



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΧΗΜΕΙΑΣ»
ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ «ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ»**

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**Στατιστικά και κατά συστάδες συμπολυμερή
νορβορνενίου και κυκλοπεντενίου με μεταθετικό
πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου χρησιμοποιώντας
καταλύτες Grubbs 1^{ης} και 2^{ης} γενιάς**

**ΑΝΔΡΕΑΣ ΦΙΛΙΠΠΟΣ ΜΑΡΟΥΔΑΣ
ΧΗΜΙΚΟΣ**

ΑΘΗΝΑ

ΙΟΥΛΙΟΣ 2014

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Στατιστικά και κατά συστάδες συμπολυμερή νορβορνενίου και κυκλοπεντενίου με μεταθετικό πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου χρησιμοποιώντας καταλύτες Grubbs 1ης και 2ης γενιάς

ΑΝΔΡΕΑΣ ΦΙΛΙΠΠΟΣ ΜΑΡΟΥΔΑΣ

A.M.: 121006

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

Μαρίνος Πιτσικάλης, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Μαρίνος Πιτσικάλης, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

Ερμόλαος Ιατρού, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

Πατρίνα Παρασκευοπούλου, Λέκτορας ΕΚΠΑ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 29/07/2014

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διατριβή μελετούμε τον καταλυτικό συμπολυμερισμό του Νορβορνενίου, κατά IUPAC δικυκλο[2.2.1]επτ-2-ένιου και του Κυκλοπεντενίου κάνοντας χρήση των καταλυτών Grubbs 1^{ης} και 2^{ης} γενιάς, με απώτερο σκοπό να βρεθούν οι λόγοι δραστικότητας μεταξύ των δύο μονομερών και να γίνει πιο κατανοητός ο τρόπος που αυτά μετέχουν σε αντιδράσεις μεταθετικού πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου (ROMP).

Αρχικά πραγματοποιήθηκε μια σειρά ομοπολυμερισμών για τα δύο μονομερή σε συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες (ποσότητα μονομερούς, καταλύτη, διαλύτη) κάνοντας χρήση των καταλυτών Grubbs 1^{ης} και 2^{ης} γενιάς σε διαλύτη διχλωρομεθάνιο, σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (-78°C, 0°C, 25°C) και έπειτα ακολούθησε η μελέτη της κινητικής του ομοπολυμερισμού αυτών.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν τρεις διαφορετικοί συμπολυμερισμοί του Νορβορνενίου (NBE) και του Κυκλοπεντενίου (CPE) με τη χρήση του καταλύτη Grubbs 1^{ης} γενιάς σε διαλύτη διχλωρομέθανιο εκ των οποίων προέκυψαν : Στατιστικά συμπολυμερή PNBE-co-PCPE με την ταυτόχρονη προσθήκη μονομερών και τερματισμό σε χαμηλή απόδοση (από όπου βρέθηκαν οι λόγοι δραστικότητας), τα διαδοχικά δισυστατικά συμπολυμερή PNBE-b-PCPE με τη μέθοδο της διαδοχικής προσθήκης των μονομερών και τα κατά συστάδες ψευδο-συμπολυμερή με ταυτόχρονη προσθήκη των μονομερών και τερματισμό ύστερα από μεγάλο χρονικό διάστημα.

Τέλος, μελετήθηκε η επίδραση της τριφαινυλοφωσφίνης PPh_3 ως ρυθμιστή στα ίδια συστήματα ομοπολυμερισμού και συμπολυμερισμού, όπου παρατηρήθηκε σημαντική βελτιστοποίηση των μοριακών χαρακτηριστικών των παραγόμενων πολυμερών και κυρίως της κατανομής μοριακών βαρών σε σχέση με τα παραπάνω πολυμερή που είχαν συντεθεί απουσία της τριφαινυλοφωσφίνης.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Χημεία πολυμερών, Συμπολυμερισμοί ολεφινών

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Νορβορνένιο, Κυκλοπεντένιο, ROMP, Στατιστικά Συμπολυμερή, Κατά Συστάδες Συμπολυμερή και Ψευδο-συμπολυμερή, Τριφαινυλοφωσφίνη, Λόγοι Δραστικότητας

ABSTRACT

A series of copolymerizations of bicycle[2,2,1]hept-2-ene (norbornene) with cyclopentene were performed using Grubbs type catalyst (1st and 2nd generation). The effort was focused towards obtaining the reactivity ratios of these two monomers and understanding their role in ring opening metathesis polymerizations. The reactivity ratios were estimated using the Finemann-Ross, inverted Finemann-Ross and Kelen-Tüdös graphical methods. Structural parameters of the copolymers were obtained by calculating the dyad sequence fractions and the mean sequence length, which were derived using the monomer reactivity ratios.

By simultaneously adding these monomers statistical copolymers of norbornene (NBE) with cyclopentene (CPE), PNBE-co-PCPE, were prepared by ring-opening metathesis polymerization, employing the 1st generation Grubb's catalyst. The polymerization is immediately terminated in order to apply Kelen-Tüdös graphical methods. Moreover, different molar ratios of the monomers were sequentially added to synthesize diblocks of PNBE-b-PCPE and a final attempt was made to synthesize pseudo-diblocks of PCPE-b-PNBE, where the monomers were simultaneously added to the flask containing the Grubbs catalyst and the polymerization was terminated after a certain period of time.

Experiments were also conducted in the presence of PPh₃. The same monomer ratios of CPE:NBE were applied and each time an amount of PPh₃ was added to the Grubbs catalyst and dissolved to distilled dichloromethane. The molar ratio of added triphenylphosphine (PPh₃) to the initiator was constantly 4:1. The termination, precipitation and purification procedures were the same as previously reported.

SUBJECT AREA: Polymer Chemistry, Copolymerization of olefines

KEYWORDS: Norbornene, Cyclopentene, ROMP, Statistical Copolymers, Block Copolymers, Pseudo Copolymers, Reactivity Ratios

Στους Πατέρες που θαυμάζω

Βιολογικό, Πνευματικό και το νονό.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω και να εκφράσω τη βαθύτατη εκτίμηση μου στον Αναπληρωτή Καθηγητή και Διευθυντή του εργαστηρίου Βιομηχανικής Χημείας κ. Μαρίνο Πιτσικάλη για την εμπιστοσύνη, την υπομονή, την καθοδήγηση και τις επιστημονικές γνώσεις που μου προσέφερε καθόλη τη διάρκεια της εργασίας μου. Νιώθω τυχερός καθώς συνέβαλε ουσιαστικά στη βελτίωση μου σαν επιστημονά και κυρίως σαν άνθρωπο.

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αν. Καθηγητή κ. Ερμόλαο Ιατρού, τον λέκτορα κ. Γιώργο Σακελλαρίου και την λέκτορα κ. Μαργαρίτα Χατζηχρηστίδη για την πολύτιμη βοήθεια τους καθόλη τη διάρκεια της εργασίας μου.

Επίσης ευχαριστώ θερμά την υποψήφια διδάκτορα Χριστιάνα Νικοβιά, για την εκπληκτική οργάνωση των πειραματικών δεδομένων της παρούσας εργασίας και κυρίως για την αψόγη συνεργασία μας καθόλη τη χρονιά. Η συμβολή της στην παρούσα εργασία είναι παραπάνω από σημαντική και της εύχομαι κάθε καλό στην συνέχεια της.

Επιπλέον ευχαριστώ τον διδάκτορα Ιωάννη Χοινόπουλο για τα εντυπωσιακά φασματά NMR και την υπομονη του στην λήψη αυτών, καθώς και τον υποψήφιο διδάκτορα Γιώργο Θεοδοσόπουλο, σημαντικό μέλος της ομάδας του ΘΑΛΗ.

Επιπρόσθετα θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους συναδέλφους, παλαιούς και νέους, στο εργαστήριο για τη φιλική διάθεση, την άριστη συνεργασία και τις πολύτιμες συμβουλές τους που άνευ αυτών η καθημερινότητα στο εργαστήριο δε θα ήταν τόσο δημιουργική.

Τέλος ευχαριστώ το πατέρα μου, Γιώργο Μαρούδα για την αδιάκοπη στηριξή του και την πρωτοφανή αντόχη του όλα αυτά τα χρόνια. Τον ευχαριστώ για τόσα που μερικές λέξεις δεν είναι ούτε κατ'ελάχιστο αρκετές.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	19
1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 Εισαγωγή – Σημασία των πολυμερικών υλικών στη σύγχρονη κοινωνία	19
2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 Πολυμερισμός Διάνοιξης Δακτυλίου, Κυκλικά ολεφινικά μονομερή, Καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης και Ρυθμιστές Πολυμερισμού	21
2.1 Νορβορνένιο, η θέση του στη χημεία των πολυμερών, ιδιότητες και εφαρμογές.....	21
2.2 Κυκλοπεντένιο, η θέση του στην χημεία των πολυμερών, ιδιότητες και εφαρμογές.....	23
2.3 Η Σημασία των Συμπολυμερών, Ολεφινικά Συμπολυμερή, Πρακτικές Εφαρμογές.....	26
2.4 Πολυμερισμός Μετάθεσης Διάνοιξης Δακτυλίου (ROMP).	288
2.5 Παράγοντες που επηρεάζουν την αντίδραση μετάθεσης διάνοιξης δακτυλίου.	29
2.6 Καταλυτικά συστήματα ολεφινικής μετάθεσης. Ιστορία, ιδιότητες και εφαρμογές τους.....	32
2.7 Καταλυτικά συστήματα ολεφινικής μετάθεσης από ενώσεις Ρουθηνίου, καταλύτες Grubbs. Ιστορία, σύνθεση, μηχανισμός δράσης, και εφαρμογές.....	35
2.8 Η Επίδραση της Τριφαινυλοφωσφίνης (PPh_3) στους Μεταθετικούς Πολυμερισμούς Διάνοιξης Δακτυλίου με τον Καταλύτη Grubbs 1 ^{ης} Γενιάς.....	42
2.9 Λόγοι δραστικότητας και είδη συμπολυμερισμού.....	44
2.9.1. Μέθοδοι προσδιορισμού των λόγων δραστικότητας	49
3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 Μέθοδοι χαρακτηρισμού πολυμερών	53
3.1 Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου, ^1H -NMR.....	53

3.2 Χρωματογραφία απόκλεισμού μεγεθών.....	55
3.3 Θερμικές μέθοδοι ανάλυσης	56
3.3.1 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry)	57
3.3.2 Θερμοσταθμική Ανάλυση (Thermal gravimetric Analysis, TGA).....	57
3.3.3 Θερμοκρασία Υαλώδους μετάπτωσης.....	58
II ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	60
1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 Σκοπός της εργασίας	60
2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 Πειραματικός Σχεδιασμός	62
2.1. Χρησιμοποιούμενες τεχνικές – Συνθήκες αντίδρασης.....	62
2.1.1 Τεχνική αδρανούς ατμόσφαιρας.....	62
2.1.2 Τεχνική υψηλού κενού.....	65
2.2. Πρώτες ύλες συστημάτων πολυμερισμού – Παρασκευές – Διεργασίες καθαρισμού.	66
2.2.1 Αντιδραστήρια	66
2.2.2 Διεργασίες καθαρισμού διαλυτών	67
2.2.3 Διεργασίες καθαρισμού μονομερών	67
3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΣΥΝΘΕΤΙΚΗ ΠΟΡΕΙΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ	68
3.1 Ομοπολυμερισμός του Νορβορνενίου με καταλύτη Grubbs 1 ^{ης} γενιάς/καταλύτη Grubbs 2 ^{ης} γενιάς και καταλύτη Grubbs 1 ^{ης} γενιάς παρουσία PPh ₃ σε διαλύτη διχλωρομεθάνιο.	68
3.1.1 Ομοπολυμερισμός του Νορβορνενίου με καταλύτη Grubbs 1 ^{ης} γενιάς σε CH ₂ Cl ₂	68
3.1.2 Ομοπολυμερισμός του Νορβορνενίου με καταλύτη Grubbs 2 ^{ης} γενιάς σε CH ₂ Cl ₂	70
3.1.3 Ομοπολυμερισμός του Νορβορνενίου με καταλύτη Grubbs 1 ^{ης} γενιάς παρουσία PPh ₃ σε CH ₂ Cl ₂	70

3.2 Ομοπολυμερισμός Κυκλοπεντενίου με καταλύτη Grubbs 1 ^{ης} γενιάς / καταλύτη Grubbs 2 ^{ης} γενιάς και καταλύτη Grubbs 1 ^{ης} γενιάς παρουσία PPh ₃ σε διαλύτη διχλωρομεθάνιο.	71
3.2.1 Ομοπολυμερισμός Κυκλοπεντενίου με καταλύτη Grubbs 1ης γενιάς σε CH ₂ Cl ₂	71
3.2.2 Ομοπολυμερισμός Κυκλοπεντενίου με καταλύτη Grubbs 2ης γενιάς σε CH ₂ Cl ₂	72
3.2.3 Ομοπολυμερισμός του Κυκλοπεντενίου με καταλύτη Grubbs 1 ^{ης} γενιάς παρουσία PPh ₃ σε CH ₂ Cl ₂	73
3.3 Σύνθεση στατιστικών συμπολυμερών Νορβορνενίου και Κυκλοπεντενίου με καταλύτη Grubbs 1 ^{ης} γενιάς, απουσία και παρουσία PPh ₃ σε διαλύτη διχλωρομεθάνιο.	73
3.3.1 Σύνθεση στατιστικών συμπολυμερών Νορβορνενίου και Κυκλοπεντενίου με καταλύτη Grubbs 1 ^{ης} γενιάς σε CH ₂ Cl ₂	73
3.3.2 Σύνθεση στατιστικών συμπολυμερών Νορβορνενίου και Κυκλοπεντενίου με καταλύτη Grubbs 1 ^{ης} γενιάς, παρουσία PPh ₃ σε CH ₂ Cl ₂	76
3.4 Σύνθεση κατά συστάδων συμπολυμερών Νορβορνενίου και Κυκλοπεντενίου με καταλύτη Grubbs 1 ^{ης} γενιάς, απουσία και παρουσία PPh ₃ σε διαλύτη διχλωρομεθάνιο.	77
3.4.1 Σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών Νορβορνενίου και Κυκλοπεντενίου με καταλύτη Grubbs 1 ^{ης} γενιάς σε CH ₂ Cl ₂	77
3.4.2 Σύνθεση κατά συστάδων συμπολυμερών Νορβορνενίου και Κυκλοπεντενίου με καταλύτη Grubbs 1 ^{ης} γενιάς, παρουσία PPh ₃ σε CH ₂ Cl ₂	78
3.5 Σύνθεση ψεύδο-κατά συστάδες συμπολυμερών Νορβορνενίου και Κυκλοπεντενίου με καταλύτη Grubbs 1 ^{ης} γενιάς.	79
4. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ	81
4.1 Ομοπολυμερισμοί νορβορνενίου και κυκλοπεντενίου με καταλύτες Grubbs 1 ^{ης} και 2 ^{ης} γενιάς-Ιδανικές συνθήκες.	81
4.2 Μελέτη των Μοριακών Χαρακτηριστικών των στατιστικών συμπολυμερών PNBE-co-PCPE ενότητας 3.3.1.	83

4.2.1 Εύρεση των λόγων δραστικότητας PNBE-co-PCPE.....	87
4.2.2 Μελέτη δυνάδων αλληλουχιών δομικών μονάδων.....	90
4.2.3 Υπολογισμός μέσου μήκους αλληλουχιών.....	91
4.3 Μελέτη των Μοριακών Χαρακτηριστικών των στατιστικών συμπολυμερών PNBE-co-PCPE ενότητας 3.3.2 (παρουσία PPh ₃).....	92
4.3.1 Εύρεση των λόγων δραστικότητας PNBE-co-PCPE.....	94
4.3.3 Μελέτη δυνάδων αλληλουχιών δομικών μονάδων.	96
4.3.4 Υπολογισμός μέσου μήκους αλληλουχιών.	97
4.4 Μελέτη των Μοριακών Χαρακτηριστικών των κατά συστάδες συμπολυμερών PNBE-b-PCPE ενότητας 3.4.1	98
4.4.1 Μελέτη θερμικής αποικοδόμησης κατά συστάδες συμπολυμερών PNBE-b-PCPE ενότητας 3.4.1	100
4.5 Μελέτη των Μοριακών Χαρακτηριστικών των κατά συστάδες συμπολυμερών PNBE-b-PCPE ενότητας 3.4.2 παρουσία PPh ₃	102
4.6 Μελέτη των μοριακών χαρακτηριστικών των ψεύδο-κατά συστάδες συμπολυμερών ενότητας 3.5	102
4.7 Επίδραση Τριφαινυλοφωσφίνης στους ομοπολυμερισμούς και συμπολυμερισμούς Νορβορνενίου και κυκλοπεντενίου	103
5. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	106
6. ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ.....	108
7. ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ.....	109
8. ΑΝΑΦΟΡΕΣ	110

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Τρόποι πολυμερισμού NBE	22
Σχήμα 2: Σχηματισμός 4,4-διχλωροκυκλοπεντενίου	24
Σχήμα 3: Σχηματισμός κυκλοπεντενίου.....	24
Σχήμα 4: Υδρογόνωση PCPE	25
Σχήμα 5: Αντίδραση μετάθεσης διάνοιξης δακτυλίου κυκλοπεντενίου	28
Σχήμα 6: Τρόποι Σχηματισμού Cis και Trans.....	29
Σχήμα 7: (A), (B) Δευτερεύουσες αντιδράσεις μετάθεσης	31
Σχήμα 8: Πολυμερισμός μετάθεσης διάνοιξης δακτυλίου Νορβορνενίου	33
Σχήμα 9: Πολυμερισμός μετάθεσης διάνοιξης δακτυλίου κυκλοοκτενίου	34
Σχήμα 10: Καταλύτης Κυκλοπενταδιένυλοκυκλοβουτανίου	35
Σχήμα 11: Αντίδραση Ru(II) με διφαινυλοκυκλοπροπάνιο	36
Σχήμα 12: Αντικατάσταση φαινυλοφωσφινών από κυκλοεξυλοφωσφίνες	37
Σχήμα 13: Αντίδραση 1 Peter Schawasb	38
Σχήμα 14: Αντίδραση 2 Mike Giardello, Tomas Belderain, Tom Wilhem	38
Σχήμα 15: Μηχανισμός μετάθεσης διάνοιξης δακτυλίου	39
Σχήμα 16: Υποκαταστάτης Μεσουιλενίου	40
Σχήμα 17: Καταλύτης Grubbs 2 ^{ης} γενιάς	40
Σχήμα 18: Πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου κυκλοπεντενίου παρουσία PCy ₃	42
Σχήμα 19: Μοριακή απεικόνιση PPh ₃	43
Σχήμα 20: Πιθανές αντιδράσεις συμπολυμερισμού.....	44
Σχήμα 21: Καμπύλες μη ιδανικού αζεοτροπικού συμπολυμερισμού για διάφορες τιμές γ _A	47
Σχήμα 22: Τυπική μεταβολή της θερμοκρασίας συναρτήσει της μάζας	58
Σχήμα 23: Σχηματική αναπαράσταση της γραμμής αργού-κενού	63
Σχήμα 24: Φιάλη Schlenk	64
Σχήμα 25: Σχηματική αναπαράσταση γραμμής υψηλού κενού	65
Σχήμα 26: Σχηματική αναπαράσταση αντλίας διαχύσεων ατμών υδραργύρου	66
Σχήμα 27: Γράφημα DSC ομοπολυμερούς NBE	83
Σχήμα 28: Αντίδραση στατιστικού συμπολυμερισμού, καταλύτης Grubbs 1 ^{ης} γενιάς	84
Σχήμα 29: Το σύνολο χρωματογραφημάτων GPC στατιστικών συμπολυμερών PNBE-co-PCPE ενότητας 3.3.1	84
Σχήμα 30: Φάσμα NMR στατιστικού συμπολυμερούς PNBE-co-PCPE(60/40).....	85

Σχήμα 31: Διαγράμματα Finemann-Ross, inverted Finemann-Ross και Kelen Tudos.....	88-89
Σχήμα 32: Διάγραμμα δυάδων X, Y, Z.....	91
Σχήμα 33: Αντίδραση στατιστικών συμπολυμερών παρουσία PPh ₃	92
Σχήμα 34: Το σύνολο των χρωματογραφημάτων GPC στατιστικών συμπολυμερών PNBE-co-PCPE παρουσία PPh ₃	92
Σχήμα 35: Ενδεικτικό Φάσμα NMR του PNBE-co-PCPE (παρουσία PPh ₃).....	93
Σχήμα 36: Διαγράμματα Finemann-Ross, inverted Finemann-Ross και Kelen Tudos.....	95-96
Σχήμα 37: Διάγραμμα δυάδων X, Y, Z.....	97
Σχήμα 38: Αντίδραση συμπολυμερισμού κατά συστάδες συμπολυμερών.....	98
Σχήμα 39: Χρωματογράφημα GPC PNBE-b-PCPE (20/80) πριν και μετά την προσθήκη NBE.....	98
Σχήμα 40: Το σύνολο των χρωματογραφημάτων GPC κατά συστάδες συμπολυμερών PNBE-b-PCPE	99
Σχήμα 41: Γραφική παράσταση εξάρτησης του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα κατά συστάδες συμπολυμερή.....	101
Σχήμα 42: Πρώτη παράγωγος μεταβολής βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα κατά συστάδες συμπολυμερή.....	101
Σχήμα 43: Το σύνολο των χρωματογραφημάτων GPC για τα ψεύδο-κατά συστάδες συμπολυμερή PNBE-b-PCPE.....	102
Σχήμα 44: Χρωματογραφήματα GPC ομοπολυμερούς NBE με PPh ₃ (πράσινο) και χωρίς PPh ₃ (κόκκινο)	104

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Φωτογραφία γραμμής αργού-κενού	63
--	----

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Σχέση αναλογίας $[PPh_3]/[Grubbs\ 1^{ης}\ γενιάς]$ και PDI.....	43
Πίνακας 2: Ομοπολυμερισμοί NBE με καταλύτη Grubbs $1^{ης}\ γενιάς$	69
Πίνακας 3: Ομοπολυμερισμοί NBE με καταλύτη Grubbs 2ης γενιάς.....	70
Πίνακας 4: Ομοπολυμερισμοί NBE με καταλύτη Grubbs 1ης γενιάς / PPh_3	71
Πίνακας 5: Ομοπολυμερισμοί CPE με καταλύτη Grubbs 1ης γενιάς.....	72
Πίνακας 6: Ομοπολυμερισμοί CPE με καταλύτη Grubbs 2ης γενιάς.....	72
Πίνακας 7: Ομοπολυμερισμοί CPE με καταλύτη Grubbs 1ης γενιάς / PPh_3	73
Πίνακας 8: Στατιστικά συμπολυμερή PNBE-co-PCPE	75
Πίνακας 9: Στατιστικά συμπολυμερή PNBE-co-PCPE παρουσία PPh_3	76
Πίνακας 10: Κατά συστάδες συμπολυμερή PNBE-b-PCPE	78
Πίνακας 11: Κατά συστάδες συμπολυμερή PNBE-b-PCPE παρουσία PPh_3	79
Πίνακας 12: Ψεύδο-κατά συστάδες συμπολυμερή PNBE-b-PCPE	80
Πίνακας 13: Μοριακά χαρακτηριστικά ομοπολυμερών	81
Πίνακας 14: Μοριακά χαρακτηριστικά στατιστικών συμπολυμερών.....	86
Πίνακας 15: Αποτελέσματα X, Y, Gm, Hm, 1/H, Gm/Hm, η, ξ.....	88
Πίνακας 16: Λόγοι δραστηριότητας	88
Πίνακας 17: Δυάδες X, Y, Z	89-90
Πίνακας 18: Μέσα μήκη αλληλουχιών.....	91
Πίνακας 19: Μοριακά χαρακτηριστικά στατιστικών συμπολυμερών / PPh_3	93
Πίνακας 20: Αποτελέσματα X, Y, Gm, Hm, 1/H, Gm/Hm, η, ξ.....	94
Πίνακας 21: Λόγοι δραστηριότητας	94
Πίνακας 22: Δυάδες X, Y, Z	96
Πίνακας 23: Μέσα μήκη αλληλουχιών.....	97
Πίνακας 24: Μοριακά χαρακτηριστικά κατά συστάδες συμπολυμερών	99
Πίνακας 25: Αποτελέσματα θερμικής απόικοδόμησης των κατά συστάδες συμπολυμερών	100
Πίνακας 26: Μοριακά χαρακτηριστικά κατά συστάδες συμπολυμερών / PPh_3	102
Πίνακας 27: Μοριακά χαρακτηριστικά ψεύδο-κατά συστάδες συμπολυμερών.....	103
Πίνακας 28: Σύγκριση μοριακών κατανομών PNBE με και χωρίς PPh_3	104
Πίνακας 29: Σύγκριση μοριακών κατανομών PNBE-co-PCPE με/χωρίς PPh_3	105
Πίνακας 30: Σύγκριση μοριακών κατανομών PNBE-b-PCPE με/χωρίς PPh_3	105
Πίνακας 31: Πίνακας Ορολογίας	108
Πίνακας 32: Ακρωνύμια και η ανάπτυξη τους	109

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος “Επιστήμη Πολυμερών και Εφαρμογές της” του Εθνικού Καπόδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών και στα πλαίσια του επιχειρησιακού προγράμματος εκπαίδευσης και δια βίου μάθησης “ΘΑΛΗΣ” και με την υποστήριξη του ευρωπαϊκού ταμείου ΕΣΠΑ . Οι πειραματικές διεργασίες πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο της Βιομηχανικής Χημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών υπό την επίβλεψη του Αναπληρωτή Καθηγητή Μαρίνου Πιτσικάλη την περίοδο Νοέμβριος του 2012 έως Σεπτέμβρης του 2014.

I. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Εισαγωγή – Σημασία των πολυμερικών υλικών στη σύγχρονη κοινωνία

Είναι δύσκολο πλέον να βρεθεί μια πτυχή της ζωής μας που δεν επηρεάζεται από τα πολυμερικά υλικά. Πριν από 50 χρόνια, τα υλικά που θεωρούμε τώρα δεδομένα ήταν ανύπαρκτα.

Ξεκινώντας από τα φυσικά πολυμερή, όπως το καουτσούκ ένα από τα πιο σημαντικά ελαστομερή. Το φυσικό καουτσούκ είναι ένα πολυμερές του οποίου η επαναλαμβανόμενη μονάδα είναι το ισοπρένιο. Αυτό το υλικό λαμβάνεται από το φλοιό του καουτσουκόδεντρου και έχει χρησιμοποιηθεί από τον άνθρωπο για πολλούς αιώνες. Δεν ήταν μέχρι το 1823 ωστόσο, που το καουτσούκ έγινε το πολύτιμο υλικό που γνωρίζουμε σήμερα. Σε εκείνο το έτος ο Charles Goodyear κατάφερε το "βουλκανισμό" του φυσικού καουτσούκ με θέρμανση του με θείο, βελτιστοποιώντας σημαντικά τις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες του ακατέργαστου καουτσούκ. Ο όρος βουλκανισμός χρησιμοποιείται πλέον για να περιγράψει τη διεργασία διασταύρωσης όλων των ελαστομερών.

Παράλληλα ένα από τα πιο κοινά εμπορικά πλαστικά είναι το πολυαιθυλένιο (Polyethylene-PE). Το πολυαιθυλένιο χρησιμοποιείται σε μια ευρεία ποικιλία εφαρμογών διότι εξαιτίας της δομής του μπορεί το τελικό προϊόν να βρεθεί σε πολλές διαφορετικές μορφές. Ο πρώτος τύπος που αξιοποιήθηκε εμπορικά, ονομαζόταν πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (low density polyethylene-LDPE) ή διακλαδισμένο πολυαιθυλένιο. Αυτό το πολυμερές χαρακτηρίζεται από μεγάλο βαθμό διακλάδωσης, αναγκάζοντας τα μόρια να συσχευάζονται μάλλον χαλαρά σχηματίζοντας ένα υλικό χαμηλής πυκνότητας. Το LDPE είναι μαλακό και εύκαμπτο και έχει εφαρμογές που κυμαίνονται από πλαστικές σακούλες, δοχεία, κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα, ηλεκτρική μόνωση, επιστρώσεις για υλικά συσκευασίας.κ.ά.

Μια άλλη μορφή πολυαιθυλενίου που συναντάμε καθημερινά και διαφέρει από το LDPE μόνο στη δομή είναι το πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (high density polyethylene-HDPE) ή γραμμικό πολυαιθυλένιο. Αυτή η μορφή δείχνει λίγο ή καθόλου διακλαδώσεις, που επιτρέπει στα μόρια να είναι σφικτά συνδεδεμένα. Το HDPE είναι πολύ πιο άκαμπτο από το διακλαδισμένο πολυαιθυλένιο και χρησιμοποιείται σε εφαρμογές όπου είναι σημαντική η ακαμψία. Σημαντικές χρήσεις του HDPE είναι πλαστικοί σωλήνες, μπουκάλια και καπάκια, υλικά που σε καθημερινή βάση χρησιμοποιούνται για την κάλυψη ανθρώπινων αναγκών.

Ωστόσο, όσο πιο σύνθετες γίνονται οι ανάγκες αυτές, νέα πολυμερικά υλικά συνθέτονται ή τροποποιούνται πολυμερικά υλικά που ήδη προϋπήρχαν. Με τον τρόπο αυτό τα πολυμερή χρησιμοποιούνται σε ιατρικές εφαρμογές καθώς έχουν αντικαταστήσει μέλη και όργανα του σώματος, όπως οστά, καρδιά, πνεύμονες, τεχνητές αρτηρίες κ.ά., ενώ χρησιμοποιούνται ακόμα και για την ελεγχόμενη μεταφορά και απόδέσμευση φαρμάκων στη χημειοθεραπεία του καρκίνου. Παράλληλα τα πολυμερή βρίσκουν πολλαπλές εφαρμογές στον τομέα της ηλεκτρονικής και μικροηλεκτρονικής όπως σε ολοκληρωμένα κυκλώματα στερεής κατάστασης, εκτυπωτές λείζερ, μέρη των Η/Υ. Ακόμη και σε εφαρμογές στη διαστημική τεχνολογία, όπως αεροσκάφη, λόγω των εντυπωσιακών μηχανικών και θερμικών αντοχών τους και του μικρού βάρους τους ταυτόχρονα.

Με την περαιτέρω πρόοδο στην κατανόηση των πολυμερών και με τις νέες εφαρμογές που ερευνώνται, δεν υπάρχει κανένας λόγος να πιστεύουμε ότι η επανάσταση στο χώρο της έρευνας γύρω από τα πολυμερή θα σταματήσει σύντομα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Πολυμερισμός Διάνοιξης Δακτυλίου, Κυκλικά ολεφινικά μονομερή, Καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης και Ρυθμιστές Πολυμερισμού

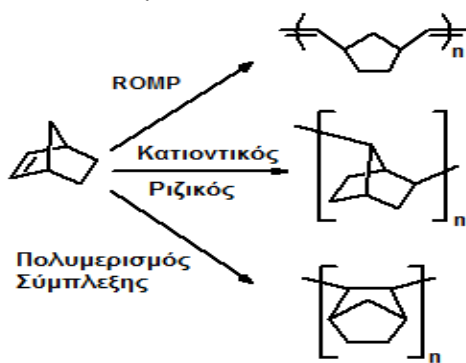
2.1 Νορβορνένιο, η θέση του στη χημεία των πολυμερών, ιδιότητες και εφαρμογές.

Το Νορβορνένιο (Norbornene-NBE) ή κατά IUPAC δικυκλο[2.2.1]επτ-2-ένιο είναι ένας γεφυρωμένος κυκλικός υδρογονάνθρακας με μοριακό τύπο C_7H_{10} αποτελούμενος από ένα δακτύλιο κυκλοεξενίου με μια γέφυρα μεθυλενίου μεταξύ των C-3 και C-6. Ως μονομερές είναι ένα λευκό στερεό με διαπεραστική ξινή οσμή και χαμηλό σημείο τήξεως ($42\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $46\text{ }^{\circ}\text{C}$) και βρασμού ($96\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Η σύνθεση του νορβορνενίου και των παραγώγων του γίνεται με την αντίδραση Diels-Alder του κυκλοπενταδιενίου και του αιθυλενίου, μια εύκολη κλασσική αντίδραση κυκλοπροσθήκης μεταξύ ενός διενίου και ενός διενόφιλου.

Η συγκεκριμένη δικυκλική ολεφίνη είναι από τα πιο διαδεδομένα μονομερή, διότι η γέφυρα του μεθυλενίου ασκεί επιπλέον τάση στο διπλό δεσμό καθιστώντας την εξαιρετικά δραστική. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται εκτετάμενα στο χώρο των πολυμερών, αλλά και στην οργανική σύνθεση.

Μέχρι σήμερα έχουν αναφερθεί τρεις τρόποι πολυμερισμού του NBE. Ο μεταθετικός πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου, ο κατιοντικός ή ριζικός¹ και ο πολυμερισμός σύμπλεξης^{2,3,4}, καθένας από τους οποίους δίνει διαφορετικό τύπο πολυμερούς από τους άλλους δύο, και τα παραγώμενα προϊόντα έχουν διαφορετική δομή και ιδιότητες.



Σχήμα 1 : Τρόποι πολυμερισμού NBE

Ο πρώτος και πιο διαδεδομένος είναι ο μεταθετικός πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου (ROMP) και θα αναλύθει σε βάθος σε παρακάτω ενότητα (βλέπε ενότητα 1.2.4).

Λίγες περιπτώσεις κατιοντικού ή ριζικού έχουν αναφερθεί^{5,6,7,8}. Ο πολυμερισμός αυτός οδηγεί σε αντίδραση 1,2-προσθήκης στον διπλό δεσμό άνθρακα-άνθρακα. Όμως λόγω της επίδρασης των οξέων Lewis (π.χ EtAlCl_2) που χρησιμοποιείται ως συγκαταλύτης υπάρχουν συχνά φαινόμενα μετατόπισης υδριδίου και αναδιάταξης του δικυκλικού σκελετού στο νορβορνυλικό κατιόν που δημιουργείται κατά τις αντιδράσεις έναρξης και διάδοσης. Για το ριζικό πολυμερισμό έχουν χρησιμοποιηθεί οι κλασσικοί απαρχητές (AIBN), όπου τα προϊόντα ήταν ολιγομερικά υλικά με 2,7-συνδέσεις των μονομερών¹.

