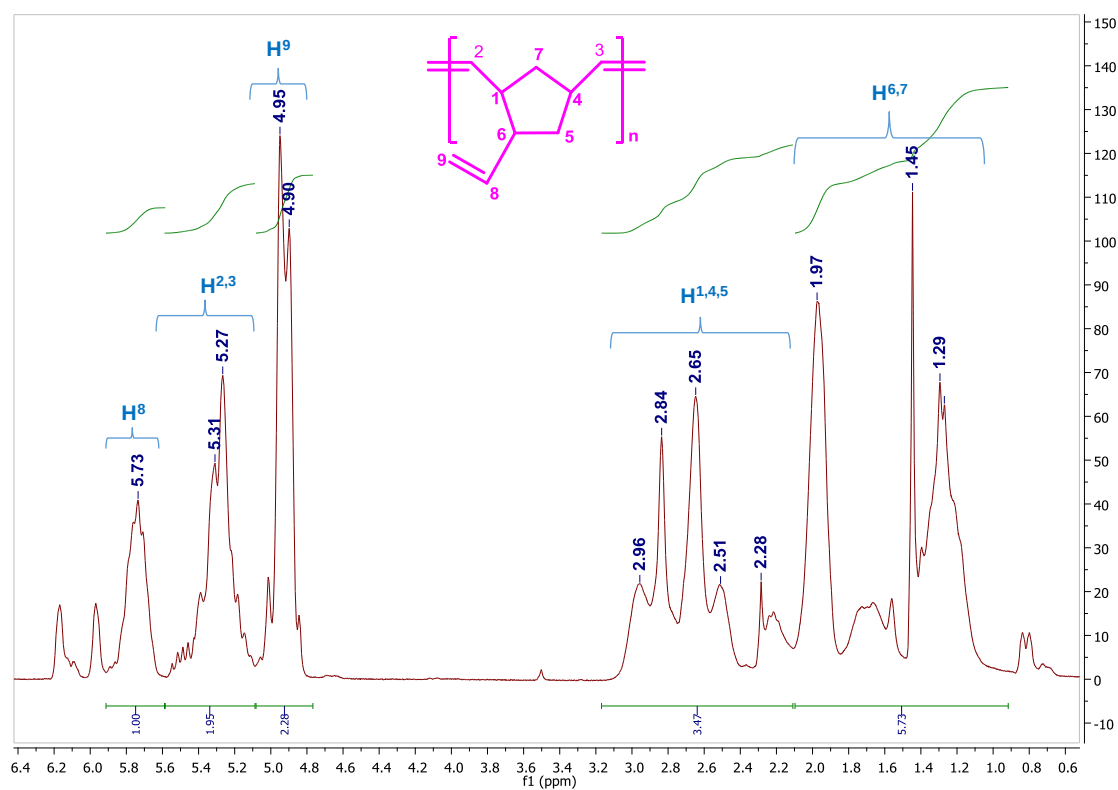
Σε μικρότερες αναλογίες mol (Σ)/VNBE οι αποδόσεις που λαμβάνονται είναι πολύ μικρές (καταχωρήσεις 1-5). Είναι φανερό ότι για μεγαλύτερες αποδόσεις χρειάζεται τα διαλύματα να είναι πιο πυκνά και ο χρόνος αντίδρασης μεγάλος.

Πίνακας 5: Αντιδράσεις πολυμερισμού του VNBE με το καταλυτικό σύστημα (Σ)/AgBF₄^α

α/α	(Σ)/AgBF ₄ /VNBE	Διαλύτης	[VNBE] (M)	t (h) ^β	Απόδοση (%)	M _n ×10 ⁻³ γ	M _w /M _n
1	1/4/500	CH ₂ Cl ₂	0,8	17	5	-	-
2	1/4/500	CH ₂ Cl ₂	0,8	22	10	-	-
3	1/4/500	CH ₂ Cl ₂	2,7	22	20	-	-
4	1/4/500	CH ₂ Cl ₂	4,9	26	17	-	-
5	1/4/1000	CH ₂ Cl ₂	2,3	26	ίχνη	-	-
6	1/4/2000	CH ₂ Cl ₂	4,9	23	96	8,0	1,27
7	1/4/2000	-	-	23	39	16,7	1,16

Συνθήκες: ^α(Σ) (30mg, 0,017mmol), για παράδειγμα στο πείραμα 6: AgBF₄: (13,2 mg, 0,068 mmol), CH₂Cl₂ (2 mL), VNBE (5 mL, 30 mmol). ^βt: Ο χρόνος όπου η αντίδραση σταματά λόγω δημιουργίας γέλης.

Στην Εικόνα 5 φαίνεται το φάσμα ¹H NMR (CDCl₃) του PVNBE που παρασκευάστηκε από την αντίδραση του (Σ)/AgBF₄ σε CH₂Cl₂ με αναλογία mol (Σ)/VNBE : 1 / 2000 (Πίνακας 5, καταχώρηση 6). Οι κορυφές στα 1,29 και 1,97 ppm αποδίδονται στα H⁷ και H⁶ ενώ στα 2,94 ppm, 2,84, 2,65, 2,49 ppm οι κορυφές αντιστοιχούν στα υδρογόνα H¹, H⁴ και H⁵. Οι κορυφές στα 5,73 και 4,95 ppm εμφανίζονται τα υδρογόνα του βινυλικού δεσμού (H⁸ και H⁹) [121]. Τέλος στα 5,27 και 5,31 ppm εμφανίζονται τα ολεφινικά υδρογόνα της πολυμερικής αλυσίδας (H² και H³). Η ύπαρξη της οξείας κορυφής στα 1,45 ppm οφείλεται στην παρουσία του διμερούς VNBE για τον σχηματισμό του οποίου έχει προταθεί μηχανισμός [121].

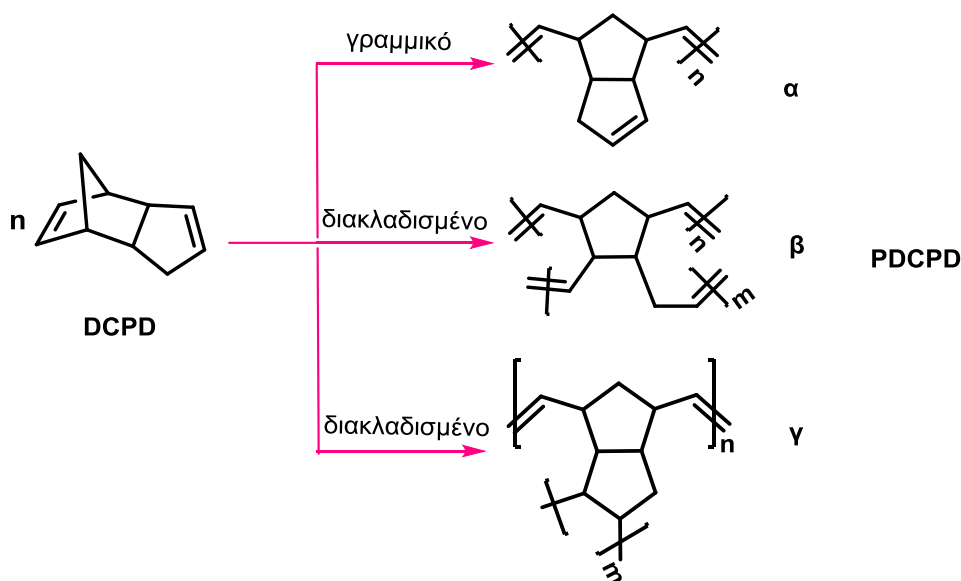


Εικόνα 5: Φάσμα ^1H NMR του PVNBE από την αντίδραση του (Σ) με το VNBE σε διαλύτη CH_2Cl_2 (Πίνακας 5, καταχώρηση 6)

Η ολοκλήρωση των κορυφών που αντιστοιχούν στα ολεφινικά υδρογόνα ($\text{H}^8/\text{H}^{2,3}/\text{H}^9$ 1/1,95/2,28) αποδεικνύει ότι το καταλυτικό σύστημα που χρησιμοποιήθηκε αφήνει ανέπαφο το βινυλικό δεσμό στο PVNBE.

4.2.4. Αντιδράσεις πολυμερισμού του δικυκλοπενταδιενίου (DCPD)

Πολύ μεγάλο ενδιαφέρον έχει αναπτυχθεί γύρω από το προϊόν της αντίδρασης ROMP του δικυκλοπενταδιενίου (DCPD). Το μονομερές αυτό έχει αρκετά χαμηλό κόστος και όταν πολυμερίζεται μέσω ROMP συνήθως δίνει διακλαδισμένα πολυμερή (cross-linked). Στο Σχήμα 53 απεικονίζονται τα πιθανά προϊόντα του πολυμερισμού μέσω ROMP του DCPD. Το πολυμερές (PDCPD) που λαμβάνεται μπορεί να είναι γραμμικό (Σχήμα 53α) ή διακλαδισμένο (cross-linked). Το διακλαδισμένο PDCPD σχηματίζεται μέσω αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στον δεύτερο διπλό δεσμό του DCPD. Οι αντιδράσεις αυτές είναι είτε μεταθετικές (μετάθεση του δεσμού αυτού με τους διπλούς δεσμούς της πολυμερικής αλυσίδας ή αντίδραση ROMP), οπότε λαμβάνεται το προϊόν που φαίνεται στο Σχήμα 53β, ή αντιδράσεις ολεφινικής σύζευξης (olefin coupling), οπότε λαμβάνεται το πολυμερές που φαίνεται στο Σχήμα 53γ [118].



