ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Πολυμερισμός Διάνοιξης Δακτυλίου με χρήση Καταλυτικών Συστημάτων

ΜΑΡΙΑ ΕΥΓΕΝΙΑ ΚΟΥΡΤΗ
ΧΗΜΙΚΟΣ

ΑΘΗΝΑ

ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΣ 2014

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Πολυμερισμός Διάνοιξης Δακτυλίου με χρήση Καταλυτικών Συστημάτων

ΜΑΡΙΑ ΕΥΓΕΝΙΑ ΚΟΥΡΤΗ

Α.Μ.: 271005

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:
ΜΑΡΙΝΟΣ ΠΙΤΣΙΚΑΛΗΣ, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗΣ:

1) **ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΧΑΤΖΗΧΡΗΣΤΙΔΗΣ, Ομότιμος Καθηγητής**

2) **ΜΑΡΙΝΟΣ ΠΙΤΣΙΚΑΛΗΣ, Αναπληρωτής Καθηγητής (επιβλέπων)**

3) **ΕΡΜΟΛΑΟΣ ΙΑΤΡΟΥ, Αναπληρωτής Καθηγητής**

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

1) **ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΧΑΤΖΗΧΡΗΣΤΙΔΗΣ, Ομότιμος Καθηγητής**

2) **ΧΡΙΣΤΙΑΝΑ ΜΗΤΣΟΠΟΥΛΟΥ, Καθηγήτρια**

3) **ΜΑΡΙΝΟΣ ΠΙΤΣΙΚΑΛΗΣ, Αναπληρωτής Καθηγητής (επιβλέπων)**

4) **ΕΡΜΟΛΑΟΣ ΙΑΤΡΟΥ, Αναπληρωτής Καθηγητής**

5) **ΣΑΚΕΛΛΑΡΙΟΥ ΓΕΩΡΓΙΟΣ, Λέκτορας**

6) **ΧΑΤΖΗΧΡΗΣΤΙΔΗ ΜΑΡΓΑΡΙΤΑ, Λέκτορας**

7) **ΠΑΡΑΣΚΕΥΟΠΟΥΛΟΥ ΠΑΤΡΙΝΑ, Λέκτορας**

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 27/01/2014

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η μελέτη του κατιοντικού πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου (Cationic Ring Opening Polymerization, CROP) της 2-μεθυλ-2-οξαζολίνης (methyl oxazoline, MeOx) καθώς και της 2-φαινυλ-2-οξαζολίνης (phenyl oxazoline, PhOx) με σύμπλοκα του ζιρκονίου (Zirconium, Zr) και του αφνίου (Hafnium, Hf) παρουσία κατάλληλων υπερφθοριομένων αρυλοβορανίων ως ενεργοποιητών. Έγιναν κινητικές μελέτες του πολυμερισμού των δύο οξαζολινών, από όπου γίνεται εμφανές ότι τόσο η φύση του ενεργοποιητή όσο και η φύση του συμπλόκου διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην εξέλιξη του πολυμερισμού. Επιπλέον διερευνήθηκε η χρήση αυτών των συστημάτων για τη σύνθεση στατιστικών και δισυσταδικών συμπολυμερών με τις παραπάνω οξαζολίνες καθώς και τη σύνθεση δισυσταδικών και τρισυσταδικών συμπολυμερών με ε-καπρολακτόνη (ε-caprolactone, ε-CL) και αιθυλ-βινυλαιθέρα (ethyl vinyl ether, EVE). Στην περίπτωση των στατιστικών συμπολυμερών υπολογίστηκε ο λόγος δραστικότητας των μονομερών και διαπιστώθηκε τελικά, ότι πρόκειται για «ψεύδο» κατά συστάδες συμπολυμερή. Με πειράματα δυναμικής σκέδασης φωτός έγινε μελέτη συσσωμάτωσης σε στατιστικά συμπολυμερή των οξαζολινών. Επιπροσθέτως, έγινε θερμοσταθμική ανάλυση των στατιστικών συμπολυμερών και σύγκριση των αποτελεσμάτων με αντίστοιχα κατά συστάδες συμπολυμερή. Όσον αφορά τα δισυσταδικά συμπολυμερή των οξαζολινών με EVE ή ε-CL, σε ορισμένες περιπτώσεις παρελήφθησαν μίγματα συμπολυμερών με ομοπολυμερή, λόγω της απενεργοποίησης της πρώτης συστάδας (αντιδράσεις τερματισμού). Αντίθετα η σύνθεση τρισυσταδικών συμπολυμερών των οξαζολινών με EVE και ε-CL ήταν επιτυχής, χωρίς να υπάρξουν αντιδράσεις τερματισμού.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Πολυμερισμός 2-οξαζολινών

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: 2-μεθυλ-2-οξαζολίνη, 2-φαινυλ-2-οξαζολίνη, κατιοντικός πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου, σύμπλοκα ζιρκονίου, κατά συστάδες συμπολυμερή 2-οξαζολινών

ABSTRACT

In this thesis, the cationic ring opening polymerization (CROP) of MeOx and PhOx was investigated using zirconium and hafnium precursor initiators in combination with fluorinated arylborate activators. Initially, kinetic studies experiments were conducted. It was revealed from these experiments that the nature of the initiator and the activator greatly affect the polymerization kinetics. Statistical and block copolymers and copolymers of MeOx and PhOx were subsequently prepared. Measuring the reactivity ratios of MeOx and PhOx in the statistical copolymers it was found that “pseudo” diblock copolymers were actually prepared. The self-assembly of statistical copolymers was studied by dynamic light scattering. In addition, thermogravimetric analysis measurements of statistical and block copolymers were conducted. Diblock and triblock copolymers of MeOx or PhOx with ε-caprolactone, ε-CL and ethyl vinyl ether, EVE were also synthesized. Partial deactivation of the cationically charged first block occurred in some cases leading to bimodal distributions. These termination reactions were not observed during the synthesis of the triblock copolymers, leading to monomodal distributions.

SUBJECT AREA: Polymerization of 2-oxazolines

KEYWORDS: 2-methyl-2-oxazoline, 2-phenyl-2-oxazoline, cationic ring opening polymerization, zirconium complexes, diblock copolymers of 2-oxazolines

Αφιερωσεις

Αφιερωμένο στην οικογένειά μου και στους φίλους μου….

Ευχαριστιες

Η διδακτορική διατριβή που κρατάτε στα χέρια σας, εκπονήθηκε στο εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών υπό την επίβλεψη του Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Μαρίνου Πιτσικάλη, τον οποίο θα ήθελα να ευχαριστήσω για τις επιστημονικές του συμβουλές, την καθογήση και την άψογη συνεργασία μας.

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες προς τον Ομότιμο Καθηγητή κ. Νίκο Χατζηχρηστίδη. Πρέπει να αναφέρω τις ευχαριστίες μου προς τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Ερμή Ιατρού και τον Λέκτορα κ. Γεώργιο Σακελλαρίου για τη βοήθεια και τις πολύτιμες συμβουλές τους.

Πρέπει να αναφέρω τις ιδιαίτερες ευχαριστίες μου προς όλους τους συναδέλφους του εργαστηρίου πολυμερών, για τη συνεχή βοήθεια που μου πρόσφεραν και την υποστήριξή τους.

Τέλος, θα ήθελα πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στους φίλους μου για την αγάπη και την κατανόησή τους στις δύσκολες στιγμές και κυρίως την οικογένειά μου για την υποστήριξή τους καθ’όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....9
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ 15
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ.....23
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ 26
ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....30
Ι. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....31
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 31
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....31
1.1 Σημασία των πολυμερικών υλικών στη σύγχρονη κοινωνία. 31
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΕΙΔΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ. ΙΣΤΟΡΙΑ, ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥΣ. 34
2.1 Γενικά περί καταλυτικών συστημάτων. 34
2.2 Πολυμερισμός με μεταλλοκενικούς καταλύτες. 35
2.2.1 Πλεονεκτήματα από τη χρήση μεταλλοκενικών συμπλόκων ως καταλυτών σε αντιδράσεις πολυμερισμού. 36
2.3 Συγκαταλύτες στον πολυμερισμό με μεταλλοκένια. Τρόπος δράσης. 37
2.3.1 Συγκαταλύτες ενώσεων βορίου σε καταλυτικά συστήματα πολυμερισμού. Δομή και ρόλος. 38
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΜΕ ΖΙΡΚΟΝΟΚΕΝΙΚΟΥΣ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ.....41
3.1 Πολυμερισμός ολεφινών με ζιρκονοκένια. 42
3.2 Πολυμερισμός πολικών μονομερών με ζιρκονοκενικούς καταλύτες..42
3.2.1 Χαρακτηριστικά και ιδιότητες. 42
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΟΞΑΖΟΛΙΝΕΣ. ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ, ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ, ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ.44
4.1 Προτεινόμενος μηχανισμός για τον κατιοντικό πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου (Cationic Ring Opening Polymerization, CROP) των 2-υποκατεστημένων-2-οξαζολινών. 44
4.2 Βιολογικές εφαρμογές των πολυ(2-οαξαζολινών)[14] 46
4.2.1 Πολυ(2-οξαζολίνες) ως λιποπολυμερή. 46

4.2.2 Αποφυγή του μονοπυρηνικού φαγοκυτταρικού συστήματος (Mononuclear Phagocyte System, MPS) από οξαζολινικά πολυμερικά-λιπιδικά συμπλέγματα. 49

4.2.3 Τεχνολογία μεμβρανών. 50

4.2.4 Πολυδιαμερισματοποιημένα συστήματα. 54

4.2.5 Φορείς αποτελούμενοι από πολυ(οξαζολίνη) για τη μεταφορά γενετικού υλικού. 55

4.2.6 Συστήματα μεταφοράς, αποτελούμενα από πολυ(2-οξαζολίνες) υψηλής χωρητικότητας, για υδρόφοβα φάρμακα. 58

4.2.7 Αντιμικροβιακά πολυμερή. 60

4.2.8 Απόκριση των πολυ(2-οξαζολινών) και των μικυλλίων τους σε εναλλαγές θερμοκρασιών και pH. 60

4.3 Συστήματα απαρχητών και μέθοδοι πολυμερισμού των 2-οξαζολινών. 65

4.3.1 Μελέτη της κινητικής του κλασικού κατιοντικού πολυμερισμού της 2-μεθυλ-2-οξαζολίνης. 65

4.3.2 Κατιοντικός πολυμερισμός για τη σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών πολυ(2-οξαζολινών). 65

4.3.3 Κατιοντικός πολυμερισμός για τη σύνθεση τυχαίων συμπολυμερών πολυ(2-οξαζολινών). 68

4.3.4 Κατιοντικός πολυμερισμός για τη σύνθεση αστεροειδών πολυ(2-αιθυλ-2-οξαζολινών). 70

4.3.5 Σύνθεση αμφίφιλων βαθμωτών συμπολυμερών με φθοριωμένη PhOx. 72

4.3.6 Χημεία Click και πολυ(2-οξαζολίνες). 74

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 77

ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ 77

5.1. Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών, SEC 77

5.2. Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου, ^{1}H-NMR 78

5.3. Θερμικές μέθοδοι ανάλυσης 80

5.3.1. Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης, DSC 80

5.3.2. Θερμοσταθμική ανάλυση, TGA 82

5.4. Φασματοσκοπία υπεριώδους ακτινοβολίας 83

5.5. Δυναμική σκέδαση φωτός 84

ΙΙ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ 89

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 89

1.1 Εισαγωγή – Σκοπός της εργασίας 89

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 91

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ 91

2.1. Χρησιμοποιούμενες τεχνικές – Συνθήκες αντίδρασης απαρχητή / ενεργοποιητή 91

2.1.1. Τεχνική αδρανούς ατμόσφαιρας 91

2.1.2. Τεχνική υψηλού κενού 93

2.2. Πρώτες ύλες συστημάτων πολυμερισμού – Παρασκευές – Διεργασίες καθαρισμού 94

2.2.1. Διεργασίες καθαρισμού διαλυτών 94

2.2.2. Καθαρισμός μονομερών 94

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. 96

Συνθετική πορεία αντιδράσεων – Μοριακός χαρακτηρισμός 96

3.1. Ομοπολυμερισμοί οξαζολινών με τα συστήματα απαρχητών / ενεργοποιητών: 1a, 1b, 3b, 5b, 4b και 2b. 96

3.1.1. Ομοπολυμερισμός της 2-μεθυλ-2-οξαζολίνης (MeOx) με Cp_2ZrMe_2 / $B(C_6F_5)_3$ (1a). 96

3.1.2. Ομοπολυμεριμός της 2-φαινυλ-2-οξαζολίνης (PhOx) με 1b, 3b, 5b, 4b και 2b. 97

3.2. Πειράματα κινητικής μελέτης του κατιοντικού πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου των οξαζολινών. 97

3.2.1. Πειράματα κινητικής μελέτης του κατιονικού πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου της 2-μεθυλ-2-οξαζολίνης (MeOx) με 1a. 98

3.2.2. Πειράματα κινητικής μελέτης του κατιοντικού πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου της 2-μεθυλ-2-οξαζολίνης (MeOx) με 4b. 98

3.2.3. Πειράματα κινητικής μελέτης του κατιοντικού πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου της 2-φαινυλ-2-οξαζολίνης (PhOx) με 1b.....99

3.3.1. Σύνθεση στατιστικών συμπολυμερών 2-μεθυλ-2-οξαζολίνης / 2-φαινυλ-2-οξαζολίνης. PMeOx-stat-PPhOx 100

3.3.2. Μελέτη της αυτοοργάνωσης στατιστικών συμπολυμερών PMeOx-stat-PPhOx. 101

3.4. Σύνθεση δισυσταδικών συμπολυμερών των οξαζολινών. PMeOx-b-PPhOx ΚΑΙ PPhOx-b-PMeOx.....103

3.5. Σύνθεση δισυσταδικών συμπολυμερών της ε-καπρολακτόνης (ε-CL) με τη 2-μεθυλ-2-οξαζολίνη και τη 2-φαινυλ-2-οξαζολίνη. Pε-CL-b-PMeOx, Pε-CL-b-PPhOx 104

3.6. Σύνθεση δισυσταδικών συμπολυμερών του αιθυλ-βινυλ-αιθέρα (EVE) με τη 2-μεθυλ-2-οξαζολίνη και τη 2-φαινυλ-2-οξαζολίνη. PEVE-b-PMeOx, PEVE-b-PPhOx 105

3.7. Σύνθεση τρισυσταδικών τριπολυμερών της ε-καπρολακτόνης, της 2-μεθυλ-2-οξαζολίνης ή/και της 2-φαινυλ-2-οξαζολίνης και του αιθυλ-βινυλ-αιθέρα. Pε-CL-b-PMeOx-b-PEVE και Pε-CL-b-PPhOx-b-PEVE.....106

3.8. Τεχνικές μοριακού χαρακτηρισμού 107

3.8.1. Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών, SEC 107

3.8.2. Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου, ^{1}H-NMR 108

3.8.3. Θερμικές μέθοδοι ανάλυσης 108

3.8.4. Φασματοσκοπία υπεριώδους ακτινοβολίας, UV 109

3.8.5. Δυναμική σκέδαση φωτός, DLS 109

III. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....111

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 111

ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....111

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 112

2.1. Παρασκευή ομοπολυμερούς PMeOx 112

2.2. Παρασκευή ομοπολυμερούς PPhOx 113

2.3. Πειράματα κινητικής μελέτης του κατιοντικού πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου της MeOx. 116

2.4. Πειράματα κινητικής μελέτης του κατιοντικού πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου της PhOx. 126

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 134

3.1. Σύνθεση στατιστικών συμπολυμερών 2-μεθυλ-2-οξαζολίνης / 2-φαινυλ-2-οξαζολίνης, PMeOx-stat-PPhOx 134

3.1.1. Υπολογισμός των λόγων δραστικότητας των PMeOx-stat-PPhOx 135

3.1.2. Μελέτη αυτο-οργάνωσης των PMeOx-stat-PPhOx σε διαλύτη νερό με δυναμική σκέδαση φωτός (DLS) 141

3.1.3. Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) των PMeOx-stat-PPhOx. 147

3.2. Σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών PMeOx-b-PPhOx, PPhOx-b-PMeOx με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή (t-butylCp)2HfMe2 / [Me2NHPh]+[B(C6F5)4]- (4b).....150

3.3. Σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών Pε-CL-b-PMeOx, Pε-CL-b-PPhOx.....154

3.3.1 Σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών Pε-CL-b-PMeOx.....154

3.3.2 Σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών Pε-CL-b-PPhOx 162

3.4. Σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών PEVE-b-PMeOx, PEVE-b-PPhOx.....165

3.4.1. Σύνθεση ομοπολυμερούς PEVE με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή Cp_2ZrMe_2 / $[Me_2NHPh]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (3) 165

3.4.2. Σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερούς PEVE-b-PMeOx 166

3.4.3. Σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών PEVE-b-PPhOx 166

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 171

ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΡΙΣΥΣΤΑΔΙΚΩΝ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΑΠΟ Pε-CL, PMeOx ή PPhOx ΚΑΙ PEVE 171

4.1. Σύνθεση τρισυσταδικού συμπολυμερούς Pε-CL-b-PMeOx-b-PEVE . 171

4.2. Σύνθεση τρισυσταδικού συμπολυμερούς Pε-CL-b-PPhOx-b-PEVE172

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 175

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ 175

Συντμήσεις – Αρκτικόλεξα – Ακρωνύμια 179

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι 181

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Τρόπος δράσης των βορανικών συγκαταλυτών. 39

Σχήμα 2: Μήκη δεσμών (σε Å) για το ιοντικό ζεύγος μεταλλοκενικού κατιόντος – βορανικού ανιόντος, σε στερεά φάση.....40

Σχήμα 3: Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού του ζωντανού κατιοντικού πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου της 2-υποκατεστημένης οξαζολίνης. 45

Σχήμα 4: Δομές και σχηματική αναπαράσταση του P(EtOx40-stat-PhOx20) (αριστερά) και P(EtOx40-stat-F2PhOx20) (δεξιά) των στατιστικών βαθμωτών συμπολυμερών. 74

Σχήμα 5: Σχηματική αναπαράσταση του ζωντανού CROP των 2-υποκατεστημένων-2-οξαζολινών με τοζυλικούς απαρχητές.....75

Σχήμα 6: 1,3-Διπολική κυκλοπροσθήκη της ακετυλιωμένης πολυ(2-αιθυλ-2-οξαζολίνης) και διάφορων αζιδικών ενώσεων προς σχηματισμό 1,2,3-τριαζολοσυζευγμένων προϊόντων 76

Σχήμα 7. Σχηματική απεικόνιση απαρχητών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή. 111

Σχήμα 8. Αντίδραση πολυμερισμού της MeOx με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή Cp2ZrMe2 / B(C6F5)3 (1a).....112

Σχήμα 9. Αντίδραση πολυμερισμού της PhOx με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή $(t\text{-butylCp})_2HfMe_2$ / $[Me_2NHPh]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (4b).....114

Σχήμα 10. Γενικός μηχανισμός κατιοντικού πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου των 2-οξαζολινών με μεταλλοκενικά συστήματα. 116

Σχήμα 11. Χρωματογραφήματα αποκλεισμού μεγεθών της MeOx από την μελέτη της κινητικής με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή (1a).....117

Σχήμα 12. Χρωματογραφήματα αποκλεισμού μεγεθών της MeOx από την μελέτη της κινητικής με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή (4b).....118

Σχήμα 13: Διάγραμμα μεταβολών των μέσων μοριακών βαρών κατ' αριθμόν (●) και της διασποράς (Đ) αυτών συναρτήσει του χρόνου για τη μελέτη της κινητικής της PMeOx με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή (1a). 119

Σχήμα 14: Διάγραμμα μεταβολής της % απόδοσης συναρτήσει του χρόνου για τη μελέτη της κινητικής της PMeOx με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή (1a). 119

Σχήμα 15. Διάγραμμα μεταβολής των μέσων μοριακών βαρών κατ' αριθμόν (●) και της διασποράς αυτών (Đ) συναρτήσει του χρόνου για τη μελέτη της κινητικής της PMeOx με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή (4b). 120

Σχήμα 16. Διάγραμμα μεταβολής της % απόδοσης συναρτήσει του χρόνου για τη μελέτη της κινητικής της PMeOx με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή (4b). 120

Σχήμα 17. Διάγραμμα μεταβολής των μέσων μοριακών βαρών κατ' αριθμόν συναρτήσει του χρόνου για τη σύγκριση των κινητικών της PMeOx με τα συστήματα απαρχητών / ενεργοποιητών (1a), (1b) και (4b). 121

Σχήμα 18. Διάγραμμα μεταβολής των διασπορών των μοριακών βαρών κατ' αριθμόν συναρτήσει του χρόνου για τη σύγκριση των κινητικών της PMeOx με τα συστήματα απαρχητών / ενεργοποιητών (1a), (1b) και (4b).....121

Σχήμα 19. Διάγραμμα μεταβολής της % απόδοσης συναρτήσει του χρόνου για τη σύγκριση των κινητικών της PMeOx με τα συστήματα απαρχητών / ενεργοποιητών (1a), (1b) και (4b). 122

Σχήμα 20: Διάγραμμα μεταβολής των μέςων μοριακών βαρών κατ' αριθμόν συναρτήσει της % απόδοσης για τη σύγκριση των κινητικών της PMeOx με τα συστήματα απαρχητών / ενεργοποιητών (1a), (1b) και (4b). 122

Σχήμα 21: Αλληλεπίδραση του μεταλλοκενικού συστήματος με τα φθοριωμένα αρυλοβοράνια. 123

Σχήμα 22: Μη αντιστρεπτός ανασυνδυασμός του καρβοκατιοντικού άκρου της πολυμερικής αλυσίδας με το ανιόν $[MeB(C_6F_5)_3]^-$. 124

Σχήμα 23: Αντιδράσεις μεταφοράς αλυσίδας μεταξύ μακροκατιοντικών αλυσίδων και του μονομερούς, της MeOx στη συγκεκριμένη περίπτωση. ...126

Σχήμα 24: Χρωματογραφήματα αποκλεισμού μεγεθών της PhOx από την μελέτη της κινητικής με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή (1b).....127

Σχήμα 25: Χρωματογραφήματα αποκλεισμού μεγεθών της PhOx από την μελέτη της κινητικής με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή (4b).....128

Σχήμα 26: Διάγραμμα μεταβολής των μέσων μοριακών βαρών κατ' αριθμόν (●) και της διασποράς αυτών (Đ) συναρτήσει του χρόνου για τη μελέτη της κινητικής της PPhOx με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή (1b).....128

Σχήμα 27: Διάγραμμα μεταβολής της % απόδοσης συναρτήσει του χρόνου για τη μελέτη της κινητικής της PPhOx με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή (1b). 129

Σχήμα 28: Διάγραμμα μεταβολής των μέσων μοριακών βαρών κατ' αριθμόν (●) και της διασποράς αυτών (Đ) συναρτήσει του χρόνου για τη μελέτη της κινητικής της PPhOx με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή (4b).....129

Σχήμα 29: Διάγραμμα μεταβολής της % απόδοσης συναρτήσει του χρόνου για τη μελέτη της κινητικής της PPhOx με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή (4b). 130

Σχήμα 30: Διάγραμμα των μοριακών βαρών κατ' αριθμόν συναρτήσει του χρόνου για τη σύγκριση των κινητικών της PPhOx με τα συστήματα απαρχητών / ενεργοποιητών (1a), (1b) και (4b).....130

Σχήμα 31: Διάγραμμα των διασπορών των μοριακών βαρών κατ' αριθμόν συναρτήσει του χρόνου για τη σύγκριση των κινητικών της PPhOx με τα συστήματα απαρχητών / ενεργοποιητών (1a), (1b) και (4b). 131

Σχήμα 32: Διάγραμμα της % απόδοσης συναρτήσει του χρόνου για τη σύγκριση των κινητικών της PPhOx με τα συστήματα απαρχητών / ενεργοποιητών (1a), (1b) και (4b). 131

Σχήμα 33: Διάγραμμα των μοριακών βαρών κατ' αριθμόν συναρτήσει της % απόδοσης για τη σύγκριση των κινητικών της PPhOx με τα συστήματα απαρχητών / ενεργοποιητών (1a), (1b) και (4b). 132

Σχήμα 34: Ακολουθία των δυάδων συναρτήσει του μοριακού κλάσματος της MeOx των συμπολυμερών PMeOx-stat-PPhOx: M_M-M_M (■), M_P-M_P (●), M_M-M_P (▲). 140

Σχήμα 35: Γραφική παράσταση του συντελεστή διάχυσης D συναρτήσει της συγκέντρωσης C των διαλυμάτων του PMeOx-stat-PPhOx 85% - 15% mol. 142

Σχήμα 36: Γραφική παράσταση της υδροδυναμικής ακτίνας R_h συναρτήσει της θερμοκρασίας (T) στις 90° για τη συγκέντρωση C_2=4,18 · 10^{-3} g/ml του PMeOx-stat-PPhOx 85% - 15% mol. 143

Σχήμα 37: Γραφική παράσταση της υδροδυναμικής ακτίνας R_h συναρτήσει της θερμοκρασίας (T) στις 90° για τη συγκέντρωση C_4=8,26 · 10^{-3} g/ml του PMeOx-stat-PPhOx 85% - 15% mol. 143

Σχήμα 38: Γραφική παράσταση της υδροδυναμικής ακτίνας R_h συναρτήσει της θερμοκρασίας (T) στις 90° για τη συγκέντρωση C_5=10,2 · 10^{-3} g/ml του PMeOx-stat-PPhOx 85% - 15% mol. 144

Σχήμα 39: Γραφική παράσταση του συντελεστή διάχυσης D συναρτήσει της συγκέντρωσης C των διαλυμάτων του PMeOx-stat-PPhOx 98% - 2% mol. 145

Σχήμα 40: Γραφική παράσταση της υδροδυναμικής ακτίνας R_h συναρτήσει της θερμοκρασίας (T) στις 90° για τη συγκέντρωση C_4=18,993 · 10^{-3} g/ml του PMeOx-stat-PPhOx 98% - 2% mol. 146

Σχήμα 41: Γραφική παράσταση της υδροδυναμικής ακτίνας R_h συναρτήσει της θερμοκρασίας (T) στις 90° για τη συγκέντρωση C_5=25,104 · 10^{-3} g/ml του PMeOx-stat-PPhOx 98% - 2% mol. 146

Σχήμα 42: Διάγραμμα θερμικής αποικοδόμησης του συμπολυμερούς PMeOx-stat-PPhOx 85%-15%. 148

Σχήμα 43: Διάγραμμα θερμικής αποικοδόμησης του συμπολυμερούς PMeOx-stat-PPhOx 38%-62%. 148

Σχήμα 44: Διάγραμμα θερμικής αποικοδόμησης του συμπολυμερούς PMeOx-stat-PPhOx 61%-39%. 149

Σχήμα 45: Διάγραμμα θερμικής αποικοδόμησης του ομοπολυμερούς PPhOx. 149

Σχήμα 46: Διάγραμμα θερμικής αποικοδόμησης του ομοπολυμερούς PMeOx. 149

Σχήμα 47: Διάγραμμα θερμικής αποικοδόμησης κατά συστάδες συμπολυμερούς PPhOx-b-PMeOx. 150

Σχήμα 48: Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών του PPhOx-b-PMeOx πριν τον διαχωρισμό με THF (μαύρο, κορυφή με ώμο) και χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών του καθαρού PPhOx-b-PMeOx (κόκκινο). 152

Σχήμα 49: Φάσμα ^{1}H NMR του δισυσταδικού συμπολυμερούς PPhOx-b-PMeOx. 153

Σχήμα 50: Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών του κατά συστάδες συμπολυμερούς Pε-CL-b-PMeOx που συντέθηκε με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή 3b (Δείγμα 1, Πίνακας 30). 156

Σχήμα 51: Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών του κατά συστάδες συμπολυμερούς Pε-CL-b-PMeOx που συντέθηκε με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή 6b (Δείγμα 2, Πίνακας 30). 156

Σχήμα 52: Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών του μίγματος των κατά συστάδες συμπολυμερών Pε-CL-b-PMeOx που συντέθηκαν με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή 3a (Δείγμα 3, Πίνακας 30). 157

Σχήμα 53: Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών του μίγματος των κατά συστάδες συμπολυμερών Pε-CL-b-PMeOx που συντέθηκαν με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή 1c (Δείγμα 4, Πίνακας 30). 157

Σχήμα 54: Χρωματογραφήματα αποκλεισμού μεγεθών των κατά συστάδες συμπολυμερών Pε-CL-b-PMeOx 1, 2 και 4. (Πίνακας 31) 160

Σχήμα 55: Φάσμα ^{1}H NMR του δισυσταδικού συμπολυμερούς Pε-CL-b-PMeOx (2). (Πίνακας 31) 160

Σχήμα 56: Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών των δειγμάτων (1) και (3) Pε-CL-b-PPhOx. (Πίνακας 33) 163

Σχήμα 57: Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών του δείγματος Pε-CL-b-PPhOx (2). (Πίνακας 33) 164

Σχήμα 58: Φάσμα ^{1}H NMR του δείγματος Pε-CL-b-PPhOx (1). 164

Σχήμα 59: Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών του δείγματος PEVE-b-PPhOx (1). (Πίνακας 35) 168

Σχήμα 60: Φάσμα 1H-NMR του δισυσταδικού πολυμερούς PEVE-b-PPhOx (1). (Πίνακας 35) 168

Σχήμα 61: Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών των δειγμάτων PEVE-b-PPhOx (2) και (3). (Πίνακας 35) 169

Σχήμα 62: Φάσμα 1H-NMR του δισυσταδικού πολυμερούς PEVE-b-PPhOx (3). (Πίνακας 34) 169

Σχήμα 63: Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών του δείγματος PEVE-b-PPhOx (4) το οποίο οδηγεί σε μίγμα προϊόντων. (Πίνακας 35) 170

Σχήμα 64: Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών του δείγματος PEVE-b-PPhOx (4), μετά από καθαρισμό του δείγματος με αιθέρα, όπου παρουσιάζεται το διαλυτό στον αιθέρα κλάσμα του πολυμερούς και από το 1H NMR διαπιστώνουμε ότι πρόκειται για PEVE. 170

Σχήμα 65: Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών του δείγματος PEVE-b-PPhOx (4), μετά από καθαρισμό του δείγματος με αιθέρα, όπου παρουσιάζεται το αδιάλυτο στον αιθέρα κλάσμα του πολυμερούς 170

Σχήμα 66: Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών του τρισυσταδικού συμπολυμερούς Pε-CL-b-PMeOx-b-PEVE. 172

Σχήμα 67: Φάσμα ^{1}H-NMR του τρισυσταδικού συμπολυμερούς Pε-CL-b-PMeOx-b-PEVE. 172

Σχήμα 68: Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών του τρισυσταδικού συμπολυμερούς Pε-CL-b-PPhOx-b-PEVE. 173

Σχήμα 69: Φάσμα 1H-NMR του τρισυσταδικού συμπολυμερούς Pε-CL-b-PPhOx-b-PEVE..... 174

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Σχηματική αναπαράσταση μίας μονομερικής μονάδας 2-R-2-οξαζολίνης, όπου R ένας υποκατάστατης 181

Εικόνα 2: Αλληλεπίδραση πρόδρομης μορφής καταλύτη – συγκαταλύτη. ... 181

Εικόνα 3: Κινητικές πορείες του ζεύγους μεταλλοκενικού κατιόντος – βορανικού ανιόντος, σε διάλυμα. 181

Εικόνα 4: Προτεινόμενοι μηχανισμοί για τον πολυμερισμό της ε-CL με τη χρήση ζιρκονοκενικού καταλυτικού συστήματος. 182

Εικόνα 5: Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης της πολυ(2-οξαζολίνης)/DSPE (DSPE=δι-στεαροϋλφωσφατιδυλαιθανολαμίνη, TEA=τριαιθανολαμίνη, DCC=N,N'-δικυκλοεξυλοκαρβοδιιμίδιο, HOSu=N-υδροξυηλεκτριμίδιο). 182

Εικόνα 6: Σύνθεση χιτινικών παραγώγων αποτελούμενων από πλευρικές αλυσίδες πολυ(2-αλκυλ-2-οξαζολίνης). 183

Εικόνα 7: Σύνθεση συμπολυμερούς PEG-b-PEI δια μέσου PMeOx. 183

Εικόνα 8: Σύνθεση της πολυ(2-αιθυλ-2οξαζολίνης)-b-πολυ(αιθυλενοϊμίνης). 183

Εικόνα 9: Η ομόλογη σειρά των πολυ(2-αλκυλ-2-οξαζολινών) στην οποία καταμερίζεται το πολικό αμιδικό μοτίβο κατά σειρά μειούμενης διαλυτότητας στο νερό καθώς αυξάνεται το μήκος της 2-άλκυλο πλευρικής ομάδας. Οι πολυοξαζολίνες με ενδιάμεσο μήκος πλευρικών ομάδων εμφανίζουν θερμοκρασιακή εξάρτηση για την διάλυση τους (lower critical solution temperature,LCST). 184

Εικόνα 10: των μονομερών της οξαζολίνης που χρησιμοποιήθηκαν. 184

Εικόνα 11: α. προσαρμόζεται αντλία κενού, β. παρέχεται αδρανές αέριο, γ. παγίδα υγρού αζώτου, δ. γραμμή εργασίας, ε. ειδική διπλή στρόφιγγα Teflon, στ. ειδικός σωλήνας από αδρανή πολυμερικά υλικά 184

Εικόνα 12: Φιάλη τύπου Schlenk. Από το σημείο Α η φιάλη προσαρμόζεται στη γραμμή αργού κενού. Στο σημείο Β υπάρχει στρόφιγγα Teflon, ενώ στο σημείο Γ η φιάλη φέρει εσμυρισμένο στόμιο. 185

Εικόνα 13: Σχηματική αναπαράσταση γραμμής υψηλού κενού. 185

Εικόνα 14: Σχηματική αναπαράσταση αντλίας διαχύσεως ατμών υδραργύρου. 185

Εικόνα 15: Γραφική παράσταση για την εύρεση των λόγων δραστικότητας με τη μέθοδο Finemann - Ross (F – R). 186

Εικόνα 16: Γραφική παράσταση για την εύρεση των λόγων δραστικότητας με τη μέθοδο αντίστροφης Finemann - Ross (i F – R). 186

Εικόνα 17: Γραφική παράσταση για την εύρεση των λόγων δραστικότητας με τη μέθοδο Kelen – Tüdos (K – T). 186

Εικόνα 18: Κατιοντικός πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου της PhOx και της MeOx για την σύνθεση του κατά συστάδες συμπολυμερούς PPhOx-b-PMeOx με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή (4b). 187

Εικόνα 20: Αντίδραση σύνθεσης του πολυμερούς Pε-CL-b-PPhOx. 188

Εικόνα 21: Αντίδραση σύνθεσης του πολυμερούς PEVE-b-PPhOx. 188

Εικόνα 22: Αντίδραση σύνθεσης του κατά συστάδες συμπολυμερούς Pε-CL-b-PPhOx-b-PEVE.....189

Εικόνα 23: Αντίδραση σύνθεσης του κατά συστάδες συμπολυμερούς Pε-CL-b-PPhOx-b-PEVE.....189

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Τα μονομερή των 2-υποκατεστημένων οξαζολινών που συντέθηκαν. 66

Πίνακας 2. Συστήματα απαρχητών / ενεργοποιητών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα Διατριβή. 90

Πίνακας 3. Αντιδραστήρια και ποσότητες για τον ομοπολυμερισμό της 2-μεθυλ-2-οξαζολίνης με Cp2ZrMe2 / B(C6F5)3. 96

Πίνακας 4. Αντιδραστήρια και ποσότητες για τον ομοπολυμερισμό της 2-φαινυλ-2-οξαζολίνης με Cp_2ZrMe_2 / $[Me_2NHPh]^+[B(C_6F_5)_4]^-$. 97

Πίνακας 5. Αντιδραστήρια και ποσότητες για τα πειράματα της κινητικής μελέτης του πολυμερισμού της 2-μεθυλ-2-οξαζολίνης με Cp_2ZrMe_2 / $B(C_6F_5)_3$. 98

Πίνακας 6. Αντιδραστήρια και ποσότητες για τα πειράματα της κινητικής μελέτης του πολυμερισμού της 2-μεθυλ-2-οξαζολίνης με $[(t\text{-butylCp})]_2Hf(Me)_2$ / $[Me_2NHPh]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ 98

Πίνακας 7. Αντιδραστήρια και ποσότητες για τα πειράματα της κινητικής μελέτης του πολυμερισμού της 2-φαινυλ-2-οξαζολίνης με Cp_2ZrMe_2 / $[Me_2NHPh]^+[B(C_6F_5)_4]^-$. 99

Πίνακας 8. Αντιδραστήρια και ποσότητες για τα πειράματα της κινητικής μελέτης του πολυμερισμού της 2-φαινυλ-2-οξαζολίνης με $[(t\text{-butylCp})]_2Hf(Me)_2$ / $[Me_2NHPh]^+[B(C_6F_5)_4]^-$. 99

Πίνακας 9. Θεωρητική % mol αναλογία της κάθε οξαζολίνης στο τελικό στατιστικό πολυμερές, συγκέντρωση του μονομερούς και χρόνος πολυμερισμού για αποδόσεις πολυμερισμού μικρότερες του 10%. 101

Πίνακας 10. Θεωρητική % mol αναλογία της κάθε οξαζολίνης στο τελικό στατιστικό πολυμερές, συγκέντρωση του μονομερούς και χρόνος πολυμερισμού για αποδόσεις 100%. 101

Πίνακας 11. Αντιδραστήρια και ποσότητες για τα πειράματα σύνθεσης των δισυσταδικών συμπολυμερών των δύο οξαζολινών με $(t\text{-butylCp})_2Hf(Me)_2$ / $[Me_2NHPh]^+[B(C6F_5)_4]^-$.....104

Πίνακας 12. Αντίδραστήρια και ποσότητες για τα πειράματα σύνθεσης δισυσταδικών συμπολυμερών των δύο οξαζολινών με την ε-καπρολακτόνη. 105

Πίνακας 13. Αντιδραστήρια και ποσότητες για τα πειράματα σύνθεσης δισυσταδικών συμπολυμερών του αιθυλ-βινυλ-αιθέρα με τις δύο οξαζολίνες. 106

Πίνακας 14. Αποτελέσματα πολυμερισμού της MeOx με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή (1a) και (4b). 112

Πίνακας 15. Αποτελέσματα πολυμερισμού της PhOx με τα συστήματα απαρχητή / ενεργοποιητή (1b), (2b), (3b), (4b) και (5b). 114

Πίνακας 16. Αποτελέσματα κινητικής μελέτης του πολυμερισμού της MeOx με το σύστημα (1a). 117

Πίνακας 17. Αποτελέσματα κινητικής μελέτης του πολυμερισμού της MeOx με το σύστημα (4b). 118

Πίνακας 18. Αποτελέσματα κινητικής μελέτης του πολυμερισμού της PhOx με το σύστημα (1b). 126

Πίνακας 19. Αποτελέσματα κινητικής μελέτης του πολυμερισμού της PhOx με το σύστημα (4b). 127

Πίνακας 20. Αποτελέσματα σύνθεσης στατιστικών συμπολυμερών PMeOx-stat-PPhOx με το σύστημα (1b) και για αποδόσεις έως 10%. 134

Πίνακας 21. Αποτελέσματα σύνθεσης στατιστικών συμπολυμερών PMeOx-stat-PPhOx με το σύστημα (1b) για υψηλές αποδόσεις. 135

Πίνακας 22. Αποτελέσματα σύνθεσης στατιστικών συμπολυμερών PMeOx-stat-PPhOx του με το σύστημα (1b) και για αποδόσεις έως 10%.....136

Πίνακας 23. Λόγοι δραστικότητας των στατιστικών συμπολυμερών PMeOx-stat-PPhOx όπως υπολογίζονται από τις γραμμικές μεθόδους F – R, iF – R και K - T. 138

Πίνακας 24. *Δεδομένα για τη δομή των συμπολυμερών* PMeOx-*stat*-PPhOx. 140

Πίνακας 25. Δεδομένα για την γραφική παράσταση της D=f(C).....141

Πίνακας 26. Δεδομένα για την γραφική παράσταση της D=f(C).....145

Πίνακας 27. Αποτελέσματα από την TGA των ομοπολυμερών των 2-οξαζολινών.....147

Πίνακας 28. Αποτελέσματα από την TGA για τα στατιστικά συμπολυμερή PMeOx-stat-PPhOx. 148

Πίνακας 29. Μοριακά χαρακτηριστικά των κατά συστάδες συμπολυμερών των οξαζολινών.....152

Πίνακας 30. Μοριακά χαρακτηριστικά κατά συστάδες συμπολυμερών Pε-CL-b-PMeOx.....155

Πίνακας 31. Μοριακά χαρακτηριστικά κατά συστάδες συμπολυμερών Pε-CL-b-PMeOx με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή Cp_2ZrMe_2 / $B(C_6F_5)_3$ (1a). 159

Πίνακας 32. Θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης και τήξης και θερμότητα τήξης των συμπολυμερών pε-CL-b-pMeOx. 162

Πίνακας 33. Μοριακά χαρακτηριστικά κατά συστάδες συμπολυμερών Pε-CL-b-PPhOx με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή Cp_2ZrMe_2 / $[Ph_3C]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (1c).....163

Πίνακας 34. Συνθήκες αντιδράσεων πολυμερισμού και μοριακά χαρακτηριστικά του PEVE με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή (3). 165

Πίνακας 35. Μοριακά χαρακτηριστικά κατά συστάδες συμπολυμερών PEVE-b-PPhOx με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή Cp_2ZrMe_2 / $[Me_2NHPh]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (1b).....167

Πίνακας 36. Μοριακά χαρακτηριστικά του κατά συστάδες συμπολυμερούς Pε-CL-b-PMeOx-b-PEVE. 171

Πίνακας 37. Μοριακά χαρακτηριστικά του κατά συστάδες συμπολυμερούς Pε-CL-b-PPhOx-b-PEVE..... 173

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η διδακτορική διατριβή διενεργήθηκε στα πλαίσια της περαιτέρω διερεύνησης του πολυμερισμού των 2-οξαζολινών, αφού πρόκειται για ένα αντικείμενο το οποίο ξεκίνησε σε επίπεδο μεταπτυχιακού διπλώματος.

Η εκπόνηση της διατριβής πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας, του Τμήματος Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών υπό την επίβλεψη του αναπληρωτή καθηγητή κ. Μαρίνου Πιτσικάλη, τον οποίο και ευχαριστώ θερμά.

Ι. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Σημασία των πολυμερικών υλικών στη σύγχρονη κοινωνία.

Τα τελευταία χρόνια η μελέτη της δομής και των ιδιοτήτων συγκεκριμένων υλικών που κατακλύζουν τη καθημερινή μας ζωή εμφανίζει ιδιαίτερο τεχνολογικό, επιστημονικό και βιομηχανικό ενδιαφέρον. Αποτέλεσμα αυτού του ενδιαφέροντος είναι η ανάπτυξη μεγάλης ποικιλίας εφαρμογών αυτών των υλικών, από απλές συσκευασίες έως και πιο εξειδικευμένες βιοϊατρικές συσκευές.

Περισσότερο από οποιοδήποτε άλλο είδος παραγωγής πολυμερών, ο καταλυτικός πολυμερισμός έχει βοηθήσει στην ανάπτυξη νέων υλικών, καθώς είναι ο κατεξοχήν εύκολος τρόπος λήψης πλαστικών υλών, τόσο από άποψη κόστους όσο και από άποψη δυνατότητας παραγωγής μεγάλων ποσοτήτων. Παρόλα αυτά, τα καταλυτικά συστήματα που χρησιμοποιήθηκαν στα πρώτα στάδια της ανάπτυξης αυτού του είδους πολυμερισμού παρουσίαζαν ορισμένα σοβαρά μειονεκτήματα, όπως η ετερογένεια του συστήματος, ή η λήψη προϊόντων με μη ικανοποιητικές ιδιότητες (κακός έλεγχος του μοριακού βάρους, αυξημένες κατανομές μοριακών βαρών). Για το λόγο αυτό οι επιστήμονες γρήγορα προσπάθησαν να βρουν νέα συστήματα πολυμερισμού, ικανά να εξαλείψουν τα μειονεκτήματα αυτά, με αποτέλεσμα να οδηγηθούν σε διαρκώς και πιο εξελιγμένους καταλύτες, με όλο και καλύτερες ιδιότητες. Καθοριστικό ρόλο στην πορεία αυτή έπαιξαν τα συστήματα των καταλυτών, τα οποία χρησιμοποιούνται πλέον κατά κόρον από τη βιομηχανία για την παραγωγή πολυολεφινών, αλλά ακόμα και πιο πολύπλοκων πολυμερικών δομών, ενώ τα τελευταία χρόνια μια νέα γενιά καταλυτών με τεράστιο εύρος εφαρμογών έχει αναδειχθεί, οδηγώντας μάλιστα τους θεμελιωτές της μέχρι την ανώτατη διάκριση του βραβείου Nobel (Grubbs – Schrock, βραβείο Nobel Χημείας 2005).

Εκτός όμως των καταλυτικών συστημάτων, αποφασιστικό ρόλο στην ανάπτυξη νέων υλικών έχουν παίξει και τα μονομερή που χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες για τον πολυμερισμό. Στην κατεύθυνση αυτή οι ερευνητές προσπαθούν να αξιοποιήσουν μονομερή που μπορούν να δώσουν προϊόντα με ενδιαφέρουσες ιδιότητες (αντοχή, βιοσυμβατότητα, εύκολη αποικοδόμηση, παραγωγή φιλικών ως προς το περιβάλλον παραπροϊόντων κατά τη διαδικασία αποσύνθεσης, κλπ.). Στην κατηγορία αυτή των μονομερών ανήκουν και οι οξαζολίνες, καθώς τα πολυμερή τους είναι συμβατά με τους ζώντες οργανισμούς, ενώ κάποια από αυτά είναι υδατοδιαλυτά και θα μπορούσαν να βρουν εφαρμογή σε θεραπευτικούς σκοπούς, όπως για παράδειγμα σε συστήματα μεταφοράς φαρμάκων[1]. Ενδιαφέρον παρουσιάζουν και τα θερμοαποκρινόμενα (ή θερμοευαίσθητα) πολυμερή, τα οποία δύναται να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές, όπως η μεταφορά φαρμάκων[2,3,4,5] ή οι διεργασίες διαχωρισμού[6,7]. Τα τελευταία χρόνια, εκτός από τα πιο δημοφιλή θερμοαποκρινόμενα πολυμερή, όπως τα πολυ(N-ισοπροπυλακρυλαμίδια)[6,7,8], πολυ(μεθακρυλικοί εστέρες ολιγοαιθυλενογλυκόλης)[9,10] και οι πολυ(2-οξαζολίνες)[11,12] παρουσιάζουν ενδιαφέρον ως εναλλακτική επιλογή[13]. Η σύνθεση των 2-οξαζολινών επιτυγχάνεται μέσω του ζωντανού / ελεγχόμενου κατιοντικού πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου (cationic ring-opening polymerization, CROP) των 2-οξαζολινικών μονομερών. Τα πολυμερή αυτής της κατηγορίας που έχουν αιθυλ-, ισοπροπυλ-, *n*-προπυλ- ή κυκλοπροπυλ- σαν πλευρικές ομάδες στη θέση 2, εμφανίζουν χαμηλότερη κρίσιμη θερμοκρασία διάλυσης (lower critical solution temperature, LCST)[11,12,13,14,15,16,17,18]. Κάτω από την LCST, τα θερμοαποκρινόμενα πολυμερή ενυδατώνονται εξαιτίας των δεσμών υδρογόνου μεταξύ πολυμερούς - διαλύτη, με αποτέλεσμα να καθίστανται διαλυτά στο νερό. Ενώ, όταν η θερμοκρασία αυξάνεται, οι δεσμοί υδρογόνου εξασθενούν, πράγμα που οδηγεί σε αφυδάτωση και καθώς η θερμοκρασία τείνει προς την LCST, η υδρόφοβη πολυμερική αλυσίδα διασπάται και έχουμε τη δημιουργία συσσωματωμάτων. Η LCST των πολυ(2-οξαζολινών) μπορεί να ρυθμιστεί ανάλογα με την εκάστοτε πλευρική ομάδα. Αυτού του είδους η απόκριση στην εναλλαγή της θερμοκρασίας καθιστά τις πολυ(2-οξαζολίνες)

ιδανικές υποψηφίους για εφαρμογές, όπου έχουμε εναλλαγές θερμοκρασιών, όπως συμβαίνει στο ανθρώπινο σώμα για παράδειγμα, όπου τα υγιή και τα καρκινικά κύτταρα εμφανίζουν διαφορετικές θερμοκρασίες. Για το λόγο αυτό αποκτά τεράστιο ενδιαφέρον η σύνθεση διεγειρόμενων – αποκρινόμενων πολυμερών, τα οποία αποκρίνονται αντιστρεπτά σε εναλλαγές θερμοκρασιών, σε αντίθεση με τις πρωτεΐνες, οι οποίες μετουσιώνονται με αύξηση της θερμοκρασίας. Συγκεκριμένα, εξαιτίας της LCST τα πολυμερή αυτά παρουσιάζουν ένα εξαιρετικά εκμεταλλεύσιμο χαρακτηριστικό για την ανάπτυξη θερμοαποκρινόμενων υλικών. Επιπροσθέτως, οι πολυ(οξαζολίνες) έχουν βρει εφαρμογή σε μια ποικιλία δραστηριοτήτων, όπως σε κόλλες[19], επιφανειοδραστικές ουσίες[20,21] και υδροπηκτώματα[14,22]. Κάποιες από τις προαναφερθείσες εφαρμογές εξαρτώνται από το μοριακό βάρος και την αρχιτεκτονική των πολυμερών. Ο έλεγχος του μοριακού βάρους και της αρχιτεκτονικής μπορεί να επιτευχθεί μέσω ζωντανού πολυμερισμού. Με αλλαγή του υποκαταστάτη στη θέση 2 των μονομερών 2-R-2-οξαζολινών (Βλέπε Εικόνα 1, Παράρτημα Ι, σελ. 181), είναι δυνατόν να συντεθούν υλικά με πολύ διαφορετικές ιδιότητες, τόσο άμορφα, από υδατοδιαλυτά αιθυλ- και μεθυλ- παράγωγα, όσο και κρυσταλλικά υδρόφοβα με μακριές αλειφατικές αλυσίδες. Η σπουδαιότητα λοιπόν των υλικών που βασίζονται στις πολυ(οξαζολίνες) έχει δώσει έναυσμα σε μια σειρά πολλών μελετών, με στόχο την εύρεση συστημάτων πολυμερισμού των οξαζολινών, που αφενός να είναι δραστικά, αφετέρου να παρέχουν ικανοποιητικό έλεγχο επί των μοριακών χαρακτηριστικών των προϊόντων.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε ο CROP πολυμερισμός της 2-μεθυλ-2-οξαζολίνης (methyl oxazoline, MeOx) καθώς και της 2-φαινυλ-2-οξαζολίνης (phenyl oxazoline, PhOx) με σύμπλοκα του ζιρκονίου (Zirconium, Zr) και του αφνίου (Hafnium, Hf). Έγιναν κινητικές μελέτες και επιπλέον διερευνήθηκε η χρήση αυτών των συστημάτων για τη σύνθεση δισυσταδικών και τυχαίων συμπολυμερών με τις παραπάνω οξαζολίνες καθώς και τη σύνθεση δισυσταδικών και τρισυσταδικών συμπολυμερών με ε-καπρολακτόνη (ε-caprolactone, ε-CL) και αιθυλ-βινυλαιθέρα (ethyl vinyl ether, EVE).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2
ΕΙΔΗ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ. ΙΣΤΟΡΙΑ, ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥΣ.

2.1 Γενικά περί καταλυτικών συστημάτων.

Η πορεία εξέλιξης νέων πολυμερικών υλικών είναι άμεσα συνυφασμένη με την ανάπτυξη καινούριων καταλυτικών συστημάτων, καθώς η χρήση καταλυτών ήταν αυτή που έδωσε το έναυσμα για την αξιοποίηση, τόσο σε επιστημονικό όσο και σε βιομηχανικό επίπεδο, των ιδιοτήτων και των εφαρμογών που παρουσιάζουν τα πολυμερή. Με απαρχή τους καταλύτες Ziegler-Natta, ανοίχτηκε ένα σημαντικό πεδίο έρευνας γύρω από καταλύτες ικανούς να δώσουν πολυμερή με ικανοποιητικά χαρακτηριστικά, όπως ελεγχόμενο μοριακό βάρος και στενές κατανομές μοριακών βαρών, αλλά και ενδιαφέρουσες εφαρμογές, οι οποίες καλύπτουν το σύνολο σχεδόν των ανθρώπινων δραστηριοτήτων.

Το πρώτο βήμα στην κατεύθυνση της εξεύρεσης νέων καταλυτικών συστημάτων ήταν η προσπάθεια για την τελειοποίηση των αρχικών καταλυτών των Ziegler και Natta, οι οποίοι βασίζονταν σε ενώσεις τιτανίου και αλουμινίου. Έτσι, από τη δεκαετία του 1960 ακόμα, χρησιμοποιήθηκαν συστήματα βασισμένα σε σύμπλοκα του τιτανίου, σε συνδυασμό με χλωριούχο μαγνήσιο, το οποίο παρείχε αποτελεσματικό έλεγχο στις ιδιότητες του τελικού πολυμερικού προϊόντος, όπως ήταν, για παράδειγμα, ο επαρκής έλεγχος της στερεοχημείας του παραγόμενου πολυπροπυλενίου με τη χρήση ενός καταλυτικού συστήματος αποτελούμενο από γ-$TiCl_3$ / $MgCl_2$ και ένα οξύ Lewis[23]. Τεράστια όμως ώθηση στη χρήση καταλυτών για την παραγωγή πολυμερών δόθηκε με την εξέλιξη συστημάτων ενός ενεργού κέντρου. Κεντρικό ρόλο στην αξιοποίηση τέτοιων καταλυτικών συστημάτων έπαιξε η ανακάλυψη και τελειοποίηση των μεταλλοκενίων, ως συστήματα για την παραγωγή νέων υλικών, πορεία η οποία θα αναπτυχθεί λεπτομερειακά σε επόμενο στάδιο της εργασίας. Παράλληλα με τα μεταλλοκενικά και ημιμεταλλοκενικά καταλυτικά συστήματα, η επιστημονική κοινότητα στράφηκε

και σε νέα συστήματα, όπως αυτά που βασίζονται σε late transition metals, ενώ εξαιρετικής σημασίας είναι και οι καταλύτες μετάθεσης που αναπτύχθηκαν σταδιακά τα τελευταία 35 χρόνια, έχουν όμως σημειώσει πραγματική επανάσταση σε πολλούς τομείς της επιστημονικής έρευνας ειδικότερα την τελευταία δεκαετία.

