



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ

«ΚΑΤΑΛΥΣΗ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ»

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΜΕΤΑΘΕΤΙΚΟΥ (ΣΥΜ)ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ
ΚΥΚΛΟΟΛΕΦΙΝΩΝ ΜΕ ΔΙΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΤΟΥ ΒΟΛΦΡΑΜΙΟΥ**

ΚΥΡΙΑΚΟΥ ΚΑΤΕΡΙΝΑ

ΧΗΜΙΚΟΣ

ΑΘΗΝΑ

ΙΟΥΝΙΟΣ 2015

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΜΕΤΑΘΕΤΙΚΟΥ (ΣΥΜ)ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΚΥΚΛΟΟΛΕΦΙΝΩΝ
ΜΕ ΔΙΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΤΟΥ ΒΟΛΦΡΑΜΙΟΥ

ΚΥΡΙΑΚΟΥ ΚΑΤΕΡΙΝΑ

A.M.: 121601

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Πατρίνα Παρασκευοπούλου,
Επικ. Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Π. ΠΑΡΑΣΚΕΥΟΠΟΥΛΟΥ

ΕΠΙΚ. ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ

Μ. ΠΙΤΣΙΚΑΛΗΣ

ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

Σ. ΚΟΪΝΗΣ

ΕΠΙΚ. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ: 07/07/2015

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία μελετάται ο συμπολυμερισμός του νορβορνενίου (NBE) και του νορβορναδιενίου (NBD) με πρόδρομο καταλύτη το σύμπλοκο $\text{Na}[\text{W}_2\text{Cl}_7(\text{THF})_2] \cdot (\text{THF})_3$. Στο διμεταλλικό αυτό σύμπλοκο τα άτομα του βολφραμίου ενώνονται με δεσμό μετάλλου-μετάλλου τάξης 3 ($\{\text{W}^{\text{---}3}\text{W}\}^{6+}$, $a^{\cdot 2}e^{\cdot 3}$). Οι αντιδράσεις συμπολυμερισμού λαμβάνουν χώρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Πολλά από τα λαμβανόμενα συμπολυμερή είναι αδιάλυτα στους κοινούς οργανικούς διαλύτες. Τα υπόλοιπα χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπικές (^1H NMR) και θερμικές μεθόδους (TGA, DSC), με ιξωδομετρία και με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC).

Επίσης, μελετώνται οι αντιδράσεις του συμπλόκου $[\text{W}_2\text{Cl}_4(\text{OCH}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ με μία σειρά κυκλολεφινών. Στο σύμπλοκο αυτό τα άτομα του βολφραμίου ενώνονται με δεσμό μετάλλου-μετάλλου τάξης 2 ($\{\text{W}^{\text{---}2}\text{W}\}^{8+}$, $a^{\cdot 2}e^{\cdot 2}$). Το σύμπλοκο εμφανίζει καταλυτική δραστηριότητα ως προς την αντίδραση του μεταθετικού πολυμερισμού με διάνοιξη δακτυλίου (ring opening metathesis polymerization, ROMP) του νορβορναδιενίου (NBD), ενώ είναι ανενεργό ως προς τον πολυμερισμό του νορβορνενίου (NBE) και του 5-βινυλο-2-νορβορνενίου (VNBE). Τα λαμβανόμενα ομοπολυμερή είναι δικτυωμένα και αδιάλυτα στους κοινούς οργανικούς διαλύτες.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Κατάλυση

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Μεταθετικός πολυμερισμός με διάνοιξη δακτυλίου (ROMP), βολφράμιο, δεσμοί μετάλλου-μετάλλου, πολυμερικά υλικά.

ABSTRACT

In the present study the copolymerization of norbornene (NBE) and norbornadiene (NBD), induced by compound $\text{Na}[\text{W}_2\text{Cl}_7(\text{THF})_2] \cdot (\text{THF})_3$, is reported. This bimetallic complex features a W–W bond of order 2.5 ($\{\text{W}^{\frac{2.5}{2}}\}^{7+}$, $a'^2e'^3$). The reactions are carried out at room temperature. Most of the copolymers obtained are insoluble in common organic solvents. The polymers obtained have been characterized by spectroscopic methods (^1H NMR), thermal analysis (TGA, DSC), viscometry and size exclusion chromatography (SEC).

The reactions of $[\text{W}_2\text{Cl}_4(\text{OCH}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ with a number of cycloolefins have also been studied. This complex features a W–W bond of order 2 ($\{\text{W}^{\frac{2}{2}}\}^{8+}$, $a'^2e'^2$). It is catalytically active towards the ring opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornadiene (NBD), while it is inactive towards the polymerization of norbornene (NBE) and 5-vinyl-2-norbornene (VNBE). The homopolymers obtained cross-linked and therefore insoluble in common organic solvents.

SUBJECT AREA: Catalysis

KEY WORDS: Ring opening metathesis polymerization (ROMP), tungsten, metal-metal bonds, polymeric materials.

*Αφιερώνεται
στην κ. Π. Παρασκευοπούλου,
στην οικογένειά μου, στον Κ. Καπνιάρη,
στην Ι. Μπάνου και στο εργαστήριό μας*

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	3
ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	12
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	15
ΜΕΤΑΘΕΤΙΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΜΕ ΔΙΑΝΟΙΞΗ ΔΑΚΤΥΛΙΟΥ	15
1.1 Εισαγωγή.....	15
1.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την αντίδραση ROMP	18
1.3 Νορβορνένιο	26
1.4 Νορβορναδιένιο (NBD)	28
1.5 5-βινυλο-2-νορβορνένιο (VNBE).....	29
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	31
ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΓΙΑ ΤΟ ΜΕΤΑΘΕΤΙΚΟ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟ ΜΕ ΔΙΑΝΟΙΞΗ ΔΑΚΤΥΛΙΟΥ	31
2.1. Εισαγωγή.....	31
2.2. Καταλύτες Schrock	31
2.3. Καταλύτες Grubbs.....	32
2.4. Μονοπυρηνικά σύμπλοκα.....	32
2.5. Διμεταλλικά σύμπλοκα.....	33
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	36
ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΗ.....	36
3.1. Βασικές έννοιες.....	36
3.2. Ταξινόμηση πολυμερών.....	36
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	42
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	42
4.1. Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών.....	42
4.2. Ιξωδομετρία αραιών διαλυμάτων	44

4.3.	Θερμικές Μέθοδοι	46
4.4.	Θερμοκρασία Υαλώδους μετάπτωσης	47
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....		50
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5		51
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΠΟΡΕΙΕΣ.....		51
5.1.	Γενικά.....	51
5.2.	Χρησιμοποιούμενα όργανα και τεχνικές	51
5.3.	Καθαρισμός Νορβορνενίου	52
5.4.	Καθαρισμός Νορβορναδιενίου	52
5.5.	Καθαρισμός διαλυτών	52
5.6.	Παρασκευή αμαλγάματος Hg/Na (0,487% Na)	54
5.7.	Παρασκευή τετραχλωριούχου βολφραμίου (WCl ₄)	55
5.8.	Παρασκευή συμπλόκου Na[W ₂ Cl ₇ (THF) ₂]·(THF) ₃	56
5.9.	Παρασκευή συμπλόκου [W ₂ Cl ₄ (μ-OCH ₃) ₂ (OCH ₃) ₂ (CH ₃ OH) ₂]	57
5.10.	Πορείες αντιδράσεων συμπολυμερισμού	58
5.11.	Καθαρισμός (συμ)πολυμερών	58
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6		59
ΟΜΟΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΝΟΡΒΟΡΝΕΝΙΟΥ ΚΑΙ ΝΟΡΒΟΡΝΑΔΙΕΝΙΟΥ ΜΕ ΤΟ ΣΥΜΠΛΟΚΟ Na[W ₂ Cl ₇ (THF) ₂]·(THF) ₃		59
6.1.	Πολυμερισμός Νορβορνενίου (NBE).....	59
6.2.	Πολυμερισμός Νορβορναδιενίου.....	60
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7		62
ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΝΟΡΒΟΡΝΕΝΙΟΥ ΚΑΙ ΝΟΡΒΟΡΝΑΔΙΕΝΙΟΥ ΜΕ ΤΟ ΣΥΜΠΛΟΚΟ Na[W ₂ Cl ₇ (THF) ₂]·(THF) ₃		62
7.1.	Σύνθεση και χαρακτηρισμός τυχαίων συμπολυμερών NBE/NBD.....	62
7.2.	Θερμική ανάλυση τυχαίων συμπολυμερών NBE/NBD.....	65
7.3.	Σύνθεση και χαρακτηρισμός αστεροειδών συμπολυμερών NBE/NBD.....	70

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8	75
ΟΜΟΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΝΟΡΒΟΡΝΑΔΙΕΝΙΟΥ ΜΕ ΤΟ ΣΥΜΠΛΟΚΟ [W ₂ Cl ₄ (OCH ₃) ₄ (CH ₃ OH) ₂]	75
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9	77
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	77
ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ - ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ	78
ΑΝΑΦΟΡΕΣ	79

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Αντίδραση μεταθετικού πολυμερισμού με διάνοιξη δακτυλίου (ROMP).....	16
Σχήμα 2: Αντιδράσεις δευτερευουσών μεταθέσεων κατά την αντίδραση ROMP	16
Σχήμα 3: Μεταθετικός πολυμερισμός με διάνοιξη δακτυλίου (ROMP) του νορβορνενίου και του κυκλοπεντενίου	17
Σχήμα 4: Αντιδράσεις μετάθεσης ολεφινών που περιλαμβάνουν κυκλοολεφίνες.....	18
Σχήμα 5: Μηχανισμός της αντίδρασης μεταθετικού πολυμερισμού με διάνοιξη δακτυλίου (ROMP)	18
Σχήμα 6: Τρόποι προσέγγισης μεταλλοκαρβενίου και νορβορνενίου (NBE) ..	22
Σχήμα 7: Επίπεδα ή παραμορφωμένα μεταλλοκυκλοβουτάνια	22
Σχήμα 8: Χηλική και μη χηλική ένωση του Calderon.....	23
Σχήμα 9: Πολυμερή cis-trans	24
Σχήμα 10: Μεταθετικός πολυμερισμός με διάνοιξη δακτυλίου (ROMP) του νορβορνενίου (NBE)	27
Σχήμα 11: Κατιοντικός πολυμερισμός του νορβορνενίου (NBE)	27
Σχήμα 12: Πολυμερισμός εισαγωγής του νορβορνενίου (NBE)	27
Σχήμα 13: Μεταθετικός πολυμερισμός με διάνοιξη δακτυλίου (ROMP) του νορβορναδιενίου (NBD)	29
Σχήμα 14: Μεταθετικός πολυμερισμός με διάνοιξη δακτυλίου (ROMP) του 5-βινυλο-2-νορβορνενίου (VNBE)	30
Σχήμα 15: Επιλεγμένα παραδείγματα απαρχητών Grubbs και Schrock	31
Σχήμα 16: Δομή συμπλόκων μολυβδαινίου (I), $[\text{Cp}^*_2\text{Os}_2\text{Br}_4]$ (II) και $[\text{W}_2(\text{NR}')(\text{OCMeCF}_3)_2(\mu\text{-C}_2\text{H}_4)]$ ($\text{R}' = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$) (III)	34
Σχήμα 17: Η δομή του συμπλόκου $\text{Na}_4[\text{W}_2\text{Cl}_8] \cdot (\text{THF})_x$ ($\{\text{W}^4\text{W}\}^{4+}$, $\sigma^2\pi^4\delta^2$)	34

Σχήμα 18: Η δομή του συμπλόκου $\text{Na}[\text{W}_2\text{Cl}_7(\text{THF})_2] \cdot (\text{THF})_3$ ($\{\text{W}^3\text{W}\}^{6+}, a^2e^4$)	35
Σχήμα 19: Τρόπος σύνδεσης	36
Σχήμα 20: Σχηματισμός τυχαίων συμπολυμερών του 5-(οκταν-μεθυλ)δικυκλο[2,2,1]επτ-2-ενίου και του 5-(φθαλιμιδο μεθυλ)δικυκλο[2,2,1]επτ-2-ενίου	39
Σχήμα 21: Σχηματική αναπαράσταση συσκευής SEC	42
Σχήμα 22: Σχηματική αναπαράσταση του αποκλεισμού μεγεθών σε κυλινδρικό πόρο σφαιρικών σωματιδίων ακτίνας R	44
Σχήμα 23: Κατανομή ταχυτήτων σε ένα υγρό που βρίσκεται μεταξύ δύο παράλληλων επιφανειών	44
Σχήμα 24: Συμπολυμερισμός νορβορνενίου (NBE) και νορβορναδιενίου (NBD) μέσω μεταθετικού πολυμερισμού με διάνοιξη δακτυλίου (ROMP)	62
Σχήμα 25: Δομή του συμπλόκου $[\text{W}_2\text{Cl}_4(\text{OCH}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})_2]$	75

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: ^1H NMR φάσμα (CDCl_3) του προϊόντος της αντίδρασης του NBE με $\text{Na}[\text{W}_2\text{Cl}_7(\text{THF})_2]\cdot(\text{THF})_3$.	60
Εικόνα 2: ^1H NMR φάσμα (CDCl_3) του προϊόντος της αντίδρασης του NBD με $\text{Na}[\text{W}_2\text{Cl}_7(\text{THF})_2]\cdot(\text{THF})_3$.	61
Εικόνα 3: ^1H NMR φάσμα (CDCl_3) του διαλυτού μέρους του προϊόντος της αντίδρασης $\text{W}_2/\text{NBE}/\text{NBD}$ 1/400/100	63
Εικόνα 4: ^1H NMR φάσμα (CDCl_3) του διαλυτού μέρους του προϊόντος της αντίδρασης $\text{W}_2/\text{NBE}/\text{NBD}$ 1/1100/300	65
Εικόνα 5: Απώλεια βάρους (%) συναρτήσει της θερμοκρασίας ($^{\circ}\text{C}$) για όλα τα ομοπολυμερή και συμπολυμερή που συνετέθησαν	67
Εικόνα 6: Φάσμα Raman του υπολείμματος που απομένει μετά την αναερόβια καύση του δείγματος NBE/NBD 100/400	68
Εικόνα 7: Διαφορική μεταβολή βάρους ($\%/^{\circ}\text{C}$) σε σχέση με τη θερμοκρασία ($^{\circ}\text{C}$) για όλα τα δείγματα	68
Εικόνα 8: ^1H NMR φάσμα (CDCl_3) του προϊόντος της αντίδρασης 8 του Πίνακα 5	72
Εικόνα 9: ^1H NMR φάσμα (CDCl_3) του προϊόντος της αντίδρασης 3 του Πίνακα 7	74

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Συνοπτικός πίνακας αποτελεσμάτων τυχαίου συμπολυμερισμού NBE και NBD με καταλύτη $\text{Na}[\text{W}_2\text{Cl}_7(\text{THF})_2] \cdot (\text{THF})_3$ και αναλογία mol καταλύτη/μονομερών 1/500 ^a	63
Πίνακας 2: Συνοπτικός πίνακας αποτελεσμάτων τυχαίου συμπολυμερισμού NBE και NBD με καταλύτη $\text{Na}[\text{W}_2\text{Cl}_7(\text{THF})_2] \cdot (\text{THF})_3$ και αναλογία mol καταλύτη/μονομερών 1/1400 ^a	64
Πίνακας 3: Αποτελέσματα θερμικής ανάλυσης (TGA) με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min.....	66
Πίνακας 4: Πειραματικές τιμές Tg.....	69
Πίνακας 5: Συνοπτικός πίνακας αποτελεσμάτων συμπολυμερισμού NBD και NBE (διαδοχική προσθήκη) με καταλύτη $\text{Na}[\text{W}_2\text{Cl}_7(\text{THF})_2] \cdot (\text{THF})_3$ και αναλογία mol καταλύτη/NBE 1/500 ^a	71
Πίνακας 6: Αποτελέσματα μετρήσεων ιξώδους διαλυμάτων συμπολυμερών ^a	73
Πίνακας 7: Συνοπτικός πίνακας αποτελεσμάτων αντίστροφου συμπολυμερισμού NBD και NBE (διαδοχική προσθήκη) με καταλύτη $\text{Na}[\text{W}_2\text{Cl}_7(\text{THF})_2] \cdot (\text{THF})_3$ και αναλογία mol καταλύτη/NBE 1/500 ^a	73
Πίνακας 8: Συνοπτικός πίνακας αποτελεσμάτων ομοπολυμερισμού NBD με καταλύτη $[\text{W}_2\text{Cl}_4(\text{OCH}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ σε διαλύτη CH_2Cl_2 και αναλογία mol συμπλόκου/NBD 1/500 ^a	75
Πίνακας 9: Συνοπτικός πίνακας αποτελεσμάτων ομοπολυμερισμού NBD με καταλύτη $[\text{W}_2\text{Cl}_4(\text{OCH}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ σε διαλύτη THF και αναλογία mol συμπλόκου/NBD 1/500 ^a	76
Πίνακας 10: Συνοπτικός πίνακας αποτελεσμάτων ομοπολυμερισμού NBD με καταλύτη $[\text{W}_2\text{Cl}_4(\text{OCH}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ σε διαλύτη PhCH_3 και αναλογία mol συμπλόκου/NBD 1/500 ^a	76

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα ερευνητική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών (Οκτώβριος 2012-Φεβρουάριος 2015). Για τη διεκπεραίωση της παρούσας ερευνητικής εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω:

Την Επίκουρη Καθηγήτρια κ. Πατρίνα Παρασκευοπούλου, για την αμέριστη βοήθεια που μου προσέφερε. Χωρίς την παρουσία της δεν θα ήταν δυνατή η ολοκλήρωση της ερευνητικής εργασίας.

Τον Καθηγητή κ. Μαρίνο Πιτσικάλη, για τις πολύτιμες συμβουλές του και την τεράστια υπομονή όλο αυτό το διάστημα και για τις διάφορες τεχνικές που μας παρείχε το εργαστήριό του.

Όλα τα μέλη ΔΕΠ του τομέα της Ανόργανης Χημείας, αλλά και του τμήματος Χημείας που με προθυμία μου παρείχαν όποια βοήθεια χρειάστηκα.

Όλους τους συναδέλφους του εργαστηρίου μας, μεταπτυχιακούς φοιτητές και υποψήφιους διδάκτορες, τόσο για τη βοήθειά τους σε επιστημονικά θέματα, όσο και για τις όμορφες στιγμές που μου χάρισαν στα δύο χρόνια της ερευνητικής εργασίας και που στάθηκαν δίπλα μου όποτε τους χρειάστηκα με πολλή υπομονή.

Την ομάδα του Καθηγητή κ. Μαρίνου Πιτσικάλη για τη σημαντική βοήθεια που μας παρείχε.

Δε θα μπορούσα να παραλείψω τους φίλους μου για τη μεγάλη υπομονή και συμπαράσταση που επέδειξαν.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου και τον άντρα μου, για την ηθική υποστήριξη και ανοχή που επέδειξαν και εξακολουθούν να επιδεικνύουν.

Αθήνα, 2015

Κατερίνα Κυριάκου

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.



ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΜΕΤΑΘΕΤΙΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΜΕ ΔΙΑΝΟΙΞΗ ΔΑΚΤΥΛΙΟΥ

1.1 Εισαγωγή

Η κατάλυση είναι ένας κλάδος της Χημείας στον οποίο ορισμένες ουσίες που τις ονομάζουμε καταλύτες, μεταβάλλουν την ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης και την αυξάνουν, χωρίς οι ίδιες να καταναλίσκονται και χωρίς να μεταβάλλουν το σημείο της χημικής ισορροπίας που προβλέπεται από τη χημική θερμοδυναμική κάτω από ορισμένες συνθήκες. Καταλυτικές πορείες απαντώνται σε βιομηχανικές αντιδράσεις, αλλά και στη φύση. Οι καταλύτες μπορεί να είναι ιόντα, σύμπλοκα ιόντα, μεγάλα μόρια (π.χ. ένζυμα) ή ανόργανα στερεά (μέταλλα, οξείδια, σουλφίδια κ.α) με πολύ ειδική σύσταση και δομή. Οι καταλύτες χρησιμοποιούνται επίσης για την αντιμετώπιση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, τη βελτίωση της ποιότητας παραδοσιακών καύσιμων και την παραγωγή εναλλακτικών καύσιμων.

Η μετάθεση ολεφινών, η οποία ανακαλύφθηκε στα μέσα του 1950, περιγράφει διαδικασίες ανταλλαγής διπλού δεσμού και προάγεται από μεταλλοκαρβένια. Η αντίδραση χρησιμοποιείται τα τελευταία χρόνια ως ένα χρήσιμο συνθετικό εργαλείο στις επιστήμες των πολυμερών, και στην οργανική σύνθεση (βιολογικές διεργασίες, ηλεκτρικές-μηχανικές διεργασίες, σχεδιασμός μακρομορίων, βασικές χημικές ουσίες, φαρμακευτικά είδη, αισθητήρες μικροηλεκτρονικών συσκευών κλπ). Είναι επίσης η βασική διαδικασία για την προετοιμασία των διαφόρων βιομηχανικών πολυενίων [1-4].

Ο μεταθετικός πολυμερισμός με διάνοιξη δακτυλίου (ROMP - Ring Opening Metathesis Polymerization) (Σχήμα 1) χαρακτηρίζεται από τη διάνοιξη δακτυλίου με ταυτόχρονο πολυμερισμό των κυκλοαλκενίων και ενεργοποιείται από μεταλλοκαρβένια [1]. Όλα τα στάδια του μηχανισμού είναι αντιστρεπτά, παρουσιάζουν έλεγχο ισορροπίας και η θέση ισορροπίας μονομερούς προς πολυμερές μπορεί να προβλεφθεί έχοντας υπόψη τη θερμοδυναμική του πολυμερισμού. Η αντίδραση οδηγείται από το μονομερές στο πολυμερές από την απελευθέρωση της τάσης δακτυλίου. Η θερμοκρασία και η συγκέντρωση κατά την οποία διεξάγεται η ROMP έχουν ισχυρή επιρροή πάνω στο αποτέλεσμα της αντίδρασης. Σύμφωνα με την εξίσωση ελεύθερης ενέργειας

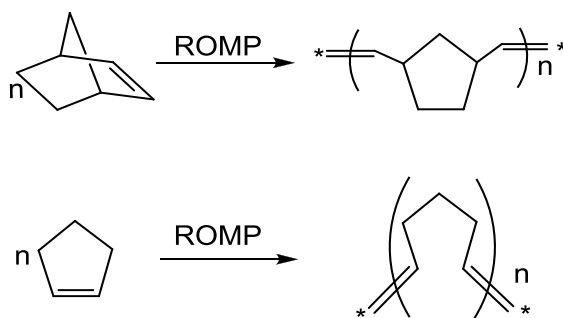
$$[M] = \text{CHR} + (n+1) \begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ \text{---} \end{array} \longrightarrow [M] = \text{---} \begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ \text{---} \end{array} \text{---}_n \text{CHR}$$

Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης μπορεί να παρατηρηθούν και δευτερεύουσες αντιδράσεις μετάθεσης στην πολυμερική αλυσίδα, όπως η διαμοριακή και ενδομοριακή μεταφορά αλυσίδας (Σχήμα 2). Οι αντιδράσεις αυτές μπορούν να λάβουν χώρα και μετά την πλήρη κατανάλωση μονομερούς. Τελικά, καθώς το πολυμερές το ίδιο εξακολουθεί να περιέχει διπλούς δεσμούς (π.χ. έναν ανά δομική μονάδα), μια ενδομοριακή αντίδραση μετάθεσης αλυσίδας μπορεί να λάβει χώρα οδηγώντας σε κυκλικά ολιγομερή ή νέες πολυμερικές αλυσίδες [6].



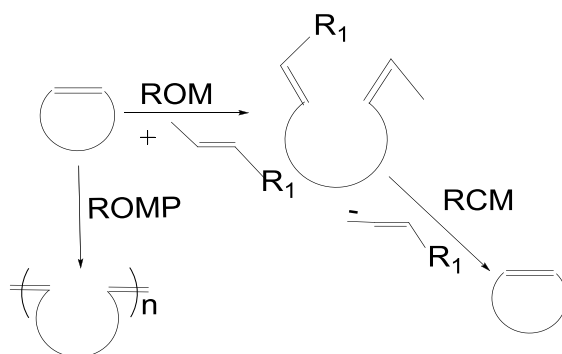
{ 16 }

κυκλοολιγομερές και μία πολυμερική αλυσίδα μειωμένου μοριακού βάρους. Σύμφωνα με την θεωρία ισορροπίας δακτυλίου-αλυσίδας των Jacobson-Stockmayer, ο σχηματισμός κυκλικών ολιγομερών πάντα συνοδεύει το σχηματισμό μεγάλου μοριακού βάρους πολυμερών. Ο αριθμός των κυκλικών ειδών που είναι παρόντα, εξαρτάται από τον διαλύτη, το λόγο *cis/trans*, το χρόνο αντίδρασης, τη συγκέντρωση και τη στερεοχημεία του μονομερούς. Κατά τη διάρκεια της ενσωμάτωσης του μονομερούς στην αναπτυσσόμενη αλυσίδα, η διάνοιξη του δακτυλίου ευνοείται από θερμοδυναμικούς παράγοντες (μείωση της τάσης του δακτυλίου). Η διάνοιξη τριμελών, τετραμελών, πενταμελών, επταμελών, οκταμελών και μεγαλύτερων δακτυλίων ευνοείται. Στην αντίδραση ROMP το ΔG των επταμελών δακτυλίων (πενταμελών και εξαμελών) τείνει να είναι είτε θετικό είτε αρνητικό. Αυτό οφείλεται, σε μεγάλο βαθμό, στη συγκέντρωση του μονομερούς, στους υποκατάστατες που πιθανόν να βρίσκονται πάνω στο δακτύλιο και από το εάν οι κυκλικές ολεφίνες είναι μέρος ενός δι- ή πολυκυκλικού μορίου. [7-8]. Η αντίδραση ROMP πραγματοποιήθηκε στις αρχές της δεκαετίας του '60 για μονομερή όπως το κυκλοπεντένιο και το νορβορνένιο (Σχήμα 3). Τα καταλυτικά συστήματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν $[\text{MoO}_3]/\text{Al}_2\text{O}_3$, $[\text{TiCl}_4]/\text{LiAlR}_4$ και $[\text{WCl}_6]/\text{Et}_3\text{Al}$ και η αντίδραση έγινε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος [9-10].



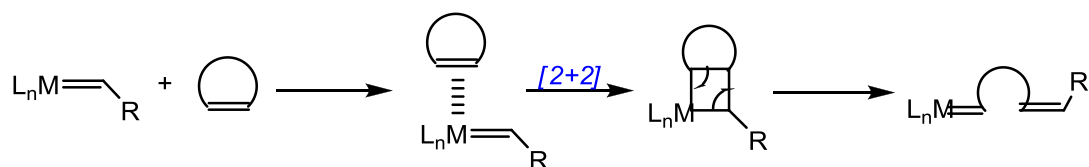
Σχήμα 3: Μεταθετικός πολυμερισμός με διάνοιξη δακτυλίου (ROMP) του νορβορνενίου και του κυκλοπεντενίου

Μερικές από τις αντιδράσεις μετάθεσης που περιλαμβάνουν κυκλικές ολεφίνες είναι η μεταθετική διάνοιξη δακτυλίου (ROM), το μεταθετικό κλείσιμο του δακτυλίου (RCM) και ο μεταθετικός πολυμερισμός με διάνοιξη δακτυλίου (ROMP) (Σχήμα 4) [11-15].