Τέλος ένας μεγάλος αριθμός ερευνών έχει αναλωθεί στο πολυμερισμό σύμπλεξης ή βινυλικού τύπου πολυμερισμό. Ο συγκεκριμένος πολυμερισμός αφήνει την δικυκλική μονάδα ανέπαφη, δηλαδή ανοίγει μόνο το π-συστατικό του διπλού δεσμού, δημιουργώντας έτσι 2,3-συνδέσεις αλυσίδας σε κάθε μονομερική μονάδα. Το τελικό προϊόν του πολυμερισμού σύμπλεξης δεν περιέχει διπλό δεσμό στην κύρια αλυσίδα.⁹

Το πολυνορβορνένιο ικανοποιεί μια σειρά εφαρμογών σε διάφορους τομείς. Η πιο γνωστή του εμπορική μορφή είναι το Norsorex[®] (πολυνορβορνένιο) το οποίο παράγεται με μεταθετικό πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου. Τα δικαιώματα παραγωγής έχει η Astrotech Advanced Elastomerproducts GmbH από το 2008. Το συγκεκριμένο υλικό έχει εξαιρετικές αντικραδασμικές ιδιότητες και χρησιμοποιείται στην κατασκευή οικοδομημάτων, σε ράγες τραίνων και συναντάται ακόμα και στην προστατευτική προσωπική ένδυση,

σε σόλες παπούτσων και σε προφυλακτήρες αυτοκινήτων. Μετέχει στη βελτίωση της πρόσφυσης και για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται στα λάστιχα των αγωνιστικών αυτοκινήτων και γενικότερα από τις βιομηχανίες ελαστικών. Μια δευτερεύουσα, αλλά πολύ σημαντική ιδιότητα του πολυνορβορνενίου, είναι η δέσμευση του πετρελαίου και άλλων όμοιων υδρογονανθράκων αφού μπορεί να κατακρατήσει ως και δέκα φορές το βάρος του σε υδρογονάνθρακες. Χρησιμοποιείται συχνά στην οργανική σύνθεση και σε φαρμακοβιομηχανίες ως φαρμακευτικό ενδιάμεσο. Αποτελεί ακόμα συστατικό ορισμένων αρωμάτων ενώ κάποια παράγωγά του χρησιμοποιούνται ως συστατικά σε ορισμένα φυτοφάρμακα.

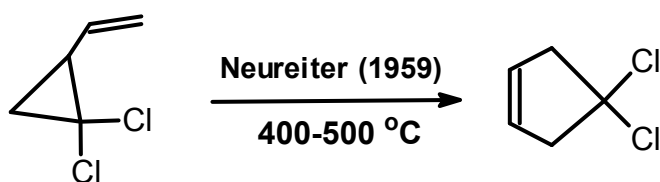
Στήν παρούσα διατριβή μελετάται ο μεταθετικός πολυμερισμός του νορβορνενίου με τη χρήση των καταλύτων Grubbs 1^{ης} και 2^{ης} γενιάς (κατά IUPAC αντίστοιχα Βενζυλιδενο-δισ (τρικυκλοεξυλφωσφίνο) διχλωρορουθηνίο(IV) και [1,2-δισ-(2,4,6-τριμεθυλοφαινυλο)-2-ιμιδαζολιδινυλενο]διχλωρο(φαινυλομεθυλενο)(τρικυκλοεξυλφωσφίνο)ρουθηνίο (IV)) καθώς και η επίδραση της τριφαινυλοφωσφίνης ως συγκαταλύτη στο σύστημα πολυμερισμού.

2.2 Κυκλοπεντένιο, η θέση του στην χημεία των πολυμερών, ιδιότητες και εφαρμογές.

Το κυκλοπεντένιο (cyclopentene) είναι ένας κυκλικός ακόρεστος υδρογονάνθρακας με μοριακό τύπο C_5H_8 αποτελούμενο από έναν πενταμελή δακτύλιο και ένα διπλό δεσμό. Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι υγρό, και με έντονη οσμή παρεμφερή με εκείνη του πετρελαίου. Έχει μικρή διαλυτότητα στο νερό και μεγάλη σε αλκοόλες, αιθέρες, βενζόλιο, ακετόνη, διχλωρομεθάνιο και χλωροφόρμιο. Διαθέτει χαμηλό σημείο ζέσεως (45°C) και είναι εξαιρετικά πτητικό.

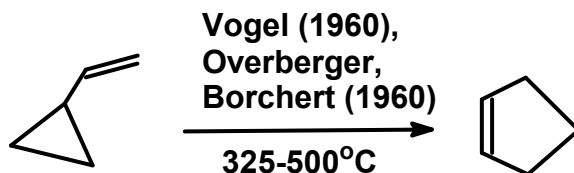
Η συνθεσή του ως σήμερα προέρχεται από την αναδιάταξη του βινυλοκυκλοπροπανίου, μια αντίδραση η οποία ανακαλύφθηκε το 1959 από έναν νεαρό χημικό εργαζόμενο για την εταιρία *Humble Oil and Refining* (σημερινή *Exxon Mobil*) τον Norman P. Neureiter¹⁰. Σε αυτόν είχε ανατεθεί

ένας τρόπος αξιοποίησης της περίσσειας βουταδιενίου, η οποία προέκυπτε σε μεγάλες ποσότητες από μια διεργασία διυλιστηρίου. Εκείνος, με την καθοδήγηση του Καθηγητή Πανεπιστημίου του Yale, William von Eggers Doering¹¹ έφτασαν στη σύνθεση της ένωσης 1,1-διχλωροβινυλοκυκλοπροπάνιο από την αντίδραση 1,3-βουταδιενίου με καρβένια υπό την παρουσία βάσεων σε υπόστρωμα χλωρίου, το οποίο ύστερα από πυρόλυση στους 400°C-500°C έδινε 4,4-διχλωροκυκλοπεντένιο.



Σχήμα 2: Σχηματισμός 4,4 διχλωροκυκλοπεντενίου

Η αντίδραση για την καθαρή παρασκευή καθαρού κυκλοπεντενίου σε μεγάλη απόδοση τελειοποιήθηκε από τους Emanuel Vogel, Overberger και Borchert ένα χρόνο αργότερα, το 1960, στηριζόμενοι στις ανακαλύψεις του Neureiter^{12,13}.

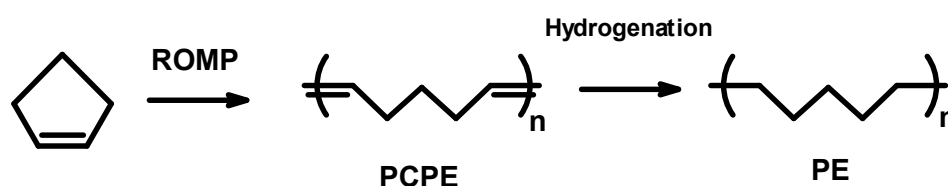


Σχήμα 3: Σχηματισμός κυκλοπεντενίου

Η ανάγκη για την εκμετάλλευση του κυκλοπεντενίου δεν ήταν καθόλου τυχαία. Η παραγωγή κυκλοπεντενίου υπολογίζεται πως ανέρχεται σε χιλιοτόνους ετησίως και η σύνθεση του μέχρι και σήμερα συμβαίνει με θερμική αναδιάταξη του βινυλοκυκλοπροπάνιου.^{14,15}

Επιπρόσθετα, από το κυκλοπεντένιο μπορούν να συντεθούν ενώσεις, όπως η κυκλοπεντανόλη, η κυκλοπεντανόνη, το κυκλοπεντάνιο και τα παράγωγα αυτών, που χρησιμεύουν σε πλήθος εφαρμογών. Για παράδειγμα, η κυκλοπεντανόνη αξιοποιείται στην παραγωγή διάφορων εντομοκτόνων (π.χ. *perencyuron*), πλήθος φαρμακευτικών ουσιών (π.χ. *cyclopenthiazid*) και ακόμα μεγαλύτερη ποσότητα αξιοποιείται από τη βιομηχανία αρωμάτων (αρώματα τύπου γιασεμίου).¹⁶

Το κυκλοπεντένιο αποτελεί πρώτη ύλη για τη σύνθεση ανθεκτικών πλαστικών που απαντώνται σε ένα μεγάλο εύρος των καθημερινών αντικειμένων. Τα προϊόντα του πολυμερισμού του κυκλοπεντενίου συνήθως τροποποιούνται μέσω βουλκανισμού και χρησιμοποιούνται από τις βιομηχανίες ελαστικών.¹⁶ Επιπλέον, περεταίρω υδρογόνωση του πολυκυκλοπεντενίου οδηγεί σε γραμμικό πολυαιθυλένιο (PE), το κυρίαρχο πολυμερές από άποψη βιομηχανικών εφαρμογών.¹⁷



Σχήμα 4: Υδρογόνωση PCPE

Ο πολυμερισμός του κυκλοπεντενίου επομένως απασχόλησε έντονα πλήθος ερευνητικών ομάδων. Αν και η τάση διάνοιξης δακτυλίου είναι σημαντικά μικρότερη από εκείνη του νορβορνενίου, ένας σημαντικός αριθμός καταλυτών μπορούν να το πολυμερίσουν ικανοποιητικά. Ο πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου ROMP μπορεί να λάβει χώρα μέσω κλασσικών καταλυτών ROMP, όπως εκείνων του Grubbs 1^{ης}, 2^{ης} και 3^{ης} γενιάς (καταλύτες Ru) και καταλυτών Ziegler-Natta, όπως καταλυτών Ζirkονίου, δίχλωρο διινδένυλο ζirkονοκένιο γεφυρωμένο με αιθυλενομάδα (rac-Ethylenebis(η⁵-indenyl)zirconium dichloride) και bis(cyclopentadienyl)zirconium dichloride παρουσία μεθυλοαλουμινοξανίου (methylaluminoxane-MAO) ως συγκαταλύτες.¹⁸

Επίσης καταλύτες από μέταλλα μετάπτωσης της τέταρτης ομάδας του περιοδικού πίνακα, όπως ετερογενείς ενώσεις της μορφής WO₃/Al₂O₃ και MoO₃/Al₂O₃ καθώς και ομογενείς ενώσεις, όπως WCl₆/SnBu₄ και MoCl₆/SnPh₄ έχουν αναφερθεί να πολυμερίζουν ικανοποιητικά τέτοιου τύπου κυκλικές ολεφίνες.¹⁹

Παράλληλα πολυμερισμός προσθήκης του κυκλοπεντενίου μπορεί να λάβει χώρα με καταλύτες νικελίου και παλλαδίου, δίνοντας όμως διαφορετικό προϊόν πολυκυκλοπεντενίου από αυτό που προκύπτει από τον ROMP.²⁰

Στην παρούσα εργασία μελετάται ο μεταθετικός πολυμερισμός του κυκλοπεντενίου με τη χρήση των καταλυτών Grubbs 1^{ης} και 2^{ης} γενιάς (κατά IUPAC αντίστοιχα Βενζυλιδενο-δισ (τρικυκλοεξυλφωσφίνο)

διχλωρορουθίνιο(IV) και [1,3-δισ-(2,4,6-τριμεθυλοφαινυλο)-2-ιμιδαζολιδινυλενο]διχλωρο(φαινυλομεθυλενο)(τρικυκλοεξυλφωσφίνο)ρουθίνιο (IV)) καθώς και η επίδραση της τριφαινυλοφωσφίνης ως συγκαταλύτη στο σύστημα πολυμερισμού.

2.3 Η Σημασία των Συμπολυμερών, Ολεφινικά Συμπολυμερή, Πρακτικές Εφαρμογές.

Όταν δύο μονομερή συνδιάζονται σε μια αντίδραση πολυμερισμού, το αποτέλεσμα που προκύπτει είναι ένα συμπολύμερες, το οποίο διατηρεί στο σύνολο του χαρακτηριστικά των δομικών μονάδων από τις οποίες αποτελείται.

Αρκετά από τα πλαστικά που χρησιμοποιούμε κοινώς είναι στην πραγματικότητα συμπολυμερή. Ενδεικτικά, ορισμένα συμπολυμερή όπως: ABS plastic (ακρυλονιτρίλιο-βουταδιένιο-στυρένιο), SBR Styrene-Boutadiene Rubber (στυρένιο-βουταδιένιο), SAN (στυρένιο-ακρυλονιτρίλιο), EVA (αιθυλένιο-βινυλαιθέρας) είναι από τα πιο ευρέως διαδεδομένα πλαστικά, γνωστά για τις εξαιρετικές μηχανικές, θερμικές και πολλές άλλες ιδιότητές τους.^{21,22}

Τα συμπολυμερή κυκλικών ολεφινών (Cyclic Olefin Copolymers, COC) έχουν κεντρίσει το ενδιαφέρον αρκετών ερευνητικών ομάδων. Αυτά τα συμπολυμερή δημιουργούν μια νέα τάξη άμορφων θερμοπλαστικών υλικών, όπου οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης μπορούν να τροποποιηθούν σε ένα μεγάλο εύρος (ξεπερνώντας τους 200°C), ανάλογα με τα κυκλοαλκενικά μονομερή που χρησιμοποιούνται. Τα COC διαθέτουν αρκετές ενδιαφέρουσες ιδιότητες όπως σταθερότητα στις διαστάσεις (εντός ελεγχόμενου εύρους), μεγάλη τιμή φραγμού έναντι του νερού (σχεδόν μηδενική απορρόφηση της υγρασίας), εξαιρετική ανοχή έναντι των διαλυτών, οξέων, βάσεων και άλλων χημικών. Επιπλέον, διαθέτουν σημαντικά αξιοποιήσιμες οπτικές και ηλεκτρικές ιδιότητες, σε σημείο που υπερέχουν έναντι των πολυανθρακικών και πολυακρυλικών υλικών.^{23,16}

Μέχρι σήμερα χρησιμοποιούνται για την κατασκευή οπτικών δίσκων, οπτικών ινών, φακών μεγάλης οπτικής ακρίβειας, καθώς οι οπτικές ιδιότητες των κυκλικών ολεφινικών συμπολυμερών συναγωνίζονται εκείνες του γυαλιού (χαμηλή διπλή διάθλαση, υψηλό αριθμό Abbe).¹⁶

Παράλληλα, πέρα από την πρωτοφανή θερμική αντοχή έχει βρεθεί ότι έχουν υψηλότερο βαθμό ελαστικότητας από υλικά όπως, HDPE (Υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο), PP (πολυπροπυλένιο), αλλά συναγωνίσιμη με εκείνη των PET (τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο) και PC (πολυανθρακικά).

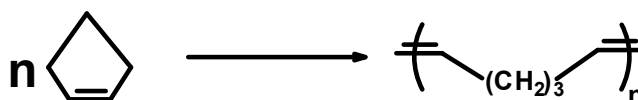
Το 2005 καθιερώθηκαν διάφοροι τύποι εμπορικών συμπολυμερών κυκλικών ολεφίνων οι οποίοι βασίζονται σε διαφορετικούς τύπους κυκλικών μονομερών και διαφορετικές μεθόδους πολυμερισμού. Συμπολυμερή κυκλικών ολεφινών που παράγονται με συμπολυμερισμό αλυσίδας κυκλικών μονομερών, όπως το δικυκλο[2,2,1]επτε-2-ένιο (νορβορνένιο) ή 1,2,3,4,4α,5,8,8α-οκταϋδρο-1,4,5,8-διμεθανοναφθαλενιο (τετρακυκλοδωδεκένιο) με αιθένιο (από την εταιρία TOPAS Σύνθετων πολυμερών, APEL Mitsui Chemical), είτε από τον μεταθετικό πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου διαφόρων κυκλικών μονομερών, ακολουθούμενο από υδρογόνωση (εταιρία ARTON Synthetic Rubber με έδρα την Ιαπωνία, η Zeonex Zeon Chemical και ZEONOK). Αργότερα αυτοί οι τύποι υλικών που χρησιμοποιούν ένα μόνο είδος μονομερούς ονομάστηκαν κυκλικά πολυμερή ολεφίνης (COP).^{24,25}

Συμπολυμερή κυκλικών ολεφινών του νορβορνενίου με άλλα μονομερή, όπως το κυκλοοκτένιο και το κυκλοπεντένιο έχουν συντεθεί με μετάθεση διάνοιξης δακτυλίου κάνοντας χρήση των καταλυτών Grubbs.²⁶

Παρόλο που το κυκλοπεντένιο δεν είναι από τα κλασσικά μονομερή συμπολυμερισμού, όπως το νορβορνένιο ή το τετρακυκλοδωδεκάνιο, οι ποικίλες ιδιότητές του το καθιστούν πολλά υποσχόμενο και στην παρούσα εργασία συμπολυμερίζεται με μεταθετικό πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου με το νορβορνένιο. (Οι θερμικές ιδιότητες των συμπολυμερών μελετήθηκαν βλέπε ενότητα II.4.3.1)

2.4 Πολυμερισμός Μετάθεσης Διάνοιξης Δακτυλίου (ROMP).

Η αντίδραση πολυμερισμού με διάνοιξη δακτυλίου (ring opening metathesis polymerization) περιγράφει το ταυτόχρονο άνοιγμα και πολυμερισμό μιας κυκλοολεφίνης. Η ανακάλυψη της συγκεκριμένης αντίδρασης αποτελεί σημαντικό επίτευγμα λόγω των πολλαπλών εφαρμογών που έχει. Μερικά παραδείγματα των πολυμερών που παράγονται σε βιομηχανική κλίμακα μέσω της αντίδρασης ROMP είναι το Vestenamer^R ή πολυκυκλοοκτένιο, το Norsorex^R ή πολυνορβορνένιο, καθώς και τα Telene^R και Metton^R που είναι προϊόντα πολυμερισμού του δικυκλοπενταδιενίου.²⁷

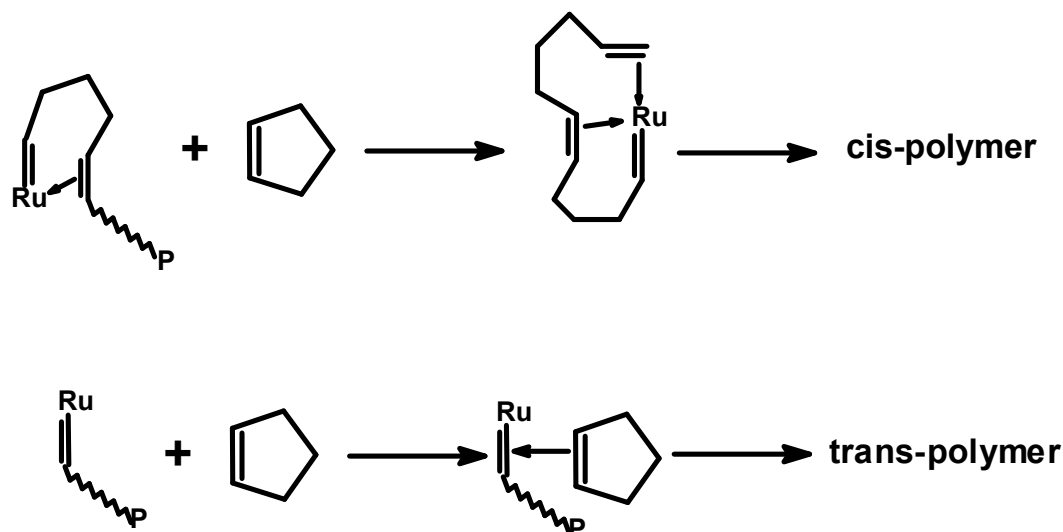


Σχήμα 5 : Αντίδραση διάνοιξης δακτυλίου κυκλοπενταδιενίου.

Ο πολυμερισμός ενεργοποιείται από καταλύτες ολεφινικής μετάθεσης που είναι καρβενικές σύμπλοκες ενώσεις μετάλλων μετάπτωσης. Τα προϊόντα του μεταθετικού πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου είναι γνωστά ως πολυαλκενομερή και έχουν μεγάλο ενδιαφέρον, γιατί ο διπλός δεσμός παραμένει και μετά τον πολυμερισμό. Τόσο η μεγάλη αφθονία, όσο και η μεγάλη ποικιλία των μονομερών δίνει τη δυνατότητα να παρασκευαστεί πλήθος πολυμερών και συμπολυμερών μεγάλης σημασίας, λόγω της καθορισμένης και ελεγχόμενης δομής τους.

Η απόδειξη ότι κατά τον πολυμερισμό των κυκλοαλκενίων με διάνοιξη δακτυλίου λαμβάνει χώρα η διάσπαση του διπλού δεσμού επιτεύχθηκε με ανάλυση των προϊόντων της οζονόλυσης του συμπολυμερισμού των 1-¹⁴C-κυκλοπενταδιενίου και κυκλοοκτενίου.²⁸ Σήμερα έχει αποδειχθεί ότι ο μηχανισμός περιλαμβάνει ένα μεταλλοκαρβένιο στο στάδιο της διάδοσης.

Ο νεοσχηματιζόμενος δεσμός μπορεί να είναι cis ή trans, αναλόγως πως το μονομερές θα πλησιάσει το καρβένιο κατά τη σύμπλεξη.



Σχήμα 6: Τρόποι σχηματισμού Cis και Trans πολυμερούς

2.5 Παράγοντες που επηρεάζουν την αντίδραση μετάθεσης διάνοιξης δακτυλίου.

Υπάρχουν τέσσερις τύποι ισορροπίας στο μεταθετικό πολυμερισμό με διάνοιξη δακτυλίου : (α) μονομερούς-πολυμερούς, (β) δακτυλίου-αλυσίδας, όπου δακτύλιοι διαφόρων μεγεθών βρίσκονται σε ισορροπία με ευθύγραμμα πολυμερή, (γ) cis-trans και (δ) ευθύγραμμων αλυσίδων διαφορετικών μηκών.

(α) Ισορροπία μονομερούς πολυμερούς

Η ελεύθερη ενέργεια του μεταθετικού πολυμερισμού με διάνοιξη δακτυλίου είναι συνήθως αρνητική για δακτυλίου που αποτελούνται από τρία, τέσσερα, οκτώ ή και περισσότερα άτομα και συνεπώς μπορούν να πολυμεριστούν αποτελεσματικά σε συνθήκες χαμηλής σχετικά θερμοκρασίας. Αντίθετα, δακτύλιοι που αποτελούνται από πέντε, έξι ή επτά άτομα, λόγω της χαμηλής ενέργειας διάνοιξης δακτυλίου, δίνουν αντιδράσεις πολυμερισμού ελάχιστα εξώθερμες ή και ενδόθερμες. Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας εξαρτάται από τη θερμοκρασία, αλλά και τη δομή, τόσο του μονομερούς όσο και του πολυμερούς. Άρα η πιθανότητα να πολυμερισθεί ένα μονομερές, αλλά και ο

βαθμός πολυμερισμού εξαρτάται σημαντικά από τις συνθήκες. Για παράδειγμα ο πολυμερισμός του κυκλοπεντενίου λαμβάνει χώρα μόνο σε πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις μονομερούς. Μάλιστα αυτή η συνθήκη είναι σημαντικότερη για το cis μονομερές από ότι το trans.²⁹

(β) Ισορροπία δακτυλίου-αλυσίδας

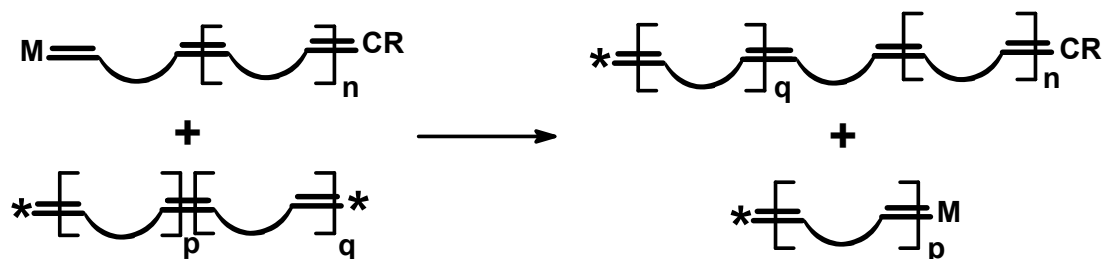
Τα προϊόντα του μεταθετικού πολυμερισμού με διάνοιξη δακτυλίου αποτελούνται από ένα κλάσμα πολυμερών μεγάλου μοριακού βάρους και ένα κλάσμα κυκλικών ολιγομερών. Αν η συγκέντρωση του μονομερούς είναι μικρότερη από αυτήν που απαιτείται για την ισορροπία, τότε το προϊόν της αντίδρασης θα είναι απόκλειστικά το κυκλικό ολιγομερές, το οποίο μπορεί να είναι και το επιθυμητό προϊόν της αντίδρασης.

Πολυμερή μεγάλου μοριακού βάρους σε ισορροπία με κυκλικά ολιγομερή και μονομερές μπορούν να ληφθούν αν η αρχική συγκέντρωση του μονομερούς υπερβαίνει μια κρίσιμη τιμή. Όταν ισχύει αυτό, τότε τα ολιγομερή συνυπάρχουν με τα πολυμερή και το ποιο προϊόν θα σχηματιστεί σε μεγαλύτερη αναλογία εξαρτάται από το καταλυτικό σύστημα που θα χρησιμοποιηθεί, αφού υπάρχουν συστήματα που προάγουν τον σχηματισμό των κυκλικών ολιγομερών και άλλα των πολυμερών.

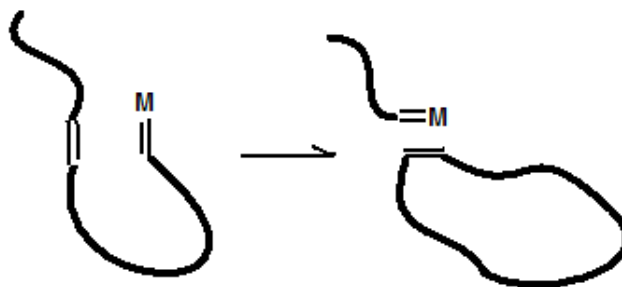
Προκειμένου να ληφθούν πολυμερή και όχι κυκλικά ολιγομερή θα πρέπει το μεταλλοκαρβένιο που θα χρησιμοποιηθεί ως απαρχητής να είναι ανενεργό ως προς τον διπλό δεσμό της πολυμερικής αλυσίδας ή τουλάχιστον η δραστηριότητα του ως προς τον διπλό δεσμό του κυκλικού μονομερούς να είναι πολύ μεγαλύτερη, ώστε να επιτρέπει την ολοκλήρωση του μεταθετικού πολυμερισμού.

Αν ο καταλύτης δεν είναι τόσο δραστικός ή αν η κυκλοολεφίνη έχει σχετικά μικρή τάση, τότε θα λάβουν χώρα δευτερεύουσες αντιδράσεις μετάθεσης στην πολυμερική αλυσίδα.³⁰

A)



B)



Σχήμα 7: (A) (B) Δευτερεύουσες αντιδράσεις μετάθεσης

(γ) Ισορροπία cis-trans

Σε περίπτωση που ο καταλύτης έχει μεγάλη cis εκλεκτικότητα, τότε το cis πολυμερές που έχει ήδη σχηματιστεί παραμένει σε υψηλά ποσοστά μέχρι το πέρας του πολυμερισμού. Η cis-trans ισομερείωση λαμβάνει χώρα σε μικρό βαθμό, εξ αιτίας δευτερευουσών μεταθέσεων στο διπλό δεσμό σε κάποιο σημείο της πολυμερικής αλυσίδας. Αν ο καταλύτης είναι λιγότερο στερεοεκλεκτικός, τότε η περιεκτικότητα σε cis μειώνεται και πλησιάζει την τιμή ισορροπίας όσο η αντίδραση προχωράει. Οι παράγοντες που καθορίζουν το ποσοστό σε cis-trans ισομερή είναι η οξειδωτική κατάσταση του μετάλλου μετάπτωσης του απαρχητή, η δραστηριότητα του καταλύτη, οι υποκαταστάτες, ο συγκαταλύτης (αν υπάρχει) και η θερμοκρασία αντίδρασης. Έχει παρατηρηθεί ότι όταν η αντίδραση πραγματοποιείται σε χαμηλές θερμοκρασίες, ευνοείται ο σχηματισμός της cis δομής. Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία της αντίδρασης, μειώνεται η περιεκτικότητα σε cis και αυξάνεται

εκείνη του trans, ακόμα και αν η στερεοεκλεκτικότητα του καταλύτη είναι μεγάλη.³¹

(δ) Ισορροπία μεταξύ αλυσίδων διαφορετικού μήκους

Για συστήματα στα οποία οι διπλοί δεσμοί στην αλυσίδα υφίστανται δευτερογενείς αντιδράσεις μετάθεσης, η κατανομή των μοριακών βαρών (M_w/M_n) στις ευθύγραμμες αλυσίδες των πολυμερών τελικώς προσεγγίζουν μεγάλες τιμές ισορροπίας. Για τον ελεγχόμενο πολυμερισμό των κυκλοολεφινών αναμένεται μια στενή κατανομή μοριακών βαρών στις περιπτώσεις όπου : (α) η ταχύτητα έναρξης είναι μεγαλύτερη της ταχύτητας διάδοσης, (β) το στάδιο της διάδοσης είναι ένα απλό στάδιο, (γ) καμία δευτερεύουσα αντίδραση δε λαμβάνει χώρα.

2.6 Καταλυτικά συστήματα ολεφινικής μετάθεσης. Ιστορία, ιδιότητες και εφαρμογές τους.

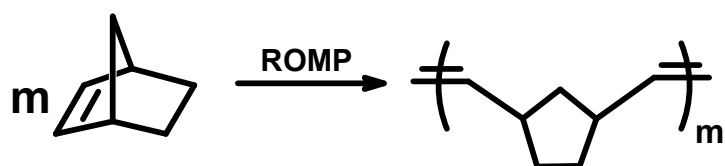
Η ολεφινική μετάθεση κατέχει πλέον προεξέχουσα θέση στον τομέα της συνθετικής οργανικής χημείας λόγω των αντιδράσεων μετάθεσης διάνοιξης δακτυλίου, των αντιδράσεων μετάθεσης κλείσιμου δακτυλίου, των αντιδράσεων διασταυρωμένης μετάθεσης και άλλων αντιδράσεων μετάθεσης, οι ρίζες της όμως συναντώνται στον τομέα των πολυολεφινών και της χημείας πετρελαίου.

Μάλιστα αρχικά η ολεφινική προσθήκη τύπου Ziegler-Natta και η ολεφινική μετάθεση διάνοιξης δακτυλίου, λόγω των πολλών ομοιοτήτων στο μηχανισμό αντίδρασης και των κοινών προϊόντων, είχαν λανθασμένα ταυτιστεί. Ο Ziegler³² μελετούσε τον ολιγομερισμό του αιθυλενίου κάνοντας χρήση αλκυλοαργιλιακών συμπλόκων ενώσεων ως καταλύτες όταν απομόνωνσε βουτένια αντί για ολιγομερή, μια αντίδραση υποκινούμενη από το Ni (το οποίο λανθασμένα είχε μείνει στα τοιχώματα της φιάλης από προηγούμενα πειράματα). Με βάση το παραπάνω δεδομένο και μετά από περεταίρω μελέτες πάνω στα μεταλλικά άλατα, οι Ziegler και Natta οδηγήθηκαν στο συμπέρασμα πως και τα άλατα του Ti μπορούσαν να μετέχουν ενεργά ως

καταλυτικά συστήματα στο σχηματισμό υψηλής ποιότητας πολυμερών, ένα συμπέρασμα το οποίο αποτέλεσε βάση για επιπλέον έρευνες από τις βιομηχανίες πολυολεφινών και τους απέδωσε το βραβείο Nobel το 1963.

Η αντίδραση ολεφινικής μετάθεσης είχε συγκυριακά ανακαλυφθεί από αρκετές διαφορετικές ερευνητικές ομάδες, καθώς μελετούσαν νέους καταλύτες αποτελούμενους από μέταλλα μετάπτωσης, συγκαταλύτες και πρόσθετα που πολυμέριζαν ολεφίνες, αλλά οι ερεύνες δεν ήταν εκτεταμένες. Ερευνητική έκρηξη σημειώθηκε στα μέσα της δεκαετίας του 1960, όταν η εταιρία *Phillips Petroleum* έδειξε σημαντικό ενδιαφέρον για την δημιουργία ενός καλά καθορισμένου συστήματος πολυμερισμού ολεφινών³³. Σε πρώτο στάδιο οι προσπάθειες επιγκεντρώθηκαν στην απόμόνωση, χαρακτηρισμό και έπειτα εφαρμογή ως καταλύτων μεταλοκαρβενικών ενώσεων, μεταλοκυκλοβουτανίων και άλλων ενδιάμεσων κλειδιά στην αντίδραση ολεφινικής μετάθεσης.

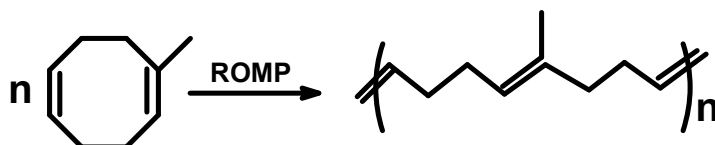
Την ίδια σχεδόν χρονική περίοδο δύο διαφορετικές ερευνητικές ομάδες, η ομάδα του Truett στην DuPont και η ομάδα του Natta, ανακάλυψαν ότι μπορεί να παραχθεί πολυνορβορνένιο (PNBE) με τη χρήση ετερογενών μιγμάτων από διάφορα αλογονίδια Ti, W ή Mo και με τη βοήθεια ισχυρών οξέων κατά Lewis καθώς και ενώσεων Al ως συγκαταλυτών.³⁴ Το παραγόμενο πολυμερές ήταν πολυακόρεστο και επαναλαμβάνοταν η ομάδα 1,3-διμεθυλενοκυκλοπεντάνιο γεγονός που σωστά απόδόθηκε στη διάνοιξη του δακτυλίου κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού.



Σχήμα 8 : Μεταθετικός πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου Νορβορνενίου

Με πολύ μικρή χρονική διαφορά παρόμοιες έρευνες σχετικά με τον μεταθετικό πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου του νορβορνενίου και άλλων κυκλικών ολεφινών δημοσιεύτηκαν από τον Calderon και τους συνεργάτες στην DuPont³⁵. Ο πολυμερισμός έγινε χρησιμοποιώντας ως απαρχητή ένα μίγμα WCl_6 , $AlEt_2Cl$ και αιθανόλης. Παρουσιάζοντας έτσι το πρώτο καταλυτικό σύστημα με άμεσες βιομηχανικές εφαρμογές και ανοίγοντας το δρόμο για τον μεταθετικό πολυμερισμό και άλλων κυκλικών ολεφινών που δεν είχαν ως τότε

πολυμεριστεί. Έτσι, στα τέλη του 1960 δημοσίευσαν έναν διαφορετικό τρόπο με τον οποίο μπορούσε να ληφθεί το συμπολυμερές προερχόμενο από 1,4-βουταδιένιο και ισοπρένιο μέσω πολυμερισμού μετάθεσης διάνοιξης δακτυλίου του 1-μεθυλο-1,5-κυκλοοκταδιενίου³⁶.