2.2 Πολυμερισμός με μεταλλοκενικούς καταλύτες.

Καθοριστικό ρόλο στην εξέλιξη των καταλυτικών συστημάτων και της χρήσης τους σε αντιδράσεις πολυμερισμού έπαιξε η ανάπτυξη των συμπλόκων ενός ενεργού κέντρου, κυριότερα δε των μεταλλοκενίων. Τα μεταλλοκενικά καταλυτικά συστήματα αποτελούνται από δύο συστατικά, ένα σύμπλοκο κάποιου στοιχείου μεταπτώσεως (precursors / πρόδρομα, συνηθέστερα της III_B ή IV_B ομάδας του Περιοδικού Πίνακα) και μια οργανομεταλλική ένωση στοιχείων των κυρίων ομάδων του Περιοδικού Πίνακα, η οποία παίζει το ρόλο συγκαταλύτη (cocatalyst), βοηθώντας την παραγωγή της ενεργής μορφής του καταλύτη in situ. Καθοριστικό ρόλο στην τόσο ευρεία χρήση των μεταλλοκενικών καταλυτικών συστημάτων παίζει, εκτός της ύπαρξης καθορισμένου ενεργού κέντρου, το γεγονός ότι υπάρχει η δυνατότητα της τροποποίησης των ιδιοτήτων του λαμβανόμενου πολυμερικού προϊόντος μέσω της αλλαγής των υποκαταστατών που φέρει το μεταλλικό κέντρο. Σημαντικό επίσης πλεονέκτημα των συστημάτων αυτών είναι η αυξημένη δραστικότητα που εμφανίζουν, σε σχέση με τους κλασσικούς καταλύτες Ziegler-Natta.

Παρά το γεγονός ότι αρκετές ερευνητικές ομάδες εργάζονταν στην κατεύθυνση της εύρεσης νέων καταλυτικών συστημάτων στη δεκαετία του 1960 και στις αρχές αυτής του 1970, ένα τυχαίο γεγονός ήταν αυτό που έδωσε το έναυσμα για τη μελέτη και χρήση αυτού του είδους των καταλυτών για τις αντιδράσεις πολυμερισμού. Το γεγονός αυτό ήταν η τυχαία προσθήκη νερού σε σύστημα που περιείχε Cp_2TiCl_2, $AlMe_3$ και αιθυλένιο στο Πανεπιστήμιο του Αμβούργου το 1975 από την ομάδα του Kaminsky[24], η οποία οδήγησε σε άμεσο πολυμερισμό του αιθυλενίου. Οι έρευνες που ακολούθησαν είχαν σαν αποτέλεσμα την ανακάλυψη του MAO

(μεθυλαλουμινοξάνιο), μια ένωση του τύπου $(-AlMe-O-)_n$, με n = 5-20, με όχι επακριβώς καθορισμένη δομή, η οποία όμως είναι σε θέση να αυξήσει δραματικά τη δραστικότητα των μεταλλοκενικών συμπλόκων, συμβάλλοντας στη σύνθεση πολυμερών, κυρίως πολυολεφινών, με πολύ ικανοποιητικά μοριακά χαρακτηριστικά. Μετά το πρώτο αυτό βήμα πολλές επιστημονικές ομάδες ασχολήθηκαν με την εξέλιξη των μεταλλοκενικών καταλυτικών συστημάτων[25,26,27,28], με σκοπό τη βελτιστοποίηση των χαρακτηριστικών, αλλά και των ιδιοτήτων των παραγόμενων πολυμερικών υλικών.

2.2.1 Πλεονεκτήματα από τη χρήση μεταλλοκενικών συμπλόκων ως καταλυτών σε αντιδράσεις πολυμερισμού.

Στα μεταλλοκενικά σύμπλοκα υπάρχει ένα μόνο ενεργό κέντρο, γεγονός που μπορεί να διευκολύνει τη λήψη πολυμερικών προϊόντων με συγκεκριμένα στερεοχημικά χαρακτηριστικά, με κατάλληλη εκλογή των υποκαταστατών του συμπλόκου. Επίσης, σημαντική διαφοροποίηση, τόσο στην πορεία της αντίδρασης αυτής καθεαυτής, όσο και στα χαρακτηριστικά του λαμβανόμενου πολυμερούς, μπορεί να προκύψει και με αλλαγή του μετάλλου που χρησιμοποιείται, ακόμα και μέσα στην ίδια ομάδα του Περιοδικού Πίνακα. Επιπρόσθετα, το μεταλλικό κέντρο των συμπλόκων του τύπου L_2MMe_2, που είναι η συνηθέστερη μορφή των ενώσεων αυτών, βρίσκεται σε οξειδωτική κατάσταση IV, γεγονός που σημαίνει ότι αφενός μεν δεν έχει d ηλεκτρόνια, αφετέρου δε η ενεργή μορφή του συμπλόκου (L_2MMe^+) εμφανίζει κενά dσ και dπ τροχιακά. Με τον τρόπο αυτό υπάρχει αποκλειστικά εκχώρηση σ-ηλεκτρονιακής πυκνότητας από τον υποκαταστάτη προς το μέταλλο και όχι οπισθοεκχώρηση π-ηλεκτρονιακής πυκνότητας προς την αντίθετη κατεύθυνση, με τελικό αποτέλεσμα από τη μία ο δεσμός μετάλλου-ολεφίνης να καθίσταται πιο ευπρόσβλητος από το μόριο του μονομερούς, καθώς είναι πιο ασθενής, ενώ από την άλλη η ολεφίνη να αποκτά σαφή ηλεκτρονιόφιλο χαρακτήρα.

2.3 Συγκαταλύτες στον πολυμερισμό με μεταλλοκένια. Τρόπος δράσης.

Καθοριστικό ρόλο στην ανάπτυξη των καταλυτικών συστημάτων πολυμερισμού με μεταλλοκένια έχει διαδραματίσει, όπως σημειώθηκε και παραπάνω, η ανακάλυψη και εξέλιξη νέων μορφών συγκαταλυτών. Ο ρόλος αυτός αφορά τόσο στη βελτίωση των ήδη υπαρχόντων καταλυτικών συστημάτων, όσο και στην καλύτερη κατανόηση των φαινομένων που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια μιας αντίδρασης πολυμερισμού, με σκοπό την διαρκή εξέλιξη των χρησιμοποιούμενων καταλυτών. Κάτι τέτοιο είναι ζήτημα κομβικής σημασίας, καθώς παράμετροι, όπως η σταθερότητα και η διαλυτότητα του καταλύτη, αλλά και η κινητική της ίδιας της αντίδρασης πολυμερισμού είναι άμεσα εξαρτώμενες από τη μορφή και τη φύση του συγκαταλύτη. Στο γεγονός αυτό συγκλίνουν οι απόψεις της πλειοψηφίας των ερευνητών, οι οποίοι σε κάθε ευκαιρία τονίζουν τη σημασία των συγκαταλυτών όσον αφορά σε ζητήματα καταλυτικής δραστικότητας ή σταθερότητας, όπως επίσης και σε παραμέτρους που έχουν να κάνουν με το τελικό πολυμερικό προϊόν, όπως είναι το μοριακό βάρος ή η στερεοκανονικότητα.

Η σημασία των συγκαταλυτών στον μεταλλοκενικά καταλυόμενο πολυμερισμό προκύπτει μέσα από τα διαφορετικά στάδια, στα οποία αυτοί συμμετέχουν (Βλέπε Εικόνα 2, Παράρτημα Ι, σελ. 181). Κατ’ αρχήν, ο συγκαταλύτης δρα ως ενεργοποιητής του καταλύτη, καθώς αλληλεπιδρώντας με την πρόδρομη καταλυτική ένωση (μεταλλοκένιο) συμβάλλει στη δημιουργία του ενεργού καταλυτικού κέντρου. Σε ένα δεύτερο επίπεδο, το μόριο του συγκαταλύτη πρέπει να παρουσιάζει συγκεκριμένα δομικά και θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά, έτσι ώστε να προσβάλλει επιτυχώς το μεταλλοκενικό σύμπλοκο, μετασχηματίζοντάς το στην καταλυτικά ενεργή μορφή του. Τέλος, το ανιόν που προκύπτει από την αλληλεπίδραση του συγκαταλύτη με την πρόδρομη καταλυτική ένωση, είναι καθοριστικής σημασίας, μιας και το ιοντικό ζεύγος καταλύτη - συγκαταλύτη που σχηματίζεται, επηρεάζει αποφασιστικά, αφενός μεν την πορεία της αντίδρασης πολυμερισμού, αφετέρου δε τα μοριακά χαρακτηριστικά του λαμβανόμενου πολυμερικού προϊόντος.

2.3.1 Συγκαταλύτες ενώσεων βορίου σε καταλυτικά συστήματα πολυμερισμού. Δομή και ρόλος.

Η ανάγκη σύνθεσης πολυμερικών υλικών με όλο και πιο βελτιωμένες ιδιότητες, ώθησε τους επιστήμονες στην κατεύθυνση εξεύρεσης των καταλυτικών εκείνων συστημάτων που θα ικανοποιούσαν ένα μεγαλύτερο αριθμό προϋποθέσεων, τόσο στο κομμάτι του ελέγχου της αντίδρασης αυτής καθεαυτής, όσο και σε ότι έχει να κάνει με τα χαρακτηριστικά του τελικού προϊόντος. Το MAO (Methylaluminoxane), σαν συγκαταλύτης, αν και συνέβαλε αποφασιστικά στην απαρχή της χρήσης των μεταλλοκενικών συστημάτων ως καταλυτών για τις αντιδράσεις πολυμερισμού, παρουσίαζε συγκεκριμένα προβλήματα που έκαναν τη χρησιμοποίησή του δυσχερή, όπως για παράδειγμα η ανάγκη χρήσης μεγάλης περίσσειας σε σχέση με το πρόδρομο καταλυτικό σύμπλοκο, όσο και η μειωμένη διαλυτότητα στους κοινούς υδρογονανθρακικούς διαλύτες. Ένα ακόμα αξιοσημείωτο πρόβλημα προκύπτει από την όχι καλά καθορισμένη δομή του MAO, γεγονός που δυσχεραίνει τον ακριβή χαρακτηρισμό των καταλυτικά ενεργών ειδών, με αποτέλεσμα τόσο η πορεία ενεργοποίησης, όσο και η μορφή των ενεργών συμπλόκων να παραμένει σχετικά άγνωστη.

Την πλειοψηφία των προβλημάτων αυτών ήρθε να αντιμετωπίσει η αντικατάσταση του MAO από άλλα οξέα Lewis, ως επί το πλείστον ενώσεις του βορίου, κυρίως δε τα φθοριωμένα παράγωγα αυτών. Οι ενώσεις αυτές χρησιμοποιούνται σε αναλογία 1:1 με τον καταλύτη, εμφανίζουν σαφώς μεγαλύτερη διαλυτότητα στους περισσότερους υδρογονανθρακικούς διαλύτες, ενώ λόγω της καλά καθορισμένης δομής τους, καθιστούν τη μελέτη των μηχανιστικών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της αντίδρασης πολυμερισμού πολύ πιο εύκολη. Ένα επιπλέον πλεονέκτημα που απορρέει από τη χρήση των βορανικών συγκαταλυτών έχει να κάνει με την ασθενέστερη σύμπλεξή τους με το ενεργό μεταλλικό κέντρο, γεγονός που αυξάνει τη δραστικότητα των συγκεκριμένων καταλυτικών συστημάτων.

Το πιο κοινό φθοριωμένο αλκυλοβοράνιο που χρησιμοποιείται ως συγκαταλύτης σε αντιδράσεις πολυμερισμού με μεταλλοκενικά καταλυτικά συστήματα είναι το τρις(πενταφθοροφαινυλο)βοράνιο $B(C_6F_5)_3$, η σύνθεση

του οποίου πρωτοπαρουσιάστηκε το 1964 από τους Massey και Park[29,30]. Παρόλα αυτά, πέρασαν σχεδόν τρεις δεκαετίες για να αρχίσει η εκτεταμένη χρήση του ως συγκαταλύτη, ύστερα από τις ανεξάρτητες αναφορές των ομάδων των Marks[31] και Ewen[32] ότι συνδυασμός του με μεταλλοκενικά αλκύλια της 4ης ομάδας του Περιοδικού Πίνακα οδηγεί σε πολυμερισμό ολεφινών, επιτρέποντας παράλληλα την απομόνωση και τον κρυσταλλογραφικό χαρακτηρισμό των ενδιάμεσων μεταλλοκενικών κατιοντικών συμπλόκων. Εκτός του $B(C_6F_5)_3$, τα τελευταία χρόνια έχει συντεθεί ένας σημαντικός αριθμός βορανικών συμπλόκων με σκοπό τη χρήση τους ως συγκαταλύτες σε μεταλλοκενικά καταλυόμενους πολυμερισμούς. Σε αυτά περιλαμβάνονται ορισμένα στερεοχημικά παρεμποδισμένα μόρια, όπως το τρις(2,2΄,2΄΄-υπερφθοροδιφαινυλο)βοράνιο (tris(2,2΄,2΄΄-perfluorobiphenyl) borane, (PBB)[33], το δι(πεντα-φθοροφαινυλο)(2-υπερφθοροδιφαινυλο)βοράνιο (bis(pentafluorophenyl)(2-perfluorobiphenyl) borane, (BPB)[34] και το τρις(β-υπερφθοροναφθυλο)βοράνιο (tris(β-perfluoronaphthyl)borane, PNB)[35], ή άλατα τα οποία περιέχουν το ανιόν $[B(C_6F_5)_4]^-$ και αντισταθμιστικό κατιόν την ομάδα $[Ph_3C]^+$ [36], ή την ομάδα $[HNRR'_2]^+$ [37].

Ο τρόπος δράσης των βορανικών συγκαταλυτών είναι σε γενικές γραμμές παρόμοιος με αυτόν του MAO, προκαλούν δηλαδή απόσπαση ενός ιόντος μεθυλίου από τη σφαίρα σύνταξης του μετάλλου, με σκοπό τη δημιουργία της συμπλεκτικά ακόρεστης, κατιονικής μορφής του μεταλλοκενικού συμπλόκου (Σχήμα 1).

$$Cp_2ZrMe_2 + B(C_6F_5)_3 \longrightarrow [Cp_2ZrMe]^+ + [MeB(C_6F_5)_3]^-$$

$$Cp_2ZrMe_2 + [Ph_3C]^+[B(C_6F_5)_4]^- \longrightarrow [Cp_2ZrMe]^+ + [B(C_6F_5)_4]^- + Ph_3CMe$$

$$Cp_2ZrMe_2 + [NHMePh]^+[B(C_6F_5)_4]^- \longrightarrow [Cp_2ZrMe]^+ + [B(C_6F_5)_4]^- + NMe_2Ph + CH_4$$

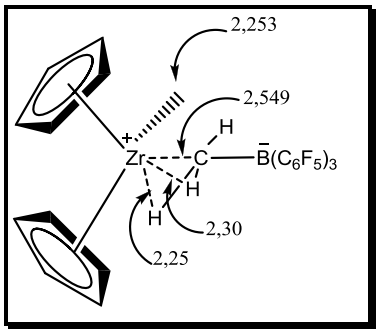
$$Cp_2ZrMe_2 + [Et_3NH]^+[B(C_6F_5)_4]^- \longrightarrow [Cp_2ZrMe]^+ + [B(C_6F_5)_4]^- + Et_3N + CH_4$$

Σχήμα 1: Τρόπος δράσης των βορανικών συγκαταλυτών.

Από μελέτες με περίθλαση ακτίνων Χ, προκύπτουν σημαντικές πληροφορίες που βοηθούν στην πληρέστερη κατανόηση της καταλυτικής συμπεριφοράς

των βορανικών ενώσεων, από όπου είναι εμφανής η δημιουργία μιας ισχυρά ασύμμετρης γέφυρας Zr--CH_3—$B(C_6F_5)_3^-$, γεγονός που καταδεικνύει τη σύμπλεξη του βορανικού ανιόντος με το μεταλλικό κέντρο του καταλύτη[38].

Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγει και η μελέτη των μηκών του δεσμού του συγκεκριμένου συμπλόκου, από όπου φαίνεται να υπάρχει σημαντικός διαχωρισμός φορτίων, γεγονός που κάνει πιο ευπρόσβλητο το μεταλλικό κέντρο του καταλύτη από ένα μόριο μονομερούς (Σχήμα 2). Στο σχήμα φαίνεται επίσης η ύπαρξη αλληλεπίδρασης μεταξύ του ατόμου του μετάλλου και δύο ατόμων υδρογόνου του μεθυλίου που συμπλέκεται με το βορανικό συγκαταλύτη, με τις αποστάσεις και τις γωνίες των «δεσμών» αυτών να οδηγούν στο συμπέρασμα της εμφάνισης α-αγωστικών αλληλεπιδράσεων[39].



Σχήμα 2: Μήκη δεσμών (σε Å) για το ιοντικό ζεύγος μεταλλοκενικού κατιόντος – βορανικού ανιόντος, σε στερεά φάση.

Επίσης, μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα για την πραγματική συμπεριφορά των μεταλλοκενικών καταλυτικών συστημάτων παρέχεται από τη μελέτη της συμπεριφοράς τους σε διάλυμα (Βλέπε Εικόνα 3, Παράρτημα Ι, σελ. 181). Σε αυτή την περίπτωση μπορεί να γίνει διάκριση μεταξύ δύο διαφορετικών δυναμικών πορειών, οι οποίες έχουν διατυπωθεί[40,41,42], ενώ όπως είναι προφανές σημαντικό ρόλο διαδραματίζει και ο διαλύτης. Στην πρώτη από τις δύο πορείες συμβαίνει αρχικά διαχωρισμός του ιοντικού ζεύγους και εν συνεχεία αναδιοργάνωσή του, όπου η σταθερά ταχύτητας συμβολίζεται ως k_{reorg}. Ενώ, κατά τη δεύτερη πορεία συμβαίνει ανταλλαγή ομάδων μεθυλίου μεταξύ του μεταλλικού κέντρου και του βορανικού συγκαταλύτη, όπου η σταθερά της διαδικασίας αυτής ονομάζεται k_{dr}. Η κυριότερη διαφοροποίηση των δύο πορειών είναι, ότι στη μεν πρώτη συμβαίνει αντιμετάθεση των

δεσμών $Zr\text{-}CH_3$ και $Zr\text{-}CH_3B^-(C_6F_5)_3$, ενώ στη δεύτερη γίνεται ταυτόχρονα και αντιμετάθεση, με την ίδια ταχύτητα, των θέσεων των δεσμών $B\text{-}CH_3$ και $Zr\text{-}CH_3$. Ελαφρά διαφοροποιημένα εμφανίζονται τα πράγματα στην περίπτωση του $B(C_6F_5)_3$, όπου, λόγω της ισχυρής σύμπλεξης του μεθυλίου με το άτομο του βορίου, δεν συμβαίνει ανταλλαγή μεθυλίων, αλλά διαχωρισμός και επανασυγκρότηση του ιοντικού ζεύγους, γεγονός που καταδεικνύει την ικανότητα του $B(C_6F_5)_3$ στην απόσπαση μεθυλικών ομάδων.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι βορανικές ενώσεις διαλύονται στην πλειοψηφία των διαλυτών που συνήθως χρησιμοποιούνται σε αντιδράσεις πολυμερισμού (τολουόλιο, βενζόλιο, τετραϋδροφουράνιο, κ.α.). Με αυτό το δεδομένο πολλοί ερευνητές προσπάθησαν να μελετήσουν την επίδραση του διαλύτη, όχι μόνο στα χαρακτηριστικά του πολυμερικού προϊόντος, αλλά και στο ποια από τις προαναφερθείσες κινητικές πορείες είναι πιθανό να επικρατήσει, κάτι στο οποίο βασικό ρόλο παίζει η πολικότητα του χρησιμοποιούμενου διαλύτη. Η ομάδα του Eisch πρότεινε ότι με αύξηση της πολικότητας του διαλύτη θα πρέπει να συμβαίνει καλύτερη ενεργοποίηση των καταλυτικών κέντρων, μια και τα ιοντικά ζεύγη είναι σαφώς καλύτερα διαχωρισμένα[43]. Κάτι τέτοιο πιστοποιείται από την σημαντικότατη αύξηση της k_{reorg} όταν ο διαλύτης αλλάζει από το μη πολικό τολουόλιο σε περισσότερο πολικούς διαλύτες (C_6D_5Cl, $C_6D_4Cl_2$, CD_2Cl_2)[44,45]. Παράλληλα, η αύξηση της k_{dr} είναι πολυ μικρή, γεγονός που σημαίνει ότι η αύξηση της πολικότητας ελάχιστα επηρεάζει την ταχύτητα επανασυνδυασμού του βορανίου, πιστοποιώντας το παραπάνω συμπέρασμα περί αποτελεσματικότερου διαχωρισμού των φορτισμένων καταλυτικών ειδών σε διαλύτες με αυξημένη διηλεκτρική σταθερά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΜΕ ΖΙΡΚΟΝΟΚΕΝΙΚΟΥΣ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Τις τελευταίες δεκαετίες, έχει δοθεί πολύ μεγάλη έμφαση στη μελέτη και χρήση πρόδρομων ζιρκονοκενικών συμπλόκων για τον πολυμερισμό διαφόρων μονομερών, όπως είναι για παράδειγμα οι ολεφίνες ή κάποια άλλα πολικά μονομερή, όπως για παράδειγμα οι μεθακρυλικοί εστέρες, λόγω της αυξημένης δραστικότητας που εμφανίζουν. Έτσι, τα σύμπλοκα αυτά έχουν

χρησιμοποιηθεί κατά κόρον για την ανάπτυξη καταλυτικών συστημάτων, τα οποία μπορούν να παράγουν μεγάλες ποσότητες πολυμερών, με ιδιότητες μάλιστα οι οποίες είναι ανώτερες από αυτές των αντίστοιχων πολυμερικών υλικών που παράγονται με πιο παραδοσιακούς τρόπους, όπως είναι οι καταλύτες Ziegler-Natta.

3.1 Πολυμερισμός ολεφινών με ζιρκονοκένια.

Τις τελευταίες δεκαετίες έχει δοθεί πολύ μεγάλη έμφαση στη μελέτη και χρήση πρόδρομων ζιρκονοκενικών συμπλόκων για τον πολυμερισμό ολεφινών, αλλά και άλλων μονομερών, λόγω της αυξημένης δραστικότητας που εμφανίζουν. Το αιθυλένιο είναι το μονομερές με τη μεγαλύτερη ίσως χρήση ως πρώτη ύλη για την παρασκευή πολυμερικών υλικών. Εκτός των ομοπολυμερών του αιθυλενίου έχουν γίνει πολλές προσπάθειες για την παραγωγή συμπολυμερών πολυαιθυλενίου με άλλες ανώτερες α-ολεφίνες[46,47]. Ο λόγος που έχει δοθεί τόση σημασία στην παραγωγή τέτοιων υλικών έχει να κάνει με το γεγονός ότι ο συμπολυμερισμός του αιθυλενίου με οποιοδήποτε από τα παραπάνω μονομερή οδηγεί στην παρασκευή γραμμικού πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας (Linear Low Density Polyethylene, LLDPE), υλικό με ένα μεγάλο εύρος βιομηχανικών και τεχνολογικών εφαρμογών[48]. Η επόμενη περισσότερο χρησιμοποιημένη ολεφίνη είναι το προπένιο, το πολυμερές του οποίου έχει επίσης ένα πολύ μεγάλο αριθμό εφαρμογών.

3.2 Πολυμερισμός πολικών μονομερών με ζιρκονοκενικούς καταλύτες.

3.2.1 Χαρακτηριστικά και ιδιότητες.

Οι μεθακρυλικοί αλκυλεστέρες ήταν από τα πρώτα πολικά μονομερή, τα οποία πολυμερίστηκαν με επιτυχία. Η πρώτη επιτυχημένη προσπάθεια πολυμερισμού του methyl methacrylate, MMA και κατ’ επέκταση των μεθακρυλικών εστέρων, επετεύχθη με τη χρήση καταλυτικών συστημάτων, διμεθυλο-παραγώγων των μεταλλοκενικών συμπλόκων, ιδιαιτέρως δε των ζιρκονοκενίων, σε συνδυασμό με τη χρήση συγκαταλυτών που ανήκουν στην ομάδα των αρυλοβορανίων.

Από τα υπόλοιπα μονομερή που έχουν κατά καιρούς γίνει προσπάθειες να πολυμεριστούν με συστήματα απαρχητών βασισμένα σε σύμπλοκα του ζιρκονίου, μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι λακτόνες, λόγω της συγγένειάς τους με τα ακρυλικά και μεθακρυλικά μονομερή (οι λακτόνες είναι κυκλικοί εστέρες), αλλά και λόγω του πλήθους των εφαρμογών που συναντούν τα πολυμερή τους[49]. Η πρώτη αξιοσημείωτη αναφορά στον πολυμερισμό λακτονών με τέτοια συστήματα απαρχητών έχει γίνει από την ομάδα του Hayakawa[50,51]. Η ομάδα αυτή αναφέρει τον πολυμερισμό τόσο της ε-καπρολακτόνης (ε-CL), όσο και της δ-βαλερολακτόνης (δ-VL), με τη χρήση συστημάτων απαρχητών που αποτελούνται από ένα πρόδρομο ζιρκονοκενικό σύμπλοκο (Cp_2ZrMe_2, $(Me_2Cp)_2ZrMe_2$, $Cp^*CpZrMe_2$, $Cp^*_2ZrMe_2$) και μία βορανική ένωση που δρα ως ενεργοποιητής ($[Ph_3C]^+[B(C_6F_5)_4]^-$, $[Me_2NHPh]^+[B(C_6F_5)_4]^-$). Οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται σε θερμοκρασία δωματίου, τα δε πολυμερή που λαμβάνονται παρουσιάζουν μοριακά βάρη που δε ξεπερνούν τις 38K, στενές κατανομές (τυπικά I = 1,06-1,20), ενώ πολύ σημαντική είναι η παρατήρηση για τη γραμμική σχέση μεταξύ μοριακού βάρους και κατανάλωσης του μονομερούς, κάτι που αποτελεί ένδειξη ότι ο πολυμερισμός είναι «ζωντανός». Ακόμα, παρουσιάζεται η παρασκευή συμπολυμερούς κατά συστάδες των δύο λακτονών που προαναφέρθηκαν, ενώ γίνεται και μια προσπάθεια διερεύνησης του μηχανισμού της αντίδρασης πολυμερισμού, όπου διατυπώνεται η άποψη ότι ο πολυμερισμός διαδίδεται με σχάση του δεσμού O-αλκύλιο και όχι του δεσμού O-ακύλιο. (Βλέπε Εικόνα 4, Παράρτημα I, σελ. 182).

Ιδιαίτερη αναφορά αξίζει επίσης να γίνει στη δουλειά που έχει γίνει στο εργαστήριό μας και η οποία αφορά τόσο στη μελέτη της συμπεριφοράς διαφόρων συστημάτων απαρχητών του ζιρκονίου σε σχέση με τον πολυμερισμό της ε-CL όσο και της δ-VL (M_n = 10-40K και M_w / M_n = 1,03-1,30), καθώς και την παρασκευή κατά συστάδες συμπολυμερών με το MMA με πολύ καλά αποτελέσματα (υψηλά μοριακά βάρη, στενές κατανομές μοριακών βαρών). Επιπροσθέτως, έγινε χρήση μακροαπαρχητών της μορφής $CpTiCl_2(OR)$, όπου R: πολυμερική αλυσίδα, προκειμένου να πολυμεριστεί η ε-CL, αλλά και να συντεθούν πολυμερικά υλικά με πολύπλοκη μακρομοριακή

αρχιτεκτονική (ποσοτικές αντιδράσεις, M_n = 25-300K και M_w / M_n = 1,04-1,20)[52].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

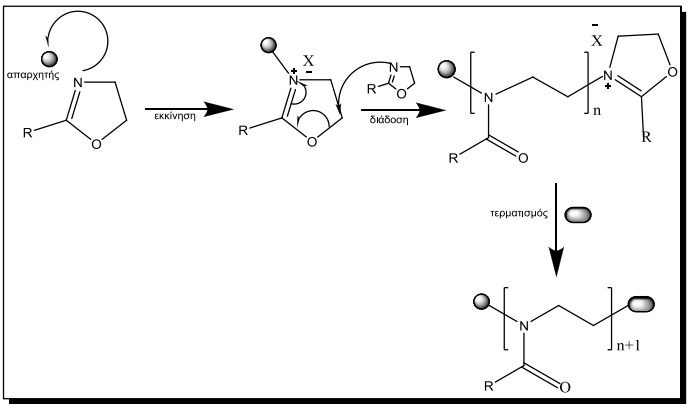
ΟΞΑΖΟΛΙΝΕΣ. ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ, ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ, ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ.

4.1 Προτεινόμενος μηχανισμός για τον κατιοντικό πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου (Cationic Ring Opening Polymerization, CROP) των 2-υποκατεστημένων-2-οξαζολινών.

Από το 1960 οι πολυοξαζολίνες (Polyoxazolines, POx) αποτέλεσαν σημαντικό αντικείμενο έρευνας, με αρκετά σημαντικό αριθμό δημοσιεύσεων όσον αφορά στον πολυμερισμό των υποκατεστημένων οξαζολινών στη θέση 2. Αντίστοιχα μονομερή υποκατεστημένα στη θέση 4 ή 5 είναι πιο δύσκολο να πολυμεριστούν εξαιτίας στερεοχημικών παρεμποδίσεων. Ο συνήθης τρόπος πολυμερισμού είναι ο κατιοντικός πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου (Cationic Ring-Opening Polymerization, CROP), ο οποίος αποδίδει καλά καθορισμένα πολυμερή με σχετικά στενές κατανομές μοριακών βαρών. Τα μονομερή των 2-υποκατεστημένων οξαζολινών μπορούν είτε να παρασκευαστούν εργαστηριακά με συμπύκνωση ενός πρωτοταγούς νιτριλίου και 2-αμινοαιθανόλης, είτε είναι εμπορικά διαθέσιμα (όπως η 2-μεθυλ-, 2-αιθυλ-, 2-ισοπροπυλ- και 2-φαινυλ- οξαζολίνη).

Ο CROP των 2-οξαζολινών αναφέρθηκε για πρώτη φορά το 1966 από 4 ανεξάρτητους ερευνητές[53,54,55,56]. Η σχηματική αναπαράσταση αυτού φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί (Σχήμα 3). Στο πρώτο βήμα έχουμε την εκκίνηση του πολυμερισμού με τη βοήθεια ενός ηλεκτρονιόφιλου αντιδραστηρίου, όπως ο παρα-τολουολοσουλφονικός μεθυλεστέρας (methyl p-toluenesulfonate, MeTsO) ή μεθυλοϊωδίδιο ή βενζυλοβρωμίδιο, το σχηματιζόμενο παράγωγο οξαζολίνης αποκτά έναν ασθενή δεσμό μεταξύ C--O και μπορεί να δεχτεί πυρηνόφιλη προσβολή από το άτομο του αζώτου ενός δεύτερου μονομερούς. Η αναπτυσσόμενη αλυσίδα μεγαλώνει με την προσθήκη ενός ακόμη μονομερούς, το οποίο μονομερές συνδέεται με τη δημιουργία μιας νέας οξαζολινομάδας και του ανοικτού οξαζολινικού δακτυλίου. Η προσθήκη ενός

πυρηνόφιλου στο μίγμα της αντίδρασης προκαλεί τον τερματισμό του πολυμερισμού και παράλληλα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εισαγωγή ενός δραστικού τελικού άκρου.



Σχήμα 3: Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού του ζωντανού κατιοντικού πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου της 2-υποκατεστημένης οξαζολίνης.

Παρόλο που έχει αναφερθεί η χρήση των πολυ(2-οξαζολινών) σε κόλλες και επιχρίσματα, ως μέσο διασποράς σε μελάνια, καθώς και ως φορέας φαρμάκων, τα πολυμερή αυτά δεν έχουν βρει ευρείες εμπορικές εφαρμογές, διότι οι χρόνοι πολυμερισμού ποικίλουν από μερικές ώρες μέχρι μερικές μέρες. Πρόσφατες έρευνες στο πεδίο της σύνθεσης επισημαίνουν τη χρήση μικροκυμάτων, τα οποία αυξάνουν τις δονήσεις των μορίων, με αποτέλεσμα την επιτάχυνση των αντιδράσεων πολυμερισμού, σε σχέση με τη συμβατική μέθοδο θέρμανσης, ενώ παράλληλα μειώνονται και οι παράπλευρες αντιδράσεις με αποτέλεσμα να διατηρείται ο ζωντανός χαρακτήρας των αντιδράσεων πολυμερισμού.

Άλλο ένα ελκυστικό χαρακτηριστικό γνώρισμα των πολυοξαζολινών είναι η ευκολία σύνθεσης συμπολυμερών, ιδιαίτερα κατά συστάδες συμπολυμερών, αλλά και αστεροειδών, υπερδιακλαδισμένων καθώς και δικτυωμένων δομών. Μπορούν να προκύψουν αμφίφιλα συμπολυμερή τα οποία αυτοοργανώνονται σε υδατικά διαλύματα και σχηματίζουν διάφορες πολύπλοκες δομές, όπως πολυτμηματικά μικύλλια και κυστίδια. Οι πολυοξαζολίνες είναι βιοσυμβατά πολυμερή και άρα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε βιοϊατρικές εφαρμογές. Πολυοξαζολίνες με διαφορετικές ιδιότητες μπορούν να παρασκευαστούν, λόγω της ποικιλίας των υποκατεστημένων μονομερών. Σε αντίθεση με μικρά

αλκύλια σαν υποκαταστάτες των οξαλινών στη θέση 2, οι μεγάλες αλειφατικές αλυσίδες καθώς και οι αρωματικοί υποκαταστάτες, οδηγούν σε πολυμερή αδιάλυτα στο νερό.

4.2 Βιολογικές εφαρμογές των πολυ(2-οαξαζολινών)[14]

Μία από τις κύριες εφαρμογές των πολυμερών στο πεδίο της βιολογίας και της φαρμακευτικής είναι η χρήση τους ως φορείς φαρμάκων και γονιδίων[57,58]. Στην απλούστερη περίπτωση, ένα φάρμακο εσωκλείεται σε μία πολυμερική μήτρα και αποδεσμεύεται με το πέρασμα του χρόνου, με διάχυση[59]. Εναλλακτικά, συντίθενται σύμπλοκα πολυσχιδών πολυμερών με ομοιοπολικά συνδεδεμένα φάρμακα (το φάρμακο αποτελεί τμήμα του πολυμερούς)[60]. Ο συνδυασμός πολυμερούς - φαρμάκου έχει αρκετά πλεονεκτήματα σε σχέση με τη χρήση ενός σκέτου φαρμάκου: 1. ισχυρά αυξανόμενη διαλυτότητα για αδιάλυτα φάρμακα ή για φάρμακα με μικρή διαλυτότητα, 2. βελτίωση της φαρμακογενετικής, 3. προστασία έναντι απενεργοποίησης και της χημικής αποικοδόμησης κατά τη διάρκεια της μεταφοράς και της κυκλοφορίας στο αίμα, 4. μειωμένη αντιγονική δραστηριότητα και 5. τη δυνατότητα να συνδυαστεί ένα φάρμακο με ένα άλλο δραστικό συστατικό[61]. Η πλειονότητα των πολυμερών που έχουν μελετηθεί μέχρι τώρα για τη χρήση τους ως φορείς φαρμάκων και γονιδίων είναι γραμμικά πολυμερή, όπως πολυ(αιθυλενοξείδιο), πολυ(N-2-υδροξυπροπυλ μεθακρυλαμίδιο) και άλλα. Παρόλα αυτά η προσοχή πλέον στρέφεται και προς άλλες νανοδομές, όπως μικύλλια και κυστίδια, τα οποία σχηματίζονται από λιποπολυμερή[62] ή αμφίφιλα κατά συστάδες συμπολυμερή καθώς και από δενδριμερή και αστεροειδή πολυμερή.

4.2.1 Πολυ(2-οξαζολίνες) ως λιποπολυμερή.

Τα φάρμακα εσωκλείονται σε μία πολυμερική μήτρα ή συνδέονται ομοιοπολικά με ένα πολυμερικό τμήμα με σκοπό τη μεταφορά του φαρμάκου. Εάν το φάρμακο εσωκλεισθεί σε μία πολυμερική μήτρα, αυτό συνεπάγεται την ανάμιξη του μορίου του φαρμάκου με ένα άμορφο πολυμερές (όπως στην περίπτωση των στενς[63] και των πολυμερικών εμφυτευμάτων) ή το φάρμακο εσωκλείεται σε ένα φορέα αποτελούμενο από ένα αμφίφιλο κατά συστάδες

συμπολυμερές (μικύλλιο). Αυτοί οι φορείς μπορούν να έχουν διάφορες δομές οργάνωσης, αλλά όλες βασίζονται στην αρχή ότι τα αμφίφιλα συστήματα αυτοοργανώνονται στο νερό και σχηματίζουν νανοδομές αποτελούμενες από υδρόφοβους πυρήνες και υδρόφιλο εξωτερικό περίβλημα.

Τέτοιου είδους λιποπολυμερή παρουσιάζουν ενδιαφέρον, ενώ ιδιαίτερα έχουν μελετηθεί λιποπολυμερή αποτελούμενα από πολυ(αιθυλενογλυκόλη), (Polyethylene glycol - lipids, PEG – λιπίδια). Επίσης, έχουν παρασκευαστεί και ορισμένες λιπο – πολυοξαζολίνες. Ο Woodle και οι συνεργάτες του αναφέρουν τη σύνθεση υλικών πολυ(2-μεθυλ-2-οξαζολίνης)- (Poly(2-methyl-2-oxazoline), PMeOx) και πολυ(2-αιθυλ-2-οξαζολίνη)- (Poly(2-ethyl-2-oxazoline), PEtOx) λιπιδικών αναλόγων σαν εναλλακτική επιλογή εκτός των PEG – λιπιδίων[64]. Η παρασκευή αυτών έγινε με ένωση γλουταρικών εστέρων των προσχηματιζόμενων πολυμερών σε δι-στεαροϋλφωσφατιδυλαιθανολαμίνη (1,2-Distearoyl-phosphatidyl ethanolamine, DSPE) ή μέσω τερματισμού του πολυμερισμού με αυτό το αντιδραστήριο (Βλέπε Εικόνα 5, Παράρτημα Ι, σελ. 182).

Τα λιποπολυμερή χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή ιχνηθετημένων με γάλλιο λιποσωμάτων, τα οποία στη συνέχεια εισήχθησαν με ένεση στο αίμα ποντικιών με σκοπό να παρακολουθηθεί η πρόοδος και η διασπορά μέσω του αίματος. Τα πειράματα έδειξαν ότι τα πολυ(οξαζολινικά) λιποσώματα είναι παρόμοια με τα αντίστοιχα PEG-λιποσώματα, και τα δύο όσον αφορά την κυκλοφορία τους στο αίμα (παρουσιάζουν μεγάλους χρόνους κυκλοφορίας) καθώς και την πρόσληψή τους από το συκώτι και τη σπλήνα. Παρόμοια αποτελέσματα βρέθηκαν και από τον Zalipsky και τους συνεργάτες του[65].

Ένα θέμα μείζονος σημασίας που απασχολεί την επιστημονική κοινότητα είναι αυτό των κυτταρικών μεμβρανών, των οποίων η ύπαρξη αποτελεί βασική προϋπόθεση για την ύπαρξη της ζωής. Οι βιολογικές μεμβράνες ορίζουν τα κύτταρα και τα οργανίδιά τους και αποτελούν εξαιρετικό παράδειγμα συστήματος αυτοοργάνωσης, το οποίο βασίζεται σε υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις. Επίσης, κάθε είδους ενεργητική ή παθητική μεταφορά όσον αφορά στο κύτταρο σχετίζεται με τη μεμβράνη. Εξαιτίας της πολύπλοκης δομής και σύστασης των βιολογικών μεμβρανών, είναι δύσκολο να

διενεργηθούν απευθείας μελέτες σχετικά με τις εξω- και ενδο- κυτταρικές αλληλεπιδράσεις σε φυσικές μεμβράνες. Για τους λόγους αυτούς κατασκευάζονται τεχνητές μεμβράνες, ιδανικά μοντέλα βιομιμητικών μεμβρανών, όπως είναι και τα λιποσώματα. Παρά το γεγονός ότι οι λιπιδικές διπλοστιβάδες στερεού υποστρώματος επιτρέπουν την ενσωμάτωση, για παράδειγμα καναλιών ιόντων καθώς και διάφορων υποδοχέων που είναι συνδεδεμένοι με τη μεμβράνη, προκύπτουν κάποιοι περιορισμοί, όπως είναι για παράδειγμα η ανεπαρκής σταθερότητα ή οι στερεοχημικοί περιορισμοί που δυσκολεύουν την ενσωμάτωση μεγάλων διαμεμβρανικών πρωτεϊνών.

Για να ξεπεραστούν οι χωρικοί και οι δυναμικοί περιορισμοί προτάθηκε από τον Sackmann[66] και τον Ringsdorf και τους συνεργάτες του[67] η εισαγωγή μαλακών υδρόφιλων πολυμερικών στρωμάτων, έτσι ώστε να γίνει αποσύζευξη του άκαμπτου υποστρώματος από την λιπιδική διπλοστιβάδα. Η ιδέα των «υποστηριζόμενων πολυμερικών μεμβρανών» μπορεί να γίνει αντιληπτή με ενδιάμεσα «πολυμερικά προστατευτικά» ή «πολυμερικές προσδεμένες» μεμβράνες (Polymer-Tethered Membranes, PTM). Σε αυτές τις μεμβράνες, λιπίδια με υδρόφιλες πολυμερικές κεφαλές (λιποπολυμερή) ενσωματώνονται στη λιπιδική διπλοστιβάδα, δημιουργώντας ένα διάστημα έτσι ώστε να προσδιορίζεται η απόσταση μεταξύ μεμβράνης και υποστρώματος. Ένας μεγάλος αριθμός ενώσεων έχει βρεθεί ότι είναι κατάλληλος για αυτόν τον σκοπό και πιο συγκεκριμένα πολυμερή[68,69] και ολιγομερή[70,71,72,73] του αιθυλενοξειδίου, αλλά και ολιγοπεπτίδια που φέρουν θειολικές[74] και ακρυλικές[75] ομάδες. Υπάρχουν όμως και αναφορές για λιποπολυμερή οξαζολινών, τα οποία προσαρμόζονται κατάλληλα για την κατασκευή πολυμερικών προσδεμένων μεμβρανών[76]. Οι πολυμερικές προσδεμένες μεμβράνες, οι οποίες παρασκευάζονται από POx έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς για τον προσδιορισμό της πλευρικής κίνησης καθώς και της λειτουργικότητας ανασυγκροτημένων μεμβρανικών πρωτεϊνών[109,111], για τη διαμόρφωση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ υποστρώματος και μεμβράνης[77] καθώς και για τη δομή της ίδιας της μεμβράνης[78]. Τα POx-λιποπολυμερή παρασκευάζονται με κατιοντικό πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου, διότι εξασφαλίζει καλά καθορισμένες δομές των πολυμερών καθώς

και κατάλληλες μεθόδους έτσι ώστε να προκύψουν οι επιθυμητές ακραίες και μη δραστικές ομάδες για να ρυθμίζονται οι μοριακές διαστάσεις καθώς και η αμφιφιλικότητα των λιποπολυμερών.

4.2.2 Αποφυγή του μονοπυρηνικού φαγοκυτταρικού συστήματος (Mononuclear Phagocyte System, MPS) από οξαζολινικά πολυμερικά-λιπιδικά συμπλέγματα.

Οι POx, παρουσιάζουν ομοιότητες με την PEG. Η κύρια αλυσίδα του πολυμερούς αποτελείται από επαναλαμβανόμενες μονάδες άνθρακα – άνθρακα – ετεροάτομο. Για το λόγο αυτό τα πολυμερή αυτά σε διάλυμα παρουσιάζουν παρόμοια τμηματική ευκαμψία, η οποία θεωρείται υψίστης σημασίας για την εκδήλωση των ωφέλιμων «PEG-ιδιοτήτων»[79] (οι οποίες αναφέρονται παρακάτω). Η παρουσία της ακυλομάδας, η οποία εκτείνεται πέρα από την κύρια αλυσίδα του πολυμερούς και είναι συνδεδεμένη με το άζωτο, είναι σημαντική, διότι είναι υπεύθυνη για τις φυσικές ιδιότητες των POx. Ο Zalipsky και οι συνεργάτες του επέλεξαν την MeOx και την EtOx, αφού έκαναν δοκιμές όσον αφορά στη διαλυτότητα των πολυμερών αυτών και βρέθηκαν να έχουν αρκετές ομοιότητες με την PEG, ιδιαιτέρως η PEtOx[80]. Παρακινούμενοι από τις ομοιότητες των δύο οξαζολινών με την PEG όσον αφορά στη δομή, αλλά και στις ιδιότητες τους ερεύνησαν τη χρήση τους ως τροποποιητών των λιποσωμικών επιφανειών. Πιο συγκεκριμένα μελέτησαν την κινητική κάθαρσης του πλάσματος στο αίμα και την βιοδιανομή των POx – λιποσωμάτων, διότι το κύριο πρόβλημα των λιποσωμάτων, τα οποία δρουν ως φορείς φαρμάκων, έγκειται στο γεγονός ότι έχουν μικρούς χρόνους ζωής στο πλάσμα του αίματος και συσσωρεύονται στα όργανα του MPS. Εφόσον οι μηχανισμοί κάθαρσης του πλάσματος περιλαμβάνουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ λιπιδικών κυστιδίων και πρωτεϊνών του πλάσματος[81], τροποποίηση των λιποσωμικών επιφανειών με σκοπό την ελαχιστοποίηση αυτών των αλληλεπιδράσεων θα οδηγούσε σε έλεγχο αυτών των περιορισμών[82,83]. Μέχρι τώρα τα καλύτερα αποτελέσματα παρέχουν τα λιπιδικά κυστίδια που διαθέτουν PEG – εμβολιασμένες επιφάνειες. Τα λιποσώματα αυτού του τύπου παρουσιάζουν φαρμακοκινητική ανεξάρτητη της δόσης και αξιοσημείωτη *in vivo* διάρκεια ζωής[124,84]. Για παράδειγμα, στο ανθρώπινο πλάσμα με

αυξημένη συσσώρευση επιβλαβών ιστών παρατηρήθηκε ότι ο χρόνος ημιζωής των PEG - εμβολιασμένων λιποσωμάτων ήταν περίπου 48 h[85]. Η ικανότητα της PEG να έχει αυτά τα αποτελέσματα όταν εμβολιάζονται με αυτή λιποσωμικές επιφάνειες αποδίδεται στην υψηλή κινητικότητα των αλυσίδων της, η οποία σχετίζεται με τη χωροδιατακτική ευκαμψία και την ικανότητά της να προσδένεται με το νερό[104,86,87,88]. Όλες αυτές οι ιδιότητες συντελούν στο κοινά ονομαζόμενο φαινόμενο της στερεοχημικής σταθεροποίησης (steric stabilization effect), το οποίο έχει σαν αποτέλεσμα την ευρέως γνωστή τάση της PEG να αποκλείει πρωτεΐνες, άλλα μακρομόρια και σωματίδια από το περιβάλλον τους. Εκμεταλλευόμενοι αυτές τις ιδιότητες, ο εμβολιασμός με PEG εφαρμόζεται σε ευρεία κλίμακα σε συστήματα για τη μείωση διαφόρων ανεπιθύμητων συνεπειών της βιολογικής αναγνώρισης που λαμβάνει χώρα εξαιτίας του ανοσοποιητικού και των αντιγόνων στην περίπτωση των πρωτεϊνών[89,90,91], ενώ στην περίπτωση των τεχνητών βιοϋλικών μειώνονται τα φαινόμενα θρόμβωσης, κυτταρικής προσκόλλησης και πρωτεϊνικής προσρόφησης[92,93].

Η προαναφερθείσα ομάδα προχώρησε στη σύνθεση PMeOx και PEtOx, οι οποίες διέθεταν καρβοξυλικές ομάδες είτε στην αρχή της πολυμερικής αλυσίδας είτε στο τελικό άκρο αυτής. Στη συνέχεια η πολυμερική αλυσίδα ενώνεται ομοιοπολικά με διστεαροϋλοφωσφατιδιλοαιθανολαμίνη (Distearoylphosphatidylethanolamine, DSPE) με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα σύμπλεγμα, το οποίο ενσωματώνεται εύκολα με τα λιποσώματα. Και τα δύο πολυμερή, PMeOx και PEtOx, παρουσίασαν μεγάλους χρόνους ημιζωής στο πλάσμα και χαμηλή ηπατοσπληνική αφομοίωση. Η PMeOx ήταν περισσότερο αποτελεσματική στη μείωση του ρυθμού κάθαρσης του αίματος σε σχέση με την PEtOx.

4.2.3 Τεχνολογία μεμβρανών.

Εκτός των λιποπολυμερών, και τα χιτινικά - παράγωγα έχουν επίσης μελετηθεί όσον αφορά τον συνδυασμό τους με πολυοξαζολίνες και την δημιουργία συστημάτων αυτοοργάνωσης. Μετά την κυτταρίνη, η χιτίνη είναι το πιο άφθονο βιοπολυμερές και αποτελείται κυρίως από επαναλαμβανόμενες

μονάδες N-ακετυλ-D-γλυκοζαμίνης, η οποία συνδέεται με παρόμοιο τρόπο με την κυτταρίνη, δηλαδή με 1,4-β δεσμούς. Επιπροσθέτως, η χιτίνη παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την πιθανή της χρήση σε λειτουργικά βιοϋλικά, παρόλο που το γεγονός ότι παραμένει αδιάλυτη στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες μέχρι τώρα περιορίζει τη χρήση της.

Χιτινικά - παραγόμενα πολυμερή μπορούν να συντεθούν εφόσον αντιδράσει αποακετυλιωμένη χιτίνη με ζωντανούς κλάδους πολυ(2-αλκυλ-οξαζολίνης), όπου η αλκυλομάδα είναι ένα μεθύλιο ή ένα αιθύλιο[94]. Έτσι, σαν αποτέλεσμα έχουμε την απομόνωση πολυμερών ενδιάμεσων αποδόσεων, τα οποία είναι διαλυτά τόσο σε νερό όσο και σε N,N-διμεθυλοφορμαμίδιο (Dimethylformamide, DMF)και σε διμεθυλοσουλφοξείδιο (Dimethylsulfoxide, DMSO) και μερικώς διαλυτά σε αιθανόλη, ακετονιτρίλιο και χλωροφόρμιο. Διακλαδισμένα συμπολυμερή αυτού του είδους παρουσιάζουν βελτιωμένες ιδιότητες σε σχέση με την καθαρή οξαζολίνη και την καθαρή χιτίνη (Βλέπε Εικόνα 6, Παράρτημα Ι, σελ. 183).

Μελέτες που έγιναν σε κατά συστάδες συμπολυμερή πολυ(2-οξαζολινών) έχουν δείξει ότι η δραστηριότητα ορισμένων ενζύμων, όπως υπεροξειδάσες, καταλάσες και λιπάσες, σε οργανικούς διαλύτες μπορεί να αυξηθεί σημαντικά, όταν τα ένζυμα λυοφιλιώνονται υπό την παρουσία αμφίφιλων πολυ(2-οξαζολινών)[95,96,97,98]. Μελέτες στις οποίες χρησιμοποιήθηκαν πολυμερή χιτίνη-g-πολυ(2-οξαζολίνη) έδωσαν παρόμοια αποτελέσματα με τα προηγούμενα. Καταλάσες, οι οποίες υπέστησαν λυοφιλίωση με χιτίνη-g-πολυ(2-οξαζολίνη), παρουσίασαν ταχύτητες κατανάλωσης υπεροξειδίου του υδρογόνου σε χλωροφόρμιο, οι οποίες ήταν δέκα φορές υψηλότερες από αυτές που παρατηρήθηκαν απουσία του πολυμερούς[99].

Άλλη μία προσπάθεια για την απόδειξη της χρησιμότητας των χιτινών πραγματοποιήθηκε με τη διερεύνηση της ανάμιξης εμπορικών πολυμερών, όπως η πολυ(βινυλική αλκοόλη) (Polyvinyl alcohol, PVA), με τη βοήθεια πολυοξαζολινών σαν συμβατοποιητές[100]. Από μετρήσεις βρέθηκε μόνο μία θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης πράγμα που αποδεικνύει την ανάμιξη των δύο συστατικών. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνονται και από φάσματα υπερύθρου (IR) καθώς και από θερμοσταθμική ανάλυση.

Ο Meier και οι συνεργάτες του παρασκεύασαν τεράστιες μεμβράνες, αποτελούμενες από PMeOx-b-PDMS-b-PMeOx[101] (PDMS: Polydimethylsiloxane). Η αυτοοργάνωση των πολυμερών χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή μεμβρανών με πάχος 10nm κατά μέσο όρο, το οποίο είναι πολύ μεγαλύτερο από τις περισσότερες λιπιδικές μεμβράνες. Ακόμη, εάν ένα ακροδραστικό πολυμερές PMeOx-b-PDMS-b-PMeOx γίνεται λειτουργικό με την προσθήκη μεθακρυλικών ομάδων, η επίδραση αυτή μπορεί να ενισχυθεί περαιτέρω με UV σταυροδεσμούς των μεθακρυλικών άκρων, τα οποία προκαλούν ομοιοπολική σταθεροποίηση των μεμβρανών.