Σχήμα 4: Αντιδράσεις μετάθεσης ολεφινών που περιλαμβάνουν κυκλοολεφίνες

Ο μηχανισμός της αντίδρασης ROMP φαίνεται στο Σχήμα 5. Επομένως, ο μεταθετικός πολυμερισμός με διάνοιξη δακτυλίου οδηγεί σε αυξανόμενη αλυσίδα και ανήκει στην οικογένεια πολυμερισμών προσθήκης, στην οποία επίσης ανήκουν οι πολυμερισμοί Ziegler-Natta και οι πολυμερισμοί μεταφοράς ομάδας. Ο μηχανισμός είναι βασισμένος στην αντίδραση μετάθεσης ολεφινών. Η διαδικασία της διάνοιξης του δακτυλίου εμφανίζεται στην απελευθέρωση της τάσης δακτυλίου που συνδέεται με την κυκλική ολεφίνη, δηλαδή στο διπλό δεσμό [16]. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι, όπως με όλες τις αντιδράσεις μετάθεσης, τα βήματα είναι αντιστρεπτά και συνεπώς η διάνοιξη δακτυλίου (ROMP) θα μπορούσε να θεωρηθεί ως μία αντιστρεπτή πορεία μεταθετικού κλεισίματος δακτυλίου (RCM) [17].



Σχήμα 5: Μηχανισμός της αντίδρασης μεταθετικού πολυμερισμού με διάνοιξη δακτυλίου (ROMP)

1.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την αντίδραση ROMP

Η αντίδραση ROMP είναι ευαίσθητη σε εύρος παραμέτρων. Σε μεγάλο βαθμό επηρεάζεται από τη θερμοκρασία, τη συγκέντρωση του μονομερούς, τη *cis/trans* διαμόρφωση των διπλών δεσμών μέσα στην πολυμερική αλυσίδα, τον διαλύτη, το χρόνο αντίδρασης, τη φύση του πολυμερούς, τον καταλύτη, την καθαρότητα του διαλύτη, την παρουσία ενεργοποιητών ή ανασταλτικών παραγόντων, τη στερεοεκλεκτικότητα, το χρόνο, την πίεση, την ανάδευση, τους θερμοδυναμικούς παράγοντες και την αναλογία των αντιδρώντων. Οι

παράμετροι που αναφέρονται επηρεάζουν την αντίδραση πολυμερισμού και τη στερεοχημική διαμόρφωση του πολυμερούς που λαμβάνεται [18].

Θερμοκρασία

Η αύξηση της θερμοκρασίας συνεπάγεται την αύξηση της σταθεράς της ταχύτητας έναρξης (k_i), της σταθεράς της ταχύτητας διάδοσης (k_p) και της διαλυτότητας του καταλύτη και έτσι θα έχουμε αύξηση του ποσοστού του πολυμερισμού. Από μετρήσεις του λόγου k_i/k_p είναι εμφανές ότι δεν αυξάνονται αναλογικά αυτές οι δύο σταθερές. Η αύξηση θερμοκρασίας μειώνει το μοριακό βάρος του πολυμερούς καταστρέφοντας την αντίδραση, οδηγώντας σε αποπολυμερισμό. Επίσης, σε υψηλές θερμοκρασίες ευνοούνται οι παράπλευρες αντιδράσεις [19-20].

Διαλύτης

Ο διαλυτής έχει επίσης ένα σημαντικό ρόλο στην αντίδραση ROMP. Είναι αυτός που πολλές φορές καθορίζει την εκλεκτικότητα της αντίδρασης πολυμερισμού. Εντούτοις χρησιμοποιούμε μια ευρεία κατηγορία με αλειφατικές και αρωματικές ενώσεις, που περιορίζονται από τη διαλυτότητα του καταλύτη, του μονομερούς και του πολυμερούς. Μερικά από τα χαρακτηριστικά που ευνοούν την αντίδραση, είναι ότι ο διαλύτης πρέπει να μην δίνει δευτερεύουσες αντιδράσεις, να μην έχει προσμίξεις και υγρασία, να απομακρύνεται εύκολα και να έχει υψηλή διαλυτική ισχύ. Πολύ συχνά, η αλλαγή του διαλύτη επιφέρει και αλλαγή στην ταχύτητα της αντίδρασης. Επίσης, η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε ομογενές διάλυμα ή ετερογενές δηλαδή είτε με απ' ευθείας προσθήκη του μονομερούς στον στερεό καταλύτη, είτε σε ετερογενή συστήματα, όπως σε διαλύτη που δεν διαλυτοποιεί το καταλυτικό σύστημα.

Ο σημαντικότερος παράγοντας επιλογής διαλύτη είναι η διαλυτότητα σ' αυτόν του καταλυτικού συστήματος, του μονομερούς, αλλά και του πολυμερούς [21-23].

Καταλύτης

Μια πληθώρα από σύμπλοκα στοιχείων μετάπτωσης επάγουν είτε μόνα τους είτε με τη βοήθεια συγκαταλύτη την αντίδραση ROMP. Τα συστήματα που στηρίζονται σε σύμπλοκα του ρουθηνίου, του μολυβδαινίου και του

βολφραμίου είναι πιο ευρέως διαδεδομένα. Η δραστικότητα των καταλυτικών συστημάτων επιτυγχάνεται συνήθως με μεγαλύτερη δραστικότητα με την παρουσία νερού, αλκοόλης ή άλλου οξυγονούχου συστατικού. Οι δακτύλιοι με μικρότερη τάση απαιτούν περισσότερο δραστικά καταλυτικά συστήματα χρησιμοποιούμενα κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες, ενώ εκείνοι οι οποίοι έχουν μεγάλη τάση όπως του νορβορνενίου, του νορβορναδιενίου και του κυκλοβουτενίου δίνουν μεταθετικό πολυμερισμό με καταλυτικά συστήματα που αποτελούνται από σύμπλοκα του τιτανίου, του βολφραμίου, του βαναδίου, του ρουθηνίου, του οσμίου και του ιριδίου. Μερικά από τα χαρακτηριστικά που πρέπει να έχει ένας καλός καταλύτης είναι να πολυμερίζει ποσοτικά και γρήγορα, να μην δίνει δευτερεύουσες αντιδράσεις, να τερματίζει και να απομακρύνεται με προσιτό τρόπο, να εμφανίζει διαλυτότητα σε κοινούς οργανικούς διαλύτες, να είναι στερεοεκλεκτικός και επίσης να παρουσιάζει σταθερότητα στον αέρα και την θερμοκρασία. Ανάλογα με τη συγκέντρωση του καταλύτη καθορίζεται και ο αριθμός των ενεργών κέντρων που θα σχηματιστούν. Αυξημένη συγκέντρωση καταλύτη συνεπάγεται τη μείωση του μοριακού βάρους στο πολυμερές [24-25].

Συγκέντρωση μονομερούς

Από τη συγκέντρωση του μονομερούς εξαρτάται η δομή που έχει το πολυμερές, το ποσοστό του πολυμερισμού και το μοριακό βάρος της πολυμερικής αλυσίδας. Αυτό οφείλεται στις αντιδράσεις μεταφοράς που πραγματοποιούνται. Το γεγονός ότι υπάρχει μια ελάχιστη συγκέντρωση μονομερούς, κάτω από την οποία δεν επάγεται πολυμερισμός, έχει ως αποτέλεσμα τη θέσπιση μιας θεωρίας η οποία ορίζει την τιμή της κρίσιμης συγκέντρωσης $[M]$, πάνω από την οποία ο πολυμερισμός μπορεί να ξεκινήσει. Δια ταύτα αν η αρχική συγκέντρωση του μονομερούς είναι λιγότερη από την $[M]$, τότε έχουμε μόνο κυκλικά και γραμμικά олиγομερή. Όμως στη συγκέντρωση αυτή μπορεί να εμφανιστεί φαινόμενο παρόμοιο με αυτό που εμφανίζεται κατά την επίδραση πηκτωμάτων η οποία εμποδίζει την άμεση αντίδραση των αντιδρώντων [26].

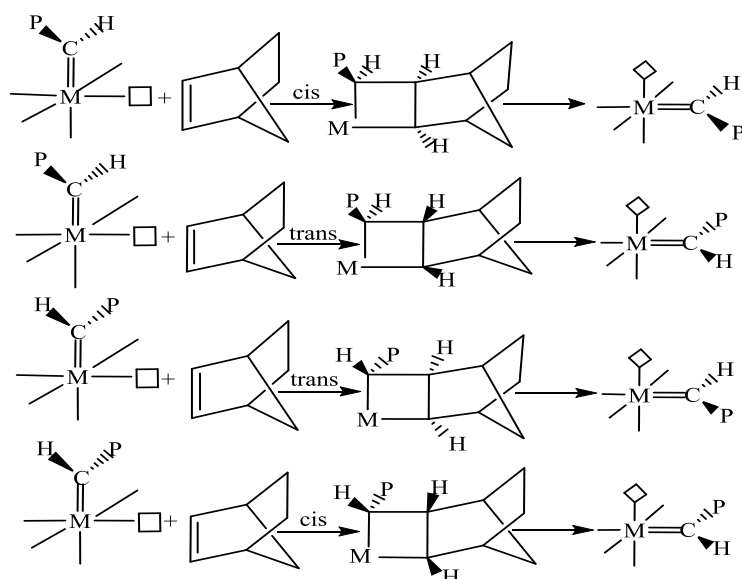
Χρόνος αντίδρασης

Οι αντιδράσεις ROMP στις κινητικές μελέτες έδειξαν ότι τα προϊόντα που λαμβάνονται εξαρτώνται από τον χρόνο αντίδρασης. Όταν ο πολυμερισμός τους συνεχίζεται μετά από τον απαιτούμενο χρόνο πλήρους αντίδρασης του μονομερούς, τότε υπάρχει ενδεχόμενο να διασπαστούν οι αλυσίδες και να δημιουργηθούν олиγομερή με συνέπεια την μείωση μοριακού βάρους της μακρομοριακής αλυσίδας και την αύξηση της κατανομής μοριακών βαρών [27].

Στερεοεκλεκτικότητα

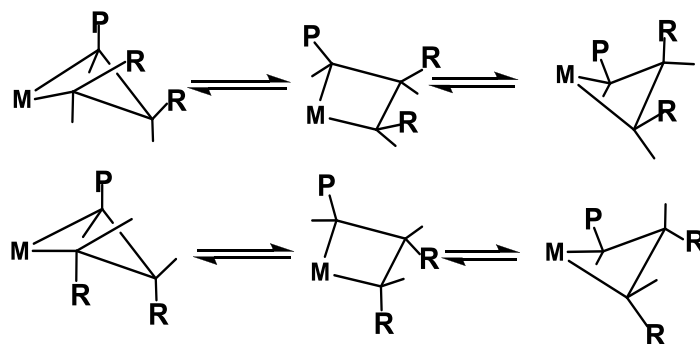
Η αντίδραση ROMP είναι μια ιδιαίτερα στερεοεκλεκτική διαδικασία, η οποία ναί μεν είναι επιθυμητή άλλα όχι πάντοτε εφικτή. Η διαδικασία αυτή μπορεί να δώσει πολυαλκενομερή ή ακόρεστα πολυμερή σε ένα ευρύ φάσμα στερεοδιαμόρφωσης που μπορεί να είναι από *all cis* έως *all trans*. Αν όμως η κυκλοολεφίνη είναι προχειραλική ή χειραλική, τότε μπορούν να ληφθούν εναντιομερή και οι δομές αυτών είναι είτε ισοτακτικά ή συνδιοτακτικά και έχουν μορφή ουρά-κεφαλή ή κεφαλή-ουρά. Η θερμοκρασία, η δραστικότητα του διαλύτη, η οξειδωτική κατάσταση του μετάλλου και η φύση του καταλυτικού συστήματος έχουν ζωτική σημασία στο προς τα που θα κατευθυνθεί η στερεοεκλεκτικότητα του πολυμερισμού [28].

Η προσέγγιση μιας κυκλοολεφίνης, όπως το νορβορνένιο σε ένα μεταλλοκαρβένιο, μελετήθηκε εις βάθος από τον Ivin και τους συνεργάτες του [29-30]. Το νορβορνένιο μπορεί να προσεγγίζει μέσω του διπλού δεσμού, στην κενή θέση σύνταξης του μεταλλοκαρβενίου είτε από τη μια ή από την άλλη, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.



Σχήμα 6: Τρόποι προσέγγισης μεταλλοκαρβενίου και νορβορνενίου (NBE)

Μπορεί να προκύψουν δύο διαφορετικά μεταλλοκυκλοβουτάνια, είτε ένα *cis* είτε ένα *trans*, τα οποία, αντίστοιχα, δημιουργούν σχηματισμό *cis* ή *trans* διπλού δεσμού στην αναπτυσσόμενη πολυμερική αλυσίδα. Είναι αποδεκτό ότι σε τέτοια μεταλλοκαρβένια πρώτα γίνεται η συμπλεξή και μετά η προθήκη της ολεφίνης, για να έχουμε τον ενδιάμεσο μεταλλο-κυκλοβουτανικό δακτύλιο, ο οποίος διασπώμενος θα μας δώσει ένα νέο μεταλλοκαρβένιο και ένα νέο διπλό δεσμό. Ο σχηματισμός *cis* ή *trans* διπλού δεσμού στα πολυμερή υποδηλώνει ότι προκύπτει μέσω ενδιάμεσων *cis* ή *trans* μεταλλο-κυκλοβουτανίων τα οποία είναι είτε επίπεδα είτε παραμορφωμένα (Σχήμα 7) [31].

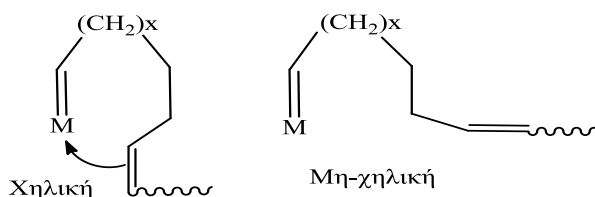


Σχήμα 7: Επίπεδα ή παραμορφωμένα μεταλλοκυκλοβουτάνια

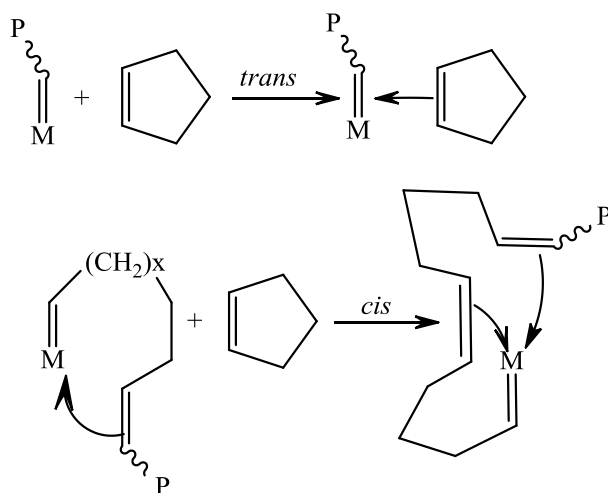
Η ομάδα του Ivin υποστήριξε ότι κάτω από μεγάλη στερεοχημική παρεμπόδιση το νορβορνένιο συμπλέκεται στο μεταλλοκαρβένιο με τρόπο

ώστε να ευνοείται η *cis* διαμόρφωση μεταλλο-κυκλοβουτανίου. Εν τέλει, προτιμά την παραμορφωμένη διαμόρφωση, πάρα μια επίπεδη. Ενώ σε συνθήκες μικρότερου στερεοχημικού συνωστισμού, το νορβορνένιο συμπλέκεται στο μεταλλοκαρβένιο με τέτοια κατεύθυνση ώστε να ευνοείται ο σχηματισμός του *trans* μεταλλοκυκλοβουτανίου. Οι δύο πτυχώμενες μορφές φαίνονται να είναι ενεργειακά ισοδύναμες επιβάλλοντας παρόμοιες στερεοχημικές αλληλεπιδράσεις. Κατά τη δημιουργία του μεταλλοκυκλοβουτανίου δημιουργούνται στερεοχημικές αλληλεπιδράσεις, οι όποιες είναι καθοριστικοί παράγοντες για τη στερεοεκλεκτικότητα. Μάλιστα, έχουν περιγραφεί από τον Katz, αιτιολογώντας τη στερεοεκλεκτικότητα στον πολυμερισμό του 1-μεθυλοκυκλοοκτενίου. Σε αυτή την περίπτωση επικρατεί ο σχηματισμός του *cis* στερεοϊσομερούς κατά τον πολυμερισμό του 1-μεθυλο-*trans*-κυκλοοκτενίου, στο οποίο ελαχιστοποιείται η 1,3-διαξονική αλληλεπίδραση μεταξύ των μεθυλίων στο ενδιάμεσο κυκλοβουτάνιο, σε σύγκριση με τις ομάδες του μεθυλίου του μεταλλοκυκλοβουτανίου που αντιδρούν ισχυρότερα με την πολυμερική αλυσίδα.

Κατά το άνοιγμα του δακτυλίου στον πολυμερισμό υπάρχουν δυο θεωρίες οι όποιες έχουν προταθεί για την ερμηνεία της *cis* ή της *trans* διαμόρφωσης. Ο Calderon πρότεινε ότι η σταθεροποίηση λόγω χηλίωσης μπορεί να εξηγήσει την υψηλή εκλεκτικότητα του πολυμερισμού του κυκλοπεντενίου με καταλυτικό σύστημα του βολφραμίου (Σχήμα 8) [32]. Με αυτά τα δεδομένα μια ακολουθία τριών υποκατάστατων που οφείλεται στη σύμπλεξη του μεταλλοκαρβενίου, της κυκλοολεφίνης και του πολυμερούς, προάγει τον σχηματισμό *cis* πολυμερούς, ενώ μια ακολουθία δυο υποκαταστατών, που περιλαμβάνει μόνο το μεταλλοκαρβένιο και το εισερχόμενο μονομερές, ευνοεί τον σχηματισμό *trans* πολυμερούς (Σχήμα 9). Η υπόθεση αυτή υποστηρίζεται από τα αποτελέσματα της εν λόγω ερευνητικής ομάδας όσον αφορά στον πολυμερισμό του κυκλοπεντενίου.



Σχήμα 8: Χηλική και μη χηλική ένωση του Calderon



Σχήμα 9: Πολυμερή cis-trans

Ακόμα μια θεωρία του Ivin και του Rooney [33-34] βασισμένη στο τι κυριαρχεί στο καταλυτικό κέντρο, καθορίζει την στερεοχημική αλληλεπίδραση και τι γίνεται εκεί. Αυτή η θεωρία λέει ότι αν η ακραία μονάδα της αναπτυσσόμενης αλυσίδας έχει *cis* διαμόρφωση, τότε υπάρχει πιο εύκολη σύμπλεξη στο μεταλλικό κέντρο. Επίσης, μπορεί να μην έχει απομακρυνθεί πλήρως κατά την σύμπλεξη της επόμενης μονάδας μονομερούς, οπότε δημιουργείται υψηλή στερεοχημική παρεμπόδιση που προάγει τη *cis* διαμόρφωση. Ενώ, αν η ακραία μονάδα της αναπτυσσόμενης αλυσίδας έχει *trans* διαμόρφωση, τότε συμπλέκεται ασθενέστερα στο μεταλλικό κέντρο και πιθανότατα αποσυμπλέκεται πριν την είσοδο της επόμενης μονάδας μονομερούς στη σφαίρα σύνταξης του μετάλλου. Κατά αυτόν τον τρόπο, η απουσία στερεοχημικής παρεμπόδισης σε αυτήν την περίπτωση προάγει τον σχηματισμό ενός *trans* μεταλλοκυκλοβουτανίου το οποίο είναι σταθερότερο [35].

Θερμοδυναμικοί παράγοντες

Τέσσερις τύποι ισορροπίας λαμβάνουν χώρα στην αντίδραση ROMP:

- α) Ισορροπία μονομερούς / πολυμερούς.
- β) Ισορροπία *cis* / *trans*.
- γ) Ισορροπία ευθύγραμμων αλυσίδων διαφορετικών μηκών.
- δ) Ισορροπία δακτυλίου / αλυσίδας (δακτύλιοι διαφόρων μεγεθών βρίσκονται σε ισορροπία με ευθύγραμμο πολυμερή).

α) Ισορροπία μονομερούς και πολυμερούς

Για κάποιους δακτυλίους που αποτελούνται από τρία, τέσσερα, οκτώ ή και περισσότερα άτομα, οι οποίοι συνήθως μπορούν να πολυμεριστούν σε φυσιολογικές συνθήκες θερμοκρασίας και συγκέντρωσης μονομερούς, η αντίδραση είναι ισχυρά εξώθερμη. Εντούτοις, δακτύλιοι που αποτελούνται από πέντε, έξι ή επτά άτομα, λόγω της σταθερότητας του δακτυλίου, δίνουν αντιδράσεις πολυμερισμού ελάχιστα εξώθερμες ή και ενδόθερμες. Από την θερμοκρασία αλλά και τη δομή του μονομερούς και του πολυμερούς εξαρτάται η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας. Είναι σημαντικό να υπάρχουν αυτές οι συνθήκες, καθώς επηρεάζουν την πιθανότητα πολυμερισμού σε ένα μονομερές και τον βαθμό πολυμερισμού [26].

β) Ισορροπία *cis-trans*

Όταν πραγματοποιείται η αντίδραση σε χαμηλές θερμοκρασίες ευνοείται η *cis* δομή. Με αύξηση της θερμοκρασίας μειώνεται η περιεκτικότητα σε *cis* συστατικό και αυξάνεται αυτή του *trans*, έστω και αν η στερεοεκλεκτικότητα του καταλύτη είναι μεγάλη. Ενδιαφέρον είναι να σημειωθεί ότι με χρήση ενός δότη ηλεκτρονίων στο καταλυτικό σύστημα ευνοείται ο σχηματισμός του *cis* συστατικού, ενώ αν το καταλυτικό σύστημα περιέχει έναν δέκτη ηλεκτρονίων τότε ευνοείται το *trans* συστατικό. Πάντως όσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος του δακτυλίου του κυκλικού μονομερούς, τόσο μεγαλύτερη είναι και η παρουσία του *trans* ισομέρους στην ισορροπία *cis/trans* του μίγματος των μονομερών. Μάλιστα, αυτή η ισορροπία μπορεί να καθοριστεί ανάλογα με τη καταλυτικό σύστημα που χρησιμοποιείται [27].

γ) Ισορροπία ευθύγραμμων αλυσίδων διαφορετικών μηκών

Στα συστήματα στα όποια οι διπλοί δεσμοί στην αλυσίδα υφίστανται δευτεροταγείς αντιδράσεις μετάθεσης η κατανομή των μοριακών βαρών στις ευθύγραμμες αλυσίδες των πολυμερών τελικώς προσεγγίζουν την τιμή ισορροπίας $M_w/M_n = 2$ [38]. Ενώ για τον ελεγχόμενο πολυμερισμό των κυκλοαλκενίων αναμένεται μια οξεία κατανομή των μοριακών βαρών στην αρχή της αντίδρασης προϋποθέτοντας τα εξής:

- Το στάδιο διάδοσης να είναι ένα απλό στάδιο.

- Να υπάρχει σχέση μεταξύ του σταδίου έναρξης και του σταδίου διάδοσης (η ταχύτητα έναρξης να είναι μεγαλύτερη από την ταχύτητα διάδοσης).
- Καμία δευτερεύουσα αντίδραση δεν λαμβάνει χώρα.

Στην περίπτωση του νορβορνενίου ικανοποιούνται και οι τρεις προϋποθέσεις [39].

δ) Ισορροπία δακτυλίου και αλυσίδας

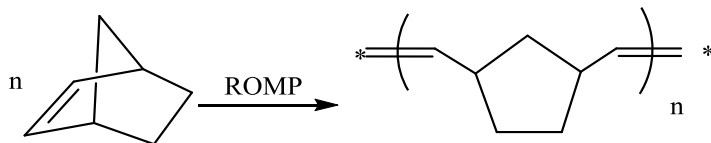
Κατά την αντίδραση του μεταθετικού πολυμερισμού με διάνοιξη δακτυλίου, μπορεί να ληφθεί μίγμα πολυμερών μεγάλου μοριακού βάρους ($>10^5$) και κυκλικών ολιγομερών. Εάν η συγκέντρωση του μονομερούς είναι μικρότερη από αυτήν που απαιτείται από την ισορροπία, τότε το προϊόν της αντίδρασης θα είναι αποκλειστικά ή κυρίως το κυκλικό ολιγομερές, (το οποίο χρησιμοποιείται αν το επιθυμητό προϊόν είναι το κυκλικό ολιγομερές). Ακόμα, θα πρέπει το μεταλλοκαρβένιο που θα χρησιμοποιηθεί ως απαρχητής να είναι ανενεργό ως προς το διπλό δεσμό της πολυμερικής αλυσίδας ή τουλάχιστον η ενεργότητά του ως προς τον διπλό δεσμό του κυκλικού μονομερούς να είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή της πολυμερικής αλυσίδας, ώστε να επιτρέπει στην αντίδραση ROMP να ολοκληρωθεί και να έχουμε πολυμερή και όχι κυκλικά ολιγομερή [30].

1.3 Νορβορνένιο

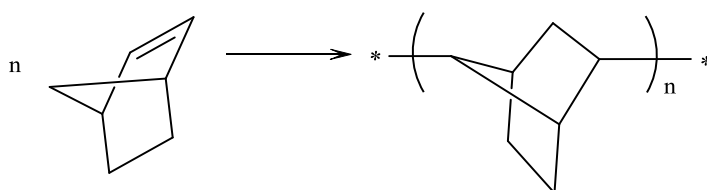
Ο μεταθετικός πολυμερισμός κυκλολεφινών είναι μια ενδιαφέρουσα διαδικασία για το σχηματισμού πολυμερών που έχουν εξαιρετικές ιδιότητες. Αρκετές βιομηχανικές διεργασίες όπου εμπλέκεται η ROMP έχουν αναπτυχθεί για το σχηματισμό πολύ χρήσιμων πολυμερών, όπως το Vestenamer® ή πολυκυκλοοκτένιο, το Norsorex® ή πολυνορβορνένιο, καθώς και τα Telene® και Metton® που είναι προϊόντα πολυμερισμού του δικυκλοπενταδιενίου.

Για την εξέταση της δραστηριότητας σε διαφορά καταλυτικά συστήματα μετάθεσης χρησιμοποιείται σαν πρότυπο μονομερές το δικυκλο[2,2,1]επτ-2-ένιο (νορβορνένιο, NBE). Η αντίδραση ROMP του νορβορνενίου παράγει το πολυνορβορνένιο (PNBE). Το NBE έχει μελετηθεί σχετικά για πολλά χρόνια αλλά και πάλι είναι άξιο έρευνας για καινούριες εφαρμογές. Το NBE μπορεί να πολυμερισθεί με διάφορους τρόπους όπως με:

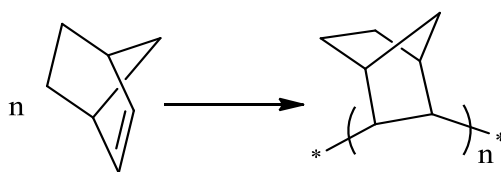
- μεταθετικό πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου (ROMP) (Σχήμα 10)
- κατιοντικό ή ριζικό πολυμερισμό (Σχήμα 11),
- πολυμερισμό εισαγωγής ή πολυμερισμό προσθήκης (βινυλικός πολυμερισμός), τύπου (Ziegler-Natta), (Σχήμα 12).