Σχήμα 9: Μεταθετικός πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου Κυκλοοκτενίου

Αρκετές δημοσιεύσεις προέκυψαν πολύ σύντομα για νέους απαρχητές από διάφορα μέταλλα μετάπτωσης από τους Natta, Michelotti, Dall'Asta, Banks, Rinehart³⁷, καθώς και λεπτομερείς μελέτες για το πως αυτά μετέχουν στον ROMP από τους Osborn, Rooney, Ivin, Feast και άλλους³⁸. Ωστόσο οι συγκεκριμένοι καταλύτες δεν οδηγούσαν ακόμη σε έναν ζωντανό πολυμερισμό ROMP και απαιτούσαν απόλυτα αυστηρές συνθήκες έλλειψης υγρασίας και ατμοσφαιρικού οξυγόνου, αλλά αποτέλεσαν σπουδαία βάση για την κατανόηση του μηχανισμού του μεταθετικού πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου και για τη δημιουργία καλά καθορισμένων απαρχητών.

Μια από τις πρώτες αναφορές για καλά καθορισμένους απαρχητές ικανούς να μετέχουν σε αντιδράσεις ROMP ήλθε από τον Katz το 1976. Ο ίδιος ανέφερε ότι ενώσεις βολφραμίου του τύπου $[(CO)_5W=CPhR]$ όπου $R = (Ph \text{ ή } OCH_3)$ οι οποίες είχαν προηγουμένως παρασκευαστεί από τους Casey και Fischer³⁹ είχαν τη δυνατότητα να πολυμερίζουν μια μεγάλη γκάμα κυκλικών ολεφινών, όπως το κυκλοβουτένιο, το κυκοεπτένιο, το κυκλοοκτένιο, το νορβορνένιο και άλλα χωρίς τη βοήθεια κάποιου συγκαταλύτη. Βασικό μειονέκτημα όμως ήταν ότι δεν υπήρχε έλεγχος μοριακών βαρών και το εύρος της πολυδιασποράς ήταν μεγάλο ($PDI > 1,85$). Επομένως, ενώ ήταν καλά καθορισμένο το σύστημα έπασχε σημαντικά στο στάδιο της έναρξης και επέτρεπε περεταίρω δευτερεύουσες αντιδράσεις με αποτέλεσμα να μην ανήκει στα ζωντανά συστήματα πολυμερισμού μετάθεσης διάνοιξης δακτυλίου.

Με την πάροδο του χρόνου βρέθηκαν συστήματα ικανά να δώσουν ζωντανό πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου. Ένα από τα πρώτα ήταν βασισμένα στο Ti και συγκεκριμένα στο κυκλοπενταδιενυλοτιτανοκυκλοβουτάνιο, το οποίο

μετείχε ενεργά στην διάνοιξη του δακτυλίου μιας κυκλοολεφίνης και με περεταίρω προσθήκη μονομέρων στην [2+2]κυκλοπροσθήκη μονομερικών ομάδων στην αναπτυσσόμενη αλυσίδα. Έτσι για το συγκεκριμένο σύστημα υπό ιδανικές συνθήκες πολυμερισμού για το NBE λαμβάνονται προϊόντα με μοριακές κατανομές κάτω από $I=1,2$.⁴⁰



Σχημα 10: Σύμπλοκο κυκλοπενταδιενυλότιτανοκυκλοβουτανίου.

Ακόμα καλύτερο σύστημα προτάθηκε από τον Schrock και τους συνεργάτες του από ενώσεις Τανταλίου. Αυτό προκύπτει από την σταδιακή κατεργασία του $TaCl_5$ με $Zn(CH_2CMe_3)_2$ σε THF. Μάλιστα σε πειράματα ROMP του NBE και με τερματισμό γύρω στο 75% της μονομερικής κατανάλωσης λαμβάνονταν πολυμερές με μοριακή κατανομή ίση με 1,04 (αν και $PDI > 1,6$ αν η αντίδραση αφεθεί ως το 100% της μονομερικής κατανάλωσης).⁴¹

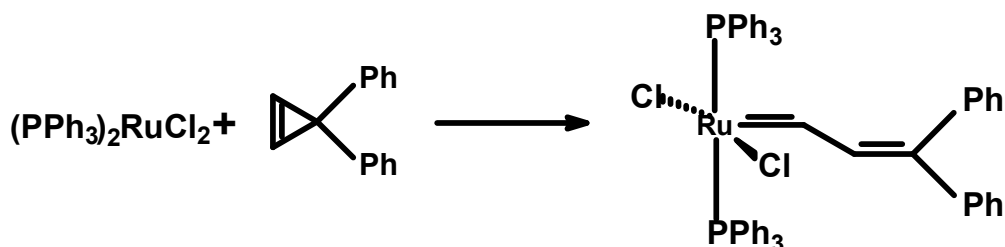
Τέλος, ακόμα πιο απόδοτικά συστήματα ROMP ανακαλύφθηκαν από τον Robbert H. Grubbs, ξεκινώντας το 1992 βασισμένα σε ενώσεις ρουθηνίου. Το σπουδαίο πλεονέκτημα που αυτά διαθέτουν είναι η ανεκτικότητα τους στο ατμοσφαιρικό οξυγόνο και στην υγρασία γεγονός που δεν συνταντάται στην πλειοψηφία των απαρχητών μετάθεσης που ήταν γνωστοί ως τότε. Επιπρόσθετα, η συμβατότητά τους με τους περισσότερους διαλύτες πολυμερισμού συντέλεσε στη διάκριση τους ως τα πιο ικανά συστήματα ROMP μέχρι σήμερα. Οι συγκεκριμένοι απαρχητές ROMP αποτελούν κομβικό κομμάτι της παρούσας διατριβής και θα αναλυθούν σε βάθος στην επόμενη ενότητα (βλέπε ενότητα 1.2.7).

2.7 Καταλυτικά συστήματα ολεφινικής μετάθεσης από ενώσεις Ρουθηνίου, καταλύτες Grubbs. Ιστορία, σύνθεση, μηχανισμός δράσης, και εφαρμογές.

Ο Robbert H. Grubbs και η ομάδα του στα μέσα της δεκαετίας του 1980 στο Πανεπιστήμιο του Caltech ξεκίνησε να μελετά τους καλά καθορισμένους

καταλύτες μετάθεσης. Συγκεκριμένα, ο Bruce Novak⁴², συνεργάτης του R. H. Grubbs, αφού εργάστηκε στους μέχρι τότε γνωστούς καλά καθορισμένους καταλύτες Ti και W άρχισε να ερευνά και μη καλά καθορισμένους καταλύτες και από άλλα μέταλλα μετάπτωσης. Διαπίστωσε τότε ότι το τριχλωρίδιο του ρουθενίου πολυμερίζε ολεφίνες και μπορούσε ακόμα να παράγει πολυμερή υψηλού μοριακού βάρους σε νερό. Έγινε λοιπόν η υπόθεση ότι η ένωση αυτή λειτουργούσε με όμοιο τρόπο με εκείνο που δρουν οι καταλύτες μετάθεσης που ήταν τότε γνωστοί και επομένως ήταν αναγκαίο να εμπλακεί η χημεία των καρβενίων στην εξίσωση. Μέσα από έρευνες ο Novak είχε καταλήξει στο συμπέρασμα ότι το Ru(II) και μια ολεφίνη με αυξημένη τάση διάνοιξης δακτυλίου οδηγούσαν στο σχηματισμό ενός ενεργού απαρχητή.

Στο συμπέρασμα αυτό βασίστηκαν οι προσπάθειες του Sonbihn Nguyen για την δημιουργία ενός καλά καθορισμένου ενεργού καρβενίου του Ρουθενίου ως καταλύτη μετάθεσης. Ο Nguyen⁴⁴ αντέδρασε το Ru(II) με το διφαινυλοκυκλοπροπένιο οδηγώντας στο σχηματισμό ενός καρβενίου 16e⁻ το οποίο όχι μόνο πολυμερίζει το νορβορνένιο αλλά ήταν και σταθερό στην παρουσία πρωτικών διαλυτών.

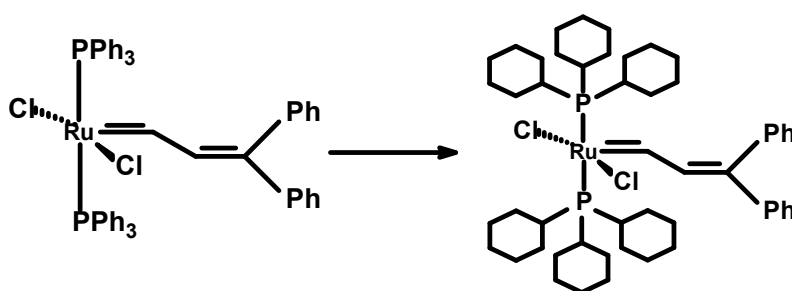


Σχήμα 11 : Αντίδραση Ru(II) με διφαινυλοκυκλοπροπένιο.

Η βασική δομή της δις(τριφαινυλοφωσφίνης) ήταν ενεργή μόνο σε κυκλικές ολεφίνες με μεγάλη τάση διάνοιξης δακτυλίου και πλούσιες σε ηλεκτρόνια και δεν πολυμερίζει το cis κυκλοοκτένιο. Προκειμένου να αυξηθεί η δραστηριότητα του καταλύτη έγιναν σημαντικές αλλαγές στους υποκαταστάτες, οι οποίες βασίστηκαν σε έρευνες της ομάδας του Schrock. Ο Schrock και η ομάδα του είχαν βρει πως η δραστηριότητα ενός συμπλόκου αυξάνεται όσο πιο ηλεκτρονιόφιλο είναι το μεταλλικό κέντρο.⁴³

Έτσι οι ανιοντικοί υποκαταστάτες έπρεπε να τροποποιηθούν σε κατιοντικούς στην προσπάθεια δημιουργίας πιο ενεργών συστημάτων. Στην επιστημονική

του απόγνωση ο Nguyen⁴⁴ χρησιμοποίησε τους ακριβώς αντίθετους υποκαταστάτες και συγκεκριμένα τους λιγότερο βασικούς υποκαταστάτες κυκλοεξυλοφωσφίνης καταλήγοντας όμως στο σωστό αποτέλεσμα. Το νέο σύμπλοκο όχι μόνο πολυμερίζε κυκλικές ολεφίνες χωρίς μεγάλη τάση διάνοιξης δακτυλίου, αλλά και μη κυκλικές ολεφίνες. Μικρότερη βασικότητα της φωσφίνης (π.χ. PPh_3 σε σχέση με PCy_3) έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της K_1 , δηλαδή της σταθεράς ταχύτητας αποχώρησης της φωσφίνης πάνω από δύο τάξεις μεγέθους. Όσο πιο γρήγορα αποχωρήσει η φωσφίνη τόσο πιο γρήγορα θα σχηματιστεί το ενδιαμέσο ενεργό σύμπλοκο $14e^-$ (βλέπε μηχανισμό σχήμα 15).



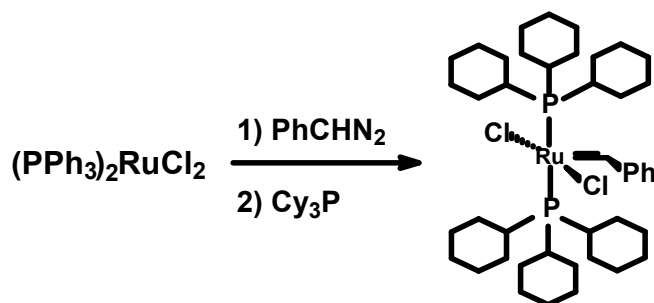
Σχήμα 12: Αντικατάσταση φαινυλοφωσφινών από κυκλοεξυλοφωσφίνες.

Ο Greg Fu⁴⁵ επίσης μέλος της ερευνητικής ομάδας του R. H. Grubbs μέσω πειραμάτων συμπέρανε ότι οι συγκεκριμένοι απαρχητές ρουθηνίου έφεραν εις πέρας τις ίδιες αντιδράσεις με τους απαρχητές Mo του Schrock, αλλά είχαν πολύ καλύτερη ανοχή στις ατμοσφαιρικές συνθήκες, καθώς δεν ήταν απαραίτητη γραμμή κενού και απόλυτα ξηρό περιβάλλον, αλλά μπορούσαν να κατεργαστούν σαν αντιδραστήρια σε τυπικές οργανικές τεχνικές (υπό ατμόσφαιρα αζώτου). Η ικανότητα αυτή των ρουθηνικών καταλυτών αποτέλεσε σημαντικό στοιχείο στην αυξανόμενη ζήτησή τους και συντέλεσε στην ερευνητική έκρηξη που σημειώθηκε γύρω τους.

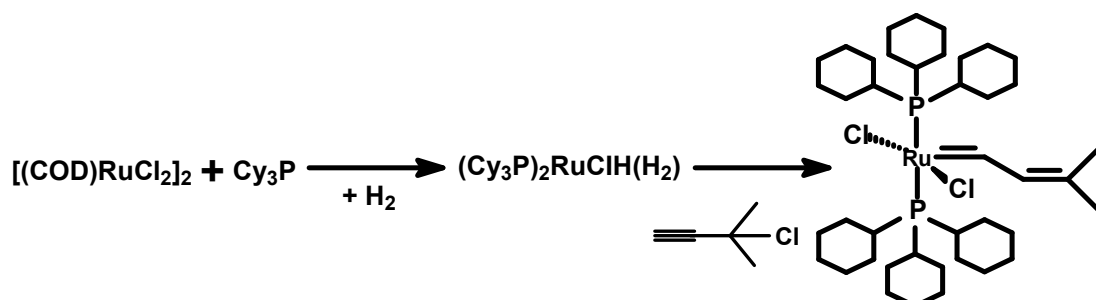
Εφαρμογές σημειώθηκαν ακόμα και στον τομέα των πολυεπετιδίων από τους Miller και Blackwell⁴⁶, οι οποίοι έκαναν χρήση του καταλύτη σε οργανικές αντιδράσεις μετάθεσης κλεισίματος του δακτυλίου, δείχνοντας για πρώτη φορά ότι μια αντίδραση που ανακαλύφθηκε για τον τομέα των πολυμερών, είχε άμεσες εφαρμογές στον χώρο της οργανικής σύνθεσης.

Άμεσο και λογικό αποτέλεσμα ήταν πληθώρα ερευνητικών ομάδων να επιδιώκει την απόκτηση των συγκεκριμένων καταλυτικών συστημάτων

οδηγώντας στην παρασκευή τους σε μεγάλες ποσότητες. Δύο αντιδράσεις με μεγάλη απόδοση χρησιμοποιούνται :



Σχήμα 13 : Αντίδραση 1, Peter Schwab.

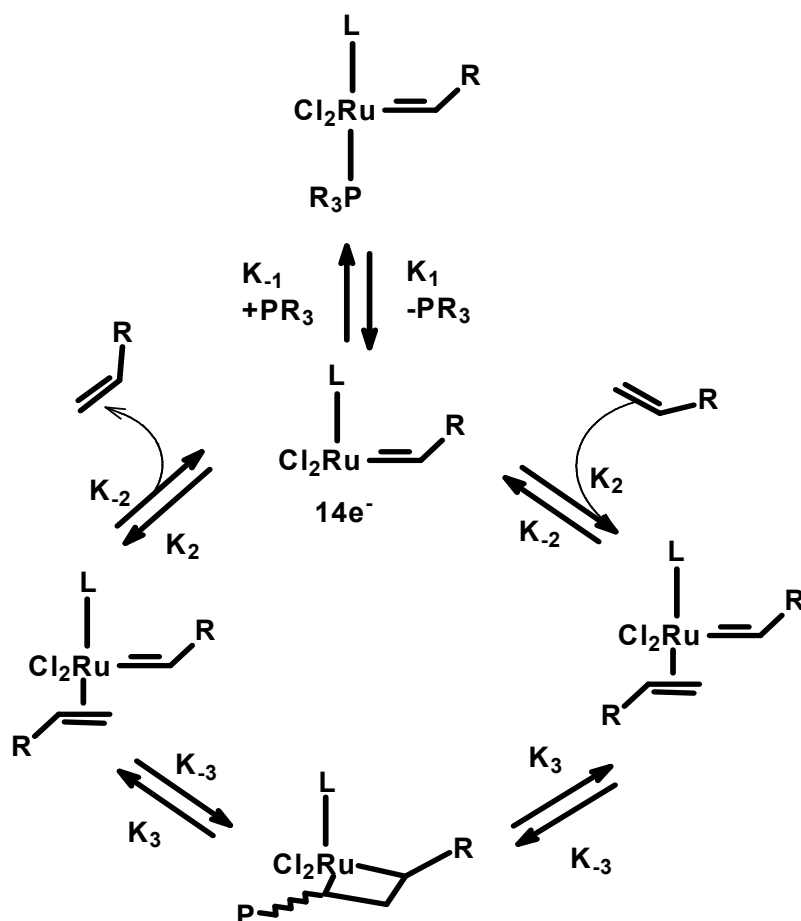


Σχήμα 14: Αντίδραση 2, Mikel Giardello, Tomas Belderain, Tom Wilhem.

(απόδοση έως 90% για την αντίδραση 2)

Τα δικαιώματα σύνθεσης τα έχει μόνο η Materia Inc. που παράγει για την Sigma Aldrich.

Ο μηχανισμός μετάθεσης από τους καταλύτες ρουθηνίου μελετήθηκε από τον Eric Dias⁴⁷. Το κλειδί ήταν η απώλεια ενός ουδέτερου υποκαταστάτη για το σχηματισμό ενός δεκατεσσάρων ηλεκτρονίων συμπλόκου πριν την αντίδραση με την ολεφίνη. Προτάθηκε ότι η υψηλότερη δραστηριότητα της πιο βασικής φωσφίνης ήταν αποτέλεσμα της σταθεροποίησης του μεταλλοκυκλικού ενδιάμεσου, διότι η πορεία από το καρβενικό ολεφινικό σύμπλοκο στο μεταλλοκυκλικό ενδιάμεσο απαιτεί οξείδωση του μεταλλικού κέντρου και αντίδραση με την πλούσια σε π-ηλεκτρόνια ολεφίνη.



Σχήμα 15: Μηχανισμός πολυμερισμού μετάθεσης.

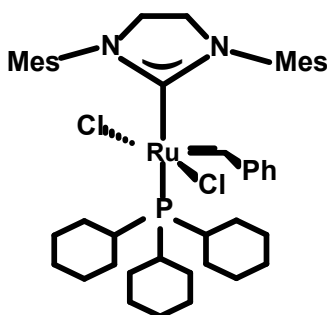
Ο Herrmann και οι συνεργάτες του έδειξαν ότι η αντικατάσταση των φωσφινών από N-ετεροκυκλικά καρβένια (N-Heterocyclic Carbenes) είχε ως αποτέλεσμα ενδιαφέρουσες μεταβολές στη δραστηριότητα.^{48,49} Το 1998 η ομάδα του Herrmann αφού αντικατέστησε και τις δύο φωσφίνες του καταλύτη πρώτης γενιάς με 2 ομάδες διάλυτο ιμιδαζολιν-2-ιλιδενίου (dialkyl imidazolin-2-ylidene) κατέληξε σε ένα σύστημα το οποίο είχε μικρότερη δραστηριότητα σε σχέση με το σύστημα των φωσφινών, αλλά τα NHC's ήταν περισσότερο σταθερά από τις φωσφίνες γεγονός που προκάλεσε ενδιαφέρον.

Τότε από την ομάδα του Grubbs ξεκίνησε μια έντονη προσπάθεια για την εύρεση ενός νέου πιο σταθερού καταλυτικού συστήματος δοκιμάζοντας ως και δέκα διαφορετικά ανάλογα των NHC's για να αντικαταστήσουν τις φωσφινικές ομάδες. Η ομάδα που προτάθηκε ήταν η ακόλουθη :



Σχήμα 16 : Υποκαταστάτης μεσιτυλενίου, mesitylene =1,3,5 trimethylbenzene)

η οποία εμφάνιζε υψηλή δραστηριότητα και σταθερότητα. Η συγκεκριμένη ομάδα είναι καλός δότης ηλεκτρονίων για την σταθεροποίηση του ενδιαμέσου ενώ η φωσφίνη φεύγει για την μορφοποίηση του $14e^-$ συμπλόκου. Με περεταίρω μελέτη βρέθηκε ότι εάν αντικατασταθεί μια από τις δύο φωσφίνες του καταλύτη πρώτης γενιάς με το ίδιο NHC's χωρίς το διπλό δεσμό σχηματίζεται ένα ακόμα πιο δραστικό και σταθερό καταλυτικό σύστημα (καταλύτης Grubbs δεύτερης γενιάς).⁵⁰



Σχήμα 17: Καταλύτης Grubbs 2^{ης} γενιάς.

Βασισμένοι και σε παλαιότερες μηχανιστικές μελέτες υπήρχε το συμπέρασμα ότι η δραστηριότητα του εκάστοτε καταλύτη οφείλονταν στην ταχύτητα απώλειας ενός ουδέτερου υποκαταστάτη. Επομένως προέκυψε η υπόθεση ότι η αυξημένη δραστηριότητα των NHC's οφείλονταν στο ότι είναι καλοί σ-δότες και βοηθούν στο σχηματισμό του $14e^-$ συμπλόκου. Όμως η Melanie Sanford⁵¹ μέλος της ομάδας του Grubbs έδειξε ότι ο ρυθμός δημιουργίας του $14e^-$ συμπλόκου είναι 100 φορές πιο αργός για τα NHC's συστήματα σε σχέση με τα συστήματα που έχουν φωσφινικούς υποκαταστάτες. Η αυξημένη δραστηριότητα οφείλονταν στην περισσότερο ευνοούμενη αντίδραση της ολεφίνης πλουσίας σε π ηλεκτρόνια εξαιτίας της παρουσίας ισχυρών σ-δοτών στο σύστημα. Για παράδειγμα, η αντίδραση του αιθυλοβινυλο αιθέρα με το ρουθηνικό ενδιάμεσο $14e^-$ που έχει υποκαταστάτες NHC's είναι 10000 φορές πιο γρήγορη σε σχέση με το αντίστοιχο ενδιάμεσο που έχει υποκαταστάτες

τρικυκλοεξυλοφωσφίνης, δηλαδή ο NHC's υποκαταστάτης αυξάνει την εκλεκτικότητα για δέσμευση του ολεφινικού υποστρώματος σε σχέση με την ελεύθερη φωσφίνη κατά 4 τάξεις μεγέθους⁵². Η επίδραση αυτή είναι εύκολα κατανοητή αν ληφθούν υπόψη οι ηλεκτρονιακές ιδιότητες των NHC's. Τα NHC's είναι εξαιρετικοί δότες ηλεκτρονίων με συνέπεια την προώθηση και σταθεροποίηση του μεταλλικού κέντρου με οπισθοσύνδεση. Επιλέον, πέρα από την αύξηση της σταθερότητας του ενδιάμεσου συμπλόκου, η ηλεκτρονική εκχώρηση από τα NHC's αναμένεται να επιταχύνει την οξειδωτική προσθήκη που απαιτείται για το σχηματισμό του μεταλλοκυκλοβουτανίου.

Ο υποκαταστάτης αλογόνου έχει επίσης σημαντική επίδραση στην ταχύτητα έναρξης των συγκεκριμένων καταλυτών. Και στις δύο γενιές καταλυτών η αντικατάσταση του χλωρίου από το ιώδιο, οδηγεί σε μεγάλη αύξηση στην ταχύτητα έναρξης K_1 (περίπου 250 φορές). Η μεταβολή αυτή δεν είναι τόσο έντονη από την αντικατάσταση του χλωρίου με βρώμιο (περίπου 3 φορές). Η συγκεκριμένη συμπεριφορά αποδόθηκε, κυρίως, στην αύξηση του μεγέθους των υποκαταστατών. Το μεγάλο μέγεθος αναμένεται να προκαλεί αύξηση της στερεοχημικής παρεμπόδισης γύρω από το μεταλλικό κέντρο, προάγοντας την απόσπαση της φωσφίνης. Ωστόσο η καταλυτική δραστηριότητα των συμπλόκων αυτών είναι παρόμοια, γιατί υπάρχει αύξηση 100 φορές του λόγου K_{-1}/K_2 , χωρίς όμως να είναι πλήρως κατανοητό από μηχανιστικής όψews.

Ο καρβενικός υποκαταστάτης επηρεάζει σημαντικά την ταχύτητα έναρξης των καταλυτών αυτών με την K_1 να αυξάνει διαδοχικά από την αλλαγή $H \rightarrow CHCHC(Me)_2 \rightarrow Ph \rightarrow CH_2CH_3$. Αυτά τα αποτελέσματα αιτιολογούνται λαμβάνοντας υπόψη ηλεκτρονικά και στερεοχημικά χαρακτηριστικά των υποκαταστατών. Στερεοχημικά ογκώδεις και ηλεκτρονικά εκχωρητικές ομάδες (π.χ αλκυλομάδες) οδηγούν σε αυξημένες ταχύτητες έναρξης, επειδή προωθούν πιο αποτελεσματικά την απόσπαση της φωσφίνης. Αντίθετα, μικρές και ηλεκτρονικά ουδέτερες ομάδες (π.χ H) είναι λιγότερο αποτελεσματικές στην αύξηση της κινητικότητας της φωσφίνης. Η επίδραση των καρβενικών υποκαταστατών κρίνεται σημαντική, διότι σε αντιδιαστολή με τους άλλους υποκαταστάτες, αλλάζουν συνεχώς κατά την διάρκεια της αντίδρασης της ολεφινικής μετάθεσης.⁵³

2.8 Η Επίδραση της Τριφαινυλοφωσφίνης (PPh_3) στους Μεταθετικούς Πολυμερισμούς Διάνοιξης Δακτυλίου με τον Καταλύτη Grubbs 1^{ης} Γενιάς.

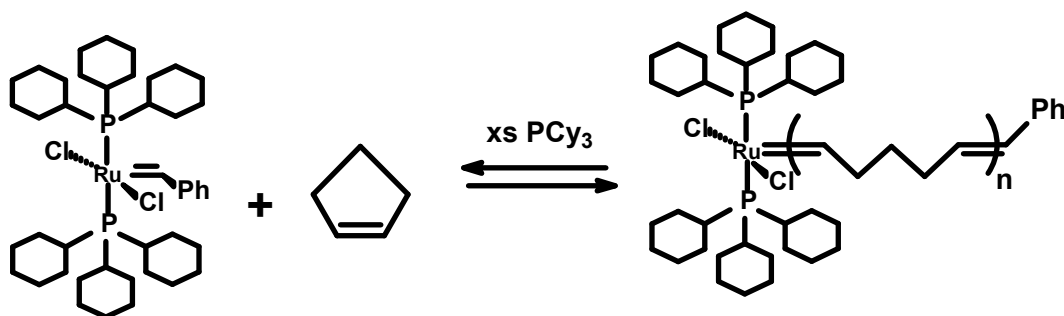
Τα τελευταία χρόνια, στο χώρο ανάπτυξης των καταλυτών για ελεγχόμενο μεταθετικό πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου ROMP ολεφινών, οι επιστήμονες έχουν στραφεί προς τους καταλύτες Ru. Οι καταλύτες Ru είναι πιο επιλεκτικοί ως προς τις ολεφίνες και πολυμερίζουν μεγαλύτερη γκάμα ολεφινικών μονομερών σε σχέση με άλλους απαρχητές Mo ή W.^{54,55,56,57}

Κάνοντας χρήση απαρχητών Ru σε μονοκυκλικές ολεφίνες τα παραγώμενα πολυμερή είχαν μοριακές κατανομές μεγαλύτερες από $\text{PDI} > 1,3$ και μικρά μοριακά βάρη.⁵⁸ Προσθέτοντας τριφαινυλοφωσφίνη (triphenylphosphine- PPh_3) ως ρυθμιστή του πολυμερισμού επιτυγχάνονται στενές κατανομές σε ένα μεγάλο εύρος μοριακών βαρών.

Το γρήγορο στάδιο διάδοσης ενός τυπικού πολυμερισμού ROMP οδηγεί στην δημιουργία ενός μεγάλου εύρους μοριακών κατανομών. Οι Bielawski και Grubbs έδειξαν ότι τοποθετώντας στην αντίδραση πολυμερισμού ογκώδεις φωσφίνες (π.χ PPh_3) το στάδιο της διάδοσης γίνεται σημαντικά πιο αργό.⁵⁸

Ο απαρχητής Grubbs 1^{ης} γενιάς διαθέτει δύο ομάδες τρικυκλοεξυλοφωσφίνης PCy_3 , μια από τις οποίες πρέπει να φύγει από το μεταλλικό κέντρο ώστε να γίνει ενεργός και να εκκινήσει τον πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου.⁵⁹

Προσθέτωντας περίσσεια φωσφίνης στο διάλυμα η ισοροπία μετατοπίζεται προς την ανενεργή κατάσταση, με άμεσο και λογικό αποτέλεσμα το στάδιο της διάδοσης να γίνεται σημαντικά πιο αργό, χωρίς να επηρεάζεται σημαντικά η ταχύτητα του σταδίου έναρξης.

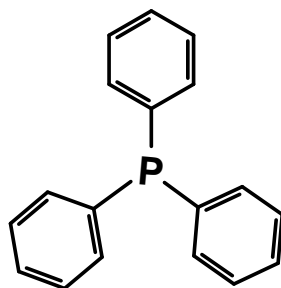


Σχήμα 18: Πολυμερισμός μετάθεσης διάνοιξης δακτυλίου κυκλοπεντενίου παρουσία PCy_3 .

Με τον τρόπο αυτό υπάρχει πολύ καλύτερος έλεγχος του πολυμερισμού. Οι Bielawski και Grubbs κατάφεραν να παράγουν πολύ καλά καθορισμένες δομές πολυμερών εχο-νορβορνενίου φαινυλαμιδίου και ακόμα πολύμερη πολυκυκλοοκταδιενίου με πολύ στενές κατανομές⁵⁸

Παρόμοιες έρευνες προσθήκης PPh_3 έχουν γίνει και με το κυκλοπεντένιο, το οποίο έχει σημαντικά μικρότερη τάση διάνοιξης δακτυλίου σε σχέση με το νορβορνενίου και τα παράγωγά του. Αυτή η χαμηλή τάση είναι ο λόγος της μερικής μετατροπής του κυκλοπεντενίου σε πολυμερές και των μεγάλων μοριακών κατανομών που κυμαίνονται στο $\text{PDI} \sim 1,6$ κάνοντας χρήση απαρχητών Ru.

Με την προσθήκη τριφαινυλοφωσφίνης στο σύστημα πολυμερισμού του κυκλοπεντενίου με καταλύτες Grubbs, επιτεύχθηκαν κατανόμες $\text{PDI} < 1.2$. Σε συγκεκριμένη έρευνα βρέθηκε ο ιδανικός λόγος [ρυθμιστή]/ [απαρχητή] κατά mole για το σύστημα της τριφαινυλοφωσφίνης ως προς τον απαρχητή Grubbs 1^{ης} γενιάς και είναι ίσος με 4.⁶⁰



Σχήμα 19: Μοριακή απεικόνιση τριφαινυλοφωσφίνης

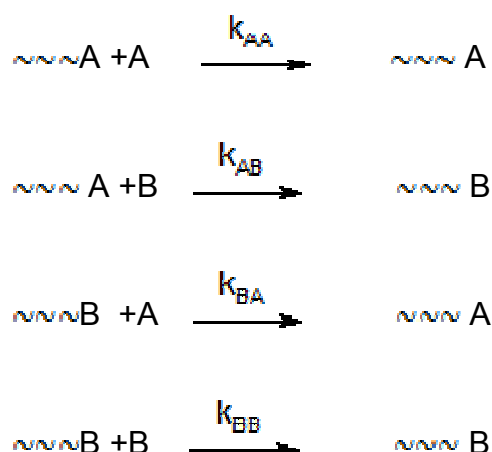
Πίνακας 1: Σχέση αναλογίας $[\text{PPh}_3]/[\text{Grubbs 1}^{\text{ης}} \text{ γενιάς}]$ και PDI

[P]/[I]	t (min)	Mn	PDI
0	60	39.600	1.61
2,1	60	28.100	1.17
4	60	19.000	1.10
6,2	60	12.600	1.15
8,3	60	11.000	1.16
9,6	60	9.500	1.13
20	60	6.100	1.21
67	60	n/a	n/a

*Σε όσα πείραματα της παρούσας διατριβής έγινε χρήση της PPh_3 τηρήθηκε ο λόγος $[PPh_3]/[Grubbs\ 1^{ηs}\ γενιάς]=4$ κατά mole.

2.9 Λόγοι δραστηκότητας και είδη συμπολυμερισμού.

Για τον συμπολυμερισμό δύο μονομερών A και B, οι αντιδράσεις προόδου είναι οι ακόλουθες:



Σχημα 20 : Πιθανές αντιδράσεις συμπολυμερισμού.

Όπου k_{AA} και k_{BB} , οι σταθερές των ταχυτήτων αυτοδιάδοσης (ομοπολυμερισμού) και k_{AB} και k_{BA} , οι αντίστοιχες σταθερές για τις αντιδράσεις ετεροδιάδοσης.

Οι λόγοι των σταθερών ταχύτητας $\frac{k_{AA}}{k_{AB}}, \frac{k_{BB}}{k_{BA}}$ ονομάζονται λόγοι δραστηκότητας r_A, r_B των μονομερών A και B κατά την αντίδραση συμπολυμερισμού (reactivity ratios). Οι λόγοι αυτοί εκφράζουν την προτίμηση την οποία παρουσιάζει μια μονομερική μονάδα ευρισκομένη στο άκρο της αλυσίδας, να αντιδράσει με ένα μονομερές της ίδιας με αυτή φύσεως, προς την προτίμηση της ίδιας μονομερικής μονάδας να αντιδράσει με ένα μονομερές διαφορετικής φύσεως^{61,62}.

Οι λόγοι δραστηκότητας ή οι σχετικές δραστηκότητες ορίζονται λοιπόν ως εξής:

$$r_A = \frac{k_{AA}}{k_{AB}}, r_B = \frac{k_{BB}}{k_{BA}} \quad (1)$$

A) Ρυθμός κατανάλωσης του μονομερούς A:

$$\frac{d[A]}{dt} = k_{AA}[A][A] + k_{BA}[A][B]$$

B) Ρυθμός κατανάλωσης του μονομερούς B:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_{BB}[B][B] + k_{BA}[A][B]$$

Διαιρώντας κατά μέλη τις παραπάνω εξισώσεις έχουμε :

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]}{[B]} \left\{ \frac{r_A [A]+[B]}{r_B [B]+[A]} \right\} \quad (2)$$

Η παραπάνω εξίσωση είναι γνωστή ως εξίσωση συμπολυμερισμού.