Σχήμα 53: Πιθανά προϊόντα από την αντίδραση ROMP του δικυκλοπενταδιενίου (DCPD)

Ο πολυμερισμός του DCPD με το καταλυτικό σύστημα (Σ)/AgBF₄ μελετήθηκε σε διχλωρομεθάνιο, τολουόλιο και απουσία διαλύτη. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 6.

Για το δικυκλοπενταδιένιο, ποσοτική αντίδραση παρατηρήθηκε σε διαλύτη διχλωρομεθάνιο (CH₂Cl₂) με αναλογία mol (Σ)/DCPD 1/250 (καταχώρηση 1). Όταν η αναλογία mol και η συγκέντρωση του DCPD αυξήθηκαν, οι αποδόσεις μειώθηκαν και οι χρόνοι αντίδρασης αυξήθηκαν (καταχωρήσεις 2-5).

Πίνακας 6: Αντιδράσεις πολυμερισμού του DCPD με το καταλυτικό σύστημα (Σ)/AgBF₄^α

α/α	(Σ)/AgBF ₄ /DCPD	Διαλύτης	[DCPD] (M)	t (h) ^β	Απόδοση (%)
1	1/4/250	CH ₂ Cl ₂	0,8	3	99
2	1/4/500	CH ₂ Cl ₂	1,4	4	43
3	1/4/750	CH ₂ Cl ₂	1,4	22	66
4	1/4/750	CH ₂ Cl ₂	2,0	4	9
5	1/4/1000	CH ₂ Cl ₂	2,6	22	15
6	1/4/250	PhMe	0,8	22	ίχνη
7	1/4/500	PhMe	1,4	22	53
8	1/4/750	PhMe	2,0	22	52
9	1/4/1000	PhMe	2,6	22	30
10	1/4/250	-	-	22	37
11	1/4/500	-	-	22	10
12	1/4/750	-	-	21	17
13	1/4/1000	-	-	21	47
14	1/-/750 ^γ	PhMe	2,1	24	10
15	1/-/1250 ^γ	PhMe	3,0	24	10

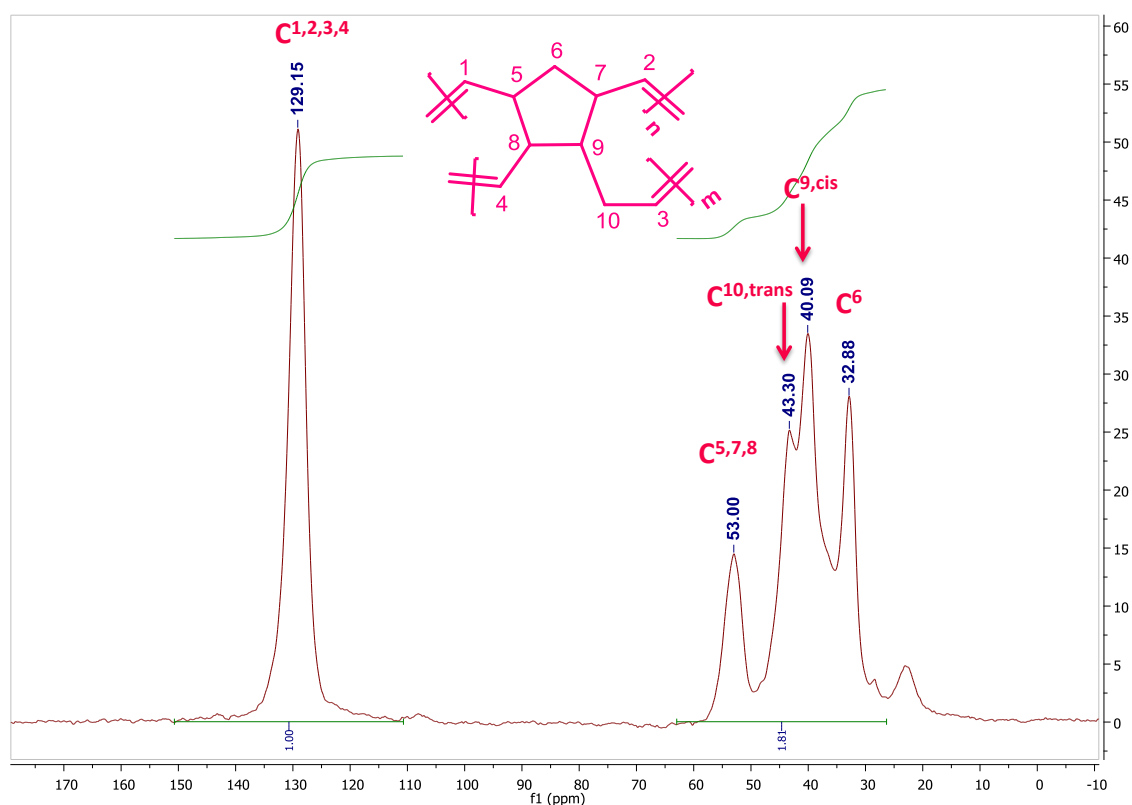
Συνθήκες: ^α(Σ) (30mg, 0,017mmol), παράδειγμα καταχώρηση 1: AgBF₄ (13,2 mg, 0,068 mmol), CH₂Cl₂ (5 mL), DCPD (0,4mL, 8,5 mmol). ^βt: Ο χρόνος όπου η αντίδραση σταματά λόγω δημιουργίας γέλης. ^γΟι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν με βρασμό με επαναρροή υπό Ar.

Σε τολουόλιο και σε ίδιο χρόνο αντίδρασης οι αποδόσεις είναι μικρότερες. Με αναλογία mol (Σ)/DCPD 1/500 και 1/750 (καταχωρήσεις 7 και 8), λαμβάνεται πολυμερές με απόδοση περίπου 50%, ενώ με αύξηση ή με μείωση της αναλογίας αυτής, οι αποδόσεις μειώθηκαν αρκετά (καταχωρήσεις 6,9).

Αντίθετα, απουσία διαλύτη ελήφθησαν πολυμερή με απόδοση περίπου 40-50%, με αναλογία mol (Σ)/DCPD : 1/1000 και 1/250 (καταχωρήσεις 13 και 10). Με αναλογία mol (Σ)/DCPD 1/500 και 1/750 οι αποδόσεις ήταν πολύ μικρότερες (καταχωρήσεις 11 και 12).

Απουσία συγκαταλύτη και με θέρμανση του διαλύματος, πραγματοποιήθηκαν δύο αντιδράσεις σε συνθήκες παρόμοιες με εκείνες του πολυμερισμού του NBD, αλλά οι αποδόσεις ήταν και στις δύο περιπτώσεις πολύ μικρές παρά το μεγάλο χρόνο αντίδρασης (καταχωρήσεις 14-15).

Τα μοριακά βάρη των λαμβανόμενων πολυμερών δεν ήταν δυνατόν να προσδιοριστούν με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC), διότι τα πολυμερή είναι αδιάλυτα. Για το λόγο αυτό, ο χαρακτηρισμός των λαμβανόμενων πολυμερών έγινε στη στερεή κατάσταση με φασματοσκοπία ^{13}C CPMAS (Εικόνα 6).



Εικόνα 6: Φάσμα ^{13}C CP-MAS του PDCPD από την αντίδραση του (Σ) με DCPD σε διαλύτη CH_2Cl_2 (Πίνακας 6, καταχώρηση 1)

Η κορυφή στα 129,15 ppm αποδίδεται στους άνθρακες των διπλών δεσμών, δηλαδή στους άνθρακες C^1 , C^2 , C^3 και C^4 ενώ σε μικρότερες χημικές μετατοπίσεις εμφανίζονται οι άνθρακες των απλών δεσμών. Συγκεκριμένα, η

κορυφή στα 53,00 ppm αποδίδεται στους άνθρακες C⁵, C⁷ και C⁸. Η κορυφή στα 43,30 ppm αντιστοιχεί στους *trans* άνθρακες (C¹⁰), ενώ η κορυφή στα 40,09 ppm στους *cis* άνθρακες των απλών δεσμών (C⁹). Τέλος, η κορυφή στα 32,88 ppm αντιστοιχεί στον C⁶ [119].