Σχήμα 10: Μεταθετικός πολυμερισμός με διάνοιξη δακτυλίου (ROMP) του νορβορνενίου (NBE)



Σχήμα 11: Κατιοντικός πολυμερισμός του νορβορνενίου (NBE)



Σχήμα 12: Πολυμερισμός εισαγωγής του νορβορνενίου (NBE)

Ο στερεοεκλεκτικός πολυμερισμός του NBE τύπου ROMP για την παραγωγή *cis* ή *trans* πολυμερούς έχει τεράστια σημασία στη χημεία και ειδικότερα στη χημεία ελαστομερών, αφού και τα δύο αυτά προϊόντα (*cis*, *trans*) έχουν εντελώς διαφορετικές φυσικές ιδιότητες. Για το λόγο αυτό έχει μελετηθεί με όλα τα κλασικά καταλυτικά συστήματα αντιδράσεων ROMP. Ο πολυμερισμός NBE από το 1940 έως σήμερα έχει μελετηθεί με διάφορα καταλυτικά συστήματα. Το εμπορικό όνομα του PNBE είναι Norsorex[®] (1976, Γαλλία, CdF Chimie).

Το Norsorex[®] χαρακτηρίζεται από ασυνήθιστα υψηλό μοριακό βάρος ($> 3 \times 10^6$ g/mol) και μάλιστα η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης είναι περίπου 37°C, ενώ βρίσκεται ανάμεσα στα ελαστομερή και στα θερμοπλαστικά [42].

Οι γαλλικές εγκαταστάσεις της εταιρίας Elf Atochem (Carling) παράγουν παγκοσμίως περίπου 5.000 τόνους/έτος πολυνορβορνενίου (Norsorex[®]) [43].

Βιομηχανικά η σύνθεση του PNBE μέσω ROMP γίνεται με προσθήκη του μονομερούς (NBE) σε διάλυμα βουτανόλης που περιέχει $[\text{RuCl}_3]$ ή $[\text{RuCl}_3]/\text{HCl}$. Η αντίδραση πραγματοποιείται στον αέρα. Η αντίδραση γίνεται πολύ γρήγορα και είναι ιδιαίτερα εξώθερμη. Η δομή του είναι πορώδης και η παρουσία των διπλών δεσμών επιτρέπει την οξειδωσή του από τον ατμοσφαιρικό αέρα [44-45].

Όλες αυτές οι ιδιότητες που έχει το πολυμερές έχουν εφαρμογές στην παραγωγή νέων οπτικών μέσων αποθήκευσης πληροφοριών, στη μικροηλεκτρονική και στην αποθήκευση του φυσικού αερίου [46-48].

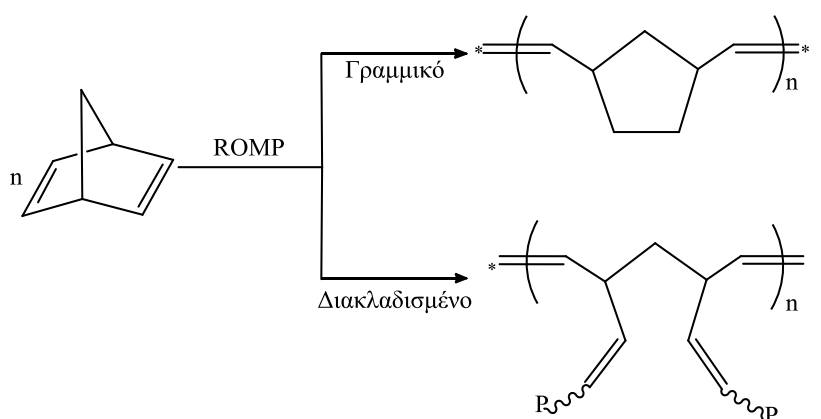
Η ικανότητα του πολυμερούς να απορρόφα ταχέως μεγάλες ποσότητες πετρελαίου εφαρμόζεται στον έλεγχο των πετρελαιοκηλίδων, καθώς έχει το πλεονέκτημα ότι επιπλέει στο νερό και δεσμεύει τις κηλίδες σε ελάχιστα λεπτά. Χρησιμοποιείται και στην αυτοκινητοβιομηχανία για τη μείωση του θορύβου των ντιζελομηχανών, των κραδασμών σε οχήματα βαρέως τύπου, για την κατασκευή καλυμμάτων σε φορτηγά, σε μηχανήματα, για εξοπλισμό σκι, προφυλακτήρες, ελαστικά κ.ά. [49].

Από το 1991, η Nippon Zeon εμπορεύεται υδρογονωμένο πολυνορβονένιο με την εμπορική ονομασία Zeonex®. Λόγω των ιδιόμορφων χαρακτηριστικών του, συμπεριλαμβανομένων της χαμηλής απορρόφησης του νερού, της υψηλής διαπερατότητας, καθώς και της υψηλής αντοχής του στη θερμότητα, το Zeonex 280 χρησιμοποιείται σε διάφορους τομείς και ιδιαίτερα για οπτικούς φακούς και πρίσματα για κάμερες φωτογραφικών μηχανών, CD, CD-ROM players, εκτυπωτές με ακτίνες λέιζερ κ.λ.π. Στον ιατρικό τομέα το Zeonex χρησιμοποιείται για σύριγγες, πλάκες για μικροσκοπία και φιαλίδια που προορίζονται για τα συστήματα ανάλυσης του αίματος λόγω της υψηλής καθαρότητας, της χαμηλής απορρόφησης των φαρμάκων και της χαμηλής διαπερατότητάς του στο νερό [50-54].

1.4 Νορβορναδιένιο (NBD)

Το δικυκλο[2,2,1]επτα-2,5-διένιο (νορβορναδιένιο, NBD) έχει μελετηθεί εκτενώς με διάφορα καταλυτικά συστήματα και έχει ενδιαφέρον ως υποκαταστάτης στην ομογενή κατάλυση. Έχει μελετηθεί εντατικά λόγω της υψηλής ικανότητας άμεσης αντίδρασης και της δομικής ιδιότητας του να είναι

ένα διένιο που δεν μπορεί να ισομερειωθεί. Είναι επίσης ένα χρήσιμο διενόφιλο σε αντιδράσεις Diels-Alder και χρησιμεύει ως μονομέρες για τη σύνθεση πολυμερών υψηλού μοριακού βάρους. Αν και το πολυμέρες αυτό έχει διαφορετική συμπλεξή στον καταλυτή που του δίνει την ευκολία να πολυμερίζεται πολύ γρήγορα σχετικά με το NBE, το κύριο μειονέκτημά του είναι ότι δημιουργεί σταυροδεσμούς που δυσκολεύουν τις μετέπειτα διαδικασίες, διότι είναι πολύ δύσκολο έως και ακατόρθωτο να διαλυθεί σε κοινούς διαλύτες (Σχήμα 13) [55].



Σχήμα 13: Μεταθετικός πολυμερισμός με διάνοιξη δακτυλίου (ROMP) του νορβορναδιενίου (NBD)

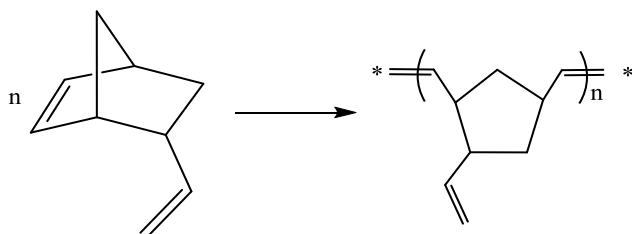
1.5 5-βινυλο-2-νορβορνένιο (VNBE)

Αν και ο μεταθετικός πολυμερισμός με διάνοιξη δακτυλίου (ROMP) του νορβορνενίου και άλλων υποκατεστημένων νορβορνενίων έχει μελετηθεί εκτενώς [57-63], δεν υπάρχουν τόσες πολλές αναφορές για την αντίδραση ROMP του 5-βινυλο-2-νορβορνενίου (VNBE) [64-65]. Επίσης, έχει αναφερθεί και ο πολυμερισμός προσθήκης του 5-βινυλο-2-νορβορνενίου. Όπως είναι γνωστό, η εισαγωγή λειτουργικών ομάδων σε ένα πολυμέρες μπορεί να βελτιώσει σημαντικά το εύρος των επιθυμητών ιδιοτήτων [57-62].

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-πολυμέρες (PVNBE) (Σχήμα 51) και συγκεκριμένα:

1. το σύμπλοκο $[(\text{CO})_4\text{W}(\mu\text{-Cl})_3\text{W}(\text{GeCl}_3)(\text{CO})_3]$ [121], με το οποίο παράγονται με μεγάλη απόδοση (90%) олиγομερή ($M_n < 3.000$) με μεγάλη κατανομή μοριακών βαρών ($M_w/M_n > 2$),
2. το σύμπλοκο $\text{Na}[\text{W}_2(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_4(\text{THF})_2]$ [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 $[\text{W}(\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{L})]$ ($\text{L} = 2,4\text{-δι-τερτ-βουτυλο-6(φαινυλ-θειομεθυλο)φαινύλιο, χηλικός φαινολικός υποκαταστάτης}$) [123], με το οποίο λαμβάνονται πολυμερή με μέτριες αποδόσεις (40-50%), χωρίς να αναφέρονται τα μοριακά χαρακτηριστικά των πολυμερών, και
4. το σύμπλοκο $[\text{V}(\text{CHSiMe}_3)(\text{NAd})(\text{OC}_6\text{F}_5)(\text{PMe}_3)_2]$ [124], με το οποίο λαμβάνονται ποσοτικά πολυμερή μετρίου μοριακού βάρους ($M_n = 85.000$) με κατανομή μοριακών βαρών (M_w/M_n) 1,8.

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.



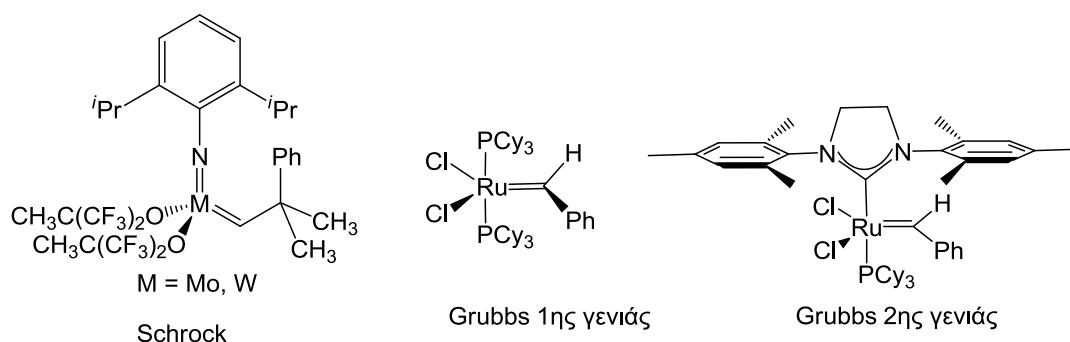
Σχήμα 14: Μεταθετικός πολυμερισμός με διάνοιξη δακτυλίου (ROMP) του 5-βινυλο-2-νορβορνενίου (VNBE)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΓΙΑ ΤΟ ΜΕΤΑΘΕΤΙΚΟ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟ ΜΕ ΔΙΑΝΟΙΞΗ ΔΑΚΤΥΛΙΟΥ

2.1. Εισαγωγή

Ο μεταθετικός πολυμερισμός με διάνοιξη δακτυλίου κατέχει σήμερα ισχυρή θέση στη Χημεία και έχει αποφέρει αποτελέσματα στην εξέλιξη του πεδίου των Πολυμερών. Πολλές ερευνητικές ομάδες έχουν συμβάλει σε αυτή την εξέλιξη [85-98] με πληθώρα εργασιών να είναι διαθέσιμες στη βιβλιογραφία [99-100]. Παρ' όλα αυτά, μέσα στο πλήθος των ερευνητικών ομάδων, οι μελέτες δύο ομάδων, του R. H. Grubbs [99, 101-104] και του R. R. Schrock [105-111], χρήζουν ιδιαίτερης προσοχής (βραβείο Nobel Χημείας 2005). Το βραβείο απονεμήθηκε από κοινού με τον Y. Chauvin [112-114], ο οποίος τιμήθηκε για τις θεμελιώδεις μελέτες του στην αντίδραση μετάθεσης. Οι ομάδες των Grubbs και Schrock οδήγησαν στην ανάπτυξη καλώς χαρακτηρισμένων καρβενίων μετάλλων μετάπτωσης που γρήγορα υπερίσχυσαν έναντι όλων των άλλων απαρχητών, ειδικότερα σε αυτά που αποτελούνται από μείγματα αλάτων μετάλλων μετάπτωσης, αλκοολών και αλκυλίων κασσιτέρου. Μερικά παραδείγματα απαρχητών τύπου Grubbs και Schrock φαίνονται στο Σχήμα 15.



Σχήμα 15: Επιλεγμένα παραδείγματα απαρχητών Grubbs και Schrock

2.2. Καταλύτες Schrock

Πρώτος ο R.R. Schrock με την ομάδα του, το 1990, δημοσίευσε τη σύνθεση καλώς χαρακτηρισμένων καρβενίων του μολυβδαινίου υψηλής οξειδωτικής κατάστασης [115]. Τα μεταλλοκαρβένια αυτά έχουν γενικό τύπο $[M(NAr)(CHR)(OR')_2]$ ($M = Mo, W$ – Ar = αρυλο- ομάδα – R = αρυλο- ή

αλκυλο- ομάδα – $R' = CMe_3, CMe_2CF_3, CMe(CF_3)_2, C(CF_3)_2$ (Σχήμα 15) [116-117].

2.3. Καταλύτες Grubbs

Οι καταλύτες Grubbs αποτελούν σπουδαίους οργανομεταλλικούς καταλύτες, οι οποίοι χρησιμοποιούνται ευρύτατα σε μεταθετικές αντιδράσεις. Πολλές έρευνες έχουν γίνει για τα μεταλλοκαρβένια του ρουθηνίου $[RuCl_2(PPh_3)_2(CH=CH=CPh_2)]$, $R=Ph, Cy$, τα οποία μπορούν να παρασκευαστούν από την αντίδραση του $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ με διαζωαλκάνιο. Τα σύμπλοκα αυτά παρουσιάζουν υψηλή απόδοση αλλά και σταθερότητα λόγω των ομάδων που διαθέτουν.

2.4. Μονοπυρηνικά σύμπλοκα

Ο μεταθετικός πολυμερισμός καταλύεται από καταλυτικά συστήματα ενός, δύο, τριών, τεσσάρων ή και περισσότερων συστατικών που βασίζονται κυρίως σε μονοπυρηνικά σύμπλοκα, τα οποία αποτελούνται από στοιχεία μετάπτωσης (Ti, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Re, Co, Ru και Os), με σημαντικότερα εκείνα του μολυβδαινίου και του βολφραμίου. Τα τελευταία μπορούν να ταξινομηθούν στις παρακάτω κατηγορίες [118]:

- Αλογονίδια υψηλής οξειδωτικής κατάστασης (π.χ. $MoCl_5, WCl_6$), οξο-αλογονίδια (π.χ. $WOCl_4$), αλκοξυ-αλογονίδια (π.χ. $[(RO)_xWCl_{6-x}]$, $x=1-3$) και οξο-πλειάδες (π.χ. $[W_6O_{19}]^{2-}$), τα οποία έχουν χαμηλή ως μέτρια δραστηριότητα.
- Συστήματα που ενεργοποιούνται φωτοχημικά π.χ. $W(CO)_6/CCl_4/h\nu$, οπότε σχηματίζονται τα δραστικά διχλωροκαρβένια $[(CO)_2Cl_3W=CCl_2]$.
- Επταϋποκατεστημένα σύμπλοκα του $M(II)$ ($M = Mo, W$): μονοπυρηνικά $[MX_2(CO)_3(NCMe)_2]$, $[MX_2(CO)_3L_2]$ ($M = Mo$ ή W , $X = Cl, Br$ ή I , $L = PPh_3, AsPh_3$ ή $SbPh_3$) με τη δραστηριότητά τους να αυξάνεται σημαντικά, παρουσία μικρών ποσοτήτων οξέος κατά Lewis (π.χ. $ZrCl_4, AlCl_3$) ή ετεροδιπυρηνικά με δεσμούς $M-Sn$ και $M-Ge$ $[MCl(MCl_3)(CO)_3(NCR)_2]$, $[MCl(MCl_3)(CO)_3(\eta^2, \eta^2-C_7H_8)_2]$, ($C_7H_8 = NBD$) $[(OC)_4M(\mu-Cl)_3M(MCl_3)(CO)_3]$ ($M = Mo$ ή W , $M = Sn$ ή Ge , $R = Me, Et, ^nPr, Ph$).

Αλλυλικά παράγωγα $[M(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}(\text{CO})_2(\text{NCMe})_2]$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$), που απαιτούν προσθήκη φαινυλακετυλενίου (PA) ως συγκαταλύτη.

- Καρβενικά σύμπλοκα, τα οποία σχηματίζονται *in situ*, όπως στην περίπτωση των ετεροδιπυρηνικών, ή απομονώσιμα όπως τα καλά χαρακτηρισμένα σύμπλοκα του Katz $[(\text{OC})_5\text{W}=\text{C}(\text{Ph})\text{R}]$ ($\text{R} = \text{OMe}, \text{Ph}$) και του Schrock $[(M(\text{NAr})(\text{CHR})(\text{OR}')_2)]$, $M = \text{Mo}, \text{W}$, $\text{Ar} = \text{άρυλο}$, $\text{R} = \text{αρυλο ή αλκυλο}$, $\text{R}' = \text{CMe}_3, \text{CMe}_2\text{CF}_3, \text{CMe}(\text{CF}_3)_2, \text{C}(\text{CF}_3)_3$. Οι τελευταίοι, είναι πολύ δραστικοί και πολυμερίζουν συχνά υποστρώματα με ελεγχόμενο τρόπο.

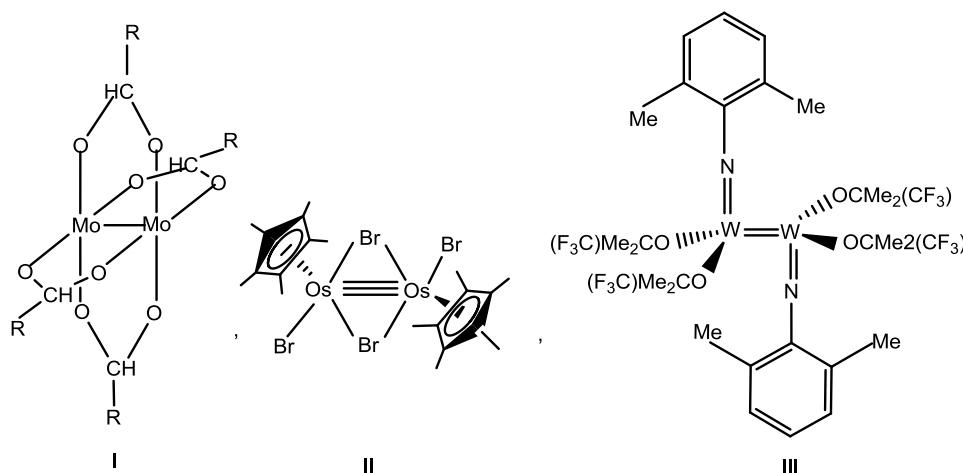
2.5. Διμεταλλικά σύμπλοκα

Τα διμεταλλικά σύμπλοκα με δεσμό μετάλλου-μετάλλου που προάγουν τον μεταθετικό πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου του νορβορνενίου, δεν είναι σε αφθονία όπως τα μονοπυρηνικά συστήματα.

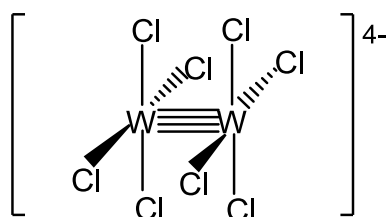
- Ουδέτερα και ιοντικά σύμπλοκα που περιλαμβάνουν τον διμεταλλικό πυρήνα $\{\text{Mo}^{\text{---}4}\text{Mo}\}^{4+}$ ($\sigma^2\pi^4\delta^2$) με μια πληθώρα υποκαταστατών (όπως CH_3COO^- , Cl^-), τα οποία συνήθως είναι δραστικά όταν ενεργοποιηθούν με AlEt_2Cl (Σχήμα 16, I) [119-120].
- Το σύμπλοκο $[\text{Cp}^*_2\text{Os}_2\text{Br}_4]$ $\{\text{Os}^{\text{---}3}\text{Os}\}^{6+}$ (Cp^* : η^5 -πενταμεθυλοκυκλοπενταδιενύλιο) όπου το μέταλλο έχει υβριδισμό $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}$ παρουσία MAO (Σχήμα 16, II) [121].
- Το $[\text{W}_2(\text{NR}')(\text{OCMeCF}_3)_2(\mu\text{-C}_2\text{H}_4)]$ ($\text{R}' = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$) που έχει διπλό δεσμό και πολυμερίζει αργά το NBE (Σχήμα 16, III) [122].

Στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του ΕΚΠΑ, κατά τη μελέτη της οξειδοαναγωγικής δραστηριότητας πλειάδων με πολλαπλούς δεσμούς μετάλλου-μετάλλου, βρέθηκε ότι τα σύμπλοκα $\text{Na}_4[\text{W}_2\text{Cl}_8]\cdot(\text{THF})_x$ ($\{\text{W}^{\text{---}4}\text{W}\}^{4+}$, $\sigma^2\pi^4\delta^2$) (Σχήμα 17) [104] και $\text{Na}[\text{W}_2\text{Cl}_7(\text{THF})_2]\cdot(\text{THF})_3$ ($\{\text{W}^{\text{---}3}\text{W}\}^{6+}$, α^2e^{-4}) (Σχήμα 18) [105] καταλύουν αποτελεσματικά τον μεταθετικό πολυμερισμό μιας ποικιλίας μονοϋποκατεστημένων αλκινίων. Το $\text{Na}_4[\text{W}_2\text{Cl}_8]\cdot(\text{THF})_x$ έδωσε πολύ καλά αποτελέσματα για τον πολυμερισμό του φαινυλακετυλενίου με απόδοση μεγαλύτερη από 90%. Η αντίδραση πραγματοποιείται πολύ γρηγορά σε CH_2Cl_2 και πιο αργά σε THF. Η αλλαγή του διαλυτή επιφέρει αφ' ενός μεν αλλαγή στην ταχύτητα της

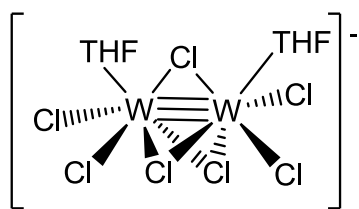
αντίδρασης και αφ' ετέρου δε στη στερεοχημεία του παραγομένου πολυμερούς (100% trans σε CH₂Cl₂, 75% cis σε THF). Το ίδιο σύμπλοκο καταλύει τον πολυμερισμό και άλλων μονο-υποκαταστημένων ακετυλενίων, αλλά είναι λιγότερο ενεργό στα δισυποκατεστημένα, με την απόδοση να μειώνεται όταν αυξάνεται η στερεοχημική παραμπόδιση. Το σύμπλοκο Na[W₂Cl₇(THF)₂](THF)₃ επίσης καταλύει αποτελεσματικά τον πολυμερισμό του φαινυλακετυλενίου, γρήγορα σε CH₂Cl₂, CCl₄ και τολουόλιο και πιο αργά σε THF και άλλους συμπλεκτικούς διαλύτες. Και σε αυτή την περίπτωση, ο διαλύτης που χρησιμοποιείται για την αντίδραση επηρεάζει τη στερεοχημεία του πολυμερούς, με το ποσοστό των *cis* διπλών δεσμών στην αλυσίδα να φτάνει το 90% για το THF. Η ιδιότητα αυτών των νέων καταλυτών να παράγουν *cis*-πολυκετυλενία έχει ιδιαίτερη σημασία, καθώς τους διαφοροποιεί από τα μονοπυρηνικά αλογονίδια του βολφραμίου [128-129]. Η καταλυτική δραστηρότητα του συμπλόκου Na[W₂Cl₇(THF)₂](THF)₃ έχει μελετηθεί και σε αντιδράσεις ROMP [47], όπου επίσης έχει βρεθεί ότι δίνει πολυμερή με υψηλά ποσοστά *cis* διπλών δεσμών.



Σχήμα 16: Δομή συμπλόκων μολυβδαινίου (I), [Cp*₂Os₂Br₄] (II) και [W₂(NR')(OCMeCF₃)₂(μ-C₂H₄)] (R' = 2,6-Me₂C₆H₃) (III)



Σχήμα 17: Η δομή του συμπλόκου Na₄[W₂Cl₈](THF)_x ({W⁴W⁴}, σ²π⁴δ²)



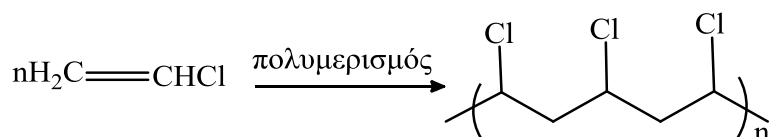
Σχήμα 18: Η δομή του συμπλόκου $\text{Na}[\text{W}_2\text{Cl}_7(\text{THF})_2] \cdot (\text{THF})_3$ ($\{\text{W}^3\text{-W}\}^{6+}$, α^2e^4)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΗ

3.1. Βασικές έννοιες

Ένα πολυμερές (polymer) ή μακρομόριο (macromolecule) είναι ένα μεγάλο μόριο που αποτελείται από την επανάληψη μικρών δομικών μονάδων, οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς. Συνήθως ο όρος «μακρομόριο» ή «πολυμερές» δίνεται σε μόρια με περισσότερες από δέκα δομικές μονάδες. Τα μόρια με δέκα ή λιγότερες από δέκα δομικές μονάδες ονομάζονται ολιγομερή (oligomers) (Σχήμα 19).



Σχήμα 19: Τρόπος σύνδεσης

Ο αριθμός των μονομερικών στοιχείων του μακρομορίου ονομάζεται βαθμός πολυμερισμού, X (degree of polymerization) και δίνεται από τον τυπο:

$$X = \frac{M}{M_o}$$

Όπου M το κατ' αριθμό μέσο μοριακό βάρος του πολυμερούς και M_o το μοριακό βάρος του μονομερούς.

3.2. Ταξινόμηση πολυμερών

Γενικά, τα πολυμερή ταξινομούνται σε δυο μεγάλες κατηγορίες: στα φυσικά πολυμερή και τα παράγωγα τους (π.χ. πρωτεΐνες, κυτταρίνη, οξική και νιτρική κυτταρίνη, κλπ) και στα συνθετικά πολυμερή (π.χ. πολυαιθυλένιο, πολυστυρένιο, πολυαμίδια, πολυεστέρες, κλπ).

Τα συνθετικά πολυμερή μπορούν να διαιρεθούν με τη σειρά τους, ανάλογα με τη χημική τους δομή, με τη συμπεριφορά τους στη θέρμανση και την ιδιότητα που κυριαρχεί στη χρησιμοποίησή τους, κ.α.