Για να γίνουν διαπερατές από ιόντα και μικρότερα μόρια οι συνθετικές πολυμερικές μεμβράνες, θα πρέπει να διαθέτουν κανάλια. Ένας τρόπος είναι να περικλεισθούν πορίνες, διαμεμβρανικές πρωτεΐνες που: 1) ελέγχουν την είσοδο και έξοδο ουσιών στο κύτταρο και 2) συμμετέχουν στην αναγνώριση / μετάδοση μοριακών σημάτων, οι οποίες επιτρέπουν την παθητική διάχυση μορίων μέσα στα κυστίδια. Αυτό που παρατηρήθηκε ήταν ότι παρόλο που η συνθετική πολυμερική μεμβράνη είναι ιδιαίτερα παχιά σε σχέση με τις αντίστοιχες λιπιδικές, οι οποίες υπάρχουν στα ζωντανά κύτταρα, οι πορίνες μπορούν να ανασχηματιστούν χωρίς να επηρεαστεί ιδιαίτερα η διαμόρφωση της πρωτεΐνης. Όταν οι μεθακρυλικές ομάδες φωτοπολυμερίζονται για να σταθεροποιηθεί η μεμβράνη, μειώνεται η αγωγιμότητα, πράγμα το οποίο χρησιμοποιείται σαν ένδειξη για την περάτωση ή αποβολή μερικών από τις πορίνες, από την μεμβράνη εξαιτίας της αναδιοργάνωσης και του πιο σφιχτού πακεταρίσματος του πολυμερούς.

Αυτό επεκτάθηκε και σε νανοκάψουλες, οι οποίες παρασκευάστηκαν από το ίδιο πολυμερικό υλικό[102]. Σε αυτή την περίπτωση παρατηρήθηκε ότι οι πορίνες ενσωματώθηκαν μέσα στις κάψουλες διατηρώντας την δραστηριότητά τους, παρόλο που δεν ταίριαζαν απόλυτα με την ισορροπία υδροφιλικότητας / υδροφοβικότητας των μεμβρανών που αποτελούνταν από συμπολυμερή. Όταν τα ένζυμα ενσωματώνονται στις κάψουλες, μπορεί να γίνει έλεγχος της ταχύτητας και της εκλεκτικότητας του υποστρώματος που διεισδύει σε αυτές και άρα δύναται να ελέγχεται η κινητική των ενζυμικών αντιδράσεων.

Μια πιο λεπτομερής εξέταση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ του τρισυσταδικού PMeOx-b-PDMS-b-PMeOx και των λιπιδίων, δείχνει ότι μπορούν να συντεθούν υβριδικές κάψουλες πολυμερών / λιπιδίων[103]. Η διαμόρφωσή τους είναι ανεξάρτητη της μεθόδου παρασκευής και η διασπορά των λιπιδίων στην μεμβράνη είναι ομοιογενής τόσο σε μεγάλες όσο και σε μικρές αναλογίες λιπιδίων / πολυμερών. Επίσης, έχει παρατηρηθεί ανταλλαγή μονομερών μεταξύ πολυμερικών και λιποσωμικών αναλόγων, το οποίο επίσης μπορεί να δώσει λαβή για πιθανές ανάμικτες δομές και να χρησιμοποιηθεί για τη σταθεροποίηση προσχηματισμένων και φορτωμένων λιποσωμάτων.

Όπως φαίνεται από τη μέχρι τώρα ανάλυση, η πλήρωση των πολυμερικών νανοκλωβών με λειτουργικά μόρια αποτελεί θέμα εξαιρετικού επιστημονικού ενδιαφέροντος. Μια πρόσφατη έρευνα έδειξε ότι νανοκλωβοί αποτελούμενοι από PMeOx-b-PDMS-b-PMeOx πολυμερή, μπορούν να πληρωθούν με ένα μικρό μόριο φθορίζουσας σουλφοροδαμίνης B καθώς και με επισημασμένη αβιδίνη[104]. Φασματοσκοπία φθορισμού συσχετισμού απέδειξε ότι τα δοχεία έχουν μέγεθος που ποικίλει από 140 έως 172 nm και ότι τόσο η χρωστική όσο και η πρωτεΐνη εισάγονται στα δοχεία. Παρατηρήθηκε όμως διαφορά μεταξύ των πειραματικών και των θεωρητικά αναμενόμενων τιμών φορτίων. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην αυτοαπόσβεση των χρωστικών που έχουν εισαχθεί στο δοχείο. Αντιθέτως, υπήρχε συμφωνία μεταξύ πειραματικών και θεωρητικών φορτίων για τα σύμπλοκα της αβιδίνης, όπου περιέχονταν περίπου 13 μόρια αβιδίνης σε κάθε σφαίρα ακτίνας 70 nm. Ακόμη, συντέθηκαν κάψουλες από βιοτίνη, οι οποίες προέκυψαν από ανάμιξη PMeOx-b-PDMS-b-PMeOx και υποκατεστημένο ανάλογο βιοτίνης. Η εσωτερική σταθερά σύνδεσης της στρεπταβιδίνης από την επισημασμένη νανοκάψουλα είχε καθορισθεί $1.7\pm0.4\times10^{-8}$ M, όπου περίπου 1921±357 μόρια στρεπταβιδίνης περιορίζονται σε κάθε νανοδοχείο.

Μέχρι τώρα κάθε κυστίδιο πληρωνόταν κατά τη διάρκεια προετοιμασίας / συγκρότησης φάσεων. Παρόλα αυτά, έχει πραγματοποιηθεί και «μετα-φόρτωση» προ-σχηματισμένων κλωβών με τη χρήση βακτηριοφάγων[105]. Εκτός του ότι διευκολύνεται η μεταφορά μαλτόζης και μαλτοδεξτρίνης διαμέσου των κυτταρικών μεμβρανών, οι μαλτοπορίνες (LamB) επίσης έχουν

ρόλο υποδοχέων για τους λ-φάγους. Όταν ενσωματώνονται στα τοιχώματα ενός PMeOx-b-PDMS-b-PMeOx νανοδοχείου, οι φάγοι μπορούν να συνδεθούν με τις πορίνες που εγκλείονται στα τοιχώματα των κυστιδίων. Ακόμη, πειράματα στα οποία χρησιμοποιήθηκαν κατάλληλες χρωστικές οι οποίες αλληλεπιδρούν με δεοξυριβονουκλεϊκο οξύ (Deoxyribonucleic acid, DNA), έδειξαν ότι οι φάγοι μπορούν να μετατοπίσουν DNA διά μέσου των συνθετικών μεμβρανών. Τα νανοσωματίδια είναι σταθερά και προστατεύουν από την αποικοδόμηση από τις DNAάσες, το υλικό το οποίο εσωκλείουν.

Αντικείμενο έρευνας αποτέλεσαν μικυλλιακά συστήματα αποτελούμενα από PEtOx-b-PCL ή πολυ(L-λακτίδιο). Ο Jeong και οι συνεργάτες του αναφέρουν την παρασκευή μικυλλίων από PEtOx-b-PCL με τη χρήση πολλών οργανικών διαλυτών σε μια προσπάθεια να προσδιορίσουν την επιρροή των οργανικών διαλυτών στη δημιουργία μικυλλίων[106]. Από το πείραμα αποδείχθηκε ο συσχετισμός μεταξύ της παραμέτρου διαλυτότητας του Hansen των οργανικών διαλυτών καθώς και με το μέγεθος των μικυλλίων και την ακαμψία του πυρήνα τους. Βρέθηκε πως όσο ισχυρότερο είναι το πολικό συστατικό τόσο μικρότερη είναι η διαλυτότητα του αμφίφιλου πολυμερούς και τόσο μικρότερο το μέγεθος των μικυλλίων.

4.2.4 Πολυδιαμερισματοποιημένα συστήματα.

Παρόλο που τα μικύλλια και οι νανοκλωβοί που προκύπτουν με αυτοοργάνωση είναι πολύ χρήσιμα και ελκυστικά σαν αντικείμενο, η χρήση τους περιορίζεται από την άποψη ότι δημιουργούν μόνο έναν πυρήνα. Ένας από τους λόγους που τα βιολογικά συστήματα διενεργούν με επιτυχία πολύπλοκες αντιδράσεις είναι ότι αποτελούνται από ξεχωριστές περιοχές, οι οποίες συνεργάζονται μεταξύ τους και η κάθε μία περιοχή φέρνει εις πέρας συγκεκριμένη λειτουργία. Ο Ringsdorf πρότεινε την αρχή της διαμερισματοποίησης στα μέσα της δεκαετίας του ενενήντα, για να κάνει μια προσέγγιση της προαναφερθείσας διαδικασίας στα συνθετικά συστήματα. Παρόλα αυτά, δεν έχουν γίνει αρκετές αναφορές σε αυτόν τον τομέα. Οι περισσότερες από αυτές σχετίζονται με επιφανειοδραστικές ουσίες ή πολυ(σάπωνες). Όσον αφορά τις πολυοξαζολίνες, ο Nuyken και οι

συνεργάτες του ανέφεραν τη σύνθεση διτμηματικών μικυλλιακών συστημάτων βασιζόμενοι στην αυτοοργάνωση πολυοξαζολινών με τελικά άκρα τετραφθοροάνθρακα και υδρογονάνθρακα[107]. Οι εν λόγω ερευνητές παρήγαγαν ABC τρισυσταδικά τριπολυμερή, αποτελούμενα από καλά καθορισμένα άκρα υπερφθορο-οκτυλ ομάδας, μιας συστάδας PMeOx και ενός υδρογονανθρακικού άκρου, το οποίο αποτελούνταν από 6 έως 18 άτομα άνθρακα. Απεδείχθη ότι σε χαμηλές συγκεντρώσεις τα πολυμερή υφίστανται ως μονομερή (unimers), τα οποία οργανώνονται σε μικύλλια πάνω από την κρίσιμη μικυλλιακή συγκέντρωση. Ο πυρήνας αυτών των μικυλλίων αποτελείται από τα υδρογονανθρακικά τελικά άκρα. Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, τα τετραφθοροανθρακικά τελικά άκρα αρχίζουν να σχηματίζουν ολιγομερή και τελικά σχηματίζουν ένα δίκτυο αστεροειδών μικυλλίων, έτσι ώστε να είναι παρόντα μικύλλια που περιέχουν υδρογονανθρακικό και τετραφθοροανθρακικό πυρήνα (Σχήμα 12). Επιπροσθέτως, ο βαθμός σύνδεσης αυξάνεται γραμμικά με τη συγκέντρωση του πολυμερούς στο διάλυμα.

4.2.5 Φορείς αποτελούμενοι από πολυ(οξαζολίνη) για τη μεταφορά γενετικού υλικού.

Η μεταφορά DNA και ριβονουκλεϊκοού οξέος (Ribonucleic acid, RNA) μέσα στα κύτταρα είναι ένα επίκαιρο πρόβλημα και αποτελεί αντικείμενο έρευνας τις τελευταίες δεκαετίες. Έχουν γίνει ορισμένες προσπάθειες για να χρησιμοποιηθούν πολυμερή για τη μεταφορά λειτουργικών DNA. Οι πολυμερικοί φορείς είναι κατά κύριο λόγο κατιοντικοί και δημιουργούν πολυσυμπλέγματα με ανιοντικά φορτισμένα νουκλεϊνικά οξέα. Τα πιο κοινά χρησιμοποιούμενα πολυμερή είναι η πολυ(L-λυσίνη), η πολυ(αιθυλενοϊμίνη), δενδριμερή πολυαμιδοαμίνης και χιτίνη. Από αυτά η πολυ(αιθυλενοϊμίνη) (Polyethyleneimine, PEI) είναι μακράν η πιο δημοφιλής, εξαιτίας της υψηλής πυκνότητας φορτίου - κάθε 3 άτομα παρεμβάλλεται ένα άτομο αζώτου, το οποίο μπορεί να πρωτονιωθεί. Έχουν γίνει αναφορές για την παρασκευή πολυμερικών εκκινητών από πολυοξαζολίνες. Ένα τέτοιο παράδειγμα αποτελεί η σύνθεση του γραμμικού PEG-b-PEI δια μέσου πολυ(οξαζολίνης)[108] (Βλεπε Εικόνα 7, Παράρτημα Ι, σελ. 183). Σε πρώτη φάση γίνεται η σύνθεση

ενός ετεροπολυσχιδούς πολυ(αιθυλαινοξειδίου) (Polyethylene Oxide, PEO), το οποίο έχει μια ακετυλομάδα στο ένα άκρο του και έναν εστέρα σουλφονικού οξέος στο άλλο του άκρο. Ακολούθως, το πολυμερές αυτό χρησιμοποιείται σαν μακροαπαρχητής για τον κατιοντικό πολυμερισμό διάνοιξης της 2-μεθυλ-2-οξαζολίνης και προκύπτει ένα ακετυλο-PEG-PMeOx πολυμερές, το οποίο στη συνέχεια υδρολύεται, από ένα υδατικό διάλυμα ισχυρής βάσης και προκύπτει το επιθυμητό πολυμερές ακετυλο-PEG-PEI.

Ο Park και οι συνεργάτες του περιγράφουν τη σύνθεση τυχαίων συμπολυμερών PEtOx-co-PEI δια μέσου μερικής όξινης υδρόλυσης της PEtOx[109]. Χρησιμοποιώντας διάφορες συγκεντρώσεις οξέων, υπάρχει η δυνατότητα ελέγχου του βαθμού υδρόλυσης του πολυμερισμού και επομένως της πυκνότητας φορτίου της κύριας αλυσίδας. Η κυτταροτοξικότητα φαίνεται να εξαρτάται από την πυκνότητα φορτίου, το μοριακό βάρος και το βαθμό διακλάδωσης. Γενικά, πολυμερή με χαμηλή πυκνότητα φορτίου ήταν λιγότερο κυτταροτοξικά από αυτά με υψηλότερο, και τα διακλαδισμένα πολυμερή φαίνεται να είναι αρκετά πιο κυτταροτοξικά σε σχέση με τα αντίστοιχα γραμμικά. Τα μεγάλα μοριακά βάρη επίσης είχαν σαν αποτέλεσμα την υψηλή κυτταροτοξικότητα, το οποίο συμφωνεί με προηγούμενες παρατηρήσεις της PEI. Η ικανότητα επιμόλυνσης ήταν υψηλότατη σε πολυμερή με 88% βαθμό υδρόλυσης και φαίνεται να είναι συγκρίσιμα με τα συνήθη χρησιμοποιούμενα PEI. Η σύνθεση PEI δια μέσου της μερικής υδρόλυσης των πολυοξαζολινών είναι επιθυμητή, διότι οδηγεί σε καλά καθορισμένα γραμμικά πολυμερή.

Η μερική όξινη υδρόλυση της PEtOx χρησιμοποιήθηκε επίσης για την παρασκευή πολυμερών / DNA νανοσωματιδίων, τα οποία βασίζονται σε συμπολυμερή φολικό-PEI-b-PLLA[110] (Poly L lactic acid, PLLA). Τα πολυμερή που περιέχουν μεγάλες ποσότητες PLLA παρουσίασαν χαμηλή ικανότητα επιμόλυνσης. Επίσης, βρέθηκε ότι πολυμερή του τύπου φολικό-PEI-b-PLLA είναι λιγότερο κυτταροτοξικά από τα καθαρά PEI.

Από άλλη έρευνα του Kibanov και των συνεργατών του απεδείχθη ότι η εμπορικά διαθέσιμη PEI περιείχε σημαντικές ποσότητες υπολειμμάτων N-προπιονυλ-ομάδων, τα οποία δεν είχαν απομακρυνθεί επαρκώς κατά την βιομηχανική παρασκευή της. Τα αμιδικά - τμήματα είναι γενικά μη βασικά και

η παρουσία τους προκαλεί επομένως μείωση της ιδιότητας του DNA να συμπυκνώνεται. Όταν τα εμπορικά διαθέσιμα προϊόντα αποακετυλιώνονταν πλήρως, παρατηρούνταν σημαντική αύξηση τόσο στην ικανότητα πρόσδεσης του DNA όσο και στην ικανότητα επιμόλυνσης. Ενώ, η PEI που παράγονταν από υδρόλυση της PEtOx παρουσίασε ακόμη πιο ικανοποιητικά αποτελέσματα, πράγμα που δείχνει το πόσο σημαντική είναι η γραμμικότητα του πολυμερούς.

Χαμηλού μοριακού βάρους τρισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου PEI-PEG-PEI παρασκευάστηκαν επίσης από τα αντίστοιχα πολυμερή PMeOx-PEG-PMeOx, μέσω όξινης υδρόλυσης[111]. Η συστάδα της PEG εισήχθη, έτσι ώστε να προσφέρει στη μείωση της κυτταροτοξικότητας της PEI καθώς και για να βελτιώσει την σταθερότητα των κολλοειδών των συμπλεγμάτων πολυμερών / DNA. Η παραπάνω διαδικασία είναι παρόμοια με την εισαγωγή του PLLA στο προηγούμενο παράδειγμα. Σε in vitro έρευνες έγινε εμφανές ότι το 1τρισυσταδικό συμπολυμερές είχε παρόμοιες επιμολυντικές ικανότητες με το εμπορικό PEI καθώς και μειωμένη κυτταροτοξικότητα.

Στη συνέχεια, ο Guis και οι συνεργάτες του αναφέρουν τη σύνθεση μεγάλων μοριακών βαρών πολυμερών πολυ(αιθυλενογλυκόλη-b-2-αιθυλ-2-οξαζολίνη-co-2-μεθυλ-2-οξαζολίνη)[112]. Στη συνέχεια ακολουθεί βασική υδρόλυση με αποτέλεσμα να παίρνουμε γραμμικά πολυμερή PEG-b-PEI. Από δοκιμές επιμόλυνσης που πραγματοποιήθηκαν, έγινε εμφανές ότι τα πολυμερή έχουν ικανότητες μεταφοράς γονιδίων.

Μέχρι τώρα όλες οι αναφορές χρησιμοποιούν τις πολυοξαζολίνες σαν πρόδρομα υλικά για τη σύνθεση γραμμικών PEI. Ο Hsiue και οι συνεργάτες του χρησιμοποιούν μη τροποποιημένες πολυοξαζολίνες για εφαρμογές σε μεταφορά γονιδίων[113] (Βλέπε Εικόνα 8, Παράρτημα Ι, σελ. 183).

Προχώρησαν στη σύνθεση PEtOx-b-PEI εφαρμόζοντας μια συμβατική πορεία. Η συστάδα της PEtOx παρασκευάστηκε δια μέσου του συμβατικού κατιοντικού πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου και η γραμμική PEI δια μέσου μερικής υδρόλυσης της PEtOx. Το πολυμερές στόχος έπειτα παρασκευάζεται δια μέσου αντίδρασης ανταλλαγής θειόλης - δισουλφιδίου. Η αναλογία βαρών

πολυμερούς / DNA στο 12 απαιτείται για να συντεθούν σταθερά πολυπλέγματα μιας ενδιάμεσης διαμέτρου των 190 nm. Ακόμη, παρατηρήθηκε ότι η ικανότητα σύνδεσης του DNA στα θραύσματα της PEI αυξάνεται αυξανομένου του βαθμού υδρόλυσης. Τα πολυπλέγματα είναι ευαίσθητα στο pH και αναλύσεις της ικανότητας επιμόλυνσης και της κυτταροτοξικότητας έδειξαν ότι αυτά τα πολυμερή έχουν μικρή τοξικότητα, ενώ από in vitro έρευνες παρατηρήθηκε μεγάλη ικανότητα επιμόλυνσης.

4.2.6 Συστήματα μεταφοράς, αποτελούμενα από πολυ(2-οξαζολίνες) υψηλής χωρητικότητας, για υδρόφοβα φάρμακα.[114]

Πολλά από τα πιο ισχυρά φάρμακα δεν είναι υδατοδιαλυτά, όπως για παράδειγμα το paclitaxel (PTX), το οποίο παρουσιάζει μία διαλυτότητα της τάξης του 1 μg/mL. Για το λόγο αυτό έχουν γίνει μελέτες όσον αφορά τόσο τα λιποσώματα όσο και τα πολυμερικά μικύλλια. Ο μεγαλύτερος περιοριστικός παράγοντας σε σχέση με τα πολυμερικά μικύλλια είναι η χωρητικότητά τους και η συνολική ποσότητα του φαρμάκου που δύναται να διαλυθεί. Η κλινική μορφή του PTX που κυκλοφορεί στην αγορά, Taxol®, περιέχει λιγότερο από 1% κατά βάρος της δραστικής ουσίας και 99% έκδοχα, τα οποία προκαλούν αξιοσημείωτες παρενέργειες στους ασθενείς[115,116].

Τον τελευταίο καιρό POx, αποκτούν όλο και μεγαλύτερο ενδιαφέρον εξαιτίας της δυνατότητάς τους να χρησιμοποιηθούν σε βιοϊατρικές εφαρμογές. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν η υδρόφιλη PMeOx και ηPEtOx, διότι παρουσιάζουν: 1) μεγάλους χρόνους ζωής στο πλάσμα του αίματος[117,118] - λόγω μειωμένης αντίληψης από το μονοπυρηνικό φαγοκυτταρικό σύστημα και 2) πρωτεϊνοαπωθητική επίδραση[119]. Επιπροσθέτως, η PEtOx είναι εγκεκριμένη από τον Αμερικανικό Οργανισμό Τροφίμων και Φαρμάκων (Food and Drug Administration, FDA) σαν έμμεσο πρόσθετο τροφίμων. Επίσης, υφίστανται ταχεία νεφρική κάθαρση[120] παρόμοια με αυτή της πολυ(αιθυλενογλυκόλης), ένα από τα πιο πολυσυζητημένα πολυμερή που χρησιμοποιείται σε ενέσιμα συστήματα μεταφοράς φαρμάκων καθώς και σε άλλους θεραπευτικούς σκοπούς. Εντούτοις, σε αντίθεση με τις πολυ(αλκυλενογλυκόλες), μεταβάλλοντας την πλευρική ομάδα των POx

δύναται να τροποποιηθεί βαθμιαία σε μεγάλο εύρος η υδροφοβικότητα τους, αν και εξαρτάται από το μοριακό βάρος και την αρχιτεκτονική του πολυμερούς. Οι πολυ(2-βουτυλ-2-οξαζολίνες) (Poly(butyl oxazoline), PBuOx), είναι οι πρώτες στην ομόλογη σειρά των POx, οι οποίες δεν εμφανίζουν αξιοσημείωτη διαλυτότητα στο νερό, παρά την παρουσία της αμινομάδας στην κύρια αλυσίδα του πολυμερούς η οποία εφοδιάζει με μία πολική ομάδα την κάθε επαναλαμβανόμενη μονάδα. Οι δια- και ενδο- μοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων περιορίζονται εξαιτίας της απουσίας ενός δότη δεσμών υδρογόνου στο πολυμερές και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την εξαιρετική ενυδάτωση της κύριας αλυσίδας του πολυμερούς[121,122]. Το PTX καθώς και αρκετά ακόμη εξαιρετικά μη υδατοδιαλυτά φάρμακα, περιέχουν πολλά πολικά τμήματα. Συνεπώς, ένα υδρόφοβο μικυλλιακό περιβάλλον, το οποίο περιέχει πολικά τμήματα έτσι ώστε να επιτρέπονται οι διπολικές αλληλεπιδράσεις ή η δημιουργία δεσμών υδρογόνου θα ήταν ωφέλιμη για την διαλυτότητα τέτοιων φαρμάκων (Βλέπε Εικόνα 9, Παράρτημα Ι, σελ. 184).

Με την κατάλληλη επιλογή 2-οξαζολινικών μονομερών δύναται να συντεθούν κατά συστάδες συμπολυμερή, τα οποία να αποτελούνται από ένα αμφίφιλο μοτίβο, τόσο το συμπολυμερές όσο και κάθε επαναλαμβανόμενη μονομερική μονάδα της υδρόφοβης συστάδας που περιέχει BuOx. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα οι πυρήνες των μικυλλίων που αποτελούνται από BuOx να δημιουργούν ένα ασυνήθιστο μικροπεριβάλλον και μία πρωτοφανή υψηλή ικανότητα διαλυτοποίησης για διάφορα μη υδατοδιαλυτά φάρμακα. Τέτοια σκευάσματα συνδυάζουν εύκολη, σε ένα στάδιο παρασκευή, πρωτοφανή ικανότητα φόρτωσης του PTX, χαμηλή τοξικότητα και πλήρη ενεργότητα. Τα αποτελέσματα από πειράματα που διενεργήθηκαν in vitro, αλλά και in vivo υποδηλώνουν ότι το PTX που ενσωματώνεται παραμένει πλήρως ενεργό και εξασφαλίζει καλύτερη αναστολή των όγκων σε σύγκριση με το εμπορικά διαθέσιμο μικυλλιακό σκεύασμα. Για τους λόγους αυτούς τέτοια πολυμερή αποτελούμενα από πολυ(2-οξαζολίνες) είναι ιδανικοί υποψήφιοι για περαιτέρω έρευνες στη μεταφορά φαρμάκων.

4.2.7 Αντιμικροβιακά πολυμερή.

Τα αντιμικροβιακά πολυμερή αποκτούν ολοένα και περισσότερο ενδιαφέρον εξαιτίας των διαδιδόμενων μικροβιακών μολύνσεων και της αυξανόμενης αντοχής των μικροβίων στα αντιβιοτικά. Οι έρευνες σε αυτό το πεδίο έχουν ξεκινήσει από τις αρχές του 1970. Τα περισσότερα συστήματα βασίζονται σε τεταρτοταγή αμμωνιακά άλατα, τα οποία συνδέονται ομοιοπολικά με πολυμερή, ενώ έχει αναφερθεί και η χρήση φωσφορικών και θειϊκών αλάτων. Ο προτεινόμενος τρόπος δράσης όλων αυτών των κατιοντικών ειδών είναι η διάσπαση της κυτταροπλασματικής μεμβράνης, πράγμα που οδηγεί στην αποδέσμευση ιόντων καλίου, το οποίο αποτελεί συστατικό της μεμβράνης και επομένως επέρχεται ο κυτταρικός θάνατος.

Ο Waskchinski και οι συνεργάτες του πρόσφατα ανέφεραν τη σύνθεση μιας σειράς πολυμερών PMeOx και PEtOx, τα οποία τερματίζονται με τεταρτοταγείς αμμωνιακές ομάδες[123]. Τα πολυμερή συντέθηκαν δια μέσου του συνήθους κατιοντικού πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου και τερματίζονται με N-αλκυλ-N,N-διμεθυλαμίνες καθώς και πυριδίνη. Μετά από περαιτέρω μελέτες προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα όσον αφορά στις αντιμικροβιακές τους ιδιότητες: Μόνο τα πολυμερή τα οποία αποτελούνται από PMeOx και περιέχουν αλκυλοαμμωνιακά δραστικά άκρα με αλκυλικές αλυσίδες αποτελούμενες από δώδεκα άτομα άνθρακα και πάνω, έχουν αντιμικροβιακές ιδιότητες, ενώ τα υδρόξυ ή τα πυριδινικά λειτουργικά άκρα βρέθηκαν ανενεργά. Ακόμη, η αντιμικροβιακή δραστηριότητα των πολυμερών φαίνεται να είναι ανεξάρτητη του μοριακού βάρους των υλικών.

4.2.8 Απόκριση των πολυ(2-οξαζολινών) και των μικυλλίων τους σε εναλλαγές θερμοκρασιών και pH.

Τα θερμοαποκρινόμενα πολυμερή κερδίζουν ολοένα και περισσότερο την προσοχή των επιστημόνων τα τελευταία χρόνια σαν βασική ιδέα για τη δημιουργία πολυμερών, τα οποία διεγείρονται και ανταποκρίνονται[124,125]. Η απόκριση στο ερέθισμα της θερμοκρασίας τα καθιστά ιδανικά για εφαρμογές όπου ποικίλει η θερμοκρασία ανάλογα με το σημείο στο οποίο λαμβάνει χώρα η εκάστοτε εφαρμογή, όπως για παράδειγμα συμβαίνει στον ανθρώπινο

οργανισμό μεταξύ των υγιών και των καρκινικών κυττάρων, τα οποία παρουσιάζουν διαφορετικές θερμοκρασίες.

Τα γλυκοπολυμερή – συνθετικά πολυμερή με υδρογονανθρακικά τμήματα, τα οποία προεξέχουν – φαίνεται να εμφανίζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον όσον αφορά την αναγνώριση / στόχευση σε διάφορες βιολογικές διαδικασίες, όπως η ανοσολογική αναγνώριση, αλληλεπιδράσεις μεταξύ βακτηρίων ή ιών με τα κύτταρα, καθώς και η ανάπτυξη και η επανόρθωση των ιστών[126,127,128,129,130]. Εξαιτίας των ελεύθερων υδροξυλομάδων που διαθέτουν οι υδατανθρακικές πλευρικές αλυσίδες μπορούν να επηρεάσουν τη διαλυτότητα των αντίστοιχων πολυμερών και κάτι τέτοιο συνεπάγεται μεταβολή στη LCST, ιδιαίτερα όταν λαμβάνει χώρα συμπολυμερισμός με μονομερές από το οποίο προκύπτει LCST πολυμερές[131,132,133]. Σε συνδυασμό με την ικανότητα των υδρογονανθρακικών τμημάτων να προσδένονται σε ένα μεγάλο εύρος υδρογονανθρακικών υποδοχέων που ευθύνονται για την κυτταρική αναπαραγωγή και τον θάνατο, καθιστά τα θερμοαποκρινόμενα γλυκοπολυμερή ιδανικά για βιολογικές εφαρμογές, όπως για παράδειγμα τα στοχευόμενα συστήματα μεταφοράς φαρμάκων, υλικά για επίστρωση επιφανειών και σωματιδίων, σε διαχωρισμούς, αναλύσεις βιοπροσδιορισμών.

Ο ζωντανός κατιοντικός πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου των 2-οξαζολινών παρέχει αρκετές δυνατότητες κατά την παρασκευή των θερμοαποκρινόμενων συμπολυμερών, λόγω του ότι δύναται να παρασκευαστούν αρκετά υδρόφιλα πολυμερή, των οποίων οι ιδιότητες με ευκολία μεταβάλλονται σε υδρόφιλες / υδρόφοβες των αντίστοιχων συμπολυμερών χρησιμοποιώντας διαφορετικά υποκατεστημένα μονομερή. Η βιοσυμβατότητα των πολυ(2-οξαζολινών) σε συνδυασμό με την LCST συμπεριφορά που εμφανίζουν είναι ιδανική για τη σύνθεση γλυκοπολυμερών με διάφορες ιδιότητες.

Η ομάδα του Kempe συνέθεσε δύο σειρές στατιστικών συμπολυμερών 2-αιθυλ-2-οξαζολινών και 2-(δεκ-9-ενυλ)-2-οξαζολινών με συνολικό βαθμό πολυμερισμού 20 και 50 αντίστοιχα, τα οποία φέρουν γλυκοζυλιωμένες πλευρικές αλυσίδες[134]. Από μετρήσεις θολερότητας των γλυκοπολυμερών σε υδατικά διαλύματα αποκάλυψαν μείωση του σημείου θόλωσης (Cloud Point,

CP) με αύξηση του αριθμού των υδατανθρακικών τμημάτων. Αυτή η απρόσμενη συμπεριφορά ίσως να προκαλείται από τους δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των υδροξυλίων των υδατανθρακικών τμημάτων και της κύριας αλυσίδα,ς η οποία διευκολύνεται από τις μεγάλες και εύκαμπτες δεκυλομάδες που μεσολαβούν. Η γραμμική εξάρτηση των θερμοκρασιών του σημείου θολερότητας επιτρέπει την απευθείας βελτίωση της LCST συμπεριφοράς για συγκεκριμένες εφαρμογές.

Μία ακόμη ενδιαφέρουσα παρατήρηση που έγινε από την ομάδα του Schubert είχε να κάνει με την θερμοαπόκριση των μικυλλίων των συμπολυμερών PEI-PPhOx (Poly(phenyl oxazoline), PPhOx) και την απόκριση με εναλλαγή του pH του συμπολυμερούς, το οποίο αποτελείται από 84 επαναλαμβανόμενες μονάδες αιθυλενοϊμίνης και 16 ομάδες PPhOx[135]. Πιο συγκεκριμένα, είναι γνωστό ότι με όξινη ή βασική υδρόλυση των πολυ(2-οξαζολινών) προκύπτει γραμμική πολυ(αιθυλενοϊμίνη). Το πολυμερές αυτό παρουσιάζει ενδιαφέρουσες ιδιότητες όσον αφορά τη διαλυτότητά του, διότι σε υψηλές θερμοκρασίες είναι διαλυτό στο νερό, ενώ παραμένει αδιάλυτο σε θερμοκρασία δωματίου[136]. Η εν λόγω συμπεριφορά αποδίδεται στο διαχωρισμό φάσεων που προκαλείται από την κρυστάλλωση του γραμμικού PEI[137]. Σε χαμηλές θερμοκρασίες οι μη υποκατεστημένες, ευκίνητες πολυμερικές αλυσίδες ευνοούν τη διάταξη - πακετάρισμα σε ενυδατωμένους κρυστάλλους, ενώ σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες η αυξημένη κινητικότητα των αλυσίδων προκαλεί τήξη των κρυστάλλων και συνεπώς διάλυσή τους[138]. Επίσης, στην ίδια έρευνα η ομάδα του Schubert αναφέρει την απομάκρυνση των πλευρικών ομάδων των υδατοδιαλυτών πολυ(2-οξαζολινών), μέσω όξινης υδρόλυσης. Στην προκειμένη περίπτωση βρέθηκε ότι οι μεθυλενικές πλευρικές ομάδες των PMeOx μπορούσαν να απομακρυνθούν με μεγαλύτερη ευκολία σε σύγκριση με τις αιθυλενομάδες των PEtOx. Συνεπώς, θα μπορούσε να προβλεφθεί ότι μία πιο υδρόφοβη ομάδα, όπως η φαινυλομάδα, στην PPhOx, θα ήταν ακόμη πιο δύσκολο να απομακρυνθεί υπό παρόμοιες συνθήκες. Με αφορμή αυτό, μελετήθηκε η εκλεκτική υδρόλυση ενός συμπολυμερούς PMeOx-PPhOx, η οποία οδήγησε στη δημιουργία ενός

συμπολυμερούς PEI-PPhOx, το οποίο παρουσιάζε θερμοαποκρινόμενη μικυλλίωση στο νερό.

Συμπερασματικά, διαπιστώθηκε ότι κάτω από όξινες συνθήκες απομακρύνονται οι πλευρικές ομάδες τόσο της MeOx όσο και της PhOx (Phenyl oxazoline, PhOx), παρά το γεγονός ότι προτιμάται η υδρόλυση της MeOx. Συγκρίνοντας τα τυχαία και τα κατά συστάδες συμπολυμερή παρατηρείται πιο αργή απομάκρυνση των PPhOx ομάδων και άρα εκλεκτική υδρόλυση, γεγονός που οφείλεται στον πιο ισχυρό διαχωρισμό φάσεων των κατά συστάδες συμπολυμερών. Ο ρυθμός της βασικής υδρόλυσης ήταν πολύ πιο χαμηλός και οι PhOx ομάδες ήταν ακόμη πιο δύσκολο να απομακρυνθούν με αποτέλεσμα να έχουμε εκλεκτική υδρόλυση και σε αυτή την περίπτωση. Παρόλα αυτά, παρατηρήθηκε μέσω SEC (Size Exclusion Chromatography, SEC) με διαλύτη έκλουσης εξαφλουοροϊσοπροπανόλη, μερική διάσπαση ύστερα από βασική υδρόλυση. Συνεπώς, περαιτέρω έρευνες διενεργήθηκαν μόνο σε πολυμερή, τα οποία υπέστησαν όξινη διάσπαση. Ύστερα από θερμικές διεργασίες των τυχαίων συμπολυμερών που υδρολύθηκαν παρατηρήθηκε σημείο τήξης, κάτι το οποίο ήταν αναμενόμενο εφόσον το μεγαλύτερο ποσοστό των MeOx καθώς και των PhOx πλευρικών ομάδων απομακρύνονται. Το κατά συστάδες συμπολυμερές MeOx : PhOx : EI με αναλογίες 22 : 33 : 45 που υδρολύθηκε παρέμεινε άμορφο, παρά το γεγονός ότι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης μειώθηκε εξαιτίας της μεγαλύτερης ευκαμψίας των αλυσίδων, λόγω της απομάκρυνσης των αμιδικών πλευρικών ομάδων. Το κατά συστάδες συμπολυμερές που υδρολύθηκε PEI_{84}-*b*-$PPhOx_{16}$ εμφάνιζε διπλή κορυφή τήξης. Από μετρήσεις διαλυτότητας που έγιναν αποκαλύφθηκε ότι πολυμερή, τα οποία υδρολύθηκαν τουλάχιστον στο 84%, ήταν διαλυτά σε όξινα διαλύματα και αδιάλυτα στο νερό ή σε βασικά διαλύματα σε θερμοκρασία δωματίου. Με εφαρμογή θέρμανσης στα υδατικά και τα βασικά διαλύματα των πολυμερών παρατηρείται διάλυση αυτών εξαιτίας της τήξης των κρυστάλλων της PEI. Επιπροσθέτως, από μετρήσεις DLS (Dynamic Light Scattering, DLS) και TEM (Transmission Electron Microscopy, TEM) εμφανίζονται σφαιρικά μικύλλια σε υδατικά διαλύματα σε αυξημένες θερμοκρασίες για αυτά τα συμπολυμερή γεγονός που υποδεικνύει

το σχηματισμό θερμοαποκρινόμενων μικυλλίων που βασίζεται στην κρυστάλλωση, η οποία προκαλείται από το διαχωρισμό φάσεων της γραμμικής PEI σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Ακόμη, το κατά συστάδες συμπολυμερές PEI_{84}-*b*-$PPhOx_{16}$ βρέθηκε πως αποκρίνεται σε εναλλαγές του pH, εξαιτίας της διαλυτότητας της αιθυλενοϊμίνης ύστερα από την πρωτονίωση σε όξινο διάλυμα, με αποτέλεσμα τα μικύλλια να αποκρίνονται τόσο στη θερμοκρασία όσο και στο pH.

Η πολυ(2-κυκλοπροπυλ-2-οξαζολίνη), Poly(Cyclopropyl oxazoline) PCPropOx, αποτελεί μία εναλλακτική θερμοαποκρινόμενη πολυ(2-οξαζολίνη) με αντιστρεπτή κρίσιμη θερμοκρασία κοντά στην θερμοκρασία του ανθρώπινου σώματος. Η ομάδα του Schubert[139] προχώρησε στη σύνθεση της PCPropOx με ζωντανό κατιοντικό πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου με χρήση μικροκυμάτων, όπου διαπιστώθηκε ο ταχύτατος πολυμερισμός της σε σχέση με τις υπόλοιπες αλειφατικές υποκατεστημένες 2-οξαζολίνες, γεγονός που αποδίδεται στο φαινόμενο της ηλεκτρονιακής οπισθοχώρησης της κυκλοπροπυλομάδας. Η PCPropOx είναι μία άμορφη πολυ(2-οξαζολίνη), εξαιτίας των άκαμπτων και ογκωδών πλευρικών ομάδων λόγω των κυκλοπρόπυλ δακτυλίων της, ενώ η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g της PCPropOx αναμένεται να είναι υψηλότερη (~80 ^oC) της πολυ(2-*n*-προπυλ-2-οξαζολίνης), Poly(2-*n*-propyl-2-oxazoline) P*n*PropOx. Η P*n*PropOx είναι άμορφη και έχει χαμηλή LCST ~40 ^oC[140]. Επιπροσθέτως, η πολύ χαμηλή T_g ~40 ^oC, η οποία μειώνεται περαιτέρω υπό την παρουσία νερού με αποτέλεσμα να προκύπτουν δυσκολίες τόσο σε σχέση με τον χειρισμό όσο και με την αποθήκευση του πολυμερούς. Όσον αφορά την πολυ(2-ισοπροπυλ-2-οξαζολίνη), Poly(2-isopropyl-2-oxazoline) P*i*PropOx, είναι ημικρυσταλλική και είναι ένα ενδιαφέρον θερμοαποκρινόμενο πολυμερές, διότι το CP της είναι παραπλήσιο της θερμοκρασίας του ανθρώπινου σώματος και για το λόγο αυτό δύναται να χρησιμοποιηθεί σε βιοϊατρικές εφαρμογές. Παρόλα αυτά, η θερμοαπόκριση της P*i*PropOx είναι μη αντιστρεπτή εξαιτίας της ημικρυσταλλικότητάς της. Τελικά, το CP της γραμμικής PCPropOx μειώνεται με αύξηση του βαθμού πολυμερισμού, αλλά και με αύξηση της συγκέντρωσης, χαρακτηρίζεται από αλλαγή της LCST έναντι της χαμηλότερης

συγκέντρωσης του πολυμερούς, όταν το μήκος της πολυμερικής αλυσίδας αυξάνεται[141]. Το CP της PCPropOx (30 ^{o}C) βρίσκεται ανάμεσα στο αντίστοιχο της P*n*PropOx (44 ^{o}C) και της P*i*PropOx (27 ^{o}C) (όλα σε συγκέντρωση 5 mg mL^{-1} και βαθμό πολυμερισμού 100). Αυτό εξηγείται εξαιτίας της διαφοράς στην υδροφιλικότητα[142], το πιο υδρόφιλο πολυμερές (πολυ(2-αιθυλ-2-οξαζολίνη) PEtOx) έχει το υψηλότερο CP και ακολουθούν η P*i*PropOx, η PCPropOx και η P*n*PropOx. Στην περίπτωση, όπου η συγκέντρωση ήταν 30 mg mL^{-1} και ο βαθμός πολυμερισμού μεγαλύτερος του 100 το CP μειώνεται στους 25 ^{o}C και είναι ελαφρώς υψηλότερο σε σχέση με το P*n*PropOx.

4.3 Συστήματα απαρχητών και μέθοδοι πολυμερισμού των 2-οξαζολινών.

4.3.1 Μελέτη της κινητικής του κλασικού κατιοντικού πολυμερισμού της 2-μεθυλ-2-οξαζολίνης.

Οι πρώτες προσπάθειες πολυμερισμού των 2-οξαζολινών ξεκίνησαν με τον κλασικό κατιοντικό πολυμερισμό. Αρχικά έγινε μελέτη της κινητικής του πολυμερισμού της 2-μεθυλ-2-οξαζολίνης με απαρχητή MeOTs. Οι πολυμερισμοί διεξήχθησαν σε θερμοκρασία 40 ^{o}C, ενώ για την ολοκλήρωση των αντιδράσεων πολυμερισμού χρειάστηκαν 30h παρά το γεγονός ότι ο απαρχητής φαίνεται να καταναλώνεται πιο γρήγορα (~100min)[143].

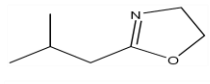
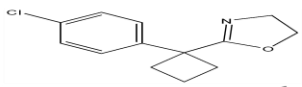
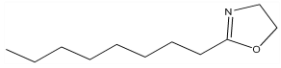
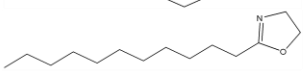
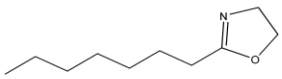
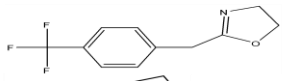
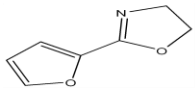
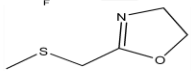
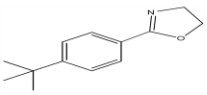
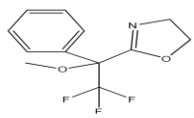
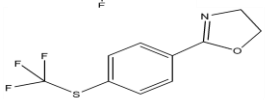
Επίσης, μελετήθηκε η κινητική του πολυμερισμού της 2-μεθυλ-2-οξαζολίνης με απαρχητή το μεθυλοϊωδίδιο (MeI). Και σε αυτή την περίπτωση ο πολυμερισμός διεξάγεται στους 40 ^{o}C και ολοκληρώνεται ύστερα από 30h. Όπως αποδείχθηκε πρόκειται για ζωντανό μηχανισμό πολυμερισμού της 2-μεθυλ-2-οξαζολίνης. Στο ίδιο συμπέρασμα είχαν οδηγηθεί και στην προηγούμενη μελέτη[144].

4.3.2 Κατιοντικός πολυμερισμός για τη σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών πολυ(2-οξαζολινών).

Ο CROP των 2-οξαζολινών είναι ένας ζωντανός πολυμερισμός, υπό τις κατάλληλες συνθήκες. Έτσι λοιπόν, η απουσία αντιδράσεων μεταφοράς αλυσίδας και τερματισμού έχουν σαν αποτέλεσμα κινητική πρώτης τάξης,

στενές κατανομές μοριακών βαρών και γραμμική αύξηση του μοριακού βάρους της πολυμερικής αλυσίδας, καθώς καταναλώνεται το μονομερές. Ο Schubert και οι συνεργάτες του προχώρησαν στη σύνθεση μονομερών 2-υποκατεστημένων-2-οξαζολινών (Πίνακας 1.) και στη συνέχεια ακολούθησε πολυμερισμός αυτών με χρήση μικροκυμάτων[145]. Μετά την πλήρη μετατροπή του μονομερούς, τα τελικά άκρα της αλυσίδας είναι «ζωντανά», πράγμα το οποίο επιτρέπει την παρασκευή κατά συστάδες συμπολυμερών με την προσθήκη ενός άλλου μονομερούς. Για τη διερεύνηση της κινητικής αυτών των μονομερών, οι πολυμερισμοί έλαβαν χώρα υπό καθορισμένες συνθήκες, όπως για παράδειγμα η ποσότητα του απαρχητή (παρα-τολουολοσουλφονικό μεθυλεστέρα), του μονομερούς καθώς και ο διαλύτης. Η θερμοκρασία πολυμερισμού ήταν 140° C, η συγκέντρωση του μονομερούς 2-4 M ενώ ταυτόχρονα έγινε χρήση μικροκυμάτων. Εξαιτίας της μικρής διαλυτότητας ορισμένων πολυ(2-οξαζολινών) στο ακετονιτρίλιο (που είναι ο συνήθης διαλύτης για τέτοιους πολυμερισμούς), χρησιμοποιήθηκε διχλωρομεθάνιο ως εναλλακτικός διαλύτης για όλους τους πολυμερισμούς.

Πίνακας 1: Τα μονομερή των 2-υποκατεστημένων οξαζολινών που συντέθηκαν.

2-οξαζολίνη	No	2-οξαζολίνη	No
	M1		M6
	M2		M7
	M3		M8
	M4		M9
	M5		M10
			M11

Αυτό που παρατηρήθηκε λοιπόν ήταν ότι οι k_p (10^{-3} L mol^{-1} s^{-1}) των 2-αλκυλο-2-οξαζολινών M_1, M_2, M_3, M_7 στο διχλωρομεθάνιο είναι περίπου ίδιες, ενώ η k_p της MeOx είναι λίγο υψηλότερη, λόγω της μεγαλύτερης πυρηνοφιλικότητας. Επιπροσθέτως, η ταχύτητα πολυμερισμού της M_1 είναι λίγο μικρότερη από τις ευθύγραμμες 2-αλκυλο-2-οξαζολίνες πράγμα που δείχνει ότι οι

διακλαδισμένες πλευρικές ομάδες έχουν μικρή επίδραση στην ταχύτητα πολυμερισμού. Η M_9 έδειξε μη γραμμική κινητική πρώτης τάξης, σε αντίθεση με τα προηγούμενα. Οι 2-οξαζολίνες με αρωματικό δακτύλιο σαν πλευρική ομάδα παρουσιάζουν διαφορετική συμπεριφορά κατά τον πολυμερισμό τους. Όπως είναι ήδη γνωστό, η PhOx παρουσιάζει μικρότερη δραστικότητα εξαιτίας της φαινολικής ομάδας, η οποία έλκει ηλεκτρόνια και είναι άμεσα συνδεδεμένη με τον δακτύλιο της οξαζολίνης με αποτέλεσμα να υπάρχει και στερεοχημική παρεμπόδιση, πράγμα το οποίο την οδηγεί σε μικρότερη πυρηνοφιλικότητα του ατόμου του αζώτου της. Αυτό το φαινόμενο παρατηρείται και στις δύο παρα-υποκατεστημένες PhOx (M_5 και M_{11}). Σε αντίθεση με το φαινολικό δακτύλιο, άλλα αρωματικά συστήματα μπορεί να διαφέρουν στην επίδρασή τους στους πολυμερισμούς. Γενικά, ένα πλούσιο ηλεκτρονιακά αρωματικό σύστημα (φουρανικό) στην 2-θέση οδηγεί σε μεγαλύτερη πυρηνοφιλικότητα του δακτυλίου της οξαζολίνης με αποτέλεσμα τον ταχύτερο πολυμερισμό, ενώ οι ογκώδεις ομάδες κοντά στον δακτύλιο της οξαζολίνης μειώνουν την k_p. Ακόμη, η χρήση αλκυλο-χλωριδίων, όπως το διχλωρομεθάνιο σαν διαλύτης, ίσως εκκινεί αργά τον CROP των 2-οξαζολινών με αποτέλεσμα να διευρύνεται η κατανομή των μοριακών βαρών καθώς και να προκύπτουν μικρότερα μοριακά βάρη. Εντούτοις, σε προηγούμενες μελέτες έγινε χρήση βενζυλοβρωμιδίου και ακετυλοχλωριδίου ως απαρχητές για τον πολυμερισμό της EtOx και της PhOx και οι πολυμερισμοί αποδείχθηκαν πολύ αργοί στους 160° C για την EtOx ενώ δεν πραγματοποιήθηκε πολυμερισμός της PhOx. Ακόμη, αλειφατικά χλωρίδια έχουν αναφερθεί ως μη παρεμποδιστικοί διαλύτες για τον CROP των 2-οξαζολινών. Επομένως, η εκκίνηση με το διχλωρομεθάνιο προκαλεί τη δημιουργία πολυμερών χαμηλού μοριακού βάρους, αλλά εξαιτίας της πολύ γρηγορότερης εκκίνησης λόγω του απαρχητή, του παρα-τολουολοσουλφονικού μεθυλεστέρα, η επίδραση αυτή ίσως είναι αμελητέα.

Σε άλλη έρευνα[146], συντέθηκαν κατά συστάδες συμπολυμερή EtOx / NonOx, αυτή τη φορά σε διαλύτη βουτυρονιτρίλιο και όχι ακετονιτρίλιο που είναι ο συνήθης διαλύτης για τον κατιοντικό πολυμερισμό. Επίσης, η θέρμανση των αντιδράσεων πολυμερισμού πραγματοποιήθηκε δίχως την βοήθεια

μικροκυμάτων. Πριν από τη σύνθεση των κατά συστάδες συμπολυμερών έγιναν πειράματα κινητικής (λόγω αλλαγής του διαλύτη) και οι μετρήσεις έδειξαν ότι η ταχύτητα πολυμερισμού των δύο μονομερών είναι παρόμοια. Ακόμη, η γραμμική αύξηση του μοριακού βάρους με τη μετατροπή και τις αντίστοιχες μικρές κατανομές μοριακών βαρών επίσης αποδεικνύουν τη ζωντανή φύση του πολυμερισμού και των δύο μονομερών στο βουτυρονιτρίλιο. Οι πρώτες συστάδες (πριν τον συμπολυμερισμό) καθώς και τα κατά συστάδες συμπολυμερή είχαν κατανομές μοριακών βαρών I=1,20 (εκτός του p($EtOx_{90}$-b-$NonOx_{10}$, PDI_{blockA}=1,44), πράγμα που δείχνει καλό έλεγχο των πολυμερισμών. Από ^{1}H NMR φαίνεται ότι όλα τα κατά συστάδες συμπολυμερή EtOx:NonOx αποτελούνταν από την επιθυμητή σύνθεση εκτός του p($EtOx_{90}$-b-$NonOx_{10}$).

4.3.3 Κατιοντικός πολυμερισμός για τη σύνθεση τυχαίων συμπολυμερών πολυ(2-οξαζολινών).

Σε αντίθεση με πολλές αναφορές που έχουν γίνει πάνω στη σύνθεση κατά συστάδων συμπολυμερών, λίγες είναι οι αναφορές σε τυχαία συμπολυμερή πολυ(2-οξαζολινών), μέχρι τώρα. Ο Litt και οι συνεργάτες του έχουν αναφέρει τον τυχαίο συμπολυμερισμό της 2-ισοβουτυλο-2-οξαζολίνης και 2-(5-υδροξυπεντυλ)-2-οξαζολίνης[147] καθώς και τον τυχαίο συμπολυμερισμό 2-πενταμεθυλοσιλοξανολ-2-οξαζολίνης και 2-αλκυλ-2-οξαζολινών[148]. Επιπροσθέτως, ο Seagusa και οι συνεργάτες του αναφέρθηκαν στον τυχαίο συμπολυμερισμό της MeOx με την 2-πεντυλ-2-οξαζολίνη[149] καθώς και στον τυχαίο τριπολυμερισμό της MeOx, 2-αλκυλ-2-οξαζολίνης (τα αλκύλια είναι κανονικά βουτυλο-, κανονικά οκτυλο- ή κανονικά δωδεκυλο-), καθώς και ενός διδραστικού μονομερούς οξαζολίνης, που οδηγεί στο σχηματισμό πηκτώματος[150]. Σε αυτές τις έρευνες δεν περιλαμβάνονται κινητικές μελέτες. Ο Kagiya και οι συνεργάτες του[151] μελέτησαν λεπτομερώς τον τυχαίο συμπολυμερισμό της PhOx με τη 2-βενζυλ-2-οξαζολίνη, τη MeOx ή την 2-ισοπροπυλ-2-οξαζολίνη, συμπεριλαμβανομένου και του προσδιορισμού των λόγων δραστικότητας. Εξαιτίας της μικρής πυρηνοφιλικότητας της PhOx, οι τυχαίοι συμπολυμερισμοί οδήγησαν σε τυχαία κατά συστάδες συμπολυμερή (quasi-diblock copolymers). Ακόμη πιο πρόσφατα, σε έρευνα του Schubert

αναφέρεται ο τυχαίος συμπολυμερισμός της NonOx με MeOx και EtOx[152]. Οι καθορισμένες αναλογίες της αντίδρασης έδειξαν τυχαίες κατανομές των μονομερών για την PNonOx-stat-PEtOx και βαθμιδωτές κατανομές μονομερών για την PNonOx-stat-PMeOx.

Ακόμη, μελετήθηκε ο τυχαίος συμπολυμερισμός της PhOx με MeOx ή EtOx με τη βοήθεια μικροκυμάτων σαν εναλλακτική πηγή θέρμανσης[153], τα οποία κερδίζουν όλο και περισσότερο έδαφος στην οργανική και φαρμακευτική χημεία, ενώ στη χημεία πολυμερών είναι σχετικά ανεξερεύνητο ακόμη το πεδίο.