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 53, για το διακλαδισμένο μέσω μεταθετικών αντιδράσεων PDCPD η αναλογία ολεφινικών/αλειφατικών ανθράκων πρέπει να είναι 2/3, ενώ για το διακλαδισμένο μέσω ολεφινικής σύζευξης πρέπει να είναι 1/4. Από την ολοκλήρωση των κορυφών του φάσματος του φάσματος που φαίνεται στην Εικόνα 6 προκύπτει ότι η αναλογία του άνθρακα των διπλών δεσμών προς του άνθρακα των απλών δεσμών είναι 1/1,81. Η αναλογία αυτή υποδεικνύει ότι το λαμβανόμενο διακλαδισμένο PDCPD δεν προέρχεται εξ ολοκλήρου μέσω μεταθετικής αντίδρασης, αλλά ένα ποσοστό αυτού έχει παραχθεί και μέσω ολεφινικής σύζευξης. Για τον υπολογισμό του ποσοστού αυτού χρησιμοποιείται η παρακάτω εξίσωση [119]:

$$(2-x) / (3+x) = [C_{\text{ολεφινικά}} / C_{\text{αλειφατικά}}]_{\text{πειραματικά}}$$

Στην παραπάνω εξίσωση το C_{ολεφινικά} αναφέρεται στους άνθρακες των διπλών δεσμών, το C_{αλειφατικά} στους άνθρακες των απλών δεσμών και το x το κλάσμα των διπλών δεσμών του DCPD που συμμετέχουν στη δικτύωση μέσω ολεφινικής σύζευξης. Με αντικατάσταση των πειραματικών δεδομένων (Εικόνα 6) στην παραπάνω εξίσωση προκύπτει ότι: x = 0,22, δηλαδή 22% των διπλών δεσμών του DCPD συμμετέχουν σε δικτύωση μέσω ολεφινικής σύζευξης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Το σύμπλοκο $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{W}_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$ (Σ) παρασκευάστηκε από $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{W}(\text{CO})_5\text{Br}]$ και $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ και χαρακτηρίστηκε με φασματοσκοπία UV-Vis και φασματομετρία μάζας MALDI-TOF και βρέθηκε ότι έχει παρόμοια δομή με το $(^n\text{Pr}_4\text{N})_2[\text{W}_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$ που έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία. Το σύμπλοκο είναι διαλυτό στο διχλωρομεθάνιο, λιγότερο διαλυτό στο τετραϋδροφουράνιο και αδιάλυτο στο τολουόλιο και τη μεθανόλη.

Το (Σ) μελετήθηκε για τον μεταθετικό πολυμερισμό με διάνοιξη δακτυλίου (ROMP) του νορβορνενίου (NBE) και παραγώγων αυτού, όπως το νορβορναδιένιο (NBD), το 5-βινυλο-2-νορβορνένιο (VNBE) και το δικυκλοπενταδιένιο (DCPD) σε διάφορους διαλύτες (διχλωρομεθάνιο, τετραϋδροφουράνιο, τολουόλιο και μεθανόλη) αλλά και χωρίς διαλύτη.

Το (Σ) είναι δραστικό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, αφού ενεργοποιηθεί από το AgBF_4 . Το καταλυτικό σύστημα (Σ)/ AgBF_4 παρουσιάζει μεγάλη δραστικότητα ως προς την αντίδραση ROMP με αποδόσεις που ξεπερνούν το 95% για όλα τα μονομερή που χρησιμοποιήθηκαν. Τα βέλτιστα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μελέτη της καταλυτικής δραστικότητάς του συστήματος (Σ)/ AgBF_4 συνοψίζονται στον Πίνακα 7.

Πίνακας 7: Τα σημαντικότερα αποτελέσματα της δραστικότητας του καταλυτικού συστήματος (Σ)/ AgBF_4

α/α	(Σ)/ AgBF_4 /[M]	M	Διαλύτης	[M] (mol/L)	t^a (h)	Απόδοση (%)
1	1/4/500	NBE	CH_2Cl_2	1,4	0,4	98
2	1/4/500	NBD	CH_2Cl_2	1,4	1,5	95
3	1/-/1000 ^β	NBD	PhMe	2,4	4,5	80
4	1/4/2000	VNBE	CH_2Cl_2	4,9	23	96
5	1/4/250	DCPD	CH_2Cl_2	0,8	3	99

Συνθήκες: ^a t: Ο χρόνος όπου η αντίδραση σταματά λόγω δημιουργίας γέλης. ^β Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε με βρασμό με επαναρροή και υπό Ar.

Συγκρίνοντας το (Σ) με το δομικά ανάλογο σύμπλοκο $\text{Na}[\text{W}_2(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_4(\text{THF})_2]$, το οποίο είναι ένας πολύ δραστικός και στερεοεκλεκτικός (ευνοείται η *cis*-δομή της πολυμερικής αλυσίδας) καταλύτης για την αντίδραση ROMP, το (Σ), αν και εξ ίσου αποτελεσματικό ως προς τις αποδόσεις, απαιτεί ενεργοποίηση από το AgBF_4 και παρουσιάζει μικρότερη στερεοχημική εκλεκτικότητα. Είναι όμως λιγότερο ευαίσθητο στην υγρασία και το οξυγόνο και παρασκευάζεται πιο εύκολα.

Επίσης, όσον αφορά στη δραστικότητα του καταλυτικού συστήματος (Σ)/ AgBF_4 , εκτός των υψηλών αποδόσεων, αξίζει να σημειωθούν τα εξής:

(α) Οι μικροί χρόνοι αντίδρασης (15 min - 3 h), για όλα τα μονομερή, εκτός από το VNBE (23 h).

(β) Το PVNBE που λαμβάνεται περιέχει ανέπαφους όλους τους βινυλικούς δεσμούς, έχει μικρό μοριακό βάρος ($M_n = 8.000$) και στενή κατανομή μοριακών βαρών ($M_w/M_n = 1,27$), τη μικρότερη που έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία.

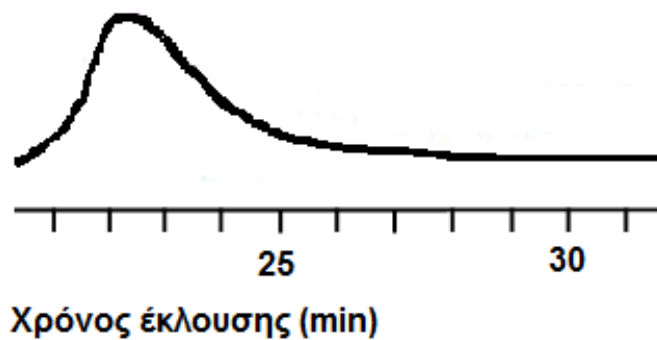
(γ) Ο πολυμερισμός του NBD μπορεί να πραγματοποιηθεί χωρίς την προσθήκη συγκαταλύτη, σε τολουόλιο, με βρασμό με επαναρροή, σε λιγότερο από 5 h και με αρκετά καλή απόδοση (80%). Το αποτέλεσμα αυτό είναι σημαντικό διότι καταλυτικά συστήματα στα οποία τα συστατικά μπορούν να συνυπάρχουν χωρίς να αντιδρούν, παρά μόνο όταν το σύστημα θερμανθεί, παρουσιάζουν ιδιαίτερο βιομηχανικό ενδιαφέρον.

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ - ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

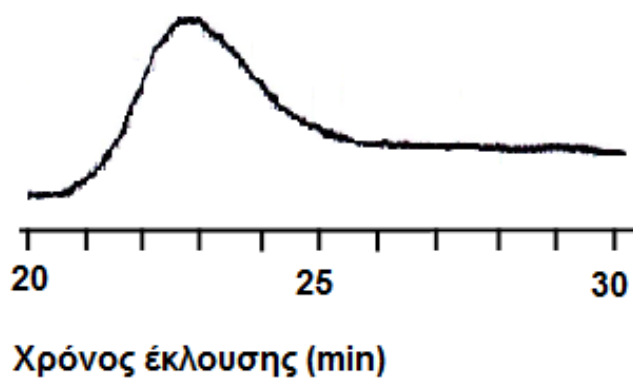
Συντμήσεις - ακρωνύμια και ανάπτυξή τους

FSBO	Face Sharing Bi Octahedra
ESBO	Edge Sharing Bi Octahedra
ROMP	Ring Opening Metathesis Polymerization
¹³ C CPMAS	(Solid-state) Cross-Polarization Magic Angle Spinning Carbon-13
SEC	Size Exclusion Chromatography
THF	TetraHydroFuran
DCTB	<i>trans</i> -2-[3-(4-tert-butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]malononitrile
NBE	Norbornene
NBD	Norbornadiene
VNBE	5-vinyl-2-norbornene
DCPD	Dicyclopentadiene