3.2.1. Η ταξινόμηση των συνθετικών πολυμερών ανάλογα με τη χημική τους δομή

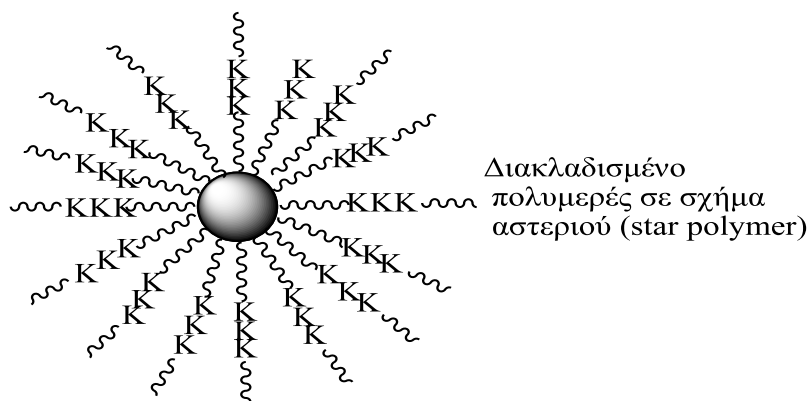
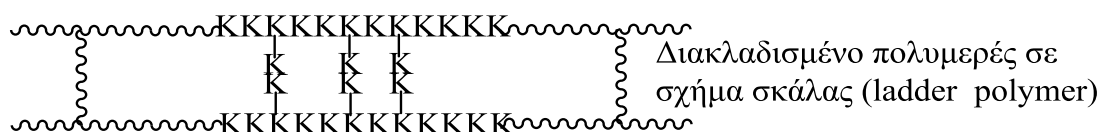
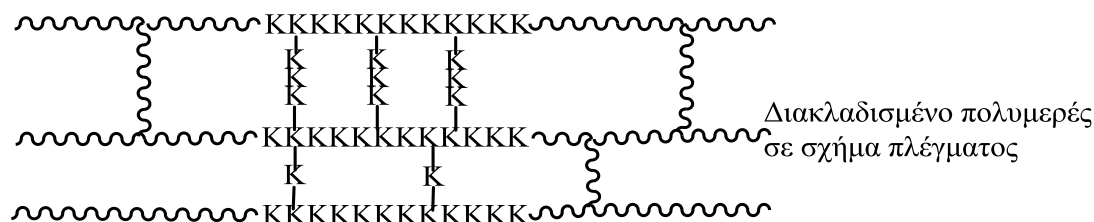
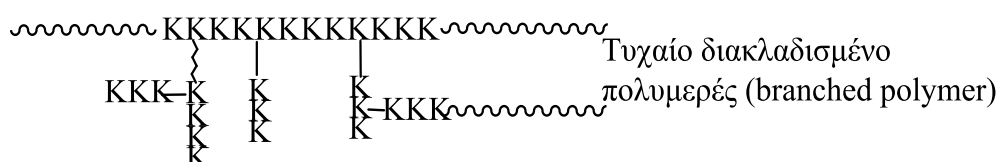
Ανάλογα με τη χημική τους δομή τα πολυμερή διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: στα ομοπολυμερή (homopolymers) και στα συμπολυμερή (copolymers).

Ομοπολυμερή είναι τα πολυμερή που προέρχονται από την επανάληψη μιας και της αυτής δομικής μονάδας (K). Τα συμπολυμερή προέρχονται από την επανάληψη δυο (K,T) ή περισσότερων δομικών μονάδων. Τα ομοπολυμερή υποδιαιρούνται:

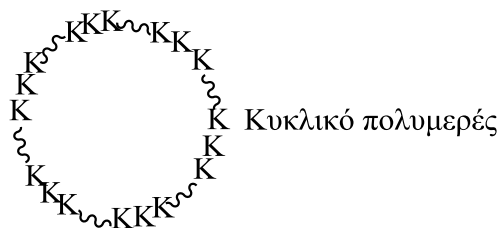
- Στα γραμμικά ομοπολυμερή (linear homopolymers)



- Στα διακλαδισμένα ομοπολυμερή (branched homopolymers)



- Κυκλικά ομοπολυμερή (cyclic ή ring homopolymers)



Τα συμπολυμερή που προέρχονται από δυο μονομερή (K) και (T) υποδιαιρούνται σε:

- τυχαία (random) ή στατιστικά (statistical) συμπολυμερή, όταν η επανάληψη των δομικών μονάδων K και T είναι τυχαία ή ακολουθεί κάποιο στατιστικό κανόνα, αντίστοιχα



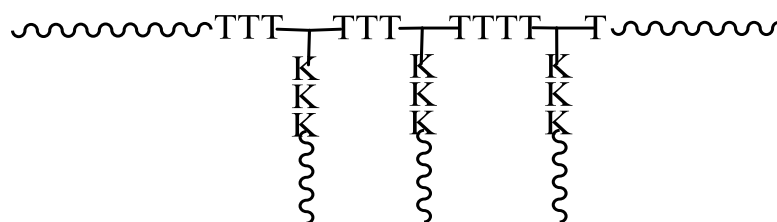
- εναλλασσόμενα (alternating) συμπολυμερή, όταν τα K και T εναλλάσσονται διαδοχικά



- Κατά συστάδες (block) συμπολυμερή, όταν αποτελούνται από 2, 3 ή περισσότερες συστάδες δομικών μονάδων



- Εμβολιασμένα (graft) συμπολυμερή, όταν η κυρία αλυσίδα αποτελείται από τη μια δομική μονάδα και οι κλάδοι από την άλλη δομική μονάδα.

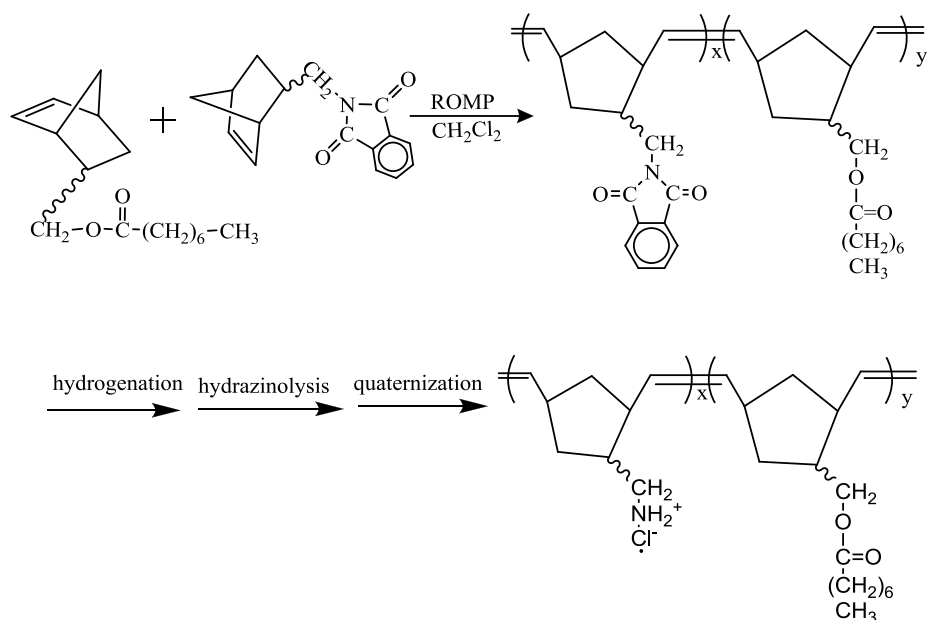


Τα τελευταία χρόνια διάφορα είδη συμπολυμερών κυκλοολεφινών έχουν εμφανιστεί στη βιομηχανία. Τα συμπολυμερή αυτά έχουν μεγάλο ενδιαφέρον αφού εφαρμόζονται σε διάφορους τομείς όπως στην ιατρική και βιοϊατρική για τον εγκλωβισμό φαρμάκων [140] και πρωτεϊνών, τη νανοτεχνολογία και την ηλεκτρονική. Βρίσκουν επίσης εμπορικές εφαρμογές ως κόλλες [141], χρώματα, καλλυντικά και απορρυπαντικά. Μέσω του μεταθετικού

πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου του 5-(οκταν-μεθυλ)δικυκλο[2,2,1]επτ-2-ενίου και 5-(φθαλιμιδο-μεθυλ)δικυκλο[2,2,1]επτ-2-ενίου (Σχήμα 20) λαμβάνονται αμφίφιλα πολυνορβορνένια, που περιέχουν στην υδρόφιλη συστάδα αμμωνιακά άλατα και στην υδρόφοβη αλκυλικές ομάδες εστέρα. Τα συγκεκριμένα τυχαία συμπολυμερή έχουν τέλεια σφαιρική μορφολογία και το υδρόφιλο τμήμα τους είναι υψηλότερο του 80 mol%. Η χρήση των πολυνορβορνενίων αυτών μπορεί να βρεθεί στον εγκλωβισμό φαρμάκων [142].

Ο διμεθυλο-εστέρας του νορβορνενίου και τα διάφορα παράγωγα του νορβορνενίου που χρησιμοποιήθηκαν ως υδρόφοβα καθώς και το υδρόφιλο τμήμα που σχηματίστηκε με υποκατεστημένο μονομερές αιθυλενο-γλυκόλης [143] είναι παραδείγματα των συμπολυμερών με μεταθετικό πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου.

Τυχαία συμπολυμερή των exo-5-(βενζυλοξυ)νορβορνενίου και exo-5-[(4-τετρα-βουτυλ)βενζυλοξυ] σχηματίστηκαν με μεταθετικό πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου με καταλύτη τύπου Grubbs [144-147].



Σχήμα 20: Σχηματισμός τυχαίων συμπολυμερών του 5-(οκταν-μεθυλ)δικυκλο[2,2,1]επτ-2-ενίου και του 5-(φθαλιμιδο μεθυλ)δικυκλο[2,2,1]επτ-2-ενίου

3.2.2. Ταξινόμηση των συνθετικών πολυμερών ανάλογα με τη συμπεριφορά τους στην θέρμανση

Με αυτή τη διαίρεση τα συνθετικά πολυμερή διαιρούνται σε θερμοπλαστικά (thermoplastic) και σε θερμοσκληρυνόμενα (thermosetting) πολυμερή.

Θερμοπλαστικά είναι τα πολυμερή που μαλακώνουν (και επομένως μπορούν να μορφοποιηθούν) με αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από μια ορισμένη τιμή, τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, T_g (Glass Transition Temperature). Φυσικά, όταν ψυχθούν ανακτούν τις αρχικές τους ιδιότητες. Θεωρητικά μπορούν να μορφοποιηθούν άπειρες φορές με θέρμανση επειδή δεν μεταβάλλεται η χημική τους δομή. Αποτελούνται κυρίως από γραμμικά μακρομόρια. Κατά τη θέρμανση μεταβάλλεται μόνο η σχετική θέση των μακρομορίων και όχι η χημική τους δομή.

Τα θερμοσκληρυνόμενα είναι τα πολυμερή που μεταβάλλουν, όχι αντιστρεπτά, τις αρχικές τους ιδιότητες με θέρμανση πάνω από μια ορισμένη θερμοκρασία, παρουσία συνήθως ορισμένων χημικών ενώσεων.

Τα μακρομόρια αυτών των πολυμερών (παρουσία ορισμένων χημικών ενώσεων) ενώνονται μεταξύ τους με θέρμανση και σχηματίζουν μακρομοριακά πλέγματα. Δεν ανακτούν τις αρχικές τους ιδιότητες και δεν ξαναμορφοποιούνται με θέρμανση. Εκτός από τη σχετική θέση των μακρομορίων μεταβάλλεται και η χημική τους δομή.

3.2.3. Η διαίρεση των συνθετικών πολυμερών ανάλογα με την ιδιότητα που κυριαρχεί στην χρήση τους

Τα πολυμερή που κυκλοφορούν στο εμπόριο διακρίνονται σε συνθετικές ίνες, σε ελαστομερή και σε πλαστικά. Τα πολυμερή που έχουν την ικανότητα να σχηματίζουν ίνες μεγάλης αντοχής ανήκουν στην κατηγορία των συνθετικών ινών.

Ελαστομερή είναι τα πολυμερή που όταν υποστούν βουλκανισμό μπορούν να αυξήσουν τις διαστάσεις τους, τουλάχιστον 100%, με την επίδραση εξωτερικής δύναμης και να έλθουν πάλι στις αρχικές τους διαστάσεις μετά την απομάκρυνση της εξωτερικής δύναμης.

Πλαστικά πολυμερή είναι εκείνα που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή φιλμ επιχρισμάτων και διαφόρων άλλων αντικειμένων.

Ένα πολυμερές μπορεί να ανήκει σε δυο κατηγορίες. Οι διάφορες κατηγορίες των πολυμερών έχουν διάφορες μηχανικές ιδιότητες. Τα σκληρά πλαστικά και οι συνθετικές ίνες χαρακτηρίζονται από μεγάλο μέτρο ελαστικότητας και μικρές επιμηκύνσεις, ενώ τα ελαστομερή χαρακτηρίζονται από μικρό μέτρο ελαστικότητας και μεγάλες επιμηκύνσεις. Τα εύκαμπτα πλαστικά χαρακτηρίζονται από ενδιάμεσες τιμές του μέτρου ελαστικότητας και επιμήκυνσης.

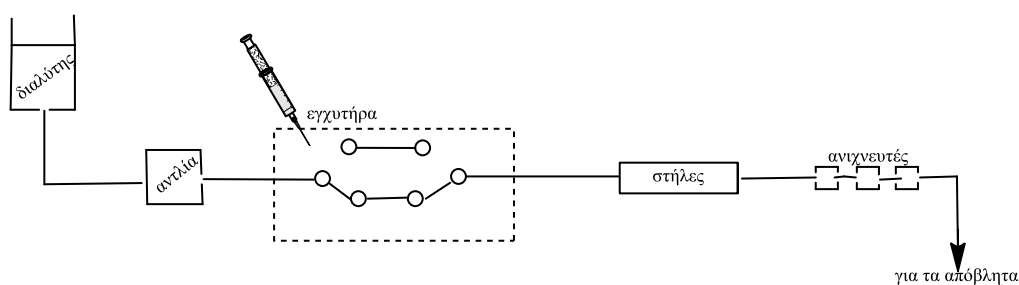
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

4.1. Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (size exclusion chromatography, SEC) ή χρωματογραφία διαπερατότητας μέσω πηκτής (gel permeation chromatography, GPC) αποτελεί μια μέθοδο χαρακτηρισμού των πολυμερών τόσο σε εργαστηριακή όσο και σε βιομηχανική κλίμακα. Είναι απλή μέθοδος, δεν είναι χρονοβόρα, είναι δυνατός ο υπολογισμός του μοριακού βάρους και της κατανομής μοριακών βαρών και υπάρχει η δυνατότητα σύνδεσης με ιξωδομετρία τριχοειδούς σωλήνα.

Στο Σχήμα 21 δίνεται μια απλουστευμένη εικόνα του χρωματογράφου αποκλεισμού μεγεθών.



Σχήμα 21: Σχηματική αναπαράσταση συσκευής SEC

Η διαδικασία έχει ως εξής: αραιό διάλυμα πολυμερούς ενίεται σε ποσότητα διαλύτη που ρέει με σταθερή παροχή, η οποία εξασφαλίζεται από κατάλληλη αντλία. Το πολυμερές παρασύρεται από το διαλύτη στις στήλες του οργάνου, όπου πραγματοποιείται η διαδικασία διαχωρισμού. Οι στήλες περιέχουν τη στατική φάση, δηλαδή κόκκους από ένα πορώδες υλικό. Τα μικρά μόρια μπορούν να περνούν τόσο μεταξύ των κόκκων, όσο και να εισχωρούν μέσα στους πόρους των κόκκων με αποτέλεσμα να καθυστερεί η έκλουσή τους από τη στήλη. Αντίθετα, τα μεγάλα σωματίδια με διαστάσεις μεγαλύτερες από το μέγεθος των πόρων δεν μπορούν να διέλθουν μέσα από αυτούς, με συνέπεια να κινούνται μόνο μεταξύ των κόκκων και να εκκλύονται πρώτα. Μόρια με ενδιάμεσο μέγεθος μπορούν να εισχωρούν σε μερικούς από τους πόρους του κοκκώδους υλικού εμφανίζοντας διαφορετικό βαθμό καθυστέρησης στο υλικό της στήλης. Έτσι, τελικά, ο διαχωρισμός των διαλυμένων στην κινητή φάση

υλικών επιτυγχάνεται ανάλογα με το μέγεθος τους με τα μόρια μεγαλύτερου μεγέθους να εκκλύονται πρώτα και να ακολουθούν κατόπιν μόρια κατά σειρά μειούμενου μεγέθους. Η πορεία του διαχωρισμού παρακολουθείται συνεχώς μέσω κατάλληλων ανιχνευτών που συνδέονται σε σειρά με τις στήλες.

Ο συνολικός όγκος που περιέχεται σε ένα σύστημα χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών, από το σημείο στο οποίο εισάγεται το δείγμα ως τον ανιχνευτή, είναι το άθροισμα του κενού όγκου, V_0 , δηλαδή του όγκου που βρίσκεται ανάμεσα στους κόκκους, και του εσωτερικού όγκου, V_i , δηλαδή του όγκου που καταλαμβάνουν οι πόροι των κόκκων. Ο όγκος του διαλύτη που χρειάζεται για την έκλυση ενός πολυμερούς χαρακτηρίζεται ως όγκος εκλούσης, V_e (elution ή retention volume), και μπορεί να περιγραφεί από τον τύπο:

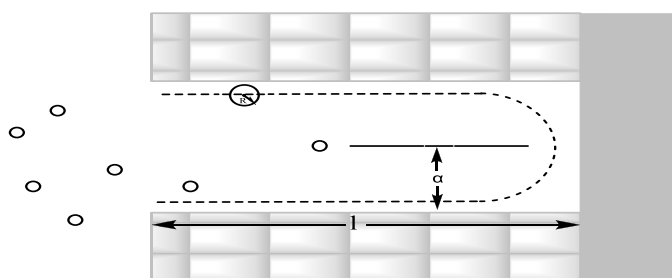
$$V_e = V_0 + KV_i,$$

όπου K το κλάσμα του εσωτερικού όγκου των πόρων που καταλαμβάνει από το συγκεκριμένο πολυμερές. Τα μικρά μόρια μπορούν να διαπερνούν όλους τους πόρους των κόκκων και κατά συνέπεια στην περίπτωση αυτή $K = 1$ και $V_e = V_0 + V_i$. Τα πολύ μεγάλα μόρια δεν μπορούν να διέλθουν από κανέναν πόρο και έτσι για αυτά θα ισχύει $K = 0$ και $V_e = V_0$. Για μόρια με ενδιάμεσο μέγεθος θα είναι $0 < K < 1$ και όσο μεγαλύτερα είναι αυτά τόσο μικρότερη θα είναι η τιμή του K .

Το K μπορεί να θεωρηθεί και ως η σταθερά κατανομής ενός συστατικού μεταξύ της κινητής και της στατικής φάσης. Έτσι, αν C_i η συγκέντρωση ενός συστατικού στο εσωτερικό των πόρων και C_0 στον κενό χώρο μεταξύ των κόκκων, τότε θα ισχύει ο τύπος:

$$K = \frac{C_i}{C_0}$$

Με τη χρήση ενός απλού μοντέλου μπορεί να γίνει κατανοητό ότι η K εξαρτάται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των διαλυμένων συστατικών και των πόρων. Έστω ότι τα διαλυμένα μόρια είναι σφαιρικά με ακτίνα R και οι πόροι του υλικού της στήλης είναι κυλινδρικοί με ακτίνα a και μήκος l (Σχήμα 22).

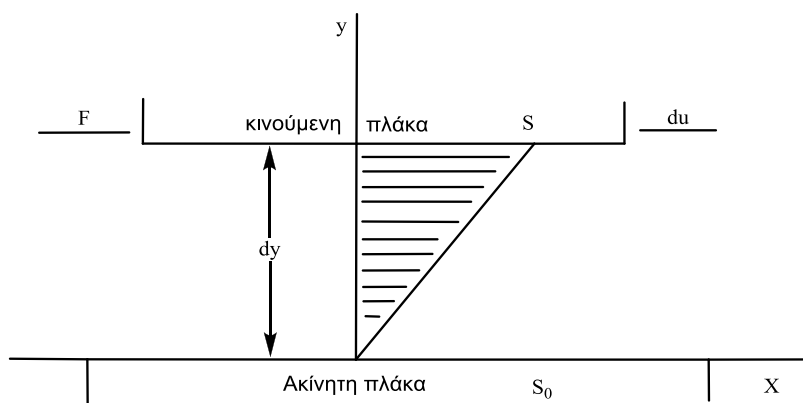


Σχήμα 22: Σχηματική αναπαράσταση του αποκλεισμού μεγεθών σε κυλινδρικό πόρο σφαιρικών σωματιδίων ακτίνας R

4.2. Ιξωδομετρία αραιών διαλυμάτων

Η ιξωδομετρία σε αραιά διαλύματα αποτελεί μια από τις απλούστερες μεθόδους χαρακτηρισμού των πολυμερών. Ωστόσο, παρέχει πλήθος χρήσιμων πληροφοριών, όπως το ιξωδομετρικό μοριακό βάρος, τις αδιατάρακτες διαστάσεις, την ευκαμψία των πολυμερικών αλυσίδων κλπ. Επίσης, με την ιξωδομετρία μπορούν να μελετηθούν οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ πολυμερούς και διαλύτη, φαινόμενα συσσωμάτωσης και μυκκηλίωσης, η ύπαρξη διακλαδώσεων κ.ά. Είναι σημαντική μέθοδος χαρακτηρισμού των μακρομορίων.

Το ιξώδες ενός υγρού αντικατοπτρίζει την αντίστασή του στη ροή. Έστω ένα λεπτό στρώμα υγρού τοποθετημένο ανάμεσα σε δυο παράλληλες πλάκες, που έχουν επιφάνεια A και απέχουν απόσταση dy (Σχήμα 23).



Σχήμα 23: Κατανομή ταχυτήτων σε ένα υγρό που βρίσκεται μεταξύ δύο παράλληλων επιφανειών

Θεωρείται ότι η κάτω πλάκα είναι ακίνητη, ενώ η επάνω κινείται με ταχύτητα du , με την επίδραση μιας δύναμης F . Αν η ροή παραμένει στρωτή, οι διαδοχικές στοιβάδες του υγρού κινούνται με καθορισμένη ταχύτητα η μια

προς την άλλη. Έτσι, το στοιχειώδες στρώμα υγρού που εφάπτεται της ακίνητης επιφάνειας παραμένει ακίνητο. Στις διαδοχικές στοιβάδες του υγρού ο λόγος du/dy παραμένει σταθερός και ισχύει:

$$\frac{F}{A} = \eta \left(\frac{du}{dy} \right)$$

Ο συντελεστής αναλογίας, η , καλείται απολυτό ιξώδες ή απλά ιξώδες του υγρού και μετράται σε poise. Το ένα poise αντιστοιχεί σε dyne sec cm^{-2} . Για την ιξωδομετρία σε αραιά διαλύματα μεγαλύτερη σημασία έχουν τα σχετικά ιξωδομετρικά μεγέθη που ορίζονται ως εξής:

Σχετικό ιξώδες, η_r : είναι ο λόγος του ιξώδους του διαλύματος (η) προς το ιξώδες του καθαρού διαλύτη (η_0)

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0}$$

Το ιξώδες του διαλύματος είναι μεγαλύτερο αυτού του διαλύτη και κατά συνέπεια θα είναι $\eta_r > 1$.

Ειδικό ιξώδες, η_{sp} : ορίζεται από τη σχέση:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$$

και κατά συνέπεια :

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1$$

Ανηγγμένο ιξώδες η_{red} : εκφράζει το λόγο του ειδικού ιξώδους προς τη συγκέντρωση του διαλύματος :

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C}$$

Εσωτερικό ιξώδες, $[\eta]$: είναι η οριακή τιμή του ανηγμένου ιξώδους σε άπειρη αραιώση:

$$\eta = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C}$$

Από τα παραπάνω μεγέθη, το σχετικό ιξώδες δείχνει πόσο μεγαλύτερο είναι το ιξώδες του διαλύματος από αυτό του καθαρού διαλύτη, το ειδικό ιξώδες εκφράζει τη σχετική αύξηση του ιξώδους στο διάλυμα σε σχέση με το διαλύτη, το ανηγμένο ιξώδες δίνει την σχετική αύξηση του ιξώδους ανά μονάδα συγκέντρωσης, ενώ τέλος το εσωτερικό ιξώδες εκφράζει την ενδογενή ιδιότητα της πολυμερικής αλυσίδας να αυξάνει το ιξώδες ενός διαλύτη. Έτσι, το εσωτερικό ιξώδες είναι το μέγεθος που παρέχει πληροφορίες σε μοριακό επίπεδο. Κατά συνέπεια κύριος στόχος των ιξωδομετρικών μετρήσεων είναι ο προσδιορισμός του εσωτερικού ιξώδους και η μετέπειτα συσχέτισή του με ιδιότητες της μακρομοριακής αλυσίδας [148-163].

4.3. Θερμικές Μέθοδοι

Οι θερμικές μέθοδοι ανάλυσης κατατάσσονται στις πιο σημαντικές μεθόδους για το χαρακτηρισμό των πολυμερών. Η θερμική ανάλυση ορίζεται ως μια ομάδα τεχνικών με τις οποίες μετράται η μεταβολή μιας φυσικής ιδιότητας της ουσίας που μελετάται συναρτήσει της θερμοκρασίας, καθώς το δείγμα υποβάλλεται σε μια καθορισμένη θερμική κατεργασία υπό ελεγχόμενες συνθήκες.

Κάποια χαρακτηριστικά παραδείγματα των μεθόδων αυτών είναι η διαφορική θερμική ανάλυση (DTA), η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC), η θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) και η θερμική οπτική ανάλυση (TOA).

Κάποια από τα πλεονεκτήματα των θερμικών μεθόδων είναι τα εξής:

- Παρουσιάζουν ταχύτητα και ακρίβεια, χωρίς ιδιαίτερες πειραματικές δυσκολίες.
- Έχει αναπτυχθεί στο εμπόριο κατάλληλη οργανολογία με ποικιλία μοντέλων.
- Απαιτείται μια μικρή ποσότητα δείγματος (της τάξεως των mg).
- Παρέχουν πολλές πληροφορίες για μεγάλο εύρος ιδιοτήτων του δείγματος.

Η θερμοσταθμική ανάλυση (thermogravimetric analysis, TGA) είναι μια αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της θερμικής σταθερότητας ενός υλικού και της διάσπασής του σε πτητικά συστατικά, μέσω παρακολούθησης της μεταβολής του βάρους που λαμβάνει χώρα κατά τη

θέρμανση του δείγματος. Η μέτρηση γίνεται στον αέρα ή σε αδρανή ατμόσφαιρα και το βάρος καταγράφεται ως συνάρτηση της γραμμικά αυξανόμενης θερμοκρασίας. Η μέγιστη θερμοκρασία επιλέγεται ώστε το βάρος του δείγματος να μένει σταθερό στο τέλος του πειράματος, υποδεικνύοντας ότι οι χημικές μετατροπές έχουν ολοκληρωθεί.