Τα αποτελέσματα είχαν ως εξής: Και οι 2 τυχαίοι πολυμερισμοί EtOx-PhOx και MeOx-PhOx παρουσιάζουν γραμμική κινητική πρώτης τάξης καθώς και γραμμική αύξηση του μοριακού βάρους με την απόδοση. Οι δύο συμπολυμερισμοί παρουσιάζουν ταχεία κατανάλωση της MeOx ή EtOx αντίστοιχα, ενώ η ενσωμάτωση της PhOx ήταν αργή, με αποτέλεσμα τη δημιουργία τυχαίων κατά συστάδες συμπολυμερών. Μετά από αυτή την αρχική διερεύνηση των κινητικών ακολούθησε συστηματική μελέτη αυτών των τυχαίων συμπολυμερισμών με τη βοήθεια μικροκυμάτων.

Παρατηρήθηκε χαμηλή απόδοση σε PPhOx στα 5 πρώτα λεπτά των αντιδράσεων, ενώ η απόδοση των άλλων δύο μονομερών έφτανε το 30%. Από τα ^{1}H NMR φάσματα αυτών των μικρής απόδοσης μιγμάτων πολυμερισμού δεν ανιχνεύθηκε ενσωμάτωση PhOx, πράγμα το οποίο αποδεικνύει ότι πράγματι δημιουργούνται τυχαία κατά συστάδες συμπολυμερή.

Η επιτυχής σύνθεση των προαναφερθέντων τυχαίων συμπολυμερών αποδείχθηκε με ^{1}H NMR, GC (Gas Chromatography, Αέρια Χρωματογραφία) και GPC (Gel Permeation Chromatography, Χρωματογραφία Διήθησης σε Πηκτή). Τα συμπολυμερή παρουσίαζαν σχετικά στενές κατανομές μοριακών βαρών (I=1,35) και συνεπώς πρόκειται για έναν ελεγχόμενο τρόπο παρασκευής αυτών. Επιπλέον, οι τιμές T_g καθώς και η διαλυτότητα σε μίγμα νερού / αιθανόλης, απέδειξαν καλή αναμιξιμότητα της PMeOx με PPhOx, ενώ η PEtOx με την PPhOx παρουσιάζουν μερική μη αναμιξιμότητα.

Επιπροσθέτως, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση τυχαίων συμπολυμερών EtOx/NonOx[123], σε ακετονιτρίλιο, στους 140° C, μεθυλοτοζύλιο σαν απαρχητή και με τη χρήση μικροκυμάτων. Από χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών των τυχαίων συμπολυμερών φαίνεται να έχουν μονομοριακές κατανομές μοριακών βαρών με κατανομή μοριακών βαρών περίπου 1,20, εκτός του P(EtOx$_{10}$-r-NonOx$_{90}$) που είχε κατανομή μοριακών βαρών 1,34, πράγμα που αποδεικνύει τον καλό έλεγχο των αντιδράσεων πολυμερισμού. Ακόμη, το μοριακό βάρος παρουσιάζει αύξηση με αύξηση του μοριακού κλάσματος της NonOx εξαιτίας του μεγαλύτερου μοριακού βάρους αυτού του μονομερούς και της σταθεράς αναλογίας μονομερούς : απαρχητή στα 100.

4.3.4 Κατιοντικός πολυμερισμός για τη σύνθεση αστεροειδών πολυ(2-αιθυλ-2-οξαζολινών).

Οι πρώτοι πολυμερισμοί αστεροειδών πολυοξαζολινών βασίστηκαν στον σχηματισμό κλάδων 2-μεθυλ-2-οξαζολίνης και 2-φαινυλ-2-οξαζολίνης με ζωντανό κατιοντικό πολυμερισμό. Για την εκκίνηση του πολυμερισμού χρησιμοποιήθηκε ένας τριδραστικός απαρχητής, εστέρας του χλωρομυρμηκικού οξέος, ο οποίος προκύπτει από την αντίδραση του φωσγενίου ($COCl_2$) με την κατάλληλη αλκοόλη δηλαδή 2,2-δι(υδροξυμεθυλ)-1-βουτανόλη, εν προκειμένω[154]. Και το πολυμερές που προκύπτει είναι ένα τρίκλωνο αστεροειδές πολυμερές. Για τη σύνθεση αστεροειδών πολυμερών με τέσσερις κλάδους πολυ(2-μεθυλ-2-οξαζολίνης) και πολυ(2-αιθυλ-2-οξαζολίνης) έγινε χρήση του απαρχητή τετρακις(βρωμομεθυλ)αιθυλένιο[155]. Για την σύνθεση αστεροειδούς πολυμερούς με έξι κλάδους πολυ(2-μεθυλ-2-οξαζολίνης) χρησιμοποιήθηκε ως απαρχητής εξάκις[p-(υδροξυμεθυλ)φαινοξυ]κυκλοτριφωσφαζίνη[156], ενώ στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε οκταδραστικός POSS-απαρχητής (POSS: Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane) συντέθηκε αστεροειδές πολυμερές αποτελούμενο από 8 κλάδους με την POSS ομάδα να τοποθετείται στο κέντρου του πολυμερούς[157,158]. Επίσης, έχει γίνει χρήση συμπλόκων του σιδήρου και του ρουθινίου ως μακροαπαρχητές για τον πολυμερισμό 2-R-2-οξαζολίνης, όπου R = αιθυλ-, μεθυλ-, φαινυλ- ή ενδεκυλ-[159,160,161,162]. Τα αστεροειδή πολυμερή που προκύπτουν μπορούν εύκολα, με χημική διάσπαση του συμπλόκου

μετάλλου – διπυριδίνης, να διασπαστούν στους κλάδους από τους οποίους αποτελούνται, σε υδατικό διάλυμα ανθρακικού καλίου.

Μερικές ακόμη αναφορές περιγράφουν τη χρήση εξαιρετικά διακλαδισμένων μορίων ως μακροαπαρχητών του κατιοντικού πολυμερισμού των 2-οξαζολινών. Ένας υπερδιακλαδισμένος πυρήνας, που δρα σαν μακροαπαρχητής, παρασκευάστηκε με εστεροποίηση του 4,4-δι(4-υδροξυφαινυλ)βαλεριανικού οξέος με 3-(χλωρομεθυλ)βενζοϋλο χλωρίδιο και εν συνεχεία ακολουθεί ο κατιοντικός πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου της 2-μεθυλ-2-οξαζολίνης. Ο προαναφερθείς πολυμερισμός της 2-μεθυλ-2-οξαζολίνης από αυτόν τον πυρήνα είχε σαν αποτέλεσμα τη σύνθεση αστεροειδούς μορίου με έως 12 εμβολιασμένους κλάδους[163,164]. Ο Banerjee και η ομάδα του[165] αναφέρουν τη σύνθεση υπερδιακλαδισμένων πυρήνων πολυ(αιθυλενογλυκόλης), οι οποίοι εμβολιάζονται με κλάδους πολυαιθυλενοϊμίνης. Οι δομές αυτές σχηματίστηκαν με υδρόλυση των κλάδων πολυ(2-αλκυλ-2-οξαζολίνης). Υπάρχουν αναφορές για τις δομές αυτές ότι πιθανόν θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές μεταφοράς γονιδίων.

Η Kowalczuk και η ομάδα της[166] αναφέρουν τον κατιοντικό πολυμερισμό της πολυ(2-αιθυλ-2-οξαζολίνης) για τη σύνθεση αστεροειδών συμπολυμερών με διαφορετικά μήκη και διαφορετικό αριθμό κλάδων. Οι κλάδοι εμβολιάζονται από κατάλληλα δραστικά μικρού μοριακού βάρους σύμπλοκα (διπενταερυθρυτιλ εξακις(4-νιτροβενζοσουλφονικού οξέος) και εξαιρετικά διακλαδισμένο πυρήνα πολυγλυκόλης που φέρει ενεργό p-τολουολοσουλφονική ή p-νιτροβενζοσουλφονική ακραία ομάδα. Ένας τέτοιος συνδυασμός πυρήνα – κελύφους σταθερής δομής αστεροειδούς πολυμερούς σε συνδυασμό με απόκριση – ευαισθησία υπό συγκεκριμένες συνθήκες περιβάλλοντος θα είχε ενδιαφέρον για χρήση σε νανοδοχεία για ελεγχόμενη μεταφορά και αποδέσμευση διαφόρων βιολογικά ενεργών ειδών. Οι θερμοκρασίες, όπου παρατηρούνται μεταβολές φάσεων των αστεροειδών πολυμερών βρέθηκε πως μειώθηκαν από τους 75 στους 62 ^{o}C καθώς αυξανόταν το μήκος του πολυμερικού κλάδου. Καμία μεταβολή φάσεων δεν παρατηρήθηκε για αστεροειδή με μοριακά βάρη $M_n < 10000$ g mol^{-1}.

Οι θερμοκρασίες T_{cp} αντίστοιχων ευθύγραμμων πολυμερών εξαρτούνταν από το μοριακό βάρος του εκάστοτε πολυμερούς. Οι τιμές T_{cp} μειώνονταν καθώς αυξανόταν το μοριακό βάρος. Επίσης, δεν παρατηρήθηκε καμία μεταβολή φάσεων για τα πολυμερή με μοριακό βάρος μικρότερο από 10000 g mol^{-1}.

Όσον αφορά τις θερμοκρασίες T_{cp} των αστεροειδών πολυμερών ήταν 10 – 20 ^{o}C χαμηλότερες σε σχέση με μετρήσεις σε ευθύγραμμα πολυμερή αντίστοιχων μοριακών βαρών πράγμα που υποδεικνύει την επίδραση του σχήματος του μακρομορίου στη θερμοκρασιακή συμπεριφορά. Εφόσον τα αστεροειδή πολυμερή παρουσιάζουν ευαισθησία στη θερμοκρασία θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε συστήματα μεταφοράς βιοενεργών μορίων, όπου θα ρυθμίζεται η μεταφορά αυτή μέσω ρύθμισης της θερμοκρασίας.

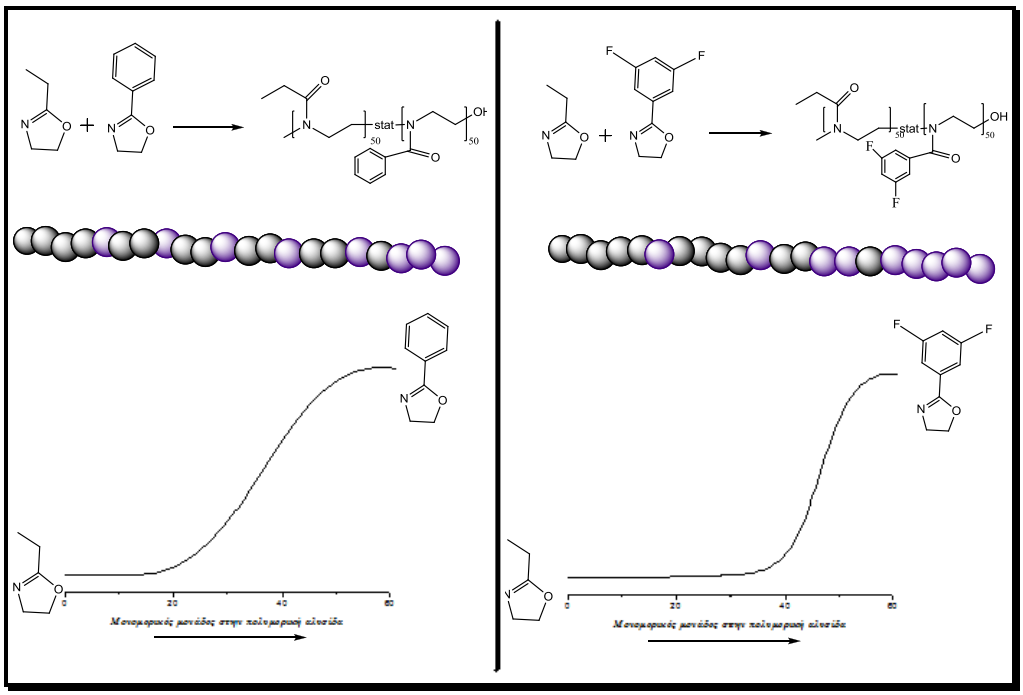
4.3.5 Σύνθεση αμφίφιλων βαθμωτών συμπολυμερών με φθοριωμένη PhOx.

Πραγματοποιήθηκε σύνθεση του μονομερούς της 2-(μετα-διφθοροφαινυλ)-2-οξαζολίνης, (2-(m-difluorophenyl)-2-oxazoline F_2PhOx), σε ένα στάδιο και στη συνέχεια ακολούθησε η σύνθεση βαθμωτών συμπολυμερών της EtOx με PhOx ή F_2PhOx[167]. Οι πολυμερισμοί πραγματοποιήθηκαν σε νιτρομεθάνιο και όχι σε ακετονιτρίλιο που είναι ο συνήθης διαλύτης πολυμερισμού οξαζολινών, διότι είναι γνωστό ότι στο ακετονιτρίλιο λαμβάνουν χώρα περισσότερες αντιδράσεις μεταφοράς αλυσίδας σε σχέση με το νιτρομεθάνιο, κατά τον πολυμερισμό άλλων φθοριωμένων οξαζολινών.

Η κινητική μελέτη τριών βαθμωτών συμπολυμερών έδειξε σε όλες τις περιπτώσεις γραμμική κινητική πρώτης τάξης και για τα δύο μονομερή και γραμμική αύξηση του μοριακού βάρους σε σχέση με τα θεωρητικά μοριακά βάρη, τα οποία υπολογίστηκαν από τη μετατροπή των μονομερών, πράγμα που επιβεβαιώνει τον ελεγχόμενο χαρακτήρα του πολυμερισμού. Και, από τα GPC παρατηρείται συνεχής αύξηση του μοριακού βάρους με αύξηση της μετατροπής καθώς και στενές κατανομές μοριακών βαρών.

Όλοι οι συμπολυμερισμοί εμφανίζουν ταχεία μετατροπή της EtOx μέσα σε 10 min, ενώ μόνο μικρές μετατροπές της πιο αργής F_2PhOx επιτυγχάνονται

ύστερα από 10 min. Μετά από την πλήρη μετατροπή της EtOx, το πιο αργό μονομερές ενσωματώνεται με αποτέλεσμα τη δημιουργία αμφίφιλου βαθμωτού συμπολυμερούς. Η διαφορά δραστικότητας μεταξύ PhOx και F_2PhOx κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού αποδεικνύεται από 2 γεγονότα: (i) ο χρόνος πολυμερισμού για την πλήρη μετατροπή της PhOx (40 min) είναι μικρότερος σε σχέση με της F_2PhOx (2 h), (ii) οι μετατροπές των «αργών» μονομερών, αφού έχει επιτευχθεί πλήρης μετατροπή της EtOx, είναι 27% για την PhOx και μόνο 17% για την F_2PhOx. Κατά τη σύνθεση του μεγαλύτερου πολυμερούς P(EtOx$_{70}$-stat- F_2PhOx$_{30}$) αυτό το φαινόμενο είναι πιο έντονο, μόνο το 5% της F_2PhOx ενσωματώνεται, ενώ η EtOx αντιδρά πλήρως. Αυτό σημαίνει ότι ένα καλά καθορισμένο βαθμωτό συμπλυμερές επιτυγχάνεται, με μικρή αλλαγή στη σύσταση των μονομερών. Η διαφορά μεταξύ PhOx και F_2PhOx που περιέχονται σε βαθμωτά συμπολυμερή αποτιμήθηκε περαιτέρω με υπολογισμούς της διασποράς των μονομερών στην πολυμερική αλυσίδα του P(EtOx$_{40}$-stat-PhOx$_{20}$) και P(EtOx$_{40}$-stat- F_2PhOx$_{20}$) από τις κινητικές συμπολυμερισμού βρίσκοντας το μέσο όρο της σύστασης καθενός από τα πέντε διαδοχικά μονομερή και τα δεδομένα αυτά προσαρμόζονται σε μια σιγμοειδή καμπύλη για να αποτιμηθεί η σειρά των μονομερών (Σχήμα 4). Είναι εμφανές ότι η ενσωμάτωση του πιο αργού F_2PhOx κατά τη διάρκεια του στατιστικού συμπολυμερισμού με την EtOx έχει σαν αποτέλεσμα πιο απότομη μονομερική βαθμίδωση σε σύγκριση με τον στατιστικό συμπολυμερισμό της EtOx με τη PhOx.



Σχήμα 4: Δομές και σχηματική αναπαράσταση του P(EtOx40-stat-PhOx20) (αριστερά) και P(EtOx40-stat-F2PhOx20) (δεξιά) των στατιστικών βαθμωτών συμπολυμερών.

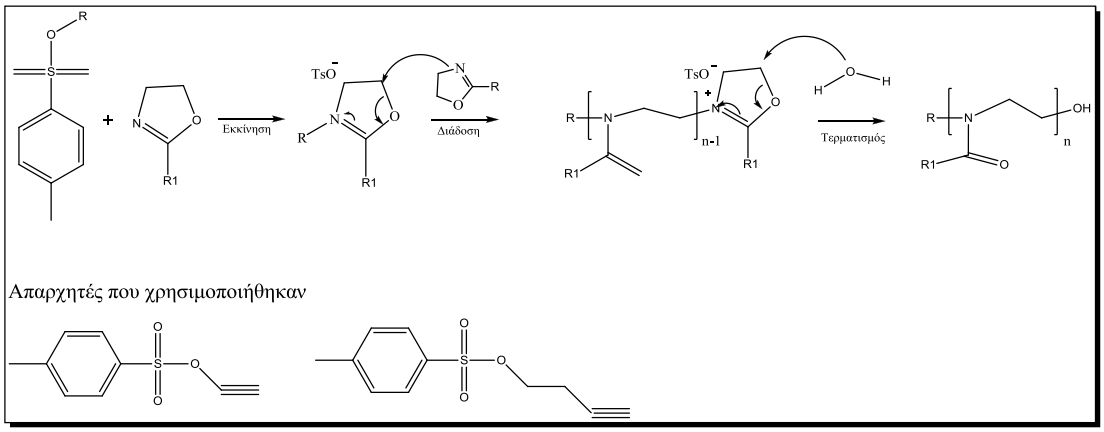
Σύμφωνα με μετρήσεις GPC και ^{1}H NMR επιβεβαιώνεται η επιτυχής σύνθεση των ανωτέρω καλά καθορισμένων βαθμωτών συμπολυμερών, ενώ παρατηρείται η πρώτη σύνθεση αμφίφιλων συμπολυμερών πολυ(2-οξαζολινών) με φθοριωμένους αρωματικούς υποκαταστάτες. Εξαιτίας του αμφίφιλου χαρακτήρα των εν λόγω συμπολυμερών παρατηρείται σχηματισμός μικυλλίων σε υδατικά διαλύματα. Από χαρακτηρισμό των μικυλλίων με AFM (Atomic Force Microscopy) και DLS φαίνεται ότι τα συμπολυμερή που περιέχουν τα φθοριομένα τμήματα φτιάχνουν μεγαλύτερα μικύλλια σε σχέση με τα μη φθοριομένα. Αυτό εξηγείται από την αυξανόμενη υδροφοβικότητα στην περίπτωση των συμπολυμερών που περιέχουν F_2PhOx.

4.3.6 Χημεία Click και πολυ(2-οξαζολίνες).

Η 1,3-διπολική κυκλοπροσθήκη μεταξύ τερματικών αλκινίων και αζιδίων αποκτά ολοένα αυξανόμενο ενδιαφέρον από την εμφάνιση αναφορών, όπου είναι εμφανές ότι τα ιόντα χαλκού (I) παρέχουν υψηλές αποδόσεις και τοποεκλεκτική σύνθεση των 1,4-υποκατεστημένων 1,2,3-τριαζολινών υπό ήπιες συνθήκες. Έτσι, η 1,3-διπολική κυκλοπροσθήκη, η οποία καταλύεται

από τον χαλκό (I) [168,169,170], ικανοποιεί τις απαιτήσεις των αντιδράσεων της χημείας click, δηλαδή τις υψηλές αποδόσεις, τις ήπιες συνθήκες και την εύκολη εξέλιξη. Αμέσως μετά την εισαγωγή της χημείας click, τα πλεονεκτήματά της στην χημεία πολυμερών έχουν ήδη αναγνωριστεί. Με συνδυασμό του CROP και της χημείας click μπορεί να δημιουργηθεί ένας πολύ αποδοτικός τρόπος για τη σύνθεση και μετατροπή δραστικών πολυ(2-οξαζολινών) ή μιας μεγαλύτερης ποικιλίας κατά συστάδες συμπολυμερών πολυ(2-οξαζολινών). Στην βιβλιογραφία αναφέρεται ο συνδυασμός χημείας click και CROP των πολυ(2-οξαζολινών) για τη μετατροπή πλευρικών αλυσίδων.

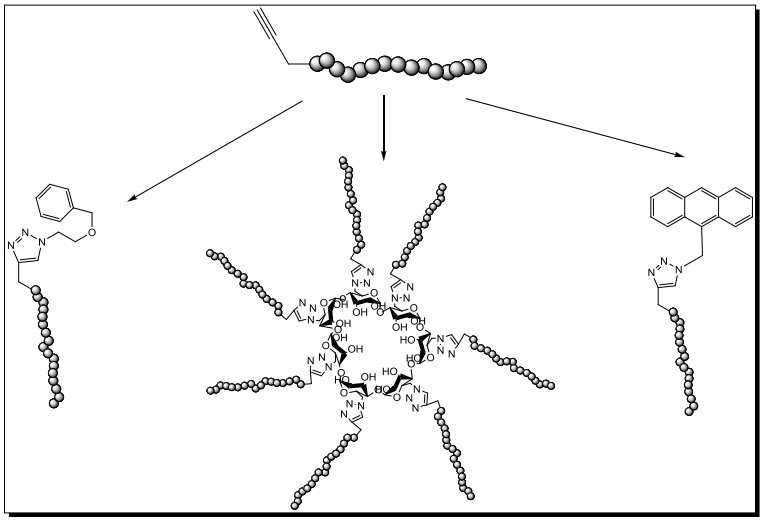
Ο Schubert και οι συνεργάτες[171] του αναφέρουν τη σύνθεση πολυ(2-οαξαζολινών) με την ακετυλενική ομάδα στο άκρο τους, με τη χρήση δύο τοζυλικών απαρχητών (Σχήμα 5). Πραγματοποίησαν κινητικές μελέτες για την 2-μεθυλ-, 2-αιθυλ-, 2-φαινυλ- και τη 2-νονυλ-2-οξαζολίνη για να αποδείξουν το ζωντανό χαρακτήρα του CROP πολυμερισμού με αυτούς τους απαρχητές.



Σχήμα 5: Σχηματική αναπαράσταση του ζωντανού CROP των 2-υποκατεστημένων-2-οξαζολινών με τοζυλικούς απαρχητές.

Πραγματοποιήθηκαν οι κινητικές μελέτες των ομοπολυμερισμών MeOx, EtOx, NonOx και PhOx με τη βοήθεια μικροκυμάτων στους 140° C σε CH_3CN, με χρήση προπαργυλικού τοζυλίου ως απαρχητή. Όλα τα μονομερή πολυμερίστηκαν με ζωντανό πολυμερισμό και επετεύχθησαν στενές κατανομές μοριακών βαρών (I<1,1). Αντιθέτως, με το 3-βουτυλικό τοζύλιο το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως εναλλακτικός απαρχητής, απεδείχθη αργός στην

εκκίνηση των πολυμερισμών και τα πολυμερή που παρασκευάστηκαν είχαν ευρείες κατανομές μοριακών βαρών (I=1,3). Τα ανωτέρω αποτελέσματα χρησιμοποιήθηκαν για την περαιτέρω σύνθεση μεγαλύτερων ποσοτήτων PEtOx με ακετυλενικές δραστικές ομάδες στο άκρο τους, με διάφορα μοριακά βάρη. Ανάλυση των τελικών άκρων των συντιθέμενων πολυμερών έγινε με MALDI TOF MS (Matrix-assisted laser desorption-ionization time-of-flight mass spectrometry) και αποκάλυψε μία κατανομή, η οποία μπορεί να αποδοθεί στην ακετυλιωμένη πολυμερική αλυσίδα. Ένα από αυτά τα πολυμερή χρησιμοποιήθηκε για να δειχθεί ότι η ακετυλιωμένη PEtOx μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε click αντιδράσεις. Εν συνεχεία, πραγματοποιήθηκε η αντίδραση σύζευξης του ενδιαμέσου χαλκός (I)/αζίδιο-αλκίνιο με το 9-αζιδομεθυλοανθρακένιο και βενζυλο 2-αζιδο αιθυλαιθέρα, και τα παραγόμενα προϊόντα χαρακτηρίστηκαν πλήρως με ^{1}H NMR, FT-IR (Fourier transform infrared spectroscopy), SEC και MALDI TOF MS. Και οι δύο click αντιδράσεις διεξήχθησαν ποσοτικά, πράγμα το οποίο αποδεικνύει ότι αυτή η νέα προσέγγιση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή μιας μεγάλης ποικιλίας πολυμερών με δραστικά τελικά άκρα. Ακόμη, τα ακετυλιωμένα P(EtOx) έλαβαν μέρος σε click αντιδράσεις με επτυλ-αζιδο-β-δεξτρίνη για τη σύνθεση αστεροειδούς πολυμερούς, πράγμα που κάνει εμφανή την πολλαπλή χρησιμότητα των ακετυλιωμένων πολυ(2-οξαζολινών).



Σχήμα 6: 1,3-Διπολική κυκλοπροσθήκη της ακετυλιωμένης πολυ(2-αιθυλ-2-οξαζολίνης) και διάφορων αζιδικών ενώσεων προς σχηματισμό 1,2,3-τριαζολοσυζευγμένων προϊόντων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

5.1. Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών, SEC

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (Size Exclusion Chromatography, SEC) αποτελεί μια μέθοδο διαχωρισμού συστατικών και παρέχει τόσο ποιοτικές (π.χ καθαρότητα δείγματος, ύπαρξη παραπροϊόντων), όσο και ποσοτικές πληροφορίες (M_w, M_n, $I=M_w/M_n$).

Η εκτέλεση του αντίστοιχου πειράματος, όπως ήδη αναφέρθηκε, είναι εξαιρετικά απλή και περιλαμβάνει την ένεση διαλύματος του πολυμερικού υλικού σε σύστημα στηλών, μέσα από το οποίο υπάρχει συνεχής ροή της κινητής φάσης (διαλύτης). Οι στήλες συνίστανται από πορώδες αδιάλυτο υλικό, το οποίο μπορεί να είναι είτε ανόργανο (σίλικα ή πορώδες γυαλί), είτε οργανικό (συνήθως δικτυωμένο πολυστυρένιο) κατάλληλου πορώδους ή με κλιμακούμενο μέγεθος πόρων. Συνηθέστερα χρησιμοποιείται δικτυωμένο πολυστυρένιο με μεγάλο εύρος πόρων (500-10^6Å) και όχι ανόργανα υλικά, τα οποία θα μπορούσαν να δημιουργήσουν προβλήματα προσρόφησης, ασυμβατότητας, κ.α. Με τον τρόπο αυτό ο διαχωρισμός οφείλεται μόνο στο μοριακό μέγεθος και όχι σε αλληλεπιδράσεις μεταξύ του υλικού των στηλών και των μορίων του πολυμερούς.

Τα μακρομόρια ανάλογα με τον υδροδυναμικό τους όγκο εκλούονται από τις στήλες με διαφορετική σειρά. Ειδικότερα τα πολυμερικά μόρια με μικρό υδροδυναμικό όγκο εισέρχονται σε μεγαλύτερο αριθμό πόρων με αποτέλεσμα την καθυστερημένη έκλουσή τους σε σχέση με τα αντίστοιχα μόρια μεγαλύτερου όγκου. Το σύστημα των στηλών ακολουθεί η διάταξη του ανιχνευτή που προσδιορίζει την τιμή κατάλληλης φυσικοχημικής ιδιότητας του διαλύματος που εκλούεται και η οποία είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του πολυμερούς σε αυτό. Συνήθως το μετρούμενο μέγεθος είναι η μεταβολή του δείκτη διάθλασης με τη συγκέντρωση (ανιχνευτής R.I, διαφορικό διαθλασίμετρο), η απορρόφηση σε κατάλληλο μήκος κύματος (συνήθως στο υπεριώδες, ανιχνευτής U.V.).

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών αποτελεί έμμεση μέθοδο χαρακτηρισμού. Έτσι, είναι αναγκαία η βαθμονόμηση των στηλών, η οποία γίνεται με τη βοήθεια προτύπων πολυμερών (δείγματα γνωστού Μ.Β., στενής κατανομής Μ.Β., και ορισμένης αρχιτεκτονικής) σε ορισμένη θερμοκρασία. Η καμπύλη αυτή εκφράζει τη μεταβολή του δεκαδικού λογάριθμου του μέσου μοριακού βάρους κατά βάρος ($\log M_w$) σε συνάρτηση με τον όγκο έκλουσης (V_e): $\log M_w = f(V_e)$. Με τον τρόπο αυτό, από τον όγκο έκλουσης του άγνωστου δείγματος είναι δυνατό να προσδιοριστεί το ζητούμενο Μ.Β., ενώ από το εύρος του χρωματογραφήματος εκτιμάται ο συντελεστής κατανομής Μ.Β.

Πρέπει να σημειωθεί, ότι για να εφαρμοστεί με τον παραπάνω τρόπο η μέθοδος αυτή είναι αναγκαίο το δείγμα να έχει την ίδια χημική σύσταση και αρχιτεκτονική με τα πρότυπα πολυμερή. Σε περίπτωση που δεν ικανοποιείται η συνθήκη αυτή γίνεται αναγκαία η χρησιμοποίηση της παγκόσμιας καμπύλης βαθμονόμησης, η οποία εκφράζεται ως: $\log[\eta]M_w = f(V_e)$, όπου [η] το εσωτερικό ιξώδες του εκάστοτε πολυμερούς, στο φέροντα διαλύτη και στη θερμοκρασία λειτουργίας του οργάνου. Δεδομένου ότι σύμφωνα με την εξίσωση του Einstein, το εσωτερικό ιξώδες [η] ορίζεται ως: $[\eta]M = 0{,}025\ N_A V_h$, όπου V_h ο υδροδυναμικός όγκος μιας ισοδύναμης σφαίρας, αν ο παράγοντας που ελέγχει την διαδικασία διαχωρισμού με SEC είναι ο υδροδυναμικός όγκος, τότε η συνάρτηση $[\eta]M = f(V_e)$, θα ορίζει μια ευθεία γραμμή ανεξάρτητα από το είδος του πολυμερούς και την αρχιτεκτονική του.

5.2. Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου, ^{1}H-NMR

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) αποτελεί μία από τις σπουδαιότερες μεθόδους χαρακτηρισμού της δομής.

Το φάσμα πρωτονίου ^{1}H 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:

Η θέση της φασματικής γραμμής ή όπως λέγεται η χημική μετατόπιση, η οποία είναι χαρακτηριστική του είδους των πυρήνων και του μοριακού περιβάλλοντός τους.

Το εμβαδόν της περιοχής κάτω από κάθε φασματική γραμμή, το οποίο είναι ανάλογο με τον αριθμό των πυρήνων που υπάρχουν στο δείγμα.

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.

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

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 ($Si(CH_3)_4$), που αναφέρεται ως TMS και έχει δώδεκα ισοδύναμα και ισχυρά προασπισμένα πρωτόνια. Η χημική μετατόπιση δ ορίζεται από τις σχέσεις:

$$\delta = \frac{B_\alpha - B_\delta}{B_\alpha} \times 10^6 \text{ ppm} \qquad (2.3)$$

$$\delta = \frac{\nu_\alpha - \nu_\delta}{\nu_\alpha} \times 10^6 \text{ ppm} \qquad (2.4)$$

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 $(2n_xI_x + 1)$, 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 = ½, 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.

5.3. Θερμικές μέθοδοι ανάλυσης

5.3.1. Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης, DSC[172,173]

Στο πείραμα της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC) και για την θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ του μετρούμενου δείγματος και του δείγματος αναφοράς ικανοποιείται η σχέση:

$$\Delta T = K\, \Delta\, (m\, C_p)R$$

όπου ΔT η παραπάνω θερμοκρασιακή διαφορά, $\Delta(mC_p)$ η διαφορά στην ολική θερμοχωρητικότητα μεταξύ μετρούμενου δείγματος και του δείγματος αναφοράς, και R η ταχύτητα θέρμανσης σε $^oC/min$. Είναι σύνηθες ως δείγμα αναφοράς να χρησιμοποιείται κενή κυψελίδα, όμοια με την αντίστοιχη του μετρούμενου δείγματος, οπότε και η σχέση γράφεται ως:

$$\Delta T = K\, m\, C_p\, R$$

Η παραπάνω σχέση αποτελεί τη συνήθη εξίσωση που βρίσκει εφαρμογή στα πειράματα DSC. Όπως γίνεται φανερό από τα παραπάνω σε όλα τα όργανα DSC είναι απαραίτητη η βαθμονόμηση (προσδιορισμός της τιμής της σταθεράς K). Η βαθμονόμηση λαμβάνει χώρα με μέτρηση δείγματος, για το οποίο είναι επακριβώς γνωστή η θερμοχωρητικότητά του (C_p) (συνήθως

Ζαφείρι), είτε με χρησιμοποίηση δείγματος με γνωστή θερμότητα τήξεως. Στην τελευταία περίπτωση και δεδομένης της βραδείας μεταβολής του Κ με την θερμοκρασία, η βαθμονόμηση μπορεί να επιτευχθεί με βάση τις αντίστοιχες καμπύλες τήξεως (σε διαγράμματα Ροής Θερμότητας = f (T)) πρότυπων υλικών, όπως το Ίνδιο. Έτσι, για το εμβαδόν της περιοχής κάτω από καμπύλης τήξεως (E_f) ισχύει:

$$|E_f| = K \cdot m \cdot \Delta H \cdot R$$

Χρησιμοποιώντας δύο πρότυπα με γνωστό ΔH_f και αντίστοιχα σημεία τήξεως, τα οποία υπερκαλύπτουν το εύρος θερμοκρασιών που ενδιαφέρει τον μελετητή, το Κ προσδιορίζεται για τις δύο παραπάνω θερμοκρασίες και για το σύνολο των ενδιάμεσων θερμοκρασιών μπορεί να θεωρηθεί η γραμμική σχέση που συνδέει τα δύο παραπάνω σημεία.

Θεωρώντας ένα θερμογράφημα DSC για ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές μπορεί κανείς να αντιληφθεί τις αρχές που προσδιορίζουν τη συγκεκριμένη μέτρηση. Πιο συγκεκριμένα, σε χαμηλές θερμοκρασίες (χαμηλότερες του σημείου Υαλώδους Μετάπτωσης, T_g, του πολυμερικού υλικού) το πολυμερικό δείγμα και το δείγμα αναφοράς βρίσκονται στην ίδια θερμοκρασία (ισορροπία). Όταν προσεγγιστεί η Θερμοκρασία Υαλώδους Μετάπτωσης, μια αύξηση της ροής θερμότητας στο πολυμερικό δείγμα είναι απαραίτητη (ενδόθερμη μετάπτωση) προκειμένου να διατηρηθούν τα δύο δείγματα (δείγμα αναφοράς – πολυμερές) στην ίδια θερμοκρασία. Για το λόγο αυτό η μεταβολή της σχετικής θέσης της καμπύλης σαρώσεως, που προκαλείται κατά την παραπάνω διαδικασία, είναι ανάλογη του Δc_p. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες λαμβάνει χώρα η τήξη (T_m) του κρυσταλλικού πολυμερικού δείγματος, μια σαφώς ενδόθερμη μετάπτωση γεγονός που επιβάλει και εδώ την ύπαρξη μεγαλύτερης ροής θερμότητας προς αυτό. Για το λόγο αυτό το εμβαδόν κάτω από την ενδόθερμη καμπύλη είναι ευθέως ανάλογο του ΔH_m. Σε αντίθεση, κατά την ψύξη (από θερμοκρασία μεγαλύτερη ή ίση του T_m στην θερμοκρασία έναρξης του πειράματος) παρατηρείται η κρυστάλλωση του πολυμερούς, μια εξώθερμη μεταβολή, κατά την οποία η ροή θερμότητας είναι μεγαλύτερη προς το δείγμα αναφοράς. Και εδώ το εμβαδόν κάτω από την παρατηρούμενη κορυφή είναι ανάλογο της εκλυόμενης θερμότητας (ΔH_c).

Μια σχέση που περιγράφει τη ροή θερμότητας (dH/dt) σε ένα σύστημα DSC είναι η ακόλουθη:

$dH/dt = - dq/dt + (C_s – C_r) dT_r/dt – RC_s d^2q/dt_2$

όπου οι δείκτες r και s αναφέρονται στο δείγμα αναφοράς και το μετρούμενο δείγμα αντίστοιχα, έτσι T_s και T_r είναι θερμοκρασίες, C_s και C_r οι θερμοχωρητικότητες, R σταθερά και dq/dt η διαφορική ροή θερμότητας. Από την τελευταία σχέση με ολοκλήρωση λαμβάνεται το ΔH μιας μετάπτωσης πρώτης τάξης :

$q = -ΔH$

Εδώ ο παράγοντας βαθμονόμησης, μετατρέπει ουσιαστικά το εμβαδόν των κορυφών σε ενθαλπία, είναι ανεξάρτητος της θερμικής αντίστασης (1/R) και αποτελεί απλά έναν παράγοντα «μετατροπής» χωρίς θερμική εξάρτηση.

5.3.2. Θερμοσταθμική ανάλυση, TGA[174]

Η θερμοσταθμική ανάλυση ή θερμική σταθμική ανάλυση (Thermal Gravimetric Analysis, TGA) ανήκει στην κατηγορία των θερμικών μεθόδων ανάλυσης, που πραγματοποιούνται σε δείγματα για τον καθορισμό των μεταβολών του βάρους τους σε σχέση με τη μεταβολή της θερμοκρασίας. Καταγράφεται συνεχώς η μάζα του δείγματος σε μία ελεγχόμενη ατμόσφαιρα, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου, καθώς η θερμοκρασία του δείγματος αυξάνει (συνήθως γραμμικά με το χρόνο). Αυτού του είδους η ανάλυση βασίζεται στην ακρίβεια τριών παραμέτρων: μάζα, θερμοκρασία και μεταβολή της θερμοκρασίας. Εξαιτίας του γεγονότος ότι πολλές καμπύλες απώλειας βάρους είναι παρόμοιες, η καμπύλη απώλειας βάρους απαιτεί κάποια μετατροπή για την εξαγωγή συμπερασμάτων. Από την παράγωγο της καμπύλης απώλειας βάρους μπορεί να εντοπιστεί το σημείο όπου λαμβάνει χώρα η μέγιστη απώλεια βάρους. Το διάγραμμα της μάζας ή του ποσοστού της μάζας ως συνάρτηση του χρόνου ονομάζεται θερμογράφημα (thermogram) ή καμπύλη θερμικής διάσπασης (thermal decomposition curve). Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται ευρέως στην έρευνα για τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών διαφόρων υλικών, όπως τα πολυμερή, για να καθορισθούν

οι θερμοκρασίες διάσπασης, η απορρόφηση υγρασίας από υλικά, η περιεκτικότητα σε οργανικά και ανόργανα συστατικά καθώς και τα υπολείμματα διαλυτών. Επίσης, συχνά χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της κινητικής διάβρωσης σε υψηλή θερμοκρασία οξείδωσης (ωστόσο γίνονται μετρήσεις και με O_2).

Το όργανο αποτελείται συνήθως από έναν ζυγό υψηλής ακρίβειας, ο οποίος διαθέτει δίσκο από πλατίνα όπου φορτώνεται το δείγμα. Στη συνέχεια τοποθετείται σε ένα μικρό ηλεκτρικά θερμαινόμενο φουρνάκι, το οποίο διαθέτει θερμοζεύγος για την ακριβή μέτρηση της θερμοκρασίας. Η ατμόσφαιρα καθαρίζεται με ένα αδρανές αέριο για την αποφυγή οξειδώσεων ή άλλων ανεπιθύμητων αντιδράσεων. Ο χειρισμός του οργάνου γίνεται με τη βοήθεια υπολογιστή.

5.4. Φασματοσκοπία υπεριώδους ακτινοβολίας

Η φασματοσκοπία υπεριώδους ακτινοβολίας είναι από τα χρησιμότερα και πιο διαδεδομένα «εργαλεία» στη διάθεση των χημικών για την πραγματοποίηση ποσοτικών προσδιορισμών. Στα σημαντικότερα χαρακτηριστικά της μεθόδου περιλαμβάνονται τα εξής: 1) η ευρεία εφαρμοσιμότητα τόσο σε οργανικά όσο και σε ανόργανα συστήματα, 2) όρια προσδιορισμών της τάξης των 10^{-4} έως 10^{-5} M, τα οποία μπορεί να φτάσουν και μέχρι 10^{-6} έως 10^{-7} M, με κατάλληλες τροποποιήσεις, 3) μέτρια μέχρι και μεγάλη εκλεκτικότητα, 4) καλή ακρίβεια, και 5) εύκολη συλλογή αποτελεσμάτων.

Στα πρώτα βήματα μιας ανάλυσης φασματοφωτομετρίας υπεριώδους ακτινοβολίας περιλαμβάνεται ο προσδιορισμός των βέλτιστων συνθηκών και η κατασκευή μιας καμπύλης αναφοράς, η οποία συνδέει την απορρόφηση με τη συγκέντρωση.

Οι φασματοφωτομετρικές μετρήσεις πραγματοποιούνται συνήθως σε μήκος κύματος, το οποίο αντιστοιχεί σε μία κορυφή απορρόφησης, επειδή εκεί η μεταβολή της απορρόφησης ανά μονάδα συγκέντρωσης είναι μεγαλύτερη, με αποτέλεσμα να λαμβάνεται η μεγαλύτερη ευαισθησία. Επιπλέον, στην περιοχή του μεγίστου η καμπύλη απορρόφησης μπορεί να θεωρηθεί ως πρακτικά ανεξάρτητη από το μήκος κύματος και επομένως αναμένονται

μικρότερες αποκλίσεις από το νόμο του Beer. Τέλος, οι μετρήσεις είναι λιγότερο ευαίσθητες σε τυχαία σφάλματα που μπορεί να προκύψουν από την αδυναμία ακριβούς αναπαραγωγής του ίδιου μήκους κύματος.

5.5. Δυναμική σκέδαση φωτός

Η δυναμική σκέδαση φωτός (Dynamic Light Scattering, DLS) χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του συντελεστή διάχυσης ενός πολυμερούς και των διαστάσεών του.

Σε ένα διάλυμα πολυμερούς τα μόριά του βρίσκονται σε διαρκή τυχαία κίνηση που προκαλείται από τη θερμική ενέργεια που μεταβιβάζεται σε αυτά μέσω συγκρούσεων με τα μόρια του διαλύτη (κίνηση Brown). Εξαιτίας των συγκρούσεων τα μόρια του πολυμερούς εκτελούν μεταφορική, αλλά και περιστροφική κίνηση. Η πιθανότητα *P(X,t)* να βρεθεί ένα μόριο στη θέση *X* στη χρονική στιγμή *t*, αν υποτεθεί ότι βρισκόταν στην αρχή των αξόνων τη χρονική στιγμή *t=0* δίνεται από τη σχέση:

$$\partial P(X,t)/\partial t = D_t \, \partial^2 P(X,t)/\partial X^2 \quad , \qquad (5.1)$$

όπου D_t είναι ο συντελεστής διάχυσης μεταφορικής κίνησης του μορίου. Από τη σχέση 5.1 φαίνεται ότι οι συντελεστές διάχυσης των μακρομορίων συνδέονται άμεσα με την κίνησή τους. Αφού τα κινούμενα μόρια σκεδάζουν φως με τρόπο που συνδέεται ποσοτικά με την κίνησή τους, είναι δυνατόν, χρησιμοποιώντας πειράματα σκέδασης φωτός, να προσδιοριστούν οι συντελεστές διάχυσης των μορίων. Οι συντελεστές αυτοί συνδέονται άμεσα με χαρακτηριστικές ιδιότητες των μορίων, όπως το μοριακό βάρος, το σχήμα και το μέγεθός τους καθώς και με αλληλεπιδράσεις πολυμερούς – διαλύτη.

Όταν μονοχρωματική ακτινοβολία στο ορατό φάσμα προσπίπτει σε ένα διαυγές υγρό το φως σκεδάζεται, λόγω διακυμάνσεων πυκνότητας. Στην περίπτωση διαλυμάτων η σκέδαση φωτός οφείλεται κυρίως σε διακυμάνσεις συγκέντρωσης. Οι διακυμάνσεις αυτές συνδέονται με την κίνηση Brown. Αν δεν υπάρχει αλλαγή συχνότητας της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας σε σχέση με αυτή της προσπίπτουσας, η σκέδαση ονομάζεται ελαστική. Αν οι διακυμάνσεις (πυκνότητας και συγκέντρωσης) δεν αλλάζουν πολύ με το

χρόνο ή εάν η ένταση σκεδάσεως μετράται για μία χρονική περίοδο που είναι μεγάλη σε σχέση με το χρόνο μεταβολής των διακυμάνσεων, δεν παρατηρείται αλλαγή στη συχνότητα του σκεδαζόμενου φωτός. Παρ' όλα αυτά οι διακυμάνσεις σε διαλύματα εξαρτώνται από το χρόνο εξαιτίας της κίνησης Brown. Έτσι η συχνότητα του σκεδαζόμενου φωτός θα έχει ένα φάσμα χαρακτηριστικό της χρονικής εξάρτησης των διακυμάνσεων και της κίνησης των μακρομορίων (φαινόμενο Doppler). Επειδή η διαφορά συχνότητας μεταξύ προσπίπτουσας και σκεδαζόμενης ακτινοβολίας είναι μικρή, το είδος αυτό της σκέδασης καλείται ημιελαστική σκέδαση φωτός.

Τα σκεδάζοντα μακρομόρια σε ένα διάλυμα κινούνται με παρόμοιες ταχύτητες, αλλά σε τυχαίες κατευθύνσεις. Εξαιτίας της ομοιότητας στην κίνησή τους το σκεδαζόμενο φως από τα μόρια αυτά λέγεται ότι έχει συσχέτιση στο χρόνο. Γενικά μία συνάρτηση συσχέτισης χρόνου (time correlation function) μεταξύ δύο σημάτων *A* και *B* έχει την μορφή:

$$g(\tau) = \lim_{T\to\infty}(1/T)\int_{t_0}^{t_0+T} A(t)B(t-\tau)dt \quad , \qquad (5.2)$$

όπου *τ* ο χρόνος καθυστέρησης (ή χρόνος δειγματοληψίας, delay time or sample time), t_0 ο αρχικός χρόνος και *T* ο χρόνος διεξαγωγής της μέτρησης. Αν το *B* είναι μία "αργοπορημένη" μορφή του *A* τότε η Σχέση 5.2 ισοδυναμεί με μία συνάρτηση αυτοσυσχέτισης. Η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης αποτελεί πραγματική ποσότητα και μπορεί να μετρηθεί με κατάλληλες διατάξεις.

Μία στενά συνδεδεμένη με την *g(τ)* συνάρτηση είναι το φάσμα ισχύος (power spectrum) *I(ω)* που δίνεται από τη σχέση:

$$I(\omega) = 1/2\pi \int_{-\lambda}^{\infty} e^{-i\omega t}\langle A(t)A(t-\tau)\rangle dt \quad . \qquad (5.3)$$

Η σχέση 5.3 αποτελεί το μετασχηματισμό Fourier της *g(τ)*, οπότε ο πειραματικός προσδιορισμός της μίας οδηγεί στην άλλη. Η μέθοδος σκεδάσεως φωτός που περιγράφεται παραπάνω ονομάζεται φασματοσκοπία συσχετισμού φωτονίων ή δυναμική σκέδαση φωτός.

Στην απλή περίπτωση ενός συνόλου από σφαιρικά μη αλληλεπιδρώντα μεταξύ τους ομοειδή σωματίδια που κινούνται μέσα σε ένα υγρό (διάλυμα) η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης γράφεται: $g(\tau) = A_0 + A\exp(-\Gamma t)$ (5.4)

με $\Gamma = D_t q^2$ τη σταθερά παρακμής της συνάρτησης και $q=(4\pi n/\lambda)\sin(\theta/2)$ το άνυσμα σκέδασης, όπου n ο δείκτης διάθλασης του μέσου, λ το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και θ η γωνία παρατήρησης. Αφού το Γ μπορεί να προσδιοριστεί με κατάλληλη ανάλυση των πειραματικών δεδομένων και εφόσον είναι γνωστές οι παράμετροι που υπεισέρχονται στην τιμή του q μπορεί να υπολογιστεί ο D_t. Η αντίστοιχη συνάρτηση του φάσματος ισχύος γράφεται:

$$I(\omega) = (2D_t q^2)/\omega/\left[\omega^2 + (2D_t q^2)^2\right] . \qquad (5.5)$$

Με τη βοήθεια του D_t μπορούν να προσδιοριστούν κάποιες μοριακές ιδιότητες του πολυμερούς, αλλά και θερμοδυναμικές ιδιότητες του διαλύματος. Γενικά ο D_t εξαρτάται από τη συγκέντρωση, όταν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων: $D_t = D_{t,0}(1 + k_D c + ...)$, (5.6)

όπου $D_{t,0}$ ο συντελεστής διάχυσης σε άπειρη αραίωση και k_D σταθερά που περιέχει θερμοδυναμικές και υδροδυναμικές παραμέτρους του συστήματος που μελετάται. Η k_D εξαρτάται από το πολυμερές και το διαλύτη που χρησιμοποιούμε, όπως και τη θερμοκρασία. Συγκεκριμένα:

$$k_D = 2A_2 M - k_f - (N_A V_2/M) = 2A_2 M - k_f - u_2 , \qquad (5.7)$$

όπου A_2 ο δεύτερος συντελεστής virial, M το μοριακό βάρος, N_A η σταθερά του Avogadro, V_2 ο όγκος του μορίου του πολυμερούς, u_2 ο ειδικός γραμμομοριακός όγκος του πολυμερούς και k_f ο συντελεστής αναλογίας στη σχέση που δίνει την εξάρτηση του μοριακού συντελεστή τριβής f του πολυμερούς από τη συγκέντρωση, $f=f_0(1+k_f c)$ στο συγκεκριμένο διαλύτη. Γενικά ο D_t δίνεται από τη σχέση Stokes-Einstein: $D_t = kT/f$, (5.8)

με k τη σταθερά Boltzmann και T την απόλυτη θερμοκρασία. Για σφαιρικά μη αλληλεπιδρώντα σωματίδια: $f = 3\pi\eta d$, (5.9)

όπου *η* το ιξώδες του ρευστού σε θερμοκρασία *T* και *d* η διάμετρος του σωματιδίου. Έτσι για την πιο απλή περίπτωση είναι δυνατόν με τη δυναμική σκέδαση φωτός να εξαχθεί το μέγεθος των σωματιδίων – μορίων στο διάλυμα. Για μη σφαιρικά σωματίδια, το *d* από τη Σχέση 5.9 γίνεται μία μέση τιμή, ενώ στη γενική περίπτωση: $f = 6\pi\eta F\left(r^2\right)^{1/2}$, (5.10)

όπου η $F\left(r^2\right)^{1/2}$ αποτελεί έναν παράγοντα δομής και $\left(r^2\right)^{1/2}$ είναι η τετραγωνική ρίζα του τετραγώνου της μέσης από άκρο σε άκρο απόστασης για το μόριο που εξετάζεται.

Για τις περισσότερες εφαρμογές είναι αρκετό να υπολογιστεί μία υδροδυναμική ακτίνα $R_h(=d/2)$ ισοδύναμης σφαίρας από τη σχέση:

$$R_h = kT/6\pi\eta D_{t,0} \quad . \qquad (5.11)$$

Η R_h αποτελεί ένα μέτρο του υδροδυναμικού όγκου του πολυμερούς στο διάλυμα, όπως αυτός καθορίζεται από τις αλληλεπιδράσεις πολυμερούς – διαλύτη, θερμοκρασία κ.λ.π.

Για ομόλογα πολυμερή ο συντελεστής διάχυσης συνδέεται με το μοριακό βάρος μέσω της σχέσης: $D_{t,0} = KM^{-b}$ (5.12)

όπου οι σταθερές *K*, *b* έχουν συγκεκριμένες τιμές για δεδομένο σύστημα πολυμερούς – διαλύτη – θερμοκρασίας. Για εύκαμπτα μακρομόρια σε θ διαλύτες *b*=0,5, ενώ για καλούς διαλύτες *b*=0,55 – 0,58.

Όλα τα πολυμερή που εξετάζονται αποτελούνται συνήθως από μόρια με κατανομή μοριακών βαρών με αποτέλεσμα οι μετρούμενες συναρτήσεις συσχετισμού να αποτελούν άθροισμα εκθετικών όρων:

$$g(\tau) = \int G(\Gamma)\exp(-\Gamma\tau)d\Gamma \ , \qquad (5.13)$$

όπου $G(\Gamma)$ η κατανομή των χρόνων παρακμής. Η $G(\Gamma)$ εξαρτάται από την κατανομή μοριακών βαρών, αλλά και από τους παράγοντες σκέδασης των μορίων *P(q,M)*.

- Γενικά Γ/q^2 =σταθερό και μ_2/Γ^2 <0,1 (μ_2 είναι η δεύτερη ροπή της κατανομής $G(\Gamma)$) αποτελούν κριτήρια σχεδόν μονομοριακής κατανομής και μικρού μεγέθους σκεδαστών.
- Αν Γ/q^2 =σταθερό και μ_2/Γ^2 >0,2 έχουμε πλατιά κατανομή και μικρό μέγεθος, ενώ
- όταν $\Gamma/q^2 = f(q)$ οι σκεδαστές είναι μεγάλοι και έχουμε πιθανές συνεισφορές στη συνάρτηση αυτοσυσχέτισης από ενδομοριακές κινήσεις.