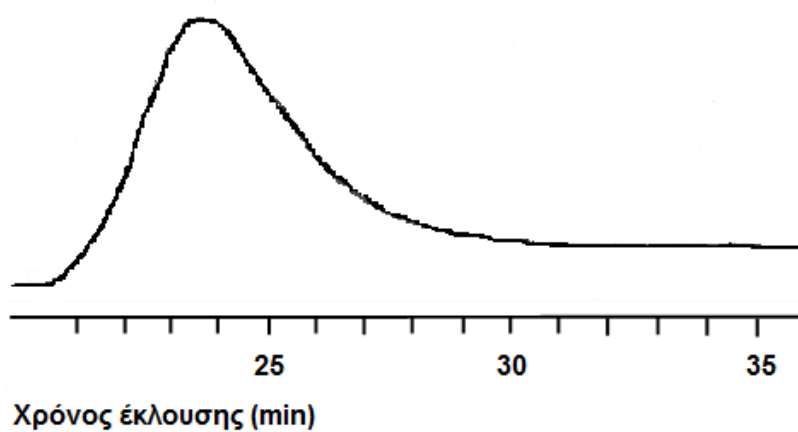
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑΤΑ SEC



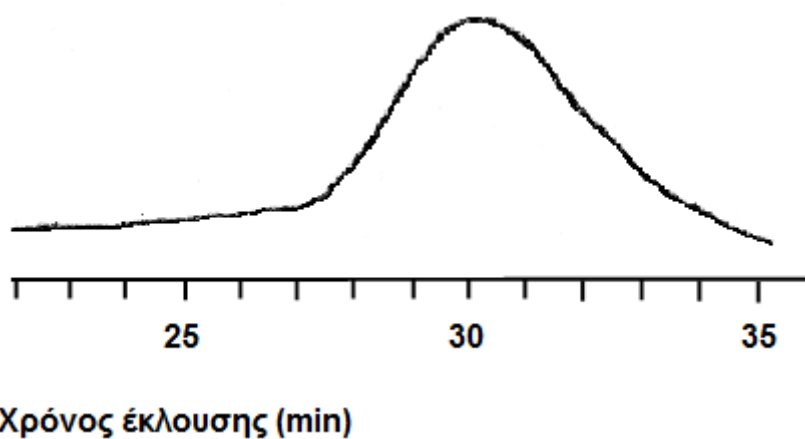
Εικόνα 7: Χρωματογράφημα SEC του PNBE από την αντίδραση του(Σ) με το NBE σε διαλύτη CH_2Cl_2 (Πίνακας 3, καταχώρηση 2)



Εικόνα 8: Χρωματογράφημα SEC του PNBE από την αντίδραση του (Σ) με το NBE σε διαλύτη CH_2Cl_2 (Πίνακας 3, καταχώρηση 3)

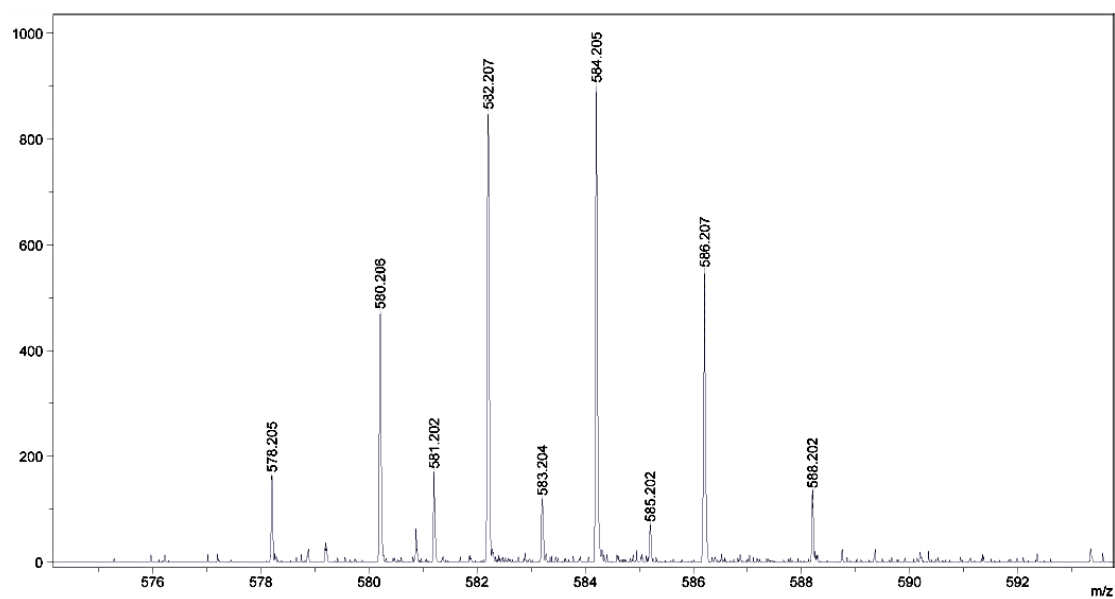


Εικόνα 9: Χρωματογράφημα SEC του PNBE που ελήφθη από την αντίδραση του $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{W}_2(\mu\text{-Br})_3\text{Br}_6]$ (Σ) με NBE σε CH_2Cl_2 (Πίνακας 3, καταχώρηση 4)

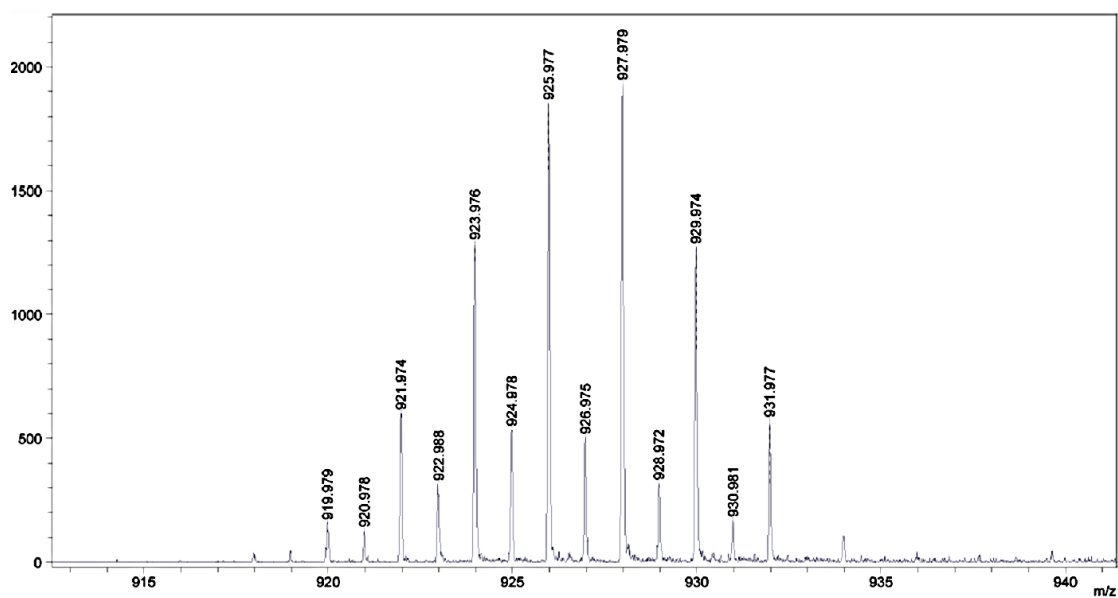


Εικόνα 10: Χρωματογράφημα SEC του PVNBE που ελήφθη από την αντίδραση του (Σ) με VNBE σε CH_2Cl_2 (Πίνακας 5, καταχώρηση 6)

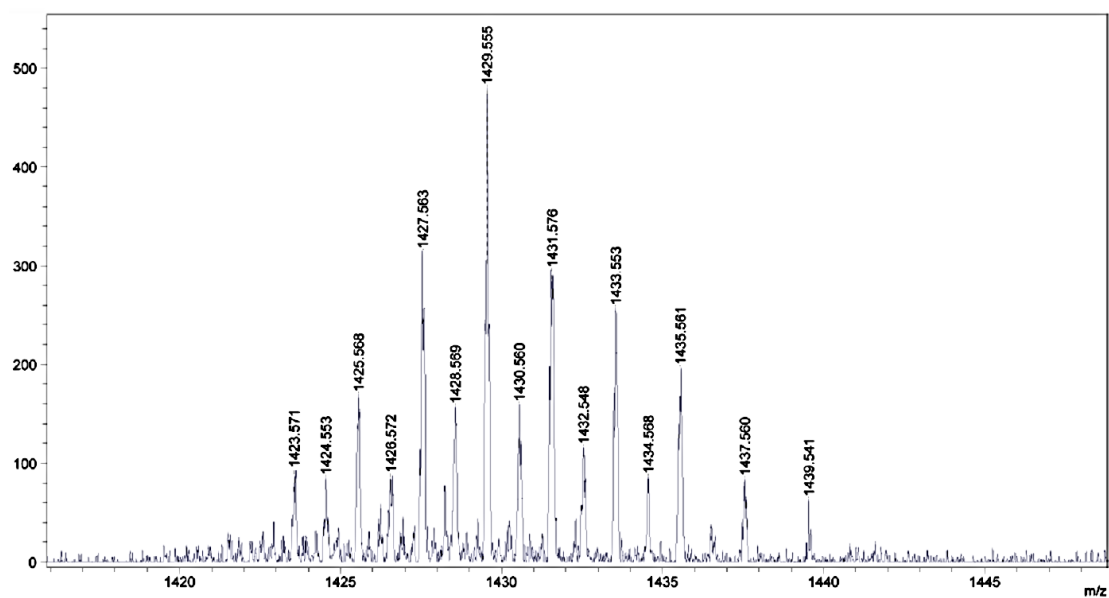
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II ΦΑΣΜΑΤΑ MALDI