Τη στιγμή που η συγκέντρωση των μονομερών στο αντιδρών μείγμα είναι [A] και [B], ο ρυθμός ενσωμάτωσης των μονομερών A και B στη μακροαλυσίδα ισούται με $-d[A]/dt$ και $-d[B]/dt$ αντίστοιχα. Το γραμμομοριακό κλάσμα του μονομερούς A που ενσωματώνεται στην αυξανόμενη μακροαλυσίδα είναι:

$$dM_A = \frac{\frac{d[A]}{dt}}{\frac{d[A]}{dt} + \frac{d[B]}{dt}} = \frac{d[A]}{d[A] + d[B]} \quad (3)$$

$$\text{επιπλέον ισχύει ότι } dM_B = 1 - dM_A \quad (4)$$

και

$$\frac{dM_A}{dM_B} = \frac{d[A]}{d[B]} \quad (5)$$

Τα dM_B και τα dM_A εκφράζουν τη στιγμιαία σύσταση του συμπολυμερούς.

η σύσταση της τροφοδοσίας δίνεται από τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$M_A = \frac{[A]}{[A] + [B]}, \quad M_B = 1 - M_A \quad (6)$$

$$\frac{M_A}{M_B} = \frac{[A]}{[B]} \quad (7)$$

Τα M_B , M_A εκφράζουν τη σύσταση του αντιδρώντος μείγματος.

Χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις (3) και (4) στην εξίσωση συμπολυμερισμού:

$$\frac{M_A}{M_B} = \frac{M_A}{M_B} \left\{ \frac{r_A M_A + M_B}{r_B M_B + M_A} \right\} \quad \text{ή} \quad M_A = \frac{r_A M_A^2 + M_A M_B}{r_A M_A^2 + 2 M_A M_B + r_B M_B^2} \quad (8)$$

Η τελευταία εξίσωση είναι μια πολύ εύχρηστη μορφή της εξίσωσης συμπολυμερισμού και συνδέει τη στιγμιαία σύσταση του παραγόμενου συμπολυμερούς με τη στιγμιαία σύσταση της τροφοδοσίας.

Παρακάτω εξετάζονται ορισμένες ειδικές περιπτώσεις για τους λόγους δραστηριότητας.

$$1. r_A = r_B = 0$$

Στην περίπτωση αυτή καμία μονομερική μονάδα δεν μπορεί να αυτοαναπαραχθεί (ο ομοπολυμερισμός είναι αδύνατος), οπότε παράγεται ένα τέλεια έναλλασσόμενο συμπολυμερές ($M_{A=0.5}$). Ο συμπολυμερισμός σταματά όταν ένα από τα μονομερή καταναλώνεται πλήρως.

$$2. r_A = r_B = \infty$$

Στην περίπτωση αυτή οι μονομερικές μονάδες του A μπορούν να αντιδράσουν μόνο με μονομερές A και οι μονομερικές μονάδες B μόνο με μονομερές B. Έτσι το πολυμερές που σχηματίζεται είναι μείγμα των δύο ομοπολυμερών του A και του B.

$$3. r_A = r_B = 1$$

Στην περίπτωση αυτή οι μονομερικές μονάδες της αυξανόμενης αλυσίδας δεν μπορούν να διακρίνουν μεταξύ των δύο μονομερών. Έτσι η προσθήκη των μονομερών είναι εντελώς τυχαία και εξαρτάται μόνο από τις συγκεντρώσεις των μονομερών στην περιοχή των άκρων των αυξανόμενων μακροαλυσίδων.

$$4. r_1 r_2 = 1$$

Η περίπτωση αυτή είναι γνωστή ως ιδανικός συμπολυμερισμός όπου κάθε μονομερική μονάδα έχει την ίδια προτίμηση και για τα δύο μονομερή (η περίπτωση 3 είναι μια ειδική περίπτωση), δηλαδή:

$$\frac{k_{AA}}{k_{AB}} = \frac{k_{BA}}{k_{BB}} \quad (9)$$

Σε αυτή την περίπτωση, η εξίσωση (8) γίνεται:

$$\frac{M_A}{1-M_A} = r_A \frac{M_A}{1-M_A} \quad (10)$$

$$M_A = \frac{r_A M_A}{M_A(r_A - 1) + 1} \quad (11)$$

Η μορφή της εξίσωσης (10) θυμίζει την ισορροπία υγρού (σύσταση χ)-αερίου (σύσταση γ) για σταθερή σχετική πυκνότητα α:

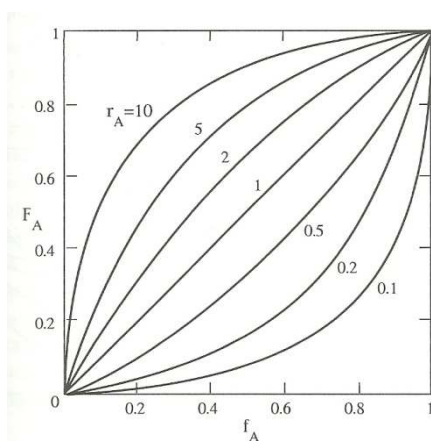
$$\frac{y}{1-y} = a \frac{x}{1-x} \quad (12)$$

Στην περίπτωση αυτή του ιδανικού συμπολυμερισμού, η καμπύλη σύστασης ποτέ δεν τέμνει την διαγώνιο, όπως και στην ισορροπία υγρού –αερίου των ιδανικών συστημάτων.

Από την εξίσωση (11) προκύπτει ότι αν $r_A > 1$ το συμπολυμερές θα είναι πλουσιότερο σε Α σε σχέση με την τροφοδοσία. Επομένως, το στιγμιαίο μοριακό κλάσμα f_A θα πρέπει να μειώνεται με την πρόοδο του πολυμερισμού. Το αντίστροφο συμβαίνει όταν $r_A < 1$. Τυπικά αποτελέσματα φαίνονται στο σχήμα 3. Παραγωγίζοντας την εξίσωση συμπολυμερισμού (8) ως προς την σύσταση f_A παίρνουμε τις ακραίες καταστάσεις, όπου $M_A=0$ και $M_B=1$:

$$\left(\frac{dM_A}{dM_A} \right)_{M_A=0} = \frac{1}{r_B}, \quad \left(\frac{dM_A}{dM_A} \right)_{M_A=1} = \frac{1}{r_A} \quad (13)$$

Από τις κλίσεις λοιπόν των γραμμών του σχήματος 3 στα δύο άκρα, προσδιορίζονται οι λόγοι δραστηκότητας r_A και r_B .



Σχήμα 21: Καμπύλες ιδανικού μη αζεοτροπικού συμπολυμερισμού για διάφορες τιμές του r_A ^{63,64}

5. Αζεοτροπική σύσταση

Υπάρχουν ζεύγη μονομερών όπου κατά το συμπολυμερισμό τους και για μία ορισμένη σύστασή τους λαμβάνεται συμπολυμερές της ίδιας συστάσεως με τη σύσταση των μονομερών του μίγματος. Η σύσταση αυτή των μονομερών και του συμπολυμερούς ονομάζεται αζεοτροπική σύσταση.

Η αζεοτροπική σύσταση προκύπτει από την εξίσωση (8) αν θέσουμε όπου

$$M_A = m_A$$

$$M_{AC} = m_{AC} = \frac{1 - r_B}{2 - r_A - r_B} \quad (14)$$

Στην αζεοτροπική σύσταση προφανώς ισχύει:

$$\left\{ \frac{r_A[A] + [B]}{r_B[B] + [A]} \right\} = 1, \quad \frac{[A]}{[B]} = \frac{1 - r_B}{1 - r_A} \quad (15)$$

Δεδομένου ότι οι συστάσεις είναι θετικοί αριθμοί η εξίσωση (15) δείχνει ότι η συνθήκη για την εμφάνιση αζεοτροπικής σύστασης είναι:

$$r_A > 1, r_B > 1 \text{ ή } r_A < 1, r_B < 1$$

Δεδομένου ότι σπανίζουν οι περιπτώσεις όπου $r_A r_B > 1$ και η συνηθέστερη περίπτωση είναι η $r_A r_B < 1$, οι αντιδράσεις ετεροδιάδοσης (AB ή BA) κυριαρχούν σε σχέση με τις αντιδράσεις ομοπολυμερισμού (AA ή BB).

Η αζεοτροπική σύσταση ορίζεται από την τομή της καμπύλης σύστασης με τη διαγώνιο και εμφανίζεται μόνο όταν r_A, r_B είναι μικρότερα ή μεγαλύτερα της μονάδας.

Η δραστηριότητα των μονομερών κατά το συμπολυμερισμό έχει βρεθεί ανεξάρτητη της τεχνικής του πολυμερισμού (μάζας, γαλακτώματος κλπ), μεταβάλλεται όμως δραματικά, για το ίδιο ζεύγος μονομερών, με την αλλαγή του είδους του ενεργού κέντρου (απαρχητή). Έτσι ανάλογα με τον καταλύτη σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία η αντίδραση έχει διαφορετική ταχύτητα.

2.9.1. Μέθοδοι προσδιορισμού των λόγων δραστικότητας

Οι λόγοι δραστικότητας των μονομερών αποτελούν σημαντικές παραμέτρους για την πρόβλεψη της σύνθεσης του συμπολυμερούς και για την κατανόηση της κινητικής και μηχανιστικής πλευράς του συμπολυμερισμού. Το 1965 στη δημοσιευμένη εργασία τους οι Tidwell και Mortimer⁶⁵ σχετικά με μια «βελτιωμένη μέθοδο υπολογισμού των λόγων δραστικότητας στον συμπολυμερισμό», αναφέρονται στις προϋπάρχουσες μεθόδους ως μη ικανοποιητικές. Κατέληξαν σε αυτό το συμπέρασμα καθώς όλες μοιράζονται το ίδιο σφάλμα. Με αποτέλεσμα διαφορετικοί μελετητές να χρησιμοποιούν την ίδια μέθοδο για τον υπολογισμό των ίδιων δεδομένων και να καταλήγουν σε παραπλήσιες, ωστόσο διαφορετικές τιμές για τους λόγους δραστικότητας.

Σύμφωνα με την κατάταξη των Tidwell και Mortimer υπάρχουν τέσσερις μέθοδοι υπολογισμού των λόγων δραστικότητας:

- η μέθοδος της προσέγγισης (approximation method),
- η μέθοδος της καμπύλης (curve-fitting method),
- η μέθοδος της διχοτόμησης (interrection method) και
- οι γραμμικές μέθοδοι (linearization methods).

Πιο συγκεκριμένα οι γραμμικές μέθοδοι καθορισμού των λόγων δραστικότητας που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία είναι οι Finemann-Ross (F-R)⁶⁶, αντίστροφη Finemann-Ross (iF-R)⁶⁶, Kelen-Tüdös (K-T)⁶⁷, εκτεταμένη Kelen-Tüdös (eK-T)⁶⁷. Από αυτές οι τρεις πρώτες είναι κατάλληλες για τον υπολογισμό των λόγων δραστικότητας σε χαμηλές απόδόσεις, ενώ η τελευταία είναι κατάλληλη για το χειρισμό περιπτώσεων υψηλών απόδόσεων.

2.9.2 Η μέθοδος των Finemann-Ross

Η εξίσωση συμπολυμερισμού έναλλακτικά μπορεί να έχει την ακόλουθη μορφή:

$$\frac{[A]}{[B]} \left(\frac{d[B]}{d[A]} - 1 \right) = \left(\frac{d[B][A]}{d[A][B]} \right)^2 r_A - r_B \quad (16)$$

Κάνοντας τις ακόλουθες αντικαταστάσεις:

$$G = \left(\frac{d[B]}{d[A]} - 1 \right), H = \left(\frac{[A]}{[B]} \right)^2 / \left(\frac{d[A]}{d[B]} \right)^2 \quad (17)$$

Μπορούμε να γράψουμε την εξίσωση (16) ως εξής:

$$G = H (r_A - r_B) \quad (16')$$

Η εξίσωση αυτή προβλέπει ότι το G μεταβάλλεται γραμμικά με το F. Η κλίση της ευθείας ισούται με το λόγο r_A , ενώ η τεταγμένη επί την αρχή ισούται με τον λόγο r_B . Ένα βασικό μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι με αναστροφή του συμβολισμού των μονομερών και των λόγων δραστηριότητας, το r_A που υπολογίστηκε ως κλίση της ευθείας προηγούμενα υπολογίζεται μετά την αναστροφή ως τεταγμένη επί την αρχή.

2.9.3 Η αντίστροφη Finemann-Ross (iF-R)

Η αντίστροφη μέθοδος Finemann- Ross εκφράζεται από την εξίσωση (18):

$$\frac{G}{H} = r_A - \frac{1}{H} r_B \quad (18)$$

έτσι αντίθετα από πριν η r_B είναι η κλίση της ευθείας ενώ η r_A είναι η τεταγμένη επί την αρχή.

2.9.4 Η μέθοδος Kelen - Tüdös

Για την άρση των παραπάνω μειονεκτημάτων οι Kelen και Tüdös πρότειναν την ακόλουθη μορφή της εξίσωσης συμπολυμερισμού:

$$\frac{G}{a + H} = \left(r_A + \frac{r_B}{a} \right) \frac{H}{H+a} - \frac{r_A}{a} \quad (19)$$

Τα G και H ορίζονται στην εξίσωση (17). Το α είναι μια αυθαίρετη σταθερά, η τιμή της οποίας καθορίζεται από τη σχέση:

$$a = \sqrt{H_{\min} H_{\max}}$$

όπου H_{min} και H_{max} είναι η ελάχιστη και μέγιστη τιμή του H αντίστοιχα.

$$\text{Θέτοντας } n = \frac{G}{a + H}, \quad \xi = \frac{H}{a + H}$$

η εξίσωση (19) γίνεται

$$n = \left(r_A + \frac{r_B}{a} \right) \xi - \frac{r_B}{a} \quad (20)$$

Η μεταβολή του n με το ξ είναι μια ευθεία γραμμή. Για $\xi=0$ και $\xi=1$ προσδιορίζονται τα $-r_B/a$ και τα r_A αντίστοιχα. Το σημαντικό πλεονέκτημα της εξίσωσης (20) είναι ότι παραμένει αμετάβλητη αν αντιστραφούν οι συμβολισμοί των μονομερών.

Οι παραπάνω μέθοδοι των Finemann και Ross και των Kelen και Tüdös για τον προσδιορισμό των λόγων δραστηριότητας, ισχύουν για χαμηλές μετατροπές (<10%) επειδή στηρίζονται στη διαφορική μορφή της εξίσωσης συμπολυμερισμού (εξίσωση 2). Όταν οι πολυμερισμοί πραγματοποιούνται μέχρι υψηλές μετατροπές, η σύσταση του παραγόμενου συμπολυμερούς αλλάζει σημαντικά και επομένως θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί η ολοκληρωμένη μορφή της εξίσωσης συμπολυμερισμού.

2.9.5 Εκτεταμένη μέθοδος Kelen-Tüdös για υψηλές μετατροπές

Η προηγούμενη μέθοδος των Kelen-Tüdös μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για υψηλές μετατροπές αν ληφθεί υπόψη και η μεταβολή στη σύσταση του αντιδρώντος μίγματος των μονομερών καθώς και του συμπολυμερούς. Στην περίπτωση αυτή ισχύει και πάλι η εξίσωση (20), όπου όμως τα G και F δίνονται τώρα από τις σχέσεις:

$$G = \frac{y - 1}{z}, \quad H = \frac{y}{z^2}$$

Η νέα παράμετρος z ορίζεται από το λόγο:

$$z = \frac{\log (1 - \zeta_A)}{\log (1 - \zeta_B)} \quad (21)$$

Όπου ζ_A και ζ_B είναι οι μερικές μετατροπές των μονομερών A και B αντίστοιχα σε βάρος:

$$\zeta_B = w \left(\frac{\mu + x}{\mu + y} \right), \quad \zeta_A = \left(\frac{y}{x} \right) \zeta_B \quad (22)$$

W είναι η μετατροπή (ολικό βάρος) των μονομερών και $\mu = (MB_B) / (MB_A)$ ο λόγος των μοριακών βαρών των μονομερών A και B.

Το σχετικό σφάλμα προσδιορισμού των λόγων δραστηρότητας με τη μέθοδο αυτή είναι, τυπικά, μικρότερο από 0,5% για μετατροπές μέχρι και 40%. Η μέθοδος αυτή εφαρμόστηκε για τον υπολογισμό των λόγων δραστηρότητας των στατιστικών συμπολυμερών στην παρούσα διατριβή.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Μέθοδοι χαρακτηρισμού πολυμερών

3.1 Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου, $^1\text{H-NMR}$.

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) αποτελεί μία από τις σπουδαιότερες μεθόδους χαρακτηρισμού της δομής και χρησιμοποιείται ευρέως σε σχεδόν όλους τους κλάδους της χημείας. Στο χώρο των πολυμερών αποτελεί ένα πολύτιμο εργαλείο, εφόσον με τη βοήθεια αυτής της τεχνικής μπορούμε να προσδιορίσουμε τη στερεοχημική απεικόνιση (τακτικότητα) του πολυμερούς, καθώς και τη γεωμετρική ισομέρεια, τη δομή και τη σύσταση των συμπολυμερών, ενώ έχει αναπτυχθεί και τεχνική για τη μελέτη της κίνησης των μακρομορίων σε διάλυμα και σε στερεά κατάσταση.⁶⁸

Το φάσμα πρωτονίου ^1H NMR, το οποίο χρησιμοποιείται ευρέως για τη μελέτη των πολυμερών, αποτελείται από μία ομάδα φασματικών γραμμών, οι οποίες οφείλονται στα διαφορετικά είδη πρωτονίων του δείγματος. Υπάρχουν τρεις βασικές πληροφορίες που μπορούμε να πάρουμε από ένα φάσμα:

- i. Η θέση της φασματικής γραμμής ή όπως λέγεται η χημική μετατόπιση, η οποία είναι χαρακτηριστική του είδους των πυρήνων και του χημικού περιβάλλοντός τους.
- ii. Το εμβαδόν της περιοχής κάτω από κάθε φασματική γραμμή, το οποίο είναι ανάλογο με τον αριθμό των πυρήνων που υπάρχουν στο δείγμα.
- iii. Το εύρος της φασματικής γραμμής, το οποίο σχετίζεται με το μοριακό περιβάλλον του συγκεκριμένου πρωτονίου.

Ο συντονισμός του κάθε πυρήνα σε διαφορετική συχνότητα οφείλεται στην ύπαρξη ηλεκτρονίων, τα οποία τον περιβάλλουν. Τα ηλεκτρόνια αυτά δημιουργούν τοπικά μαγνητικά πεδία, τα οποία τον προασπίζουν, με αποτέλεσμα ο πυρήνας να αισθάνεται πεδίο B_{loc} διαφορετικό από το εφαρμοζόμενο B .

$$B_{\text{loc}} = B(1 - \sigma)$$

όπου σ είναι η σταθερά προάσπισης (shielding or screening constant), ένα αδιάστατο μέγεθος που καθορίζει την ηλεκτρονική πυκνότητα γύρω από τον πυρήνα και άρα και το βαθμό προάσπισής του.

Η χημική μετατόπιση ενός πυρήνα είναι η διαφορά μεταξύ της συχνότητας συντονισμού του πυρήνα και μιας πρότυπης ουσίας αναφοράς. Η ουσία αναφοράς για το φάσμα πρωτονίου είναι το τετραμεθυλοσιλάνιο ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$), που αναφέρεται ως TMS και έχει δώδεκα ισοδύναμα και ισχυρά προασπισμένα πρωτόνια. Η χημική μετατόπιση δ ορίζεται από τις σχέσεις:

$$\delta = \frac{B_\alpha - B_\delta}{B_\alpha} \times 10^6 \text{ ppm}$$

$$\delta = \frac{\nu_\alpha - \nu_\delta}{\nu_\alpha} \times 10^6 \text{ ppm}$$

όπου B_α και B_δ τα πεδία συντονισμού των πυρήνων της ουσίας αναφοράς και του δείγματος αντίστοιχα, ενώ ν_α και ν_δ οι συχνότητες της ουσίας αναφοράς και του δείγματος αντίστοιχα. Γενικά όσο πιο προασπισμένος είναι ένας πυρήνας (μεγάλη τιμή του σ) τόσο ο συντονισμός θα επιτυγχάνεται σε υψηλά εφαρμοζόμενα μαγνητικά πεδία και σε χαμηλότερη συχνότητα.

Το γεγονός ότι η περιοχή κάτω από τη φασματική γραμμή είναι ανάλογη με τον αριθμό των σωματιδίων στο δείγμα αποτελεί τη βάση της ποσοτικής ανάλυσης. Παίρνοντας το λόγο διαφορετικών φασματικών γραμμών, οι οποίες οφείλονται σε διαφορετικά είδη πυρήνων μπορούμε να προσδιορίσουμε τη σύσταση συμπολυμερών.

Τέλος, ο βαθμός διάσχισης της κορυφής μας βοηθάει στην ταυτοποίησή της. Ο αριθμός των φασματικών γραμμών που παίρνουμε δίνεται από τον τύπο $(2n_x I_x + 1)$, όπου n_x είναι ο αριθμός των ισοδύναμων γειτονικών πυρήνων και I_x το spin του πυρήνα. Στην περίπτωση του ^1H και του ^{13}C , όπου το spin τους είναι $I = \frac{1}{2}$, η παραπάνω σχέση ανάγεται στην $n_x + 1$. Οι σχετικές εντάσεις των κορυφών είναι οι συντελεστές των όρων του αναπτύγματος $(1 + x)^n$. Έτσι για παράδειγμα, ένας πυρήνας που διασχίζεται από δύο άλλους γειτονικούς, θα δίνει μία τριπλή κορυφή με εντάσεις κορυφών 1:2:1^{69,70}.

3.2 Χρωματογραφία απόκλεισμού μεγεθών.

Η χρωματογραφία απόκλεισμού μεγεθών (Gel permeation chromatography) αποτελεί μία από τις πιο γρήγορες και αξιόπιστες μεθόδους προσδιορισμού κατανομής μοριακών βαρών των πολυμερών. Ουσιαστικά, πρόκειται για υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης, όπου το δείγμα μεταφέρεται από το φέροντα διαλύτη μέσα σε στήλες κατάλληλα πακεταρισμένες με πορώδες υλικό (δικτυωμένο πολυστυρένιο) μεγάλου εύρους πόρων ($500-10^6 \text{ \AA}$). Μέσα στις στήλες, τα μακρομόρια με το μικρότερο υδροδυναμικό όγκο διαχέονται μέσα σε περισσότερους πόρους καθυστερώντας αρκετά σε σχέση με τα μεγαλύτερου μεγέθους μακρομόρια, τα οποία εκλούνται νωρίτερα, αφού αδυνατούν να εισέλθουν μέσα σε όλους τους πόρους. Έτσι επιτυγχάνεται διαχωρισμός μοριακών ειδών ανάλογα με το μέγεθός τους. Η ανίχνευση των εκλούμενων μακρομορίων πραγματοποιείται με κατάλληλο ανιχνευτή που βρίσκεται στην έξοδο των στηλών. Οι πιο συνηθισμένοι ανιχνευτές βασίζονται σε μεταβολές του δείκτη διάθλασης ή σε μεταβολές στην απορρόφηση του διαλύματος σε μήκη κύματος στην περιοχή του υπεριώδους (SEC-UV).

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για τον προσδιορισμό του μοριακού βάρους. Αποτελεί έμμεση μέθοδο γι' αυτό απαιτείται βαθμονόμηση των στηλών, η οποία επιτυγχάνεται μετρώντας το χρόνο έκλουσης προτύπων δειγμάτων (δείγματα γνωστού μοριακού βάρους, στενής κατανομής μοριακών βαρών και ορισμένης αρχιτεκτονικής). Έτσι δημιουργείται μια καμπύλη αναφοράς $\log M_w$ ως προς το όγκο έκλουσης V_e [$\log M_w = f(V_e)$]. Με αυτόν τον τρόπο μπορούμε να βρούμε το μοριακό βάρος ενός άγνωστου πολυμερούς από τον όγκο έκλουσης. Για να εφαρμοστεί αυτή η μέθοδος θα πρέπει το άγνωστο δείγμα να έχει την ίδια χημική σύσταση και αρχιτεκτονική με τα πρότυπα δείγματα με τα οποία έγινε η βαθμονόμηση. Για παράδειγμα, στην περίπτωση των μιγμάτων ομοπολυμερών, συμπολυμερών και διακλαδισμένων ή αστεροειδών ομοπολυμερών ή συμπολυμερών θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη ότι:

- i. Για δεδομένο μοριακό βάρος, ο υδροδυναμικός όγκος των διακλαδισμένων πολυμερών είναι μικρότερος από του αντίστοιχου γραμμικού.

ii. Σε ένα συμπολυμερές, ο μερικός μοριακός όγκος M_i/V_h είναι διαφορετικός για κάθε μία από τις επαναλαμβανόμενες μονάδες.

Σε αυτή την περίπτωση θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί η παγκόσμια καμπύλη βαθμονόμησης $\log[\eta]M_w=f(V_e)$ όπου $[\eta]$ το εσωτερικό ιξώδες του εκάστοτε προτύπου στο φέροντα διαλύτη και στη θερμοκρασία λειτουργίας του οργάνου της SEC. Η μέθοδος αυτή εξομοιώνει τις διαφορετικές αρχιτεκτονικές και χημικές συστάσεις, γιατί το γινόμενο $[\eta]M_w$ είναι ανάλογο του υδροδυναμικού όγκου του πολυμερούς.⁷¹

3.3 Θερμικές μέθοδοι ανάλυσης

Ιδιαίτερα σημαντικές μέθοδοι για τον χαρακτηρισμό των πολυμερών είναι οι θερμικές μέθοδοι ανάλυσης, με τις οποίες προσδιορίζεται το πώς μεταβάλλεται μια φυσική ιδιότητα της ουσίας που μελετάται συναρτήσει της θερμοκρασίας, καθώς το δείγμα υποβάλλεται σε μια καθορισμένη θερμική κατεργασία, υπό ελεγχόμενες συνθήκες^{72,74}.

Τα πλεονεκτήματα των θερμικών μεθόδων ανάλυσης είναι τα εξής:

- παρουσιάζουν μεγάλη ταχύτητα και ακρίβεια,
- δεν έχουν ιδιαίτερες πειραματικές δυσκολίες,
- είναι ευρέως διαδεδομένες με αποτέλεσμα να υπάρχει στο εμπόριο κατάλληλη οργανολογία με ποικιλία μοντέλων,
- απαιτείται μικρή ποσότητα δείγματος (της τάξεως των mg) και τέλος
- παρέχουν πολλές και σημαντικές πληροφορίες για τις ιδιότητες του δείγματος.

Οι πιο διαδεδομένες θερμικές μέθοδοι ανάλυσης είναι η διαφορική θερμική ανάλυση (DTA), η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC), η θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) και η θερμική οπτική ανάλυση (TOA).

3.3.1 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry)

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης^{72,73} ανήκει στις μεθόδους θερμικής ανάλυσης και χρησιμοποιείται για τη μέτρηση θερμοκρασιών και ροών θερμότητας που σχετίζονται με μεταπτώσεις υλικών ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και του χρόνου. Με τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης μπορούν να ληφθούν ποιοτικές και ποσοτικές πληροφορίες για τις φυσικοχημικές μεταβολές του δείγματος, που αφορούν ενδόθερμες και εξώθερμες διαδικασίες ή μεταβολές στη θερμοχωρητικότητα.

Οι μεταβολές της κινητικότητας των πολυμερικών αλυσίδων αντικατοπτρίζονται με δύο πολύ σημαντικές θερμοκρασίες. Τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g), που αναφέρεται στα άμορφα μέρη των πολυμερών και σχετίζεται με την κίνηση πολύ μικρών τμημάτων της αλυσίδας και η θερμοκρασία τήξεως (T_m), που αφορά τις περιοχές που εμφανίζουν κρυσταλλικότητα και σχετίζεται με κίνηση ολόκληρου του μακρομορίου.

Όσον αφορά στην πειραματική διαδικασία, οι καμπύλες που λαμβάνονται σε ένα πείραμα DSC είναι διαγράμματα του διαφορικού ρυθμού θέρμανσης συναρτήσει της θερμοκρασίας. Η περιοχή κάτω από την κορυφή είναι ευθέως ανάλογη της θερμότητας που εκλύεται ή απορροφάται από την αντίδραση και το ύψος της καμπύλης είναι ανάλογο του ρυθμού της αντίδρασης.

Η ροή θερμότητας στο δείγμα μπορεί να προσδιοριστεί από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\frac{dQ}{dt} = K (T_b - T)$$

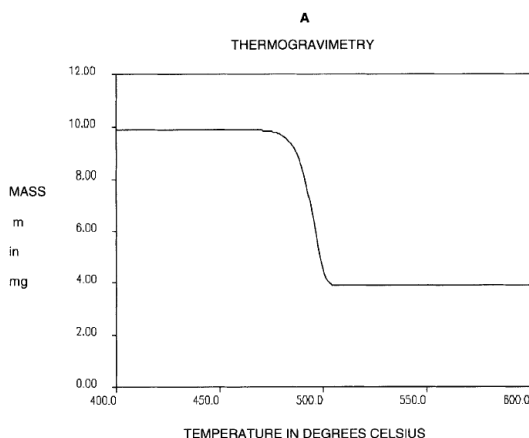
όπου, K η θερμική αγωγιμότητα του υλικού που περιβάλλει το δείγμα, T η θερμοκρασία του δείγματος και T_b η προγραμματισμένη θερμοκρασία.

3.3.2 Θερμοσταθμική Ανάλυση (Thermal gravimetric Analysis, TGA)

Η θερμοσταθμική ανάλυση⁷⁴ είναι μια μέθοδος θερμικής ανάλυσης κατά την οποία μετράται η μεταβολή της μάζας δείγματος ως συνάρτηση της

θερμοκρασίας. Η μεταβολή μπορεί να οφείλεται σε εξάτμιση πτητικών συστατικών, αλλαγές στην κρυσταλλική δομή, μεταβολή μορίων λόγω διάσπασης κτλ.

Ένα τυπικό διάγραμμα θερμικής απόικοδόμησης παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 22: Τυπική μεταβολή της μάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 22 η ευθεία είναι σιγμοειδής και η απώλεια μάζας διακρίνεται μεταξύ των 480 και 500°C.

Η μέθοδος χρησιμοποιείται επίσης και σε συνδυασμό με Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC). Από το συνδυασμό αυτό η καμπύλη του θερμοδιαγράμματος DSC δίνει πληροφορίες για τα διάφορα θερμικά φαινόμενα (φυσικά ή χημικά) και σε ποιες θερμοκρασίες λαμβάνουν χώρα. Η καμπύλη TGA πληροφορεί για το αν η θερμική αλλαγή συνοδεύεται από απώλεια βάρους και πόση είναι αυτή.

3.3.3 Θερμοκρασία Υαλώδους μετάπτωσης

Ένα πολυμερές μπορεί να είναι άμορφο, κρυσταλλικό, ή συνδυασμός των δύο προηγούμενων καταστάσεων. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, T_g , είναι η θερμοκρασία μετάβασης των πολυμερών από την υαλώδη στην ελαστομερική περιοχή, που σημαίνει πως, κατά την μετάβαση αυτή, τα σκληρά πολυμερή μετατρέπονται σε μαλακά και εύκαμπτα.

Στην ελαστομερή κατάσταση, τα πολυμερή χαρακτηρίζονται από ενεργοποιημένες τμηματικές κινήσεις, ενώ οι μοριακές κινήσεις διατηρούνται «παγωμένες». Κατά την θέρμανση ενός δείγματος στην 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 την μετάπτωση αυτή έχουν διατυπωθεί διάφορες θεωρίες.

Σύμφωνα με τους Flory και Fox⁷⁵ 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.

II ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Σκοπός της εργασίας

Στην παρούσα διατριβή μελετούμε τον καταλυτικό συμπολυμερισμό του νορβορνενίου κατα IUPAC δικοκυκλο[2.2.1]επτ-2-ενίου και του κυκλοπεντενίου κάνοντας χρήση των καταλυτών Grubbs 1^{ης} γενιάς, με απώτερο σκοπό να βρεθούν οι λόγοι δραστικότητας μεταξύ των δύο μονομερών και να γίνει πιο κατανοητός ο τρόπος που αυτά μετέχουν σε πολυμερισμούς διάνοιξης δακτυλίου (ROMP).

Προκειμένου να συνθέσουμε οποιασδήποτε μορφής συμπολυμερή ήταν αναγκαίο να ερευνήσουμε την συμπεριφορά των μονομερών ξεχωριστά. Οπότε σε πρώτο στάδιο έγιναν ομοπολυμερισμοί του νορβορνενίου και του κυκλοπεντενίου με τούς καταλύτες Grubbs 1^{ης} και 2^{ης} γενιάς σε διαλύτη CH₂Cl₂ σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Ακολούθησε και η κινητική μελέτη αυτών.

Σε δεύτερο στάδιο έγινε η σύνθεση των στατιστικών συμπολυμερών νορβορνενίου-κυκλοπεντενίου με τον καταλύτη Grubbs 1^{ης} γενιάς σε διαλύτη CH₂Cl₂. Ο τερματισμός των συγκεκριμένων πολυμερισμών είναι ακαριαίος προκειμένου να τηρηθούν οι χαμηλές απόδόσεις που υπαγορεύονται από τις μεθόδους Kelen-Tudos και Extended Kelen-Tudos για την εύρεση των λόγων δραστικότητας.

Σε τρίτο στάδιο έγινε η σύνθεση των κατά συστάδες συμπολυμερών με διαδόχική προσθήκη των μονομερών κυκλοπεντενίου-νορβορνενίου με τον καταλύτη Grubbs 1^{ης} γενιάς σε διαλύτη CH₂Cl₂. Αρχικά εκκινείται ο πολυμερισμός του κυκλοπεντενίου για ένα χρονικό διάστημα και ακολουθεί η προσθήκη του νορβορνενίου με ταυτόχρονο τερματισμό της αντίδρασης.

Σε τέταρτο στάδιο έγινε η σύνθεση των κατά συστάδες ψεύδο-συμπολυμερών νορβορνενίου-κυκλοπεντενίου με ταυτόχρονη προσθήκη των μονομερών και τερματισμό της αντίδρασης μετά από εκτεταμένο χρονικό διάστημα (η μεγάλη διαφορά στους λόγους δραστικότητας μεταξύ των μονομερών οδηγεί στο

σχηματισμό ψεύδο-συμπολυμερών). Ο απαρχητής που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο καταλύτης Grubbs 1^{ης} γενιάς και ο διαλύτης ήταν CH₂Cl₂.