Επομένως, αν τα δεδομένα αναλυθούν με κάποια μαθηματική διαδικασία, μπορούν να αποκτηθούν πληροφορίες για την κατανομή μεγέθους των σωματιδίων στο διάλυμα. Πολλές μαθηματικές διαδικασίες έχουν αναπτυχθεί για την αντιμετώπιση του προβλήματος της πολυδιασποράς. Οι δύο πιο διαδεδομένες μέθοδοι ανάλυσης συναρτήσεων συσχέτισης είναι αυτή των αθροισμάτων (cumulants method) και οι τεχνικές κανονικοποιήσεως (regularization methods) με χαρακτηριστικό αντιπρόσωπο το πρόγραμμα CONTIN.

ΙΙ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1.1 Εισαγωγή – Σκοπός της εργασίας

Στόχος της εργασίας αυτής ήταν να μελετηθεί ο κατιοντικός πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου οξαζολινών, με τη χρήση ζιρκονοκενικών και αφνοκενικών πρόδρομων απαρχητών σε συνδυασμό με φθοριωμένους αρυλοβορανικούς ενεργοποιητές: Cp_2ZrMe_2 **(1)** / $B(C_6F_5)_3$ **(a)**, Cp_2ZrMe_2 **(1)** / $[Me_2NHPh]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ **(b)**, $[(t\text{-butylCp})]_2Zr(Me)_2$ **(3)** / $[Me_2NHPh]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ **(b)**, $[(t\text{-butylCp})]_2Ti(Me)_2$ **(5)** / $[Me_2NHPh]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ **(b)**, $[(t\text{-butylCp})]_2Hf(Me)_2$ **(4)** / $[Me_2NHPh]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ **(b)** και Cp_2HfMe_2 **(2)** / $[Me_2NHPh]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ **(b)**. Ειδικότερα, μελετήθηκε η κινητική των αντιδράσεων πολυμερισμού της 2-μεθυλ-2-οξαζολίνης (MeOx) με τα συστήματα **1a** και **4b** καθώς και της 2-φαινυλ-2-οξαζολίνης (PhOx) με το καταλυτικό σύστημα **1b** και **4b** (Βλέπε Εικόνα 10, Παράρτημα Ι, σελ. 184).

Έτσι, έγινε μελέτη του πολυμερισμού των δύο αυτών μονομερών με τα προαναφερθέντα συστήματα απαρχητών / ενεργοποιητών, με σκοπό την εξαγωγή συμπερασμάτων σε ότι αφορά την ικανότητα καθενός από αυτά να δώσει πολυμερή με ικανοποιητικά μοριακά χαρακτηριστικά. Η μέθοδος αυτή αναφέρεται πρώτη φορά στη βιβλιογραφία για τον κατιοντικό πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου των οξαζολινών. Μέχρι τώρα έχουν γίνει πολυάριθμες

αναφορές στον πολυμερισμό διάνοιξης διακτυλίου των οξαζολινών με κλασικό κατιοντικό πολυμερισμό.

Ακόμη, έγινε σύνθεση μιας σειράς των στατιστικών συμπολυμερών P(MeOx-stat-PhOx) με απαρχητή / ενεργοποιητή τα **1b** βασιζόμενοι στα δεδομένα των αντίστοιχων κινητικών. Τα δεδομένα που προέκυψαν χρησιμοποιήθηκαν για την εύρεση των λόγων δραστικότητας των δύο οξαζολινών.

Επιπρόσθετα, έγινε σύνθεση των κατά συστάδες συμπολυμερών PMeOx-b-PPhOx με το σύστημα απαρχητή ενεργοποιητή **4b**. Η επιλογή του συγκεκριμένου συστήματος έγινε, αφού είχαν προηγηθεί πειράματα

ομοπολυμερισμού της PhOx και με τα ακόλουθα συστήματα απαρχητών: **2, 3, 5** και πάντα με τον ίδιο ενεργοποιητή **b**.

Ακολούθησε η σύνθεση μιας σειράς των κατά συστάδες συμπολυμερών Pε-CL-b-PMeOx και Pε-CL-b-PPhOx με τα συστήματα απαρχητών / ενεργοποιητών **6b** ή/και **c**, **3b** ή/και **a** ή/και **c**, **1c** και τέλος **2b**.

Μία ακόμη σειρά κατά συστάδες συμπολυμερών η οποία συντέθηκε ήταν αυτή των PEVE-b-PMeOx και PEVE-b-PPhOx με τα συστήματα απαρχητών / ενεργοποιητών **1b** και **2b**. Προηγήθηκε βέβαια η σύνθεση ομοπολυμερούς πολυ(αιθυλ-βινυλ αιθέρα) με **1b** σε διάφορες θερμοκρασίες και συγκεντρώσεις του μονομερούς έτσι ώστε να βρεθούν οι βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης αυτού.

Τέλος, συντέθηκαν δύο κατά συστάδες τριπολυμερή Pε-CL-b-PMeOx-b-PEVE και Pε-CL-b-PPhOx-b-PEVE με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή **1c**.

Πίνακας 2. Συστήματα απαρχητών / ενεργοποιητών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα Διατριβή.

Cp_2ZrMe_2	**1**
Cp_2HfMe_2	**2**
$[(t\text{-butylCp})]_2Zr(Me)_2$	**3**
$[(t\text{-butylCp})]_2Hf(Me)_2$	**4**
$[(t\text{-butylCp})]_2Ti(Me)_2$	**5**
$bis(Ind)ZrMe_2$	**6**
$B(C_6F_5)_3$	**a**
$[Me_2NHPh]^+[B(C_6F_5)_4]^-$	**b**
$[Ph_3C]^+[B(C_6F_5)_4]^-$	**c**

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ

2.1. Χρησιμοποιούμενες τεχνικές – Συνθήκες αντίδρασης απαρχητή / ενεργοποιητή

2.1.1. Τεχνική αδρανούς ατμόσφαιρας

Οι οργανομεταλλικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται στη συγκεκριμένη εργασία είναι στο σύνολο τους ευαίσθητες απέναντι στην υγρασία και το οξυγόνο της ατμόσφαιρας. Ειδικότερα, τα μεταλλοκενικό σύμπλοκο Cp_2ZrMe_2, (δηλαδή το πρόδρομο σύμπλοκο) είναι αναγκαίο να προστατευθεί από την υγρασία, μια και σε αντίθετη περίπτωση μόρια H_2O μπορούν να δεσμεύσουν τις ενεργές θέσεις σύμπλεξης των μορίων του υποστρώματος (σχηματίζοντας όξο- ή και αλκόξυ ενώσεις), καθιστώντας με τον τρόπο αυτό το σύμπλοκο ουσιαστικά μη ενεργό. Αντίστοιχη συμπεριφορά επιδεικνύει η συγκεκριμένη ένωση και απέναντι στο οξυγόνο καθιστώντας έτσι αναγκαίο και τον παράλληλο αποκλεισμό του ατμοσφαιρικού οξυγόνου από το χώρο της αντίδρασης. Επιπρόσθετες προφυλάξεις είναι αναγκαίες κατά τη χρήση των βορανικών ενώσεων, οι οποίες εμφανίζουν έντονη οξύτητα κατά Lewis και αντιδρούν ταχύτατα με την υγρασία και το οξυγόνο της ατμόσφαιρας, προς ενώσεις οι οποίες (όπως αποδείχθηκε πειραματικά) δεν μπορούν να παρουσιάσουν δράση αντίστοιχη με εκείνη της, αντίστοιχης, μητρικής ένωσης. Επίσης, πρέπει να τονισθεί ότι το δραστικό σύμπλοκο (σύμπλοκο κατιοντικής φύσης) είναι εξαιρετικά ευαίσθητο απέναντι σε οποιοδήποτε πυρηνόφιλο αντιδραστήριο, το οποίο μπορεί να υφίσταται ως πρόσμιξη ή επιμόλυνση του ενεργού συμπλόκου.

Για τους παραπάνω λόγους, όλοι οι χειρισμοί γίνονται κάτω από συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας, χρησιμοποιώντας τεχνικές θαλάμου ελεγχόμενης ατμόσφαιρας (glove box) 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 την φλόγα (flame drying). Πιο συγκεκριμένα, οι συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας (εφαρμογή τεχνικών Schlenk) επιτυγχάνονται με κατάλληλη πειραματική διάταξη, η οποία περιλαμβάνει τα εξής επιμέρους τμήματα: α) Αντλία Κενού Edwards: 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: στην συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκε Αργό (Ar), καθαρότητας τουλάχιστον 99,999% (Argon5), το οποίο διέρχεται διαμέσου δύο στηλών για τον περαιτέρω καθαρισμό του. Η πρώτη από τις στήλες 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 CO_2, 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^{-8}Torr), 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 εσμυρισμένο στόμιο και ειδική υποδοχή (η οποία φέρει στρόφιγγα Teflon ή γυάλινη) μέσω της οποίας είναι δυνατή η προσαρμογή τους στη γραμμή εργασίας. (Σχήμα 23) 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 (Βλέπε Εικόνα 11, 12, Παράρτημα Ι, σελ. 184, 185).

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 (Βλέπε Εικόνα 13 Παράρτημα Ι, σελ. 185).

Στη διάταξη αυτή η ελαττωμένη πίεση (σημαντικά μικρότερη της αντίστοιχης πίεσης που συναντάται στην αμέσως παραπάνω διάταξη φτάνοντας στα 10^{-6} mm Hg) επιτυγχάνεται με μια αντλία διαχύσεως υδραργύρου, η οποία αποτελεί συνδυασμό της δράσης μιας αντλίας λαδιού και μιας αποστακτικής συσκευής υδραργύρου (Βλέπε Εικόνα 14 Παράρτημα Ι, σελ. 185). Η αντλία ελαίου δημιουργεί ένα προκαταρκτικό κενό της τάξης των 10^{-2}-10^{-3} mmHg, το οποίο είναι απαραίτητο για να αποστάξει ο υδράργυρος, που βρίσκεται στην αντλία διαχύσεως, σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία. Κατά την απόσταξη ο υδράργυρος συμπυκνώνεται στον ψυκτήρα, επιστρέφοντας στο θερμαινόμενο χώρο της αντλίας μέσω στένωσης, όπου και επαναποστάζει. Έτσι δημιουργείται ένα κενό της τάξης των 10^{-6} mmHg. Για την προστασία της αντλίας διαχύσεως και ελαίου από πτητικά συστατικά, υπάρχουν δύο παγίδες υγρού αζώτου πριν από κάθε αντλία. Με τις στρόφιγγες το κενό κατευθύνεται σε συγκεκριμένα σημεία της γραμμής και καθίσταται δυνατή η απομόνωση άλλων σημείων. Με τη βοήθεια διαφόρων εσμυρισμάτων επιτυγχάνεται η προσαρμογή των χρησιμοποιούμενων συσκευών στη γραμμή κενού και γίνεται η απόσταξη των διαφόρων ουσιών (διαλύτες, μονομερή, κλπ.) στις

συγκεκριμένες συσκευές. Πρέπει εδώ να τονιστεί ότι πρέπει να λαμβάνονται ιδιαίτερα μέτρα ασφαλείας κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων.

2.2. Πρώτες ύλες συστημάτων πολυμερισμού – Παρασκευές – Διεργασίες καθαρισμού

2.2.1. Διεργασίες καθαρισμού διαλυτών

Ακετονιτρίλιο: Η διαδικασία καθαρισμού του ακετονιτριλίου περιλαμβάνει την παραμονή του διαλύτη σε ενεργοποιημένα μοριακά κόσκινα 3Å για 24 hrs. Στη συνέχεια, ακολουθεί απαέρωση αυτού και αποστάζεται ξανά σε καινούργια φιάλη, η οποία επίσης είναι εφοδιασμένη με ενεργοποιημένα μοριακά κόσκινα, όπου και φυλάσσεται ο διαλύτης υπό κενό. Ενώ, κάθε φορά αποστάζεται η επιθυμητή ποσότητα.

Για την ενεργοποίηση των μοριακών κοσκίνων απαιτείται η θέρμανση αυτών στους 350 ^{o}C για τουλάχιστον 3 hrs. Και θα πρέπει να χρησιμοποιούνται, ενώ είναι ζεστά. Σε διαφορετική περίπτωση μπορούν να φυλαχθούν υπό αδρανή ατμόσφαιρα αργού, μακριά από υγρασία, όπως για παράδειγμα σε glove box.

Τολουόλιο: Η διαδικασία καθαρισμού του τολουολίου περιλαμβάνει την παραμονή του υπό ανάδευση για 12-14 hrs υπό επαρκή ποσότητα CaH_2, προσαρμογή της φιάλης στη γραμμή υψηλού κενού και απόσταξή του σε νέα φιάλη, που περιέχει κομμένο Na σε μικρά κομμάτια, όπου παραμένει υπό ανάδευση για 12-14 hrs. Τέλος αποστάζεται εκ νέου σε βαθμονομημένο κύλινδρο, ο οποίος περιέχει πολυστυρολίθιο (το έντονο κόκκινο χρώμα του διαλύματος των ιόντων αυτών χρησιμεύει ως δείκτης), για να παραμείνει εκεί μέχρι να γίνει η χρήση του.

Νερό: Για τα πειράματα Δυναμικής Σκέδασης Φωτός χρησιμοποιήθηκε σαν διαλύτης το νερό, το οποίο ήταν τρισαπεσταγμένο μέσω της συσκευής Milly-Q plus 185.

2.2.2. Καθαρισμός μονομερών

2-μεθυλ-2-οξαζολίνη: Σε σφαιρική φιάλη εισάγεται κονιορτοποιημένο υδρίδιο του ασβεστίου (CaH_2), και στη συνέχεια προστίθεται ποσότητα 2-μεθυλ-2-

οξαζολίνης. Το μείγμα αφήνεται για 48 hrs υπό ανάδευση και ακολούθως αποστάζεται στη γραμμή του υψηλού κενού σε κατάλληλη σφαιρική φιάλη, η οποία φέρει στρόφιγγα teflon και εσμύρισμα. Ακολούθως η σφαιρική φιάλη με το μονομερές μεταφέρεται στη γραμμή αργού/κενού, όπου και πληρώνεται με αργό, οπότε πλέον φυλάσσεται στους -20 ^{0}C.

2-φαινυλ-2-οξαζολίνη: Η 2-φαινυλ-2-οξαζολίνη αφήνεται υπό ανάδευση και με ελαφριά θέρμανση περί τους 60 ^{o}C για 48 hrs, σε κατάλληλη διάταξη. Στη συνέχεια αποστάζεται σε κατάλληλη αμπούλα (απαιτείται θέρμανση περί τους 100° C), η οποία είναι ενσωματωμένη στη συσκευή, και η οποία φέρει στρόφιγγα teflon. Τέλος, η αμπούλα μεταφέρεται στην γραμμή αργού/κενού, όπου και πληρώνεται με αργό, και φυλάσσεται στους -20 ^{o}C.

ε-καπρολακτόνη: Ο καθαρισμός της ε-καπρολακτόνης γίνεται σε δύο ξεχωριστά στάδια. Αρχικά, το μονομερές αφήνεται σε σφαιρική φιάλη με CaH_2 για τουλάχιστον 72 hrs υπό ανάδευση και κατόπιν αποστάζεται στη γραμμή κενού σε δεύτερη φιάλη, η οποία περιέχει CaH_2. Εκεί αφήνεται για τουλάχιστον μια ακόμη μέρα υπό ανάδευση, προτού αποσταχθεί εκ νέου (και πάλι βέβαια στη γραμμή υψηλού κενού απ' όπου δεν έχει μετακινηθεί) λίγο πριν τη χρησιμοποίησή του για την αντίδραση πολυμερισμού. Λόγω του πολύ υψηλού σημείου ζέσεώς της, συνίσταται η απόσταξη ολόκληρης της ποσότητας του μονομερούς και κατά τη δεύτερη απόσταξη και η επανατοποθέτηση της ποσότητας που δε χρησιμοποιήθηκε για αντίδραση εκ νέου σε CaH_2 στη γραμμή υψηλού κενού μέχρι την επόμενη φορά που θα χρειαστεί να γίνει αντίδραση, ενώ και σε αυτή την περίπτωση απαιτείται θέρμανση καθώς και συσκευή απόσταξης σε μικρή απόσταση.

αιθυλ-βινυλ-αιθέρας: Σε σφαιρική φιάλη εισάγεται κονιορτοποιημένο υδρίδιο του ασβεστίου (CaH_2), και στη συνέχεια προστίθεται ποσότητα αιθυλ-βινυλ-αιθέρα. Το μείγμα αφήνεται για 24 hrs υπό ανάδευση και ακολούθως αποστάζεται στη γραμμή του υψηλού κενού σε κατάλληλη σφαιρική φιάλη, η οποία φέρει στρόφιγγα teflon και εσμύρισμα. Ακολούθως η σφαιρική φιάλη με το μονομερές μεταφέρεται στη γραμμή αργού/κενού, όπου και πληρώνεται με αργό, οπότε πλέον φυλάσσεται στους -20 ^{0}C.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.

Συνθετική πορεία αντιδράσεων – Μοριακός χαρακτηρισμός

3.1. Ομοπολυμερισμοί οξαζολινών με τα συστήματα απαρχητών / ενεργοποιητών: 1a, 1b, 3b, 5b, 4b και 2b.

3.1.1. Ομοπολυμερισμός της 2-μεθυλ-2-οξαζολίνης (MeOx) με Cp_2ZrMe_2 / $B(C_6F_5)_3$ (1a).

Πίνακας 3. Αντιδραστήρια και ποσότητες για τον ομοπολυμερισμό της 2-μεθυλ-2-οξαζολίνης με Cp2ZrMe2 / B(C6F5)3.

Αντιδραστήρια	Ποσότητες
Cp_2ZrMe_2	25 mg
$B(C_6F_5)_3$	51 mg
CH_3CN	3 ml
MeOx	1 ml
T	120 ^oC
t	24 hrs

Ένα τυπικό πείραμα πολυμερισμού συνίσταται στα εξής: σε φιάλη τύπου Schlenk των 50 ή 100 ml, στην οποία έχει προσαρμοστεί ψυκτήρας και με κατάλληλη διεργασία (flame drying) έχει εκδιωχθεί η υγρασία, προστίθεται η κατάλληλη ποσότητα απαρχητή (τυπικά Cp_2ZrMe_2: 25 mg, $9{,}94 \cdot 10^{-5}$ mol) και φθοριωμένου αρυλοβορανικού ενεργοποιητή (τυπικά $B(C_6F_5)_3$: 51 mg, $9{,}96 \cdot 10^{-5}$ mol), ακολουθούμενη από την προσθήκη ποσότητας απεσταγμένου και απαερωμένου διαλύτη (ακετονιτρίλιο, 3 ml). Οι δύο αυτές ενώσεις αντιδρούν γρήγορα μεταξύ τους σχηματίζοντας την ενεργή μορφή του ζιρκονοκενίου. Έτσι, στη συνέχεια προστίθεται η κατάλληλη ποσότητα μονομερούς (τυπικά MeOx: 1 ml, 12.0 mmol) και εφαρμόζεται θέρμανση 120 ^oC, προκειμένου να εκκινήσει η αντίδραση πολυμερισμού, και η αντίδραση αφήνεται υπό κενό. Ο τερματισμός γίνεται μετά την πάροδο του κατάλληλου χρονικού διαστήματος (τυπικά 24 hrs) με την προσθήκη πιπεριδίνης. Και στη

συνέχεια, απευθείας έκχυση του διαλύματος της αντίδρασης σε περίσσεια ψυχρού διαιθυλαιθέρα, οπότε καταβυθίζεται το πολυμερικό προϊόν. Ακολουθεί τοποθέτηση του πολυμερούς στο ψυγείο για την πλήρη καθίζησή του και απόχυση του υπερκείμενου αιθέρα. Τέλος το δείγμα τοποθετείται σε φούρνο κενού μέχρι σταθερού βάρους, με σκοπό την πλήρη ξήρανση.

3.1.2. Ομοπολυμεριμός της 2-φαινυλ-2-οξαζολίνης (PhOx) με 1b, 3b, 5b, 4b και 2b.

Πίνακας 4. Αντιδραστήρια και ποσότητες για τον ομοπολυμερισμό της 2-φαινυλ-2-οξαζολίνης με Cp_2ZrMe_2 / $[Me_2NHPh]^+[B(C_6F_5)_4]^-$.

Αντιδραστήρια	Ποσότητες
Cp_2ZrMe_2	20 mg
$[Me_2NHPh]^+[B(C_6F_5)_4]^-$	64 mg
CH_3CN	3 ml
PhOx	0,7 ml
T	120 ^oC
t	24 hrs

Στον ανωτέρω πίνακα παρουσιάζεται μία τυπική πορεία σύνθεσης ομοπολυμερούς 2-φαινυλ-2-οξαζολίνης με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή Cp_2ZrMe_2 / $[Me_2NHPh]^+[B(C_6F_5)_4]^-$, όπου η διαδικασία που ακολουθείται είναι ίδια με εκείνη που αναφέρεται στην παράγραφο 3.1.1. Ομοίως, ακολουθείται η ίδια πορεία και για τα υπόλοιπα συστήματα απαρχητών / ενεργοποιητών που προαναφέρονται.

3.2. Πειράματα κινητικής μελέτης του κατιοντικού πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου των οξαζολινών.

Τα πειράματα κινητικής μελέτης πραγματοποιήθηκαν με σκοπό να βρεθεί η εξάρτηση της απόδοσης, του μοριακού βάρους και της κατανομής μοριακών βαρών από το χρόνο της αντίδρασης. Για τα πειράματα αυτά, παρασκευάστηκε διάλυμα του εκάστοτε απαρχητή / ενεργοποιητή σε ακετονιτρίλιο, απόλυτα γνωστής συγκέντρωσης. Το παραπάνω έγινε με σκοπό την καλή επαναληψιμότητα των ποσοτήτων των αντιδραστηρίων

μεταξύ των αντιδράσεων. Πραγματοποιήθηκαν αντιδράσεις, στις οποίες κάθε φορά η μοναδική παράμετρος που άλλαζε ήταν ο χρόνος τερματισμού.

3.2.1. Πειράματα κινητικής μελέτης του κατιονικού πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου της 2-μεθυλ-2-οξαζολίνης (MeOx) με 1a.

Πίνακας 5. Αντιδραστήρια και ποσότητες για τα πειράματα της κινητικής μελέτης του πολυμερισμού της 2-μεθυλ-2-οξαζολίνης με Cp_2ZrMe_2 / $B(C_6F_5)_3$.

Αντιδραστήρια	Ποσότητες
Cp_2ZrMe_2	25 mg
$B(C_6F_5)_3$	50 mg
CH_3CN	3 ml
MeOx	1 ml
T	120 ^oC
t	1-24 hrs

Η πορεία της αντίδρασης είναι ίδια με την πορεία που αναφέρεται στην παράγραφο 3.1.1. με τη διαφορά ότι οι αντιδράσεις κινητικής τερματίστηκαν στις 1, 2, 5,5, 9, 12,5, 18 και 24 hrs.

3.2.2. Πειράματα κινητικής μελέτης του κατιοντικού πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου της 2-μεθυλ-2-οξαζολίνης (MeOx) με 4b.

Πίνακας 6. Αντιδραστήρια και ποσότητες για τα πειράματα της κινητικής μελέτης του πολυμερισμού της 2-μεθυλ-2-οξαζολίνης με $[(t\text{-butylCp})]_2Hf(Me)_2$ / $[Me_2NHPh]^+[B(C_6F_5)_4]^-$

Αντιδραστήρια	Ποσότητες
$[(t\text{-butylCp})]_2Hf(Me)_2$	45 mg
$[Me_2NHPh]^+[B(C_6F_5)_4]^-$	80 mg
CH_3CN	3 ml
MeOx	1 ml
T	120 ^oC
t	1-24 hrs

Η πορεία της αντίδρασης είναι ίδια με την πορεία που αναφέρεται στην παράγραφο 3.1.1. με τη διαφορά ότι οι αντιδράσεις κινητικής τερματίστηκαν στις 0,5, 1, 2, 5, 8 και 11 hrs.

3.2.3. Πειράματα κινητικής μελέτης του κατιοντικού πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου της 2-φαινυλ-2-οξαζολίνης (PhOx) με 1b.

Πίνακας 7. Αντιδραστήρια και ποσότητες για τα πειράματα της κινητικής μελέτης του πολυμερισμού της 2-φαινυλ-2-οξαζολίνης με Cp_2ZrMe_2 / $[Me_2NHPh]^+[B(C_6F_5)_4]^-$.

Αντιδραστήρια	Ποσότητες
Cp_2ZrMe_2	20 mg
$[Me_2NHPh]^+[B(C_6F_5)_4]^-$	64 mg
CH_3CN	3 ml
PhOx	0,7 ml
T	120 ^oC
t	3-24 hrs

Η πορεία της αντίδρασης είναι ίδια με την πορεία που αναφέρεται στην παράγραφο 3.1.1. με τη διαφορά ότι οι αντιδράσεις κινητικής τερματίστηκαν στις 3, 9, 13,5, 18 και 24 hrs.

3.2.4. Πειράματα κινητικής μελέτης του κατιοντικού πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου της 2-φαινυλ-2-οξαζολίνης (PhOx) με 4b.

Πίνακας 8. Αντιδραστήρια και ποσότητες για τα πειράματα της κινητικής μελέτης του πολυμερισμού της 2-φαινυλ-2-οξαζολίνης με $[(t\text{-butylCp})]_2Hf(Me)_2$ / $[Me_2NHPh]^+[B(C_6F_5)_4]^-$.

Αντιδραστήρια	Ποσότητες
$(t\text{-butylCp})_2Hf(Me)_2$	36 mg
$[Me_2NHPh]^+[B(C_6F_5)_4]^-$	64 mg
CH_3CN	3 ml
PhOx	0,7 ml
T	120 ^oC
t	1.5-24 hrs

Η πορεία της αντίδρασης είναι ίδια με την πορεία που αναφέρεται στην παράγραφο 3.1.1. με τη διαφορά ότι οι αντιδράσεις κινητικής τερματίστηκαν στις 1,5, 3, 4, 7, 11,5, 17 και 24 hrs.

3.3.1. Σύνθεση στατιστικών συμπολυμερών 2-μεθυλ-2-οξαζολίνης / 2-φαινυλ-2-οξαζολίνης. PMeOx-stat-PPhOx

Σε φιάλη τύπου Schlenk των 100 mL, στην οποία έχει προσαρμοστεί ψυκτήρας και με κατάλληλη διεργασία (flame drying) έχει εκδιωχθεί η υγρασία, προστίθεται η κατάλληλη ποσότητα πρόδρομου απαρχητή (Cp_2ZrMe_2, 38 mg, $1.5\cdot10^{-4}$) και ενεργοποιητή ($[Me_2NHPh]^+[B(C_6F_5)_4]^-$, 120 mg, $1.5\cdot10^{-4}$), ακολουθούμενη από την προσθήκη ποσότητας απεσταγμένου και απαερωμένου διαλύτη. Αυτές οι δύο ενώσεις αντιδρούν γρήγορα μεταξύ τους σχηματίζοντας την ενεργή μορφή του ζιρκονοκενίου (~1h). Έτσι, στη συνέχεια προστίθενται οι κατάλληλες ποσότητες των δύο μονομερών ταυτόχρονα και εφαρμόζεται θέρμανση 120° C, προκειμένου να εκκινήσει η αντίδραση πολυμερισμού, και η αντίδραση αφήνεται υπό στατικό κενό. Ο τερματισμός λαμβάνει χώρα μετά το πέρας κατάλληλου χρονικού διαστήματος, όπου η εκάστοτε αντίδραση έχει φτάσει σε απόδοση μέχρι 10%, με την προσθήκη πιπεριδίνης. Στη συνέχεια, αποχύνεται το διαλύμα της αντίδρασης σε περίσσεια διαιθυλαιθέρα, οπότε έχουμε καταβύθιση του συμπολυμερούς. Ακολουθεί τοποθέτηση του συμπολυμερούς στο ψυγείο για την πλήρη καθίζησή του και απόχυση του υπερκείμενου αιθέρα. Τέλος, το δείγμα τοποθετείται σε φούρνο κενού μέχρι σταθερού βάρους, με σκοπό την πλήρη ξήρανσή του.

ΣΗΜΕΙΩΣΗ: Η αντίδραση του πολυμερισμού τερματίζεται όταν φτάνει σε απόδοση 10% (το πολύ μέχρι 20%) για να χρησιμοποιηθούν τα δείγματα αυτά για τον υπολογισμό των λόγων δραστικότητας.

Πίνακας 9. Θεωρητική % mol αναλογία της κάθε οξαζολίνης στο τελικό στατιστικό πολυμερές, συγκέντρωση του μονομερούς και χρόνος πολυμερισμού για αποδόσεις πολυμερισμού μικρότερες του 10%.

% mol MeOx	% mol PhOx	[M]	t (λεπτά)
80	20	3	40
60	40	3	80
50	50	3	135
40	60	3	175
20	80	3	195

Παρασκευάστηκε μία δεύτερη σειρά στατιστικών συμπολυμερών PMeOx-stat-PPhOx, υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες, με τη διαφορά ότι οι πολυμερισμοί αυτοί τερματίστηκαν όταν οι αποδόσεις έφτασαν το 100%. Κάποια από τα δείγματα αυτής της σειράς χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη της αυτοοργάνωσης των στατιστικών συμπολυμερών PMeOx-stat-PPhOx σε εκλεκτικό διαλύτη νερό.

Πίνακας 10. Θεωρητική % mol αναλογία της κάθε οξαζολίνης στο τελικό στατιστικό πολυμερές, συγκέντρωση του μονομερούς και χρόνος πολυμερισμού για αποδόσεις 100%.

% mol MeOx	% mol PhOx	[M]	t (ώρες)
95	5	3	24
80	20	3	24
70	30	3	24
50	50	3	24
20	80	3	24
10	90	3	24

3.3.2. Μελέτη της αυτοοργάνωσης στατιστικών συμπολυμερών PMeOx-stat-PPhOx.

Μελετήθηκε η αυτοοργάνωση στατιστικών συμπολυμερών (ψευδο-κατά συστάδες συμπολυμερή) PMeOx-stat-PPhOx με περιεκτικότητες 80%-20% mol και 95%-5% mol αντίστοιχα, σε εκλεκτικό διαλύτη νερό. Η παρασκευή των διαλυμάτων των μικυλίων έγινε με απευθείας διάλυση στον εκλεκτικό διαλύτη

νερό (τριπλής απόσταξης), εφόσον τα συμπολυμερή ήταν μικρού σχετικά μοριακού βάρους και μικρής περιεκτικότητας στο αδιάλυτο συστατικό (PPhOx). Ακολούθησε υποβοήθηση της διαλυτοποίησης με θέρμανση στους 60 ^{o}C για μια νύχτα. Η θέρμανση αποσκοπεί αφενός στη διαλυτοποίηση των αδιάλυτων τμημάτων του συμπολυμερούς, αφετέρου στη λήψη μικκυλιακών δομών σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας. Πρέπει να σημειωθεί ότι επειδή στη δυναμική σκέδαση μεγάλο πρόβλημα αποτελεί η σκόνη, έγινε έκπλυση των γυάλινων φιαλιδίων, που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των διαλυμάτων, με διηθημένη ακετόνη (dust free).

Μετά την προετοιμασία των δειγμάτων ακολούθησε η διαδικασία της μέτρησης. Αρχικά στη κυψελίδα τοποθετήθηκε ο διαλύτης, δηλαδή το νερό τριπλής απόσταξης για να γίνει ο έλεγχος της ευθυγράμμισης του Laser. Στη συνέχεια, έγιναν οι μετρήσεις των διαλυμάτων, από το αραιότερο προς το πυκνότερο. Ο όγκος του εκάστοτε δείγματος ήταν περίπου 5 mL και η εισαγωγή του στην κυψελίδα γινόταν με σύριγγα εφοδιασμένη με φίλτρα Nylon διαμέτρου πόρων 0,2 nm.

Επιπλέον έγιναν μετρήσεις της R_h σε διαφορετικές γωνίες (45°, 90°, 135°) για να διαπιστωθεί η ύπαρξη ή μη σφαιρικής μορφολογίας των μικκυλίων, καθώς για μικρές και σφαιρικές δομές δεν παρατηρείται γωνιακή εξάρτηση. Τέλος, έγινε μελέτη θερμοκρασιακής εξάρτησης της R_h στην περιοχή θερμοκρασιών 25 ^{o}C – 55 ^{o}C.

Οι μετρήσεις δυναμικής σκέδασης φωτός πραγματοποιήθηκαν με κατάλληλη διάταξη (Series 4700 Malvern) που αποτελείται από γωνιόμετρο τύπου PCS5101 με ρυθμιστή βήματος τύπου PCS7, laser μεταβλητής ισχύος Ar^{+} (Cyonics) που λειτουργεί στα 488 nm, αντλία φιλτραρίσματος νερού RR98 και μονάδα ελέγχου θερμοκρασίας τύπου PCS8.

Για την προσαρμογή των δεδομένων χρησιμοποιήθηκε συσχετιστής με 192 κανάλια μνήμης, ενώ οι συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης αναλύθηκαν με την τεχνική κανονικοποιήσεως (regularization method), με χρήση του προγράμματος CONTIN.

3.4. Σύνθεση δισυσταδικών συμπολυμερών των οξαζολινών. PMeOx-b-PPhOx ΚΑΙ PPhOx-b-PMeOx

Ένα τυπικό πείραμα πολυμερισμού συνίσταται στα εξής: σε φιάλη τύπου Schlenk των 100 ml, στην οποία έχει προσαρμοστεί ψυκτήρας και με κατάλληλη διεργασία (flame drying) έχει εκδιωχθεί η υγρασία, προστίθεται η κατάλληλη ποσότητα απαρχητή ($(t\text{-butylCp})_2Hf(Me)_2$: 36 mg, $9{,}94\cdot10^{-5}$ mol) και φθοριωμένου αρυλοβορανικού ενεργοποιητή ($[Me_2NHPh]^+[B(C_6F_5)_4]^-$: 64 mg, $7{,}98\cdot10^{-5}$ mol), ακολουθούμενη από την προσθήκη ποσότητας απεσταγμένου και απαερωμένου διαλύτη (ακετονιτρίλιο, 3 ml). Τα δύο αυτά σύμπλοκα αντιδρούν γρήγορα μεταξύ τους σχηματίζοντας την ενεργή μορφή του ζιρκονοκενίου (~1h). Έτσι, εν συνεχεία προστίθεται η κατάλληλη ποσότητα μονομερούς (PhOx: 0.7 ml, 5.44 mmol) και εφαρμόζεται θέρμανση 120 ^oC, προκειμένου να εκκινήσει η αντίδραση πολυμερισμού, και η αντίδραση αφήνεται υπό κενό. Ύστερα από το επιθυμητό χρονικό διάστημα (τυπικά 24 hrs), γίνεται η προσθήκη του δεύτερου μονομερούς (MeOx: 0,8 ml, 9.40 mmol). Ο τερματισμός γίνεται μετά την πάροδο του κατάλληλου χρονικού διαστήματος με προσθήκη πιπεριδίνης και στη συνέχεια απευθείας έκχυση του διαλύματος της αντίδρασης σε περίσσεια διαιθυλαιθέρα, οπότε έχουμε καταβύθιση του πολυμερικού προϊόντος. Ακολουθεί τοποθέτηση του συμπολυμερούς στο ψυγείο για την πλήρη καθίζησή του και απόχυση του υπερκείμενου αιθέρα. Τέλος, το δείγμα τοποθετείται σε φούρνο κενού μέχρι σταθερού βάρους, με σκοπό την πλήρη ξήρανσή του.

Πίνακας 11. Αντιδραστήρια και ποσότητες για τα πειράματα σύνθεσης των δισυσταδικών συμπολυμερών των δύο οξαζολινών με (t-butylCp)$_2$Hf(Me)$_2$ / [Me$_2$NHPh]$^+$[B(C6F$_5$)$_4$]$^-$.

Αντιδραστήρια	Ποσότητες
(t-butylCp)$_2$Hf(Me)$_2$	36 mg
[Me$_2$NHPh]$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$	64 mg
CH$_3$CN	3 ml
PhOx	0,7 ml
T	120 ^{o}C
t	24 hrs
MeOx	0,8 ml
T	120 ^{o}C
t	24 hrs

3.5. Σύνθεση δισυσταδικών συμπολυμερών της ε-καπρολακτόνης (ε-CL) με τη 2-μεθυλ-2-οξαζολίνη και τη 2-φαινυλ-2-οξαζολίνη. Pε-CL-b-PMeOx, Pε-CL-b-PPhOx

Η κατάλληλη ποσότητα πρόδρομου απαρχητή (Cp$_2$ZrMe$_2$: 25mg, 9.94·10^{-5} mol) και αρυλοβορανικού ενεργοποιητή ([Ph$_3$C]$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$: 92mg, 9.94·10^{-5} mol) φέρεται σε φιάλη τύπου Schlenk των 100ml, αφού έχει προηγηθεί εκδίωξη της υγρασίας με κατάλληλη διεργασία (flame drying). Ακολουθεί προσθήκη ποσότητας απεσταγμένου και απαερωμένου διαλύτη (ακετονιτρίλιο). Τα δύο αυτά συστατικά αντιδρούν γρήγορα μεταξύ τους σχηματίζοντας την ενεργή μορφή του ζιρκονοκενίου. Έτσι, εν συνεχεία προστίθεται η κατάλληλη ποσότητα μονομερούς προκειμένου να εκκινήσει η αντίδραση πολυμερισμού. Ο CROP πολυμερισμός της πρώτης συστάδας, ε-Cl, διενεργείται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25 °C), υπό στατικό κενό. Ύστερα από το επιθυμητό χρονικό διάστημα (τυπικά 24 h), γίνεται η προσθήκη του δεύτερου μονομερούς (MeOx ή PhOx), οπότε και ανεβάζουμε τη θερμοκρασία στους 120° C, αφού πρώτα έχει προσαρμοστεί ψυκτήρας (ο οποίος έχει παραμείνει σε φούρνο, ώστε να είναι απαλλαγμένος από υγρασία) και πάλι υπό στατικό κενό. Ο τερματισμός γίνεται μετά την πάροδο του

κατάλληλου χρονικού διαστήματος με προσθήκη πιπεριδίνης και στη συνέχεια απευθείας έκχυση του διαλύματος της αντίδρασης σε περίσσεια διαιθυλαιθέρα, οπότε έχουμε καταβύθιση του πολυμερικού προϊόντος. Ακολουθεί τοποθέτηση του συμπολυμερούς στο ψυγείο για την πλήρη καθίζησή του και απόχυση του υπερκείμενου αιθέρα. Τέλος, το δείγμα τοποθετείται σε φούρνο κενού μέχρι σταθερού βάρους, με σκοπό την πλήρη ξήρανσή του.

Πίνακας 12. Αντίδραστήρια και ποσότητες για τα πειράματα σύνθεσης δισυσταδικών συμπολυμερών των δύο οξαζολινών με την ε-καπρολακτόνη.

Αντιδραστήρια	Ποσότητες
Cp_2ZrMe_2	25 mg
$[Ph_3C]^+[B(C_6F_5)_4]^-$	92 mg
CH_3CN	3,2 ml
ε-CL	0,8 ml
T	25 ^oC
t	24 hrs
MeOx	3,2 ml
T	120 ^oC
t	4 hrs

3.6. Σύνθεση δισυσταδικών συμπολυμερών του αιθυλ-βινυλ-αιθέρα (EVE) με τη 2-μεθυλ-2-οξαζολίνη και τη 2-φαινυλ-2-οξαζολίνη. PEVE-b-PMeOx, PEVE-b-PPhOx

Ένα τυπικό πείραμα σύνθεσης συμπολυμερών συνίσταται στα εξής: κατάλληλη ποσότητα πρόδρομου απαρχητή (Cp_2ZrMe_2: 15 mg, $5,96 \cdot 10^{-5}$ mol) και ενεργοποιητή ($[Me_2NHPh]^+[B(C_6F_5)_4]^-$: 48 mg, $5,99 \cdot 10^{-5}$ mol) φέρεται σε φιάλη τύπου Schlenk των 100 ml, αφού έχει προηγηθεί εκδίωξη της υγρασίας με κατάλληλη διεργασία (flame drying). Ακολουθεί προσθήκη ποσότητας απεσταγμένου και απαερωμένου διαλύτη (ακετονιτρίλιο). Τα δύο αυτά συστατικά αντιδρούν γρήγορα μεταξύ τους σχηματίζοντας την ενεργή μορφή του ζιρκονοκενίου. Έτσι, εν συνεχεία προστίθεται η κατάλληλη ποσότητα μονομερούς προκειμένου να εκκινήσει η αντίδραση πολυμερισμού. Ο

καταλυτικός πολυμερισμός της πρώτης συστάδας, EVE, διενεργείται σε θερμοκρασία -10 °C, υπό στατικό κενό. Ύστερα από το επιθυμητό χρονικό διάστημα (τυπικά 24 h), γίνεται η προσθήκη του δεύτερου μονομερούς (MeOx ή PhOx), οπότε και ανεβάζουμε τη θερμοκρασία στους 120° C, αφού πρώτα έχει προσαρμοστεί ψυκτήρας (ο οποίος έχει παραμείνει σε φούρνο, ώστε να είναι απαλλαγμένος από υγρασία) και πάλι υπό στατικό κενό. Ο τερματισμός γίνεται μετά την πάροδο του κατάλληλου χρονικού διαστήματος με προσθήκη πιπεριδίνης και στη συνέχεια απευθείας έκχυση του διαλύματος της αντίδρασης σε περίσσεια εξανίου, οπότε έχουμε καταβύθιση του πολυμερικού προϊόντος. Ακολουθεί τοποθέτηση του συμπολυμερούς στο ψυγείο για την πλήρη καθίζησή του και απόχυση του υπερκείμενου εξανίου. Τέλος, το δείγμα τοποθετείται σε φούρνο κενού μέχρι σταθερού βάρους, με σκοπό την πλήρη ξήρανσή του.

Πίνακας 13. Αντιδραστήρια και ποσότητες για τα πειράματα σύνθεσης δισυσταδικών συμπολυμερών του αιθυλ-βινυλ-αιθέρα με τις δύο οξαζολίνες.

Αντιδραστήρια	Ποσότητες
Cp_2ZrMe_2	15 mg
$[Me_2NHPh]^+[B(C_6F_5)_4]^-$	48 mg
CH_3CN	1 ml
EVE	0,8 ml
T_{EVE}	-10 ^{o}C
t_{EVE}	24 hrs
PhOx	0,5 ml
T_{PhOx}	120 ^{o}C
t_{PhOx}	10 hrs

3.7. Σύνθεση τρισυσταδικών τριπολυμερών της ε-καπρολακτόνης, της 2-μεθυλ-2-οξαζολίνης ή/και της 2-φαινυλ-2-οξαζολίνης και του αιθυλ-βινυλ-αιθέρα. Pε-CL-b-PMeOx-b-PEVE και Pε-CL-b-PPhOx-b-PEVE

Ένα τυπικό πείραμα σύνθεσης συμπολυμερών συνίσταται στα εξής: κατάλληλη ποσότητα πρόδρομου απαρχητή (Cp_2ZrMe_2: 25 mg, $9{,}94\cdot10^{-5}$ mol) και ενεργοποιητή ($[Ph_3C]^+[B(C_6F_5)_4]^-$: 92 mg, $9{,}94\cdot10^{-5}$ mol) φέρεται σε φιάλη

τύπου Schlenk των 100 ml, αφού έχει προηγηθεί εκδίωξη της υγρασίας με κατάλληλη διεργασία (flame drying). Ακολουθεί προσθήκη ποσότητας απεσταγμένου και απαερωμένου διαλύτη (ακετονιτρίλιο). Τα δύο αυτά συστατικά αντιδρούν γρήγορα μεταξύ τους σχηματίζοντας την ενεργή μορφή του ζιρκονοκενίου. Έτσι, εν συνεχεία προστίθεται η κατάλληλη ποσότητα μονομερούς προκειμένου να εκκινήσει η αντίδραση πολυμερισμού. Ο CROP πολυμερισμός της πρώτης συστάδας, ε-CL, διενεργείται σε θερμοκρασία δωματίου (T=25 °C), υπό στατικό κενό. Ύστερα από το επιθυμητό χρονικό διάστημα (τυπικά 24 h), γίνεται η προσθήκη του δεύτερου μονομερούς (MeOx ή PhOx), οπότε και ανεβάζουμε τη θερμοκρασία στους 120 ^{o}C, αφού πρώτα έχει προσαρμοστεί ψυκτήρας (ο οποίος έχει παραμείνει σε φούρνο, ώστε να είναι απαλλαγμένος από υγρασία) και πάλι υπό στατικό κενό. Ύστερα από το επιθυμητό χρονικό διάστημα (τυπικά 24 h), γίνεται η προσθήκη του τρίτου μονομερούς (EVE), οπότε και κατεβάζουμε τη θερμοκρασία στους -100 ^{o}C. Ο τερματισμός γίνεται μετά την πάροδο του κατάλληλου χρονικού διαστήματος με προσθήκη πιπεριδίνης και στη συνέχεια απευθείας έκχυση του διαλύματος της αντίδρασης σε περίσσεια διαιθυλαιθέρα, οπότε έχουμε καταβύθιση του πολυμερικού προϊόντος. Ακολουθεί τοποθέτηση του συμπολυμερούς στο ψυγείο για την πλήρη καθίζησή του και απόχυση του υπερκείμενου διαλύτη. Τέλος, το δείγμα τοποθετείται σε φούρνο κενού μέχρι σταθερού βάρους, με σκοπό την πλήρη ξήρανσή του.

3.8. Τεχνικές μοριακού χαρακτηρισμού

3.8.1. Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών, SEC

Τα πειράματα της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών εκτελούνται με όργανο, το οποίο συνίσταται από αντλία (Water Model 510, Waters 60F & 600 Controler), έναν εισαγωγέα δείγματος (sample injector Waters Model U6K), ένα διαφορικό διαθλασίμετρο (Waters Model 401, Waters Model 410), έναν ανιχνευτή U.V (Waters Model 486, Waters Model 996 Photodiode Array Detector) καθώς και τρεις στήλες τύπου μ-Styragel, με πορώδες υλικό (δικτυωμένο πολυστυρένιο) με μέγεθος πόρων από 10^3 ως 10^6 Å, οι οποίες και θερμοστατούνται στους 40°C. Η κινητή φάση (διαλύτης), στο σύνολο των

πειραμάτων, είναι THF ή $CHCl_3$ με ροή 1 ml/min, ενώ τα όργανα βαθμονομήθηκαν με πρότυπα PS.

3.8.2. Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου, ^{1}H-NMR

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού υδρογόνου (^{1}H-NMR), χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση των πολυμερών και τον προσδιορισμό της σύστασης των συμπολυμερών. Για το σκοπό αυτό ελήφθησαν φάσματα NMR αραιών διαλυμάτων των πολυμερών σε διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο, $CDCl_3$, σε συσκευή Varian Unity Plus 300/54. Τα φάσματα ^{1}H-NMR ελήφθησαν σε θερμοκρασία δωματίου.

3.8.3. Θερμικές μέθοδοι ανάλυσης

3.8.3.1. Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης, DSC

Οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης (T_g) των συμπολυμερών προσδιορίστηκαν με διαφορικό θερμιδόμετρο σάρωσης του οίκου TA Instruments 2910. Τα δείγματα αρχικά θερμάνθηκαν από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι τους 130 °C με ρυθμό θέρμανσης 10 °C·min^{-1}. Στη θερμοκρασία αυτή παρέμειναν 10 min για να ολοκληρωθεί η ανόπτησή (annealing) τους. Στη συνέχεια, ψύχθηκαν μέχρι τους 25 °C με τη χρησιμοποίηση υγρού αζώτου. Τελικά, επαναθερμάνθηκαν έως τους 130 °C με τον ίδιο ρυθμό θέρμανσης. Τα αποτελέσματα ελήφθησαν από τη δεύτερη θέρμανση.

Τα δείγματα ήταν μεγέθους περίπου 10 mg και λεπτόκοκκα. Κάθε δείγμα τοποθετήθηκε αρχικά σε βαθύ ταψάκι από Al_2O_3, σφραγίστηκε με ρηχό ταψάκι Al_2O_3 με χρήση κατάλληλης πρέσας. Μετά την προετοιμασία των δειγμάτων ακολούθησε η διαδικασία της μέτρησης. Οι δύο κάψουλες (αναφοράς και του δείγματος) τοποθετηθήκαν σε ειδικά σημεία που συνδέονται με θερμοζεύγη στη θερμικά μονωμένη κυψελίδα του οργάνου. Οι δύο κάψουλες θερμάνθηκαν από μία πηγή θερμότητας έτσι ώστε η θερμοκρασία και των δύο να είναι η ίδια. Καταγράφεται η διαφορά

θερμοκρασίας μεταξύ του δείγματος και της ουσίας αναφοράς και μετατρέπεται μαθηματικά σε ροή θερμότητας (heat flow).

3.8.3.2. Θερμοσταθμική ανάλυση δείγματος, TGA

Για τα πειράματα TGA χρησιμοποιήθηκε ένα μοντέλο Q50 του οίκου TA instruments. Ο ρυθμός θέρμανσης ρυθμίστηκε στους 10 °C / min.

Το μέγεθος των δειγμάτων ήταν 10 mg περίπου. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε κυψελίδα από πλατίνα (Pt) και ακολούθησε η καύση τους. Κατά την καύση παρατηρήθηκε η απώλεια βάρους των δειγμάτων. Πρέπει να σημειωθεί ότι η καύση έγινε σε αδρανή ατμόσφαιρα, με χρήση οβίδας αζώτου.

3.8.4. Φασματοσκοπία υπεριώδους ακτινοβολίας, UV

Για τη λήψη των φασμάτων υπεριώδους ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο UV-Vis Spectrometer Lambda 650. Μελετήθηκε η απορρόφηση των διαλυμάτων των στατιστικών συμπολυμερών PMeOx-stat-PPhOx έτσι ώστε να υπολογιστεί το ακριβές επί τοις εκατό ποσοστό των δύο οξαζολινών στο τελικό συμπολυμερές. Παρασκευάστηκαν διαλύματα των στατιστικών συμπολυμερών με συγκέντρωση της τάξης του 10^{-5} g/mL με διαλύτη χλωροφόρμιο. Παράλληλα, παρασκευάστηκε ένα πυκνό διάλυμα ομοπολυμερούς PhOx και έλαβαν χώρα διαδοχικές αραιώσεις, έτσι ώστε να κατασκευαστεί καμπύλη αναφοράς βάσει της οποίας θα εξαχθούν συμπεράσματα για τις αναλογίες των οξαζολινών στα στατιστικά συμπολυμερή. Από τις μετρούμενες απορροφήσεις των διαλυμάτων εξάγονται συμπεράσματα σχετικά με την % PMeOx και % PPhOx περιεκτικότητα των στατιστικών συμπολυμερών βάσει του τύπου: $(A_{exp}/A_{th})\cdot 100=$ % Σύσταση σε PhOx, όπου A_{exp} είναι η πειραματικά μετρούμενη απορρόφηση του διαλύματος και A_{th} είναι η θεωρητική απορρόφηση του διαλύματος, η οποία προκύπτει από υπολογισμούς με τη βοήθεια της καμπύλης αναφοράς.

3.8.5. Δυναμική σκέδαση φωτός, DLS

Μελετήθηκε η αυτοοργάνωση στατιστικών συμπολυμερών PMeOx-stat-PPhOx με περιεκτικότητες 80% - 20% και 98% - 2% αντίστοιχα σε εκλεκτικό διαλύτη νερό. Η παρασκευή των διαλυμάτων των μικκυλίων έγινε με

απευθείας διάλυση στον εκλεκτικό διαλύτη νερό (τριπλής απόσταξης), εφόσον τα συμπολυμερή ήταν μικρού σχετικά μοριακού βάρους και μικρής περιεκτικότητας στο αδιάλυτο συστατικό (PPhOx). Ακολούθησε υποβοήθηση της διαλυτοποίησης με θέρμανση στους 60 ^{o}C για μια νύχτα.

Μετά την προετοιμασία των δειγμάτων ακολούθησε η διαδικασία της μέτρησης. Αρχικά στη κυψελίδα τοποθετήθηκε ο διαλύτης, δηλαδή το νερό τριπλής απόσταξης για να γίνει η ευθυγράμμιση του Laser. Στη συνέχεια, έγιναν οι μετρήσεις των διαλυμάτων, από το αραιότερο προς το πυκνότερο. Ο όγκος του εκάστοτε δείγματος ήταν περίπου 3-4 mL και η εισαγωγή του στην κυψελίδα γινόταν με σύριγγα εφοδιασμένη με φίλτρα διαμέτρου πόρων 0,2 nm.

Επιπλέον έγιναν μετρήσεις της R_h σε διαφορετικές γωνίες (45° , 90° ,135°) για να διαπιστωθεί η ύπαρξη ή μη σφαιρικής μορφολογίας των μικκυλίων, καθώς για μικρές και σφαιρικές δομές δεν παρατηρείται γωνιακή εξάρτηση. Τέλος έγινε μελέτη θερμοκρασιακής εξάρτησης της R_h στην περιοχή θερμοκρασιών 25 ^{o}C - 55 ^{o}C.

Οι μετρήσεις δυναμικής σκέδασης φωτός, πραγματοποιήθηκαν με κατάλληλη διάταξη (Series 4700 Malvern) που αποτελείται από γωνιόμετρο τύπου PCS5101 με ρυθμιστή βήματος τύπου PCS7, laser μεταβλητής ισχύος Ar^{+} (Cyonics) που λειτουργεί στα 488 nm, αντλία φιλτραρίσματος νερού RR98 και μονάδα ελέγχου θερμοκρασίας τύπου PCS8.

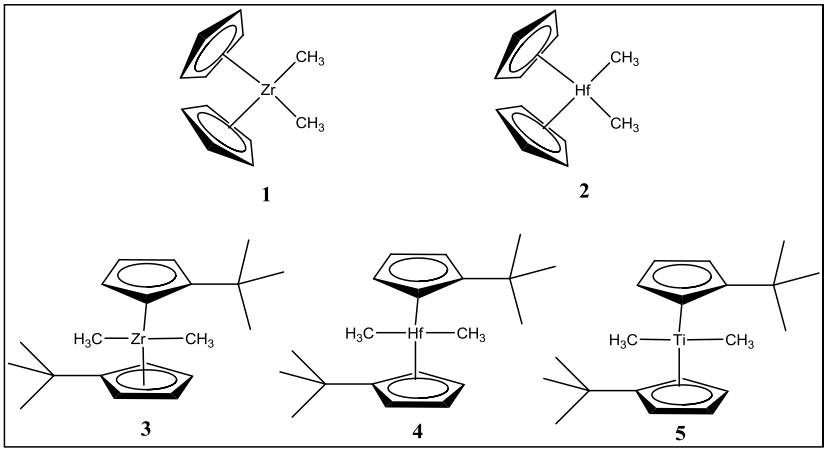
Για την προσαρμογή των δεδομένων χρησιμοποιήθηκε συσχετιστής με 192 κανάλια μνήμης, ενώ οι συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης αναλύθηκαν με την τεχνική κανονικοποιήσεως (regularization method), με χρήση του προγράμματος CONTIN.

III. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σκοπός της παρούσας διατριβής ήταν η μελέτη της σύνθεσης και του χαρακτηρισμού οξαζολινικών πολυμερών, τα οποία συντέθηκαν με τη χρήση ζιρκονοκενικών και αφνοκενικών συστημάτων που δρουν σαν απαρχητές κατιοντικού πολυμερισμού διάνοιξης του οξαζολινικού δακτυλίου της 2-μεθυλ-2-οξαζολίνης (MeOx) και της 2-φαινυλ-2-οξαζολίνης (PhOx) σε συνδυασμό με τους φθοριωμένους βορανικούς ενεργοποιητές. Τα συστήματα αυτά μελετήθηκαν ως προς την ικανότητά τους να πολυμερίσουν τα εν λόγω μονομερή, κάτι για το οποίο δεν υπάρχουν αναφορές στη βιβλιογραφία, παρά το γεγονός ότι υπάρχουν πολλές αναφορές για τον κατιοντικό πολυμερισμό αυτής της ομάδας μονομερών. Παράλληλα έγινε προσπάθεια σύνθεσης κατά συστάδες συμπολυμερών και στατιστικών συμπολυμερών των δύο οξαζολινών (PMeOx-b-PPhOx, PPhOx-b-PMeOx, PMeOx-stat-PPhOx), καθώς και κατά συστάδες συμπολυμερών με ε-καπρολακτόνη (PMeOx-b-Pε-CL, Pε-CL-b-PMeOx, PPhOx-b-Pε-CL, Pε-CL-b-PPhOx) και αιθυλ-βινυλ-αιθέρα (PMeOx-b-PEVE, PPhOx-b-PEVE). Τέλος, γίνεται προσπάθεια σύνθεσης τρισυσταδικών συμπολυμερών Pε-CL-b-PMeOx-b-PEVE και Pε-CL-b-PPhOx-b-PEVE.

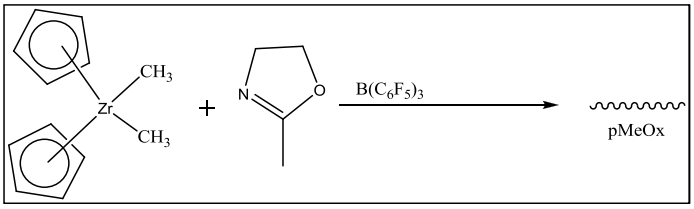


Σχήμα 7. Σχηματική απεικόνιση απαρχητών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2.1. Παρασκευή ομοπολυμερούς PMeOx

Αρχικά, διεξήχθησαν πειράματα σύνθεσης ομοπολυμερούς PMeOx με σκοπό τη διερεύνηση του κατά πόσο δύναται να παραχθεί πολυμερές με τα ακόλουθα συστήματα απαρχητών / ενεργοποιητών: Cp_2ZrMe_2 / $B(C_6F_5)_3$ **(1a)** και $(t\text{-butylCp})_2HfMe_2$ / $[Me_2NHPh]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ **(4b)** έτσι ώστε να προχωρήσουμε στη μελέτη της κινητικής των ανωτέρω συστημάτων με τη MeOx και μετέπειτα να προχωρήσουμε και στη σύνθεση συμπολυμερών με αυτήν. Ενδεικτικά, παρουσιάζεται ο κατιοντικός πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου της MeOx με απαρχητή / ενεργοποιητή το **(1a)** στο σχήμα που ακολουθεί:



Σχήμα 8. Αντίδραση πολυμερισμού της MeOx με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή Cp2ZrMe2 / B(C6F5)3 (1a).

Ενώ, για τον κατιοντικό πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου της MeOx με απαρχητή / ενεργοποιητή το **(4b)**, πραγματοποιείται ανάλογη αντίδραση:

Η επιτυχημένη σύνθεση της PMeOx με τα συστήματα **(1a)** και **(4b)** και τα αντίστοιχα αποτελέσματα συνοψίζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 14. Αποτελέσματα πολυμερισμού της MeOx με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή (1a) και (4b).

Σύστημα	mmol	[MeOx] (M)	T (^oC)	t (hrs)	M_n	M_w/M_n	% Απόδοση
Cp_2ZrMe_2/ $B(C_6F_5)_3$	1:1	4	120	24	2880	1,29	67
$(t\text{-butylCp})_2HfMe_2$/ $[Me_2NHPh]^+$ $[B(C_6F_5)_4]^-$	1:1	4	120	11	3530	1,11	100

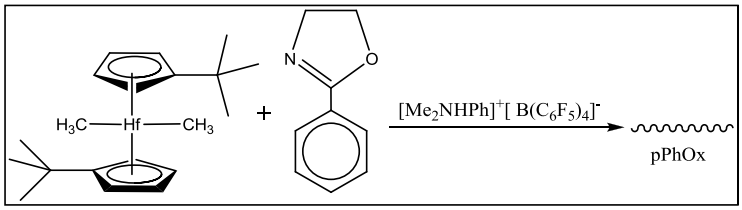
Είναι φανερό ότι το σύστημα 4b είναι πιο αποτελεσματικό όσον αφορά την απόδοση του πολυμερισμού. Μία πιθανή εξήγηση είναι η επίδραση του

ενεργοποιητή στον εκάστοτε απαρχητή. Πιο συγκεκριμένα, το ανιόν $[MeB(C_6F_5)_3]^-$ το οποίο σχηματίζεται από τον ενεργοποιητή **(a)** είναι σταθερότερο έναντι του μεταλλοκενικού κατιόντος που σχηματίζεται, σε σχέση με το ανιόν $[B(C_6F_5)_4]^-$, το οποίο σχηματίζεται από τον ενεργοποιητή $[Me_2NHPh]^+[B(C_6F_5)_4]^-$**(b)** (Βλέπε Σχήμα 21) όπου παρουσιάζεται η αλληλεπίδραση του μεταλλοκενικού συμπλόκου με τα φθοριομένα αρυλο-βοράνια). Τόσο σε στερεά κατάσταση όσο και σε διάλυμα το $Cp_2ZrMe(\mu\text{-}Me)B(C_6F_5)_3$ συμπεριφέρεται σαν ιοντικό ζεύγος εσωτερικής σφαίρας. Ενώ, το $[Cp_2ZrMe]^+[B(C_6F_5)]_4^-$ είναι ιοντικό ζεύγος εξωτερικής σφαίρας. Συνεπώς, η δημιουργία ενός ιοντικού ζεύγους από $B(C_6F_5)_3$ οδηγεί σε σημαντικά βελτιωμένη διαλυτότητα σε υδρογονάνθρακες, καταλυτική σταθερότητα και βελτιωμένο χρόνο ζωής του απαρχητή με αποτέλεσμα να παρουσιάζει μειωμένη δραστικότητα κατά την έναρξη. Αντιθέτως, η χρήση ενός ογκώδους υποκαταστάτη όπως το $B(C_6F_5)_4^-$, το οποίο προέρχεται από τον ενεργοποιητή $[Me_2NHPh]^+[B(C_6F_5)_4]^-$, προσδίδει αυξημένη δραστικότητα κατά την έναρξη διότι ελαχιστοποιεί τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ κατιόντων-ανιόντων.

2.2. Παρασκευή ομοπολυμερούς PPhOx

Σε αυτό το σημείο διεξήχθησαν πειράματα σύνθεσης ομοπολυμερούς PPhOx με σκοπό τη διερεύνηση του κατά πόσο δύναται να παραχθεί πολυμερές με τα ακόλουθα συστήματα απαρχητών / ενεργοποιητών: $(t\text{-butylCp})_2HfMe_2$ / $[Me_2NHPh]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ **(4b)**, Cp_2ZrMe_2 / $[Me_2NHPh]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ **(1b),** $(t\text{-butylCp})_2ZrMe_2$ / $[Me_2NHPh]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ **(3b)**, $(t\text{-butylCp})_2TiMe_2$ / $[Me_2NHPh]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ **(5b)** και Cp_2HfMe_2 / $[Me_2NHPh]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ **(1b)** έτσι ώστε να προχωρήσουμε στη μελέτη της κινητικής των ανωτέρω συστημάτων με την PhOx και μετέπειτα να προχωρήσουμε και στη σύνθεση συμπολυμερών με αυτήν.

Για τον κατιοντικό πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου της PhOx με απαρχητή / ενεργοποιητή το **(4b)**, πραγματοποιείται η ακόλουθη αντίδραση:



Σχήμα 9. Αντίδραση πολυμερισμού της PhOx με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή (t-butylCp)$_2$HfMe$_2$ / [Me$_2$NHPh]$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ (4b).

Προκειμένου να μελετηθεί ο κατιοντικός πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου της PhOx με απαρχητή / ενεργοποιητή το **(1b)**, πραγματοποιείται αντίστοιχη αντίδραση:

Όσον αφορά τη σύνθεση ομοπολυμερούς της PhOx με τα συστήματα **(3b)**, **(5b)** και **(2b)** λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις αντίστοιχες με τις προηγούμενες.

Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 15. Αποτελέσματα πολυμερισμού της PhOx με τα συστήματα απαρχητή / ενεργοποιητή (1b), (2b), (3b), (4b) και (5b).

απαρχητής/ ενεργοποιητής	**mol**	**[PhOx] (M)**	**T (^{o}C)**	**t (hrs)**	**M_n**	**M_w/M_n**	**% Απόδοση**
(t-butylCp)$_2$ZrMe$_2$ [Me$_2$NHPh]$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$	1:1	2	120	24	6650	1,09	72
(t-butylCp)$_2$HfMe$_2$/ [Me$_2$NHPh]$^+$ [B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$	1:1	2	120	24	9330	1,09	100
(t-butylCp)$_2$TiMe$_2$ [Me$_2$NHPh]$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$	1:1	2	120	24	3390	1,36	31
Cp$_2$ZrMe$_2$ [Me$_2$NHPh]$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$	1:1	2	120	24	10710	1,10	100
Cp$_2$HfMe$_2$ [Me$_2$NHPh]$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$	1:1	2	120	24	5150	1,12	56

Βάσει των αποτελεσμάτων των πολυμερισμών της PhOx από τον παραπάνω πίνακα, γίνεται αντιληπτό, ότι το μέγεθος του μετάλλου του ενεργοποιητή στις περιπτώσεις των συστημάτων **3b**, **4b** και **5b** επηρεάζει τόσο την απόδοση

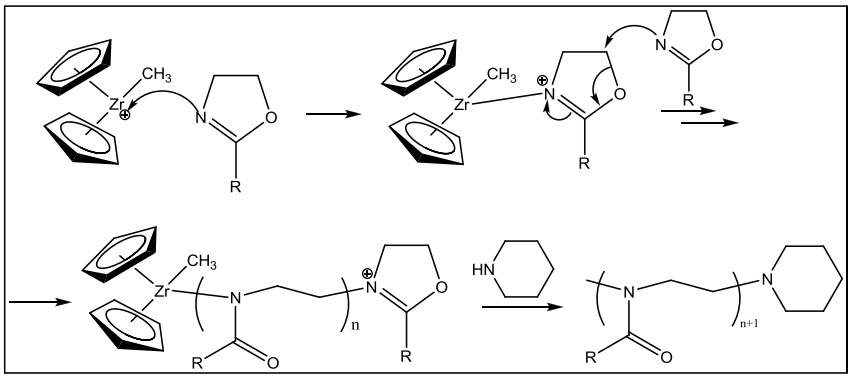
όσο και τα χαρακτηριστικά του πολυμερούς που θα παραχθεί. Τα μέταλλα Ti, Zr και Hf ανήκουν στην ίδια ομάδα ($4^{η}$) του περιδικού πίνακα και κατά σειρά αυξανόμενου μεγέθους (όπως αναφέρονται) επιτρέπουν τη σύνθεση συμπλόκων με ογκώδεις υποκαταστάτες, όπως ο t-butyl-, ο οποίος, κατά την προσέγγιση του ογκώδους μονομερούς της PhOx στο σύμπλοκο, προκαλεί στερεοχημική παρεμπόδιση. Συνεπώς, στην περίπτωση του μεγαλύτερου μετάλλου επιτρέπεται καλύτερη προσέγγιση του μονομερούς στον απαρχητή, για αυτό και το σύστημα $(t\text{-butylCp})_2HfMe_2$ οδηγεί σε πολυμερισμούς με αποδόσεις 100%, σε αντίθεση με τα μικρότερα μέταλλα Ti και Zr. Επιπροσθέτως, ο ομοιοπολικός δεσμός που σχηματίζει το Hf με το άζωτο της οξαζολίνης, σε αντίθεση με τον αντίστοιχο ομοιοπολικό δεσμό του Ti και του Zr, είναι ισχυρότερος, με άλλα λόγια λιγότερο δραστικός με αποτέλεσμα να είναι πιο καλά ελεγχόμενος ο πολυμερισμός. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας του γεγονότος ότι πρόκειται για αλληλεπίδραση μαλακού οξεός, που είναι το Hf, με το άζωτο του μονομερούς το οποίο συμπεριφέρεται σαν μαλακή βάση. Σε αντίθεση με το Ti και το Zr που έχουν μικρότερη ατομική ακτίνα και συμπεριφέρονται σαν σκληρά οξέα. Και είναι γνωστό ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ σκληρών οξεών και μαλακών βάσων είναι ασθενέστερες.

Αντιθέτως, στην περίπτωση των συμπλόκων, υποκαταστάτες των οποίων είναι τα Cp, δεν παρουσιάζονται φαινόμενα παρεμπόδισης. Παρόλα αυτά, επειδή το Hf, είναι το πιο αργό σύστημα από κινητικής απόψεως, τείνει να γίνεται πιο επιρρεπές σε αντιδράσεις τερματισμού, συγκριτικά με το σύστημα του Zr. Ένας ακόμη λόγος που καθιστά το Hf πιο επιρρεπές σε αντιδράσεις τερματισμού είναι το μεγαλύτερο μέγεθός του σε σύγκριση με το Zr, διότι θα είναι λιγότερο συσσωματωμένο.

Από την άλλη μεριά, στα σύμπλοκα που υποκαταστάτης είναι η ομάδα (t-butylCp), η βουτυλική ομάδα είναι δότης ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα να σταθεροποιείται το θετικό φορτίο του Hf και να περιορίζονται οι αντιδράσεις τερματισμού. Συνεπώς, σε αυτές τις περιπτώσεις υπερισχύει η στερεοχημική παρεμπόδιση έναντι των αντιδράσεων τερματισμού.

Όπως γίνεται φανερό από τα μέχρι τώρα αποτελέσματα δύναται να καταστεί εφικτός ο πολυμερισμός τόσο της MeOx όσο και της PhOx με τα συστήματα

απαρχητών / ενεργοποιητών **(1a)**, **(4b)** και **(1b)**, **(2b)**, **(3b)**, **(4b)**, και **(5b)** αντίστοιχα, όπως φαίνεται και στους πίνακες 13 έως 15, πιο πάνω. Οι αντιδράσεις πολυμερισμού διεξήχθησαν σε διαλύτη ακετονιτρίλιο (CH_3CN) και για συγκέντρωση μονομερών [MeOx]=4M και [PhOx]=2M για 24 hrs. Ο γενικός μηχανισμός που προτείνεται για τον κατιοντικό πολυμερισμό διάνοιξης του δακτυλίου των οξαζολινών παρουσιάζεται στο Σχήμα 10. Η έναρξη του πολυμερισμού γίνεται με την πυρηνόφιλη προσβολή από το ατόμο του αζώτου, που βρίσκεται στο δακτύλιο του οξαζολινικού μονομερούς, στο κατιόν του μεταλλοκενικού απαρχητή. Το εν λόγω κατιόν δημιουργείται ύστερα από ενεργοποίηση του απαρχητή από το φθοριωμένο αρυλο-βοράνιο. Στη συνέχεια λαμβάνει χώρα μία ακόμη πυρηνόφιλη προσβολή από το άτομο του αζώτου ενός δεύτερου μονομερούς στο αναπτυσσόμενο οξαζολινικό ενδιάμεσο με αποτέλεσμα το σπάσιμο του δεσμού C—O και τη δημιουργία της αντίστοιχης αζω-ακυλ-αιθυλεν-ιμίνης.



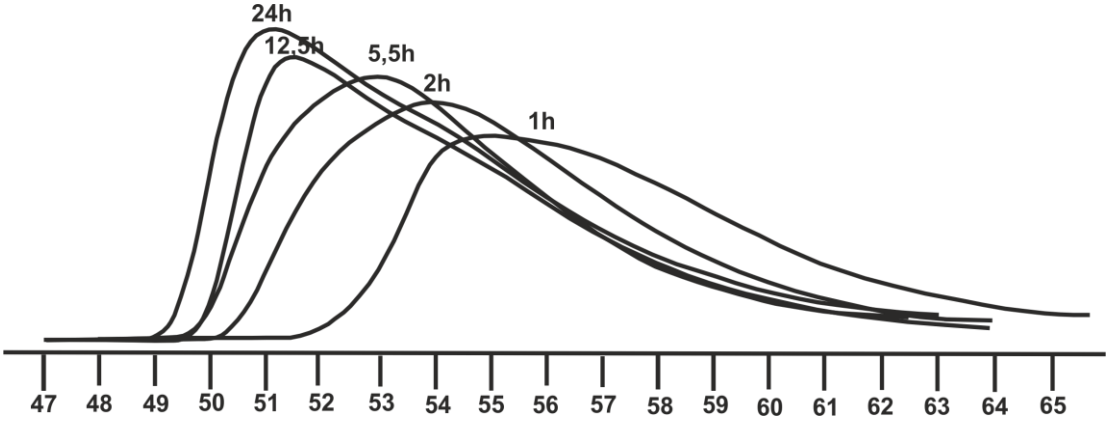
Σχήμα 10. Γενικός μηχανισμός κατιοντικού πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου των 2-οξαζολινών με μεταλλοκενικά συστήματα.

2.3. Πειράματα κινητικής μελέτης του κατιοντικού πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου της MeOx.

Προκειμένου να μελετηθούν τα χαρακτηριστικά του κατιοντικού πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου της MeOx με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή Cp_2ZrMe_2 / $B(C_6F_5)_3$ **(1a)** έγινε κινητική μελέτη της αντίδρασης. Όλες οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν στους 120 ^oC, σε διαλύτη ακετονιτρίλιο και για συγκέντρωση μονομερούς [MeOx]=4M. Τα αποτελέσματα της μελέτης συνοψίζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 16. Αποτελέσματα κινητικής μελέτης του πολυμερισμού της MeOx με το σύστημα (1a).

t (ώρες)	M_n	M_w/M_n	% Απόδοση
1,0	2380	1,26	33
2,0	2050	1,29	39
5,5	2090	1,30	45
12,5	2380	1,37	66
24,0	2880	1,29	67

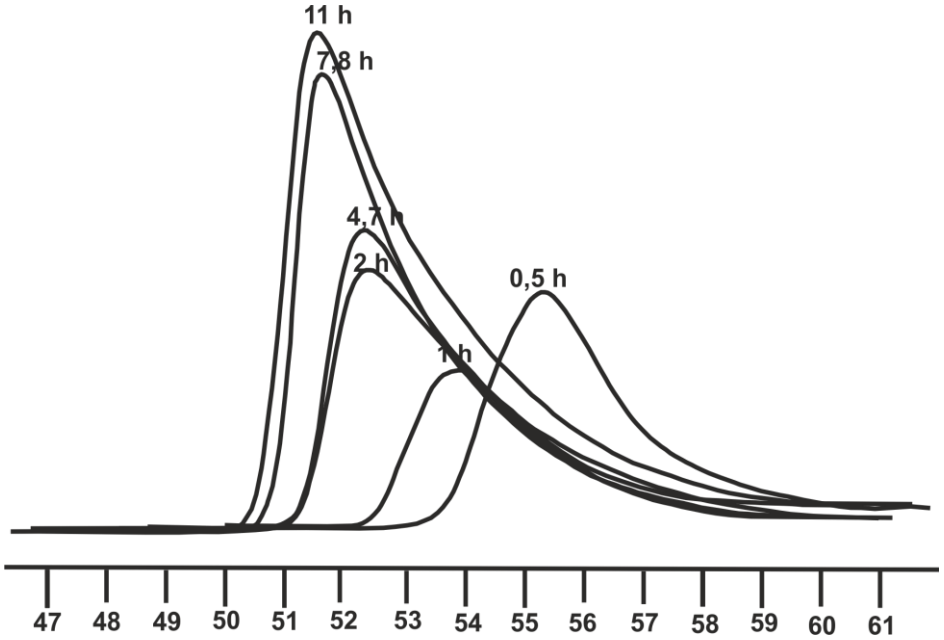


Σχήμα 11. Χρωματογραφήματα αποκλεισμού μεγεθών της MeOx από την μελέτη της κινητικής με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή (1a).

Τα αποτελέσματα της κινητικής μελέτης των χαρακτηριστικών του κατιοντικού πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου της MeOx με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή (t-butylCp)$_2$HfMe$_2$ / [Me$_2$NHPh]$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ **(4b)** συνοψίζονται στον πίνακα που ακολουθεί:

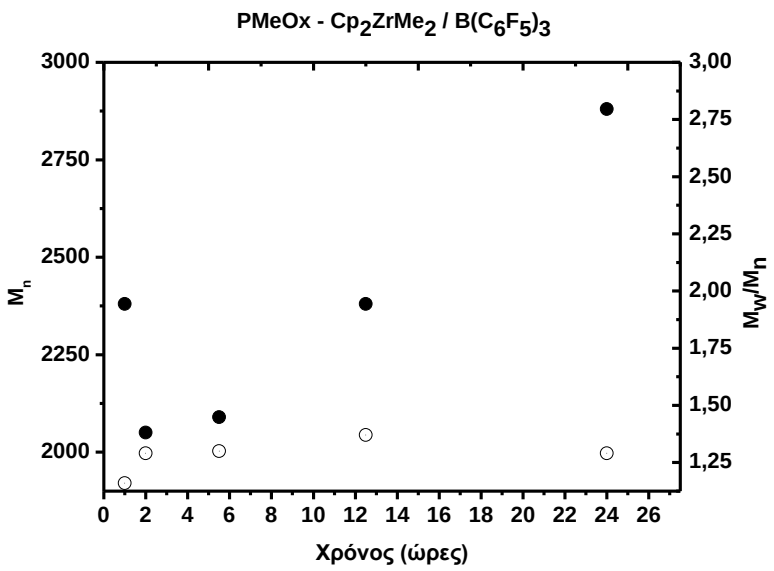
Πίνακας 17. Αποτελέσματα κινητικής μελέτης του πολυμερισμού της MeOx με το σύστημα (4b).

t (ώρες)	M_n	M_w/M_n	% Απόδοση
0,5	2090	1,06	28
1,0	2810	1,05	52
2,0	3100	1,12	84
4,7	3310	1,07	94
7,8	4010	1,08	100
11,0	3530	1,11	100

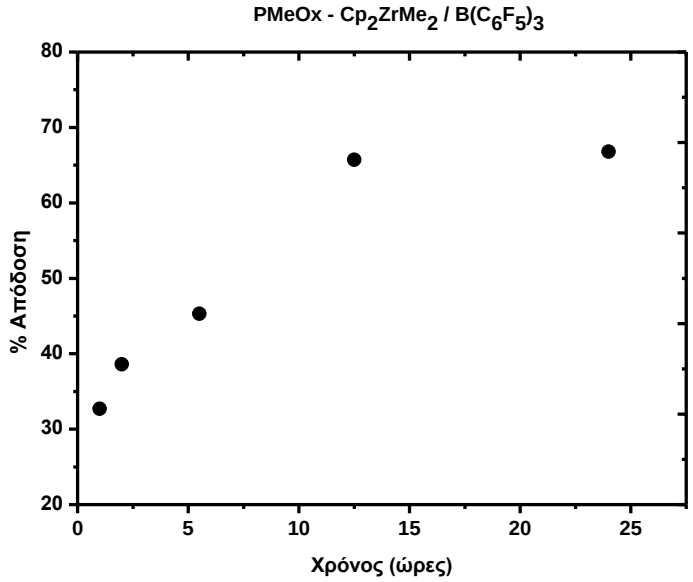


Σχήμα 12. Χρωματογραφήματα αποκλεισμού μεγεθών της MeOx από την μελέτη της κινητικής με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή (4b).

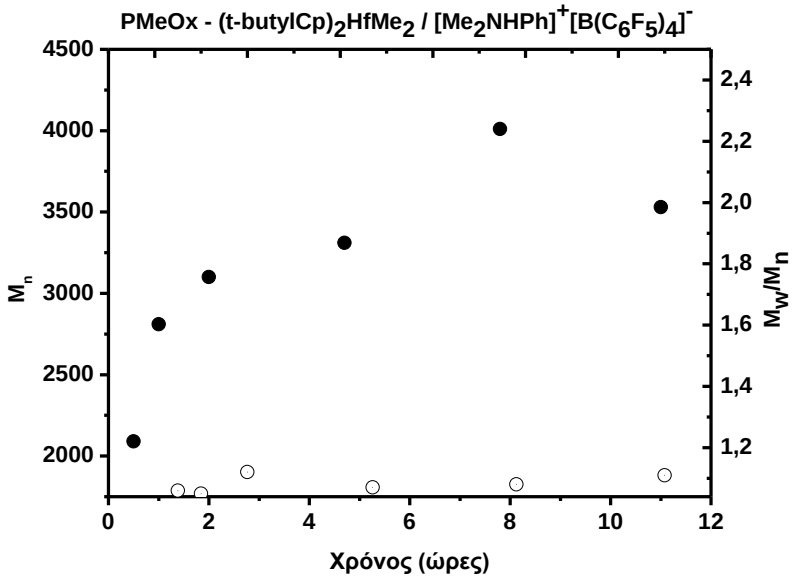
Η MeOx πολυμερίστηκε με τα συστήματα απαρχητή / ενεργοποιητή **(1a)** και **(4b)**. Όλοι οι πολυμερισμοί διεξήχθησαν υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες. Οι μεταβολές στα μοριακά βάρη κατά αριθμό (M_n), στις διασπορές των μοριακών βαρών (M_w/M_n) και στις % αποδόσεις φαίνονται στα Σχήματα 13 και 14, για το σύστημα **(1a)** και στα Σχήματα 15 και 16 για το σύστημα **(4b)**.



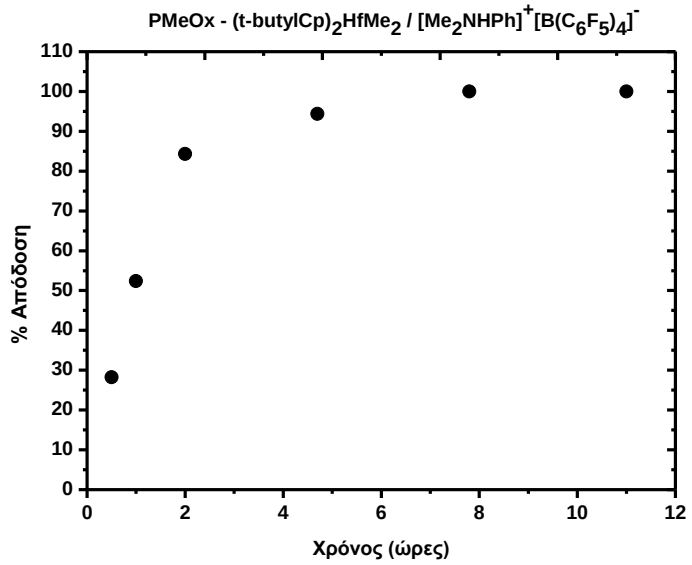
Σχήμα 13: Διάγραμμα μεταβολών των μέσων μοριακών βαρών κατ' αριθμόν (●) και της διασποράς (Đ) αυτών συναρτήσει του χρόνου για τη μελέτη της κινητικής της PMeOx με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή (1a).



Σχήμα 14: Διάγραμμα μεταβολής της % απόδοσης συναρτήσει του χρόνου για τη μελέτη της κινητικής της PMeOx με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή (1a).

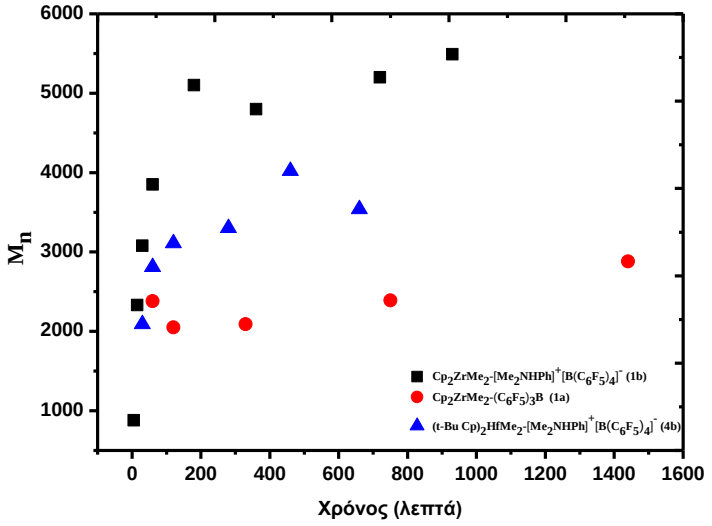


Σχήμα 15. Διάγραμμα μεταβολής των μέσων μοριακών βαρών κατ' αριθμόν (●) και της διασποράς αυτών (Đ) συναρτήσει του χρόνου για τη μελέτη της κινητικής της PMeOx με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή (4b).

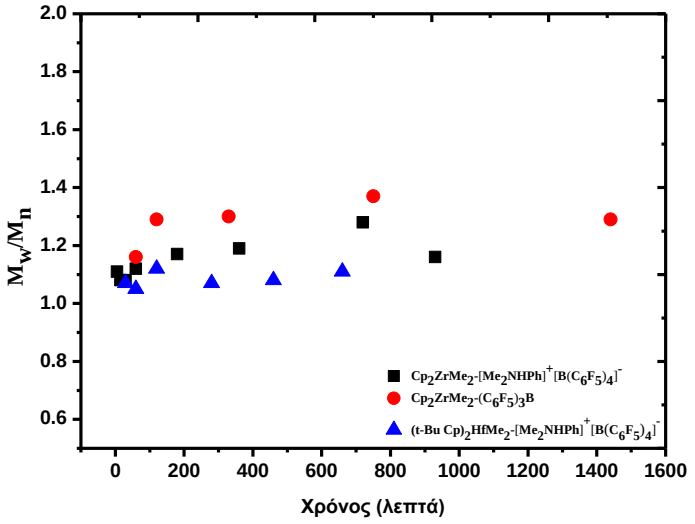


Σχήμα 16. Διάγραμμα μεταβολής της % απόδοσης συναρτήσει του χρόνου για τη μελέτη της κινητικής της PMeOx με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή (4b).

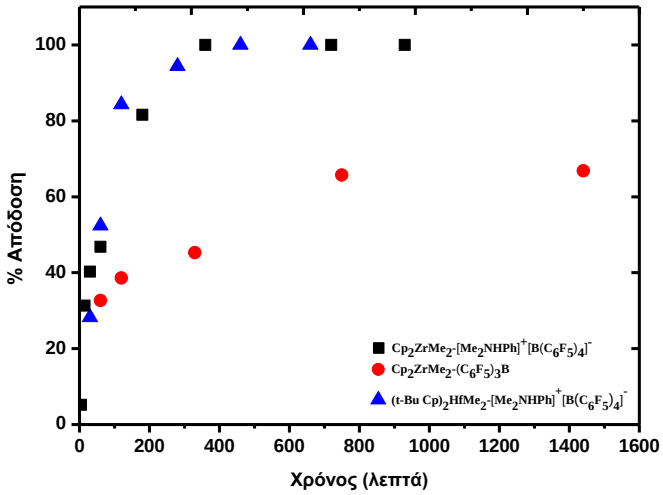
Επίσης, στο ίδιο σχήμα παρουσιάζεται η κινητική της MeOx με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή Cp_2ZrMe_2 / $[Me_2NHPh]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ **(1b)** που είχε διεξαχθεί παλαιότερα, έτσι ώστε να γίνει σύγκριση μεταξύ και των τριών μεταλλοκενικών συστημάτων.



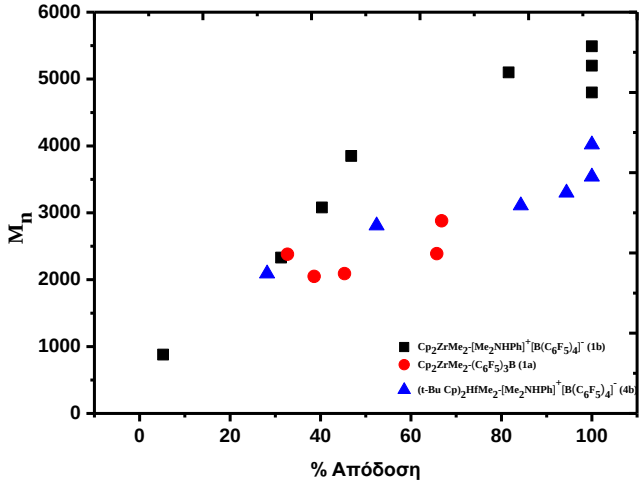
Σχήμα 17. Διάγραμμα μεταβολής των μέσων μοριακών βαρών κατ' αριθμόν συναρτήσει του χρόνου για τη σύγκριση των κινητικών της PMeOx με τα συστήματα απαρχητών / ενεργοποιητών (1a), (1b) και (4b).



Σχήμα 18. Διάγραμμα μεταβολής των διασπορών των μοριακών βαρών κατ' αριθμόν συναρτήσει του χρόνου για τη σύγκριση των κινητικών της PMeOx με τα συστήματα απαρχητών / ενεργοποιητών (1a), (1b) και (4b).



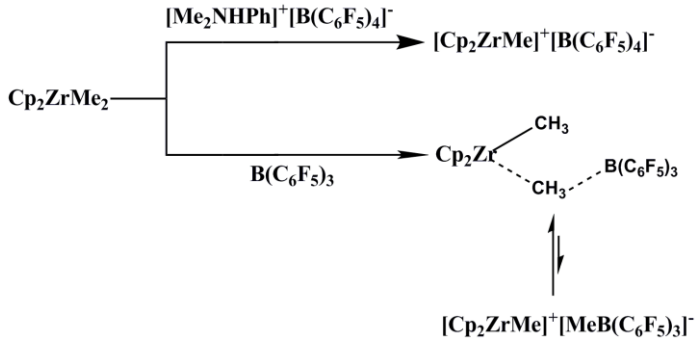
Σχήμα 19. Διάγραμμα μεταβολής της % απόδοσης συναρτήσει του χρόνου για τη σύγκριση των κινητικών της PMeOx με τα συστήματα απαρχητών / ενεργοποιητών (1a), (1b) και (4b).



Σχήμα 20: Διάγραμμα μεταβολής των μέσων μοριακών βαρών κατ' αριθμόν συναρτήσει της % απόδοσης για τη σύγκριση των κινητικών της PMeOx με τα συστήματα απαρχητών / ενεργοποιητών (1a), (1b) και (4b).

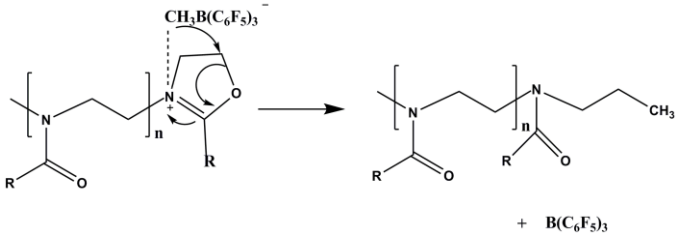
Είναι φανερό ότι το στάδιο της εκκίνησης είναι αρκετά γρήγορο για όλα τα συστήματα απαρχητή / ενεργοποιητή, διότι φαίνεται να μην υπάρχει χρόνος επώασης. Παρόλα αυτά, όσον αφορά στο στάδιο της διάδοσης, είναι εμφανείς οι διαφορές μεταξύ του συστήματος **(1a)** και των συστημάτων **(1b)** και **(4b)**. Γίνεται αντιληπτό ότι υπάρχει εξάρτηση της κινητικής του εν λόγω πολυμερισμού από τη φύση του φθοριομένου αρυλοβορανίου, δηλαδή του ενεργοποιητή. Οι αποδόσεις των πολυμερισμών στις περιπτώσεις των

συστημάτων **(1b)** και **(4b)** ήταν ποσοτικές και η ολοκλήρωση αυτών ελάμβανε χώρα σε 5 hrs από την έναρξη αυτών. Αντιθέτως, στην περίπτωση του συστήματος **(1a)** το μέγιστο της απόδοσης έφτανε στο 65% ύστερα από 12,5 hrs, ενώ δεν παρατηρείται κάποια πρόοδος ακόμη και ύστερα από 24 hrs. Αυτή η διαφορά στις αποδόσεις πιθανότατα να οφείλεται στην αλληλεπίδραση μεταξύ του κατιόντος του μεταλλοκενίου και του βορανικού ανιόντος, η οποία επηρεάζει την έναρξη του πολυμερισμού. Συνεπώς, το ανιόν $[MeB(C_6F_5)_3]^-$, το οποίο σχηματίζεται από τον ενεργοποιητή $B(C_6F_5)_3$ **(a)** (Βλέπε σχήμα 43) είναι σταθερότερο απέναντι στο μεταλλοκενικό κατιόν που σχηματίζεται, σε σχέση με το ανιόν $[B(C_6F_5)_4]^-$, το οποίο σχηματίζεται από τον ενεργοποιητή $[Me_2NHPh]^+[B(C_6F_5)_4]^-$**(b)**. Στο Σχήμα 21 παρουσιάζεται η αλληλεπίδραση του μεταλλοκενικού συμπλόκου με τα φθοριομένα αρυλο-βοράνια. Τόσο σε στερεά κατάσταση όσο και σε διάλυμα το $Cp_2ZrMe(\mu\text{-}Me)B(C_6F_5)_3$ συμπεριφέρεται σαν ιοντικό ζεύγος εσωτερικής σφαίρας. Ενώ, το $[Cp_2ZrMe]^+[B(C_6F_5)]_4^-$ είναι ιοντικό ζεύγος εξωτερικής σφαίρας. Συνεπώς, η δημιουργία ενός ιοντικού ζεύγους από $B(C_6F_5)_3$ οδηγεί σε σημαντικά βελτιωμένη διαλυτότητα σε υδρογονάνθρακες, καταλυτική σταθερότητα και βελτιωμένο χρόνο ζωής του απαρχητή με αποτέλεσμα το στάδιο της διάδοσης να είναι πιο αργό. Αντιθέτως, η χρήση ενός ογκώδους υποκαταστάτη, όπως το $B(C_6F_5)_4^-$, το οποίο προέρχεται από τον ενεργοποιητή $[Me_2NHPh]^+[B(C_6F_5)_4]^-$, προσδίδει αυξημένη δραστικότητα τόσο κατά την έναρξη όσο και κατά τη διάδοση του πολυμερισμού, διότι ελαχιστοποιεί τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ κατιόντων-ανιόντων.



Σχήμα 21: Αλληλεπίδραση του μεταλλοκενικού συστήματος με τα φθοριωμένα αρυλοβοράνια.

Εξαιτίας του γεγονότος ότι το σύστημα **(1a)** οδηγεί σε πιο αργή κινητική του πολυμερισμού της MeOx είναι αρκετά πιθανό να λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις τερματισμού, οι οποίες οδηγούν σε πρόωρη ολοκλήρωση των αντιδράσεων και άρα οι πολυμερισμοί δεν είναι ποσοτικοί και τα μοριακά βάρη είναι χαμηλότερα από τα στοιχειομετρικά. Η φύση αυτών των αντιδράσεων τερματισμού δεν είναι γνωστή. Πιθανότατα ένας παράγοντας που επηρεάζει την ύπαρξη των αντιδράσεων αυτών να είναι ο μη αντιστρεπτός ανασυνδυασμός του καρβοκατιοντικού άκρου της αλυσίδας με το ανιόν $[MeB(C_6F_5)_3]^-$ όπως φαίνεται και στο Σχήμα 22, κάτι το οποίο φαίνεται να υπερισχύει σε πυκνά διαλύματα. Αυτή η επίδραση μεταξύ ανιόντος και καρβοκατιοντικού άκρου δε μπορεί να συμβεί στην περίπτωση του $[B(C_6F_5)_4]^-$ και έτσι το εν λόγω ανιόν οδηγεί σε υψηλότερες αποδόσεις και μοριακά βάρη.



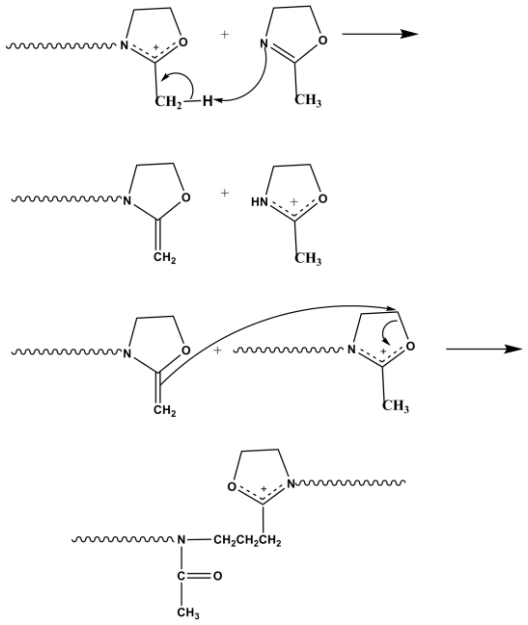
Σχήμα 22: Μη αντιστρεπτός ανασυνδυασμός του καρβοκατιοντικού άκρου της πολυμερικής αλυσίδας με το ανιόν $[MeB(C_6F_5)_3]^-$.

Παρόμοια συμπεράσματα μπορούμε να εξάγουμε παρατηρώντας την εξέλιξη των τιμών του M_n σε συνάρτηση με τον χρόνο (Σχήμα 13). Ο βαθμός πολυμερισμού παρουσιάζει μείωση και η διασπορά των μοριακών βαρών φαίνεται να διευρύνεται για το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή **(1a)**, γεγονός που υποδηλώνει ότι το προαναφερθέν σύστημα είναι περισσότερο επιδεκτικό σε αντιδράσεις τερματισμού σε σχέση με τα συστήματα **(1b)** και **(4b)**. Ακόμη μία παρατήρηση που μπορεί να γίνει είναι ότι τα M_n που προκύπτουν από το σύστημα **(1a)** είναι χαμηλότερα, σε κάθε περίπτωση, σε σύγκριση με τα άλλα δύο συστήματα, πράγμα που επιβεβαιώνει την μειωμένη δραστικότητα του συστήματος και/ή την ύπαρξη αντιδράσεων τερματισμού και/ή αντιδράσεων μεταφοράς αλυσίδας. Στην περίπτωση των συστημάτων **(1b)** και **(4b)** παρατηρείται ταχεία αύξηση των τιμών των M_n στα πρώτα στάδια του πολυμερισμού και έπειτα σταθεροποίηση αυτών, καθώς φτάνουν

σε ένα επίπεδο σταθερών τιμών με την ολοκλήρωση του πολυμερισμού. Επίσης, τα πολυμερή που προκύπτουν από το σύστημα **(4b),** το οποίο παρουσιάζει τη μεγαλύτερη στερεοχημική παρεμπόδιση σε σύγκριση με τα άλλα δύο, εμφανίζουν πολύ στενές κατανομές μοριακών βαρών και άρα το εν λόγω σύστημα παρέχει τον καλύτερο έλεγχο επί των αντιδράσεων πολυμερισμού.

Μία πολύ σημαντική παρατήρηση που μπορεί να γίνει είναι ότι το μέγιστο μοριακό βάρος του πολυμερούς εμφανίζεται αρκετά πιο μετά από την ολοκλήρωση του πολυμερισμού. Συνεπώς, το μοριακό βάρος συνεχίζει να αυξάνεται ακόμη και όταν η απόδοση είναι ποσοτική (Σχήμα 20), πράγμα το οποίο μπορεί να θεωρηθεί απόδειξη για την ύπαρξη αντιδράσεων μεταφοράς αλυσίδας στα τελευταία στάδια του πολυμερισμού. Έχει γίνει αναφορά ότι τέτοιου είδους αντιδράσεις ξεκινούν με την αφαίρεση ενός α-πρωτονίου της θετικά φορτισμένης αυξανόμενης πολυμερικής αλυσίδας από ένα μονομερές που δεν έχει αντιδράσει (Σχήμα 23). Η απώλεια του πρωτονίου οδηγεί στη δημιουργία μιας αδρανούς ολεφινικής πολυμερικής αλυσίδας και σε ένα θετικά φορτισμένο μονομερικό κατιόν. Το θετικά φορτισμένο μονομερικό κατιόν με τη σειρά του δύναται να εκκινήσει την ανάπτυξη μίας νέας πολυμερικής αλυσίδας, με αποτέλεσμα τελικά να παρατηρούνται συνολικά χαμηλότερες τιμές μοριακών βαρών. Όσον αφορά στην ολεφινική πολυμερική αλυσίδα δύναται με τη σειρά της να αντιδράσει με μία αυξανόμενη κατιοντική πολυμερική αλυσίδα με αποτέλεσμα τη δημιουργία μίας πολυμερικής αλυσίδας με μεγαλύτερο μοριακό βάρος. Ανάλογη συμπεριφορά κατά τον πολυμερισμό τους παρουσιάζουν και η αιθυλ- και νονυλ-2-οξαζολίνη όπου σαν απαρχητής χρησιμοποιείται ο παρα-τολουολοσουλφονικός μεθυλεστέρας και η αντίδραση πολυμερισμού πραγματοποιείται σε αντιδραστήρα μικροκυμάτων ενός σταδίου[175]. Συνεπώς, αυτές οι αντιδράσεις σύζευξης οδηγούν στην αύξηση του μοριακού βάρους πριν την ολοκλήρωση του πολυμερισμού. Ακόμη μία επιβεβαίωση της παρατήρησης αυτής είναι το γεγονός ότι αυξάνεται σε μικρό βαθμό η κατανομή των μοριακών βαρών των δειγμάτων με τα μεγαλύτερα μοριακά βάρη. Κατά συνέπεια, για να επιτευχθεί καλύτερος έλεγχος επί των μοριακών χαρακτηριστικών η αντίδραση του

πολυμερισμού θα πρέπει να τερματίζεται όταν η απόδοση είναι ποσοτική, διαφορετικά παρατεταμένος χρόνος αντίδρασης ευνοεί τις παράπλευρες αντιδράσεις.



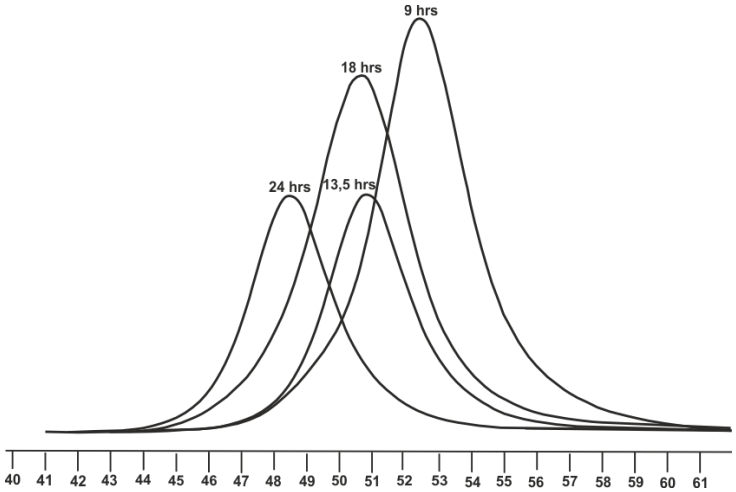
Σχήμα 23: Αντιδράσεις μεταφοράς αλυσίδας μεταξύ μακροκατιοντικών αλυσίδων και του μονομερούς, της MeOx στη συγκεκριμένη περίπτωση.

2.4. Πειράματα κινητικής μελέτης του κατιοντικού πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου της PhOx.

Προκειμένου να μελετηθούν τα χαρακτηριστικά του κατιοντικού πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου της PhOx με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή Cp_2ZrMe_2 / $[Me_2NHPh]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ **(1b)** έγινε κινητική μελέτη της αντίδρασης. Όλες οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν στους 120 ^oC, σε διαλύτη ακετονιτρίλιο και για συγκέντρωση μονομερούς [PhOx]=2M. Τα αποτελέσματα της μελέτης συνοψίζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 18. Αποτελέσματα κινητικής μελέτης του πολυμερισμού της PhOx με το σύστημα (1b).

t (ώρες)	M_n	M_w/M_n	% Απόδοση
3,0	1040	1,16	4,3
9,0	5100	1,15	43,3
13,5	7290	1,10	91,4
18,0	7670	1,17	98,5
24,0	10710	1,10	100,0

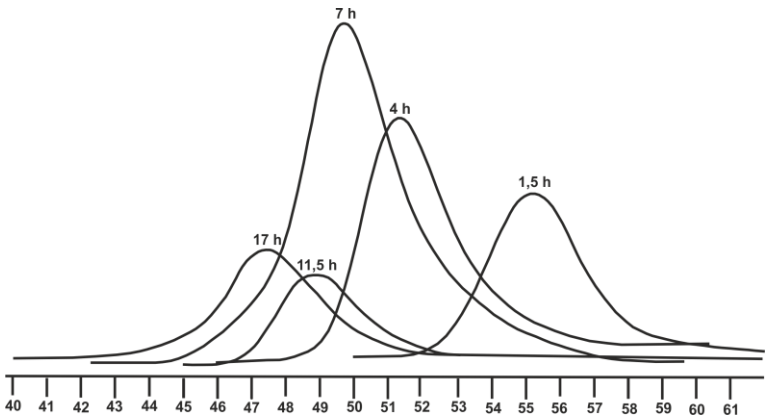


Σχήμα 24: Χρωματογραφήματα αποκλεισμού μεγεθών της PhOx από την μελέτη της κινητικής με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή (1b).

Τα αποτελέσματα της κινητικής μελέτης των χαρακτηριστικών του κατιοντικού πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου της PhOx με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή (t-butylCp)$_2$HfMe$_2$ / [Me$_2$NHPh]$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ **(4b)** συνοψίζονται στον πίνακα που ακολουθεί:

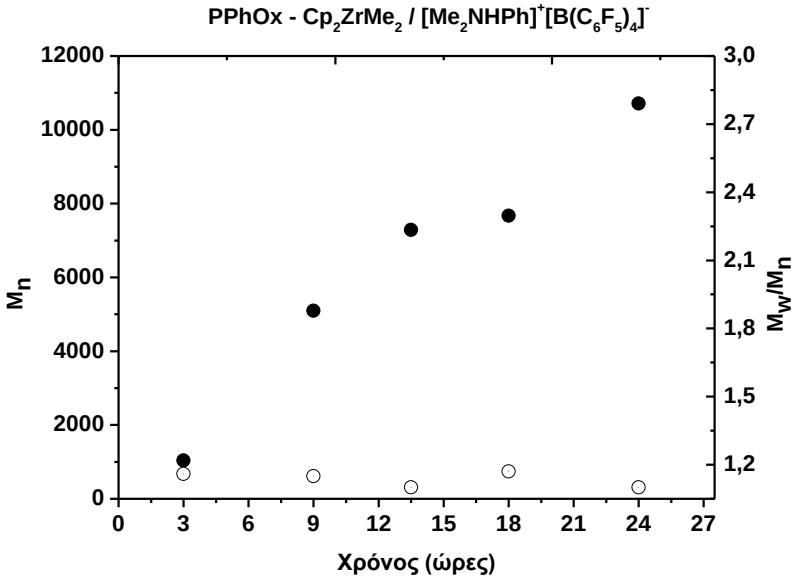
Πίνακας 19. Αποτελέσματα κινητικής μελέτης του πολυμερισμού της PhOx με το σύστημα (4b).

t (ώρες)	M_n	M_w/M_n	% Απόδοση
1,5	1640	1,10	19,5
3,0	3050	1,10	37,5
4,0	3590	1,10	43,5
7,0	4990	1,20	48,8
11,5	6610	1,07	66,8
17,0	9220	1,12	93,4
24,0	9330	1,09	100,0

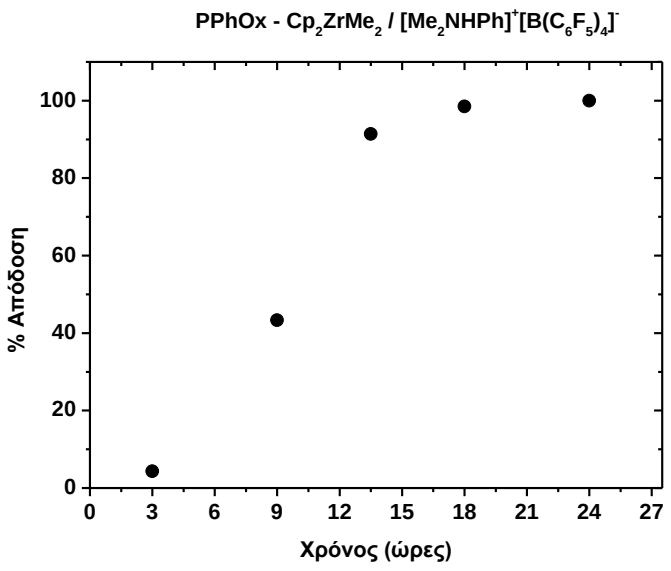


Σχήμα 25: Χρωματογραφήματα αποκλεισμού μεγεθών της PhOx από την μελέτη της κινητικής με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή (4b).