Οι εφαρμογές της μεθόδου TGA στα πολυμερή αφορούν τον προσδιορισμό της θερμικής σταθερότητας των πολυμερών, την ανάλυση της σύστασής τους και την ταυτοποίηση των πολυμερών μέσω του μοτίβου της αποσύνθεσής τους. Επίσης, οι καμπύλες TGA χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της κινητικής της θερμικής διάσπασης των πολυμερών.

4.4. Θερμοκρασία Υαλώδους μετάπτωσης

Τα πολυμερή διακρίνονται σε άμορφα και κρυσταλλικά. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, T_g , είναι η θερμοκρασία μετάβασης των πολυμερών από την υαλώδη στην ελαστομερική περιοχή, που σημαίνει πως κατά τη μετάβαση αυτή τα σκληρά και εύθραυστα πολυμερή μετατρέπονται σε μαλακά και εύκαμπτα.

Στην ελαστομερή κατάσταση, τα πολυμερή χαρακτηρίζονται από ενεργοποιημένες τμηματικές κινήσεις, ενώ οι μοριακές κινήσεις διατηρούνται “παγωμένες”. Κατά τη θέρμανση ενός δείγματος στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ενεργοποιούνται οι τμηματικές κινήσεις της μακρομοριακής αλυσίδας.

Για να μελετηθεί το φαινόμενο υαλώδους μετάπτωσης καθώς και οι αλλαγές που συμβαίνουν στις ιδιότητες του δείγματος κατά τη μετάπτωση αυτή έχουν διατυπωθεί διάφορες θεωρίες.

Σύμφωνα με τους Flory και Fox, όταν ο ελεύθερος όγκος του υλικού πλησιάζει μια χαμηλή σταθερή τιμή που δεν μεταβάλλεται με περαιτέρω μείωση της θερμοκρασίας κάτω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, T_g , τότε λέμε ότι συμβαίνει στο υλικό υαλώδης μετάπτωση.

Γενικά, η υαλώδης μετάπτωση είναι μια διαδικασία χαλάρωσης που εξαρτάται από το χρόνο και τη θερμοκρασία. Στην υαλώδη περιοχή δεν μπορούμε να έχουμε κίνηση τμημάτων των μακρομορίων σε μεγάλη κλίμακα, διότι η διαθέσιμη θερμική ενέργεια δεν είναι αρκετή για την περιστροφή γύρω από

τους απλούς δεσμούς. Όμως, καθώς η θερμοκρασία ανεβαίνει, ο ελεύθερος όγκος αυξάνεται αρκετά ώστε η κίνηση των τμημάτων του μορίου να είναι δυνατή. Αυτή η μετάπτωση λαμβάνει χώρα σε μια συγκεκριμένη περιοχή θερμοκρασιών, η οποία είναι το όριο μεταξύ υαλώδους και ελαστομερούς κατάστασης. Γύρω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης μερικές ιδιότητες, όπως π.χ. το ιξώδες, η θερμοχωρητικότητα, ο συντελεστής θερμικής διαστολής υφίστανται μια απότομη αλλαγή, ενώ άλλες ιδιότητες, όπως π.χ. ο όγκος, η ενθαλπία, η εντροπία αλλάζουν βαθμιαία.

Όσον αφορά στα συμπολυμερή, η τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης, επηρεάζεται από την χημική δομή τους, τη σύνθεση και την κατανομή των μονομερικών σειρών (την ακολουθία των μονομερών στην μακρομοριακή αλυσίδα).

Οι θερμικές ιδιότητες του συμπολυμερούς επηρεάζονται από τη χημική δομή του, τη σύνθεση και την κατανομή των μονομερικών σειρών. Διάφορες σχέσεις υπάρχουν για να περιγράψουν την επίδραση αυτών των παραμέτρων στην θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του συμπολυμερούς. Η απλούστερη εξίσωση, που περιγράφει την επίδραση της σύνθεσης για την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, είναι η εξίσωση των Di Marzio και Gibbs [164]:

$$Tg = m_1 Tg_1 + m_2 Tg_2$$

όπου m_1, m_2 : τα μοριακά κλάσματα των αντίστοιχων μονομερών.

Μια παρόμοια εξίσωση προτάθηκε από τον Fox [165], η οποία συσχετίζει τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του συμπολυμερούς με τις σχετικές ποσότητες του καθενός μονομερούς:

$$\frac{1}{Tg} = \frac{w_1}{Tg_1} + \frac{w_2}{Tg_2}$$

όπου w_1, w_2 : τα γραμμομοριακά κλάσματα των μονομερικών μονάδων της αλυσίδας.

Οι παραπάνω εξισώσεις, όμως, εμφανίζουν συχνά μεγάλες θετικές αποκλίσεις, λόγω του ότι βασίζονται μόνο στη θερμοδυναμική και σε θεωρίες

“ελεύθερου όγκου” της μετάπτωσης ύαλου χωρίς να λαμβάνουν υπόψιν την ακολουθία των μονομερών εντός της αλυσίδας του πολυμερούς.

Γενικά, η αλληλουχία των μονομερών στην αλυσίδα ενός συμπολυμερούς είναι μια σημαντική παράμετρος που καθορίζει την T_g ενός τυχαίους συμπολυμερούς

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΠΟΡΕΙΕΣ

5.1. Γενικά

Οι πειραματικές διεργασίες έγιναν σε αδρανείς συνθήκες σε ξηρό θάλαμο (dry box, $O_2 < 1$ ppm, $H_2O < 1$ ppm) και σε γραμμές κενού / αδρανούς ατμόσφαιρας χρησιμοποιώντας τις τεχνικές «Schlenk» και «Syringe». Όλα τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν 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 υγρασίας. Οι διαλύτες και τα αντιδραστήρια αγοράστηκαν από την Aldrich. Το τολουόλιο και το τετραϋδροφουράνιο (THF) αποστάζονται σε αδρανείς συνθήκες παρουσία νατρίου και βενζοφαινόνης (Na/Ph₂CO), η μεθανόλη παρουσία Na και το CH₂Cl₂ παρουσία P₄O₁₀. Οι διαλύτες πριν τη χρήση τους αποξυγονώνονται με την τεχνική “Freeze–rump thaw”, εκτός από τη μεθανόλη που αποξυγονώνεται με διαβίβαση Ar για τουλάχιστον 30 min. Η διαδικασία ξήρανσης των μονομερών νορβορνεπίου (NBE) και του νορβορναδιενίου (NBD) αναφέρεται αναλυτικά παρακάτω. Οι δευτεριωμένοι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για τα φάσματα NMR αγοράστηκαν από την Aldrich.

5.2. Χρησιμοποιούμενα όργανα και τεχνικές

Τα φάσματα ¹H NMR μετρήθηκαν σε φασματοφωτόμετρο Varian 300 Unity Plus. Σε όλες τις περιπτώσεις οι χημικές μετατοπίσεις αναφέρονται ως προς τον δευτεριωμένο διαλύτη (CDCl₃).

Τα μοριακά βάρη προσδιορίστηκαν με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC) με τη χρήση της αντλίας Waters 410 και ανιχνευτή δείγματος Waters U6K. Ο φέρων διαλύτης ήταν THF. Το όργανο έχει βαθμονομηθεί σύμφωνα με τα διεθνή πρότυπα για μοριακά βάρη εύρους 4.000-900.000.

Η θερμική σταθερότητα των (συμ)πολυμερών μελετήθηκε με θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) με χρήση οργάνου TGA Q50 της TA Instruments. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε χωνευτήρια από λευκόχρυσο. Ένα άδειο χωνευτήριο χρησιμοποιήθηκε ως αναφορά. Τα δείγματα θερμάνθηκαν από τη

θερμοκρασία περιβάλλοντος έως 800 °C υπό ροή N₂ 60 mL/min με ταχύτητα θέρμανσης 10°C/min.

Οι μετρήσεις διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) έγιναν σε όργανο DSC 2910 της TA Instruments. Τα δείγματα θερμάνθηκαν και ψύχθηκαν σε ταχύτητα 10°C/min. Σε όλες τις περιπτώσεις ελήφθησαν τα αποτελέσματα της δεύτερης θέρμανσης.

Τα ιξωδομετρικά δεδομένα αναλύθηκαν σύμφωνα με την εξίσωση Huggins:

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k_H[\eta]^2c + \dots$$

Καθώς και την εξίσωση Kraemer:

$$\ln\eta_r/c = [\eta] + k_K[\eta]^2c + \dots$$

όπου η_r , η_{sp} και $[\eta]$ τα σχετικά, ειδικά και εσωτερικά ιξώδη, αντίστοιχα, και k_H και k_K οι σταθερές Huggins και Kraemer αντίστοιχα. Όλες οι μετρήσεις έγιναν στους 25°C με χρήση ιξωδομέτρων Cannon-Ubbelohde με αυτόματο χρονομετρητή ροής Schott-Geräte (Hofheim, Germany) AVS 410.

5.3. Καθαρισμός Νορβορνενίου

Σε απεσταγμένο και αποξυγονωμένο διχλωρομεθάνιο προστίθεται υδρίδιο του ασβεστίου και η προς ξήρανση ποσότητα μονομερούς (νορβορνενίου). Όλη η προετοιμασία γίνεται σε αδρανείς συνθήκες, και το μίγμα παραμένει υπό ανάδευση για τουλάχιστον 24 h. Ακολουθώντας, γίνεται απόσταξη υπό κενό στο μίγμα μας και το διάλυμα του μονομερους συλλέγεται με τη χρησιμοποίηση ψυχρής παγίδας «trap to trap».

5.4. Καθαρισμός Νορβορναδιενίου

Αρχικά το μονομερές διέρχεται από στήλη Al₂O₃ (ουδέτερη) για να απομακρυνθεί η υγρασία και έπειτα γίνεται αποξυγόνωση.

5.5. Καθαρισμός διαλυτών

5.5.1 Καθαρισμός Τετραϋδροφουρανίου (THF)

Τοποθετείται 1 L THF σε σφαιρική φιάλη 2 L, 20 g βενζοφαινόνης (Ph₂CO) και 10 g σύρματος Na. Το διάλυμα βράζεται έως ότου αποκτήσει βαθύ μπλε χρώμα, το οποίο υποδεικνύει ότι έχουν απομακρυνθεί τα υπεροξειδία και η υγρασία (~1 h).

5.5.2 Καθαρισμός διχλωρομεθανίου (CH_2Cl_2)

Σε σφαιρική φιάλη που περιέχει CH_2Cl_2 προστίθεται 0,5-1 % w/v πεντοξειδίου του φωσφόρου (P_2O_5). Περίσσεια P_2O_5 πρέπει να αποφεύγεται, διότι οδηγεί στον σχηματισμό ενός πορτοκαλί πολυμερούς. Στη συνέχεια θερμαίνεται για 1 h και μετά αποστάζεται.

5.5.3 Καθαρισμός τολουολίου (PhMe)

Τοποθετείται 1 L PhMe σε σφαιρική φιάλη 2 L, 20 g βενζοφαινόνης (Ph_2CO) και 10 g σύρματος Na. Το διάλυμα βράζεται έως ότου αποκτήσει βαθύ μπλε χρώμα, το οποίο υποδεικνύει ότι έχουν απομακρυνθεί τα υπεροξείδια και η υγρασία (~1 h).

5.5.4 Καθαρισμός μεθανόλης (CH_3OH)

Σε σφαιρική φιάλη που περιέχει CH_3OH προστίθεται ποσότητα Na, ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία. Αφού αντιδράσει όλη η ποσότητα του Na αποστάζεται το διάλυμα.

5.5.5 Καθαρισμός χλωροβενζολίου (PhCl)

Σε σφαιρική φιάλη που περιέχει χλωροβενζολίο προστίθεται 0,5-1 % w/v πεντοξειδίου του φωσφόρου (P_2O_5) ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία. Περίσσεια P_2O_5 πρέπει να αποφεύγεται διότι οδηγεί στον σχηματισμό ενός πορτοκαλί πολυμερούς. Θέρμανση για 1 h και μετά αποστάζεται.

5.5.6 Καθαρισμός διαιθυλαιθέρα (Et_2O)

Τοποθετείται 1 L Et_2O σε σφαιρική φιάλη 2 L, 20 g βενζοφαινόνης (Ph_2CO) και 10 g σύρματος Na. Το διάλυμα βράζεται έως ότου αποκτήσει βαθύ μπλε χρώμα, το οποίο υποδεικνύει ότι έχουν απομακρυνθεί τα υπεροξείδια και η υγρασία (~1 h).

5.5.7 Καθαρισμός πεντανίου ($^n\text{C}_5\text{H}_{12}$)

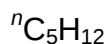
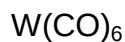
Σε σφαιρική φιάλη που περιέχει πεντάνιο προστίθεται ποσότητα Na, ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία. Αφού σταματήσει να αντιδράει το Na αποστάζεται το διάλυμα.

5.6. Παρασκευή αμαλγάματος Hg/Na (0,487% Na)

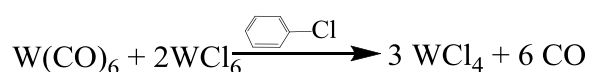
Ζυγίζονται 1,6 g Na και διαλύονται σε 30 mL τολουολίου. Η διάλυση γίνεται με θέρμανση. Στη συνέχεια προστίθενται 20 mL Hg. Αρχικά στάγδην, όπου παρατηρείται έντονος βρασμός, και στη συνέχεια πιο γρήγορα. Το αμάλαμα αφού διηθηθεί, τιτλοδοτείται με οπισθογκομέτρηση με HCl/NaOH.

5.7. Παρασκευή τετραχλωριούχου βολφραμίου (WCl_4)

Αντιδραστήρια:



Αντίδραση:



Σε φιάλη schlenk εισάγονται 4,78 g εξαχλωριούχου βολφράμιου (WCl_6) και 2,18 g εξακαρβονυλικού βολφραμίου ($\text{W}(\text{CO})_6$), μέσα στο glovebox. Τοποθετούνται στη γραμμή και προστίθενται υπό αργό 40 mL χλωροβενζολίου. Το μείγμα θερμαίνεται στη θερμοκρασία βρασμού, μέσα στην εστία, με συνεχή ροή αργού για να απομακρύνεται το μονοξείδιο του άνθρακα που παράγεται κατά την αντίδραση. Μετά από 11h, το μείγμα διηθείται υπό αδρανείς συνθήκες και το στερεό προϊόν εκπλένεται με χλωροβενζολίο και πεντάνιο και στην συνέχεια ξηραίνεται υπό κενό. Η απόδοση της αντίδρασης είναι 89% και το προϊόν ταυτοποιήθηκε με φασματοσκοπία UV-Vis σε THF υπό αδρανείς συνθήκες ($\lambda = 446 \text{ nm}$).

5.8. Παρασκευή συμπλόκου $\text{Na}[\text{W}_2\text{Cl}_7(\text{THF})_2]\cdot(\text{THF})_3$

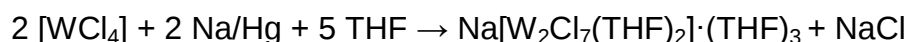
Αντιδραστήρια:

WCl_4

Τετραϋδροφουράνιο (THF)

Αμάλγαμα Na/Hg

Αντίδραση:



Πορεία παρασκευής

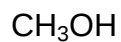
Προστίθενται WCl_4 (2,75 mg, 8,44 mmol) σε 50mL THF και 3mL (8,7 mmol) αμαλγάματος Na/Hg στο διάλυμα και το μίγμα αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για 1 h (αλλαγή του χρώματος από σκούρο γκριζόμαυρο σε πράσινο). Αφήνεται να ηρεμήσει και διαχωρίζονται 3 φάσεις μετά από 30 min. Έπειτα το μίγμα διηθείται εις διπλούν με ηθμό Celite προκειμένου να απομακρυνθεί η περίσσεια αμαλγάματος Na/Hg και το NaCl που σχηματίστηκε κατά την αντίδραση. Το διάλυμα συμπυκνώνεται μέχρι 10 mL και το αφήνεται 24 h στο ψυγείο, χωρίς να καταβυθιστεί στερεό. Στη συνέχεια προστίθενται 20 mL πεντανίου και καταβυθίζεται πράσινο στερεό. Απομακρύνεται με διήθηση το πεντάνιο, το στερεό επαναδιαλυτοποιείται σε 4 mL THF και επανακαταβυθίζεται με άλλα 10 mL πεντανίου. Το στερεό που λαμβάνεται ξηραίνεται υπό κενό.

Απόδοση: 94% .

Η ταυτοποίηση έγινε με φασματοσκοπία UV-Vis ($\lambda = 450 \text{ nm}$ σε CH_2Cl_2).

5.9. Παρασκευή συμπλόκου $[W_2Cl_4(\mu-OCH_3)_2(OCH_3)_2(CH_3OH)_2]$

Αντιδραστήρια:



Αντίδραση:



Πορεία παρασκευής

Ζυγίζονται στο glovebox 0,53 g WCl_4 (μαύρο στερεό), τοποθετούνται στην γραμμή και αποξυγονώνονται με εναλλαγές αργού - κενού. Το στερεό ψύχεται στους $0^\circ C$, προστίθενται 15 mL CH_3OH που είχε ψυχθεί στους $-78^\circ C$ και το μείγμα αναδεύεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 4 h. Το πράσινο στερεό προϊόν παραλαμβάνεται με διήθηση, εκπλένεται με μεθανόλη και ξηραίνεται υπό κενό. Η ταυτοποίηση έγινε με φασματοσκοπία UV-Vis ($\lambda = 424\text{ nm}$). Η απόδοση της αντίδρασης είναι 92%.

5.10. Πορείες αντιδράσεων συμπολυμερισμού

Σ' ένα τυπικό πείραμα, συγκεκριμένες ποσότητες του μονομερούς ή των δύο μονομερών (ταυτόχρονα ή διαδοχικά) προστίθενται σε διάλυμα (CH_2Cl_2) που περιέχει το σύμπλοκο $\text{Na}[\text{W}_2\text{Cl}_7(\text{THF})_2] \cdot (\text{THF})_3$ (ομο- και συμ-πολυμερισμός NBE και NBD) ή $[\text{W}_2\text{Cl}_4(\text{OCH}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ (ομοπολυμερισμός NBD) και το μίγμα αφήνεται να αντιδράσει υπό συνεχή ανάδευση, σε θερμοκρασία δωματίου, για επιλεγμένο χρονικό διάστημα που εξαρτάται από την αναλογία των μονομερών ή μέχρι να σταματήσει η αντίδραση λόγω αυξημένου ιξώδους. Η καταβύθιση γίνεται με προσθήκη αποξυγονωμένης μεθανόλης, η οποία οξυνίστηκε με μερικές σταγόνες πυκνού υδροχλωρικού οξέος (HCl). Στη συνέχεια, με διήθηση λαμβάνεται το προϊόν. Τέλος, τα συμπολυμερή ξηραίνονται υπό κενό για χρονικό διάστημα τουλάχιστον 24 h (με τη χρήση θερμού υδρόλουτρου).

5.11. Καθαρισμός (συμ)πολυμερών

Μετά την καταβύθιση το προϊόν παραλαμβάνεται με διήθηση, ώστε να απομακρυνθεί η μεθανόλη, πιθανά κυκλοτριμερή και ενώσεις που περιέχουν βολφράμιο. Στη συνέχεια, διαλύεται εκ νέου το συμπολυμερές σε αποξυγονωμένο διαλύτη (THF) και διέρχεται από στήλη SiO_2 , προκειμένου να απομακρυνθούν και τα τελευταία υπολείμματα του καταλύτη. Επανακαταβυθίζεται με διάλυμα αποξυγονωμένης μεθανόλης. Τέλος, το καθαρό συμπολυμερές παραλαμβάνεται με διήθηση και ξηραίνεται υπό κενό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος τουλάχιστον για 24 h.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΟΜΟΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΝΟΡΒΟΡΝΕΝΙΟΥ ΚΑΙ ΝΟΡΒΟΡΝΑΔΙΕΝΙΟΥ ΜΕ ΤΟ ΣΥΜΠΛΟΚΟ



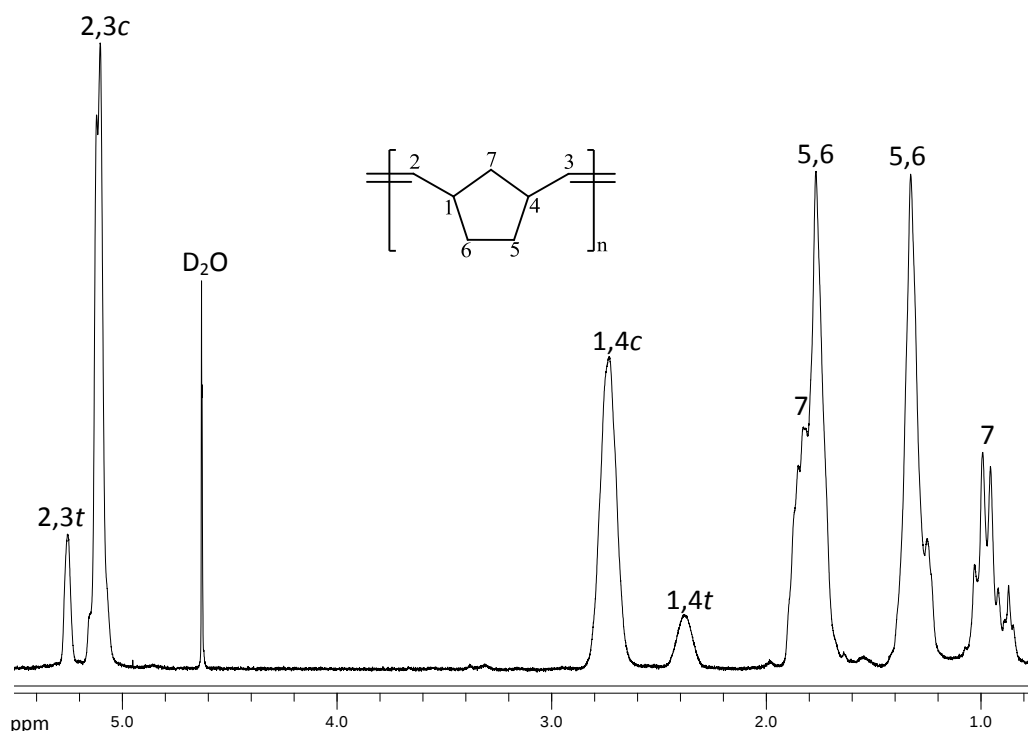
Ο ομοπολυμερισμός του νορβορνενίου (NBE) και του νορβορναδιενίου (NBD) με καταλύτη το σύμπλοκο $\text{Na}[\text{W}_2\text{Cl}_7(\text{THF})_2]\cdot(\text{THF})_3$ (Σχήμα 18) έχει μελετηθεί εκτενώς και έχει βρεθεί ότι το συγκεκριμένο σύμπλοκο είναι ένας εξαιρετικός πρόδρομος καταλύτης για τη ROMP σε διάφορους διαλύτες. Πιο συγκεκριμένα, ο πολυμερισμός του NBE είναι σχεδόν ποσοτικός σε CH_2Cl_2 , Et_2O και CS_2 . Ειδικά, στην περίπτωση του CH_2Cl_2 , η αντίδραση είναι πιο γρήγορη και ολοκληρώνεται σε 5 min, ενώ στους άλλους διαλύτες χρειάζονται περισσότερες από 20 h. Μικρότερες αποδόσεις λαμβάνονται σε THF και τολουόλιο, ενώ σε όλες τις περιπτώσεις τα πολυμερή εμφανίζουν *cis* στερεοχημεία στους διπλούς δεσμούς σε ποσοστό μεγαλύτερο του 80%. Από την άλλη, το NBD πολυμερίζεται ποσοτικά μέσα σε λίγα λεπτά, όταν η αντίδραση γίνεται σε CH_2Cl_2 , τολουόλιο ή απουσία διαλύτη, ενώ σε THF απαιτείται περισσότερος χρόνος (4 h) [47].

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας επαναλήφθηκαν τα πειράματα ομοπολυμερισμού, ώστε να ληφθούν τα αντίστοιχα ομοπολυμερή, και να γίνει σύγκριση των ιδιοτήτων τους με τα αντίστοιχα συμπολυμερή.

6.1. Πολυμερισμός Νορβορνενίου (NBE)

Ο πολυμερισμός του νορβορνενίου (NBE) με καταλύτη το σύμπλοκο $\text{Na}[\text{W}_2\text{Cl}_7(\text{THF})_2]\cdot(\text{THF})_3$ πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με διαλύτη CH_2Cl_2 και τερματίστηκε με CH_3OH . Το πολυνορβορνένιο που απομονώθηκε και καθαρίστηκε ήταν λευκό ελαστομερές με $M_w = 529000$ και $M_w/M_n = 1,2$ και χαρακτηρίστηκε με φασματοσκοπία ^1H NMR (Εικόνα 1). Οι κορυφές στα 0,85-1,20 ppm αποδίδονται στα $\text{H}^{7\beta}$, το σήμα στα 1,20-1,50 ppm είναι χαρακτηριστικό των $\text{H}^{5\beta,6\beta}$, ενώ στα 1,60-1,95 ppm εμφανίζονται τα $\text{H}^{5\alpha,6\alpha,7\alpha}$. Η ασθενής κορυφή με κέντρο στα 2,37 ppm και η ισχυρή με κέντρο στα 2,73 ppm οφείλονται στα *trans* και *cis* αντίστοιχα, H^1 και H^4 . Τα ολεφινικά

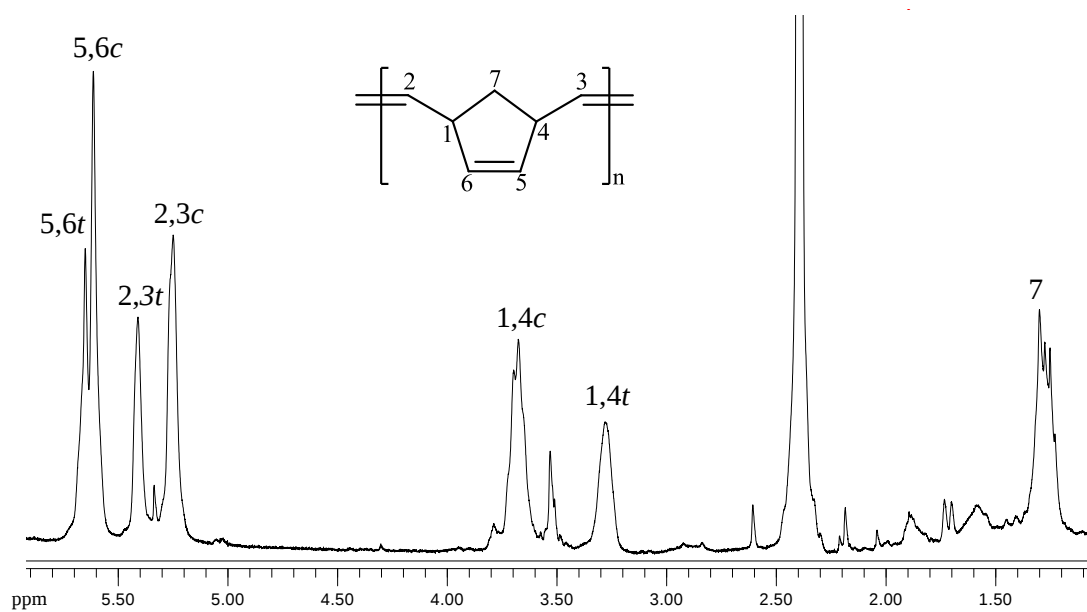
υδρογόνα (H^2 και H^3) εμφανίζουν ασθενές σήμα στα 5,25 ppm (*trans*-μονάδες) και ισχυρό στα 5,10 ppm (*cis*-μονάδες).