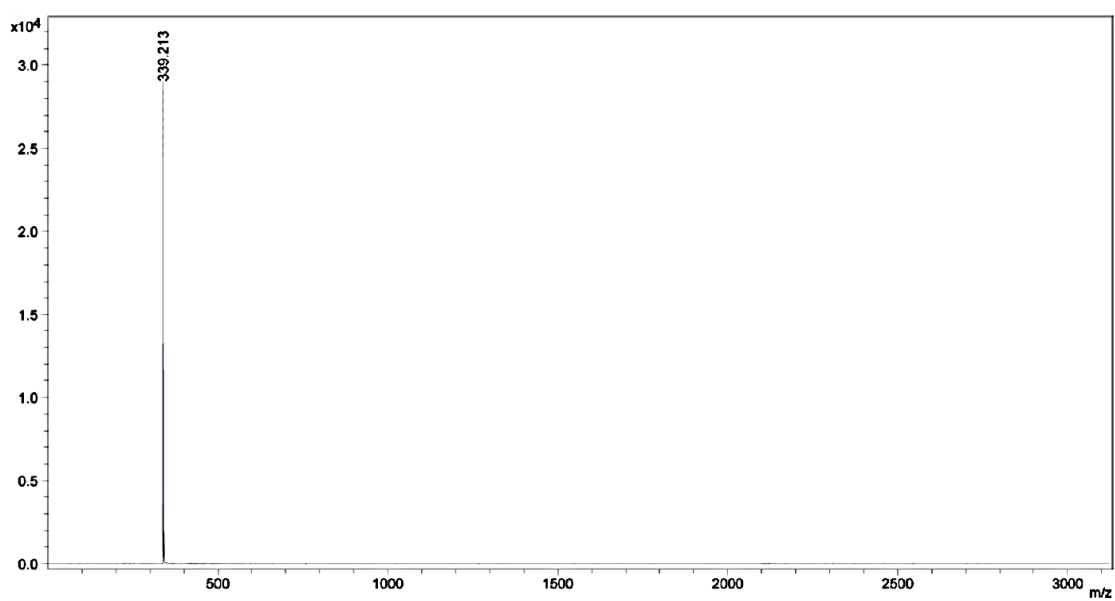
Εικόνα 11: Φάσμα μάζας MALDI-TOF του (Σ) σε DCTB (θραύσμα $[WBr_5]^-$)



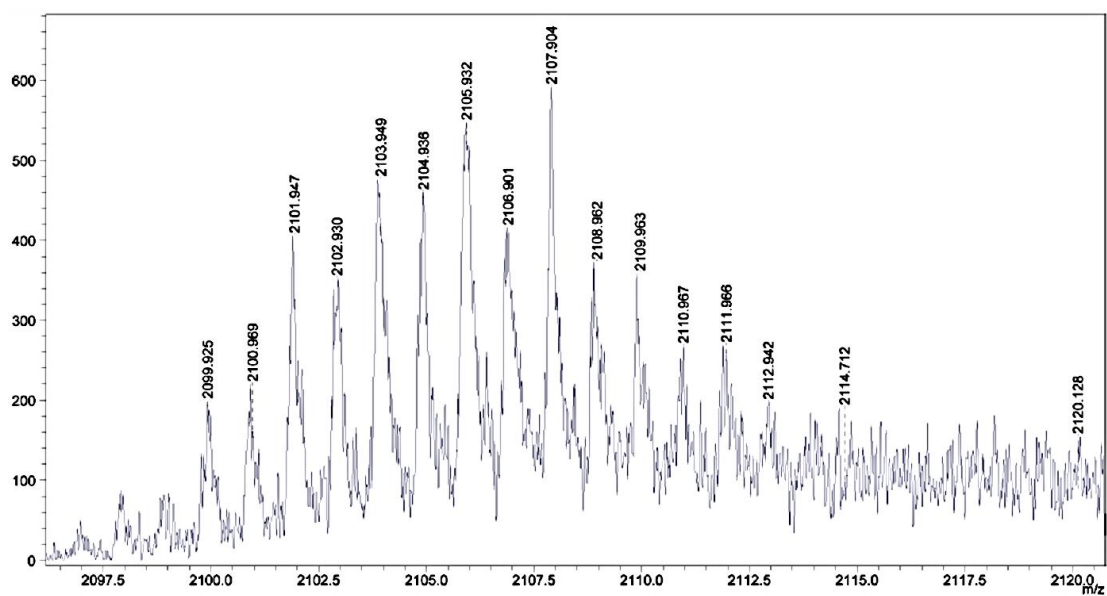
Εικόνα 12: Φάσμα μάζας MALDI-TOF του (Σ) σε DCTB (θραύσμα $[W_2Br_7]^-$)



Εικόνα 13: Φάσμα μάζας MALDI-TOF του (Σ) σε DCTB (θραύσμα $[\text{Ph}_4\text{PW}_2\text{Br}_9]^-$)



Εικόνα 14: Φάσμα μάζας MALDI-TOF του (Σ) σε DCTB (θραύσμα PhP^+)



Εικόνα 15: Φάσμα μάζας MALDI-TOF του (Σ) σε DCTB (θραύσμα $[(Ph_4P)_3W_2Br_9]^+$)

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. E.M. Peligot, *Survey on a new Chromium Oxide*, Acad. Sci., 19, 1844, pp. 609-611.
2. α)M. Blondel, *Ann. Chim. Phys.*, 8, 1905 , p. 110.
β)W. Wohler and Z. Frey, *The platinum analogue of Cassius gold purple*, *Electrochem.*, 15, 1909, p. 132.
3. α)F.A. Cotton, et. al., *Multiple chromiun(II)-chromium(II) and rhodium(II)-rhodium(II) bonds*, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 2926.
β)L.F. Dahl, E. Ishishi and R.E. Rundle, *Polynuclear metal carbonyls. I. Structures of $Mn_2(CO)_{10}$ and $Re_2(CO)_{10}$* , *J. Chem. Phys.*, 26, 1957, pp.1751-1752.
4. J.A. Bertrand, F.A. Cotton and W.A. Dollase, *The crystal structure of cesium dodecachlorotrirhenate (III), a compound with a new type of metal atom cluster*, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 2, 1963, pp. 1166-1171.
5. F.A. Cotton, N.F. Curtis, C.B. Harris, B.F.G. Johnson, S.J. Lippard, J.T. Mague, W.R. Robinson and J.S. Wood, *Mononuclear and polynuclear chemistry of rhenium (III): Its pronounced homophilicity* Science, 145, 1964, pp. 1305-1307.
6. F.A. Cotton, C.A. Murillo and R.A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Springer, Berlin, 3rd edn, 2005.
7. A. Dedieu, T.A. Albright and R. Hoffmann, *Some hydrido-bridged transition-metal dimers and their unsupported analogues. Speculations on pentuple bonding and pentuple bridging*, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 1979, pp. 3141–3151.
8. F. Weinhold and C.R. Landis, *Chem. Educ. Res. Pract.*, 2, 2001, pp. 91–104.
9. F. Weinhold and C.R. Landis, *Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, Cambridge, 2005, pp. 555–559.