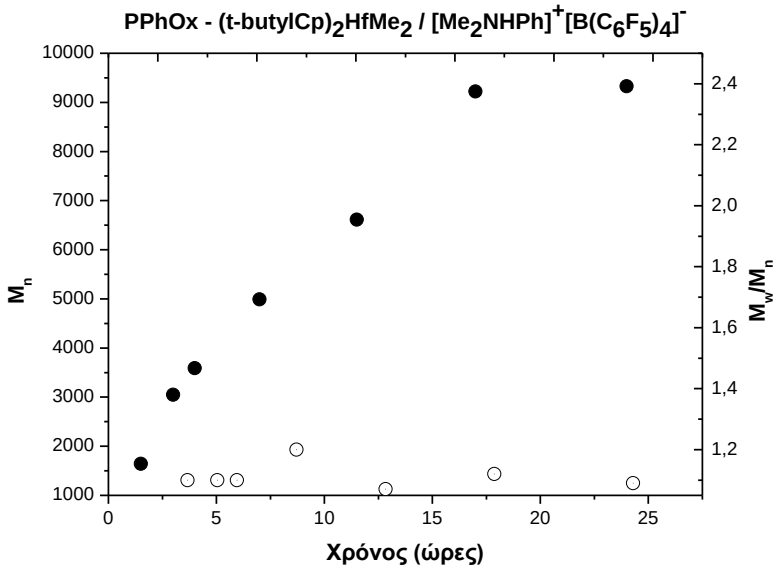
Τα M_n, η διασπορά των μοριακών βαρών και η % απόδοση συναρτήσει του χρόνου για τον πολυμερισμό της PhOx με τα συστήματα **(1b)** και **(4b)** παρουσιάζονται στα Σχήματα 26, 27 και 28, 29 αντίστοιχα.



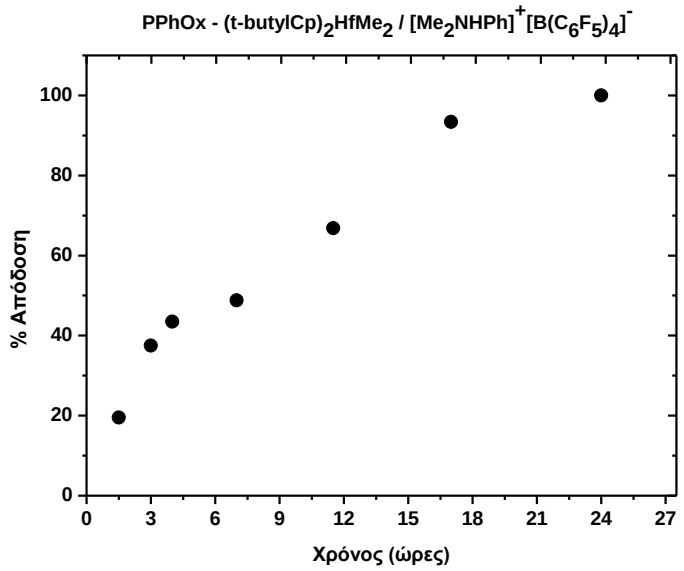
Σχήμα 26: Διάγραμμα μεταβολής των μέσων μοριακών βαρών κατ' αριθμόν (●) και της διασποράς αυτών (Đ) συναρτήσει του χρόνου για τη μελέτη της κινητικής της PPhOx με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή (1b).



Σχήμα 27: Διάγραμμα μεταβολής της % απόδοσης συναρτήσει του χρόνου για τη μελέτη της κινητικής της PPhOx με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή (1b).

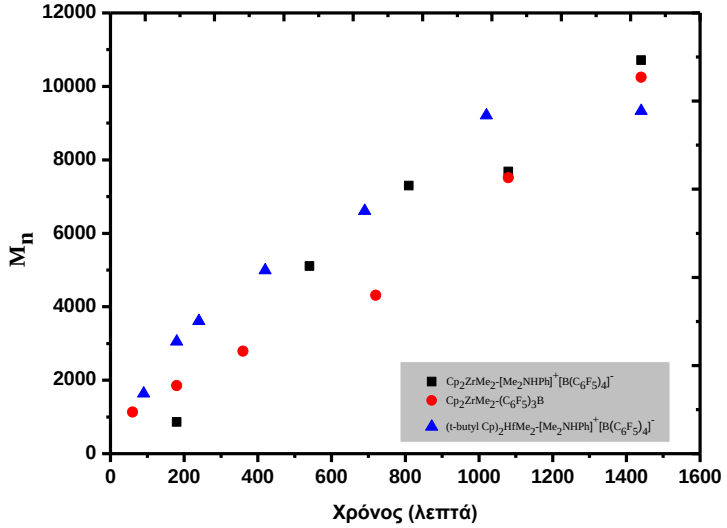


Σχήμα 28: Διάγραμμα μεταβολής των μέσων μοριακών βαρών κατ' αριθμόν (●) και της διασποράς αυτών (Đ) συναρτήσει του χρόνου για τη μελέτη της κινητικής της PPhOx με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή (4b).

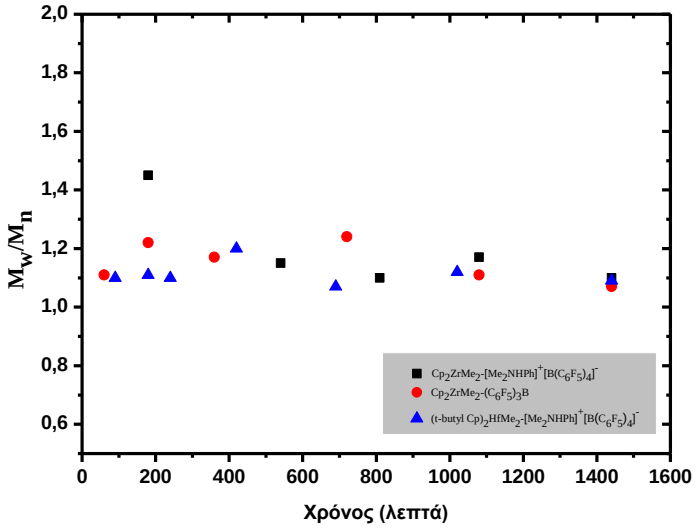


Σχήμα 29: Διάγραμμα μεταβολής της % απόδοσης συναρτήσει του χρόνου για τη μελέτη της κινητικής της PPhOx με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή (4b).

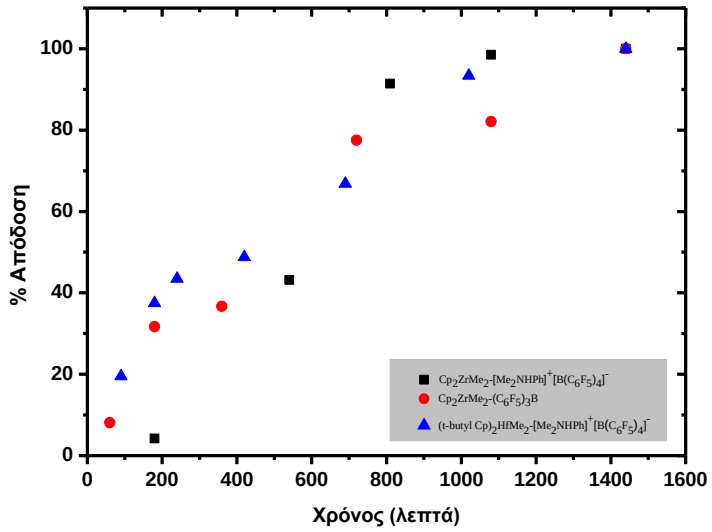
Επίσης, στα ίδια διαγράμματα παρουσιάζεται η κινητική της PhOx με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή Cp_2ZrMe_2 / $B(C_6F_5)_4$ **(1a)** που είχε διεξαχθεί παλαιότερα, έτσι ώστε να γίνει σύγκριση μεταξύ και των τριών μεταλλοκενικών συστημάτων.



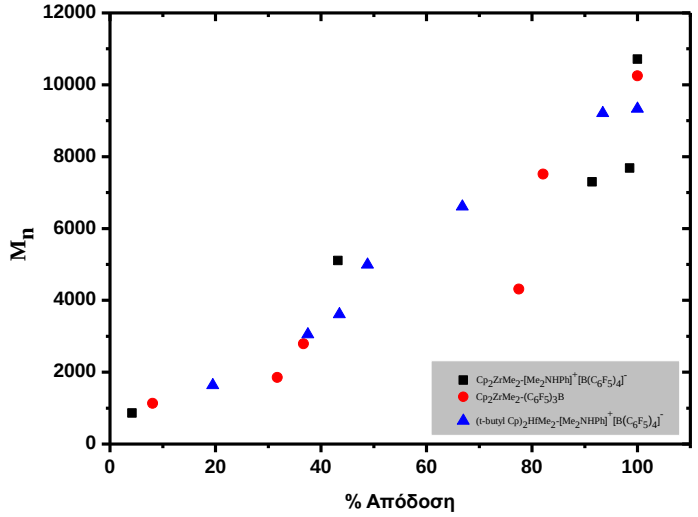
Σχήμα 30: Διάγραμμα των μοριακών βαρών κατ' αριθμόν συναρτήσει του χρόνου για τη σύγκριση των κινητικών της PPhOx με τα συστήματα απαρχητών / ενεργοποιητών (1a), (1b) και (4b).



Σχήμα 31: Διάγραμμα των διασπορών των μοριακών βαρών κατ' αριθμόν συναρτήσει του χρόνου για τη σύγκριση των κινητικών της PPhOx με τα συστήματα απαρχητών / ενεργοποιητών (1a), (1b) και (4b).



Σχήμα 32: Διάγραμμα της % απόδοσης συναρτήσει του χρόνου για τη σύγκριση των κινητικών της PPhOx με τα συστήματα απαρχητών / ενεργοποιητών (1a), (1b) και (4b).



Σχήμα 33: Διάγραμμα των μοριακών βαρών κατ' αριθμόν συναρτήσει της % απόδοσης για τη σύγκριση των κινητικών της PPhOx με τα συστήματα απαρχητών / ενεργοποιητών (1a), (1b) και (4b).

Από την μελέτη των ανωτέρω διαγραμμάτων μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι η απόδοση είναι ποσοτική με το πέρας του απαραίτητου χρονικού διαστήματος, σε κάθε περίπτωση. Αξιοσημείωτο δε, είναι το γεγονός της χαμηλής ταχύτητας πολυμερισμού της PhOx, αφού απαιτούνται 24 ώρες για την ολοκλήρωσή του. Η παρατήρηση αυτή συμπίπτει με βιβλιογραφικά αποτελέσματα που αναφέρονται στον κατιοντικό πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου (CROP) της PhOx με τους κλασικούς κατιοντικούς απαρχητές. Η χαμηλή ταχύτητα διάδοσης υπερισχύει της χαμηλής ταχύτητας έναρξης του συστήματος **(1a)**. Πιο συγκεκριμένα, λόγω της αυξημένης σταθερότητας της αναπτυσσόμενης αλυσίδας της PhOx παρατηρείται χαμηλή ταχύτητα πολυμερισμού. Το φαινυλικό τμήμα, του φορτισμένου άκρου της αναπτυσσόμενης πολυμερικής αλυσίδας, μειώνει την δραστικότητά της, αντισταθμίζοντας ως ένα βαθμό το θετικό φορτίο, σε αντίθεση με τη MeOx. Μονάχα στην περίπτωση του συστήματος **(1b)** παρατηρείται χρόνος επώασης περίπου 100 min σύμφωνα με την εξέλιξη της αντίδρασης και όπως φαίνεται από τα διαγράμματα τόσο του μοριακού βάρους όσο της % απόδοσης σε συνάρτηση με τον χρόνο (Σχήμα 30, 32). Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στην παρουσία της διμεθυλ-ανιλίνης, η οποία σχηματίζεται από την πρωτονολυτική

διαδικασία ενεργοποίησης του μεταλλοκενίου, σύμφωνα με την αντίδραση (1) που ακολουθεί:

$Cp_2ZrMe_2 + [B(C_6F_5)_4]^-[Me_2NHPh]^+ \rightarrow$

$$Cp_2ZrMe^+ + B(C_6F_5)_4^- + Me_2NPh + CH_4 \quad (1)$$

Εκτός του ασθενούς συντονισμού μεταξύ των ανιόντων $B(C_6F_5)_4^-$ και του κατιοντικού μεταλλοκενίου, παράλληλα υφίστανται αλληλεπιδράσεις μεταξύ της ουδέτερης αμίνης που παράγεται από την αντίδραση (1) και του κατιόντος του μεταλλοκενίου. Υπάρχουν αρκετά παραδείγματα στη βιβλιογραφία όπου έχουν απομονωθεί και χαρακτηρισθεί τέτοια προϊόντα (ουδέτερες αμίνες που συνδέονται με ενεργά κατιοντικά κέντρα)[176]. Ωστόσο, μία τέτοια συμπεριφορά αναμένεται να μεταβάλλει σημαντικά την κινητική συμπεριφορά του ιοντικού ζεύγους, το οποίο αποτελείται από το κατιοντικό μεταλλοκένιο και την ασθενή βάση κατά Lewis που προέρχεται από τον ενεργοποιητή. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ του κατιόντος του μεταλλοκενίου και της ουδέτερης αμίνης είναι ισχυρότερες, διότι η αμίνη καλύπτει την έντονη ανεπάρκεια του μεταλλικού κέντρου σε ηλεκτρονιακό νέφος. Συνεπώς, ο πολυμερισμός λαμβάνει χώρα μέσω ενός πιο αργού σταδίου έναρξης με αποτέλεσμα να είναι εμφανής ο χρόνος επώασης. Στην περίπτωση όμως του συστήματος **(4b)**, όπου χρησιμοποιήθηκε ο ίδιος ενεργοποιητής και άλλος απαρχητής δεν παρατηρήθηκε η ίδια συμπεριφορά. Η στερεοχημική παρεμπόδιση που προκαλούν οι ογκώδεις υποκαταστάτες του απαρχητή του Hf (t-butyl-Cp ομάδες) δεν επιτρέπει τις ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του κατιόντος του μετάλλου και της αμίνης, με αποτέλεσμα να οδηγούμαστε σε υψηλές ταχύτητες έναρξης του πολυμερισμού.

Το μέγιστο μοριακό βάρος επιτυγχάνεται ταυτόχρονα με τη μέγιστη απόδοση της αντίδρασης του πολυμερισμού, ενώ είχε παρατηρηθεί το αντίθετο στην περίπτωση της MeOx. Για το λόγο αυτό, κατά τον πολυμερισμό της PhOx δε λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις μεταφοράς αλυσίδας και η διαδικασία του πολυμερισμού είναι περισσότερο ελεγχόμενη σε σύγκριση με την MeOx. Επιπλέον, το γεγονός ότι η κατανομή των μοριακών βαρών της PPhOx είναι στενή και οι τιμές αυτές παραμένουν σταθερές κατά τη διάρκεια του

πολυμερισμού αποτελεί μία ακόμη απόδειξη της προηγούμενης παρατήρησης. Ενδεικτικό του καλού έλεγχου του πολυμερισμού της PhOx είναι η σχεδόν γραμμική εξάρτηση του M_n συναρτήσει της % απόδοσης και για τα τρία συστήματα απαρχητών / ενεργοποιητών (Σχήμα 33.).

Συμπερασματικά λοιπόν, μπορούμε να πούμε ότι τα μεταλλοκενικά σύμπλοκα τα οποία ενεργοποιούνται από φθοριωμένα αρυλο-βοράνια μπορούν επιτυχώς να πολυμερίσουν τις 2-υποκατεστημένες οξαζολίνες με CROP.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

3.1. Σύνθεση στατιστικών συμπολυμερών 2-μεθυλ-2-οξαζολίνης / 2-φαινυλ-2-οξαζολίνης, PMeOx-stat-PPhOx

Η σύνθεση των στατιστικών συμπολυμερών PMeOx-stat-PPhOx έγινε με CROP με χρήση του συστήματος απαρχητή / ενεργοποιητή Cp_2ZrMe_2 / $[B(C_6F_5)_4]^-[Me_2NHPh]^+$ **(1b)**. Τα δύο μονομερή MeOx και PhOx προστίθενται ταυτόχρονα στο προαναφερθέν σύστημα έτσι ώστε να εκκινήσει ο πολυμερισμός. Συντέθηκαν δύο σειρές στατιστικών συμπολυμερών, τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται στους ακόλουθους πίνακες.

Πίνακας 20. Αποτελέσματα σύνθεσης στατιστικών συμπολυμερών PMeOx-stat-PPhOx με το σύστημα (1b) και για αποδόσεις έως 10%.

% mol MeOx (θεωρ)	% mol PhOx (θεωρ)	M_n	M_w/M_n	% mol MeOx (UV)	% mol PhOx (UV)
80	20	870	1,10	97,1	2,9
60	40	1790	1,04	96,1	3,9
50	50	2400	1,05	89,1	10,9
40	60	2930	1,06	89,9	10,1
20	80	2650	1,05	79,1	20,9

Πίνακας 21. Αποτελέσματα σύνθεσης στατιστικών συμπολυμερών PMeOx-stat-PPhOx με το σύστημα (1b) για υψηλές αποδόσεις.

M_n	M_w/M_n	% Απόδοση	% mol MeOx (NMR)	% mol PhOx (NMR)
7880	1,32	100	85	15
3360	1,16	32,0	98	2
13760	1,17	100	61	39
13570	1,15	100	38	62
13270	1,23	60,0	17	83
22420	1,06	63,3	13	87

3.1.1. Υπολογισμός των λόγων δραστικότητας των PMeOx-stat-PPhOx

Οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες γραμμικές μέθοδοι καθορισμού των λόγων δραστικότητας είναι οι Finemann - Ross (F–R), αντίστροφη Finemann – Ross (iF-R), Kelen - Tüdos (K–T) και εκτεταμένη Kelen – Tüdos (eK-T). Από αυτές, οι τρεις πρώτες είναι κατάλληλες για τον υπολογισμό των λόγων δραστικότητας σε χαμηλές αποδόσεις, ενώ η τελευταία είναι κατάλληλη για τον χειρισμό περιπτώσεων υψηλών αποδόσεων.

Τα δεδομένα για την εφαρμογή των τριών μεθόδων που προαναφέρθηκαν συνοψίζονται στον Πίνακα 22. Ενώ, οι γραφικές παραστάσεις που αντιστοιχούν στις μεθόδους παρουσιάζονται στη σελίδα 186 στις εικόνες 15, 16 και 17, του Παραρτήματος Ι καθώς και οι λόγοι δραστικότητας συνοψίζονται στον Πίνακα 23.

Πίνακας 22. Αποτελέσματα σύνθεσης στατιστικών συμπολυμερών PMeOx-stat-PPhOx του με το σύστημα (1b) και για αποδόσεις έως 10%.

Sample	M_M	dM_M	X	Y	G	H	1/H	G/H	η	ξ
20/80	0,2023	0,7601	0,253604	3,168404	0,173563	0,020299	49,2638	8,550348	1,431766	0,167451
40/60	0,3962	0,8448	0,656178	5,443299	0,53563	0,079101	12,64211	6,771489	2,975315	0,439389
50/50	0,5033	0,8902	1,013288	8,107468	0,888306	0,126643	7,896229	7,014265	3,903498	0,556509
60/40	0,5993	0,9242	1,495633	12,19261	1,372966	0,183465	5,450632	7,48353	4,827777	0,64512
80/20	0,8036	0,9709	4,09165	33,36426	3,969014	0,501782	1,992896	7,909832	6,585322	0,832549

α= 0,100924

Μέθοδος Finemann – Ross (F – R)

Σύμφωνα με τη μέθοδο F – R οι λόγοι δραστικότητας υπολογίζονται από την εξίσωση: $G = H \cdot r_M - r_P$

Όπου οι λόγοι δραστικότητας, r_M και r_P αντιστοιχούν στα μονομερή MeOx και PhOx αντίστοιχα. Οι παράμετροι G και H ορίζονται ως εξής:

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

όπου $X = M_M / M_P$ και $Y = dM_M / dM_P$

M_M και M_P είναι τα ποσοστά τροφοδοσίας των μονομερών και dM_M και dM_P τα ποσοστά σύστασης του συμπολυμερούς (κατά mole δομικών μονάδων).

Η εξίσωση της ευθείας ελαχίστων τετραγώνων που προκύπτει από τη μέθοδο F – R επιτρέπει τον καθορισμό των r_M και r_P από την κλίση της ευθείας και την τεταγμένη επί την αρχή αντίστοιχα (Βλέπε Σχήμα 48, Παράρτημα ΙΙΙ, σελ. 186).

Η εξίσωση της ευθείας είναι: $y = a + b \cdot x$ $a = - 0,07092$

$b = 8,00413$

Συνεπώς θα είναι: $r_M = 8,004$ και $r_P = 0,071$.

Μέθοδος αντίστροφης Finemann – Ross (iF – R)

Η αντίστροφη μέθοδος Finemann – Ross (iF – R) βασίζεται στην ακόλουθη σχέση: $G / H = r_M – (1 / H) \cdot r_P$

Η μέθοδος iF – R δίνει, αντίθετα από την προηγούμενη μέθοδο, την r_P ως κλίση της ευθείας και την r_M ως την τεταγμένη επί την αρχή (Βλέπε Σχήμα 49, Παράρτημα ΙΙΙ, σελ. 186).

Η εξίσωση της ευθείας είναι: $y = a + b \cdot x$ $a = 8,0601$

$b = -0,1094$

Συνεπώς θα είναι: $r_M = 8,060$ και $r_P = 0,109$.

Μέθοδος Kelen - Tüdos (K–T)

Εναλλακτικά μπορεί να χρησιμοποιηθεί η μέθοδος K – T για την εύρεση των λόγων δραστικότητας και η εξίσωση που ισχύει είναι:

$$\eta = (r_M + r_P / \alpha) \cdot \xi - r_P / \alpha$$

όπου τα η και ξ είναι συναρτήσεις των παραμέτρων G και H:

$$\eta = G / (\alpha + H) \qquad \text{και} \qquad \xi = H / (\alpha + H)$$

και α είναι μία σταθερά η οποία ισούται με $(H_{max} \cdot H_{min})^{1/2}$, H_{max}, H_{min} είναι η μέγιστη και η ελάχιστη τιμή του H αντίστοιχα, από την σειρά μετρήσεων. Από τη γραφική παράσταση η=f(ξ), οι τιμές του η για ξ=0 και ξ=1 μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εύρεση των λόγων δραστικότητας σύμφωνα με τις εξισώσεις: $\xi = 0 \rightarrow \eta = - r_P/\alpha$ και $\xi = 1 \rightarrow \eta = r_M$.

Εφαρμόζοντας τη μέθοδο της ευθείας ελαχίστων τετραγώνων προκύπτει η ακόλουθη γραφική παράσταση (Βλέπε Σχήμα 50, Παράρτημα III, σελ. 186) με εξίσωση:

$y = a + b \cdot x$ (ή αλλιώς $\eta = a + b \cdot \xi$)

όπου $a = - 0{,}14593$ και $b = 7{,}74$

Λαμβάνοντας υπ' όψιν την εξίσωση της ευθείας αλλά και τις σχέσεις που προαναφέρθηκαν μπορούμε να υπολογίσουμε τα r_M και r_P. Τελικά με βάση την μέθοδο K – T είναι: $r_M = 7{,}598$ και $r_P = 0{,}015$.

Πίνακας 23. Λόγοι δραστικότητας των στατιστικών συμπολυμερών PMeOx-stat-PPhOx όπως υπολογίζονται από τις γραμμικές μεθόδους F – R, iF – R και K - T.

PMeOx-stat-PPhOx	r_M	r_P	$r_M \cdot r_P$
F – R	8,004	0,071	0,568
iF – R	8,060	0,109	0,878
K - T	7,598	0,015	0,114

Σε κάθε περίπτωση και για όλες τις μεθόδους παρατηρείται γραμμικότητα στις ευθείες ελαχίστων τετραγώνων κάτι το οποίο υποδηλώνει ότι τα συμπολυμερή

ακολουθούν τυπική κινητική συμπολυμερισμού και ότι η δραστικότητα του μακροκατιόντος του πολυμερούς καθορίζεται μόνο από την τελευταία δομική μονάδα. Επίσης, παρατηρούμε ότι και στις τρεις μεθόδους η τιμή του r_M είναι πολύ μεγαλύτερη από την τιμή του r_P. Και πιο συγκεκριμένα: $r_M >> 1$ και $r_P < 1$, δηλαδή σε αυτόν τον πολυμερισμό το σχηματιζόμενο συμπολυμερές είναι αρχικά πλουσιότερο στο πιο δραστικό μονομερές, την MeOx. Αφού καταναλωθεί αυτό, στη συνέχεια ακολουθεί η ενσωμάτωση των μονομερών PhOx στην σχηματιζόμενη πολυμερική αλυσίδα. Στην πραγματικότητα σχηματίζεται ένα είδος «ψεύδο» κατά συστάδες συμπολυμερούς.

Οι παραπάνω παρατηρήσεις έρχονται σε συμφωνία με δεδομένα της βιβλιογραφίας όπου οι λόγοι δραστικότητας MeOx/PhOx βρέθηκαν $r_1=10\pm1$ και $r_2=0{,}02\pm0{,}02$[196] (οι πολυμερισμοί πραγματοποιήθηκαν στους 135 ^oC σε διαλύτη N,N-διμεθυλακεταμίδιο με απαρχητή την υπερχλωρική-2-φαινυλ-2-οξαζολίνη).

Η στατιστική κατανομή των αλληλουχιών σε μονομερικές δυάδες: M_M-M_M, M_P-M_P, M_M-M_P υπολογίζονται από την μέθοδο, η οποία προτάθηκε από τον Igarashi[177]:

$$X = \varphi_M - \frac{2\varphi_M(1-\varphi_M)}{1+[(2\varphi_M-1)^2+4r_M r_P\varphi_M(1-\varphi_M)]^{1/2}}$$

$$Y = (1-\varphi_M) - \frac{2\varphi_M(1-\varphi_M)}{1+[(2\varphi_M-1)^2+4r_M r_P\varphi_M(1-\varphi_M)]^{1/2}}$$

$$Z = \frac{4\varphi_M(1-\varphi_M)}{1+[(2\varphi_M-1)^2+4r_M r_P\varphi_M(1-\varphi_M)]^{1/2}}$$

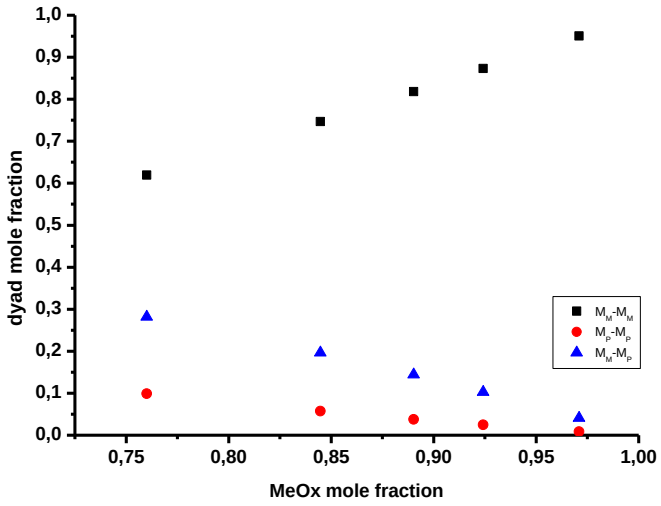
Όπου τα X, Y και Z είναι τα μοριακά κλάσματα των MM-MM, MP-MP και MM-MP δυάδων του συμπολυμερούς αντίστοιχα, φ_M ή dM_M το μοριακό κλάσμα της MeOx στο συμπολυμερές και r_M, r_P οι λόγοι δραστικότητας όπως υπολογίστηκαν από τη μέθοδο K – T. Το μέσο μήκος των ακολουθιών μ_M και μ_P υπολογίστηκαν από τις σχέσεις[178]:

$$\mu_M = 1 + r_M \frac{dM_M}{dM_P} \qquad \text{και} \qquad \mu_P = 1 + r_P \frac{dM_P}{dM_M}$$

Τα δεδομένα συνοψίζονται στον Πίνακα 24, ενώ στο Σχήμα 34 παρουσιάζονται οι διαφορές στα κλάσματα των δυάδων συναρτήσει του μοριακού κλάσματος της MeOx στο συμπολυμερές.

Πίνακας 24. ***Δεδομένα για τη δομή των συμπολυμερών*** **PMeOx-*stat*-PPhOx.**

PMeOx-stat-PPhOx % mol (theor)	dM_M	M_M-M_M	M_P-M_P	M_M-M_P	μ_M	μ_P
80/20	0,9709	0,9504	0,008609	0,04098	254,50	1,00
60/40	0,9242	0,8729	0,02448	0,1026	93,64	1,00
50/50	0,8902	0,8180	0,03760	0,1444	62,60	1,00
40/60	0,8448	0,7467	0,05707	0,1962	42,36	1,00
20/80	0,7601	0,6193	0,0991	0,2816	25,07	1,00



Σχήμα 34: Ακολουθία των δυάδων συναρτήσει του μοριακού κλάσματος της MeOx των συμπολυμερών PMeOx-stat-PPhOx: M_M-M_M (■), M_P-M_P (●), M_M-M_P (▲).

3.1.2. Μελέτη αυτο-οργάνωσης των PMeOx-stat-PPhOx σε διαλύτη νερό με δυναμική σκέδαση φωτός (DLS)

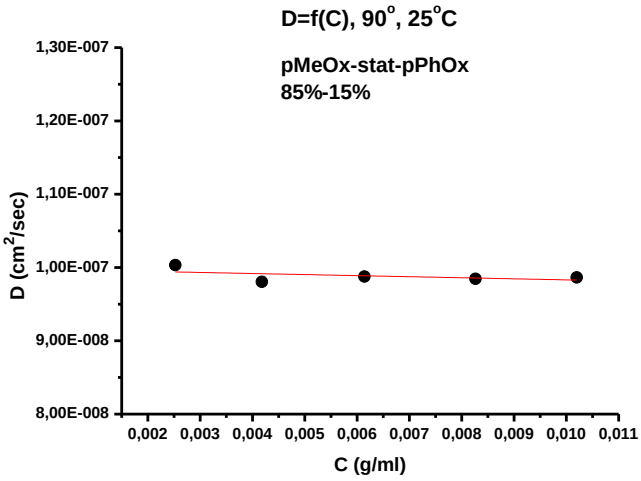
Η DLS χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της αυτοοργάνωσης στατιστικών συμπολυμερών PMeOx-stat-PPhOx σε εκλεκτικό διαλύτη νερό. Τα στατιστικά συμπολυμερή συνήθως δεν αυτοοργανώνονται σε μικυλιακές δομές πυρήνα-κελύφους. Ωστόσο, εξαιτίας της σημαντικής διαφοράς στους λόγους δραστικότητας της MeOx και της PhOx, r_{MeOx}=7,598 και r_{PhOx}=0,015, το οποίο έρχεται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία[179], δεν πρόκειται για καθαρά στατιστικά συμπολυμερή, αλλά για ψευδο-κατά συστάδες συμπολυμερή γεγονός που διευκολύνει την πορεία της μικυλίωσης.

Τα δείγματα των στατιστικών συμπολυμερών που χρησιμοποιήθηκαν για την εν λόγω μελέτη είναι τα δείγματα PMeOx-stat-PPhOx, 85%-15% και 98%-2% του πίνακα 20.

Παρακάτω παρατίθεται η γραφική παράσταση D=f(C) της εξίσωσης $D=D_0(1+K_dC)$, για το συμπολυμερές PMeOx-stat-PPhOx, 85%-15% mol. Η κλίση της ευθείας ισούται με K_dC, όπου K_d είναι μια σταθερά που περιέχει θερμοδυναμικές και υδροδυναμικές παραμέτρους του συστήματος και εξαρτάται από το πολυμερές, το διαλύτη και τη θερμοκρασία. D_0 είναι ο συντελεστής διάχυσης σε άπειρη αραίωση. Μέσω του D_0 είναι δυνατόν να υπολογιστεί η υδροδυναμική ακτίνα R_h (=d/2) ισοδύναμης σφαίρας, όπου d: διάμετρος σωματιδίου, από τη σχέση Stokes-Einstein: $R_h = kT/6\pi nD_{t,0}$. Η R_h αποτελεί μέτρο του υδροδυναμικού όγκου του πολυμερούς στο διάλυμα, όπως αυτός καθορίζεται από αλληλεπιδράσεις πολυμερούς - διαλύτη, θερμοκρασία, κ.τ.λ.

Πίνακας 25. Δεδομένα για την γραφική παράσταση της D=f(C).

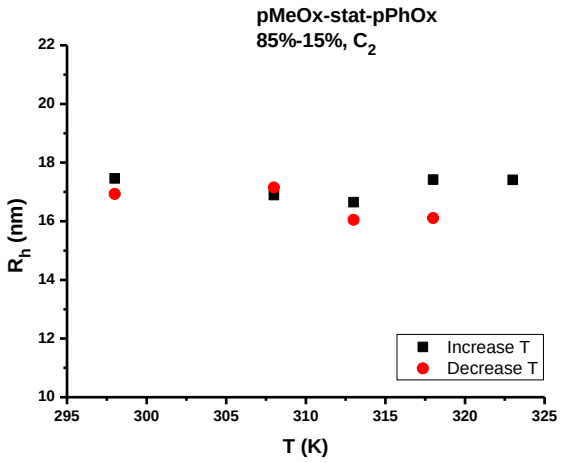
D (cm^2/sec)	C (g/ml)
$1,0034 \cdot 10^{-7}$	0,00253
$9,8054 \cdot 10^{-8}$	0,00418
$9,8764 \cdot 10^{-8}$	0,00614
$9,8467 \cdot 10^{-8}$	0,00826
$9,8645 \cdot 10^{-8}$	0,01020



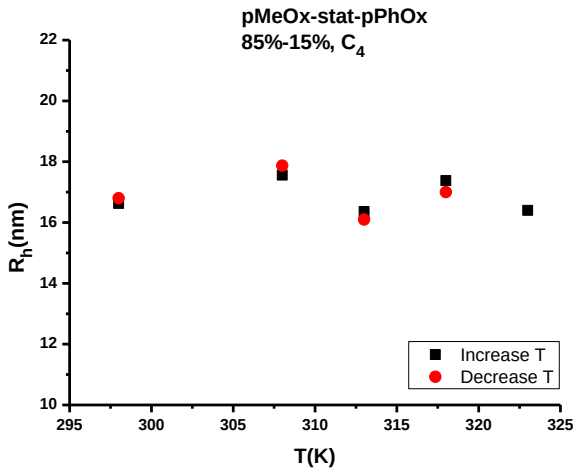
Σχήμα 35: Γραφική παράσταση του συντελεστή διάχυσης D συναρτήσει της συγκέντρωσης C των διαλυμάτων του PMeOx-stat-PPhOx 85% - 15% mol.

Με βάση τη γραφική παράσταση D=f(C) παρατηρούμε ότι με προέκταση της ευθείας προς τον άξονα y (άξονας συντελεστή διάχυσης, D) δύναται να υπολογιστεί η τιμή του συντελεστή διάχυσης σε άπειρη αραίωση, D_0=9,97603 · 10^{-8}. Επιπροσθέτως, είναι εμφανής η αρνητική κλίση της ευθείας ($D_o \cdot K_d$=-1,44736 · 10^{-7}) γιατί σε αυτο-οργανούμενο σύστημα η τιμή του δεύτερου συντελεστή Virial είναι μικρή (M_w σχετικά μικρό), οπότε υπερισχύουν οι αρνητικοί όροι (k_d=2A_2M-$k_{f\text{-}u2}$). Ακόμη, δύναται να υπολογιστεί ο K_d=-1,45084 και η $R_{h,o}$=16,41nm. Τέλος, όσον αφορά τις ανωτέρω δομές, πρόκειται για πολυμοριακές δομές όπως προκύπτει από το πείραμα της δυναμικής σκέδασης φωτός, αφού η πολυμοριακότητα ήταν μεγαλύτερη του 0,2.

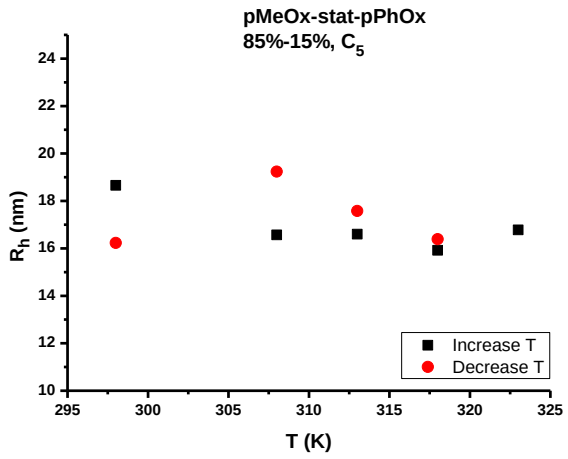
Συνεχίζοντας, παρατίθενται τα διαγράμματα R_h=f(T), για τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις (C) του συμπολυμερούς PMeOx-stat-PPhOx, 85%-15% mol, σε γωνία 90°, προκειμένου να διαπιστωθεί αν υπάρχει θερμοκρασιακή εξάρτηση της υδροδυναμικής ακτίνας των μικυλίων.



Σχήμα 36: Γραφική παράσταση της υδροδυναμικής ακτίνας R_h συναρτήσει της θερμοκρασίας (T) στις 90° για τη συγκέντρωση C_2=4,18·10^{-3} g/ml του PMeOx-stat-PPhOx 85% - 15% mol.



Σχήμα 37: Γραφική παράσταση της υδροδυναμικής ακτίνας R_h συναρτήσει της θερμοκρασίας (T) στις 90° για τη συγκέντρωση C_4=8,26·10^{-3} g/ml του PMeOx-stat-PPhOx 85% - 15% mol.



Σχήμα 38: Γραφική παράσταση της υδροδυναμικής ακτίνας R_h συναρτήσει της θερμοκρασίας (T) στις 90° για τη συγκέντρωση C_5=10,2·10^{-3} g/ml του PMeOx-stat-PPhOx 85% - 15% mol.

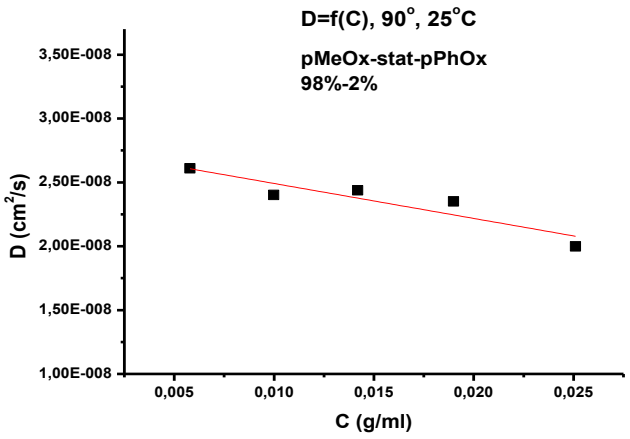
Από αυτές τις γραφικές παραστάσεις είναι εμφανές ότι τα συσσωματώματα που δημιουργούνται είναι σχετικά μικρού μεγέθους, δηλαδή έχουν μικρή υδροδυναμική ακτίνα R_h. Επιπροσθέτως, δεν παρατηρείται ιδιαίτερη θερμοκρασιακή εξάρτηση της υδροδυναμικής ακτίνας R_h. Πιο συγκεκριμένα, με αύξηση της θερμοκρασίας διογκώνεται ελαφρώς η κορώνα του μικυλίου διότι βελτιώνεται η ποιότητα του διαλύτη για την PMeOx. Σε γενικές γραμμές όμως οι δομές είναι σταθερές σε αλλαγή της θερμοκρασίας. Τέλος, δεν παρατηρείται τάση για διαμικυλιακή συσσωμάτωση (clusters).

Επιπλέον, πρέπει να αναφερθεί ότι για τα στατιστικά συμπολυμερή PMeOx-stat-PPhOx, 85%-15% mol έγιναν μετρήσεις της R_h σε διαφορετικές γωνίες (45°, 90°, 135°) που έδειξαν ότι δεν υπάρχει γωνιακή εξάρτηση και εφόσον οι δομές είναι σχετικά μικρές προκύπτει ότι τα μικύλια έχουν σφαιρική μορφολογία.

Ακολούθως παρατίθενται τα αντίστοιχα αποτελέσματα από τη DLS για το στατιστικό συμπολυμερές PMeOx-stat-PPhOx με αναλογία 98% - 2% mol, δηλαδή μειώνεται το ποσοστό της αδιάλυτης συστάδας.

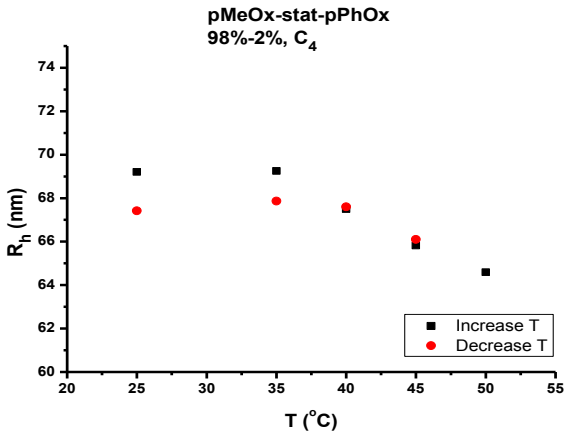
Πίνακας 26. Δεδομένα για την γραφική παράσταση της D=f(C).

D (cm^2/sec)	C (g/ml)
$2,6092 \cdot 10^{-8}$	0,00579
$2,4017 \cdot 10^{-8}$	0,00998
$2,4382 \cdot 10^{-8}$	0,01419
$2,3514 \cdot 10^{-8}$	0,01899
$1,9984 \cdot 10^{-8}$	0,02510

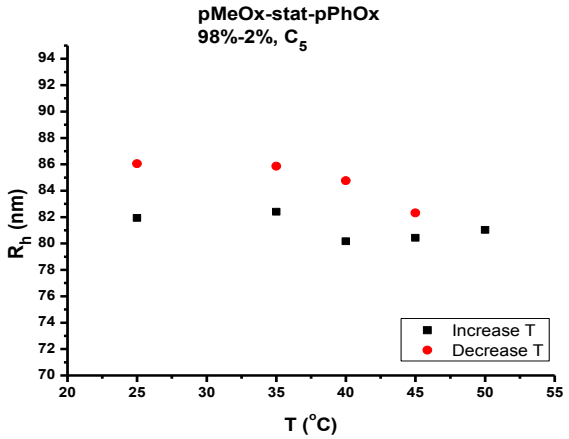


Σχήμα 39: Γραφική παράσταση του συντελεστή διάχυσης D συναρτήσει της συγκέντρωσης C των διαλυμάτων του PMeOx-stat-PPhOx 98% - 2% mol.

Παρατηρούμε από την γραφική παράσταση που προηγείται (Σχήμα 39.) ότι η κλίση της ευθείας είναι αρνητική, όπως προβλέπεται και από την θεωρία. Επίσης, από την προέκταση της ευθείας στον άξονα των y υπολογίζεται η τιμή του συντελεστή διάχυσης σε άπειρη αραίωση $D_0=2,76514 \cdot 10^{-8}$, ενώ από την κλίση της ευθείας $D_0 \cdot K_d=-2,73702 \cdot 10^{-7}$ υπολογίζεται ο $K_d=-9,89830$. Τέλος, υπολογίζεται η $R_{h,o}=59,22$nm.



Σχήμα 40: Γραφική παράσταση της υδροδυναμικής ακτίνας R_h συναρτήσει της θερμοκρασίας (T) στις 90° για τη συγκέντρωση C_4=18,993·10^{-3} g/ml του PMeOx-stat-PPhOx 98% - 2% mol.



Σχήμα 41: Γραφική παράσταση της υδροδυναμικής ακτίνας R_h συναρτήσει της θερμοκρασίας (T) στις 90° για τη συγκέντρωση C_5=25,104·10^{-3} g/ml του PMeOx-stat-PPhOx 98% - 2% mol.

Στην περίπτωση του δείγματος PMeOx-stat-PPhOx 98% - 2% mol οι μικυλιακές δομές που παρατηρούνται είναι μεγαλύτερες και πιο εκτεταμένες (υψηλότερες τιμές R_h), γεγονός που οφείλεται στο μεγαλύτερο ποσοστό της MeOx 98% mol (σε σχέση με την προηγούμενη περίπτωση που το ποσοστό ήταν 80% mol), δηλαδή της υδατοδιαλυτής συστάδας, η οποία διογκώνεται περισσότερο. Όσον αφορά τη δομή του εν λόγω συμπολυμερούς, μοιάζει με αστεροειδές καθώς ο πυρήνας του μικυλίου είναι πολύ μικρός (μόλις 2% mol PPhOx), ενώ οι αλυσίδες της PMeOx απλώνονται και διογκώνονται στον εκλεκτικό διαλύτη. Τέλος, οι μικυλιακές δομές φαίνεται να είναι σχετικά σταθερές με τη μεταβολή της θερμοκρασίας, όπως και στην περίπτωση του προηγούμενου συμπολυμερούς.

Οι ανωτέρω παρατηρήσεις είναι σύμφωνες με δεδομένα της βιβλιογραφίας όπου έχουν παρασκευαστεί στατιστικά συμπολυμερή των δύο οξαζολινών με διαφορετικά ποσοστά υδρόφιλης-υδρόφοβης συστάδας (28% wt PPhOx και 10% wt PPhOx) και παρατηρήθηκαν διαφορές στις υδροδυναμικές ακτίνες[180]. Οι διαφορές που παρατηρούνται στις υδροδυναμικές ακτίνες αποδίδονται στην υδρόφοβη σύσταση του κάθε συμπολυμερούς[181]. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση όπου έχουμε το μεγαλύτερο ποσοστό της υδρόφοβης συστάδας έχουμε πιο καλά καθορισμένα μικύλλια, μικρότερων διαστάσεων (το υψηλότερο ποσοστό της υδρόφιλης συστάδας οδηγεί σε μεγαλύτερες διαστάσεις των αλυσίδων των μικυλλίων και σε όχι τόσο καλά καθορισμένες δομές).

3.1.3. Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) των PMeOx-stat-PPhOx.

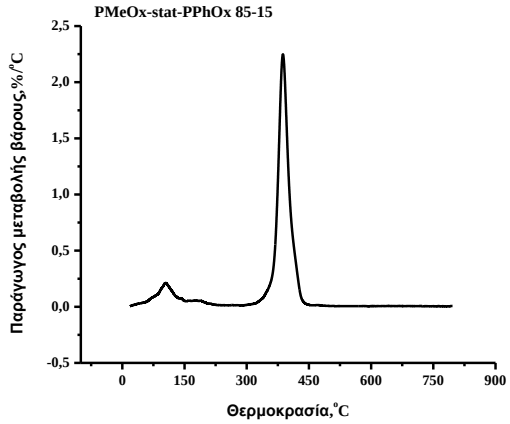
Τα αποτελέσματα από την TGA παρατίθενται στους ακόλουθους πίνακες. Η καμπύλη θερμικής διάσπασης των εξεταζόμενων δειγμάτων δίνει χρήσιμες πληροφορίες για τις μεταπτώσεις και τον τρόπο αποικοδόμησης των συμπολυμερών.

Πίνακας 27. Αποτελέσματα από την TGA των ομοπολυμερών των 2-οξαζολινών.

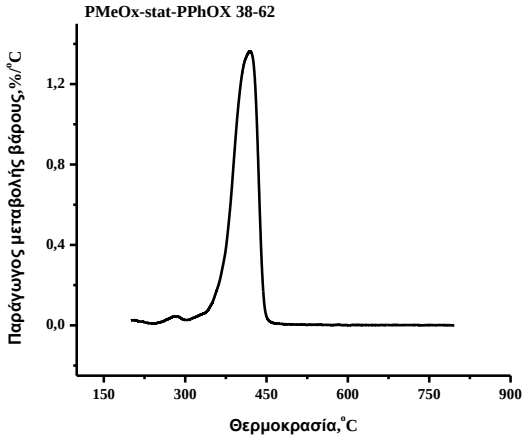
Δείγμα	% PhOx	Έναρξη, ^{o}C	Λήξη, ^{o}C	Κορυφή
PMeOx	0	311,23	441,64	373,21
PPhOx	100	311,23	458,42	399,03

Πίνακας 28. Αποτελέσματα από την TGA για τα στατιστικά συμπολυμερή PMeOx-stat-PPhOx.

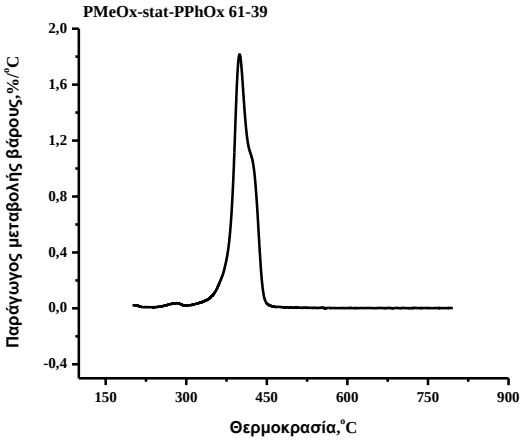
PMeOx-stat-PPhOx % mol (NMR)	% PhOx	Έναρξη, ^{o}C	Λήξη, ^{o}C	Κορυφή
38%-62%	62	336,59	464,41	412,61
85%-15%	15	311,88	456,49	387,41
61%-39%	39	304,64	465,87	399,05



Σχήμα 42: Διάγραμμα θερμικής αποικοδόμησης του συμπολυμερούς PMeOx-stat-PPhOx 85%-15%.

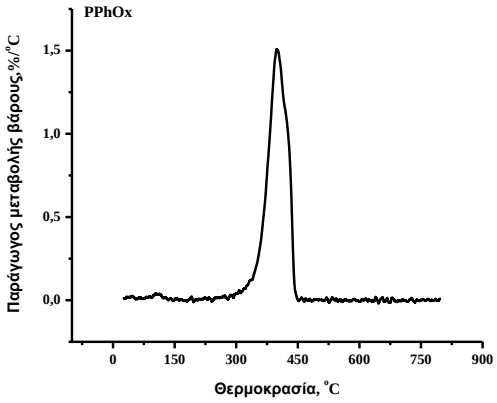


Σχήμα 43: Διάγραμμα θερμικής αποικοδόμησης του συμπολυμερούς PMeOx-stat-PPhOx 38%-62%.

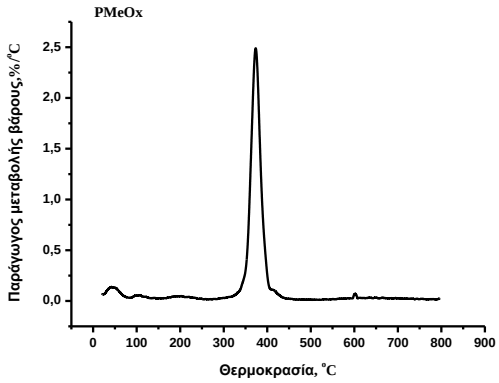


Σχήμα 44: Διάγραμμα θερμικής αποικοδόμησης του συμπολυμερούς PMeOx-stat-PPhOx 61%-39%.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα της θερμικής αποικοδόμησης των ομοπολυμερών PMeOx και PPhOx.

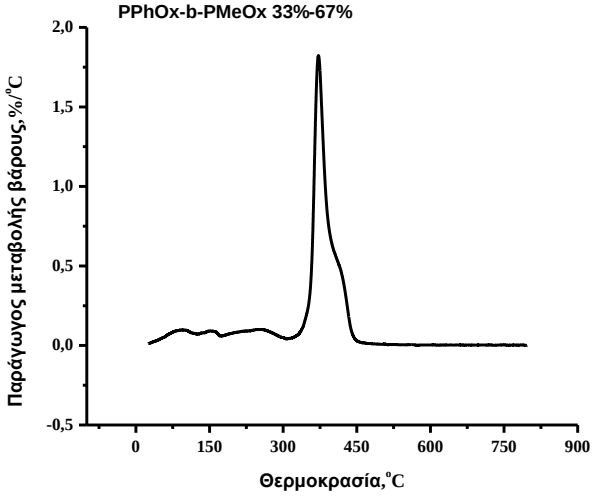


Σχήμα 45: Διάγραμμα θερμικής αποικοδόμησης του ομοπολυμερούς PPhOx.



Σχήμα 46: Διάγραμμα θερμικής αποικοδόμησης του ομοπολυμερούς PMeOx.

Όσον αφορά τις θερμοκρασίες έναρξης και λήξης της θερμικής αποικοδόμησης των στατιστικών συμπολυμερών (ψευδο-diblocks) κυμαίνονται στα ίδια περίπου όρια με τις αντίστοιχες θερμοκρασίες των κατά συστάδες συμπολυμερών. Ενδεικτικά, ακολουθεί διάγραμμα θερμικής διάσπασης ενός κατά συστάδες συμπολυμερούς PPhOx-b-PMeOx 33%-67%.



Σχήμα 47: Διάγραμμα θερμικής αποικοδόμησης κατά συστάδες συμπολυμερούς PPhOx-b-PMeOx.

Είναι φανερό ότι η τιμή της κορυφής 1 (Peak 1) είναι σχετικά υψηλή διότι στα στατιστικά συμπολυμερή αυξάνεται το ποσοστό αναμιξιμότητας των συστάδων, με άλλα λόγια το δείγμα είναι πιο ομογενοποιημένο στην περίπτωση των στατιστικών συμπολυμερών σε σχέση με τα κατά συστάδες συμπολυμερή.

Επιπλέον, από τις τιμές των κορυφών γίνεται αντιληπτό πως στην περίπτωση αυτή δεν υπάρχει σαφής διαχωρισμός τους, πράγμα το οποίο παρατηρείται στην αντίστοιχη περίπτωση των κατά συστάδες συμπολυμερών.

3.2. Σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών PMeOx-b-PPhOx, PPhOx-b-PMeOx με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή (t-butylCp)2HfMe2 / [Me2NHPh]+[B(C6F5)4]- (4b)

Η σύνθεση υλικών που μπορούν να συνδυάσουν τις ιδιότητες δύο ή και περισσοτέρων πολυμερών ήταν εξ' αρχής αντικείμενο επισταμένης έρευνας των επιστημόνων. Ειδικότερα τα κατά συστάδες συμπολυμερή είναι υλικά, τα

οποία, εξαιτίας του χημικού δεσμού που συνδέει τις επιμέρους συστάδες, συμβάλλουν στην καλύτερη ανάμιξη πολυμερικών υλικών που είναι κατά τα άλλα μη αναμίξιμα, βοηθούν στη δημιουργία μικροφασικού διαχωρισμού, επιτρέπουν την ύπαρξη δύο διαφορετικών θερμοκρασιών υαλώδους μετάπτωσης και γενικότερα διευρύνουν σε σημαντικό βαθμό το πλήθος των ιδιοτήτων και των εφαρμογών των πολυμερών. Παρά το γεγονός αυτό, στη διεθνή βιβλιογραφία δεν συναντώνται πολλές αναφορές πάνω στη χρήση μεταλλοκενικών καταλυτικών συστημάτων για τη σύνθεση παρόμοιων υλικών.