Εικόνα 1: 1H NMR φάσμα ($CDCl_3$) του προϊόντος της αντίδρασης του NBE με $Na[W_2Cl_7(THF)_2] \cdot (THF)_3$.

6.2. Πολυμερισμός Νορβορναδιενίου

Η διαδικασία πολυμερισμού του νορβορναδιενίου (NBD) είναι ακριβώς ίδια με αυτήν που αναπτύχθηκε παραπάνω. Το προϊόν που ελήφθη μετά τον καθαρισμό είναι λευκό ελαστομερές και το διαλυτό του μέρος (πολύ μικρό μέρος του υλικού που λαμβάνεται) ταυτοποιήθηκε με φασματοσκοπία 1H NMR (Εικόνα 2). Οι κορυφές στα 1,27 ppm αποδίδονται στα $H^{7\beta}$ και H^7 εμφανίζεται στα 2,40 ppm. Ενώ στα 3,20 ppm εμφανίζονται τα $H^{1,4}(trans)$ με ασθενής κορυφή και επίσης στα 3,60 ppm $H^{1,4}(cis)$. Η ισχυρή με κέντρο στα 5,65 ppm οφείλονται στα *trans* και στα 5,60 ppm *cis* αντίστοιχα, $H^{5,6}$ και $H^{5,6}$ (αυτές οι κορυφές υποδεικνύουν ότι πρόκειται για γραμμικό PNBD). Τα ολεφινικά υδρογόνα (H^2 και H^3) εμφανίζουν ασθενές σήμα στα 5,40 ppm (*trans*-μονάδες) και ισχυρό στα 5,25 ppm (*cis*-μονάδες).



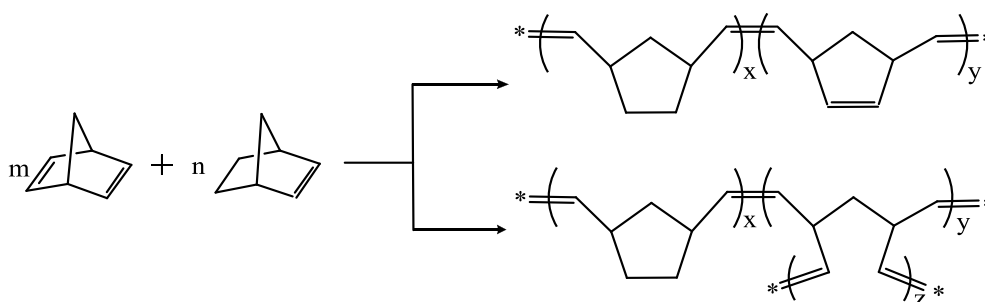
Εικόνα 2: ^1H NMR φάσμα (CDCl_3) του προϊόντος της αντίδρασης του NBD με $\text{Na}[\text{W}_2\text{Cl}_7(\text{THF})_2] \cdot (\text{THF})_3$.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΝΟΡΒΟΡΝΕΝΙΟΥ ΚΑΙ ΝΟΡΒΟΡΝΑΔΙΕΝΙΟΥ ΜΕ ΤΟ ΣΥΜΠΛΟΚΟ



Ο συμπολυμερισμός του νορβορνενίου (NBE) και του νορβορναδιενίου (NBD) με καταλύτη το $\text{Na}[\text{W}_2\text{Cl}_7(\text{THF})_2] \cdot (\text{THF})_3$ μελετήθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με διαλύτη CH_2Cl_2 (Σχήμα 24). Τα συμπολυμερή που απομονώθηκαν ήταν λευκά ελαστομερή.



Σχήμα 24: Συμπολυμερισμός νορβορνενίου (NBE) και νορβορναδιενίου (NBD) μέσω μεταθετικού πολυμερισμού με διάνοιξη δακτυλίου (ROMP)

7.1. Σύνθεση και χαρακτηρισμός τυχαίων συμπολυμερών NBE/NBD

Αρχικά μελετήθηκε ο τυχαίος συμπολυμερισμός των δύο μονομερών (ταυτόχρονη προσθήκη) σε διάφορες αναλογίες, κρατώντας την αναλογία mol καταλύτη/μονομερών σταθερή και ίση με 1/500, επειδή έχει βρεθεί ότι αυτή η αναλογία είναι η βέλτιστη για τον ομοπολυμερισμό των συγκεκριμένων μονομερών [47]. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 1.

Τα συμπολυμερή που λαμβάνονται είναι αδιάλυτα στους συνήθεις διαλύτες και γι' αυτό δεν είναι δυνατή η μελέτη τους με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC) και φασματοσκοπία NMR σε διάλυμα. Μόνο το τελευταίο δείγμα ήταν μερικώς διαλυτό. Το μοριακό βάρος του διαλυτού μέρους (και σε αυτή την περίπτωση, πολύ μικρό μέρος του υλικού που λαμβάνεται) είναι 129.000 (M_w) και η κατανομή μοριακών βαρών είναι ευρεία (2,01). Το φάσμα

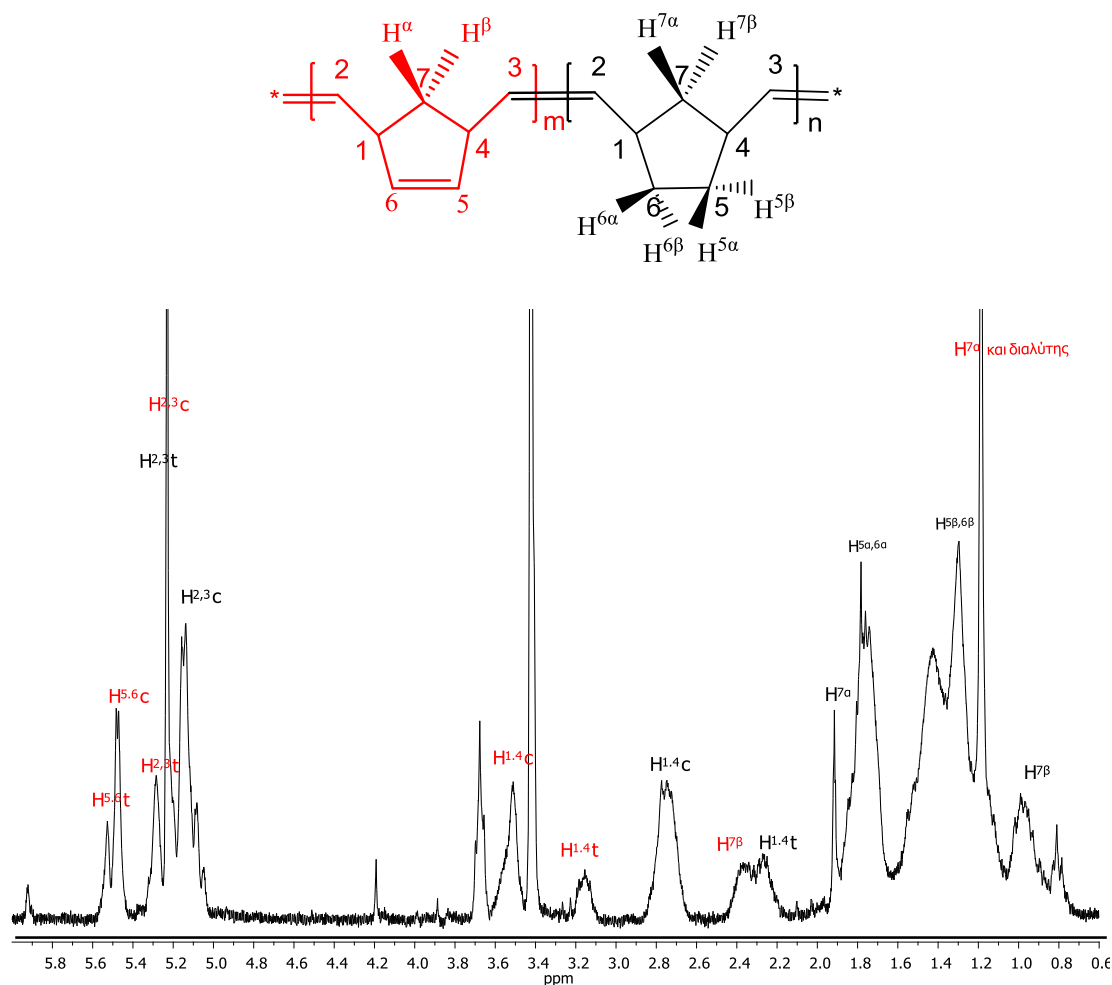
^1H NMR του διαλυτού μέρους φαίνεται στην Εικόνα 3 μαζί με την απόδοση των κορυφών.

Πίνακας 1: Συνοπτικός πίνακας αποτελεσμάτων τυχαίου συμπολυμερισμού NBE και NBD με καταλύτη $\text{Na}[\text{W}_2\text{Cl}_7(\text{THF})_2] \cdot (\text{THF})_3$ και αναλογία mol καταλύτη/μονομερών 1/500^α

α/α	NBE/NBD	t (min)	Απόδοση (%)	$M_w \times 10^{-3}^\beta$	M_w/M_n^β
1	100/400	3	99	-	-
2	250/250	5	70	-	-
3	400/100	10	61	129	2,01

^α Καταλύτης (0,020 mmol), μονομερή (NBE και NBD, συνολικά 10,0 mmol), 15 mL CH_2Cl_2

^β με SEC σε THF



Εικόνα 3: ^1H NMR φάσμα (CDCl_3) του διαλυτού μέρους του προϊόντος της αντίδρασης $\text{W}_2/\text{NBE}/\text{NBD}$ 1/400/100

Οι κορυφές στα 0,85-1,20 ppm αποδίδονται στα $H^{7\beta}$ του νορβορνείου, το σήμα στα 1,20-1,50 ppm είναι χαρακτηριστικό του $H^{5\beta,6\beta}$, ενώ στα 1,60-1,95 ppm εμφανίζονται τα $H^{5\alpha,6\alpha,7\alpha}$. Η ασθενής κορυφή με κέντρο στα 2,27 ppm και λίγο μεγαλύτερη με κέντρο στα 2,75 ppm οφείλονται στα *trans* και *cis* αντίστοιχα, H^1 και H^4 . Τα ολεφινικά υδρογόνα (H^2 και H^3) εμφανίζουν ισχυρό σήμα στα 5,23 ppm (*trans*-μονάδες) και ασθενές σήμα στα 5,14 ppm (*cis*-μονάδες). Στα 1,19 ppm αποδίδονται στα $H^{7\beta}$ και H^7 εμφανίζεται στα 2,37 ppm. Ενώ στα 3,16 ppm εμφανίζονται τα $H^{1,4}$ (*trans*) με ασθενής κορυφή και επίσης στα 3,51 ppm $H^{1,4}$ (*cis*). Η ισχυρή με κέντρο στα 5,53 ppm οφείλονται στα *trans* και στα 5,48 ppm *cis* αντίστοιχα, $H^{5,6}$ (αυτές οι κορυφές είναι χαρακτηριστικές του NBD). Τα ολεφινικά υδρογόνα (H^2 και H^3) εμφανίζουν ασθενές σήμα στα 5,28 ppm (*trans*-μονάδες) και ισχυρό στα 5,23 ppm (*cis*-μονάδες). Η ύπαρξη κορυφών στα 5,48 και 5,53 ppm υποδεικνύει ότι το διαλυτό μέρος του συμπολυμερούς περιέχει τμήματα γραμμικού και όχι δικτυωμένου PNBD.

Στη συνέχεια μελετήθηκε ο τυχαίος συμπολυμερισμός των δύο μονομερών (ταυτόχρονη προσθήκη) σε μεγαλύτερη αναλογία mol μονομερών/καταλύτη. Έγιναν πειράματα σε διάφορες αναλογίες, κρατώντας την αναλογία mol καταλύτη/μονομερών σταθερή και ίση με 1/1400. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2: Συνοπτικός πίνακας αποτελεσμάτων τυχαίου συμπολυμερισμού NBE και NBD με καταλύτη $Na[W_2Cl_7(THF)_2] \cdot (THF)_3$ και αναλογία mol καταλύτη/μονομερών 1/1400^α

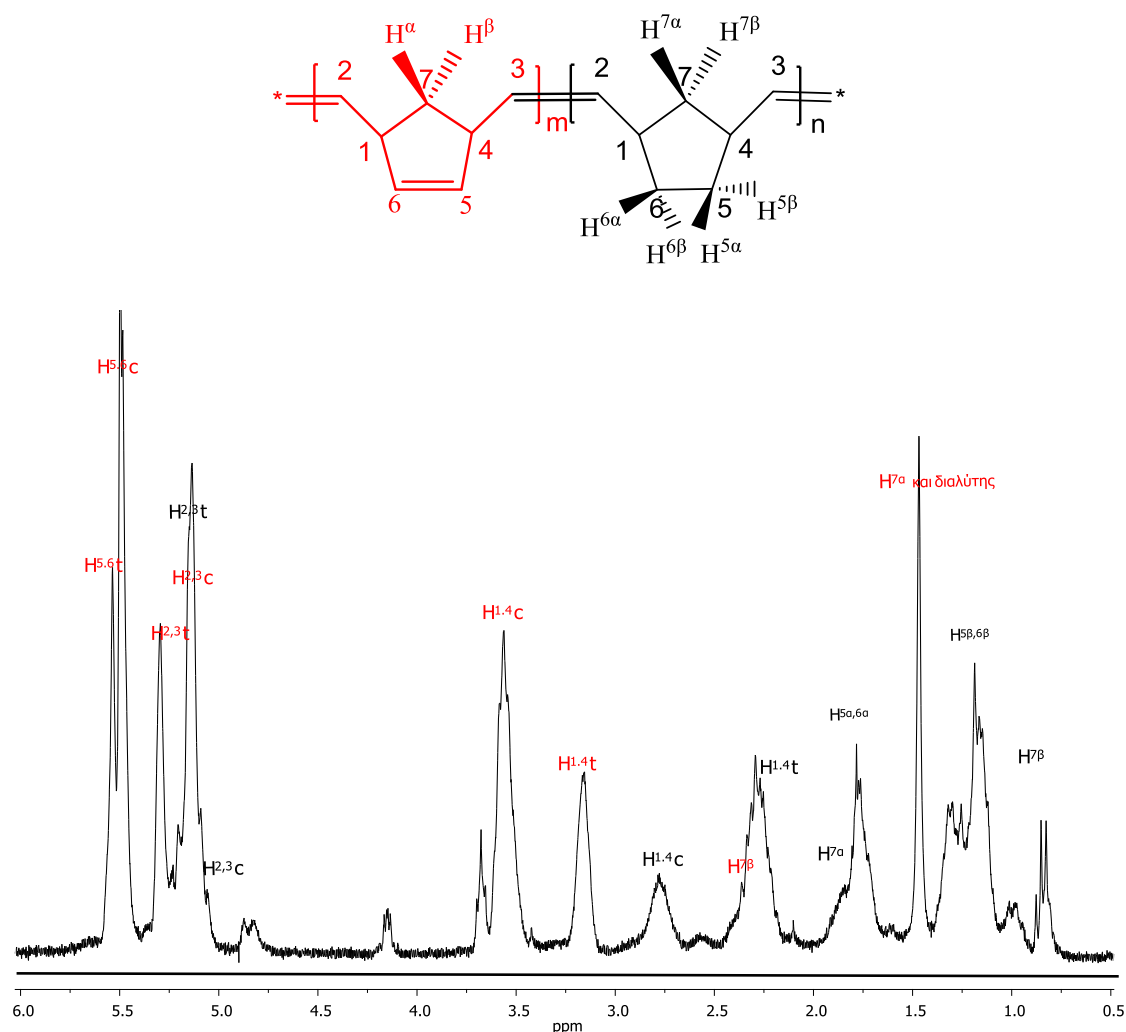
α/α	NBE/NBD	t (min)	Απόδοση (%)	$M_w \times 10^{-3\beta}$	M_w/M_n^β
1	300/1100	5	66	-	-
2	700/700	7	18	-	-
3	1100/300	12	11	252	2,50

^α Καταλύτης (0,007 mmol), μονομερή (NBE και NBD, συνολικά 9,8 mmol), 15 mL CH_2Cl_2

^β με SEC σε THF

Τα συμπολυμερή που λαμβάνονται είναι αδιάλυτα στους συνήθεις διαλύτες και γι' αυτό δεν είναι δυνατή η μελέτη τους με χρωματογραφία αποκλεισμού

μεγεθών (SEC) και φασματοσκοπία NMR σε διάλυμα. Μόνο το τελευταίο δείγμα ήταν μερικώς διαλυτό. Το μοριακό βάρος του διαλυτού μέρους (πολύ μικρό μέρος του υλικού που λαμβάνεται) είναι διπλάσιο ($M_w = 252.000$) συγκρινόμενο με το πείραμα $W_2/NBE/NBD$ 1/400/100, ενώ η κατανομή μοριακών βαρών δεν έχει μεταβληθεί σημαντικά (2,50). Το φάσμα 1H NMR του διαλυτού μέρους φαίνεται στην Εικόνα 4 μαζί με την απόδοση των κορυφών. Και σε αυτή την περίπτωση, φαίνεται πως το τμήμα του PNBD στο συμπολυμερές είναι γραμμικό.



Εικόνα 4: 1H NMR φάσμα ($CDCl_3$) του διαλυτού μέρους του προϊόντος της αντίδρασης $W_2/NBE/NBD$ 1/1100/300

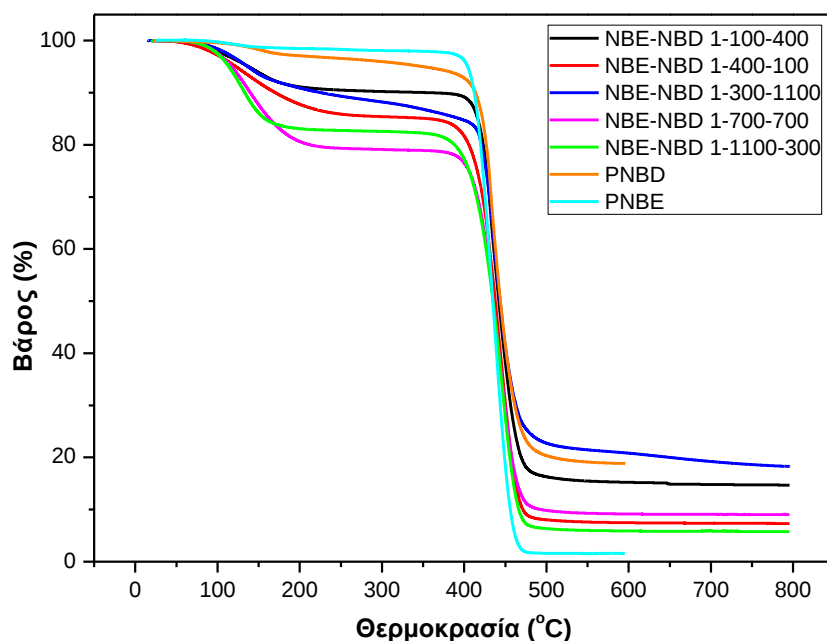
7.2. Θερμική ανάλυση τυχαίων συμπολυμερών NBE/NBD

Τα αποτελέσματα της θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) των συμπολυμερών και των αντίστοιχων ομοπολυμερών καταγράφονται στους Πίνακες 3 και 4.

Πίνακας 3: Αποτελέσματα θερμικής ανάλυσης (TGA) με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min

Δείγμα	Αρχή (°C)	Τέλος (°C)	Κορυφή (°C)	Υπόλειμμα (%)
PNBE	376,11	490,49	450,39	1,60
NBE/NBD 100/400	377,78	509,09	432,86	14,75
NBE/NBD 400/100	353,54	495,96	443,78	7,35
NBE/NBD 300/1100	389,90	539,39	435,51	18,46
NBE/NBD 700/700	363,64	508,08	442,67	9,06
NBE/NBD 1100/300	348,48	491,92	446,59	5,78
PNBD	377,69	561,96	433,42	18,89

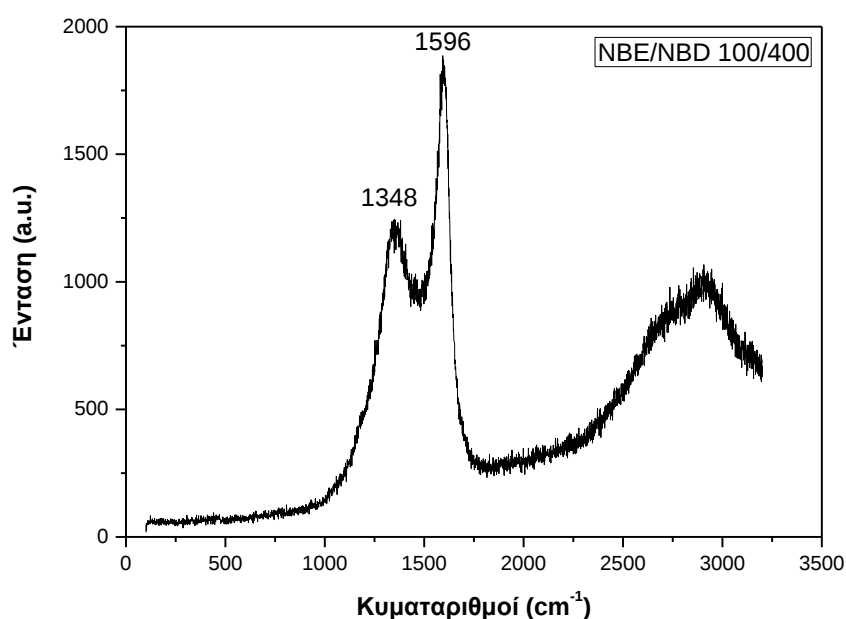
Οι καμπύλες TGA για όλα τα δείγματα δείχνουν μια συνεχή απώλεια βάρους μέχρι περίπου τους 500 °C, που μπορεί να χωριστεί σε τρία στάδια (Εικόνα 5). Το πρώτο στάδιο, από 100 έως 250 °C, αντιστοιχεί στην εξάτμιση και αποσύνθεση των μονομερών που δεν έχουν αντιδράσει και είναι πιο εμφανές για τα συμπολυμερή και ειδικότερα για εκείνα που έχουν μεγαλύτερο ποσοστό PNBE. Στο δεύτερο στάδιο, από 250 έως 400 °C, το βάρος παραμένει σταθερό για όλα τα δείγματα, εκτός από το ομοπολυμερές PNBD και το συμπολυμερές NBE/NBD 300/1100. Το στάδιο αυτό έχει αποδοθεί στην αποσύνθεση μικρών πολυμερικών αλυσίδων [46], όταν οι κατανομές μοριακών βαρών είναι ευρείες. Στο τελικό στάδιο, που ξεκινά μετά τους 400 °C, όλες οι καμπύλες δείχνουν έντονες ελαττώσεις στην απώλεια βάρους που υποδεικνύουν ταχεία αποσύνθεση του σκελετού των πολυμερών. Η θερμική σταθερότητα των συμπολυμερών πρακτικά δεν μεταβάλλεται με τη σύστασή τους. Αυτό συμφωνεί με το γεγονός ότι οι μονάδες PNBE και PNBD διαθέτουν παρόμοιες δομές και έτσι η αποσύνθεση των πολυμερικών αλυσίδων περιλαμβάνει διάσπαση παρόμοιων δεσμών.



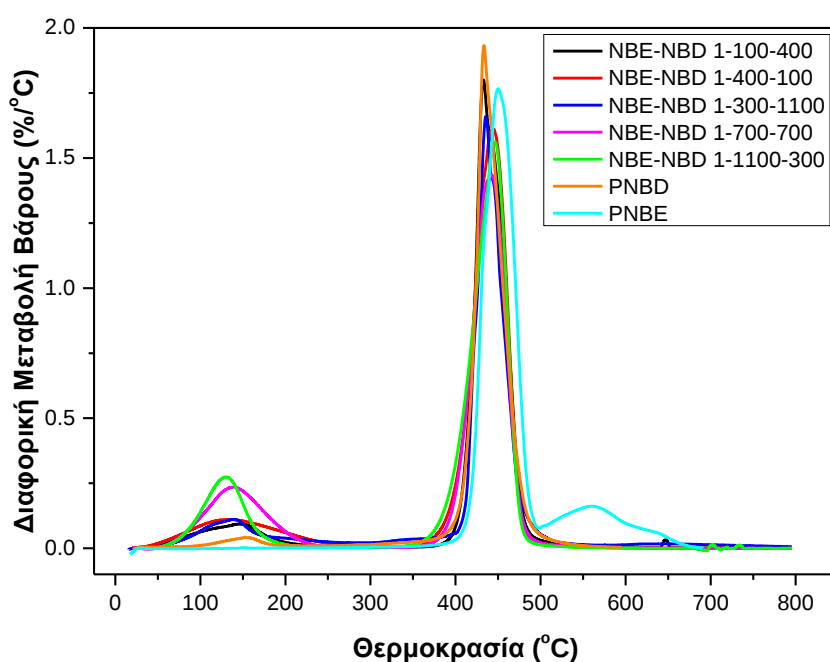
Εικόνα 5: Απώλεια βάρους (%) συναρτήσει της θερμοκρασίας (°C) για όλα τα ομοπολυμερή και συμπολυμερή που συνετέθησαν

Είναι άξιο αναφοράς ότι το ομοπολυμερές PNBD, όπως και τα συμπολυμερή με υψηλή περιεκτικότητα PNBD στην πολυμερική αλυσίδα, αφήνουν σημαντικό ποσοστό υπολείμματος (15-19%). Το υπόλειμμα από το δείγμα NBE/NBD 100/400 χαρακτηρίστηκε με φασματοσκοπία Raman (Εικόνα 6). Στο φάσμα φαίνεται στα 1596 cm^{-1} η κορυφή που αντιστοιχεί στην ταινία G του γραφίτη, ενώ στα 1348 cm^{-1} εμφανίζεται η ταινία D του παραμορφωμένου γραφίτη και συμπεραίνουμε ότι το υπόλειμμα είναι άμορφος άνθρακας.

Με τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (Differential thermogravimetry, DTG, Εικόνα 7) διαπιστώθηκε η ύπαρξη μίας κύριας κορυφής αποσύνθεσης για όλα τα δείγματα, συμπεριλαμβανομένων των ομοπολυμερών, και μιας μικρότερης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, με εξαίρεση το PNBE, για το οποίο εμφανίζεται μια μικρή κορυφή σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Αυτό αποτελεί ένδειξη ότι ο μηχανισμός αποσύνθεσης στα ομο- και συμπολυμερή του PNBD είναι παρόμοιος και όχι πολύ περίπλοκος, περιλαμβάνοντας κυρίως αντιδράσεις στην κύρια αλυσίδα.