Σε πέμπτο και τελευταίο στάδιο μελετήθηκε η επίδραση της τριφαίνυλο φωσφίνης. Επαναλήφθηκαν ακριβώς τα ίδια πειράματα (συνθήκες θερμοκρασίας, ποσότητες διαλύτη, καταλύτη, μονομερών) ομοπολυμερισμού των μονομερών νορβορνένιου και κυκλοπεντενίου, καθώς και τα στατιστικά τους συμπολυμερή με την προσθήκη PPh₃ σε σταθερή ποσότητα 4:1 (κατά mol) ως προς τον καταλύτη Grubbs 1^{ης} γενιάς. Από τα πειράματα αυτά προέκυψαν νέοι λόγοι δραστικότητας μεταξύ των μονομερών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Πειραματικός Σχεδιασμός

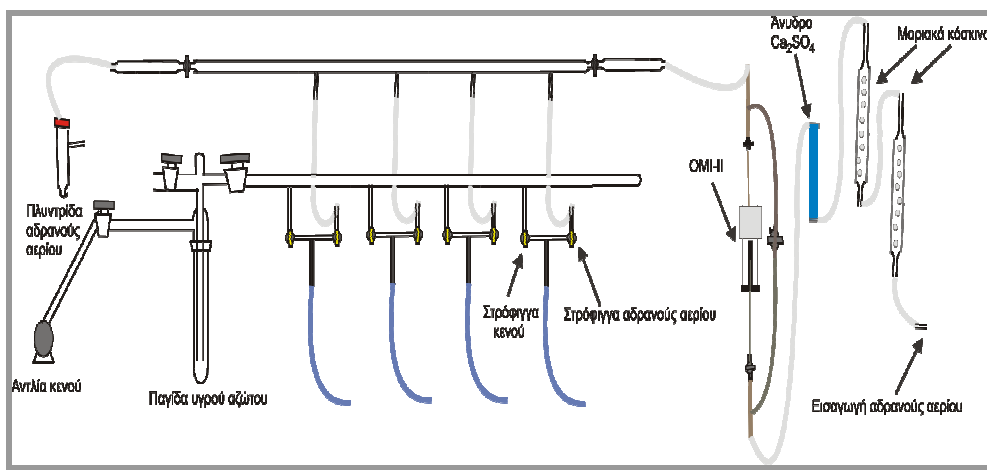
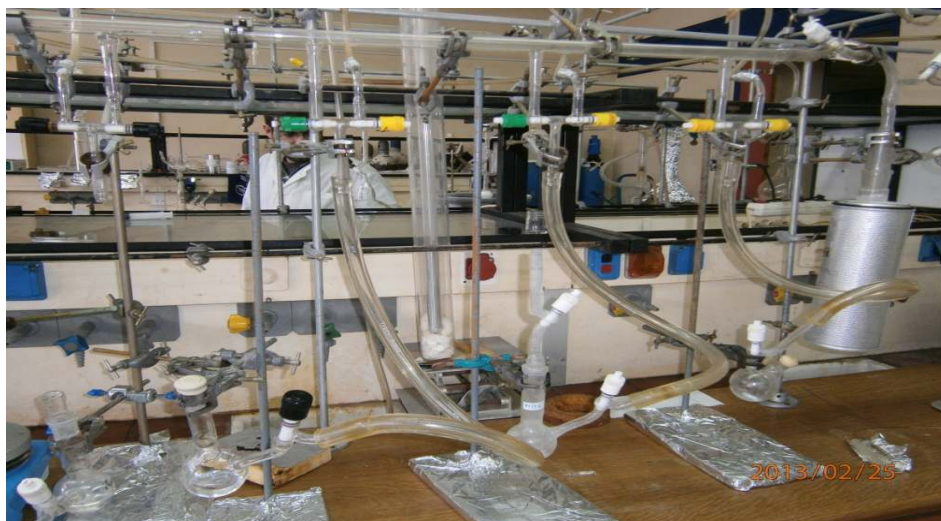
2.1. Χρησιμοποιούμενες τεχνικές – Συνθήκες αντίδρασης.

2.1.1. Τεχνική αδρανούς ατμόσφαιρας.

Οι οργανομεταλλικές ενώσεις Grubbs 1^{ης} και 2^{ης} γενιάς που χρησιμοποιούνται στη συγκεκριμένη εργασία είναι ανθεκτικές απέναντι στην υγρασία και το οξυγόνο της ατμόσφαιρας μέχρι κάποιο βαθμό (ένας από τους λόγους της μεγάλης απήχησης των συγκεκριμένων απαρχητών). Ωστόσο είναι αναγκαίο να προστατευθούν από την υγρασία διότι σε αντίθετη περίπτωση μόρια H₂O μπορούν να δεσμεύσουν τις ενεργές θέσεις σύμπλεξης των μορίων του υποστρώματος, καθιστώντας με τον τρόπο αυτό τα σύμπλοκα ουσιαστικά λιγότερο ενεργά. Αντίστοιχη συμπεριφορά επιδεικνύουν οι συγκεκριμένες ενώσεις και απέναντι στο οξυγόνο καθιστώντας έτσι αναγκαίο και τον παράλληλο απόκλεισμό του ατμοσφαιρικού οξυγόνου από το χώρο της αντίδρασης.

Για τους παραπάνω λόγους, όλοι οι χειρισμοί γίνονται κάτω από συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας, χρησιμοποιώντας τεχνικές θαλάμου ελεγχόμενης ατμόσφαιρας (drybox) σε συνδυασμό με τεχνικές Schlenk, ή / και τεχνικές υψηλού κενού. Αντίστοιχα, όλα τα χρησιμοποιούμενα σκεύη είναι τύπου Schlenk ή κατάλληλα σκεύη για την προσαρμογή τους στο υψηλό κενό, από τα οποία έχει αποκλεισθεί προηγουμένως η παρουσία υγρασίας μέσω ειδικής κατεργασίας με τη φλόγα (flame drying). Πιο συγκεκριμένα, οι συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας (εφαρμογή τεχνικών Schlenk) επιτυγχάνονται με κατάλληλη πειραματική διάταξη (Σχήμα 23) και περιλαμβάνει τα τμήματα που αναφέρονται παρακάτω.

Εικόνα 1: Φωτογραφία γραμμής αργού-κενού



Σχήμα 23: Σχηματική αναπαράσταση της γραμμής αργού-κενού.

α) Αντλία Κενού: πρόκειται για αντλία λαδιού με την οποία επιτυγχάνεται ελαττωμένη πίεση ($10^{-3} - 10^{-4}$ atm) στην κυρίως γραμμή εργασίας και με αυτό τον τρόπο γίνεται δυνατή αφενός η απομάκρυνση του ατμοσφαιρικού αέρα από τις φιάλες που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν στις διάφορες πορείες (απαέρωση), και αφετέρου η συμπύκνωση διαλυμάτων σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Παράλληλα, συντελεί μαζί με το αδρανές αέριο, στη ρύθμιση του περιβάλλοντος, στο οποίο θα εκτελεστεί το σχεδιασμένο πείραμα.

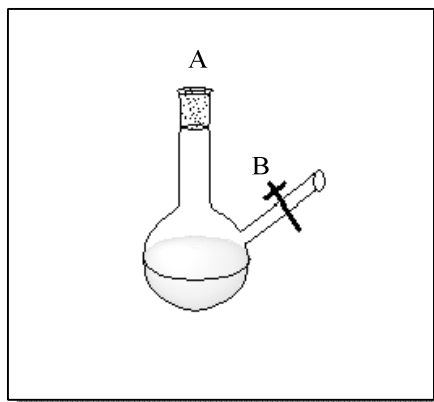
β) Αδρανές αέριο: στη συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκε Αργό (Ar), καθαρότητας τουλάχιστον 99,999% (Argon5), το οποίο διέρχεται διαμέσου δύο στηλών για τον περαιτέρω καθαρισμό του. Η πρώτη από αυτές περιέχει ενεργοποιημένα μοριακά κόσκινα, καθώς και κατάλληλο δείκτη, και

αποσκοπεί σε μια πρώτη ξήρανση του αδρανούς αέριου, ενώ η δεύτερη είναι πληρωμένη με κατάλληλο υλικό, βασισμένο σε ενώσεις του λιθίου (OMI-II, Aldrich), το οποίο απομακρύνει το οξυγόνο, την υγρασία, καθώς και τα CO και CO₂ που υπάρχουν (σε ίχνη) στο αδρανές αέριο σχεδόν ποσοτικά (τελική συγκέντρωση των παραπάνω ενώσεων στον αέριο φορέα < 100 ppb). Το καθαρισμένο με τον τρόπο αυτό αδρανές αέριο διοχετεύεται στις φιάλες, όπου εκτελούνται οι αντιδράσεις. Με τη διαδικασία αυτή δημιουργείται θετική πίεση αδρανούς αερίου στο εσωτερικό τους και καθίσταται δυνατή η προσθήκη αντιδραστηρίων κατά την πορεία της αντίδρασης, χωρίς την αλλοίωση του αντιδρώντος μείγματος από συστατικά του εξωτερικού περιβάλλοντος.

γ) Γραμμή εργασίας, που αποτελεί τον σκελετό της όλης διάταξης. Το κύριο τμήμα της είναι φτιαγμένο από γυάλινους σωλήνες και πάνω σε αυτό, και σε ειδικές θέσεις οι οποίες ελέγχονται με κατάλληλες στρόφιγγες (Rotaflon HP 10mm, 10⁻⁸Torr), προσαρμόζονται με ειδικούς σωλήνες από αδρανή πολυμερικά υλικά, τα προαναφερόμενα τμήματα της πειραματικής διάταξης, καθώς βέβαια και οι ειδικές φιάλες στις οποίες εκτελούνται οι αντιδράσεις.

δ) Φιάλες αντίδρασης (φιάλες τύπου Schlenk), πρόκειται στην ουσία για σφαιρικές φιάλες από βοριοπυριτικό γυαλί (Pyrex), που παρουσιάζει ιδιαίτερη αντοχή σε έντονες μεταβολές της θερμοκρασίας με εσφυρισμένο στόμιο και ειδική υποδοχή (η οποία φέρει στρόφιγγα Teflon ή γυάλινη) μέσω της οποίας είναι δυνατή η προσαρμογή τους στη γραμμή εργασίας. (Σχήμα 2.2.)

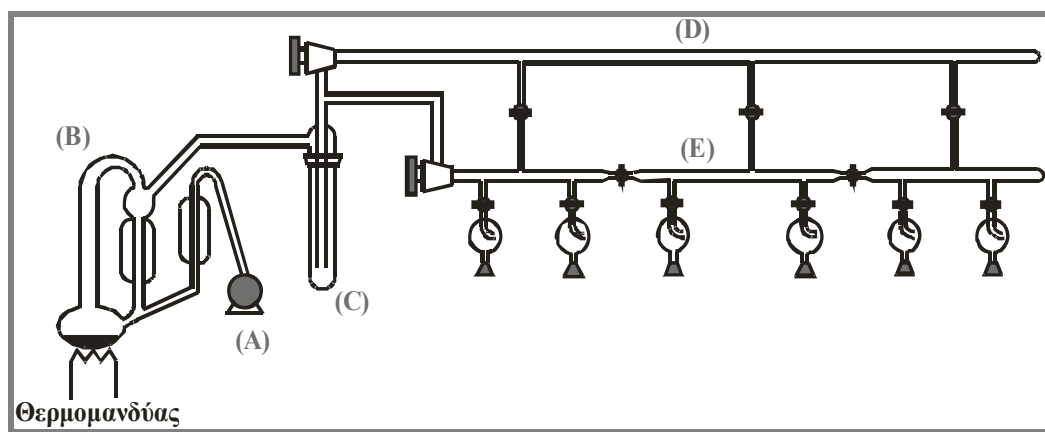
ε) Παγίδα υγρού αζώτου, στην οποία συμπυκνώνονται όλες οι πτητικές ουσίες που τυχόν βρίσκονται στην γραμμή κενού, προστατεύοντας με τον τρόπο αυτό την αντλία λαδιού.



Σχήμα 24: Φιάλη τύπου Schlenk. Από το σημείο A η φιάλη προσαρμόζεται στη γραμμή αργού κενού. Στο σημείο B υπάρχει στρόφιγγα Teflon.

2.1.2. Τεχνική υψηλού κενού.

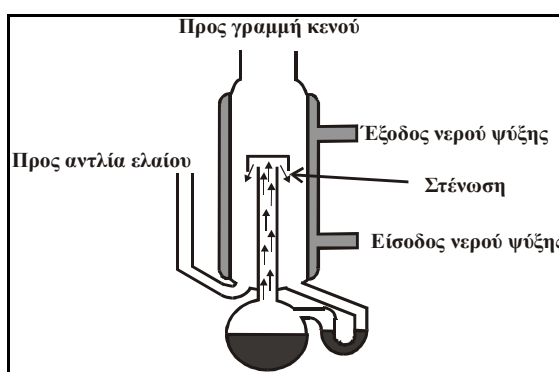
Η πειραματική διάταξη που απαιτείται για την εφαρμογή τεχνικών υψηλού κενού συνίσταται από δύο γυάλινους σωλήνες, από βοριοπυριτικό γυαλί, που συνδέονται μεταξύ τους με στρόφιγγες υψηλού κενού (Σχήμα 2.3.).



Σχήμα 25: Σχηματική αναπαράσταση γραμμής υψηλού κενού.

Όπως φαίνεται στο σχήμα 25, η γραμμή κενού αποτελείται από την αντλία ελαίου η οποία δημιουργεί ένα προκαταρκτικό κενό της τάξης των 10^{-1} - 10^{-2} mmHg. Στη θέση (B) φαίνεται η αντλία διαχύσεως, ενώ στη θέση (A) φαίνεται η αντλία ελαίου. Το προκαταρκτικό κενό είναι απαραίτητο για να απόσπασει ο υδράργυρος, που βρίσκεται στην αντλία διαχύσεως σε χαμηλή θερμοκρασία. Στη θέση (C) φαίνεται η παγίδα αζώτου, για να εμποδίζει τη δίοδο ατμών υδραργύρου στις συσκευές και πτητικών ουσιών στις αντλίες, ενώ στο (E) φαίνονται οι θέσεις για τη σύνδεση των διαφόρων συσκευών στη γραμμή κενού και στο (D) οι γυάλινοι σωλήνες (Pyrex). Στις θέσεις για τη σύνδεση των συσκευών υπάρχουν στρόφιγγες υψηλού κενού (J. Young SPTT/10, 10^{-8} mmHg) με την βοήθεια των οποίων το κενό κατευθύνεται σε συγκεκριμένα σημεία της γραμμής και καθίσταται δυνατή η απομόνωση άλλων σημείων. Με τη βοήθεια διαφόρων εσφυρισμάτων επιτυγχάνεται η προσαρμογή των συσκευών στην γραμμή κενού και γίνεται η απόσταξη των διαφόρων ουσιών, όπως διαλύτες, μονομερή, διάφορα αντιδραστήρια, κλπ.

Στο σχήμα 26 φαίνεται μια απλή αντλία διαχύσεως μέσα στην οποία βρίσκεται ο υδράργυρος. Κατά την απόσταξη ο υδράργυρος συμπυκνώνεται στον ψυκτήρα και επιστρέφει στο θερμαινόμενο χώρο της αντλίας συμπαρασύροντας μόρια αέρα προς την ίδια κατεύθυνση. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να δημιουργείται μια διαφορά πίεσης μεταξύ των ακραίων τμημάτων της αντλίας και ως εκ τούτου τη δημιουργία κενού (αρχή Bernoulli). Ο υδράργυρος που φτάνει στο θερμαινόμενο χώρο της αντλίας επαναπρόσθζει και έτσι επαναλαμβάνεται όλη η διαδικασία. Το κενό που δημιουργείται είναι της τάξης των 10^{-6} mmHg.



Σχήμα 26: Σχηματική αναπαράσταση αντλίας διαχύσεως ατμών υδραργύρου.

2.2. Πρώτες ύλες συστημάτων πολυμερισμού – Παρασκευές – Διεργασίες καθαρισμού.

2.2.1. Αντιδραστήρια.

Όλα τα αντιδραστήρια, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στις συνθετικές πορείες που περιγράφονται στη συγκεκριμένη εργασία, είναι αναλυτικού βαθμού καθαρότητας. Επιπλέον, το σύνολο σχεδόν αυτών έχει υποστεί διεργασίες περαιτέρω καθαρισμού ανάλογα με τη φύση και την προοριζόμενη χρήση του κάθε αντιδραστήριου, οι οποίες και παρατίθενται αναλυτικά στην ακόλουθη ενότητα.

2.2.2. Διεργασίες καθαρισμού διαλυτών.

Διχλωρομεθάνιο : Η διαδικασία καθαρισμού του διχλωρομεθανίου (CH_2Cl_2) περιλαμβάνει την παραμονή του υπό ανάδευση για 24 ώρες υπό επαρκή ποσότητα CaH_2 σε σφαιρική φιάλη, πλήρως στεγανοποιημένη από το ατμοσφαιρικό περιβάλλον με τη χρήση parafilm. Έπειτα προσαρμογή της φιάλης στη γραμμή υψηλού κενού και απόσταξή του σε νέα φιάλη τύπου Schlenk, αφού πρώτα εκδιωχθεί η υγρασία από αυτήν με τη χρήση φλόγας (flame drying). Η ποσότητα του διαλύτη είναι προσεκτικά υπολογισμένη ώστε να αρκεί για τα πειράματα μιας και μόνο εβδομάδας, κατά τη διάρκεια της οποίας ο διαλύτης φυλάσσεται υπό κενό εντός της φιάλης τύπου Schlenk.

2.2.3 Διεργασίες καθαρισμού μονομερών.

Νορβορνένιο : Στο σύνολο των πειραμάτων το νορβορνένιο αρχικά διαλύεται σε διχλωρομεθάνιο. Έπειτα ακολουθεί η παραμονή του διαλύματος υπό ανάδευση για 24 ώρες υπό επαρκή ποσότητα CaH_2 σε σφαιρική φιάλη, πλήρως στεγανοποιημένη από το ατμοσφαιρικό περιβάλλον με τη χρήση parafilm. Έπειτα ακολουθεί η προσαρμογή της φιάλης στη γραμμή υψηλού κενού και απόσταξή του σε νέα φιάλη τύπου Schlenk, αφού πρώτα εκδιωχθεί η υγρασία από αυτήν με τη χρήση φλόγας (flame drying). Η ποσότητα του νορβορνενίου είναι υπολογισμένη για κάθε πείραμα και η διαδικασία καθαρισμού επαναλαμβάνεται εκ νέου στην αρχή κάθε πειράματος.

Κυκλοπεντένιο : Η διαδικασία καθαρισμού του κυκλοπεντενίου ξεκινά με την παραμονή του υπό ανάδευση για 24 ώρες υπό επαρκή ποσότητα CaH_2 σε σφαιρική φιάλη, πλήρως στεγανοποιημένη από το ατμοσφαιρικό περιβάλλον με την χρήση parafilm. Έπειτα ακολουθεί η προσαρμογή της φιάλης στη γραμμή υψηλού κενού και απόσταξή του σε νέα φιάλη τύπου Schlenk, αφού πρώτα εκδιωχθεί η υγρασία από αυτήν με τη χρήση φλόγας (flame drying). Η ποσότητα του κυκλοπεντενίου είναι υπολογισμένη για κάθε πείραμα και η διαδικασία καθαρισμού επαναλαμβάνεται εκ νέου στην αρχή κάθε πειράματος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΣΥΝΘΕΤΙΚΗ ΠΟΡΕΙΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ

3.1 Ομοπολυμερισμός του Νορβορνενίου με καταλύτη Grubbs 1^{ης} γενιάς/καταλύτη Grubbs 2^{ης} γενιάς και καταλύτη Grubbs 1^{ης} γενιάς παρουσία PPh_3 σε διαλύτη διχλωρομεθάνιο.

3.1.1 Ομοπολυμερισμός του Νορβορνενίου με καταλύτη Grubbs 1^{ης} γενιάς σε CH_2Cl_2 .

Πορεία της Αντίδρασης Ομοπολυμερισμού-Χειρισμοί.

Ένα τυπικό πείραμα ομοπολυμερισμού του Νορβορνενίου συνίσταται στα εξής: σε φιάλη τύπου Schlenk των 50ml ή 100ml που φέρει μαγνητικό αναδευτήρα, έχει εκδιωχθεί η υγρασία με κατάλληλη διεργασία (flame drying) ή παραμονή της φιάλης σε φούρνο στους $150^{\circ}C$ για 24h. Η τοποθέτηση του καταλύτη στη φιάλη τύπου Schlenk θα πρέπει να γίνει στο glove box, υπό αδρανείς συνθήκες. Επομένως σε πρώτο στάδιο ζυγίζεται προσεκτικά με αναλυτικό ζυγό τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων, η ποσότητα καταλύτη Grubbs 1^{ης} γενιάς (σταθερά 20mg ή $0,0243 \cdot 10^{-3}$ mol για το σύνολο των ομοπολυμερισμών NBE). Ακολουθεί η προσθήκη, υπό ανάδευση, ποσότητας απεσταγμένου και απαερωμένου διαλύτη διχλωρομεθανίου (σταθερά 55ml για το σύνολο των ομοπολυμερισμών NBE) στη φιάλη τύπου Schlenk που περιέχει τον καταλύτη. Η διαδικασία προσθήκης διαλύτη λαμβάνει χώρα στη γραμμή αργού με τη χρήση σύριγγας (η υγρασία έχει εκδιωχθεί από τις σύριγγες με τη παραμονή τους στον φούρνο των $150^{\circ}C$ για 24h και το ατμοσφαιρικό οξυγόνο με επαναλαμβανόμενες πλύσεις σε ατμόσφαιρα αργού). Ο καταλύτης διαλύεται αμέσως στο διχλωρομεθάνιο σχηματίζοντας ένα ανοιχτόχρωμο μωβ διάλυμα. Στη συνέχεια προστίθεται με όμοιο τρόπο η κατάλληλη ποσότητα μονομερούς NBE (σταθερά 1gr NBE διαλυμένο σε 5ml CH_2Cl_2 για το σύνολο των ομοπολυμερισμών NBE και η οποία προέρχεται από απόσταξη όπως αναφέρεται στην ενότητα 2.2.3) στη φιάλη Schlenk που περιέχει το διάλυμα. Ανάλογα με την θερμοκρασία του πολυμερισμού

χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικά ψυκτικά μίγματα. Για τους 0°C χρησιμοποιήθηκε παγόνερο, για τους -30°C έγινε χρήση ξηρού πάγου και μίγματος αιθυλενογλυκόλης/αιθανόλης (80%/20%) και για τους -78 °C χρησιμοποιήθηκε μίγμα υγρού αζώτου και ισοπροπανόλης. Αν δεν γίνει ακαριαίος τερματισμός, η αντίδραση αφήνεται υπό ροή αργού στην εκάστοτε θερμοκρασία. Ο τερματισμός γίνεται μετά την πάροδο του κατάλληλου χρονικού διαστήματος με την προσθήκη ποσότητας (0,5ml) οξυνισμένης μεθανόλης. Στη συνέχεια, ακολουθεί αραίωση του διαλύματος της αντίδρασης με CH₂Cl₂ και καθαρισμός του από μέρη του καταλύτη με τη χρήση στήλης silica gel. Έπειτα γίνεται μερική συμπύκνωση στον απαγωγό. Τέλος, πραγματοποιείται απόχυση του διαλύματος της αντίδρασης σε ποτήρι ζέσεως με περίσσεια μεθανόλης (περίπου 200ml), οπότε έχουμε καταβύθιση του πολυμερικού προϊόντος. Το ποτήρι τοποθετείται εντός του ψυγείου (-20°C) για την πλήρη καθίζησή του πολυμερούς και έπεται η απόχυση της περίσσειας των διαλυτών την επόμενη μέρα. Σε τελευταίο στάδιο γίνεται δεύτερη μερική συμπύκνωση στον απαγωγό. Το δείγμα τοποθετείται στη συνέχεια σε φούρνο κενού μέχρι σταθερού βάρους, με σκοπό την πλήρη ξήρανση και το μετέπειτα υπολογισμό της απόδοσης.

Ποσότητες Αντιδραστηρίων-Πειραματικές Συνθήκες

Πίνακας 2: Ομοπολυμερισμός NBE με Grubbs 1^{ης} γενιάς

Αριθμός Πειράματος	Πόσότητα NBE (gr)	CH ₂ Cl ₂ (ml)	Ποσότητα Grubbs 1 ^{ης} γενιάς (mg)	T(°C)	Χρόνος αντίδρασης
1	1	55	20	0	10sec
2	1	55	20	-78	2h
3	0.65	35	20	-30	5min
4	1	55	20	-30	10min
5	1	55	20	-30	45min

3.1.2 Ομοπολυμερισμός του Νορβορνενίου με καταλύτη Grubbs 2^{ης} γενιάς σε CH₂Cl₂.

Πορεία της Αντίδρασης Ομοπολυμερισμού-Χειρισμοί.

Η διαδικασία και οι χειρισμοί ομοπολυμερισμού του Νορβορνενίου με καταλύτη Grubbs 2^{ης} γενιάς είναι ακριβώς ίδιοι με εκείνους του ομοπολυμερισμού του Νορβορνενίου με καταλύτη Grubbs 1^{ης} γενιάς (ενότητα 3.1.1).

Ποσότητες Αντιδραστηρίων-Πειραματικές Συνθήκες

Πίνακας 3: Ομοπολυμερισμός NBE με Grubbs 2^{ης} γενιάς

Αριθμός Πειράματος	Πόσότητα NBE (gr)	CH ₂ Cl ₂ (ml)	Ποσότητα Grubbs 2 ^{ης} γενιάς (mg)	T(°C)	Χρόνος αντίδρασης
1	1	55	20	0	10sec
2	1	55	20	-30	30min
3	1	55	20	-30	30min

3.1.3 Ομοπολυμερισμός του Νορβορνενίου με καταλύτη Grubbs 1^{ης} γενιάς παρουσία PPh₃ σε CH₂Cl₂.

Πορεία της Αντίδρασης Ομοπολυμερισμού-Χειρισμοί.

Η διαδικασία και οι χειρισμοί του ομοπολυμερισμού του Νορβορνενίου με καταλύτη Grubbs 1^{ης} γενιάς παρουσία PPh₃ διαφέρουν από την ενότητα 3.1.1 μόνο στο στάδιο της ζύγισης εντός του glove box, όπου μετά την προσθήκη του καταλύτη Grubbs 1^{ης} γενιάς προστίθεται στην ίδια φιάλη Schlenk η τριφαινυλοφωσφίνη σε αναλογία [PPh₃]/[Grubbs 1^{ης} γενιάς]=4 κατά mole.

Ποσότητες Αντιδραστηρίων-Πειραματικές Συνθήκες

Πίνακας 4: Ομοπολυμερισμός NBE με Grubbs 1^{ης} γενιάς παρουσία PPh₃.

Αριθμός Πειράματος	Πόσότητα NBE (gr)	CH ₂ Cl ₂ (ml)	Ποσότητα Grubbs 1 ^{ης} γενιάς (mg)	Ποσότητα PPh ₃ (mg)	T(°C)	Χρόνος αντίδρασης
1	1	55	20	25	0	10sec
2	1	55	20	25	-30	30min
3	1	55	20	25	-30	30min

3.2 Ομοπολυμερισμός Κυκλοπεντενίου με καταλύτη Grubbs 1^{ης} γενιάς / καταλύτη Grubbs 2^{ης} γενιάς και καταλύτη Grubbs 1^{ης} γενιάς παρουσία PPh₃ σε διαλύτη διχλωρομεθάνιο.

3.2.1 Ομοπολυμερισμός Κυκλοπεντενίου με καταλύτη Grubbs 1^{ης} γενιάς σε CH₂Cl₂.

Πορεία της Αντίδρασης Ομοπολυμερισμού-Χειρισμοί.

Η διαδικασία και οι χειρισμοί ομοπολυμερισμού του Κυκλοπεντενίου με καταλύτη Grubbs 1^{ης} γενιάς είναι ακριβώς ίδιοι με εκείνους του ομοπολυμερισμού του Νορβορνενίου με καταλύτη Grubbs 1^{ης} γενιάς (ενότητα 3.1.1).

Ποσότητες Αντιδραστηρίων-Πειραματικές Συνθήκες

Πίνακας 5: Ομοπολυμερισμός CPE με καταλύτη Grubbs 1^{ης} γενιάς

Αριθμός Πειράματος	Πόσότητα CPE (gr)	CH ₂ Cl ₂ (ml)	Ποσότητα Grubbs 1 ^{ης} γενιάς (mg)	T(°C)	Χρόνος αντίδρασης
1	2,3	10	20	0	10sec
2	2,3	10	20	-78	3h
3	2,3	10	20	-30	1h30min
4	2,3	10	20	-30	1h30min
5	2,3	10	20	-30	3h
6	2,3	10	20	-30	7h
7	2,3	10	20	-30	10h

3.2.2 Ομοπολυμερισμός Κυκλοπεντενίου με καταλύτη Grubbs 2^{ης} γενιάς σε CH₂Cl₂.

Πορεία της Αντίδρασης Ομοπολυμερισμού-Χειρισμοί.

Η διαδικασία και οι χειρισμοί ομοπολυμερισμού του Κυκλοπεντενίου με καταλύτη Grubbs 2^{ης} γενιάς είναι ακριβώς ίδιοι με εκείνους του ομοπολυμερισμού του Νορβορνενίου με καταλύτη Grubbs 1^{ης} γενιάς (ενότητα 3.1.1).

Ποσότητες Αντιδραστηρίων-Πειραματικές Συνθήκες

Πίνακας 6: Ομοπολυμερισμός CPE με καταλύτη Grubbs 2^{ης} γενιάς

Αριθμός Πειράματος	Πόσότητα CPE (gr)	CH ₂ Cl ₂ (ml)	Ποσότητα Grubbs 2 ^{ης} γενιάς (mg)	T(°C)	Χρόνος αντίδρασης
1	2,3	10	20	0	2h
2	2,3	10	20	0	6h
3	2,3	10	20	0	1h
4	2,3	10	20	0	22h
5	2,3	10	20	0	27h

3.2.3 Ομοπολυμερισμός του Κυκλοπεντενίου με καταλύτη Grubbs 1^{ης} γενιάς παρουσία PPh₃ σε CH₂Cl₂.

Πορεία της Αντίδρασης Ομοπολυμερισμού-Χειρισμοί.

Η διαδικασία και οι χειρισμοί του ομοπολυμερισμού του Κυκλοπεντενίου με καταλύτη Grubbs 1^{ης} γενιάς παρουσία PPh₃ διαφέρουν από την ενότητα 3.1.1 μόνο στο στάδιο της ζύγισης εντός του glove box, όπου μετά την προσθήκη του καταλύτη Grubbs 1^{ης} γενιάς προστίθεται στο ίδιο Schlenk η τριφαινυλοφωσφίνη σε αναλογία [PPh₃]/[Grubbs 1^{ης} γενιάς]=4 κατά mole.

Ποσότητες Αντιδραστηρίων-Πειραματικές Συνθήκες.

Πίνακας 7: Ομοπολυμερισμός CPE με καταλύτη Grubbs 1^{ης} γενιάς παρουσία PPh₃

Αριθμός Πειράματος	Πόσότητα CPE (gr)	CH ₂ Cl ₂ (ml)	Ποσότητα Grubbs (mg)	Ποσότητα PPh ₃ (mg)	Τ(°C)	Χρόνος αντίδρασης
1	2,3	10	20	25	0	6h
2	2,3	10	20	25	25	4h

3.3 Σύνθεση στατιστικών συμπολυμερών Νορβορνενίου και Κυκλοπεντενίου με καταλύτη Grubbs 1^{ης} γενιάς, απουσία και παρουσία PPh₃ σε διαλύτη διχλωρομεθάνιο.

3.3.1 Σύνθεση στατιστικών συμπολυμερών Νορβορνενίου και Κυκλοπεντενίου με καταλύτη Grubbs 1^{ης} γενιάς σε CH₂Cl₂.

Πορεία της Αντίδρασης Συμπολυμερισμού-Χειρισμοί.

Ένα τυπικό πείραμα σύνθεσης στατιστικών συμπολυμερών του Νορβορνενίου και του Κυκλοπεντενίου συνίσταται στα εξής: σε φιάλη τύπου Schlenk των 50ml ή 100ml που φέρει μαγνητικό αναδευτήρα, έχει εκδιωχθεί η υγρασία με κατάλληλη διεργασία (flame drying) ή παραμονή της φιάλης σε

φούρνο στους 150°C για 24h. Η τοποθέτηση του καταλύτη στη φιάλη Schlenk θα πρέπει να γίνει στο glove box, υπό αδρανείς συνθήκες. Επομένως σε πρώτο στάδιο ζυγίζεται προσεκτικά με αναλυτικό ζυγό τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων, η ποσότητα καταλύτη Grubbs 1^{ης} γενιάς (σταθερά 20mg ή 0,0243 10³ mol για το σύνολο των συμπολυμερισμών). Ακολουθεί η προσθήκη, υπό ανάδευση, ποσότητας απεσταγμένου και απαερωμένου διαλύτη διχλωρομεθανίου (σταθερά 50ml για το σύνολο των συμπολυμερισμών) στη φιάλη Schlenk που περιέχει τον καταλύτη. Η διαδικασία προσθήκης διαλύτη λαμβάνει χώρα στη γραμμή αργού με τη χρήση σύριγγας (η υγρασία έχει εκδιωχθεί από τις σύριγγες με την παραμονή τους στον φούρνο των 150°C για 24h και το ατμοσφαιρικό οξυγόνο με επαναλαμβανόμενες πλύσεις σε ατμόσφαιρα αργού). Ο καταλύτης διαλύεται αμέσως στο διχλωρομεθάνιο σχηματίζοντας ένα ανοιχτόχρωμο μωβ διάλυμα. Έπειτα τοποθετούνται οι φιάλες Schlenk που φέρουν τα μονομερή νορβορνενίου και κυκλοπεντενίου αντίστοιχα στη γραμμή αργού. Με χρήση σύριγγας, όπως προηγουμένως, μεταγγίζεται κάθε φορά η απαραίτητη ποσότητα κυκλοπεντενίου στη φιάλη Schlenk που περιέχει το νορβορνένιο, όπου αναμιγνύονται πλήρως τα μονομερή. Στη συνέχεια συλλέγονται και τοποθετούνται με σύριγγα τα μονομερή στη φιάλη Schlenk που περιέχει το διάλυμα του καταλύτη. Ακολουθεί αμέσως ο τερματισμός με προσθήκη ποσότητας (0.5ml) οξυνισμένης μεθανόλης (ώστε να διατηρηθεί όσο το δυνατόν χαμηλότερη η απόδοση, που απαιτείται από τη μέθοδο Kelen-Tudos και extended Kelen-Tudos για την εύρεση των λόγων δραστηριότητας). Το σύνολο των πειραμάτων σύνθεσης στατιστικών συμπολυμερών έγινε στους 0°C με τη χρήση παγόνερου. Στη συνέχεια, ακολουθεί αραίωση του διαλύματος της αντίδρασης με CH₂Cl₂ και καθαρισμός του από μέρη του καταλύτη με τη χρήση στήλης silica gel. Έπειτα γίνεται μερική συμπύκνωση στον απαγωγό. Τέλος, πραγματοποιείται απόχυση του διαλύματος της αντίδρασης σε ποτήρι ζέσεως με περίσσεια μεθανόλης (περίπου 200ml), οπότε έχουμε καταβύθιση του πολυμερικού προϊόντος. Το ποτήρι τοποθετείται εντός του ψυγείου (-20°C) για την πλήρη καθίζησή του πολυμερούς και έπεται η απόχυση της περίσσειας των διαλυτών την επόμενη μέρα. Σε τελευταίο στάδιο γίνεται δεύτερη μερική συμπύκνωση στον απαγωγό. Το δείγμα τοποθετείται στη συνέχεια σε φούρνο

κενού μέχρι σταθερού βάρους, με σκοπό την πλήρη ξήρανση και τον μετέπειτα υπολογισμό της απόδοσης.