10. α) N.V. Satyachand, Harisomayajula, A.K. Nair and Y.C. Tsai, *Discovering complexes containing a metal-metal quintuple bond: from theory to practice*, *R. Soc. Chem.*, 50, 2014, p. 3391.
 β) T. Nguyen, A.D. Sutton, M. Brynda, G.C. Fetting, G.J. Long and P.P. Power, *Synthesis of a stable compound with fivefold bonding between two chromium (I) centers*, *Science*, 310, 2005, pp. 844-847.
 γ) Y.C. Tsai, Y.M. Lin, J.S.K. Yu and J.K. Hwang, *A Three-Coordinate and Quadruply Bonded Mo-Mo Complex*, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 2006, pp. 13980-13981.
11. A. Bino, F.A. Cotton, Z. Dori, L.R. Falvello and G. Reisner, *Structural study of two crystal forms of $[Mo_3O(CCH_3)(O_2CCH_3)_6(H_2O)_3](CF_3SO_3)(CF_3SO_3H)_2 \cdot 5H_2O$* , *Inorg. Chem.*, 21, 1982, pp. 3750-3755.
12. F.A. Cotton, A. Wilkinson, G. Murillo and C.A. Bochmann, *M. Advanced Inorganic Chemistry 6th ed.*, John Wiley & Sons, New York, 1999.
13. M.H. Chisholm, *Electronic coupling in covalently-linked MM quadruple bonds: $M_2\delta$ to ligand π conjugation*, *J. Organomet. Chem.*, 641, 2002, p. 15-25.
14. F.A. Cotton, C. Lin and C.A. Murillo, *Supramolecular arrays based on dimetal building units*, *Acc. Chem. Res.*, 34, 2001, pp. 759-771.
15. G. Cavigliasso and R. Stranger, *Influence of the Ligand on the Coupling between the Metal-Based Electrons in Face-Shared $[M_2X_9]^{3-}$ ($M = Mo, W$; $X = F, Cl, Br, I$) Systems*, *Inorg. Chem.*, vol. 42, no 17, 2003, pp 5252–5258.
16. W.C. Trogler, *Symmetry aspects of the electronic spectra of binuclear complexes with D_{3h} symmetry*, *Inorg. Chem.*, 19, 1980, p. 697.
17. P. Paraskevopoulou, E. Petalidou, A. Panas, M. Ioannou, S. Koinis, N. Psaroudakis, N. Leventis, P. Stavropoulos and K. Mertis, *Redox reactivity and comprehensive synthetic chemistry of the perchloroditungstate $[W_2(\mu-Cl)_3Cl_6]^{n-}$ ($n=3, 2, 1$) anions in organic media*, *Polyhedron*, 27, 2008, pp. 2859-2866.

18. α) S. Shaik, R. Hoffmann, C.R. Fisen and R.H. Summerville, *Bridged and unbridged M_2L_{10} complexes*, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 1980, p. 4555-4572.
- β) C. Sudha, S.K. Mandal and A.R. Chakravarty, *Edge-Sharing Bioctahedral Diruthenium(III) Complexes Containing Methoxy and Carboxylate Bridges: X-ray Structures, Redox Behavior, and Core Stability*, *Inorg. Chem.*, vol. 33, 1994, pp 4878–4884.
19. S.T. Chacon, M.H. Chisholm, W.E. Streib and W.G. Van Der Sluys, *An equilibrium involving edge- and face-shared bioctahedral d_3 - d_3 ditungsten complexes: $W_2Cl_6(PEt_3)_4$ and $W_2Cl_6(PEt_3)_3$* , *Inorg. Chem.*, 28, 1989, pp.5-6.
20. J.C. Mol, *Industrial applications of olefin metathesis*, *J. Mol. Catal. A. Chem.*, 213, 2004, pp. 39-45.
21. R.H. Grubbs, *Handbook of Metathesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
22. A. Furstner, *Olefin metathesis and beyond*, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 39, 2000, pp. 3013-3043.
23. W.L. Truett, D.R. Johnson, I.M. Robinson and B.A. Montague, *Polynorbornene by coordination polymerization*, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2337.
24. G. Natta, G. Dall'Asta and G. Mazzanti, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3, 1964, p. 723.
25. A. Marbach, R. Hupp, *Rubber World*, 1989, 30.
26. L. Matejka, M. Libor, C. Houtman, A. Carl, J. Macosko and W. Christopher, *Polymerization of dicyclopentadiene. A new reaction injection molding system*, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 30, no 7, 1985, p.2787.
27. J.L. Simonsen, *The Terpenes*, Cambridge University Press, Cambridge, U.K., 1947.
28. V. Dragutan and R. Streck, *Catalytic Polymerization of Cycloolefins*, *Elsevier*, vol.131, 2000.

29. V. Dragutan, A.T. Balaban and M. Dimonie, *"Olefin Metathesis and Ring-Opening Polymerization of Cycloolefins"*, John Wiley & Sons, New York, 1985.
30. K.J. Ivin and J.C. Mol, *Olefin Metathesis and Polymerization*, Academic Press, London, 1997.
31. V. Dragutan and I.L. Streck, *Handbook of Polyolefines*, C. Vasile and Seymour, Eds., Marcel Dekker, New York, 1999.
32. Patent: US3.074.918, Inventor: H.S. Eleuterio, June 1957.
33. P. Gunther *et al.*, *Angew. Chem.*, 16/17, 1971, p. 27.
34. F.L. Klavetter and R.H. Grubbs, *Polycyclooctatetraene (polyacetylene): Synthesis and properties*, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 110, 1988, p. 7807.
35. N. Calderon, *Ring-Opening Polymerization of Cycloolefins*, *J. Macrom. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, 1972, pp.105-159.
36. W.L. Truett, D.R. Johnson, I.M. Robinson and B.A. Montague, *Polynorbornene by Coordination Polymerization* *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 82, 1960, p. 2337.
37. K.J. Ivin, D.T. Lavery and J.J. Rooney, *The ¹³C NMR spectra of poly(1-pentenylene) and poly(1,3-cyclopentylenevinylene)*, *Makromol. Chem.*, vol. 178, 1977, p. 1545.
38. K.J. Ivin, D.T. Lavery, J.H. O'Donnell, J.J. Rooney and C.D. Stewart, *Cis-trans double bond distribution in poly(1,3-cyclopentylenevinylene); dependence on metathesis catalyst, cocatalyst, and additives*, *Makromol. Chem.*, vol. 180, 1979, pp.1989-2000.
39. K.J. Ivin, D.T. Lavery and J.J. Rooney, *The ring-opening polymerization of three cycloalkenes: Random and blocky distribution of cis and trans double bonds in the chains*, *Makromol. Chem.*, 179, 1978, pp. 253-258.
40. J.A. Johnston, P.L. Rinaldi and M. Farona, *NMR studies on the mechanism of polymerization of cyclic olefins by a molybdenum catalyst*, *J. Mol. Catal.*, vol. 76, 1992, p. 209 .

41. N. Zhang, S.R. Schrick, F. Wudl, M. Prato, M. Maggini and G. Scorrano, *A new C60 polymer via ring-opening metathesis polymerization*, *Chem. Materials*, vol. 7, 1995, p. 441.
42. Y. Nakayama, K. Katsuda and H. Yasuda, *Ring Opening Metathesis Polymerization of Norbornene and Dicyclopentadiene with Catecholato Complexes of Tungsten (VI)*, *Pol. Journal*, vol. 35, 2003, pp. 896-900.
43. T.A. Davidson, K.B. Wagener and D.B. Priddy, *Polymerization of Dicyclopentadiene: A Tale of Two Mechanisms*, *Macromol.*, vol. 29, 1996, pp. 786-788.
44. D.L. Nelson, *Reaction Polymers*, (W.F. Gum, W. Riese and H. Ulrich Eds.), Hanser Publishers, Munich, 1992, pp. 220-230.
45. J.F. Holohan, J.Y. Pann and W.A. Vredenburg, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Kirk-Othmer, Eds., John Wiley & Sons, New York, 1980, Vol. 12, pp.852-869.
46. N. Seehof and W.W. Risse, *Ring-opening olefin metathesis polymerization of spiro(bicyclo[2.2.1]hept-2-ene-7,1'-cyclopropane)*, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 12, 1991, p. 107.
47. N. Seehof, S. Grutke and W. Risse, *Selective reaction of exo-isomers in Ring-opening Olefin Metathesis Polymerization (ROMP) of fluoroalkyl-substituted norbornene derivatives*, *Macromolecules*, 26, 1993, pp. 695-700.
48. W.J. Feast and K. Harper, *Metathesis polymerisation of some heteropolycyclic alkenes*, *J. Mol. Cat.*, vol. 28, 1985, p. 293.
49. Patent : US8722828 B2, Inventors: T. Sugawara, 2004.
50. α)A.L. Joshi, *Synthesis of new photocurable polymers as biomaterials for artificial bones*, Phd Dissertation, University of Florida, 2004.
 β)A.O. Scherman, H.M. Kim and R.H. Grubbs, *Synthesis of Well-Defined Poly((vinyl alcohol)2-alt-methylene) via Ring-Opening Metathesis Polymerization*, *Macromol.*, vol. 35, no 14, 2002, pp. 5366-5371.
51. Patent: US20030100783 A1, Inventors: R.H. Grubbs and K.M. Hyunjin, 2003.