Εικόνα 6: Φάσμα Raman του υπολείμματος που απομένει μετά την αναερόβια καύση του δείγματος NBE/NBD 100/400



Εικόνα 7: Διαφορική μεταβολή βάρους (%/°C) σε σχέση με τη θερμοκρασία (°C) για όλα τα δείγματα

Η θερμική σταθερότητα είναι παρόμοια και για τα δύο ομοπολυμερή, αν και ελαφρώς υψηλότερες θερμοκρασίες αποσύνθεσης και μεγαλύτερο εύρος θερμοκρασίας αποσύνθεσης λαμβάνεται για το PNBE. Αυτό φαίνεται

ασυνήθιστο, αφού υψηλότερη θερμοκρασία αποσύνθεσης θα αναμενόταν για το PNBD, λόγω της διακλαδισμένης δομής του. Εντούτοις, η κορυφή της αποσύνθεσης είναι σημαντικά ευρύτερη για το PNBD σε σχέση με το PNBE, όπως φαίνεται στον Πίνακα 3, δείχνοντας ότι οι αλυσίδες με υψηλό βαθμό διακλάδωσης αποσυντίθενται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Μια άλλη εξήγηση θα μπορούσε να είναι ότι οι δομές που περιλαμβάνουν δακτυλίους αποσυντίθενται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Σε κάθε περίπτωση, είναι προφανές από τα αποτελέσματα ότι η θερμική σταθερότητα των δύο πολυμερών καθορίζεται από το σκελετό τους, ο οποίος είναι πολύ παρόμοιος. Το εύρος της θερμοκρασίας αποσύνθεσης των συμπολυμερών και η θερμοκρασία όπου εμφανίζεται η κορυφή της αποσύνθεσης στα διαγράμματα DTG είναι όμοια με το αντίστοιχο ομοπολυμερές PNBD, ή ελαφρώς υψηλότερα, όταν αυξάνεται η περιεκτικότητα του πολυμερούς σε PNBE. Το αποτέλεσμα αυτό υποδεικνύει ότι η παρουσία ακόμα και μιας μικρής ποσότητας PNBD είναι επαρκής για να αλλοιώσει τη θερμική σταθερότητα των συμπολυμερών.

Πίνακας 4: Πειραματικές τιμές Tg

Δείγμα	Tg (°C)	Tg (°C) Reverse
PNBE	57,9	
PNBD	50,1	46,9
NBE/NBD 100/400	39,5	36,3
NBE/NBD 400/100	37,9	39,0
NBE/NBD 300/1100	47,5	46,8
NBE/NBD 700/700	29,1	34,2
NBE/NBD 1100/300	39,4	42,9

Οι μετρήσεις DSC δείχνουν ότι η θερμοκρασία Tg για το PNBD είναι χαμηλότερη από αυτή του PNBE, αν και το PNBD είναι διακλαδισμένο (Πίνακας 4). Τα συμπολυμερή δείχνουν αύξηση στη θερμοκρασία Tg όταν αυξάνεται η περιεκτικότητα σε PNBD, κάτι που συμφωνεί με έναν εκτεταμένο

βαθμό διακλάδωσης, με εξαίρεση το δείγμα 700/700, για το οποίο η θερμοκρασία T_g είναι σημαντικά χαμηλότερη από όλα τα άλλα δείγματα. Σε όλες τις περιπτώσεις, οι θερμοκρασίες T_g είναι χαμηλότερες για τα συμπολυμερή απ'ότι για τα ομοπολυμερή, κάτι που αποτελεί ένδειξη ότι πρόκειται για αστεροειδή συμπολυμερή, παρά το γεγονός ότι «καθαρά» αστεροειδή πολυμερή θα διαλύονταν σε οργανικούς διαλύτες.

7.3. Σύνθεση και χαρακτηρισμός αστεροειδών συμπολυμερών NBE/NBD

Από τα προηγούμενα πειράματα υπήρχαν κάποιες ενδείξεις ότι κάποια από τα συμπολυμερή έχουν μορφή αστεριού. Για να διερευνηθεί αυτή η πιθανότητα έγιναν πειράματα κατά τα οποία η προσθήκη των δύο μονομερών γινόταν διαδοχικά. Πρόκειται για μια μέθοδο που χρησιμοποιείται για την Παρασκευή αστεροειδών πολυμερών από διδραστικά μονομερή.

Στην πρώτη σειρά πειραμάτων, έγινε πρώτα η προσθήκη μικρής ποσότητας νορβορναδιενίου (NBD) στο διάλυμα του $\text{Na}[\text{W}_2\text{Cl}_7(\text{THF})_2] \cdot (\text{THF})_3$ σε CH_2Cl_2 και μετά την ολοκλήρωση του πολυμερισμού έγινε η προσθήκη διαλύματος νορβορνενίου (NBE) σε CH_2Cl_2 . Η αναλογία mol καταλύτη/NBE είναι ίση με 1/500. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 5.

Τα συμπολυμερή που λαμβάνονται μετά την καταβύθιση, τον καθαρισμό και την ξήρανση είναι αδιάλυτα ή λίγο διαλυτά στους συνήθεις διαλύτες και γι' αυτό δεν είναι δυνατή η μελέτη τους με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC) και φασματοσκοπία NMR σε διάλυμα. Για το λόγο αυτό ελήφθη δείγμα από το μίγμα της αντίδρασης αμέσως μετά το τέλος αυτής και μετρήθηκε με SEC σε THF. Σε όλες τις περιπτώσεις λαμβάνονται πολυμερή πολύ μεγάλου μοριακού βάρους (320.000-770.000) με σχετικά καλές κατανομές μοριακών βαρών (1,24-1,42).

Τα συμπολυμερή μελετήθηκαν και με φασματοσκοπία ^1H NMR σε CDCl_3 (Εικόνα 8).

Πίνακας 5: Συνοπτικός πίνακας αποτελεσμάτων συμπολυμερισμού NBD και NBE (διαδοχική προσθήκη) με καταλύτη $\text{Na}[\text{W}_2\text{Cl}_7(\text{THF})_2]\cdot(\text{THF})_3$ και αναλογία mol καταλύτη/NBE 1/500^α

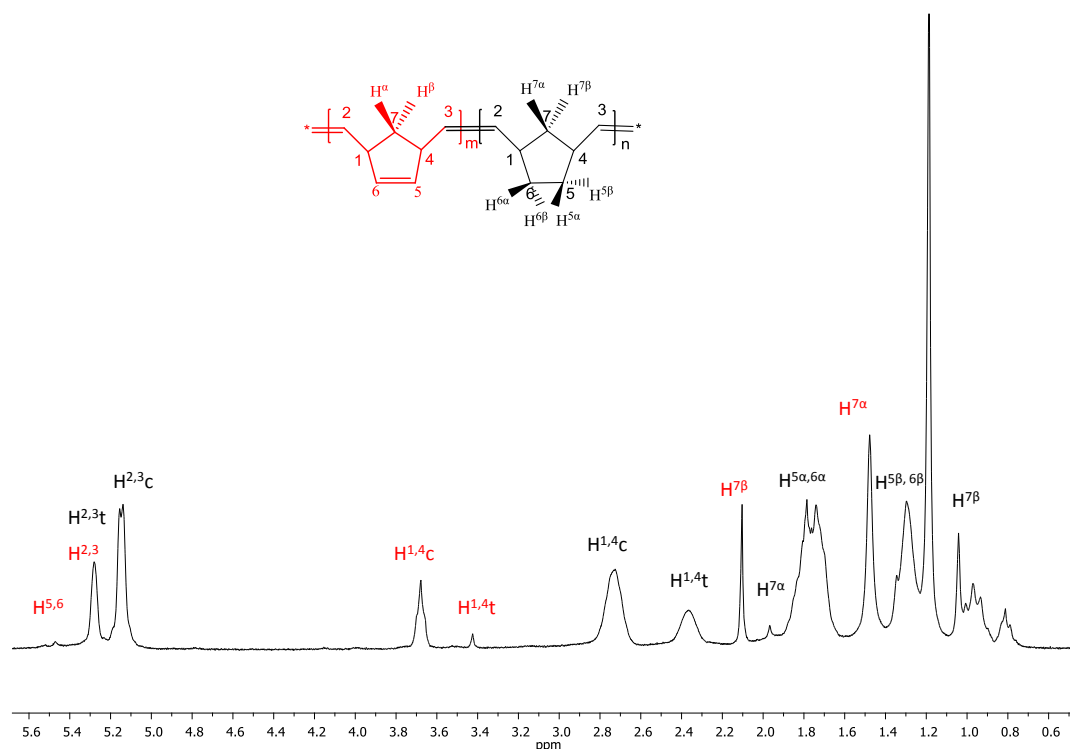
α/α	CH_2Cl_2 (mL)	t_1^β (min)	t_2^γ (h)	V_{NBD} (μL)	Απόδοση (%)	$M_w \times 10^{-3\delta}$	M_w/M_n^δ
1	15	10	1	10	9	-	-
2	15	5	1	20	22	320	1,41
3	25	15	21	10	32	429	1,42
4	25	5	21	20	16	771	1,29
5	25	40	6	10	8	764	1,30
6	25	40	6	20	3	661	1,24
7	25	90	30	10	10	423	1,37
8	25	90	30	20	35	566	1,31

^α Καταλύτης (0,020 mmol), NBD (98 ή 196 μmol), NBE (10 mmol), CH_2Cl_2

^β ο χρόνος που τελείωσε ο πολυμερισμός του NBD

^γ ο χρόνος που τελείωσε ο πολυμερισμός του NBE

^δ με SEC σε THF



Εικόνα 8: ^1H NMR φάσμα (CDCl_3) του προϊόντος της αντίδρασης 8 του Πίνακα 5

Για να αποκτήσουμε περισσότερες πληροφορίες σχετικά με τη δομή των παραπάνω πολυμερών, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της ιξωδομετρίας. Μετρήθηκε το εσωτερικό ιξώδες $[\eta]$ διαλυμάτων των πολυμερών που προέκυψαν από τις αντιδράσεις 2, 3 και 8 του Πίνακα 5. Από τη σχέση

$$[\eta] = K M^\alpha$$

όπου $K = 0,0701 \text{ mL/g}$ και $\alpha = 0,64$ σταθερές, γνωστές από τη βιβλιογραφία, για πολυμερή παρόμοιας δομής στις συνθήκες της μέτρησης, υπολογίζεται το εσωτερικό ιξώδες $[\eta]_{\text{lin}}$ που θα είχαν διαλύματα γραμμικών πολυμερών με το ίδιο μοριακό βάρος με αυτό που μετρήθηκε με GPC. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.

Στις περιπτώσεις 2 και 8, ο λόγος του ιξώδους που μετρήθηκε προς το θεωρητικό ιξώδες διαλύματος γραμμικού πολυμερούς είναι μικρότερος της μονάδας. Το στοιχείο αυτό υποδεικνύει ότι τα εν λόγω συμπολυμερή έχουν μια πιο συμπυκνωμένη δομή, πιθανότατα αστεροειδή. Στην περίπτωση 3 ο αντίστοιχος λόγος είναι μεγαλύτερος της μονάδας, πιθανώς λόγω κάποιας διαδικασίας δικτύωσης.

Πίνακας 6: Αποτελέσματα μετρήσεων ιξώδους διαλυμάτων συμπολυμερών^α

α/α	$M_w \times 10^{-3\beta}$	$[\eta]$ (mL/g)	$[\eta]_{lin}$ (mL/g)	$[\eta]/[\eta]_{lin}$
2	320	186,629	233,47	0,799
3	429	529,04	282,22	1,874
8	566	65,321	336,83	0,194

^α THF, 35°C

^β με SEC σε THF

Στη δεύτερη σειρά πειραμάτων (αντίστροφος συμπολυμερισμός), έγινε πρώτα ο πολυμερισμός του νορβορνενίου (NBE) και μετά το τέλος αυτού έγινε η προσθήκη μικρής ποσότητας νορβορναδιενίου (NBD). Η αναλογία mol καταλύτη/NBE είναι ίση με 1/500. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 7.

Πίνακας 7: Συνοπτικός πίνακας αποτελεσμάτων αντίστροφου συμπολυμερισμού NBD και NBE (διαδοχική προσθήκη) με καταλύτη $\text{Na}[\text{W}_2\text{Cl}_7(\text{THF})_2] \cdot (\text{THF})_3$ και αναλογία mol καταλύτη/NBE 1/500^α

α/α	t_1^β (min)	t_2^γ (h)	V_{NBD} (μL)	Απόδοση (%)	$M_w \times 10^{-3\delta}$	M_w/M_n^δ
1	40	30	10	10	430	1,41
2	40	30	20	5	436	1,60
3	40	30	10	5	352	1,53
4	40	30	20	10	564	1,52
5	30	30	10	15	463	1,56
6	30	30	100	30	390	1,42

^α Καταλύτης (0,020 mmol), NBD (98 ή 196 μmol), NBE (10 mmol), 25 mL CH_2Cl_2

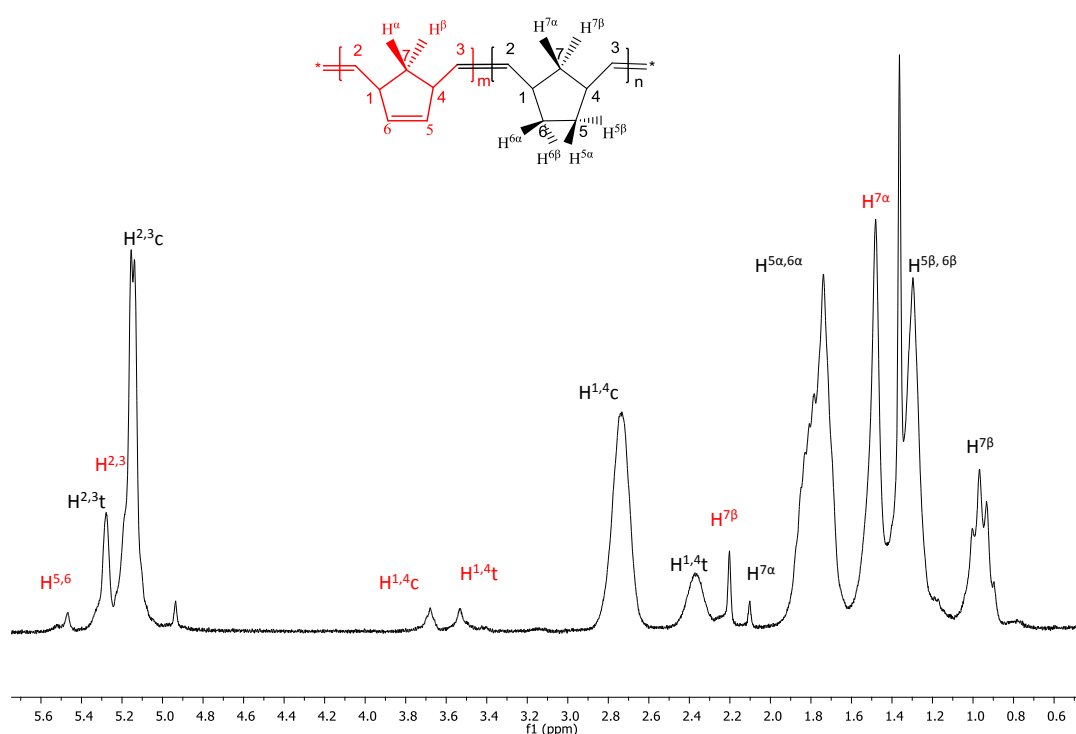
^β ο χρόνος που τελείωσε ο πολυμερισμός του NBD

^γ ο χρόνος που τελείωσε ο πολυμερισμός του NBE

^δ με SEC σε THF

Τα συμπολυμερή που λαμβάνονται είναι διαλυτά στους συνήθεις διαλύτες και γι' αυτό είναι δυνατή η μελέτη τους με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC) και φασματοσκοπία NMR σε διάλυμα. Σε όλες τις περιπτώσεις λαμβάνονται πολυμερή μεγάλου μοριακού βάρους (352.000-564.000) με κατανομές μοριακών βαρών (1,41-1,60), μεγαλύτερες από αυτές που έχουν τα συμπολυμερή που παρασκευάστηκαν με την αντίθετη σειρά προσθήκης.

Τα συμπολυμερή μελετήθηκαν και με φασματοσκοπία ^1H NMR σε CDCl_3 . (Εικόνα 9).



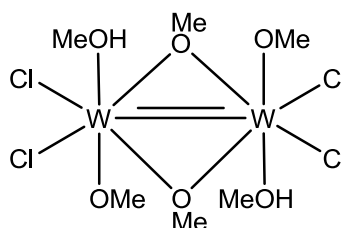
Εικόνα 9: ^1H NMR φάσμα (CDCl_3) του προϊόντος της αντίδρασης 3 του Πίνακα 7

Συμπερασματικά μπορούμε να πούμε ότι οι μετρήσεις Tg και ιξωδομετρίας, καθώς και το γεγονός ότι τα συμπολυμερή είναι διαλυτά, άρα όχι δικτυωμένα, αποτελούν ισχυρές ενδείξεις ότι πρόκειται για αστεροειδή πολυμερή. Μετρήσεις του ακριβούς μοριακού βάρους (μέσω σκέδασης) θα μπορούσαν να επιβεβαιώσουν αυτή την υπόθεση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

ΟΜΟΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΝΟΡΒΟΡΝΑΔΙΕΝΙΟΥ ΜΕ ΤΟ ΣΥΜΠΛΟΚΟ $[W_2Cl_4(OCH_3)_4(CH_3OH)_2]$

Μελετήθηκε ο πολυμερισμός του νορβορναδιενίου (NBD) με χρήση του συμπλόκου $[W_2Cl_4(OCH_3)_4(CH_3OH)_2]$ ως καταλύτη. Το σύμπλοκο αυτό πλεονεκτεί έναντι του $Na[W_2Cl_7(THF)_2] \cdot (THF)_3$ ως προς το ότι είναι σταθερότερο στον αέρα. Η αντίδραση του πολυμερισμού μελετήθηκε απουσία διαλύτη ή σε διάφορους διαλύτες, με διαφορετικές συγκεντρώσεις, αλλά με σταθερή αναλογία καταλύτη/μονομερούς (1/500). Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στους Πίνακες 8-10. Τα πολυμερή που λαμβάνονται είναι λευκά ελαστομερή και αδιάλυτα στους συνήθεις οργανικούς διαλύτες.



Σχήμα 25: Δομή του συμπλόκου $[W_2Cl_4(OCH_3)_4(CH_3OH)_2]$

Πίνακας 8: Συνοπτικός πίνακας αποτελεσμάτων ομοπολυμερισμού NBD με καταλύτη $[W_2Cl_4(OCH_3)_4(CH_3OH)_2]$ απουσία διαλύτη ή σε CH_2Cl_2 και αναλογία mol συμπλόκου/NBD 1/500^a

α/α	CH_2Cl_2 (mL)	[NBD] (M)	t (min)	Απόδοση (%)
1	-	10,0	3	ίχνη
2	5	2,3	12	78
3	10	1,3	40	63
4	15	0,9	70	56
5	20	0,7	100	41

^a Καταλύτης (0,030 mmol), NBD (15 mmol), CH_2Cl_2

Πίνακας 9: Συνοπτικός πίνακας αποτελεσμάτων ομοπολυμερισμού NBD με καταλύτη $[W_2Cl_4(OCH_3)_4(CH_3OH)_2]$ σε διαλυτή THF και αναλογία mol συμπλόκου/NBD 1/500^a

α/α	THF (mL)	[NBD] (M)	t (min)	Απόδοση (%)
1	5	2,3	20	46
2	10	1,3	55	34
3	15	0,9	80	27
4	20	0,7	120	17

^a Καταλύτης (0,030 mmol), NBD (15 mmol), THF

Πίνακας 10: Συνοπτικός πίνακας αποτελεσμάτων ομοπολυμερισμού NBD με καταλύτη $[W_2Cl_4(OCH_3)_4(CH_3OH)_2]$ σε διαλυτή PhCH₃ και αναλογία mol συμπλόκου/NBD 1/500^a

α/α	PhCH ₃ (mL)	[NBD] (M)	t (min)	Απόδοση (%)
1	5	2,3	15	51
2	10	1,3	45	24
3	15	0,9	75	16
4	20	0,7	120	11

^a Καταλύτης (0,030 mmol), NBD (15 mmol), PhCH₃

Οι χρόνοι που αναφέρονται στους Πίνακες 8-10 είναι οι χρόνοι κατά τους οποίους σταματάει η αντίδραση, λόγω μεγάλης αύξησης ιξώδους και δημιουργίας γέλης. Απουσία διαλύτη λαμβάνονται ίχνη πολυμερούς. Στους τρεις οργανικούς διαλύτες που μελετήθηκαν, όσο αραιώνεται το μείγμα της αντίδρασης, τόσο ελαττώνεται η δραστηριότητα του καταλυτικού συστήματος, καθώς λαμβάνονται μικρότερες αποδόσεις σε μεγαλύτερους χρόνους. Τα καλύτερα αποτελέσματα λαμβάνονται σε CH₂Cl₂ και σε συγκέντρωση 2,3 M.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Το σύμπλοκο $\text{Na}[\text{W}_2\text{Cl}_7(\text{THF})_2] \cdot (\text{THF})_3$ βρέθηκε ότι είναι ένας δραστικός και στεροεκλεκτικός πρόδρομος καταλύτης όχι μόνο για τον ομοπολυμερισμό του νορβορνενίου (NBE) και του νορβορναδιενίου (NBD), αλλά και για τον συμπολυμερισμό αυτών. Ο πολυμερισμός λαμβάνει χώρα μέσω της αντίδρασης μεταθετικού πολυμερισμού με διάνοιξη δακτυλίου (Ring Opening Metathesis Polymerization, ROMP). Τα συμπολυμερή που λαμβάνονται εμφανίζουν υψηλό ποσοστό *cis* αλυσίδων και μεγάλο βαθμό δικτύωσης και είναι αδιάλυτα στους κοινούς οργανικούς διαλύτες. Οι μετρήσεις T_g και ιξωδομετρίας, καθώς και το γεγονός ότι τα συμπολυμερή είναι διαλυτά, άρα όχι δικτυωμένα, αποτελούν ισχυρές ενδείξεις ότι πρόκειται για αστεροειδείς δομές.

Επίσης, βρέθηκε ότι το σύμπλοκο $[\text{W}_2\text{Cl}_4(\text{OCH}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ με δεσμό μετάλλου-μετάλλου τάξης 2 ($\{\text{W} \overset{2}{\text{---}} \text{W}\}^{8+}, a'^2e'^2$) εμφανίζει καταλυτική δραστηριότητα ως προς την αντίδραση ROMP του νορβορναδιενίου (NBD) σε διάφορους διαλύτες. Τα καλύτερα αποτελέσματα λαμβάνονται σε CH_2Cl_2 και για συγκέντρωση υποστρώματος ίση με 2,3 M. Τα λαμβανόμενα ομοπολυμερή είναι και σε αυτή την περίπτωση δικτυωμένα και αδιάλυτα στους κοινούς οργανικούς διαλύτες. Τα αποτελέσματα αυτά είναι προκαταρκτικά. Το συγκεκριμένο καταλυτικό σύστημα χρήζει περαιτέρω μελέτης.

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ - ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ - ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΤΟΥΣ

ROMP	Ring Opening Metathesis Polymerization
¹³ C CPMAS	(Solid-state) Cross-Polarization Magic Angle Spinning Carbon-13
SEC	Size Exclusion Chromatography
TGA	Thermogravimetric Analysis
¹ HNMR	Proton Nuclear Magnetic Resonance
DSC	Differential Scanning Calorimetry
THF	TetraHydroFuran
NBE	Norbornene
NBD	Norbornadiene

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. S. Strandman, J.E. Gautrotb and X.X. Zhu, Recent Advances in Entropy-Driven Ring-Opening Polymerizations, *Polym. Chem.*, 2011, 2, pp. 791-799.
2. N. Calderon, H.Y. Chen, and K.W. Scott, Olefin Metathesis - A Novel Reaction For Skeletal Transformations Of Unsaturated Hydrocarbons *Tet. Lett*, 1967, 34 , pp. 3327–3329.
3. N. Calderon, Ring-Opening Polymerization of Cycloolefins *Journal of Macromolecular Science*, 1972, 7, pp. 105–159.
4. N. Calderon, The Olefin ,Metathesis Reaction *Acc. Chem. Res.*, 1972, 5, pp. 127–132.
5. N. Calderon, E.A. Ofstead and W.A. Judy, Mechanistic Aspects of Olefin Metathesis, *Angew. Chem. Int. Ed.*,1976, 15, pp. 401–409.
6. D.E. Fogg and H.M. Foucault, Ring–Opening Metathesis Polymerization(ROMP), *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, R.H. Crabtree, D.M.P. Mingos, Eds., Elsevier: Oxford 2007, Vol. 11, Ch. 6.3, pp. 623-652.
7. S. Sutthasupa, M. Shiotsuki and F. Sanda, Recent advances in ring-opening metathesis polymerization, and application to synthesis of functional materials, *Polymer Journal*, 2010, 42, pp.905–915
8. S.W. Benson, F.R. Cruickshank, D.M. Golden, G.R. Haugen, H.E. O' Neal, A.S. Rodgers, R. Shaw and R. Walsh, Additivity rules for the estimation of thermochemical properties, *Chem Rev*, 1969, 69, pp.279–324.
9. H. Balcar, J. Ācejka, Mesoporous molecular sieves as advanced supports for olefin metathesis catalysts., *Coord. Chem. Rev.* 257 , 2013, pp.3107– 3124.
10. G Odian. *Principles of polymerization*, 4th ed. Hoboken: Wiley; 2004.
11. T.J. Malosh, J.R. Shapley, R.J. Lawson, D.N.T. Hay, T.N. Rohrabough Jr., Diene-iridium-tin Complexes. Comparison Of Conjugated Versus

Non-Conjugated Dienes And Trimethyltin Versus Trichlorotin As Ligands. Ring Opening Metathesis Polymerization Of Norbornene By $\text{Ir}(1,5\text{-cycloocta-diene})_2\text{SnCl}_3$, *J. Organomet. Chem.*, 2013, pp.745-746.

12. W.L. Truett, D.R. Johnson, I.M. Robinson and B.A. Montague, Polynorbornene by Coordination Polymerization, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, 82, pp. 2337-2340.
13. G. Natta, G. Dall'Asta and G. Mazzanti, Stereospecific Homopolymerization of Cyclopentene, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1964, 3, 723-729.
14. M.S. Trimmer, *Handbook of Metathesis*, R. H. Grubbs, Ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2003, Vol. 3, p. 407.
15. A. Fürstner, Olefin Metathesis and Beyond, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, 39, 3012-3043.
16. K.J. Ivin and J.C. Mol, Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization, *Academic Press*, San Diego 1997.
17. A. Fürstner, Ed., *Alkene Metathesis in Organic Synthesis*, Springer, Berlin, 1998.
18. A. Leitgeb, J. Wappel, C. Slugovc, The ROMP Toolbox Upgraded, *Polymer* 2010, 51, 2927-2946.
19. *Studies in surface Science and Catalysis*. 2000, 13, pp.119-236.
20. L. Coniglio, E. Rauzy and C. Berro, Representation And Prediction Of Thermophysical Properties Of Heavy Hydrocarbons, *Fluid Phase Equilibria*, 87, 1993, pp. 53-88.
21. S. Demel, W. Schoenberger, C. Slugovc, F. Stelzer, Benchmarking Of Ruthenium Initiators For The ROMP Of A Norbornenedicarboxylic Acid Ester, *J. Mol. Cat. A*, 2003, 200, pp. 11-19.
22. B.S. Lee, S. Mahajan, K. Clapham, K.D. Janda, Suspension Ring-Opening Metathesis Polymerization: The Preparation of Norbornene-Based Resins for Application in Organic Synthesis, *J. Org. Chem.*, 2004, 69, pp. 3319-3329.