Ποσότητες Αντιδραστηρίων-Πειραματικές Συνθήκες.

Στους παρακάτω πίνακες, τα δείγματα αναφέρονται σύμφωνα με την αναλογία σε mole των δύο μονομερών κατά την τροφοδοσία. Για παράδειγμα στο δείγμα 20_{NBE}/80_{CPE} το μοριακό ποσοστό του νορβορνενίου είναι 20%, ενώ του κυκλοπεντενίου είναι 80%.

Πίνακας 8 : Στατιστικά συμπολυμερή PNBE-co-PCPE

Αριθμός Πειράματος	Αρχικές Συστάσεις	Ποσότητα NBE (moles)	Ποσότητα CPE (moles)	Ποσότητα Grubbs 1 ^{ης} γενιάς (mg)	T(°C)
1	20 _{NBE} -80 _{CPE}	$8,23 \times 10^{-3}$	$3,38 \times 10^{-2}$	20	0
2	40 _{NBE} -60 _{CPE}	$1,44 \times 10^{-2}$	$2,20 \times 10^{-2}$	20	0
3	50 _{NBE} -50 _{CPE}	$1,8 \times 10^{-2}$	$1,8 \times 10^{-2}$	20	0
4	60 _{NBE} -40 _{CPE}	$2,06 \times 10^{-2}$	$1,32 \times 10^{-2}$	20	0
5	80 _{NBE} -20 _{CPE}	$2,57 \times 10^{-2}$	$7,34 \times 10^{-3}$	20	0

Ποσότητα διαλύτη διχλωρομεθανίου για το σύνολο των πειραμάτων σύνθεσης στατιστικών συμπολυμερών = 60ml.

3.3.2 Σύνθεση στατιστικών συμπολυμερών Νορβορνενίου και Κυκλοπεντενίου με καταλύτη Grubbs 1^{ης} γενιάς, παρουσία PPh₃ σε CH₂Cl₂.

Πορεία της Αντίδρασης Συμπολυμερισμού-Χειρισμοί.

Η διαδικασία και οι χειρισμοί σύνθεσης στατιστικών συμπολυμερών Νορβορνενίου και Κυκλοπεντενίου με καταλύτη Grubbs 1^{ης} γενιάς παρουσία PPh₃ διαφέρουν από την ενότητα 3.3.1 μόνο στο στάδιο της ζύγισης εντός του glove box, όπου μετά την προσθήκη του καταλύτη Grubbs 1^{ης} γενιάς προστίθεται στην ίδια φιάλη Schlenck η τριφαινυλοφωσφίνη σε αναλογία [PPh₃]/[Grubbs 1^{ης} γενιάς] = 4 κατά mole. Επιπρόσθετα, λόγω της δράσης της PPh₃, διαφοροποιείται ελαφρώς ο χρόνος της αντίδρασης συμπολυμερισμού σε 15 λεπτά.

Ποσότητες Αντιδραστηρίων-Πειραματικές Συνθήκες.

Πίνακας 9: Στατιστικά συμπολυμερή PNBE-co-PCPE παρουσία PPh₃

Αριθμός Πειράματος	Αρχικές Συστάσεις	Ποσότητα NBE (moles)	Ποσότητα CPE (moles)	Ποσότητα Grubbs 1 ^{ης} γενιάς (mg)	Ποσότητα PPh ₃ (mg)	T(°C)
1	20 _{NBE} -80 _{CPE}	8,23 x 10 ⁻³	3,38 x 10 ⁻²	20	25	0
2	40 _{NBE} -60 _{CPE}	1,44 x 10 ⁻²	2,20 x 10 ⁻²	20	25	0
3	50 _{NBE} -50 _{CPE}	1,8 x 10 ⁻²	1,8 x 10 ⁻²	20	25	0
4	60 _{NBE} -40 _{CPE}	2,06 x 10 ⁻²	1,32 x 10 ⁻²	20	25	0
5	80 _{NBE} -20 _{CPE}	2,57 x 10 ⁻²	7,34 x 10 ⁻³	20	25	0

Ποσότητα διαλύτη διχλωρομεθανίου για το σύνολο των πειραμάτων σύνθεσης στατιστικών συμπολυμερών = 60ml.

3.4 Σύνθεση κατά συστάδων συμπολυμερών Νορβορνενίου και Κυκλοπεντενίου με καταλύτη Grubbs 1^{ης} γενιάς, απουσία και παρουσία PPh_3 σε διαλύτη διχλωρομεθάνιο.

3.4.1 Σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών Νορβορνενίου και Κυκλοπεντενίου με καταλύτη Grubbs 1^{ης} γενιάς σε CH_2Cl_2 .

Πορεία της Αντίδρασης Συμπολυμερισμού-Χειρισμοί.

Η διαδικασία και οι χειρισμοί σύνθεσης των κατά συστάδων συμπολυμερών Νορβορνενίου και Κυκλοπεντενίου με καταλύτη Grubbs 1^{ης} γενιάς διαφέρουν από την ενότητα 3.3.1 μόνο στο στάδιο προσθήκης των μονομερών. Τα μονομερή προστίθενται διαδοχικά στη φιάλη Schlenk του διαλύματος του καταλύτη, ξεκινώντας από το λιγότερο δραστικό κυκλοπεντένιο. Ο χρόνος πολυμερισμού του κυκλοπεντενίου πριν την προσθήκη του νορβορνενίου είναι 3 ώρες. Αμέσως μετά την προσθήκη του νορβορνενίου ακολουθεί ο τερματισμός της αντίδρασης πολυμερισμού με προσθήκη ποσότητας (0.5ml) οξυνισμένης μεθανόλης. Το σύνολο των πειραμάτων σύνθεσης κατά συστάδες συμπολυμερών έγινε σε θερμοκρασία δωματίου (25°C). Οι διαδικασίες καθαρισμού καταβύθισης και ξήρανσης είναι όμοιες με την ενότητα 3.3.1.

Ποσότητες Αντιδραστηρίων-Πειραματικές Συνθήκες.

Πίνακας 10: Κατά συστάδες συμπολυμερή PNBE-b-PCPE

Αριθμός Πειράματος	Αρχικές Συστάσεις	Ποσότητα NBE (moles)	Ποσότητα CPE (moles)	Ποσότητα Grubbs (mg)	T(°C)
1	20 _{NBE} -80 _{CPE}	$8,23 \times 10^{-3}$	$3,38 \times 10^{-2}$	20	25
2	40 _{NBE} -60 _{CPE}	$1,44 \times 10^{-2}$	$2,20 \times 10^{-2}$	20	25
3	50 _{NBE} -50 _{CPE}	$1,8 \times 10^{-2}$	$1,8 \times 10^{-2}$	20	25
4	60 _{NBE} -40 _{CPE}	$2,06 \times 10^{-2}$	$1,32 \times 10^{-2}$	20	25
5	80 _{NBE} -20 _{CPE}	$2,57 \times 10^{-2}$	$7,34 \times 10^{-3}$	20	25

Ποσότητα διαλύτη διχλωρομεθανίου για το σύνολο των πειραμάτων σύνθεσης κατά συστάδων συμπολυμερών = 30ml.

3.4.2 Σύνθεση κατά συστάδων συμπολυμερών Νορβορνενίου και Κυκλοπεντενίου με καταλύτη Grubbs 1^{ης} γενιάς, παρουσία PPh₃ σε CH₂Cl₂.

Πορεία της Αντίδρασης Συμπολυμερισμού-Χειρισμοί.

Η διαδικασία και οι χειρισμοί σύνθεσης των κατά συστάδες συμπολυμερών νορβορνενίου και κυκλοπεντενίου με καταλύτη Grubbs 1^{ης} γενιάς, παρουσία PPh₃ διαφέρουν από την ενότητα 3.4.1 μόνο στο στάδιο της ζύγισης εντός του glove box, όπου μετά την προσθήκη του καταλύτη Grubbs 1^{ης} γενιάς προστίθεται στην ίδια φιάλη τύπου Schlenck η τριφαινυλοφωσφίνη σε αναλογία [PPh₃]/[Grubbs 1^{ης} γενιάς]=4 κατά mole. Επιπρόσθετα, λόγω της δράσης της PPh₃ διαφοροποιείται ελαφρώς ο χρόνος της αντίδρασης πολυμερισμού του κυκλοπεντενίου σε 3 ώρες και 30 λεπτά και ο χρόνος πολυμερισμού του νορβορνενίου σε 15 λεπτά.

Ποσότητες Αντιδραστηρίων-Πειραματικές Συνθήκες.

Πίνακας 11: Κατά συστάδες συμπολυμερή PNBE-b-PCPE παρουσία PPh₃

Αριθμός Πειράματος	Αρχικές Συστάσεις	Ποσότητα NBE (moles)	Ποσότητα CPE (moles)	Ποσότητα Grubbs 1 ^{ης} γενιάς (mg)	Ποσότητα PPh ₃ (mg)	T(°C)
1	50 _{NBE} -50 _{CP}	1,8 x 10 ⁻²	1,8 x 10 ⁻²	20	25	25
2	80 _{NBE} -20 _{CP}	2,57 x 10 ⁻²	7,34 x 10 ⁻³	20	25	25

Ποσότητα διαλύτη διχλωρομεθανίου για το σύνολο των πειραμάτων σύνθεσης κατά συστάδες συμπολυμερών = 30ml

3.5 Σύνθεση ψεύδο-κατά συστάδες συμπολυμερών Νορβορνενίου και Κυκλοπεντενίου με καταλύτη Grubbs 1^{ης} γενιάς.

Πορεία της Αντίδρασης Συμπολυμερισμού-Χειρισμοί.

Η διαδικασία και οι χειρισμοί σύνθεσης των κατά συστάδες ψεύδο-συμπολυμερών νορβορνενίου και κυκλοπεντενίου με καταλύτη Grubbs 1^{ης} γενιάς διαφέρουν από την ενότητα 3.3.1 μόνο στο χρόνο της αντίδρασης συμπολυμερισμού. Τα μονομερή προστίθενται ταυτόχρονα στη φιάλη Schlenk που περιέχει το διάλυμα του καταλύτη και τερματίζονται με την προσθήκη βινυλαιθέρα (1ml) μετά από χρονικό διάστημα 3 ωρών και 30 λεπτών. Οι διαδικασίες καθαρισμού καταβύθισης και ξήρανσης είναι όμοιες με την ενότητα 3.3.1.

Ποσότητες Αντιδραστηρίων-Πειραματικές Συνθήκες.

Πίνακας 12 : Ψεύδο-κατά συστάδες συμπολυμερή PNBE-b-PCPE

Αριθμός Πειράματος	Αρχικές Συστάσεις	Ποσότητα NBE (moles)	Ποσότητα CPE (moles)	Ποσότητα Grubbs (mg)	T(°C)
1	20 _{NBE} -80 _{CPE}	$8,23 \times 10^{-3}$	$3,38 \times 10^{-2}$	20	0
2	40 _{NBE} -60 _{CPE}	$1,44 \times 10^{-2}$	$2,20 \times 10^{-2}$	20	0

Ποσότητα διαλύτη διχλωρομεθανίου για το σύνολο των πειραμάτων σύνθεσης κατά συστάδες Ψεύδο-συμπολυμερών = 60ml.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1 Ομοπολυμερισμοί νορβορνενίου και κυκλοπεντενίου με καταλύτες Grubbs 1^{ης} και 2^{ης} γενιάς-Ιδανικές συνθήκες.

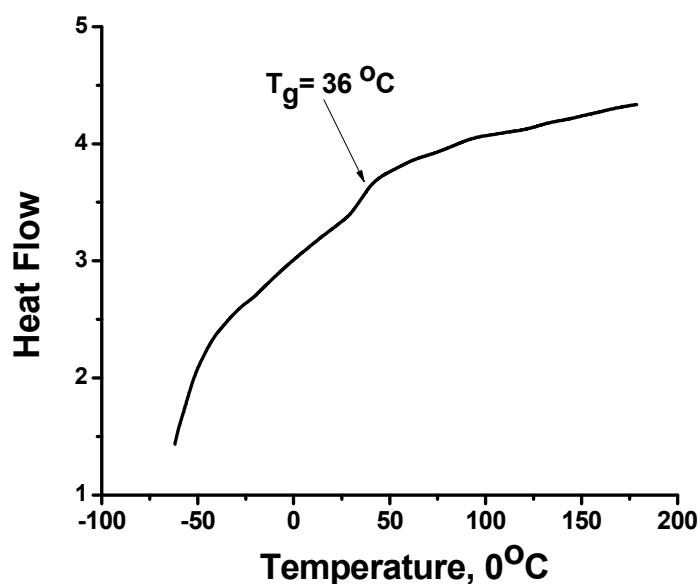
Πίνακας 13: Μοριακά χαρακτηριστικά ομοπολυμερών

NBE /Καταλύτης Grubbs 1ης γενιάς						
Αριθμός Πειράματος	Ποσότητα NBE (gr)	θερμοκρασία °C	Χρόνος Αντίδρασης	Απόδοση(%)	Mw	I
1	1	0	10 sec	42	330 000	1,6
2	1	-30	5 min	15	578 000	1,3
3	1	-30	10 min	30	872 000	1,2
4	1	-30	45 min	47	900 000	1,3
NBE /Καταλύτης Grubbs 2ης γενιάς						
5	1	0	10 sec	76	1114700	1,2
CPE /Καταλύτης Grubbs 1ης γενιάς						
Αριθμός Πειράματος	Ποσότητα CPE (gr)	θερμοκρασία °C	Χρόνος Αντίδρασης	Απόδοση(%)	Mw	I
1	2,3	0	10 sec	40	88 400	1,4
2	2,3	30	1hour 30min	10	159 000	1,8
3	2,3	30	10hour	28	172 000	1,5
CPE /Καταλύτης Grubbs 2ης γενιάς						
Αριθμός Πειράματος	Ποσότητα CPE (gr)	θερμοκρασία °C	Χρόνος Αντίδρασης	Απόδοση(%)	Mw	I
4	2,3	0	2 hours	2	489 500	1,5
5	2,3	0	6 hours	10	827 000	1,4
6	2,3	0	22 hours	30	132 100	1,6
7	2,3	0	27 hours	52	110 700	1,6

Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι εξαιτίας της μικρότερης τάσης διάνοιξης δακτυλίου του κυκλοπεντενίου (σε σχέση με το νορβορνενίο), χρησιμοποιήθηκε πιο πυκνό σύστημα πολυμερισμού. Συγκεκριμένα η ποσότητα διαλύτη διχλωρομεθανίου που χρησιμοποιήθηκε για το πολυμερισμό του κυκλοπεντενίου ήταν 10ml συγκριτικά με τα 60ml που χρησιμοποιήθηκαν για το πολυμερισμό του νορβορνενίου, με σκοπό να ληφθεί επαρκής ποσότητα του πολυκυκλοπεντενίου. Η διαφορετική τάση διάνοιξης δακτυλίου μεταξύ των δύο αυτών μονομερών είναι υπεύθυνη για τη

διαφορετική συμπεριφορά τους στους μεταθετικούς πολυμερισμούς διάνοιξης δακτυλίου και για τα διαφορετικά μοριακά τους χαρακτηριστικά. Επιπλέον η απόδοση αναφέρεται στο προϊόν μετά από τον καθαρισμό από στήλη silica gel (μια ή περισσότερες φορές). Παρατηρούμε αρχικά από τα πειράματα ομοπολυμερισμού και των δύο μονομερών στους 0°C τη μεγάλη διαφορά στα μοριακά τους βάρη, 330.000 για το πολυνορβορνένιο έναντι 88.400 για το πολυκυκλοπεντένιο. Το σύνολο των πολυμερισμών μετάθεσης διάνοιξης δακτυλίου του νορβορνενίου με τους καταλύτες Grubbs 1^{ης} και 2^{ης} γενιάς οδηγούν σε μεγάλα μοριακά βάρη, λόγω μεγάλης τάσης διάνοιξης (>300.000) και μοριακές κατανομές που κυμαίνονται από 1,2 έως 1,6. Σε αντίθεση, λόγω της φύσεως του κυκλοπεντενίου, ο πολυμερισμός δεν εκκινείται ταυτόχρονα σε όλες τις αλυσίδες, οδηγώντας σε αυξημένες κατανομές μοριακών βαρών και παράλληλα στο στάδιο διάδοσης τα συγκεκριμένα κυκλικά μονομερή δεν μετέχουν ενεργά στην ανάπτυξη της πολυμερικής αλυσίδας οδηγώντας σε μικρότερα μοριακά βάρη και χαμηλότερες απόδόσεις.

Όσον αφορά τη σύγκριση του καταλύτη Grubbs 1^{ης} γενιάς με εκείνο 2^{ης} παρατηρούμε και στα δύο μονομερή αντίστοιχες συμπεριφορές, όπως αύξηση του μοριακού βάρους (για το νορβορνένιο στις ίδιες συνθήκες από 330.000 σε 1.114.680) και μείωση των μοριακών κατανομών (για το νορβορνένιο από 1,6 σε 1,2). Η αυξημένη δραστηριότητα του καταλύτη Grubbs 2^{ης} γενιάς σε σχέση με εκείνη του καταλύτη 1^{ης} οφείλεται στην περισσότερο ευνοούμενη αντίδραση της ολεφίνης πλουσίας σε π ηλεκτρόνια (νορβορνένιο ή κυκλοπεντένιο) εξαιτίας της παρουσίας ισχυρών σ-δοτών (όπως του υποκαταστάτη μεσιτυλενίου) στο ενδιάμεσο ενεργό σύστημα 14e⁻. Η επίδραση αυτή είναι εύκολα κατανοητή αν ληφθούν υπόψη οι ηλεκτρονιακές ιδιότητες των NHC's. Τα NHC's είναι εξαιρετικοί δότες ηλεκτρονίων με συνέπεια την προώθηση και σταθεροποίηση του μεταλλικού κέντρου με οπισθοσύνδεση. Επιπλέον, πέρα από την αύξηση της σταθερότητας του ενδιάμεσου συμπλόκου, η ηλεκτρονιακή εκχώρηση από τα NHC's του καταλύτη Grubbs 2^{ης} γενιάς αναμένεται να επιταχύνει την οξειδωτική προσθήκη που απαιτείται για το σχηματισμό του μεταλλοκυκλοβουτανίου. Η αύξηση της δραστηριότητας διαφαίνεται ακόμα και στην απόδοση της αντίδρασης πολυμερισμού, η οποία αυξάνεται για το νορβορνένιο από το καταλύτη Grubbs 1^{ης} γενιάς σε εκείνο 2^{ης} από 42% σε 76% αντίστοιχα.

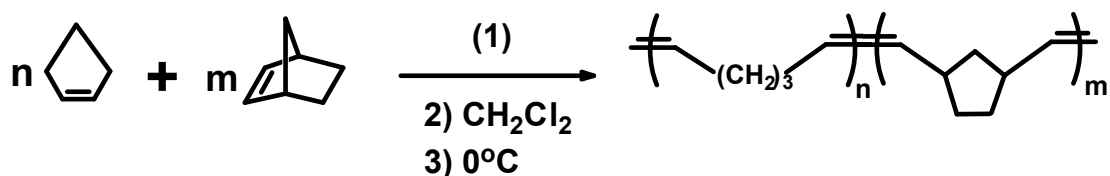


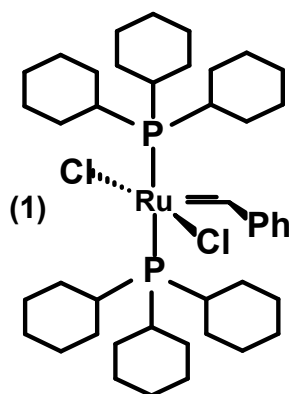
Σχημα 27: Γράφημα DSC ομοπολυμερούς NBE

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του ομοπολυμερούς NBE που προέκυψε από τον καταλύτη Grubbs 1^{ης} γενιάς συμπίπτει με εκείνη της βιβλιογραφίας για πολυνορβορνένιο που προέρχεται από πολυμερισμούς διάνοιξης δακτυλίου.

4.2 Μελέτη των Μοριακών Χαρακτηριστικών των στατιστικών συμπολυμερών PNBE-co-PCPE ενότητας 3.3.1.

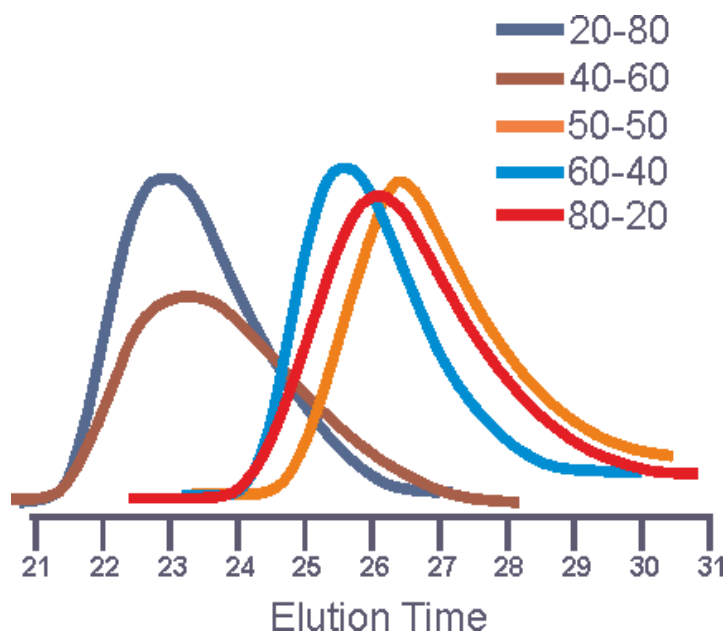
Μετά τη σύνθεση των συγκεκριμένων συμπολυμερών (ενότητα 3.3.1) ακολουθεί ο προσδιορισμός των μοριακών τους χαρακτηριστικών, με τη χρήση των τεχνικών GPC και NMR. Ο σκοπός της τεχνικής GPC είναι να βρεθούν τα μοριακά βάρη (M_w , M_n) και οι μοριακές κατανομές (I). Ενώ με την τεχνική NMR λαμβάνονται οι τελικές συστάσεις των συμπολυμερών, οι οποίες σε επόμενο στάδιο, θα χρησιμεύσουν στην εύρεση των λόγων δραστηριότητας. Η αντίδραση συμπολυμερισμού έχει ως εξής:





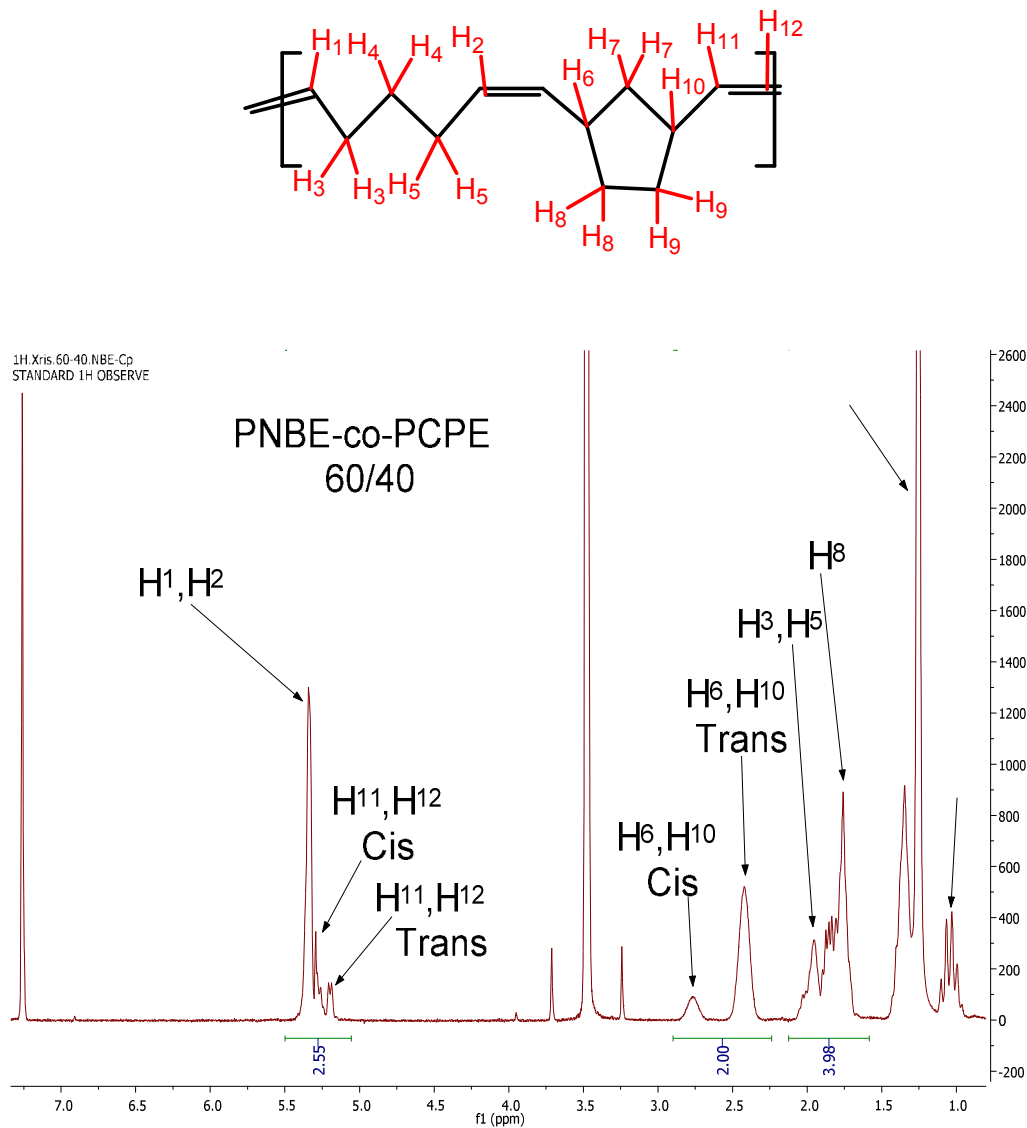
Σχήμα 28: Αντίδραση Στατιστικού Συμπολυμερισμού, καταλύτης Grubbs 1^{ης} γενιάς

Συντέθηκαν στο σύνολο 5 διαφορετικές συστάσεις κατά mole των στατιστικών συμπολυμερών PNBE/PCPE : 80%/20%, 60%/40%, 50%/50%, 40%/60%, 20%/80%. Μικρό μέρος των τελικών πολυμερών διαλύεται σε THF και εισάγεται στο χρωματογράφο απόκλεισμού μεγεθών προς μέτρηση των M_w , M_n , I (Βλέπε ενότητα I.3.2).



Σχήμα 29: Το σύνολο των χρωματογραφημάτων GPC των στατιστικών συμπολυμερών PNBE-co-PCPE ενότητας 3.3.1

Επιπλέον μικρό μέρος του τελικού πολυμερούς διαλύεται σε δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (CDCl_3) και εισάγεται στο όργανο πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (βλέπε ενότητα I.3.1). Με την ολοκλήρωση των κορυφών προκύπτουν οι τελικές συστάσεις του συμπολυμερούς.



Σχήμα 30: Φάσμα ^1H -NMR στατιστικού συμπολυμερούς PNBE-co-PCPE, αρχικής σύστασης 60%/40% (NBE/CPE)

Υπολογισμοί συστάσεων από το γράφημα:

$$2AH_{NBE}=2 \quad (H_6, H_{10})$$

$$4AH_{CPE}+2AH_{NBE}= 3.98 \quad (4 \cdot H_3, H_5 / 2 H_8)$$

$$AH_{NBE}=1 \quad AH_{CPE}= 0,495$$

$$\%CPE= 0,495/(1+0,495) = 0,33 \quad (33\% CPE)$$

$$\%NBE=1/(1+0,495)=0,67(67\%NBE)$$

Μετά από μετρήσεις GPC και NMR σε κάθε συμπολυμερές και τους παραπάνω υπολογισμούς προκύπτει ο πίνακας των μοριακών χαρακτηριστικών των στατιστικών συμπολυμερών :

Πίνακας 14: Μοριακά χαρακτηριστικά στατιστικών συμπολυμερών

COPOLYMERS PNBE-co-PCPE	ΑΠΟΔΟΣΗ	M_w(*10³)	M_w/M_n	ΣΥΣΤΑΣΗ κατά moles (%)	
20 _{nbe} -80 _{cp}	30%	637,5	1,6	49%NBE	51%CP
40 _{nbe} -60 _{cp}	52%	615,8	1,8	57%NBE	43%CP
50 _{nbe} -50 _{cp}	24%	101,1	1,7	63%NBE	37%CP
60 _{nbe} -40 _{cp}	38%	161,5	1,9	67%NBE	33%CP
80 _{nbe} -20 _{cp}	25%	127,1	1,8	72%NBE	28%CP
<<	45%	382,5	1,7	72%NBE	28%CP

Παρατηρούμε ότι αυξανόμενης της τροφοδοσίας σε δραστικό νορβορνένιο αυξάνεται η σύσταση του νορβορνενίου στο τελικό συμπολυμερές και ελαττούμενης της τροφοδοσίας σε κυκλοπεντενίου ελαττώνεται αντίστοιχα η σύσταση του κυκλοπεντενίου στο τελικό συμπολυμερές. Το σύστημα είναι πολύ δραστικό και η ταχύτητα πολυμερισμού είναι μεγάλη χωρίς την επίδραση της PPh₃. Για τον λόγο αυτό δεν υπάρχει ξεκάθαρη λογική στις αποδόσεις και στα μοριακά βάρη (η τάση αυτή θα αλλάξει με την προσθήκη της PPh₃).

4.2.1 Εύρεση των λόγων δραστικότητας PNBE-co-PCPE.

Για την εύρεση των λόγων δραστικότητας των δύο μονομερών χρησιμοποιήθηκαν οι γραφικές μέθοδοι Finemann-Ross (F-R), αντίστροφη Finemann-Ross (inv F-R) και Kelen-Tüdös (K-T).

Σύμφωνα με τη μέθοδο Fineman-Ross, οι λόγοι δραστικότητας των μονομερών υπολογίζονται με βάση την εξίσωση 1:

$$G = Hr_{NBE} - r_{CPE}, \quad (1)$$

όπου r_{NBE} , r_{CPE} οι λόγοι δραστικότητας των μονομερών και οι παράμετροι G , H υπολογίζονται σύμφωνα με την εξίσωση 2.

$$G = X(Y-1)/Y \text{ and } H = X^2/Y \quad (2)$$

$$\text{με } X = M_{NBE}/M_{CPE} \text{ και } Y = Dm_{NBE}/Dm_{CPE} \quad (3)$$

όπου M_{NBE} , M_{CPE} είναι τα moles των μονομερών στην τροφοδοσία και Dm_{NBE} , Dm_{CPE} είναι οι γραμμομοριακές συστάσεις των συμπολυμερών στις διαφορετικές δομικές μονάδες.

Η εκτεταμένη Fineman-Ross βασίζεται στην εξίσωση 4.

$$G/H = r_{NBE} - (1/H)_{CPE} \quad (4)$$

Σχεδιάζονται τα γραφήματα των τιμών της παραμέτρου G συναρτήσει των τιμών της παραμέτρου H και των G/H συναρτήσει των $1/H$. Από την κλίση της ευθείας και την τεταγμένη επί την αρχή υπολογίζονται οι λόγοι δραστικότητας. Σύμφωνα με τη γραφική μέθοδο Kelen-Tüdös οι λόγοι δραστικότητας υπολογίζονται με βάση την εξίσωση 5.

$$\eta = (r_{NBE} + r_{CPE}/\alpha)\xi - r_{CPE}/\alpha \quad (5)$$

όπου,

$$\eta = G/(\alpha + H) \text{ and } \xi = H/(\alpha + H) \quad (6)$$

Το α είναι μια αυθαίρετη σταθερά, η τιμή της οποίας καθορίζεται από τη σχέση $(H_{\max}H_{\min})^{1/2}$, όπου $H_{\max}$, $H_{\min}$ είναι η ελάχιστη και μέγιστη τιμή του H αντίστοιχα.

Η μεταβολή του η με το ξ είναι μια ευθεία γραμμή. Για $\xi=0$ και $\xi=1$ προσδιορίζονται τα $-r_{CPE}/\alpha$ και τα r_{NBE} αντίστοιχα.

$$\xi=0 \Rightarrow \eta = -r_{CPE}/\alpha \text{ and } \xi=1 \Rightarrow \eta = r_{NBE} \quad (7)$$

Για την εύρεση των λόγων δραστικότητας σύμφωνα με τις παραπάνω μεθόδους, κατασκευάζονται τα παρακάτω διαγράμματα, βάση των παραπάνω εξισώσεων. Στη συνέχεια παρατίθενται οι πίνακες με τα αποτελέσματα από τους υπολογισμούς των παραπάνω εξισώσεων. Τέλος στον πίνακα παρατίθενται οι λόγοι δραστικότητας που υπολογίστηκαν σύμφωνα με τις παραπάνω μεθόδους.

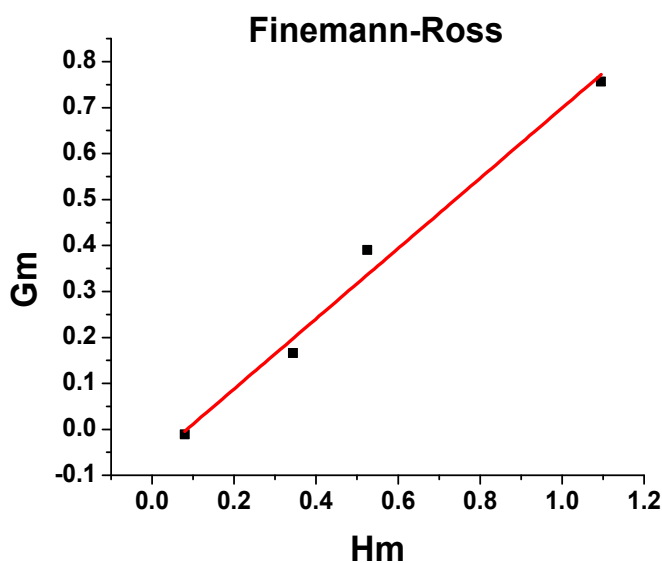
Πίνακας 15: Αποτελέσματα X , Y , G_m , H_m , $1/H_m$, G_m/H_m , η , ξ .