52. J.L. Coutourier, K. Ianoka, M. Leconte, J.M. Basset and J. Ollivier, *Metathesis of Sulfur-Containing Olefins with a Metallocyclic Aryloxo(chloro)neopentylidenetungsten Complex*, *Angew. Chem. int. ed.*, vol. 32, 1993, pp. 112-115.
53. J. Asrar, *Metathesis polymerization of N-phenylnorbornene-dicarboximide*, *Macromolecules*, vol. 25, 1992, p. 5150.
54. Y. Chauvin, *Nobel Lecture: Olefin Metathesis: The Early Days, The Nobel Prize in Chemistry*, 2005.
55. α) W.L. Truett, D.R. Johnson, I.M. Robinson and B.A. Montague, *Polynorbornene by coordination polymerization*, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 82, 1960, p. 2337.
β) F.W. Michelotti and W.P. Keavney, *J. Polymer Sci., A*, 3, 1965, p. 895.
56. G. Natta, G. Dall'Asta and L. Porri, *Polymerization of cyclobutene and of 3-methylcyclobutene by RuCl₃ in polar protic solvents*, *Makromol. Chem.*, vol. 81, 1965, p. 253.
57. T. Oshika and H. Tabuchi, *Bull. Chem. Soc., Japan*, vol. 41, 1968, p. 211.
58. V.A. Kormer, L.A. Poletayeva and T.L. Yufa, *Cycloolefin polymerization initiated by transition metal π-allylic complexes*, *J. Polymer Sci., A-1*, vol. 10, 1972, p. 251.
59. K.W. Scott, N. Calderon, E.A. Ofstead, W.A. Judy and J.P. Ward, *Adv. Chem. Ser.*, vol. 91, 1969, p. 399.
60. J.L. Herisson and Y. Chauvin, *Catalyzing the conversion of olefins by the tungsten complex. II. Telomerization cyclic olefins in the presence of acyclic olefins*, *Makromol. Chem.*, 141, 1970, p. 161.
61. P. Hammond, *Synthesis of Polymers*, 2006 materials: Massachusetts Institute of Technology OpenCourseWare, 2006.
62. G. Dall'Asta, *Studies on the mechanism of the ring opening polymerization of cycloolefins with particular reference to cycloolefin copolymerizations*, *Makromol. Chem.*, vol. 154, 1972, p. 1.

63. B.A. Dolgoplosk, K.L. Makovetsky, T.G. Golenko, Y.V.Korshak and E.I. Tinyakova, *On the mechanism of ring-opening polymerization of cycloolefins*, *Eur. Polym. J.*, vol. 10, 1974, p. 905.
64. D.T. Lavery, M.A. McKervey, J.J. Rooney and A. Stewart, *Mechanism of initiation of ring-opening polymerization of norbornene catalysed by transition-metal halides*, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1976, p. 193.
65. A.J. Amass and T.A. McGourtey, *The mono-metallic initiation of the metathesis polymerization of cyclopentene-1. Effect of oxygen on the activity of the catalyst*, *Eur. Polym. J.*, vol. 16, 1980, p. 235.
66. T.J. Katz, S.J. Lee and M.A. Shippey, *Preparations of polymers using metal-carbenes*, *J. Mol. Catal*, vol. 8, 1980, p. 219.
67. T.J. Katz, S.J. Lee and M. Nair, E.B. Savage, *Induction of olefin metathesis by acetylenes [10]*, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 102, 1980, p. 7940.
68. K.J. Ivin, *Reactivity, Mechanism and Structure in Polymer Chemistry*, (eds A.D. Jenkins and A.D. Ledwith), John Wiley & Sons, Ltd, London, 1974.
69. G. Dall'Asta and G. Motroni, *The site of ring cleavage in the ring-opening polymerization of low strained cycloolefins*, *Eur. Polym. J.*, 7, 1971, p. 707.
70. K.J. Ivin, J. Kress and J.A. Osborn, *¹H NMR study of the kinetics of metathesis polymerization of 5- and 5,6-methoxycarbonyl derivatives of bicyclo[2.2.1]-hept-2-ene, initiated by the tungsten cyclopentylidene complex*, *Macrom. Chem. and Phys.*, vol.193, is. 7, 1992, pp. 1695-1707.
71. E.O. Fischer and A. Maasböl, *Angew. Chem. Int.Ed. Engl.* 3, 1964, p. 580.
72. J.L. Herisson and Y. Chauvin, *Catalyzing the conversion of olefins by the tungsten complex. II. Telomerization cyclic olefins in the presence of acyclic olefins*, *Macromol. Chem.* 141, 1970, p. 161.

73. T. Masuda and T. Higashimura, *Advances in Polymer Science*, Rev. Springer-Verlag, Berlin, 1987, p. 121.
74. J. Kress, J.A. Osborn, R.M.E. Greene, K.J. Ivin and J.J. Rooney, *First direct observation of the simultaneous presence and of the interconversion of chain-propagating metal-carbene and metallacyclobutane complexes in a catalytic olefin metathesis reaction: The ring-opening polymerization of norbornene*, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 109, no 3, 1987, p. 899.
75. J. Kress, M. Wesolek and J.A. Osborn, *Tungsten (IV) carbenes for the metathesis of olefins. Direct observation and identification of the chain carrying carbene complexes in a highly active catalyst system*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, no 9, 1982, pp. 514-516.
76. α) S. Demel, W. Schoefberger, C. Slugovc and F. Stelzer, *Benchmarking of ruthenium initiators for the ROMP of a norbornenedicarboxylic acid ester*, *J. Mol. Cat. A*, vol. 200, no 1-2, 2003, pp. 11-19.
 β) T. Masuda and T. Higashimura, *Advances in Polymer Science*, Springer-Verlag, 1987, p. 121.
77. B.S. Lee, S. Mahajan, K. Clapham and K.D. Janda, *Suspension Ring-Opening Metathesis Polymerization: The Preparation of Norbornene-Based Resins for Application in Organic Synthesis*, *J. Org. Chem.*, vol. 69, no 10, 2004, p. 3319.
78. A. Chemtop, V. Heroguez and Y. Gananou, *Dispersion ring-opening metathesis polymerization of norbornene using PEO-based stabilizers*, *Macromol.*, vol. 35, no 25, 2002, pp. 9262-9269.
79. H.S. Eleuterio, *Olefin metathesis: chance favors those minds that are best prepared*, *J. Mol. Catal.*, vol. 65, 1991, pp. 55-61.
80. T.T. Denisova, A.I. Syatkovskii and T.B. Skuratova, *Stereoselectivity of polymerization of cyclo-octene with ring opening under the influence of complex catalysts based on WCl₆*, *Polym. Sci. U. S. S. R.*, vol. 25, 1983, p. 798.

81. L. Bencze and A. Kraut-Vass, *Characteristics of the one-component catalysts $M(\text{CO})_3\text{X}_2\text{L}_2$ ($M = \text{Mo}$ or W , $\text{L} = \text{PPh}_3$ or AsPh_3 , $\text{X} = \text{Cl}$ or Br) in the ring-opening polymerization of norbornene*, *J. Mol. Catal.*, vol. 28, 1985, p. 369.
82. C. Slugovc, *The ring opening metathesis polymerisation toolbox*, *Makromol. Rapid Commun.*, vol. 25, 2004, pp. 1283-1297.
83. F.J. Hartwig, *Organotransition metal chemistry: From Bonding to Catalysis*, Sausalito, California: University Science Books, 2010.
84. G. Floros, N. Saragas, P. Paraskevopoulou, I. Choinopoulos, S. Koinis, N. Psaroudakis, M. Pitsikalis and K. Mertis, *Catalytic polymerization of alkynes with the quadruply bonded octachloroditungsten anion*, *J. Mol. Cat. A: Chem.*, 289, 2008, p. 76.
85. R.H. Grubbs, *Nobel Lecture: Olefin Metathesis Catalysts for the Preparation of Molecules and Materials*, *The Nobel Prize in Chemistry*, 2005.
86. R.R. Schrock, *Nobel Lecture: Multiple Metal-Carbon Bonds for Catalytic Metathesis Reactions*, *The Nobel Prize in Chemistry*, 2005.
87. R.R. Schrock, *Living ring-opening metathesis polymerization catalyzed by well-characterized transition-metal alkylidene complexes*, *Acc. Chem. Res.*, vol. 23, 1990, pp. 158-165.
88. R.R. Schrock, *Transition metal-carbon multiple bonds*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, pp. 2541-2550.
89. R.R. Schrock, *High oxidation state multiple metal-carbon bonds*, *Chem. Rev.*, vol. 102, 2002, p. 179.
90. R.R. Schrock, *High oxidation state alkylidene and alkylidyne complexes*, *Chem. Commun.*, vol. 22, 2005, p. 2773.
91. S.T. Nguyen, L.K. Johnson, R.H. Grubbs and J.W. Ziller, *Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornene by a Group VIII carbene complex in protic media*, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, 1992, pp. 3974–3975.