23. A. Chemtop, V. Heroguez, Y. Gananou, Dispersion Ring-Opening Metathesis Polymerization of Norbornene Using PEO-Based Stabilizers, *Macromolecules*, 2002, 35, pp. 9262-9269.
24. E. Ceausescu, A. Cornilescu, E. Nicolescu, M. Popescu, S. Coca, M. Cuzmici, C. Oprescu, M. Dimonie, G. Hubca, M. Teodoreseu and V. Dragutan, Specific behaviour of cycloolefins in ring-opening polymerization, *J. Mol. Catal.*, 1988, 46, pp.433-444.
25. H. Jacobson and W.H. Stock Mayer, Intramolecular Reaction in Polycondensations. I. The Theory of Linear Systems, *J. Chem. Phys.*, 1950, 18, 12, pp. 1600-1606.
26. Z.R. Chert, J.P. Claverie, R.H. Grubbs and J.A. Kornfield, Modeling Ring-Chain Equilibria in Ring-Opening Polymerization of Cycloolefins, *Macromolecules*, 1995, 28, pp. 2147-2154.
27. H. Höcker, W. Reiman, L. Reif and K. Rebel, Kinetics And Thermodynamic Aspects Of The Metathesis Reaction Of Cycloolefins Considering Particularly The Molecular Weight Distribution Of The Products, *J. Mol. Catal.*, 1980, 8, pp. 191-202.
28. A.J. Amass and J.A. Zurimendi, The Kinetics of the Metathesis Polymerisation of Cyclopentene Initiated by $WCl_6/Al i Bu_3$ Complexes, *J. Mol. Catal.*, 1980, 8, pp.243-252.
29. K.J. Ivin, Kress, *C. R. Chimie* 2002, 5, 345.
30. J. Furukawa and Y. Mizoe, Ring-Opening Polymerization of CIS, Transcyclodeca-1,5-diene *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* 1973 11, pp. 263-266.
31. K.J. Ivin, D.T. Lavery, J.H. O'Donnell, J.J. Rooney, C.D. Stewart, *Cis-Trans Double Bond Distribution In Poly(1,3-Cyclopentylenevinylene); Dependence On Metathesis Catalyst, Cocatalyst, And Additives Makromol Chem.*, 1979, 180, pp. 1989-2000.
32. K.J. Ivin, Mechanism Of Ring-Opening Polymerization Of Cycloalkenes Initiated By Metathesis Catalysts, *Pure Appl. Chem.*, 1980, 52, pp. 1907-1913.

33. K.J. Ivin, G. Lapienis, J.J. Rooney and C.D. Stewart, Structural Sequences In Ring-Opened Polymers And Copolymers Of Cycloalkenes As A Guide To The Mechanism Of Olefin Metathesis, *J.Mol. Catal.* 1980, 8, 203-218.
34. H. H. Thoi, K.J. Ivin and J.J. Rooney, Tacticity And Stereochemistry In The Ring-Opening Polymerization Of 5,5-Dimethylbicyclo[2.2.1]Hept-2-Ene Initiated By Metathesis Catalysts, *J.Mol. Catal.* 1982, 15, pp. 245-270.
35. K.J. Ivin, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, eds Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G., Kroschwitz, J. I., John Wiley & Sons, 1985.
36. M. Dimonie, S. Coca, M. Teodorescu, L. Popescu, M. Chipara, V. Dragutan, Stereoselectivity Of Cycloolefin Polymerization With WCl_6 -Based Catalytic Systems, *J. Mol. Cat.* 1994, 90, pp. 117-124.
37. A. J. Amass and J.A. Zurimendi, Non-Equilibrium Molecular Weight Studies On The Metathesis Polymerization Of Cyclopentene Initiated By $WCl_6/Al i Bu_3$: Effect Of Catalyst Ageing Time *Polymer* 1982, 23, pp. 211-214.
38. J. Sancho and R.R. Schrock, Acetylene Metathesis By Tungsten(VI) Alkylidyne Complexes *J. Mol. Catal.* 1982, 15, pp. 75-79.
39. J. Kress, Cyclization Of Living Polyalkenamers Via Intramolecular Secondary Metathesis. Dimerization Of Cycloheptene Into Cyclotetradeca-1,8-Diene Initiated By Well-Defined Tungsten-Carbene Catalysts, *J. Mol. Cat. A: Chem.*, 1995, 102, pp. 7-21.
40. A. Marbach, R. Hupp, *Rubber World* 1989, 30.
41. A.D. Hennis, J.D. Polley, G.S. Long, A. Sen, D. Yandulov, J. Lipian, G.M. Benedikt, L.F. Rhodes, Novel, Efficient, Palladium-Based System for the Polymerization of Norbornene Derivatives: Scope and Mechanism, *Organometallics*, 2001, 20, 2802-2812.
42. H. Yang, Z. Li and W.H. Sun, Highly Active Vinyl-Polymerization Of Norbornene By [2-Methyl-8-(Diphenylphosphino)Quinoline]Nickel(II)

- Dichloride/Methylaluminoxane, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 2003, 206, pp. 23-28.
43. S. Sutthasupa, M. Shiotsuki and F. Sanda, Recent Advances In Ring-Opening Metathesispolymerization, And Application To Synthesis Of Functional Materials, *Polym. J.*, 2010, 42, pp.905–915
 44. C. Janiak and P.G. Lassahn, The Vinyl Homopolymerization of Norbornene, *Macromol. Rapid Commun.* 2001, 22, 479-493.
 45. C. Janiak, and P.G. Lassahn, Metal Catalysts For The Vinyl Polymerization Of Norbornene, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2001, 166, pp. 193-209.
 46. V.P. Carvalho Jr., C.P. Ferraz and B.S. Lima-Neto ,Tailored Norbornene-Based Copolymer with Systematic Variation of Norbornadiene as a Crosslinker Obtained via ROMP with Alternative Amine Ru catalysts, *Eur. Polym. J.*, 48, 2012, pp.341–349.
 47. 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 Tungsten Complex $\text{Na}[\text{W}_2(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_4(\text{THF})_2]\cdot(\text{THF})_3$, *Polymers* 2012, 4, 1657-1673.
 48. J.C. Mol, Industrial applications of olefin metathesis, *J Mol Cat A: Chem*, 2004, 213, pp. 39-45.
 49. J.L. Silva Sá, E. S.P. Nascimento, L.R. Fonseca and B.S. Lima-Neto ,Ring Opening Metathesis Copolymerization of Norbornene with Norbornadiene from Solutions with Different Mole Fractions of the Comonomers Catalyzed by Ru-Amine Complexes, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2012, pp. 3578-3585
 50. B. Bell, J.G. Hamilton, O.N.D. Mackey and J.J. Rooney, Microstructure of ring-opened polymers and copolymers of Norbornadiene, *J. Mol. Catal.*, 77, 1992, pp.61-73.
 51. M.H. Chisholm, B.W. Eichhorn, K. Folting, and J.C. Huffman, Tungsten-Carbon, Carbon-Hydrogen, And Carbon-Carbon Bond Activation In The

- Chemistry Of 1,2- $W_2R_2(OR')_4(W.Tplbond.W)$ Complexes. 1. Alkyne-Promoted Metal-To-Metal Alkyl Migrations, $W.Tplbond.W/C.Tplbond.C$ Bond Metathesis, And Metallacyclopropene Formation, *Organometallics* 1989, 8, pp. 49-66.
52. M.H. Chisholm, B.W. Eichhorn and J.C. Huffman, Reaction between bis(benzyl)tetraisopropoxytungsten($W \equiv W$) and but-2-yne: $W_2(CH_2Ph)_2(OPr^i)_4(\eta^2-C_2Me_2)_2$ and $W_2(H)(OPr^i)_4(\mu-CPh)(\mu-C_4Me_4)$. A terminal metal hydride with a 1H n.m.r. resonance 20 p.p.m. downfield of Me_4Si , *Chem. Commun.* 1985, 861-863
 53. B. Bell, J.G. Hamilton, O.N.D. Mackey and J.J. Rooney, Microstructure Of Ring-Opened Polymers And Copolymers Of Norbornadiene, *J. Mol. Catal.*, 1992, 77, pp. 61-73.
 54. K.J. Ivin, J.C. Mol, *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, London, 1997.
 55. M.R. Buchmeiser, Homogeneous Metathesis Polymerization by Well-Defined Group VI and Group VIII Transition-Metal Alkylidenes: Fundamentals and Applications in the Preparation of Advanced Materials, *Chem. Rev.*, 2000, 100, 1565-1604.
 56. C.W. Shiau, J.A. Sattiger, C.K.F. Shen, T.Y. Luh, Organosulfur Compounds As Promoters In The $Mo(CO)_6$ -Catalyzed Ring Opening Metathesis Polymerization Of Norbornenes *J. Organomet. Chem.* 1999, 572, pp. 291-293.
 57. T. Opstal, F. Verpoort, Easily Accessible And Robust Olefin-Metathesis Catalysts Based On Ruthenium Vinylidene Complexes *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2003, 200, pp. 49-61.
 58. S. Demel, W. Schoefberger, C. Slugovc, F. Stelzer, Benchmarking Of Ruthenium Initiators For The ROMP Of A Norbornenedicarboxylic Acid Ester, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2003, 200, pp. 11-19.
 59. D.M. Haigh, A.M. Kenwright, E. Khosravi, Ring Opening Metathesis Polymerisations Of Norbornene And Norbornadiene Derivatives

Containing Oxygen: A Study On The Regeneration Of Grubbs Catalyst *Tetrahedron*, 2004, 60, pp. 7217-7224.

60. E.P. Bokaris and M.M. Kosmas, All *Cis*-Poly(NBE) Derived By The ROMP Catalysts Based On WCl_6 *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2003, 192, pp. 263-273.
61. L. Bencze and A. Kraut-Vass, Ring-Opening Polymerization of Norbornene Catalysed by $W(CO)_3Cl_2(AsPh_3)_2$ in the Presence of Other Olefins *J. Organomet. Chem.*, 1984, 270, pp. 211-220.
62. L. Bencze, A. Kraut-Vass and L. Prokai, Mechanism of initiation of the metathesis of norbornene using $W(CO)_3Cl_2(AsPh_3)_2$ as catalyst, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1985, pp. 911-912.
63. L. Bencze, G. Szalai, J.G. Hamilton and J.J. Rooney, Composition vs catalytic properties of $M(CO)_3X_2L_2$ ($M = Mo$ or W ; $X = Cl, Br$ or I ; $L = PPh_3, AsPh_3$ or $SbPh_3$) initiators in romp of norbornene *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1997, 115, pp. 193-197.
64. M. Al-Jahdali, P.K. Baker, A.J. Lavery, M.M. Meehan and D.J. Muldoon, Use Of The Seven-Coordinate Complexes $[MXY(CO)_3(NCMe)_2]$ ($M=Mo$ Or W ; $X, Y=Halide$) And Their Derivatives In Homogeneous Catalysis *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2000, 159, pp. 51-62.
65. P.K. Baker, M.A. Beckett and B.M. Stiefvater-Thomas, A Comparative Study Of Seven Co-Ordinate $Mo(II)$ And $W(II)$ Catalysts In The Ring Opening Polymerization Of Norbornene, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2003, 193, pp. 77-81.
66. I. Czelusniak and T. Szymanska-Buzar, A Comparative Study Of Seven Co-Ordinate $Mo(II)$ And $W(II)$ Catalysts In The Ring Opening Polymerization Of Norbornene, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2002, 190, pp. 131-.
67. I. Czelusniak and T. Szymanska-Buzar, Metathesis Polymerization Of Norbornene And Norbornadiene In The Presence Of *tert*-Butylacetylene Initiated By Tungsten(II) And Molybdenum(II) Complexes *Appl. Catal. A: Gen.*, 2004, 277, pp. 173-182.

68. T. Szymanska-Buzar, Structure And Reactivity Of Tungsten(II) And Molybdenum(II) Compounds Containing An M—M' Bond, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, 249, pp. 2195-2202.
69. T. Szymanska-Buzar and T. Głowiak, Synthesis, Structure And Reactivity Of Novel W-Ge Chlorocarbonyl Compounds. X-Ray Crystal Structure Of $[\text{WCl}(\text{GeCl}_3)(\text{CO})_3(\text{NCEt})_2]$ *J. Organomet. Chem.*, 1998, 564, pp. 143-153.
70. F. Quignard , M. Leconte and J.M. Basset, Synthesis and catalytic properties of $\text{W}(\text{OAr})_2\text{Cl}_2(\text{CHCMe}_3)(\text{OR}_2)$ and $\text{W}(\text{OAr})_2\text{Cl}(\text{CHCMe}_3)(\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{OR}_2)$ (Ar = 2,6-disubstituted phenyl; R = Et or Prⁱ), new uni-component catalysts for metathesis of acyclic and cyclic olefins, with or without functional groups, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1985, pp.1816–1817 .
71. T. Katz , Olefin Metatheses and Related Reactions Initiated by Carbene Derivatives of Metals in Low Oxidation States, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44 , pp.3010–3019 .
72. J.S. Kingsbury, J.P.A. Harrity, P.J. Bonitatebus Jr and H. Hoveyda, A Recyclable Ru-Based Metathesis Catalyst, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, pp.791–799.
73. S. Wache, W.A. Herrmann, G Artus, O. Nuyken and D. Wolf, Single component ruthenium(IV) catalysts for the ring-opening polymerization of norbornene, *J. Organomet. Chem.*, 1995, 491, pp.181–188.
74. T. Weskamp, W.C. Schattenmann, M. Spiegler and W.A. Herrmann, A Novel Class of Ruthenium Catalysts for Olefin Metathesis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, 37 , pp.2490–2493.
75. T. Weskamp, F.J. Kohl and W.A. Herrmann, N-Heterocyclic Carbenes: Novel Ruthenium-Alkylidene Complexes, *J. Organomet. Chem.*, 1999, 582 , pp.362–365.
76. T. Weskamp, F.J. Kohl, W. Hieringer, D. Gleich and W.A. Herrmann, Highly Active Ruthenium Catalysts For Olefin Metathesis: The Synergy

- Of N-Heterocyclic Carbenes And Coordinatively Labile Ligands *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, 38, pp.2416–2419.
77. U. Frenzel, T. Weskamp, F.J. Kohl, W.C. Schattenmann, O. Nuyken and W.A. Herrmann, N-Heterocyclic Carbenes: Application Of Ruthenium-Alkylidene Complexes In Ring-Opening Metathesis Polymerization *J. Organomet. Chem.*, 1999, 586, pp.263–265.
78. L. Yang, M. Mayr, K. Wurst and M.R. Buchmeiser, Novel Metathesis Catalysts Based On Ruthenium 1,3-Dimesityl-3,4,5,6-Tetrahydropyrimidin-2-Ylidenes: Synthesis, Structure, Immobilization, And Catalytic Activity, *Chem. Eur. J.*, 2004, 10, pp.5761–5770.
79. J.O. Krause, K Wurst, O. Nuyken and M.R. Buchmeiser, Synthesis and Reactivity of Homogeneous and Heterogeneous Ruthenium-Based Metathesis Catalysts Containing Electron-Withdrawing Ligands, *Chem. Eur. J.*, 2004, 10, pp.777–784.
80. R.H. Grubbs, *Handbook of Metathesis*, Vols 1–3, 1st ed, Wiley - VCH Verlag GmbH, Weinheim 2003.
81. M.R. Buchmeiser, Homogeneous Metathesis Polymerization by Well-Defined Group VI and Group VIII Transition-Metal Alkylidenes: Fundamentals and Applications in the Preparation of Advanced Materials, *Chem. Rev.*, 2000, 100, pp.1565–1604.
82. T.M. Trnka and R.H. Grubbs, The Development of $L_2X_2Ru=CHR$ Olefin Metathesis Catalysts: An Organometallic Success Story, *Acc. Chem. Res.*, 2001, 34, pp.18–29.
83. R.H. Grubbs, Olefin Metathesis, *Tetrahedron*, 2004, 60, pp.7117–7140.
84. R.H. Grubbs, Olefin-Metathesis Catalysts for the Preparation of Molecules and Materials (Nobel Lecture), *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, pp.3760–3765.
85. R.R. Schrock, Living Ring-Opening Metathesis Polymerization Catalyzed By Well-Characterized Transition-Metal Alkylidene Complexes, *Acc. Chem. Res.*, 1990, 23, pp.158–165.

86. R.R. Schrock, Transition Metal–Carbon Multiple Bonds, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2001, 2541–2550.
87. R.R. Schrock, High Oxidation State Multiple Metal–Carbon Bonds *Chem. Rev.*, 2002, 102, pp.145–180.
88. R.R. Schrock, *The discovery and development of high - oxidation state Mo and W imido alkylidene complexes for alkene metathesis*, in *Handbook of Metathesis*, Vol. 1, 1st edn, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2004.
89. R.R. Schrock, High Oxidation State Alkylidene And Alkylidyne Complexes, *Chem. Commun.*, 2005, pp.2773–2777.
90. R.R. Schrock, Multiple Metal–Carbon Bonds for Catalytic Metathesis Reactions (Nobel Lecture), *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, pp.3748–3759.
91. Y. Chauvin, Olefin Metathesis: The Early Days (Nobel Lecture), *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, pp.3740–3747.
92. S. D. Drouin, H. M. Foucault, G. P. A. Yap and D. E. Fogg, Compatibility of the Vinylidene Ligand and Perfluorophenoxide, Compatibility of the Vinylidene Ligand and Perfluorophenoxide, *Organometallics* 2004, 23, pp. 2583-2590.
93. R.R. Schrock, J.S. Murdzek, G.C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare and M. O' Regan, Synthesis Of Molybdenum Imido Alkylidene Complexes And Some Reactions Involving Acyclic Olefins, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112, pp.3875–3886.
94. H.H. Fox, K.B. Yap, J. Robbins, S. Cai and R.R. Schrock, Simple, High Yield Syntheses Of Molybdenum(VI) Bis(Imido) Complexes Of The Type $\text{Mo}(\text{NR})_2\text{Cl}_2(1,2\text{-Dimethoxyethane})$, *Inorg. Chem.* 1992, 31, pp. 2287-2289.
95. A. Bell, W. Clegg, P.W. Dyer, M.R.J. Elsegood, V.C. Gibson and E.L. Marshall, Novel Bis(Imido) Complexes Of Molybdenum(VI): Precursors To New Alkene Metathesis Catalysts, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1994, pp. 2247-2248.

96. R.R. Schrock and A.H. Hoveyda, Molybdenum and Tungsten Imido Alkylidene Complexes as Efficient Olefin-Metathesis Catalysts, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, 42, pp. 4592-4633.
97. S.P. Diefenbach, U.S. Patent ,1997, 4704377.
98. R. Matusiak, A. Keller, Cyclotrimerization Of Phenylacetylene And Living Polymerization Of Tert-Butylacetylene By $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4$ -Lewis Acid Systems, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2003, 195, pp. 29-35.
99. J.L. Brumaghim, G.S. Girolami, Ring-Opening Metathesis Polymerization of Norbornene by $\text{Cp}^*_2\text{Os}_2\text{Br}_4$ and Related Compounds, *Organometallics* 1999, 18, pp. 1923-1929.
100. L.P.H. Lopez, R.R. Schrock, Formation of Dimers That Contain Unbridged W(IV)/W(IV) Double Bonds, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, pp. 9526-9527.
101. F.A. Cotton, C.A. Murillo and R.A. Walton, *Multiple Bonds between Metal Atoms*, 3rd ed., Clarendon Press: Oxford 2005.
102. K. Mertis, S. Arbiliyas, D. Argyris, N. Psaroudakis., J. Vohlidal, O. Lavastre and P. Dixneuf, First Examples Of Homogeneous Catalytic Cyclotrimerization And Polymerization Of Phenylacetylene And Copolymerization Of Phenylacetylene And Norbonene With Dinuclear Complexes Containing Unbridged Metal-Metal Quadruple Bond *Collect. Czech. Chem. Commun.* 2003, 68, pp. 1094-1104.
103. T. Masuda, Substituted polyacetylenes, *J Pol, Sc., Part A, Pol. Chem*, 2007, 45, pp. pp. 165-331.
104. G. Floros, N. Saragas, P. Paraskevopoulou, I. Choinopoulos, S. Koinis, N. Psaroudakis, M. Pitsikalis, K. Mertis, Catalytic Polymerization Of Alkynes With The Quadruply Bonded Octachloroditungsten Anion, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2008, 289, pp. 76-81.
105. N. Saragas, G. Floros, P. Paraskevopoulou, N. Psaroudakis, S. Koinis, M. Pitsikalis, K. Mertis, Polymerization Of Terminal Alkynes With A Triply Bonded Ditungsten Halo-Complex, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2009, 303, pp. 124-131.

106. P. Paraskevopoulou, E. Petalidou, A. Panas, M. Ioannou, S. Koinis, N. Psaroudakis, N. Leventis, P. Stavropoulos, K. Mertis, Redox Reactivity And Comprehensive Synthetic Chemistry Of Theperchloroditungstate $[W_2(\mu-Cl)_3Cl_6]^{n-}$ ($n = 3, 2, 1$) Anions In Organic Media, *Polyhedron*, 2008, 27, pp. 2859–2866.
107. S.T. Nguyen, L.K. Johnson, R.H. Grubbs, Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornene by a Group VIII carbene complex in protic media, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 3974-3975.
108. S.T. Nguyen, R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* (1993) 115, 9858. K. J. Ivin. Olefin Metathesis, Academic Press, London. 1983.
109. M. Leconte, J. M. Basset, F. Quignard and C. Larroche in *Reaction of Coordinative Ligands*, vol. 1 (Ed.: P. S. Braterman). Plenum, New York. 1986. pp. 371 -420.
110. R. H. Grubbs, W. Tumas, Polymer Synthesis And Organotransition Metal Chemistry, *Science*, 1989, 243, pp.907-915.
111. J. Feldman. R. R. Schrock, *Prog. Inorg. Chem.* 1991, 39, pp.1-74.
112. D. S. Breslow, Metathesis polymerization, *Prog. Polym. Sci.* 1993, 18, pp.1141-1195.
113. M. Hillmyer, *The preparation of functionalized polymers by ring-opening metathesis polymerization*, Ph.D. thesis, California Institute of Technology. 1994.
114. G.C. Fu., S.T. Nguyen and R.H. Grubbs, Catalytic ring-closing metathesis of functionalized dienes by a ruthenium carbene complex, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115. pp.9856-9857.
115. W.A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Kocher and G.R.J. Artus, N-Heterocyclic Carbenes: Generation under Mild Conditions and Formation of Group 8–10 Transition Metal Complexes Relevant to Catalysis, *Chem. Eur. J.* 1996, 2, pp. 772-780.
116. D.J. Liaw, K.L. Wang, T.P. Chen, K.R. Lee and J.Y. Lai, Amphiphilic macromolecular nanostructure materials derived from 5-(octanoate methyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-ene and 5-(phthalimide

methyl)bicyclo[2.2.1]hept-2-ene via ring-opening metathesis copolymerization, *Polymer* 2007, 48, pp. 3694-3702.

117. M. Sandholzer and C. Slugovc, Solution Self-Assembly of Core-Labeled Block Random-Copolymers Prepared by Ring Opening Metathesis Polymerization, *Macromol. Chem. Phys.* 2009, 210, pp. 651-658.
118. M. Sandholzer, G. Fritz-Popovski and C. Slugovc, Synthesis And Self Assembly Of Eosin Functionalized Amphiphilic Block-Random Copolymers Prepared By Ring Opening Metathesis Polymerization, *J. Polym. Sci. A: Polymer Chem.* 2008, 46, pp. 401-413.
119. C.M. Dettmer, M.K. Gray, J.M. Torkelson and S.T. Nguyen, Synthesis And Functionalization Of ROMP-Based Gradient Copolymers Of 5-Substituted Norbornenes, *Macromolecules*, 2004, 37, pp. 5504-5512.
120. M. Berger and I. Kuntz, The distinction between terminal and penultimate copolymerization models, *Polym. Sci. A*, 1964, 2, pp. 1687-1698.
121. T. Kelen and F.J. Tüdös, Analysis of the Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios. I. A New Improved Linear Graphic Method, *Macromol. Sci. A*, 1975, 9, pp. 1-27.
122. T. Kelen, F.J. Tüdös, T. Foldes-Bereznich and B. Turcsanyi, Analysis of Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios. III. Linear Graphic Method for Evaluating Data Obtained at High Conversion Levels, *Macromol. Sci. A*, 1976, 10, pp. 1513-1540.
123. T. Kelenm and F. Tudos, Analysis of the Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios. V. Planning of Experiments, *Macromol. Sci. A*, 1981, 16, pp. 1283-1297.
124. A. Bell, W. Clegg, P.W. Dyer, M.R.J. Elsegood, V.C. Gibson and E.L. Marshall, Novel Bis(Imido) Complexes Of Molybdenum(VI): Precursors To New Alkene Metathesis Catalysts, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1994, pp. 2247-2248.

125. M. Buchmeiser and R.R. Schrock, Synthesis of (Hexafluoro-tert-butyl)amine and Molybdenum(VI) (Hexafluoro-tert-butyl)imido Complexes, *Inorg. Chem.*, 1995, 34, pp. 3553-3554.
126. J.H. Oskam, H.H. Fox, K.B. Yap, D.H. McConville, R. O' Dell, B.J. Lichtenstein and R.R. Schrock, Ligand variation in alkylidene complexes of the type $\text{Mo}(\text{CHR})(\text{NR}')(\text{OR}'')_2$, *J. Organomet. Chem.*, 1993, 459, pp. 185-198.
127. P. Schwab, M.B. France, J.W. Ziller and R.H. Grubbs, A Series of Well-Defined Metathesis Catalysts—Synthesis of $[\text{RuCl}_2(=\text{CHR}')(\text{PR}_3)_2]$ and Its Reactions, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1995, 34, pp. 2039-2041.
128. J.M.G. Cowie, *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, Billing and Sons Ltd., London, 1973.
129. F.W. Billmeyer Jr., *Textbook of Polymer Science*, J. Wiley and Sons London, 1966.
130. R.B. Seymour and C.E. Carraher Jr, *Polymer Chemistry*, Marcel Dekker, Inc. N. Y. and Basel, 1981.
131. F.A. Bovey and F.H. Winslow, *Macromolecules. An Introduction to Polymer Science*, Academic Press, N. Y., 1979.
132. H.S. Kaufman and J.J. Falcetta, *Introduction to Polymer Science and Technology*, J. Wiley and Sons, N. Y., 1977.
133. P.J. Flory, *Principles of Polymer Science*, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1953.
134. Α. Δ. Ντόντου, *Συνθετικά Μακρομόρια*, Αθήνα, 1977.
135. Ε. Μ Καμπούρη, *Τεχνολογία Πολυμερών*, Τόμος Ι, Αθήνα, 1978.
136. G. Odian, *Principles of Polymerization*, J. Wiley and Sons, N. Y, 2004.
137. Ν. Χατζηχρηστίδης, Μ. Πιτσικάλης, Ε. Ιατρού, *Βιομηχανική χημεία-Πολυμερη*, Αθήνα, 2008.
138. J.H. Gibbs and E.A. Dimarzio, Molecular Interpretation Of Glass Temperature Depression By Plasticizers, *J. Polym. Sci. A*, 1963, 1, pp. 1417-1428.

139. T.G. Fox and P.J. Flory, Second-Order Transition Temperatures and Related Properties of Polystyrene. I. Influence of Molecular Weight, *J. Appl. Phys.* 1950, 21, pp. 581-591.