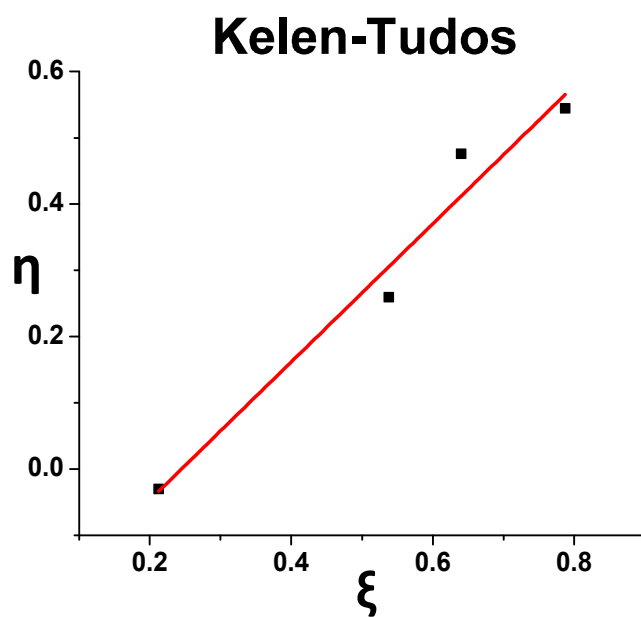
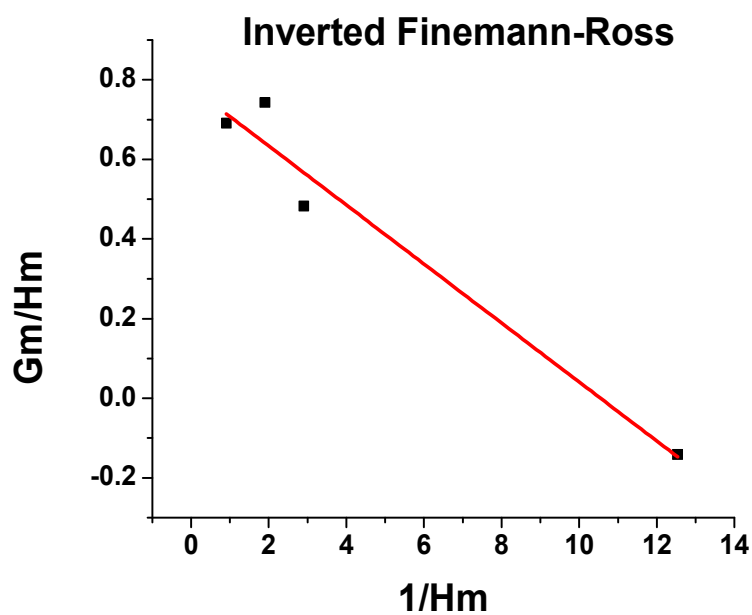
Copolymers	X	Y	G_m	H_m	$1/H_m$	G_m/H_m	η	ξ
20/80	0.2768	0.9608	-0.011	0.0798	12.539	-0.142	-0.03	0.2125
40/60	0.675	1.3256	0.1658	0.3438	2.909	0.4823	0.2593	0.5377
50/50	0.9459	1.7027	0.3904	0.5255	1.903	0.7429	0.4755	0.6400
60/40	1.4913	2.0303	0.7568	1.0954	0.9129	0.6909	0.5441	0.7875

Πίνακας 16: Λόγοι δραστικότητας

ΜΕΘΟΔΟΣ	r_{NBE}	r_{CP}
Finemann-Ross	0.76	0.06
Inverted Finemann-Ross	0.78	0.07
Kelen-Tüdös	0.82	0.07

Σχήμα 31: Διαγράμματα Finemann-Ross (F-R), αντίστροφη Finemann-Ross (inv F-R), Kelen-Tüdös (K-T)





Αυτά τα αποτελέσματα μαρτυρούν ότι ο ομοπολυμερισμός του νορβορνενίου ευνοείται σημαντικά έναντι του ομοπολυμερισμού του κυκλοπεντενίου. Γεγονός αναμενόμενο αν κανείς λάβει υπόψιν τη μεγάλη τάση διάνοιξης του δακτυλίου του NBE έναντι της κατά πολύ μικρότερης τάσης του κυκλοπεντενίου. Οι λόγοι αυτοί εκφράζουν την προτίμηση την οποία παρουσιάζει μια μονομερική μονάδα ευρισκομένη στο άκρο της αλυσίδας, να

αντιδράσει με ένα μονομερές της ίδιας με αυτή φύσεως, προς την προτίμηση της ίδιας μονομερικής μονάδας να αντιδράσει με ένα μονομερές διαφορετικής φύσεως. Δηλαδή προκύπτει ότι οποιαδήποτε ακραία μονάδα νορβορνενίου ‘πρότιμάει’ έντονα να αντιδράσει με μια όμοια της αντί να αντιδράσει με μια μονομερική μονάδα κυκλοπεντενίου.

4.2.2 Μελέτη δυάδων αλληλουχιών δομικών μονάδων.

Οι δυάδες των αλληλουχιών των δομικών μονάδων, υπολογίζονται με την μέθοδο που πρότεινε ο Igarashi:

$$X = \phi_{NBE} - \frac{2\phi_{NBE}(1 - \phi_{NBE})}{1 + [(2\phi_{NBE} - 1)^2 + 4r_{NBE}r_{CP}\phi_{NBE}(1 - \phi_{NBE})]^{1/2}} \quad (8)$$

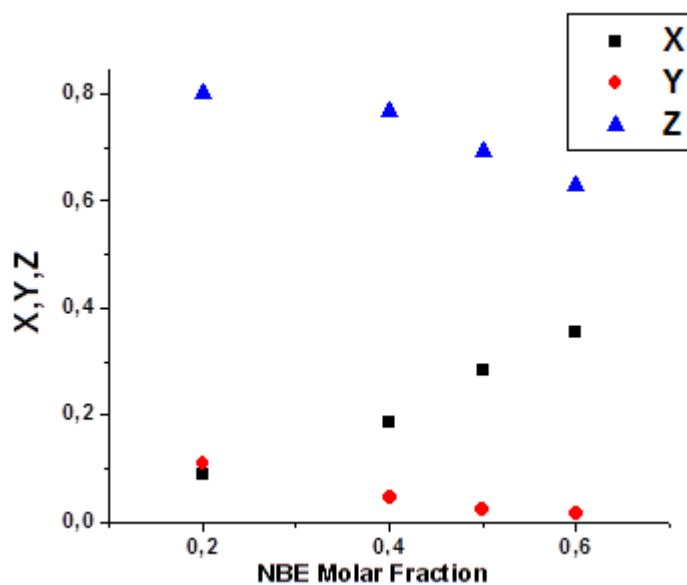
$$Y = (1 - \phi_{NBE}) - \frac{2\phi_{NBE}(1 - \phi_{NBE})}{1 + [(2\phi_{NBE} - 1)^2 + 4r_{NBE}r_{CP}\phi_{NBE}(1 - \phi_{NBE})]^{1/2}} \quad (9)$$

$$Z = \frac{4\phi_{NBE}(1 - \phi_{NBE})}{1 + [(2\phi_{NBE} - 1)^2 + 4r_{NBE}r_{CP}\phi_{NBE}(1 - \phi_{NBE})]^{1/2}} \quad (10)$$

όπου X, Y και Z είναι τα μοριακά κλάσματα των δυάδων $M_{NBE}-M_{NBE}$, $M_{CPE}-M_{CPE}$ και $M_{NBE}-M_{CPE}$ στο συμπολυμερές και το ϕ_M είναι το μοριακό κλάσμα του NBE στο συμπολυμερές.

Πίνακας 17: Δυάδες X, Y, Z

Γραμμομοριακό Κλάσμα NBE	X	Y	Z
0,2	0,08943	0,1094369	0,8011262
0,4	0,1856663	0,045663	0,7686675
0,5	0,2841601	0,0241601	0,6916799
0,6	0,3559103	0,0159103	0,6281



Σχήμα 32: Διάγραμμα δυάδων X , Y , Z

4.2.3 Υπολογισμός μέσου μήκους αλληλουχιών.

Τα μέσα μήκη αλληλουχιών υπολογίζονται με βάση τις παρακάτω εξισώσεις:

$$\mu_{NBE} = 1 + r_{NBE} \left[\frac{M_{NBE}}{M_{CP}} \right] \quad (11)$$

$$\mu_{CP} = 1 + r_{CP} \left[\frac{M_{CP}}{M_{NBE}} \right] \quad (12)$$

Στον πίνακα 18 παρατίθενται τα αποτελέσματα από την εφαρμογή των παραπάνω εξισώσεων.

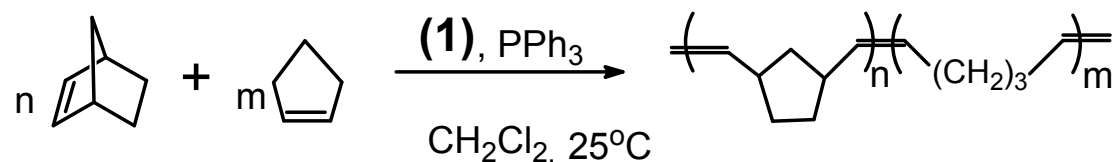
Πίνακας 18: Μέσα μήκη αλληλουχιών

Γραμμομοριακό Κλάσμα NBE	μ_{NBE}	μ_{CPE}
0,2	1,79	1,07
0,4	1,99	1,05
0,5	2,4	1,04
0,6	2,66	1,03

4.3 Μελέτη των Μοριακών Χαρακτηριστικών των στατιστικών συμπολυμερών PNBE-co-PCPE ενότητας 3.3.2 (παρουσία PPh₃).

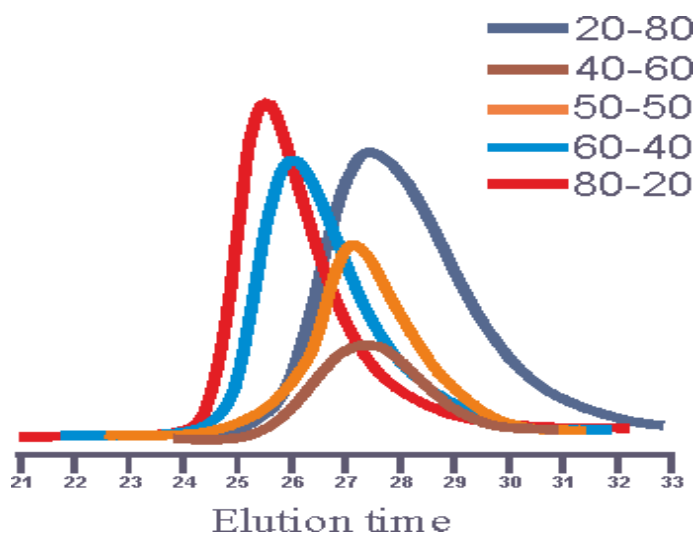
Μετά τη σύνθεση των συγκεκριμένων συμπολυμερών (ενότητα 3.3.2) ακολουθεί ο προσδιορισμός των μοριακών τους χαρακτηριστικών, με τη χρήση των τεχνικών GPC και NMR. Ο σκοπός της τεχνικής GPC είναι να βρεθούν τα μοριακά βάρη (M_w , M_n) και οι μοριακές κατανομές (I).

Η αντίδραση συμπολυμερισμού παρατίθεται :

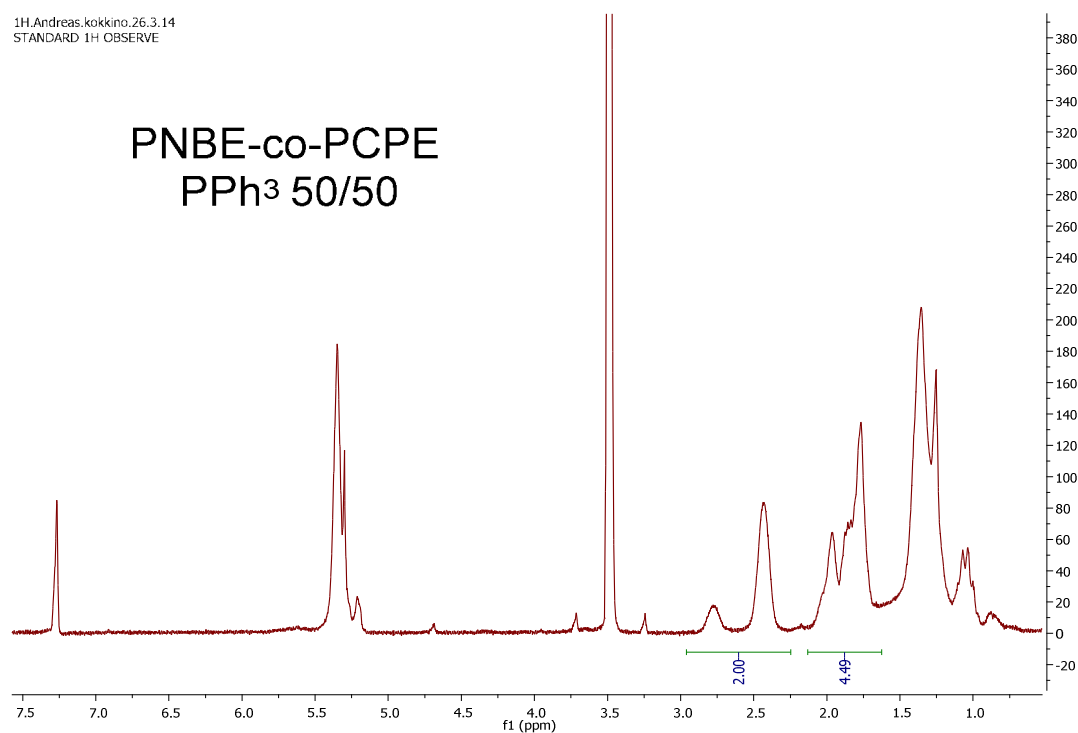


Σχήμα 33: Αντίδραση στατιστικών συμπολυμερών παρουσία PPh₃

Η διαδικασία χαρακτηρισμού των στατιστικών συμπολυμερών παρουσία φωσφίνης είναι όμοια με εκείνη των στατιστικών συμπολυμερών απουσία φωσφίνης και περιλαμβάνει για κάθε διαφορετική σύσταση χρωματογράφημα GPC και φάσμα NMR.



Σχήμα 34: Το σύνολο των χρωματογραφημάτων GPC στατιστικών συμπολυμερών PNBE-co-PCPE παρουσία PPh₃



Σχήμα 35: Ενδεικτικό Φάσμα NMR PNBE-co-PCPE 50%/50% (παρουσία PPh₃)

Πίνακας 19: Μοριακά χαρακτηριστικά στατιστικών συμπολύμερων παρουσία PPh₃.

COPOLYMERS	ΑΠΟΔΟΣΗ	M _w (10 ³)	M _w /M _n	ΣΥΣΤΑΣΗ	
				κατά moles NBE-CPE (%)	
20 _{nbe} -80 _{cp}	13%	58,4	1,45	50	50
40 _{nbe} -60 _{cp}	20%	65,7	1,79	62	38
50 _{nbe} -50 _{cp}	22%	78,2	1,48	64	36
60 _{nbe} -40 _{cp}	30%	101,45	1,22	69	31
80 _{nbe} -20 _{cp}	38%	134,3	1,18	74	26

Παρατηρούμε ότι η επίδραση της PPh₃ έχει ως αποτέλεσμα μείωση των μοριακών κατανομών από 1,6-1,9 σε 1,2-1,5. Επιπλέον παρατηρούμε

μείωση των μοριακών βαρών σε σχέση με το σύστημα στατιστικών συμπολυμερών απουσία PPh_3 διότι μειώνεται σημαντικά η ταχύτητα πολυμερισμού και εν τέλει λιγότερες μονομερικές μονάδες εισέρχονται στην αλυσίδα. Παράλληλα παρατηρούμε γραμμική αύξηση της απόδοσης της αντίδρασης όσο αυξάνεται η τροφοδοσία σε δραστικό νορβορνένιο γεγονός που οφείλεται στον έλεγχο της αντίδρασης συμπολυμερισμού.

4.3.1 Εύρεση των λόγων δραστικότητας PNBE-co-PCPE.

Χρησιμοποιώντας τις ίδιες εξισώσεις με την ενότητα 4.1.2 βρίσκουμε νέες τιμές X , Y , G_m , H_m , $1/H$, G_m/H_m , η , ξ για τα στατιστικά συμπολυμερή που έχουν συντεθεί παρουσία PPh_3 .

Πίνακας 20: Αποτελέσματα X , Y , G_m , H_m , $1/H$, G_m/H_m , η , ξ .

Copolymers	X	Y	G_m	H_m	$1/H_m$	G_m/H_m	H	ξ
20/80	0.25	1	0	0.0625	16	0	0	0.1991
40/60	0.6667	1.6316	0.2581	0.2724	3.6711	0.9474	0.4927	0.5201
50/50	1	1.7778	0.4375	0.5625	1.7778	0.7778	0.5376	0.6912
60/40	1.5	2.2258	0.8261	1.0109	0.9892	0.8172	0.6545	0.8009

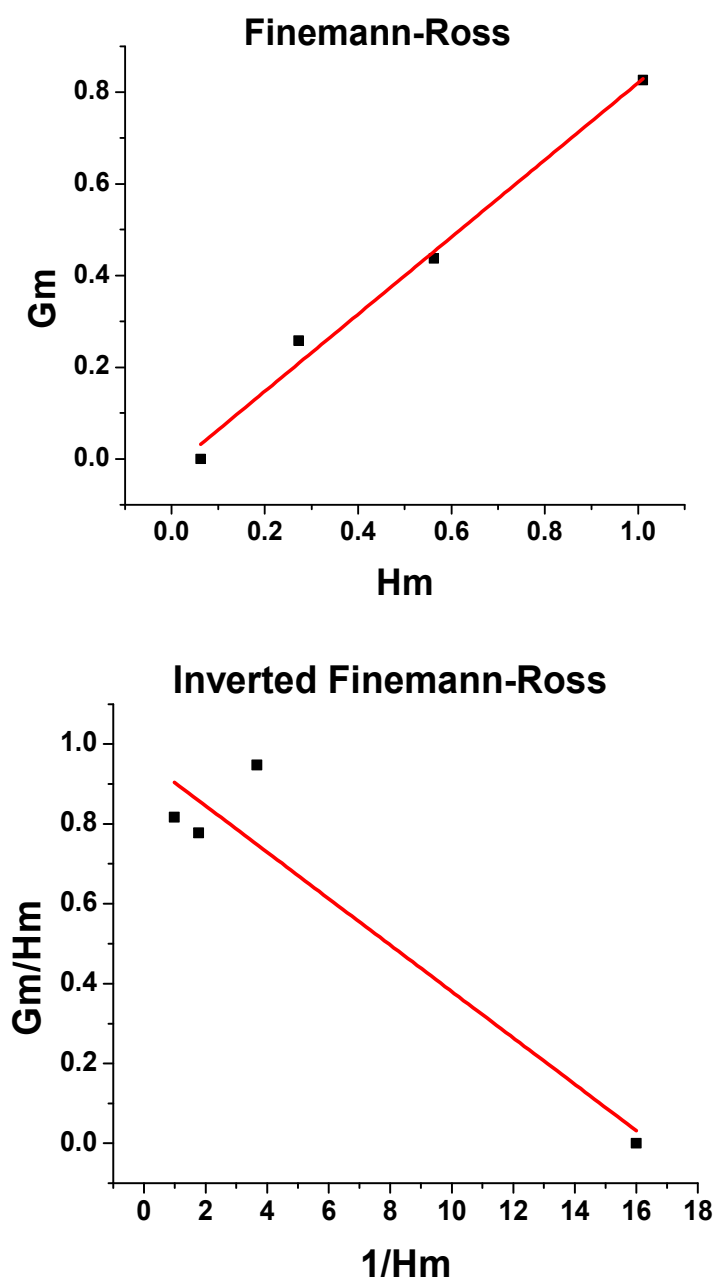
Πίνακας 21: Λόγοι δραστικότητας

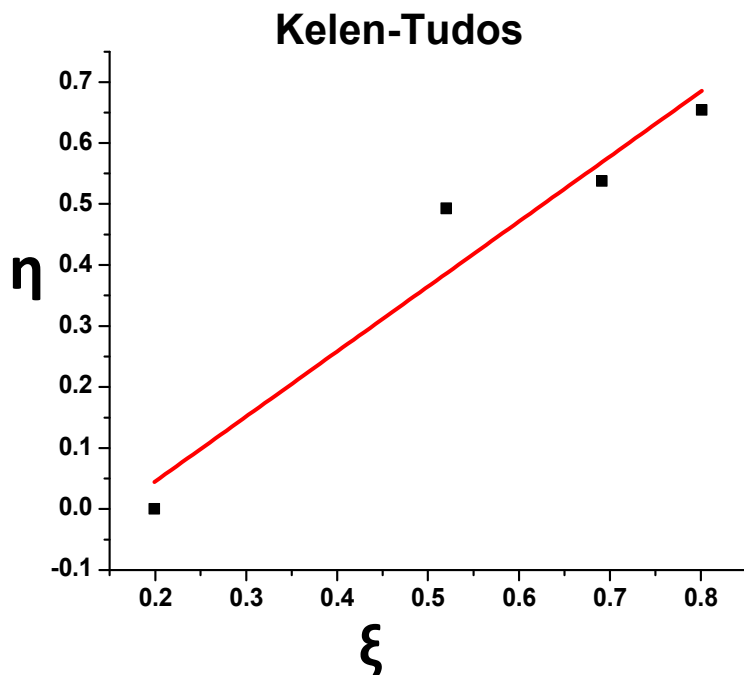
ΜΕΘΟΔΟΣ	r_{NBE}	r_{CP}
Finemann-Ross	0.84	0.02
Inverted Finemann-Ross	0.96	0.06
Kelen-Tüdös	0.87	0.02

Παρατήρουμε ότι η παρουσία της PPh_3 έχει ως αποτέλεσμα να αυξάνει τον λόγο δραστικότητας r_{NBE} και να μειώνει τον λόγο r_{CPE} . Ένα λογικό γεγονός, διότι η τριφαινυλοφωσφίνη αλληλεπιδρά με τον καταλύτη κάνοντας το στάδιο της διάδοσης πιο αργό και σε συνδιασμό με την μικρή τάση διάνοιξης

δακτυλίου του κυκλοπεντενίου μειώνεται ο λόγος δραστικότητας r_{CPE} . Η ύπαρξη της PPh_3 μειώνει την ταχύτητα πολυμερισμού και για τα δύο μονομερή, όμως στο CPE η επίδραση είναι λίγο μεγαλύτερη.

Σχήμα 36: Διαγράμματα Finemann-Ross (F-R), αντίστροφη Finemann-Ross (inv F-R), Kelen-Tüdös (K-T)



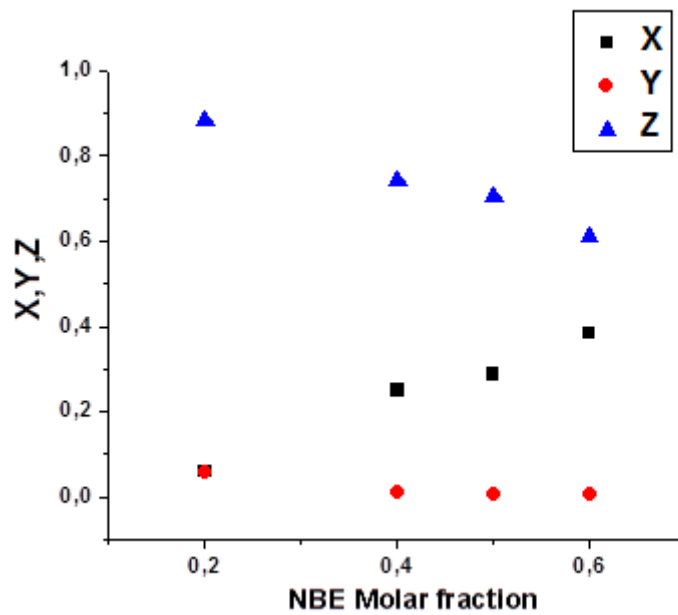


4.3.3 Μελέτη δυάδων αλληλουχιών δομικών μονάδων.

Οι δυάδες των αλληλουχιών των δομικών μονάδων, υπολογίζονται με την μέθοδο που πρότεινε ο Igarashi όπως προηγουμένως (ενότητα 4.1.3) και X, Y, Z είναι τα μοριακά κλάσματα των δυάδων $M_{NBE}-M_{NBE}$, $M_{CPE}-M_{CPE}$ και $M_{NBE}-M_{CPE}$ στο στατιστικό συμπολυμερές.

Πίνακας 22: Δυάδες X,Y,Z

Γραμμομοριακό Κλάσμα NBE	X	Y	Z
0,2	0,0582	0,0582	0,8834
0,4	0,2495	0,0095	0,7408
0,5	0,2875	0,0075	0,7049
0,6	0,3842	0,0042	0,6115



Σχήμα 37: Διάγραμμα δυάδων X , Y , Z.

4.3.4 Υπολογισμός μέσου μήκους αλληλουχιών.

Τα μέσα μήκη αλληλουχιών υπολογίζονται με όμοιο τρόπο, όπως προηγουμένως:

Πίνακας 23: Μέσα μήκη αλληλουχιών

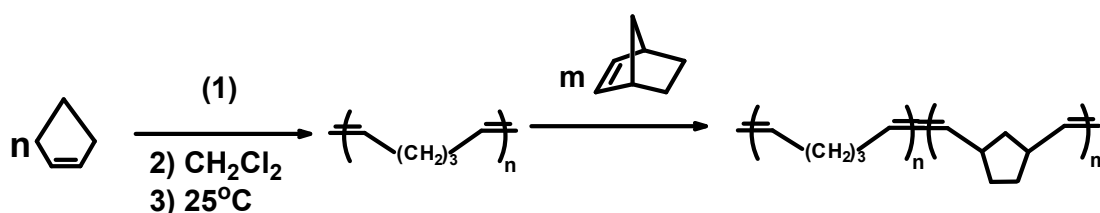
Γραμμομοριακό Κλάσμα NBE	μ_{NBE}	μ_{CPE}
0,2	1,87	1,02
0,4	2,42	1,01
0,5	2,55	1,01
0,6	2,94	1,0

4.4 Μελέτη των Μοριακών Χαρακτηριστικών των κατά συστάδες συμπολυμερών PNBE-b-PCPE ενότητας 3.4.1

Είναι αναγκαίο να τονιστεί ότι η διαδοχική προσθήκη των μονομερών στα κατά συστάδες συμπολυμερή ξεκινά με το λιγότερο δραστικό μονομερές, το κυκλοπεντένιο και ακολουθεί η προσθήκη του πιο δραστικού νορβορνενίου, διότι σε αντίθετη περίπτωση θα πολυμεριστεί ελάχιστα το κυκλοπεντένιο.

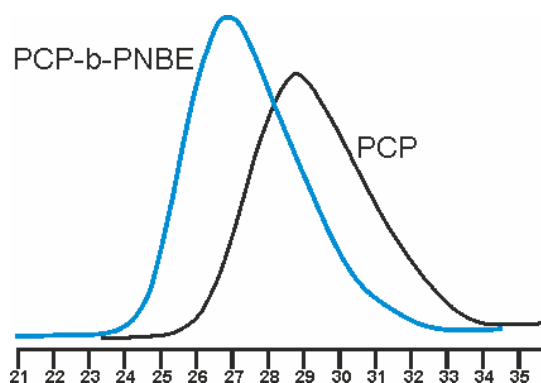
Μετά τη σύνθεση των συγκεκριμένων συμπολυμερών (ενότητα 3.4) ακολουθεί ο προσδιορισμός των μοριακών τους χαρακτηριστικών, με τη χρήση των τεχνικών GPC και NMR. Ο σκοπός της τεχνικής GPC είναι να βρεθούν τα μοριακά βάρη (M_w , M_n) και οι μοριακές κατανομές (I).

Η αντίδραση συμπολυμερισμού των κατά συστάδες συμπολυμερών παρατίθεται :

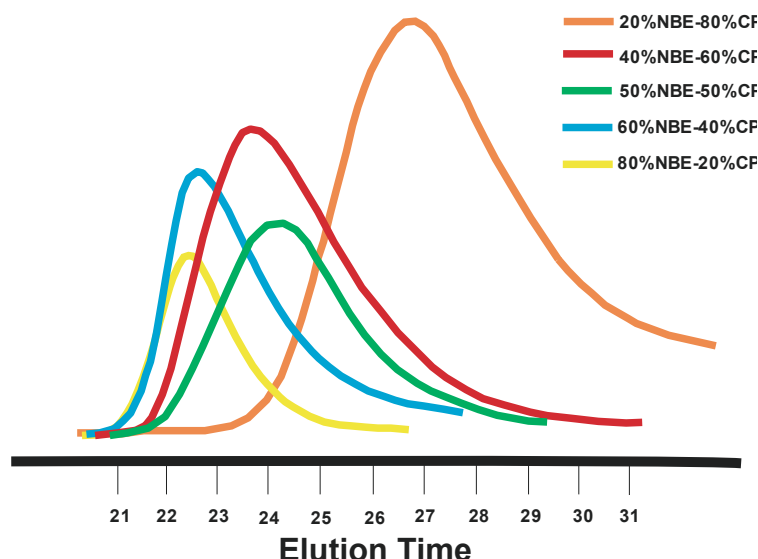


Σχήμα 38: Αντίδραση συμπολυμερισμού κατά συστάδες συμπολυμερών

Σε πρώτο στάδιο από το γράφημα GPC παρατηρούμε τη διαφορά στον όγκο έκλουσης μετά την προσθήκη της δεύτερης συστάδας NBE, που οφείλεται στην απότομη αύξηση του μοριακού βάρους.



Σχήμα 39: Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών του κατά συστάδες συμπολυμερούς PNBE-b-PCPE 20%/80% πριν και μετά την προσθήκη NBE



Σχήμα 40: Το σύνολο των χρωματογραφημάτων GPC των κατά συστάδες συμπολυμερών PNBE-b-PCPE

Λαμβάνονται φάσματα NMR για όλες τις συστάσεις και προκύπτει ο παρακάτω πίνακας :

Πίνακας 24: Μοριακά χαρακτηριστικά κατά συστάδες συμπολυμερών

DIBLOCKS	ΑΠΟΔΟΣΗ	$M_w(10^3)$	M_w/M_n	ΣΥΣΤΑΣΗ κατά moles (%)	
20 _{NBE} -80 _{CP}	33%	146,0	1,9	41%NBE	59%CP
40 _{NBE} -60 _{CP}	36%	321,8	1,6	49%NBE	51%CP
50 _{NBE} -50 _{CP}	49%	295,8	1,6	62%NBE	38%CP
60 _{NBE} -40 _{CP}	27%	501,6	1,4	71%NBE	29%CP
80 _{NBE} -20 _{CP}	35%	640,9	1,2	72%NBE	28%CP

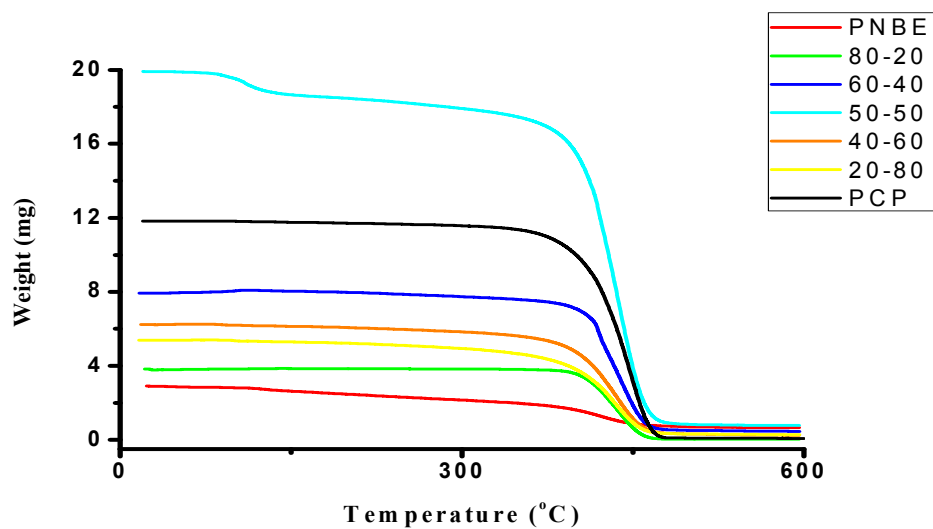
Παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται η ποσότητα του NBE κατά mole στα συμπολυμερή, αυξάνεται αναλογικά το μοριακό βάρος (κατά βάρος) των κατά συστάδες συμπολυμερών. Δηλαδή η αυξανόμενη τροφοδοσία σε δραστικό νορβορνένιο οδηγεί σε αλυσίδες μεγαλύτερου μοριακού βάρους, με περισσότερες μονομερικές μονάδες ανα αλυσίδα. Οι μοριακές κατανομές (I) των συμπολυμερών παρουσιάζουν μείωση από τη σύσταση 20_{NBE}-80_{CP} στη 80_{NBE}-20_{CP} εξαιτίας της μειωμένης ποσότητας κυκλοπεντενίου, το οποίο εκ φύσεως δίνει μεγάλες μοριακές κατανομές (βλέπε ενότητα 4.1). Να τονιστεί ότι η απόδοση είναι μικρότερη από την πραγματική, λόγω καθαρισμού (πολλαπλών καθαρισμών σε κάποιες περιπτώσεις) από στήλη silica gel.

4.4.1 Μελέτη θερμικής απόικοδόμησης κατά συστάδες συμπολυμερών PNBE-b-PCPE ενότητας 3.4.1

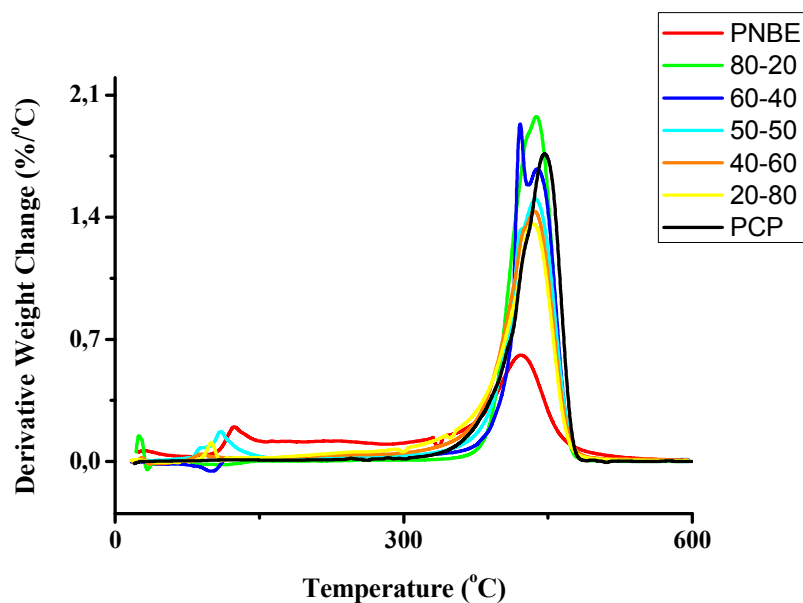
Μελετήθηκε η θερμική σταθερότητα των κατά συστάδες συμπολυμερών ως συνάρτηση της θερμοκρασίας με τη χρήση οργάνου TGA και παρατίθενται τα αποτελέσματα θερμικής απόικοδόμησης των κατά συστάδες συμπολυμερών με ρυθμό θέρμανσης 10 ° C/min (Πίνακας 25).