92. G.C. Vougioukalakis, *Removing Ruthenium Residues from Olefin Metathesis Reaction Products*, *Chem. Eur. J.*, vol. 18, 2012, pp. 8868–8880.
93. J. K. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan and J. L. Petersen, "Olefin Metathesis-Active Ruthenium Complexes Bearing a Nucleophilic Carbene Ligand", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, no 12, 1999, pp. 2674–2678.
94. α) P. Schwab, M.B. France, J.W. Ziller and R.H. Grubbs, *A Series of Well-Defined Metathesis Catalysts - Synthesis of $[RuCl_2(=CHR')(PR_3)_2]$ and Its Reactions*, *Angew. Chem. Int. J. Ed.*, vol. 18, 1998, pp. 2039–2041.
 β) P. 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, 1996, pp. 100–110.
95. L. Ackermann, A. Fürstner, T. Weskamp, F.J. Kohl and W.A. Herrmann, *Ruthenium Carbene Complexes with Imidazolin-2-ylidene Ligands Allow the Formation of Tetrasubstituted Cycloalkenes by RCM*, *Tetrahedron Letters*, vol. 40, 1999, p. 26.
96. Γ. Φλώρος, *Καταλυτικός Πολυμερισμός Ακόρεστων Οργανικών Υποστρωμάτων με Σύμπλοκες Ενώσεις των Στοιχείων Μετάπτωσης*, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2009.
97. N. Saragas, G. Floros, P. Paraskevopoulou, N. Psaroudakis, S. Koinis, M. Pitsikalis and K. Mertis, *Polymerization of terminal alkynes with a triply bonded tungsten halo-complex*, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, vol. 303, 2009, p.124.
98. Ν. Σαραγάς, *Εκλεκτικός Πολυμερισμός Αλκινίων και Κυκλοολεφινών με Διπυρηνικά Σύμπλοκα των Στοιχείων Μεταπτώσεως*, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2009.
99. G. Raptopoulos, A. Grigoropoulos, P. Paraskevopoulou and K. Mertis, *Multinuclear transition metal catalysts for metathesis polymerization. Current developments and future perspectives*, accepted for publication.

100. R.D. Adams and F.A. Cotton, *Catalysis by Di- and Polynuclear Metal Cluster Complexes*, Wiley VCH, New York, 1999.
101. E. Whelan, M. Devereux, M. McCann and V. McKee, *Non-polymeric molybdenum(II) complexes of dicarboxylic acids: Synthesis, structure and catalytic properties*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, vol. 5, 1997, p. 427.
102. J.G. Hamilton, K.J. Ivin, M. McCann and J.J. Rooney, *Mechanism of ring-opening polymerization of 1-methylbicyclo[2.2.1]hept-2-ene using metathesis catalysts*, *Makromol. Chem.*, vol. 186, 1985, p. 1477.
103. V.P. Günther, F. Haas, G. Marwede, K. Nützel, W. Oberkirch, G. Pampus, N. Schön and J. Witte, *Angew. Makromol. Chem.*, 14, 1970, p. 87.
104. R.R. Schrock, L.P.H. Lopez, J. Hafer, R. Singh, A. Sinha and P. Müller, *Olefin Metathesis Reactions Initiated by d^2 Molybdenum or Tungsten Complexes*, *Organometallics*, vol. 24, 2005, p. 5211.
105. R.E. Reinhart and H.P. Smith, *The emulsion polymerization of the norbornene ring system catalyzed by noble metal compounds*, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, B3, 1965, p. 1049.
106. A. Demonceau, A.F. Noels, E. Saive and A.J. Hubert, *Ruthenium-catalysed ring-opening metathesis polymerization of cycloolefins initiated by diazoesters* *J. Mol. Catal.*, vol. 76, 1992, p. 123.
107. S. Aime, A.J. Arce, O. Chiantore, R. Gobetto, A. Russo and Y. De Sanctis, *Ring-opening polymerisation of norbornene by $(\mu-H)_2Os_3(CO)_{10}$ complex*, *J. Organomet. Chem.*, vol. 622, 2001, pp. 43-46.
108. I. Czeluśniak and T. Szymańska-Buzar, *Ring-opening metathesis polymerization of norbornene and norbornadiene by tungsten(II) and molybdenum(II) complexes*, *J. Mol. Catal. A. Chem.*, vol. 190, 2002, pp. 131-143.
109. I. Czeluśniak, T. Szymańska-Buzar, A. Kenwright and E. Khosravi, *Ring-opening metathesis polymerization of 5,6-bis(chloromethyl)-norbornene*

by tungsten(II) and molybdenum (II) complexes *Catal. Lett.*, vol. 81, 2002, p. 157.

110. α) J.L. Templeton, R.A. Jacobson and R.E. Mc Carley, *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.*, 16, 1977, p. 3320.
- β) W.C. Trogler, *Symmetry Aspects of the Electronic Spectra of Binuclear Complexes with D_{3h} Symmetry*, *Inorg. Chem.*, 19, 1980, pp. 697-700.
111. J.J. Zuckermann, *Inorganic Reactions and Methods, Formation of Bonds to transition and Inner-Transition Metals*, 14, 1998, pp. 73-74.
112. Δ. Χρίτη, Κ. Πανούλας, *Μελέτη της καταλυτικής δραστηριότητας του συμπλόκου $[W_2Br_9]^{2-}$ στον μεταθετικό πολυμερισμό των αλκινίων*, Πτυχιακή εργασία, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα, 2013.
113. M.H. Chisholm, B.W. Eichhorn, K. Folting, J.C. Huffman, C.D. Ontiveros, W.E. Streib, and W.G. Van Der Sluys, *Preparation and Characterization of $Na[W_2C_{17}(THF)_5]$. A Synthetically Useful Precursor for $X_3W=WX_3$ Compounds Where $X=CH_2-t-Bu$, NMe_2 and $t-Bu$* , *Inorg. Chem.*, 26, 1987, pp. 3182-3186.
114. G. Floros, N. Saragas, P. Paraskevopoulou, N. Psaroudakis, S. Koinis, M. Pitsikalis, N. Hadjichristidis and K. Mertis, *Ring Opening Metathesis Polymerization of Norbornene and Derivatives by the Triply Bonded Ditungsten Complex $Na[W_2(\mu-Cl)_3Cl_4(THF)_2] \cdot (THF)_3$* , *Polymers*, 4, 2012, pp. 1657-1673.
115. S.C. Glander, U. Frenzel, O. Nuyken, W.C. Schattenmann and W.A. Herrmann, *Synthesis of polymers with a controlled molecular weight via ring opening metathesis polymerization (ROMP) with a ruthenium-based catalyst*, *Des. Mon. and Pol.*, vol.2, No1, 1999, pp. 69-77.
116. <http://sanyocorp.com/materials/norsorex/solidifier>
117. α) I. Czeluśniak, T. Szymańska-Buzar, *Ring-opening metathesis polymerization of norbornene and norbornadiene by tungsten(II) and*

- molybdenum(II) complexes, *J. Mol. Cat. A: Chem.*, Vol. 190, Issue 1-2, 2002, pp. 131-143.
- β)E.E Yalçinkaya, O. Dayan, M. Balcan, C. Güler, *Ring-opening metathesis polymerization of bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene (norbornadiene) initiated by new ruthenium(II) complex*, *J. App. Pol. Sc.*, Vol. 127, Is. 3, 2013, pp. 1691-1696.
118. T.A. Davidson, K.B. Wagener and D.B. Priddy, *Polymerization of Dicyclopentadiene: A Tale of Two Mechanisms*, *Macromol.*, 29, 1996, pp. 786-788.
119. D.P. Mohite, S.Mahadik-Khanolkar, H. Luo, H. Lu, C. Sotiriou-Leventis and N. Leventis, *Polydicyclopentadiene aerogels grafted with PMMA: I. Molecular and interparticle crosslinking*, *RSC*, 2012.
120. S. Naumann, M. R. Buchmeiser, *Latent and Delayed Action Polymerization Systems*, *Macromol. Rapid Com.*, 35, 2014, pp. 682-701.
121. M. Górski and T. Szymańska-Buzar, *Tungsten (II)-initiated ring-opening metathesis polymerization and other C–C bond forming reactions of 5-vinyl-2-norbornene*, *Jour. Mol. Cat.*, Vol. 257, 2006, pp. 41-47.
122. G. Floros, F. Agrafioti, A. Grigoropoulos, P. Paraskevopoulou, K. Mertis, M. Tseklima, M. Veli and M. Pitsikalis, *Statistical copolymers of norbornene and 5-vinyl-2-norbornene by a ditungsten complex mediated ring-opening metathesis Polymerization: Synthesis, thermal properties, and kinetics of thermal decomposition*, *J. Pol. Sc.*, vol. 51, 2013, pp. 4835-4844.
123. J. Hakala, M. M. Hanninen, A. Lehtonen, *Imidotungsten(VI) complexes with chelating phenols as ROMP catalysts*, *Inorg. Chem. Commun.*, 14, 2011, pp. 1362-1364.
124. K. Nomura, K. Suzuki, S. Katao and Y. Matsumoto, *Ring-Opening Polymerization of THF by Aryloxo-Modified (Imido)vanadium(V)-alkyl Complexes and Ring-Opening Metathesis Polymerization by Highly Active V(CHSiMe₃)(NAd)(OC₆F₅)(PMe₃)₂*, *Organometallics*, 31, 2012, pp. 5114-5120.

125. H. Balcar, T. Shinde, M. Lamač, J. Sedláček and J. Zedník, *Ring-opening metathesis polymerization of vinylbornene and following polymer modifications*, *J. Pol. Res.*, vol. 21, 2014, Is. 9, p. 8.