Πίνακας 25: Αποτελέσματα της θερμικής απόικοδόμησης των κατά συστάδες συμπολυμερών

Δείγμα	Αρχική θερμοκρασία (° C)	Τελική θερμοκρασία (° C)	Θερμοκρασία μέγιστης απόικοδόμησης (° C)
PCP	294,19	467,90	426,45
PNBE	305,08	528,89	411,70
PNBE-PCP 80%-20%	360,89	489,49	437,97
PNBE-PCP 60%-40%	362,54	495,51	421,04
PNBE-PCP 50%-50%	334,63	499,34	437,01
PNBE-PCP 40%-60%	326,96	498,25	435,58
PNBE-PCP 20%-80%	307,26	500,98	433,34



Σχήμα 41: Γραφική παράσταση εξάρτησης του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα κατά συστάδες πολυμερή



Σχήμα 42: Πρώτη παράγωγος μεταβολής βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα κατά συστάδες πολυμερή, σε ρυθμό θέρμανσης 10°C/min όπως αναφέρονται στον πίνακα 25.

Παρατηρούμε ότι η μέση μέγιστη τιμή απόικοδόμησης των κατά συστάδες συμπολυμερών κυμαίνεται στους 435°C.

4.5 Μελέτη των Μοριακών Χαρακτηριστικών των κατά συστάδες συμπολυμερών PNBE-b-PCPE ενότητας 3.4.2 παρουσία PPh₃

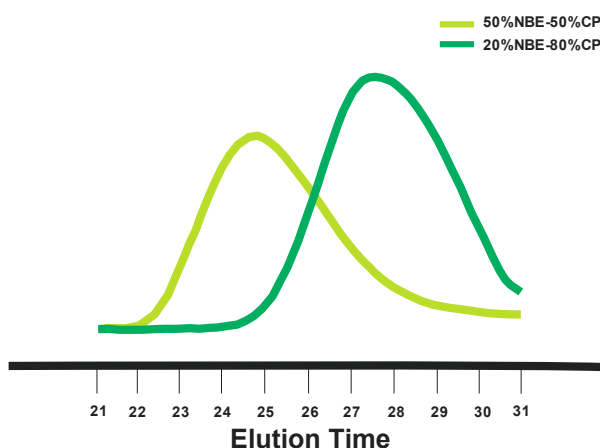
Η αντίδραση συμπολυμερισμού είναι ίδια με την ενότητα 4.4 (Σχήμα 38) καθώς και η διαδικασία μελέτης των μοριακών χαρακτηριστικών με τη χρήση των τεχνικών GPC και NMR. Τα αποτελέσματα παρατίθενται παρακάτω:

Πίνακας 26: Μοριακά χαρακτηριστικά κατά συστάδες συμπολυμερών παρουσία PPh₃.

Κατά Συστάδες Συμπολυμερή με PPh ₃	ΑΠΟΔΟΣΗ	M _w (10 ³)	M _w /M _n	ΣΥΣΤΑΣΗ κατά moles (%)	
50 _{NBE} -50 _{CP}	6%	158	1,5	63%NBE	37%CP
80 _{NBE} -20 _{CP}	12%	147	1,4	68%NBE	32%CP

4.6 Μελέτη των μοριακών χαρακτηριστικών των ψεύδο-κατα συστάδες συμπολυμερών ενότητας 3.5

Η αντίδραση συμπολυμερισμού είναι ίδια με την ενότητα 4.1 (Σχήμα 27) διαφέροντας μόνο στο χρόνο τερματισμού (βλέπε ενότητα 3.5), καθώς και η διαδικασία μελέτης των μοριακών χαρακτηριστικών με τη χρήση των τεχνικών GPC και NMR.



Σχήμα 43: Χρωματογραφήματα GPC ψεύδο-κατά συστάδες συμπολυμερών PNBE-b-PCPE

Πίνακας 27: Μοριακά χαρακτηριστικά ψεύδο-κατά συστάδες συμπολυμερών

Ψεύδο- συμπολυμερή	ΑΠΟΔΟΣΗ	M_w	M_w/M_n	ΣΥΣΤΑΣΗ κατά moles (%)	
20 _{NBE} -80 _{CP}	18%	62.2	1,5	50%NBE	50%CP
50 _{NBE} -50 _{CP}	31%	267.4	1,5	60%NBE	40%CP

Τα μονομερή προστίθενται ταυτόχρονα και η αντίδραση πολυμερισμού τερματίζεται μετά από μεγάλο χρονικό διάστημα.

Ο σχηματισμός των ψεύδο-συμπολυμερών συμβαίνει σε περιπτώσεις όπου υπάρχει μεγάλη διαφορά στους λόγους δραστηριότητας μεταξύ δύο μονομερών. Στην περίπτωση αυτή εκκινείται πρώτα ο πολυμερισμός του πιο δραστικού μονομερούς, μέχρι εξαντλήσεως της μεγαλύτερης ποσότητας αυτού, στη συνέχεια υπάρχει ένα σημείο στην πολυμερική αλυσίδα που τα δύο μονομερή εναλλάσσονται και στο τελευταίο μέρος της αλυσίδας τα λιγότερο δραστικά μονομερή κυριαρχούν. Κάτι ανάλογο συμβαίνει και στην περίπτωση του νορβορνενίου με το κυκλοπεντένιο. Ο πολυμερισμός ξεκινά με το πιο δραστικό νορβορνένιο, στη συνέχεια σε κάποιο σημείο της πολυμερικής αλυσίδας τα μονομερή εναλλάσσονται και στο τέλος της αλυσίδας κυριαρχεί το κυκλοπεντένιο, εφόσον έχει εξαντληθεί μετά από ώρα η ποσότητα του νορβορνενίου.

4.7 Επίδραση Τριφαινυλοφωσφίνης στους ομοπολυμερισμούς και συμπολυμερισμούς Νορβορνενίου και Κυκλοπεντενίου

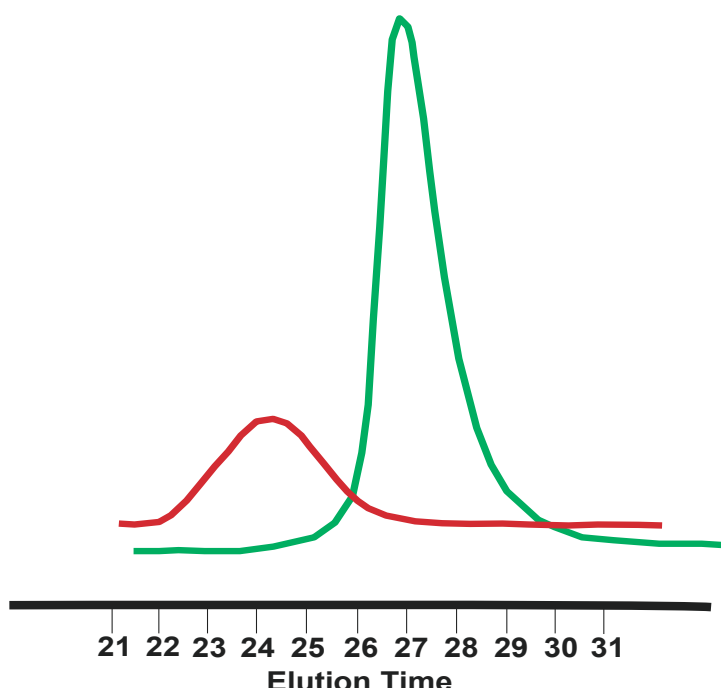
Το γρήγορο στάδιο διάδοσης ενός τυπικού πολυμερισμού ROMP οδηγεί στην δημιουργία ενός μεγάλου εύρους μοριακών κατανομών. Τοποθετώντας στην αντίδραση πολυμερισμού ογκώδεις τριφαινυλοφωσφίνες το στάδιο της διάδοσης γίνεται σημαντικά πιο αργό.

Ο απαρχητής Grubbs 1^{ης} γενιάς διαθέτει δύο ομάδες τρικυκλοεξυλοφωσφίνης PCy₃, μια από τις οποίες πρέπει να φύγει από το μεταλλικό κέντρο ώστε να γίνει ενεργός και να εκκινήσει τον πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου.⁵⁹

Προσθέτωντας περίσσεια φωσφίνης στο διάλυμα η ισοροπία μετατοπίζεται προς την ανενεργή κατάσταση, με άμεσο και λογικό αποτέλεσμα το στάδιο της διάδοσης να γίνεται σημαντικά πιο αργό, χωρίς να επηρεάζεται σημαντικά η ταχύτητα του σταδίου έναρξης. Τα παράπανω οδηγούν σε σημαντική μείωση της μοριακής κατανομής, γεγονός που παρατηρήθηκε τόσο στους ομοπολυμερισμούς του νορβορνενίου και κυκλοπεντενίου όσο και στα μεταξύ τους συμπολυμερή.

Πίνακας 28: Σύγκριση μοριακών κατανομών ομοπολυμερούς PNBE με και χωρίς PPh₃

Ομοπολυμερή NBE	M _w /M _n	M _w /M _n (παρούσια PPh ₃)
	1,6	1,13 1,09



Σχήμα 44: Χρωματογραφήματα GPC ομοπολυμερούς NBE με PPh₃ (πράσινο) και χωρίς PPh₃ (κόκκινο)

Πίνακας 29: Σύγκριση μοριακών κατανομών στατιστικών συμπολυμερών PNBE-co-PCPE με και χωρίς PPh₃

ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΑ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΗ	M_w/M_n	M_w/M_n (παρουσία PPh₃)
20NBE-80CP	1,6	1,45
40NBE-60CP	1,8	1,79
50NBE-50CP	1,7	1,48
60NBE-40CP	1,9	1,22
80NBE-20CP	1,8/1,7	1,18

Πίνακας 30: Σύγκριση μοριακών κατανομών κατά συστάδες συμπολυμερών PNBE-b-PCPE με και χωρίς PPh₃

Κατά Συστάδες Συμπολυμερή	M_w/M_n	M_w/M_n (παρουσία PPh₃)
50NBE-50CP	1,6	1,5
80NBE-20CP	1,2	1,4

Επομένως σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρούμε ότι με την προσθήκη της PPh₃ επιτυγχάνεται έλεγχος του συστήματος πολυμερισμού (ακόμα και σε δραστικά συστήματα όπως εκείνο του νορβορνεπίου). Ο έλεγχος αυτός οδηγεί σε ομοπολυμερή και συμπολυμερή μικρότερου μοριακού βάρους και σε πιο στενές μοριακές κατανομές.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ομοπολυμερή PNBE και PCPE

Παρασκευάστηκαν τα ομοπολυμερή PNBE και PCPE με καταλύτες Grubbs 1^{ης} και 2^{ης} γενιάς με και χωρίς PPh_3 και μελετήθηκαν τα μοριακά τους χαρακτηριστικά με τη χρήση τεχνικών χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών και φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού. Βρέθηκαν οι ιδανικές συνθήκες και ποσότητες για τη σύνθεση των στατιστικών συμπολυμερών PNBE-co-PCPE με σκοπό την εύρεση των λόγων δραστικότητας.

Στατιστικά συμπολυμερή PNBE-co-PCPE

Παρασκευάστηκαν στατιστικά συμπολυμερή του NBE και του CPE με μεταθετικό πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου με και χωρίς PPh_3 . Ο πολυμερισμός πραγματοποιήθηκε σε διάλυμα διχλωρομεθανίου στους 0°C.

Μελετήθηκαν αναλυτικά τα μοριακά χαρακτηριστικά των συμπολυμερών με τη χρήση τεχνικών χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών και φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού.

Υπολογίστηκαν οι λόγοι δραστικότητας των συμπολυμερών, χρησιμοποιώντας διάφορες γραμμικές γραφικές μεθόδους. Ο λόγος δραστικότητας του NBE ήταν κατά πολύ μεγαλύτερος από εκείνον του CPE σε όλες τις περιπτώσεις (απουσία και παρουσία PPh_3), γεγονός που υποδηλώνει ότι υπάρχει μία κινητική προτίμηση για την ενσωμάτωση του NBE στη δομή του συμπολυμερούς. Αυτό το αποτέλεσμα επιβεβαιώθηκε από τον υπολογισμό του κλάσματος αλληλουχίας των δυάδων των μονομερών.

Κατά συστάδες συμπολυμερή PNBE-b-PCPE

Παρασκευάστηκαν τα κατά συστάδες συμπολυμερή του NBE και του CPE με μεταθετικό πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου με και χωρίς PPh_3 . Ο πολυμερισμός πραγματοποιήθηκε σε διάλυμα διχλωρομεθανίου στους 25°C.

Μελετήθηκαν αναλυτικά τα μοριακά χαρακτηριστικά των συμπολυμερών και όπως προηγούμενως και επιπρόσθετα μελετήθηκαν οι θερμοκρασίες αποικοδόμησης αυτών με μεθόδους θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA).

Ψεύδο-κατά συστάδες συμπολυμερή PNBE-b-PCPE

Παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν τα ψεύδο-κατά συστάδες συμπολυμερή του NBE και του CPE με μεταθετικό πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου και διαπιστώθηκε ότι ο πολυμερισμός ξεκινά με το πιο δραστικό νορβορνένιο, στη συνέχεια σε κάποιο σημείο της πολυμερικής αλυσίδας τα μονομερή εναλλάσσονται και στο τέλος της αλυσίδας κυριαρχεί το κυκλοπεντένιο. Αξίζει να τονιστεί το αυξημένο ποσοστό του κυκλοπεντενίου, σχεδόν ίδιο με εκείνο του νορβορνενίου στο συγκεκριμένο πολυμερισμό. Το CPE έχει μικρή τάση διάνοιξης δακτυλίου και δεν μετέχει ενεργά σε άλλους πολυμερισμούς (π.χ στατιστικά συμπολυμερή).

ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

Πίνακας 31: Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων

Ξενόγλωσσος Όρος	Ελληνικός Όρος
Norbornene	Νορβορνένιο
Cyclopentene	Κυκλοπεντένιο
Dichloromethane	Διχλωρομεθάνιο
Cyclic Olefine Copolymers	Συμπολυμερή Κυκλικών Ολεφινών
Ring Opening Metathesis Polymerization	Πολυμερισμός Μετάθεσης Διάνοιξης Δακτυλίου
Dialkyl imidazolin-2-ylidene	Διάλκυλο ιμιδαζολιν-2-ιλιδενίου
rac-Ethylenebis(η^5 -indenyl)zirconium dichloride	Δίχλωρο διινδένυλο ζirkονοκένιο γεφυρωμένο με αιθυλενομάδα
Methylaluminoxane	Μεθυλοαλουμινοξάνια
N-heterocyclic carbene	N-ετεροκυκλικά καρβένια
Mesitylene	Μεσιτυλένιο
Triphenylphosphine	Τριφαινυλοφωσφίνη
Nuclear Magnetic Resonance	Η Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού
Gel Permeation Chromatography	χρωματογραφία απόκλεισμού μεγεθών
Differential Scanning Calorimetry	Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης
Thermal Gravimetric Analysis	Θερμοσταθμική Ανάλυση
Flame drying	Ξήρανση με Χρήση Φλόγας
Glove Box	Στεγανός Θάλαμος με Γάντια

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

Πίνακας 32: Ακρωνύμια και ανάπτυξη τους

NBE	Norbornene
CPE	Cyclopentene
PNBE	Poly norbornene
PCPE	Poly cyclopentene
PNBE-co-PCPE	Poly(norbornene-co-cyclopentene)
PNBE-b-PCPE	Poly(norbornene-block-cyclopentene)
COC	Cyclic Olefine Copolymerization
PE	Poly ethylene
ROMP	Ring Opening Metathesis Polymerization
NHCs	N-Heterocyclic Carbenes
PET	Polyethylene terephthalate
PC	Polycarbonates
PP	Poly propylene
HDPE	High Density Poly ethylene
LDPE	Low Density Poly ethylene
ABS	Acrylonitrile butadiene styrene
SBR	Styrene Butadiene Rubber
EVA	Ethylene vinyl acetate
MAO	methylaluminoxane
PDI	Polydispersity index
GPC	Gel Permeation Chromatography
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
DSC	Differential Scanning Calorimetry
TGA	Thermogravimetric analysis

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. A.C. Yeh, Free Radical-Induced and Pd(II) Complexes-Catalyzed Poly(norbornene) Formation, *Journal of the Chinese Chemical Society*, Vol.50, no.5, 2003, pp. 959.
2. B. Berchtold, V. Lozan, P.G. Lassahn, C. Janiak, Nickel(II) and palladium(II) complexes with α -dioxime ligands as catalysts for the vinyl polymerization of norbornene in combination with methylaluminoxane, tris(pentafluorophenyl)borane, or triethylaluminum cocatalyst systems, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol.40, no.21, 2002, pp. 3604-3614.
3. C. Janiak, P.G. Lassahn, V. Lozan, Metal Complexes for the Vinyl Addition Polymerization of Norbornene: New Compound Classes and Activation Mechanism with $B(C_6F_5)_3/AlEt_3$, *Macromol. Symp.*, Vol.236, 2006, pp. 88-99.
4. C. Janiak, P.G. Lassahn, The Vinyl Homopolymerization of Norbornene, *Macromol. Rapid Commun.*, Vol.22, 2001, pp. 479-492.
5. N.G. Gaylord, A.B. Deshpande, B.M. Mandal, K. Martan, Poly-2,3 and 2,7-bicyclo[2,2,1]hept-2-enes: Preparation and structures of polynorbornenes, *J. Macromol. Sci. Chem.*, Vol.11, 1997, p.1053
6. J.P. Kennedy, H.S. Makowski, Carbonium Ion Polymerization of Norbornene and Its Derivatives, *J. Macromol. Sci. Chem.*, Vol.1, no.3, 1967, p.345.
7. N.G. Gaylord, B.M. Mandal, K. Martan, Peroxide-induced polymerization of norbornene, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, Vol.14, no.9, 1976, p.555.

8. N.G. Gaylord, A.B. Deshpande, Structure of "vinyl-type" polynorbornenes prepared with Ziegler-Natta catalysts, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, Vol.14, no.10, 1976, p.613.
9. D.A. Barnes, G.M. Benedikt, B.L. Goodall, S.S. Huang, H.A. Kalamarides, S. Lenhard, L.H. McIntosh, K.T. Selvy, R.A. Shick, L.F. Rhodes, Addition Polymerization of Norbornene-Type Monomers Using Neutral Nickel Complexes Containing Fluorinated Aryl Ligands, *Macromolecules*, Vol.36, no.8, 2003, pp. 2623-2632.
10. N. Neureiter, Pyrolysis of 1,1-Dichloro-2-vinylcyclopropane Synthesis of 2-Chlorocyclopentadiene, *J. Org. Chem.*, Vol.24, no.12, 1959, p.2044.
11. W. Doering, E. Von, J.B. Lambert, Thermal Reorganization of a- and b- Thujene: A degenerate rearrangement of the vinylcyclopropane type, *Tetrahedron*, Vol.19, no.12, 1963, pp. 1989-1994.
12. E. Vogel, Kleine Kohlenstoff-Ringe, *Angewandte Chemie*. Vol.72, no.1, 1960, pp. 4-26.
13. R.C. Woodworth, P.S. Skell, The Reactions of Bivalent Carbon Species. Addition of Dihalocarbenes to 1,3-Butadiene, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.79, no.10, 1957, p. 2542.
14. E.M. Mil'vitskaya, A.V. Tarakanova, A.F. Plate, Thermal Rearrangements of Vinylcyclopropanes. *Russ. Chem. Rev.* Vol.45, 1976, pp. 469-478.
15. N.L. Allinger, H. Dodziuk, D.W. Rogers, S.N. Naik, Heats of hydrogenation and formation of some 5-membered ring compounds by molecular mechanics calculations and direct measurements, *Tetrahedron*, Vol.38, no11, 1982, pp. 1593-1597.

16. Krupka, J. Pašek, V. Fíla, J. Patera, Z. Severa, Technology Aspects of the Hydrogenation of Cyclopentadiene to Cyclopentene *Petroleum & Coal*, Vol.47, no.1, 2005, pp. 22-32.
17. (a) S.T. Trzaska, L.B.W. Lee, R.A. Register, Synthesis of Narrow-Distribution "Perfect" Polyethylene and Its Block Copolymers by Polymerization of Cyclopentene, *Macromolecules*, Vol.33, 2000, pp.9215-9221. (b) K. Herz, D.A. Imbrich, J. Unold, G. Xu, M. Speiser, M.R. Buchmeiser, Functional ROMP-Derived Poly(cyclopentene)s, *Macromolecular Chemistry and Physics*, Vol.214, no.13, 2013, pp.1522-1527.
18. S. Collins, W.M. Kelly, The microstructure of poly(cyclopentene) produced by polymerization of cyclopentene with homogeneous Ziegler-Natta catalysts, *Macromolecules*, Vol.25, no.1, 1992, pp. 233-237.
19. K.J. Ivin, J.C. Mol, *Metathesis and Metathesis Polymerization* 1997.
20. S.J. McLain, J. Feldman, E.F. McCord, K.H. Gardner, M.F. Teasley, E.B. Coughlin, K.J. Sweetman, L.K. Johnson, M. Brookhart, Addition Polymerization of Cyclopentene with Nickel and Palladium Catalysts, *Macromolecules*, Vol.31, no.19, 1998, pp. 6705-6707.
21. A.D. McNaught, A. Wilkinson, "Glossary of basic terms in polymer science (IUPAC Recommendations 1996)", *Pure and Applied Chemistry*, Vol.68, 1996, pp. 2287-2311.
22. N. Hadjichristidis, S. Pispas, G. Floudas, Block copolymers: synthetic strategies, physical properties, and applications, Wiley 2003
23. K. J. Ivin, Olefin Metathesis, Academic Press, Inc., London, 1983

24. J.Y. Shin, J.Y. Park, C. Liu, J. He, S.C. Kim, Chemical structure and physical properties of cyclic olefin copolymers, *Pure and Applied Chemistry*, Vol.77, no.5, 2005, pp. 801-814.
25. R. Buchmeiser, I. Ahmad, V. Gurram, P. S. Kumar, Pseudo-Halide and Nitrate Derivatives of Grubbs and Grubbs–Hoveyda Initiators: Some Structural Features Related to the Alternating Ring-Opening Metathesis Copolymerization of Norborn-2-ene with Cyclic Olefins, *Macromolecules*, Vol.44, 2011, pp. 4098-4106.
26. K. Vehlow, M. Lichtenheldt, D. Wang, S. Blechert, M.R. Buchmeiser, Alternating Ring Opening Metathesis Copolymerization of Norborn-2-ene with cis cyclooctene and Cyclopentene, *Chemistry*, Vol.15, no.37, 2009, pp. 9451-9457.
27. T.A Davidson, K.B. Wagener, The polymerization of dicyclopentadiene: an investigation of mechanism, *J. Mol. Cat*, Vol.133, no.1, 1998, pp. 67-74.
28. G. Dall'Asta, G. Motroni, The site of ring cleavage in the ring-opening polymerization of low strained cycloolefins, *Eur. Polym. J.*, Vol.7, no.6, 1971, pp. 707-716.
29. T. Masuda, K. Yamamoto, T. Higashimura, Polymerization of phenylacetylene induced by u.v. irradiation of group 6 transition metal carbonyls, *Polymer*, Vol.23, no.11, 1982, p.1663.
30. 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.*, Vol.102, no.1, 1995, p.7.
31. V. Dragutan, R. Sterck, *Catalytic polymerization of cycloolefines*, Elsevier science B. V. 2000

32. K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, The Mülheim normal-pressure polyethylene process, *Angew. Chem.*, Vol.67, no.19 1955, p.541.
33. R. L. Banks, G. C. Bailey, Olefin Disproportionation. A New Catalytic Process, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, Vol.3, no.3, 1964, p.170.
34. (a) W.L. Truett, D.R. Johnson, I.M. Robinson, B.A. Montague, Polynorbornene by Coördination Polymerization, *J. Am. Soc.*, Vol.82, no.9, 1960, p.2337 (b) N. Calderon, E.A. Ofstead, J.P. Ward, W.A. Judy, K. W. Scott, Olefin metathesis. I. Acyclic vinylenic hydrocarbons, *J. Am. Soc.*, Vol.90, no.15, 1968, p.4133.
35. N. Calderon, H.J. Chen, K.W. Scott, Olefin metathesis - A novel reaction for skeletal transformations of unsaturated hydrocarbons, *Tetradron Lett*, Vol.8, no.34, 1967, p.3327.
36. N. Calderon, E.A. Ofstead, W.A. Judy, Ring-opening polymerization of unsaturated alicyclic compounds, *Polym. Chem.*, Vol.5, no.9, 1967, p.2209.
37. (a) G. Dall'Asta, G. Mazzanti, G. Natta, L. Porri, Anionic-coordinated polymerization of cyclobutene, *Macromol. Chem.*, Vol.56, no.1, 1962, p.224 (b) F.W. Michelotti, W.P. Keaveney, Coordinated polymerization of the bicyclo-[2.2.1]-heptene-2 ring system (norbornene) in polar media, *J. Polym. Sci.*, Vol.3, no.3, 1965, p.895 (c) R.E. Rinehart, H.P. Smith, The emulsion polymerization of the norbornene ring system catalyzed by noble metal compounds, *Polym. Lett.*, Vol.3, no.12, 1965, p.1049.
38. K.J. Ivin, D.T. Lavery, J.L. Rooney, The ^{13}C NMR spectra of poly(1-pentenylene) and poly(1,3-cyclopentenylenevinylene), *Makromol. Chem.*, Vol.178, no.5, 1977, p.1545.

39. (a) E.O. Fiscer, A. Maasbol, On the Existence of a Tungsten Carbonyl Carbene Complex, *Angew. Chem.*, Vol.3, no.8, 1964, p.645 (b) C. P. Casey, T. J. Burkhardt, (Diphenylcarbene)pentacarbonyltungsten(0), *J. Am. Soc.*, Vol.95, no.17, 1973, p.7808.
40. T.R. Howard, J.B. Lee, R.H. Grubbs, Titanium metallacarbene-metallacyclobutane reactions: stepwise metathesis, *J. Am. Soc.*, Vol.102, no.22, 1980, p.6876.
41. (a) R.R. Schrock, J.D. Fellmann, Multiple metal-carbon bonds. 8. Preparation, characterization, and mechanism of formation of the tantalum and niobium neopentylidene complexes, $M(CH_2CMe_3)_3(ChCMe_3)$, *J. Am. Soc.*, Vol.100, no.11, 1978, p.3359 (b) K.C. Wallace, J.C. Dewan, R.R. Schrock, Multiple metal-carbon bonds. 44. Isolation and characterization of the first simple tantalacyclobutane complexes, *Organometallics*, Vol.5, no.10, 1986, p.2162.
42. B.M. Novak, R.H. Grubbs, The ring opening metathesis polymerization of 7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-ene derivatives: a new acyclic polymeric ionophore, *J. Am. Soc.*, Vol.110, no.3, 1988, pp. 960-961.
43. C.J. Schaverien, J.C. Dewan, R.R. Schrock, metal-carbon bonds. 43. Well-characterized, highly active, Lewis acid free olefin metathesis catalysts, *J. Am. Soc.*, Vol.108, no.10, 1986, pp. 2771-2773.
44. S.T. Nguyen, R.H. Grubbs, J.W. Ziller, Syntheses and activities of new single-component, ruthenium-based olefin metathesis catalysts, *J. Am. Soc.*, Vol.115, no.21, 1993, pp. 9858-9859.
45. G.C. Fu, S.T. Nguyen, R.H. Grubbs, Catalytic ring-closing metathesis of functionalized dienes by a ruthenium carbene complex, *J. Am. Soc.*, Vol.115, no.21, 1993, pp. 9856-9857.

46. (a) S.J. Miller, R.H. Grubbs, Synthesis of Conformationally Restricted Amino Acids and Peptides Employing Olefin Metathesis, *J. Am. Soc.*, Vol.117, no.21, 1995, pp. 5855-5856 (b) H.E. Blackwell, R.H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Highly Efficient Synthesis of Covalently Cross-Linked Peptide Helices by Ring-Closing Metathesis, Vol.37, 1998, no.23, pp 3281-3284.
47. L. Dias, S.T. Nguyen, R.H. Grubbs, Well-Defined Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts: Mechanism and Activity, *J. Am. Soc.*, Vol.119, no.17, 1997, pp. 3887-3897.
48. W.A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Kosher, G.R. Artus, Metal Complexes of N-Heterocyclic Carbenes—A New Structural Principle for Catalysts in Homogeneous Catalysis, *J. Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, Vol.34, no.21, 1995, pp. 2371-2374.
49. (a) D.J. Cardin, M.J. Doyle, M.F. Lappert, Rhodium(I)-catalysed dismutation of electron-rich olefins: rhodium(I) carbene complexes as intermediates, *Chem. Commun.*, Vol.16, 1972, p.927 (b) D. J. Cardin, B. Cetinkkay, M. F. Lappert, Transition metal-carbene complexes, *Chem. Rev.*, Vol.72, no.5, 1972, p.545.
50. M. Scholl, T. Trnka, J.P. Morgan, R.H. Grubbs, Increased ring closing metathesis activity of ruthenium-based olefin metathesis catalysts coordinated with imidazolin-2-ylidene ligands, *Tetrahedron Lett*, Vol.40, no.12, 1999, pp. 2247-2250.
51. M.S. Sanford, M. Ulman, R.H. Grubbs, New Insights into the Mechanism of Ruthenium-Catalyzed Olefin Metathesis Reactions, *J. Am. Soc.*, Vol.123, no.4, 2001, pp. 749-750.
52. M.S. Sanford, J.A. Love, R.H. Grubbs, Mechanism and Activity of Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts, *J. Am. Soc.*, Vol.123, no.27, 2001, pp. 6543-6554.

53. Γεώργιος Χ. Φλώρος, *Καταλυτικός Πολυμερισμός Ακόρεστων Οργανικών Υποστρωμάτων με Σύμπλοκες Ενώσεις των Στοιχείων Μετάπτωσης*, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Καπóδοστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα, 2009.
54. T. Trnka, R.H. Grubbs, The Development of L₂X₂RuCHR Olefin Metathesis Catalysts: An Organometallic Success Story, *Acc. Chem. Res.*, Vol.34, no.1, 2001, pp. 18-29.
55. R.H. Grubbs, *Handbook of metathesis*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2003
56. C.W. Bielawski, R.H. Grubbs, Highly Efficient Ring-Opening Metathesis Polymerization (ROMP) Using New Ruthenium Catalysts Containing N-Heterocyclic Carbene Ligands, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol.39, no.16, 2000, pp. 2903-2906.
57. C.W. Bielawski, R.H. Grubbs, Living ring-opening metathesis polymerization, *Prop. Polym. Sci.*, Vol.32, no.1, 2007, pp 1-29
58. C.W. Bielawski, R.H. Grubbs, Increasing the Initiation Efficiency of Ruthenium-Based Ring-Opening Metathesis Initiators: Effect of Excess Phosphine, *Macromolecules*, Vol.34, no.26, 2001, pp. 8838-8840.
59. M.S. Sanford, M. Ulman, R.H. Grubbs, New Insights into the Mechanism of Ruthenium-Catalyzed Olefin Metathesis Reactions, *J. Am. Soc.*, Vol.123, no.4, 2001, pp. 749-750.
60. S.B. Myers, R.A. Register, Synthesis of narrow-distribution polycyclopentene using a ruthenium ring-opening metathesis initiator, *Polymer*, Vol.49, 2008, pp 877-882

61. Κ.Παναγιώτου, *Επιστήμη και τεχνολογία Πολυμερών*, 3η έκδοση, Εκδόσεις Πήγασος, Θεσσαλονίκη, 2006
62. G. Odian, *Principles of Polymerization*, 3rd ed, John Wiley & Sons, Inc., United States of America, 1991, pp.460-463
63. F.R. Mayo, C. Walling, Copolymerization, *Chem. Rev.*, Vol.46, no.2, 1950, pp. 191-287.
64. C. Walling, *Free Radicals in Solutions*, Wiley, New York, 1957, Chapter 4
65. .P.W. Tidwell, G.A. Mortimer, An Improved Method of Calculating Copolymerization Reactivity Ratios, *Journal of Polymer Science: Part A*, Vol. 3, 1965, pp. 369-387
66. M. Fineman, S. Ross, Linear method for determining monomer reactivity ratios in copolymerization Letters, *J Polym Sci A*, Vol.5, no.2, 1950, pp.259–262.
67. T. Kelen, F. Tüdös, Analysis of the Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios. I. A New Improved Linear Graphic Method, *J Macromol Sci A* , Vol.9, no.1, 1975, pp.1–27
68. H.G Barth, J.W. Mays, *Modern Methods of Polymer Characterization*, J. Willey & Sons ed., 1991, ch.11, pp.408-485
69. M.L. Martin, J.J. Delpuech, G.J. Martin, *Practical NMR Spectroscopy*, Heyden & Son ed., 1980, p.834.

70. D.A. Skoog, J.J. Leary, *Principles of Instrumental Analysis*, 4th ed. 1992, ch.14
71. S. T. Balke, *Modern Methods of Polymer Characterization*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1991, Chapter 9
72. U.W. Gedde, *Polymer Physics*, Eds Chapman & Hall, 1995
73. Μ. Βαμβακάκη, Σ. Παρούτη, Κ. Χρυσοπούλου, *Εργαστηριακές ασκήσεις σύνθεσης και χαρακτηρισμού χαλαρών υλικών*, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο, 2004
74. G. R. Heal, Thermogravimetry & Derivative Thermogravimetry, in P.J. Haines (ed.) *Principles of Thermal Analysis & Calorimetry*, ch. 4, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2002, pp. 10-54
75. T.G. Fox, P.J. Flory, Second-Order Transition Temperatures and Related Properties of Polystyrene. I. Influence of Molecular Weight, *J Appl Phys*, Vol.21, no.6, 1950, pp.581-591.