Διεξήχθησαν πειράματα σύνθεσης κατά συστάδες συμπολυμερών PMeOx-b-PPhOx και PPhOx-b-PMeOx με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή (t-butylCp)$_2$HfMe$_2$ / [Me$_2$NHPh]$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ **(4b)**. Αρχικά λαμβάνει χώρα η ενεργοποιήση του απαρχητή, από τον φθοριωμένο ενεργοποιητή, έτσι ώστε να λάβει την ενεργή κατιοντική του μορφή και να εκκινήσει τον CROP πολυμερισμό της MeOx ή της PhOx. Στην συνέχεια και αφού ολοκληρωθεί ο πολυμερισμός της πρώτης συστάδας γίνεται προσθήκη του δεύτερου μονομερούς και η αντίδραση τερματίζεται με την προσθήκη ενός ισχυρού πυρηνόφιλου αντιδραστηρίου την επιθυμητή χρονική στιγμή.

Η επιλογή της PhOx για τη σύνθεση της πρώτης συστάδας είναι προτιμότερη σε σχέση με την MeOx. Αυτό συμβαίνει λόγω του ότι κατά τον πολυμερισμό της MeOx παρουσιάζονται αντιδράσεις τερματισμού, σε αντίθεση με τον πολυμερισμό της PhOx, οι οποίες οδηγούν σε πρόωρη ολοκλήρωση των αντιδράσεων με αποτέλεσμα οι πολυμερισμοί να μην είναι ποσοτικοί και τα μοριακά βάρη να είναι χαμηλότερα από τα στοιχειομετρικά.

Ενδεικτικά παρουσιάζεται στην εικόνα 18 (Παράρτημα Ι, σελ. 187) η αντίδραση πολυμερισμού για τη σύνθεση κατά συστάδες πολυμερούς PPhOx-b-PMeOx με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή **(4b)**.

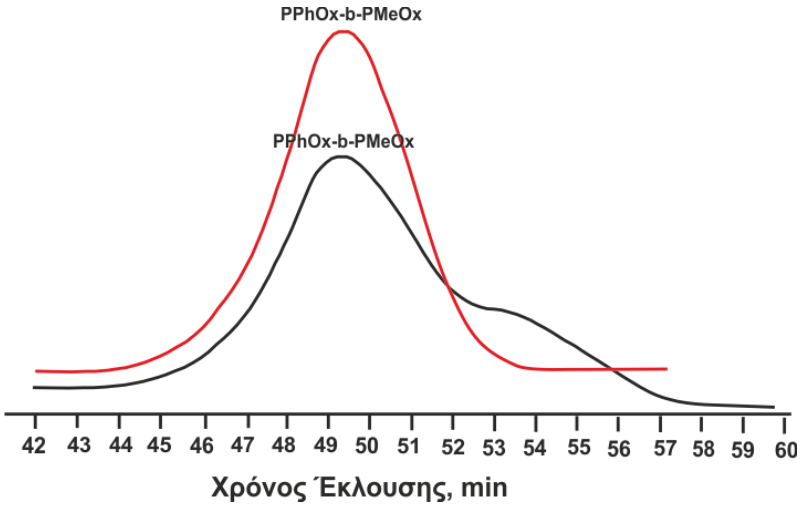
Η επιλογή του συγκεκριμένου συστήματος απαρχητή / ενεργοποιητή βασίστηκε στα καλύτερα μοριακά χαρακτηριστικά και την υψηλή απόδοση του ομοπολυμερούς της PPhOx που λάβαμε κατά την διεξαγωγή πειραμάτων ομοπολυμερισμού της PhOx (Βλέπε Πίνακα 10, παράγραφο 3.4).

Στον πίνακα που ακολουθεί συνοψίζονται τα αποτελέσματα της σύνθεσης των κατά συστάδες συμπολυμερών PPhOx-b-PMeOx και PMeOx-b-PPhOx με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή **(4b)**.

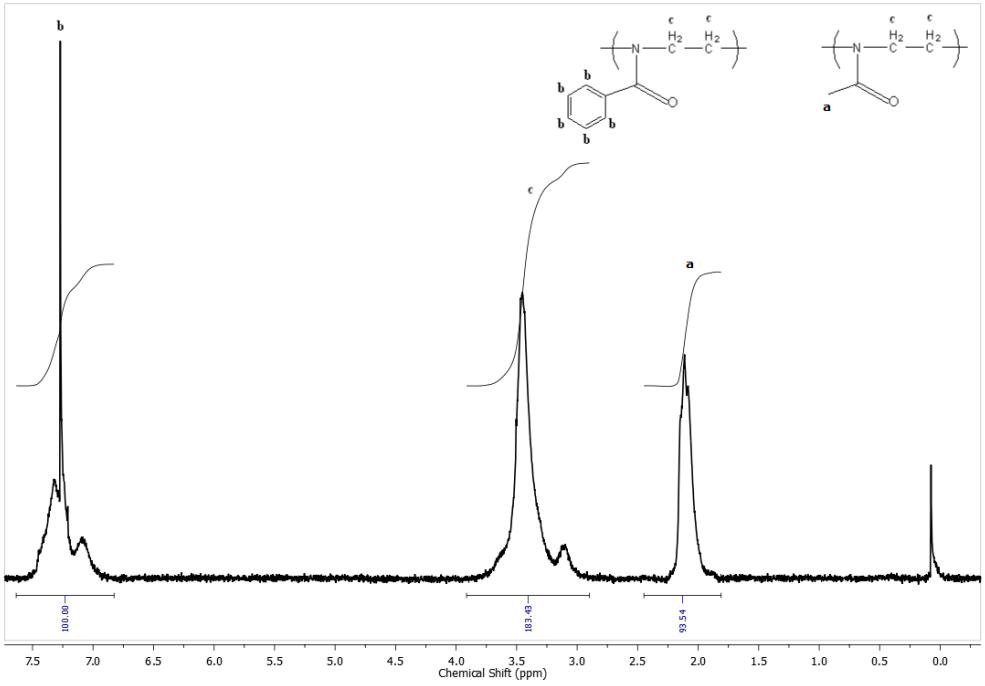
Πίνακας 29. Μοριακά χαρακτηριστικά των κατά συστάδες συμπολυμερών των οξαζολινών.

Δείγμα	*PPhOx-b-PMeOx*
$M_{w\ (theor)}$	20000
$M_{w\ (a\ block)}$	7490
$M_w/M_{n\ (a\ block)}$	1,20
$M_{w\ (1st\ peak)}$	9950
Shoulder	2860
M_w/M_n	1,20
Διαχωρισμός Κορυφών	επιτυχής
[1]PPhOx % w/w	52,5
[1]PMeOx % w/w	47,5

[1]Υπολογισμοί από φάσμα ^{1}H NMR.



Σχήμα 48: Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών του PPhOx-b-PMeOx πριν τον διαχωρισμό με THF (μαύρο, κορυφή με ώμο) και χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών του καθαρού PPhOx-b-PMeOx (κόκκινο).



Σχήμα 49: Φάσμα ^{1}H NMR του δισυσταδικού συμπολυμερούς PPhOx-b-PMeOx.

Όπως φαίνεται από το χρωματογράφημα που προηγείται, στην περίπτωση του δείγματος PPhOx-b-PMeOx εμφανίζεται μία κύρια κορυφή με έναν ώμο στα δεξιά της. Ο ώμος αυτός πιθανόν είναι ομοπολυμερές PhOx, το οποίο λόγω αντιδράσεων μεταφοράς και τερματισμού, με την προσθήκη του δεύτερου μονομερούς MeOx δεν προχώρησε σε κατά συστάδες συμπολυμερές αλλά τερματίστηκε. Τα πολυμερή αυτά διαχωρίστηκαν με εκχύλιση με χρήση THF το οποίο είναι καλός διαλύτης για το ομοπολυμερές της PhOx και πράγματι από το χρωματογράφημα του τελικού προϊόντος μετά την εκχύλιση παρατηρούμε την απομάκρυνση του ώμου, ενώ από το φάσμα ^{1}H NMR φαίνεται να έχει συντεθεί δισυσταδικό συμπολυμερές PPhOx-b-PMeOx. Στην περίπτωση του δείγματος PMeOx-b-PPhOx εμφανίζονται δύο ισοϋψείς κορυφές. Το φαινόμενο αυτό πιθανότατα οφείλεται στο γεγονός ότι ο πολυμερισμός ξεκινά με το πιο δραστικό μονομερές MeOx, το οποίο είναι περισσότερο επιρρεπές σε αντιδράσεις μεταφοράς και τερματισμού, σε σχέση με την PhOx και για το λόγο αυτό το φαινόμενο είναι πιο έντονο, με αποτέλεσμα να έχουμε τη σύνθεση ομοπολυμερούς PMeOx και συμπολυμερούς PMeOx-b-PPhOx

3.3. Σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών Pε-CL-b-PMeOx, Pε-CL-b-PPhOx

3.3.1 Σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών Pε-CL-b-PMeOx

Η σύνθεση των κατά συστάδες συμπολυμερών της ε-CL με την MeOx πραγματοποιήθηκε με τη χρήση των συστημάτων απαρχητών / ενεργοποιητών: $(t\text{-butylCp})_2ZrMe_2$ / $[Me_2NHPh]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ **(3b)**, Ind_2ZrMe_2 / $[Me_2NHPh]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ **(6b)**, $(t\text{-butylCp})_2ZrMe_2$ / $B(C_6F_5)_3$ **(3a)**, Cp_2ZrMe_2 / $[Ph_3C]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ **(1c)**. Αρχικά λαμβάνει χώρα ο πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου της ε-CL και αφού ολοκληρωθεί ο πολυμερισμός της, η αντίδραση συνεχίζεται με την προσθήκη της οξαζολίνης.

Η επιλογή της ε-CL να πολυμεριστεί πρώτη βασίστηκε στο γεγονός ότι συνήθως για την σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών πρώτα πολυμερίζεται το λιγότερο δραστικό μονομερές για την αποφυγή των αντιδράσεων τερματισμού, που η MeOx είναι γνωστό ότι είναι επιρρεπής . Παρόλα αυτά, είχε γίνει προσπάθεια σύνθεσης PMeOx-b-Pε-CL όπου από τα χρωματογραφήματα αποκλεισμού μεγεθών δε φάνηκε να αυξάνεται το μοριακό βάρος του τελικού πολυμερούς ύστερα από την προσθήκη του δεύτερου μονομερούς (ε-CL), η απόδοση του πολυμερισμού ήταν πολύ χαμηλή και από το ^1H NMR φάσμα δε φάνηκε να υπάρχει σημαντική ποσότητα Pε-CL στο τελικό συμπολυμερές.

Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθεί ότι οι δομές αυτές δεν έχουν παρασκευασθεί έως τώρα και παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω του συνδυασμού δύο μονομερών με διαφορετικές ιδιότητες. Τα πολυμερή των λακτονών εμφανίζουν ημικρυσταλλικότητα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, έχουν θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης αρκετά μικρή (T_g=-60°C), ενώ η θερμοκρασία τήξης τους είναι (T_m=60°C). Ακόμη, τα πολυμερή της Pε-CL είναι βιοαποικοδομήσιμα και για το λόγο αυτό έλκουν σε μεγάλο βαθμό την προσοχή των επιστημόνων, αφού μπορούν να βρουν εφαρμογή στην ιατρική, στην παραγωγή οικολογικών προϊόντων και ως μέσα διοχέτευσης φαρμάκων στον οργανισμό και ελεγχόμενης αποδέσμευσης αυτών στο όργανο που απαιτείται (Βλέπε Εικόνα 19, Παράρτημα Ι, σελ. 187).

Στον πίνακα που ακολουθεί συνοψίζονται τα μοριακά χαρακτηριστικά των κατά συστάδες συμπολυμερών Pε-CL-b-PMeOx:

Πίνακας 30. Μοριακά χαρακτηριστικά κατά συστάδες συμπολυμερών Pε-CL-b-PMeOx.

Δείγμα	**1**	**[a]2**	**[b]3**		**[c]4**	
Απαρχητής	$(t\text{-butylCp})_2ZrMe_2$	Ind_2ZrMe_2	$(t\text{-butylCp})_2ZrMe_2$		Cp_2ZrMe_2	
Ενεργοποιητής	$[Me_2NHPh]^+[B(C_6F_5)_4]^-$	$[Me_2NHPh]^+[B(C_6F_5)_4]^-$	$B(C_6F_5)_3$		$[Ph_3C]^+[B(C_6F_5)_4]^-$	
$M_{w(theor)}$	2500	7000	10000		31000	
M_w	4300	8490	30950	10050	64280	3990
M_w/M_n	1,10	1,23	1,78	1,09	1,35	1,05
[1]Pε-CL % w/w	10,4	13,2	15,3	7,5	77,7	0,9
[1]PMeOx % w/w	89,6	86,8	84,7	92,5	22,3	99,1

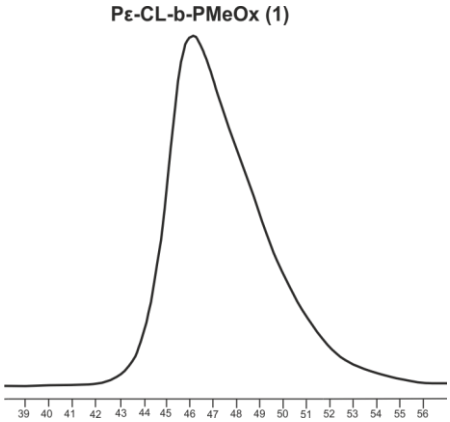
[1]Από μετρήσεις NMR.

[a]Το δείγμα (2) εμφανίζει ουρά αλλά με THF απομονώνεται το καθαρό προϊόν.

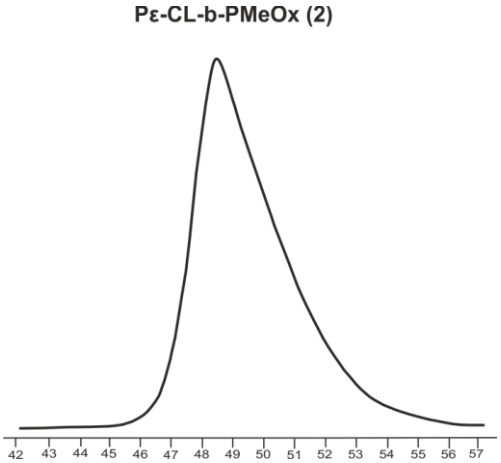
[b]Το δείγμα (3) εμφανίζει 2 κορυφές οι οποίες διαχωρίζονται με THF.

[c]Το δείγμα (4) εμφανίζει 2 κορυφές οι οποίες διαχωρίζονται με H_2O.

Τα δύο πρώτα δείγματα 1και 2 συντέθηκαν με επιτυχία όπως φαίνεται και από τα GPC χρωματογραφήματα και τα αντίστοιχα NMR φάσματα. Στις δύο αυτές περιπτώσεις τα συστήματα απαρχητή / ενεργοποιητή που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το **(3b)** και το **(6b)**.



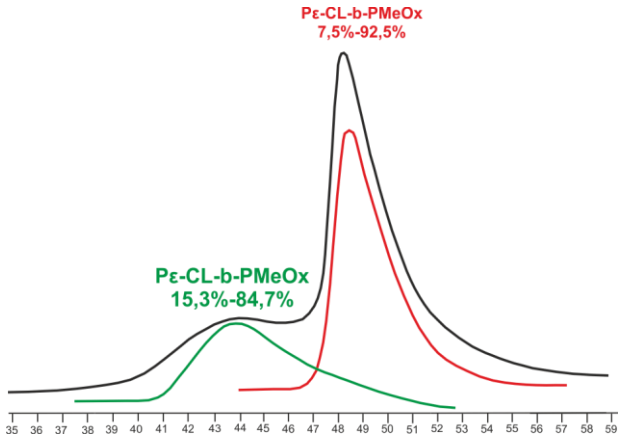
Σχήμα 50: Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών του κατά συστάδες συμπολυμερούς Pε-CL-b-PMeOx που συντέθηκε με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή 3b (Δείγμα 1, Πίνακας 30).



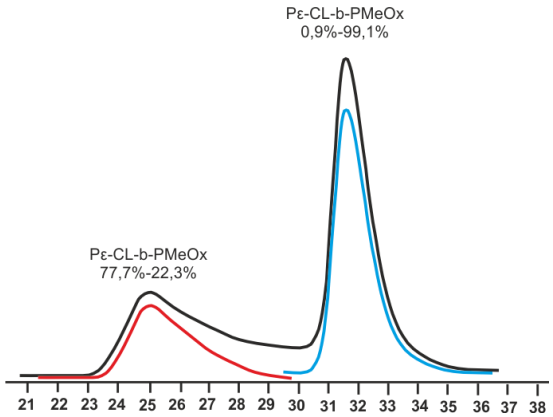
Σχήμα 51: Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών του κατά συστάδες συμπολυμερούς Pε-CL-b-PMeOx που συντέθηκε με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή 6b (Δείγμα 2, Πίνακας 30).

Στην περίπτωση των δειγμάτων 3 και 4, όπου χρησιμοποιήθηκαν τα συστήματα απαρχητή / ενεργοποιητή **(3a), (1c)** αντίστοιχα, τα GPC χρωματογραφήματα εμφανίζουν δύο κορυφές οι οποίες διαχωρίζονται σε κάθε περίπτωση. Πιο συγκεκριμένα, το δείγμα 3 εμφανίζει δύο κορυφές όπως φαίνεται στο αντίστοιχο χρωματογράφημα. Η κορυφή με M_w=30950 αντιστοιχεί σε κατά συστάδες συμπολυμερές το οποίο αποτελείται από 15,3%

Pε-CL και 84,7% PMeOx, ενώ η κορυφή με M_w=10050 αντιστοιχεί σε κατά συστάδες συμπολυμερές το οποίο αποτελείται από 7,5% Pε-CL και 92,5% PMeOx. Όσον αφορά το δείγμα 4, έχουμε την εμφάνιση δύο κορυφών με M_w=64280 και M_w=3990. Η πρώτη κορυφή αντιστοιχεί σε κατά συστάδες συμπολυμερές το οποίο αποτελείται από 77,7% Pε-CL και 22,3% PMeOx, ενώ η δεύτερη κορυφή αποτελείται σχεδόν 100% από PMeOx.



Σχήμα 52: Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών του μίγματος των κατά συστάδες συμπολυμερών Pε-CL-b-PMeOx που συντέθηκαν με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή 3a (Δείγμα 3, Πίνακας 30).



Σχήμα 53: Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών του μίγματος των κατά συστάδες συμπολυμερών Pε-CL-b-PMeOx που συντέθηκαν με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή 1c (Δείγμα 4, Πίνακας 30).

Από παλαιότερες μελέτες[182] που έχουν γίνει σε ομοπολυμερισμούς ε-CL τα συμπεράσματα που είχαν εξαχθεί ήταν ότι η χρήση απαρχητή με πιο ογκώδεις υποκαταστάτες, δηλαδή Ind ή t-butylCp αντί Cp οδηγεί σε πιο ευρείες κατανομές. Αυτή η τάση ενισχύεται και με την αλλαγή του ενεργοποιητή προς πιο ογκώδη υπερφθοριωμένα αρυλο-βοράνια, δηλαδή

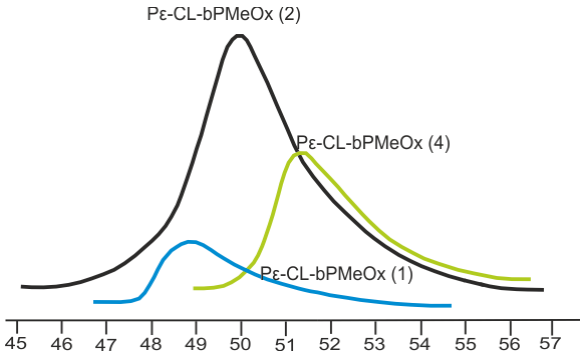
$[Me_2NHPh]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ και $[Ph_3C]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ αντί για $B(C_6F_5)_3$. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να εξηγηθεί αν ληφθεί υπ' όψιν η πιο αργή κινητική που επιβάλλεται από τα πιο στερεοχημικά παρεμποδισμένα ζιρκονοκενικά σύμπλοκα και βοράνια, γεγονός που έχει επισημανθεί και σε παλαιότερες μελέτες που έχουν γίνει, στις οποίες χρησιμοποιήθηκαν τα εν λόγω καταλυτικά συστήματα για τον πολυμερισμό μεθακρυλικών εστέρων[183, 184]. Η επισήμανση αυτή ενισχύεται από το γεγονός ότι όλοι αυτοί οι ομοπολυμερισμοί της ε-CL έχει αναφερθεί πως απαιτούν μεγαλύτερο χρονικό διάστημα για να ολοκληρωθούν (τυπικά 24 hrs). Η βραδύτερη αυτή κινητική σε συνδυασμό με την ενδεχόμενη εμφάνιση παράπλευρων αντιδράσεων τερματισμού (ενδομοριακές ή διαμοριακές αντιδράσεις μετεστεροποίησης), είναι πιθανόν να ευθύνονται για τη διεύρυνση των κατανομών των μοριακών βαρών που παρατηρούνται στους εν λόγω πολυμερισμούς. Στην περίπτωση των κατά συστάδες συμπολυμερών 3, 4 όπου έχουμε το φαινόμενο των δύο κορυφών, αυτό μπορεί να αποδοθεί στην αργή κινητική του πολυμερισμού της ε-CL σε συνδυασμό με την MeOx, η οποία είναι γνωστό πως είναι ευαίσθητη σε αντιδράσεις μεταφοράς και τερματισμού, με αποτέλεσμα την σύνθεση δύο κατά συστάδες συμπολυμερών με διαφορετική σύσταση.

Σε συνέχεια των πειραμάτων, ακολούθησε η σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών Pε-CL-b-PMeOx με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή Cp_2ZrMe_2 / $B(C_6F_5)_3$ **(1a)** για συγκεντρώσεις [ε-CL]=4M-1,56M, των οποίων τα μοριακά χαρακτηριστικά συνοψίζονται στον πίνακα που ακολουθεί. Ο χρόνος πολυμερισμού της ε-CL είναι τυπικά 24hrs και ακολουθεί η προσθήκη της MeOx, όπου παρατηρείται αύξηση του ιξώδους στην αντίδραση του πολυμερισμού αυξανόμενης της συγκέντρωσης της [ε-CL].

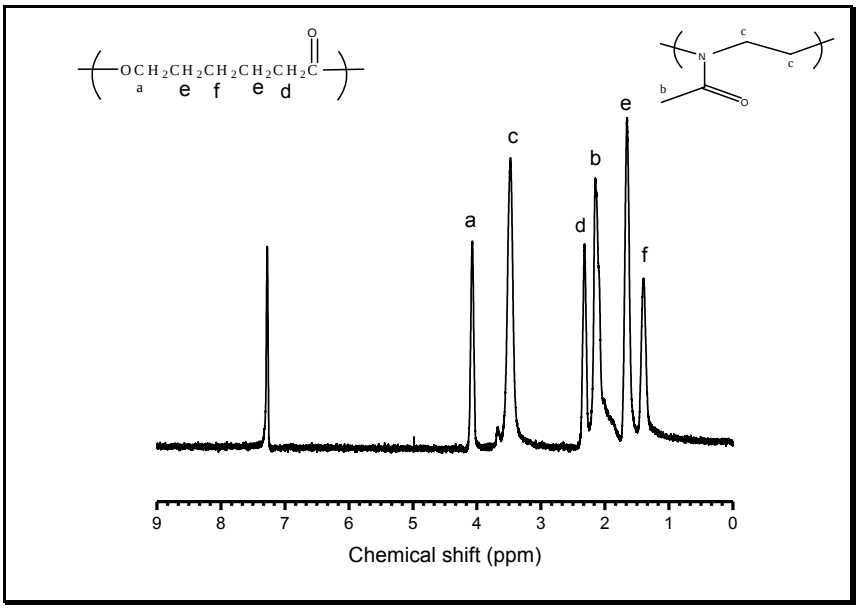
Πίνακας 31. Μοριακά χαρακτηριστικά κατά συστάδες συμπολυμερών Pε-CL-b-PMeOx με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή Cp_2ZrMe_2 / $B(C_6F_5)_3$ (1a).

Δείγμα	$m_{\varepsilon\text{-}CL}/m_{MeOx}$ (g/g)	[ε-CL] (M)	M_w Pε-CL-b-PMeOx	M_w/M_n	Απόδοση %	[1]% w/w Pε-Cl	[1]% w/w PMeOx
1	1/1	4	9450	1,15	65	70,2	29,8
2	1/1	3	8920	1,30	82	56,2	47,4
3	1/3	2	6820	1,22	38	33,9	66,1
4	1/2	1,56	4820	1,10	25	29,3	70,7
5	2/1	3	3740	1,10	23	74,4	25,6

[1]Από μετρήσεις NMR.



Σχήμα 54: Χρωματογραφήματα αποκλεισμού μεγεθών των κατά συστάδες συμπολυμερών Pε-CL-b-PMeOx 1, 2 και 4. (Πίνακας 31)



Σχήμα 55: Φάσμα ^{1}H NMR του δισυσταδικού συμπολυμερούς Pε-CL-b-PMeOx (2). (Πίνακας 31)

Σε κάθε περίπτωση παρατηρήθηκε η εμφάνιση αυξημένου ιξώδους μετά την προσθήκη του δεύτερου μονομερούς (MeOx) σε χρονικό διάστημα 10min έως 60min, το οποίο σχετιζόταν άμεσα με την συγκέντρωση του πρώτου μονομερούς. Στους πολυμερισμούς με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ε-CL παρατηρήθηκε ταχύτερη αύξηση του ιξώδους με την προσθήκη της MeOx, σε σχέση με τους πολυμερισμούς με τις μικρότερες συγκεντρώσεις της ε-CL.

Παρατηρούνται σχετικά διευρυμένες κατανομές μοριακών βαρών I=1,10-1,30. Η παρατήρηση αυτή θα μπορούσε να εξηγηθεί αν ληφθεί υπ' όψιν το γεγονός του αυξημένου ιξώδους των διαλυμάτων ιδιαίτερα μετά την προσθήκη του δεύτερου μονομερούς, της MeOx, το οποίο έχει σαν αποτέλεσμα την δύσκολη προσέγγιση του μονομερούς στο ενεργό κέντρο του καταλύτη. Επίσης, είναι γνωστό το φαινόμενο παράπλευρων αντιδράσεων τερματισμού (ενδομοριακές ή διαμοριακές αντιδράσεις μετεστεροποίησης) κατά τον πολυμερισμό ε-CL. Συνεπώς, θα μπορούσαν να αποδοθούν σε αυτό το φαινόμενο τόσο οι διευρυμένες κορυφές αλλά και οι χαμηλές αποδόσεις σε κάποιες περιπτώσεις όσο και τα χαμηλά μοριακά βάρη (είχε παρατηρηθεί μείωση του μοριακού βάρους με τη μείωση της [ε-CL])[10].

Αξίζει να σημειωθεί η προσπάθεια σύνθεσης του κατά συστάδες συμπολυμερούς, PMeOx-b-Pε-CL, δηλαδή να αλλάξει η σειρά προσθήκης των μονομερών. Τα αποτελέσματα δεν ήταν ενθαρρυντικά διότι από τα χρωματογραφήματα αποκλεισμού μεγεθών δε φάνηκε να αυξάνεται το μοριακό βάρος του πολυμερούς μετά την προσθήκη της ε-CL. Η απόδοση του πολυμερισμού ήταν πολύ χαμηλή και από το ^{1}H NMR φάσμα δεν φάνηκε να υπάρχει σημαντική ποσότητα Pε-CL σε σχέση με την PMeOx. Μία πιθανή εξήγηση θα μπορούσε να δοθεί αν ληφθεί υπ' όψιν η αυξημένη πυρηνοφιλικότητα και κατά συνέπεια η αυξημένη δραστικότητα της MeOx έναντι της ε-CL, διότι αφού πολυμερίζεται πρώτο το δραστικότερο μονομερές είναι αρκετά πιθανό να λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις τερματισμού και αυτό έχει σαν συνέπεια την αδυναμία συνέχισης του πολυμερισμού με την προσθήκη του δεύτερου μονομερούς. Συνήθως, για την επιτυχημένη σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών, πρώτα πολυμερίζεται το λιγότερο δραστικό μονομερές προς αποφυγή των αντιδράσεων τερματισμού και εν συνεχεία προστίθεται το δεύτερο, πιο δραστικό μονομερές.

Η επιτυχημένη σύνθεση των κατά συστάδες συμπολυμερών Pε-CL-b-PMeOx επιβεβαιώνεται από μετρήσεις των θερμοκρασιών υαλώδους μετάπτωσης και τήξης καθώς και από τη θερμότητα τήξης αυτών.

Πίνακας 32. Θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης και τήξης και θερμότητα τήξης των συμπολυμερών pε-CL-b-pMeOx.

Δείγμα	$\Delta H_{mp\varepsilon\text{-}CL}$ (J/g)	T_m (^oC)	T_g (^oC)
1	47,1	55,8	59,8
3	55,4	46,4	64,0
5	43,2	47,5	63,8

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης της pMeOx είναι ~67°C και η θερμοκρασία τήξης της pε-CL είναι ~60°C.

3.3.2 Σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών Pε-CL-b-PPhOx

Η σύνθεση των κατά συστάδες συμπολυμερών της ε-CL με την PhOx πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του συστήματος απαρχητή / ενεργοποιητή: Cp_2ZrMe_2 / $[Ph_3C]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ **(1c)**. Αρχικά λαμβάνει χώρα ο πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου της ε-CL και αφού ολοκληρωθεί ο πολυμερισμός της, η αντίδραση συνεχίζεται με την προσθήκη της οξαζολίνης και αφήνεται να ολοκληρωθεί (Βλέπε Εικόνα 20, Παράρτημα Ι, σελ. 188).

Στον πίνακα που ακολουθεί συνοψίζονται τα μοριακά χαρακτηριστικά των κατά συστάδες συμπολυμερών Pε-CL-b-PPhOx:

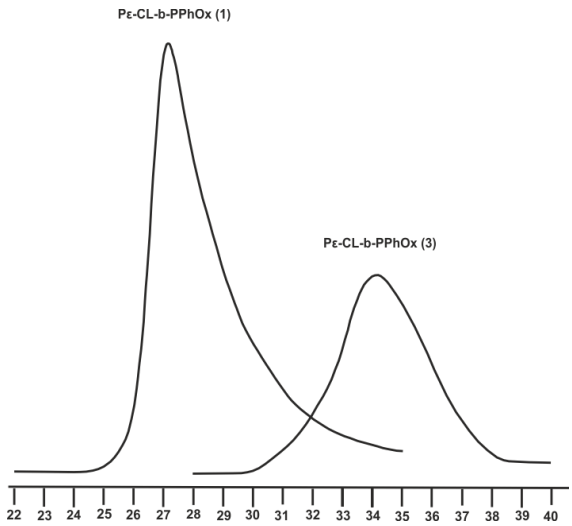
Πίνακας 33. Μοριακά χαρακτηριστικά κατά συστάδες συμπολυμερών Pε-CL-b-PPhOx με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή Cp_2ZrMe_2 / $[Ph_3C]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (1c).

Δείγμα	1	[2]2		3
$M_{w(theor)}$	27000	30000		3480
% Απόδοση	90	[3]--		90
M_w	16840	28020	3370	2550
M_w/M_n	1,28	1,77	1,25	1,27
[1]Pε-CL % w/w	23,5	89,5	12,0	63,7
[1]PPhOx % w/w	76,5	10,5	88,0	36,3
Pε-CL % w/w (theor)	20,0	80,0		60,0
PPhOx % w/w (theor)	80,0	20,0		40,0

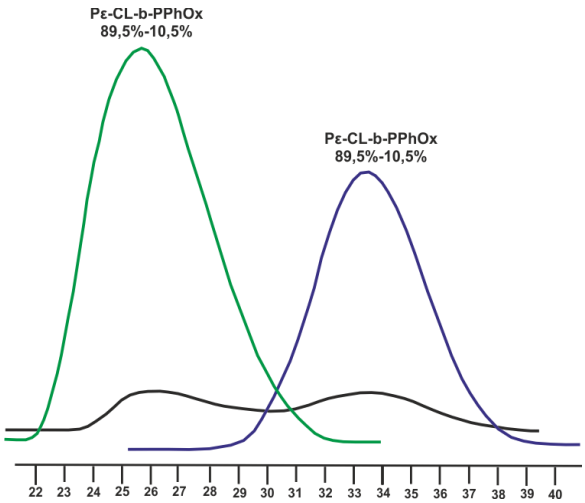
[1]Από μετρήσεις NMR.

[2]Διαχωρισμός των κορυφών με τολουόλιο.

[3]Η απόδοση είναι μειωμένη λόγω των καθαρισμών με τολουόλιο.

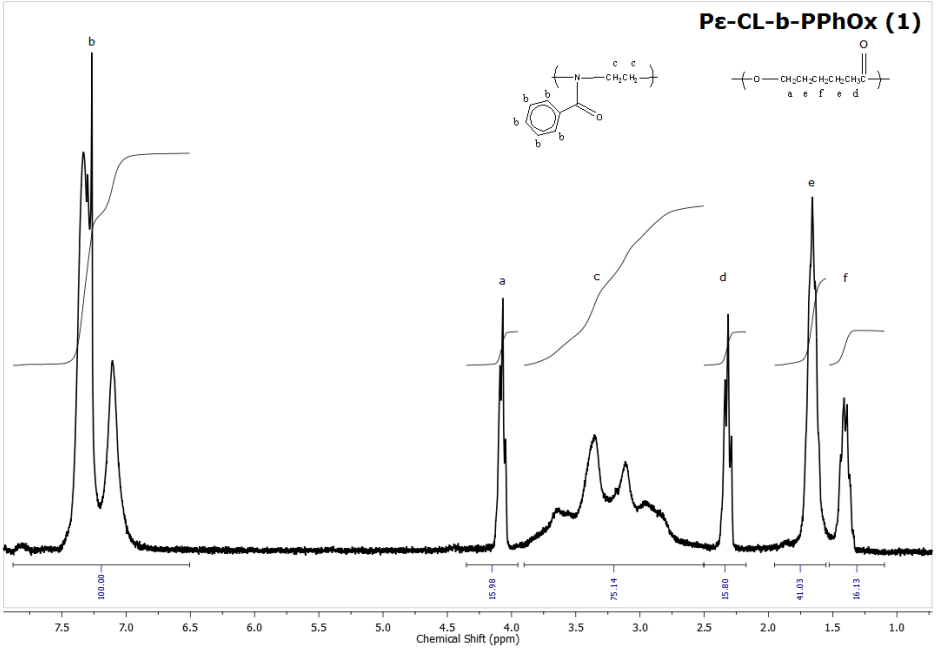


Σχήμα 56: Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών των δειγμάτων (1) και (3) Pε-CL-b-PPhOx. (Πίνακας 33)



Σχήμα 57: Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών του δείγματος Pε-CL-b-PPhOx (2). (Πίνακας 33)

Σε αυτό το σημείο έγινε προσπάθεια σύνθεσης κατά συστάδες συμπολυμερών Pε-CL-b-PPhOx με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή **(1c)** σε διάφορες αναλογίες των δύο συστάδων. Στις περιπτώσεις των δειγμάτων 1 και 3 συντέθηκαν τα επιθυμητά συμπολυμερή όπως φαίνεται και από τα αντίστοιχα χρωματογραφήματα. Από τα NMR φάσματα παρατηρούμε ότι οι θεωρητικές τιμές των αναλογιών των δύο συστάδων είναι σε συμφωνία με τις πειραματικές τιμές.



Σχήμα 58: Φάσμα ^{1}H NMR του δείγματος Pε-CL-b-PPhOx (1).

Στην περίπτωση του δείγματος 2 στο χρωματογράφημα του τελικού πολυμερούς εμφανίζονται δύο κορυφές. Οι κορυφές αυτές δύναται να διαχωριστούν με τη χρήση τολουολίου το οποίο είναι καλός διαλύτης για την Pε-CL και κακός διαλύτης για την PPhOx. Η κορυφή που αντιστοιχεί στο πολυμερές με το μεγαλύτερο μοριακό βάρος 28020 αποτελείται από 89,5% w/w Pε-CL και 10,5% w/w PPhOx το οποίο είναι αρκετά κοντά στο θεωρητικό ποσοστό. Η δεύτερη κορυφή αντιστοιχεί σε πολυμερές με μοριακό βάρος 3370 και αποτελείται από 12,0% w/w Pε-CL και 88,0% w/w PPhOx.

3.4. Σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών PEVE-b-PMeOx, PEVE-b-PPhOx

3.4.1. Σύνθεση ομοπολυμερούς PEVE με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή Cp_2ZrMe_2 / $[Me_2NHPh]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (3)

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων σύνθεσης των κατά συστάδες συμπολυμερών του EVE με την MeOx και την PhOx προηγήθηκε μία διερευνητική μελέτη του ομοπολυμερισμού του EVE για να βρεθούν οι βέλτιστες συνθήκες της αντίδρασης πολυμερισμού. Έτσι ελήφθησαν τα αποτελέσματα, τα οποία παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 34. Συνθήκες αντιδράσεων πολυμερισμού και μοριακά χαρακτηριστικά του PEVE με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή (3).

Δείγμα	1	2	3	4
T (^oC)	25	0	25	-10
[EVE] (M)	1,33	5	5	5
% Απόδοση	96	95	81	53
$M_{w\ (theor)}$	18000	20000	17000	11200
^1M_w	13910	29690	17180	26840
^1M_n	10440	20100	7690	21880
$^1Mw/M_n$	1,33	1,48	2,23	1,23

[1]Τα μεγέθη υπολογίζονται από SEC-$CHCl_3$ και η βαθμονόμηση του οργάνου έγινε με πρότυπα PS.

Όπως είναι φανερό από τον παραπάνω πίνακα, το πολυμερές το οποίο παρασκευάστηκε στους -10 ^oC είναι εκείνο που διαθέτει την πιο στενή κατανομή μοριακών βαρών (1,23) και συνεπώς ο πολυμερισμός είναι

περισσότερο ελεγχόμενος σε σχέση με τις υπόλοιπες αντιδράσεις. Αυτό είναι αναμενόμενο αν συλλογιστεί κανείς ότι η συγκεκριμένη αντίδραση πολυμερισμού είναι εξώθερμη και συνεπώς μία χαμηλή θερμοκρασία των -10 ^{o}C καθιστά τις συνθήκες πιο ελεγχόμενες.

3.4.2. Σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερούς PEVE-b-PMeOx

Διεξήχθησαν πειράματα για την σύνθεση του κατά συστάδες συμπολυμερούς PEVE-b-PMeOx σε αναλογία 50% w/w για την κάθε συστάδα με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή Cp_2ZrMe_2 / $[Me_2NHPh]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ **(3)**. Τα αποτελέσματα δεν ήταν ενθαρρυντικά, διότι από το NMR φάσμα δεν φαίνεται να υπάρχει PMeOx, αλλά μόνο PEVE.

Επίσης, έγινε προσπάθεια σύνθεσης κατά συστάδες πολυμερούς με αντίστροφη σειρά των δύο συστάδων, δηλαδή PMeOx-b-PEVE. Η σύνθεση αυτή δεν ήταν εφικτή, διότι με την ολοκλήρωση του πολυμερισμού της PMeOx και με την προσθήκη του EVE για την συνέχεια του πολυμερισμού λάμβανε χώρα η καταβύθιση της PMeOx. Αυτό συμβαίνει, διότι η PMeOx είναι αδιάλυτη στον EVE.

3.4.3. Σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών PEVE-b-PPhOx

Για τη σύνθεση των κατά συστάδες συμπολυμερών PEVE-b-PPhOx έγινε χρήση του συστήματος απαρχητή / ενεργοποιητή Cp_2ZrMe_2 / $[Me_2NHPh]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ **(3)**. Αρχικά λαμβάνει χώρα ο κατιοντικός πολυμερισμός του EVE και αφού αυτός ολοκληρωθεί, στη συνέχεια με διαδοχική προσθήκη της PhOx ολοκληρώνεται ο πολυμερισμός. Η αντίδραση λαμβάνει χώρα σύμφωνα με την εικόνα 21 (Παράρτημα Ι, σελ. 188).

Τα μοριακά χαρακτηριστικά των κατά συστάδες συμπολυμερών PEVE-b-PPhOx που συντέθηκαν με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή **(3)**, συγκεντρώνονται στον πίνακα που ακολουθεί.

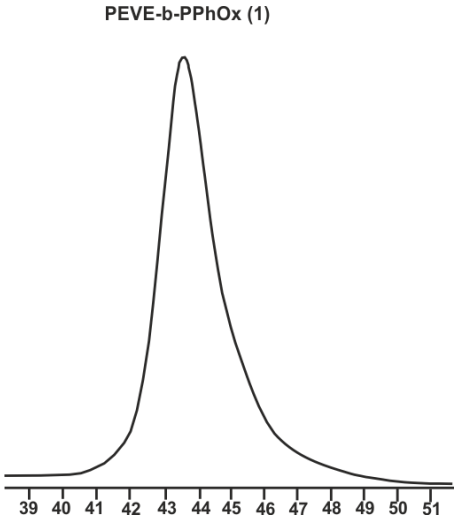
Πίνακας 35. Μοριακά χαρακτηριστικά κατά συστάδες συμπολυμερών PEVE-b-PPhOx με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή Cp_2ZrMe_2 / $[Me_2NHPh]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (1b).

Δείγμα	**1**	**2**	**3**	**4**	
$M_{w(\theta\varepsilon\omega\rho.)}$	20000	50000	50000	50000	
% Απόδοση	100	100	100	--	
M_w	32700	31500	59100	45100	6600
M_w/M_n	1,2	1,19	1,29	1,48	--
[1]PEVE % w/w	40,4	31,6	7,0	100,0	--
[1]PPhOx % w/w	59,6	68,4	93,0	0,0	--
PEVE % w/w $_{(\theta\varepsilon\omega\rho.)}$	50,0	20,0	10,0	80,0	
PPhOx % w/w $_{(\theta\varepsilon\omega\rho.)}$	50,0	80,0	90,0	20,0	

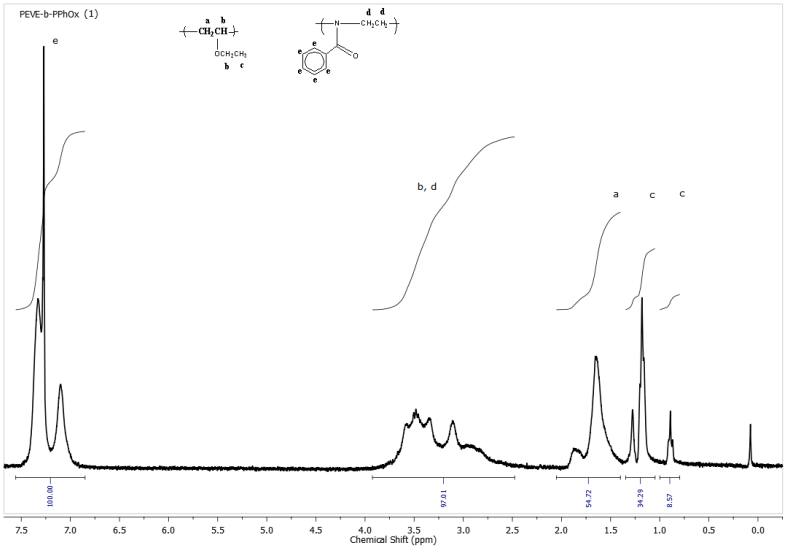
[1]Από μετρήσεις NMR.

.

Μία πρώτη προσπάθεια για τη σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών PEVE-b-PPhOx αποτελεί το δείγμα 1, όπου οι πειραματικές τιμές του % ποσοστού w/w είναι σχετικά κοντά με τη θεωρητική τιμή. Η επιτυχημένη σύνθεση επιβεβαιώνεται και από το GPC χρωματογράφημα καθώς και από το NMR φάσμα.



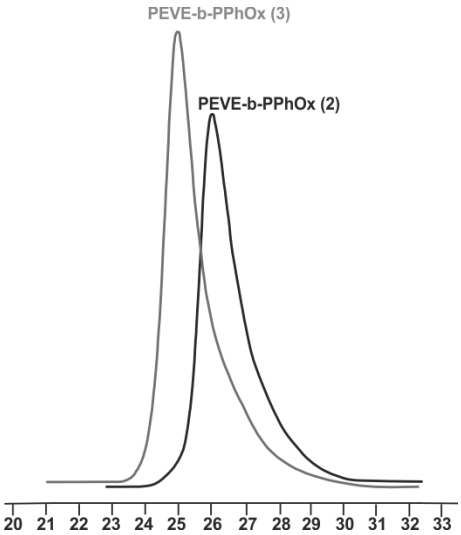
Σχήμα 59: Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών του δείγματος PEVE-b-PPhOx (1). (Πίνακας 35)



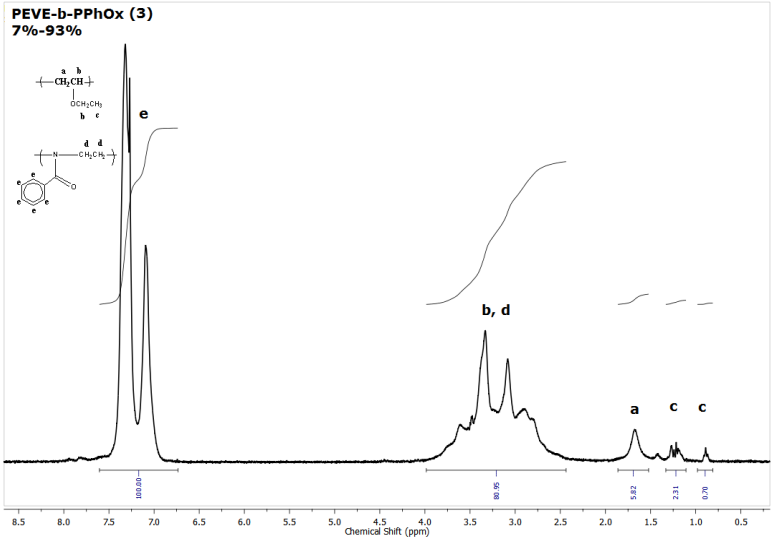
Σχήμα 60: Φάσμα 1H-NMR του δισυσταδικού πολυμερούς PEVE-b-PPhOx (1). (Πίνακας 35)

Στη συνέχεια συντέθηκαν δύο δείγματα με ποσοστά PEVE μικρότερα από 50% w/w (δείγμα 2 και 3) και ένα δείγμα με ποσοστό PEVE μεγαλύτερο από 50% w/w (δείγμα 4). Όσον αφορά τα δείγματα 2 και 3 όπως φαίνεται και από τα αντίστοιχα χρωματογραφήματα αποκλεισμού μεγεθών καθώς και από τα

^{1}H NMR φάσματα που ακολουθούν η σύνθεσή τους είναι επιτυχημένη και τα θεωρητικά % ποσοστά w/w των δύο συστάδων είναι σχετικά κοντά με τα πειραματικά αποτελέσματα.



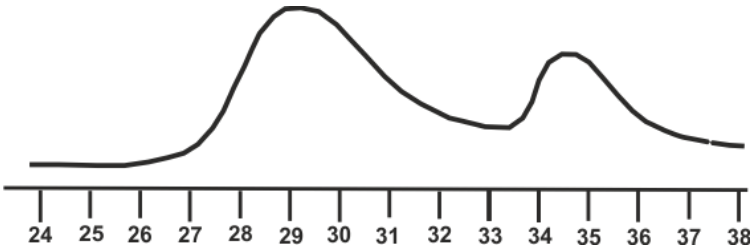
Σχήμα 61: Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών των δειγμάτων PEVE-b-PPhOx (2) και (3). (Πίνακας 35)



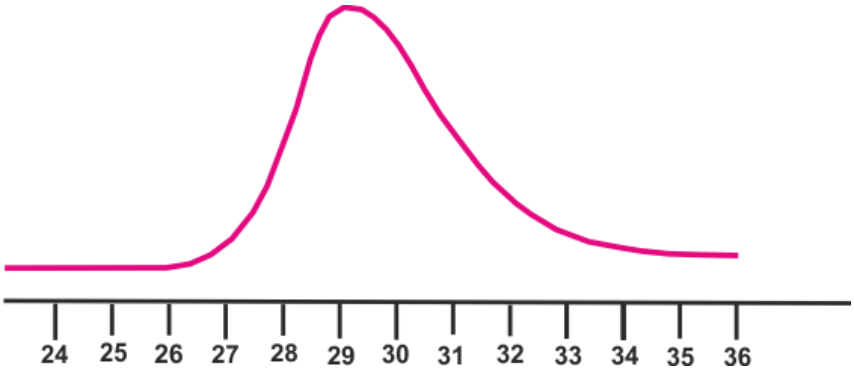
Σχήμα 62: Φάσμα 1H-NMR του δισυσταδικού πολυμερούς PEVE-b-PPhOx (3). (Πίνακας 34)

Το δείγμα (4), στο τελικό χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών εμφανίζει δύο κορυφές. Οι κορυφές αυτές διαχωρίζονται με διαιθυλαιθέρα, αλλά όχι πλήρως. Πιο συγκεκριμένα, το χρωματογράφημα του διαλυτού στον διαιθυλαιθέρα τμήματος του πολυμερούς αποκαλύπτει μόνο την πρώτη κορυφή με M_W=45100, ενώ από το αντίστοιχο ^{1}H NMR φάσμα φαίνεται να υπάρχει μόνο PEVE και καθόλου PPhOx. Όσον αφορά το αδιάλυτο στον διαιθυλαιθέρα τμήμα του πολυμερούς, στο χρωματογράφημά του

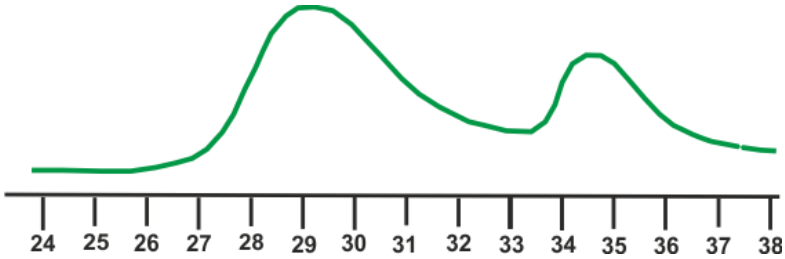
εμφανίζονται και οι δύο κορυφές του αρχικού πολυμερούς, πράγμα που σημαίνει ότι δεν έγινε κάποιος διαχωρισμός. Με άλλα λόγια, στην περίπτωση του δείγματος του PEVE-b-PPhOx όπου η % w/w αναλογία της συστάδας του PEVE είναι μεγαλύτερη από 50%, η αντίδραση του πολυμερισμού οδηγεί σε μίγμα προϊόντων. Το φαινόμενο αυτό πιθανότατα να οφείλεται σε αντιδράσεις τερματισμού του βινυλαιθέρα.



Σχήμα 63: Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών του δείγματος PEVE-b-PPhOx (4) το οποίο οδηγεί σε μίγμα προϊόντων. (Πίνακας 35)



Σχήμα 64: Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών του δείγματος PEVE-b-PPhOx (4), μετά από καθαρισμό του δείγματος με αιθέρα, όπου παρουσιάζεται το διαλυτό στον αιθέρα κλάσμα του πολυμερούς και από το 1H NMR διαπιστώνουμε ότι πρόκειται για PEVE.



Σχήμα 65: Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών του δείγματος PEVE-b-PPhOx (4), μετά από καθαρισμό του δείγματος με αιθέρα, όπου παρουσιάζεται το αδιάλυτο στον αιθέρα κλάσμα του πολυμερούς.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΡΙΣΥΣΤΑΔΙΚΩΝ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΑΠΟ Pε-CL, PMeOx ή PPhOx ΚΑΙ PEVE

4.1. Σύνθεση τρισυσταδικού συμπολυμερούς Pε-CL-b-PMeOx-b-PEVE

Για τη σύνθεση των κατά συστάδες συμπολυμερών Pε-CL-b-MeOx-b-PEVE έγινε χρήση του συστήματος απαρχητή / ενεργοποιητή Cp_2ZrMe_2 / $[Ph_3C]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ **(1c)**. Αρχικά λαμβάνει χώρα ο πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου της ε-CL και αφού αυτός ολοκληρωθεί, στη συνέχεια με διαδοχική προσθήκη της MeOx συνεχίζεται ο πολυμερισμός και τέλος προστίθεται ο EVE όπου ολοκληρώνεται πολυμερισμός. Η αντίδραση λαμβάνει χώρα σύμφωνα με την εικόνα 22 (Παράρτημα Ι, σελ. 189).

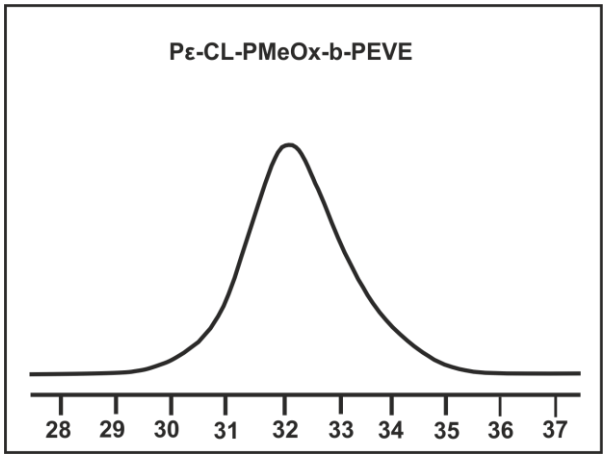
Τα μοριακά χαρακτηριστικά του κατά συστάδες συμπολυμερούς Pε-CL-b-PMeOx-b-PEVE που συντέθηκε με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή **(1c)**, συγκεντρώνονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 36. Μοριακά χαρακτηριστικά του κατά συστάδες συμπολυμερούς Pε-CL-b-PMeOx-b-PEVE.

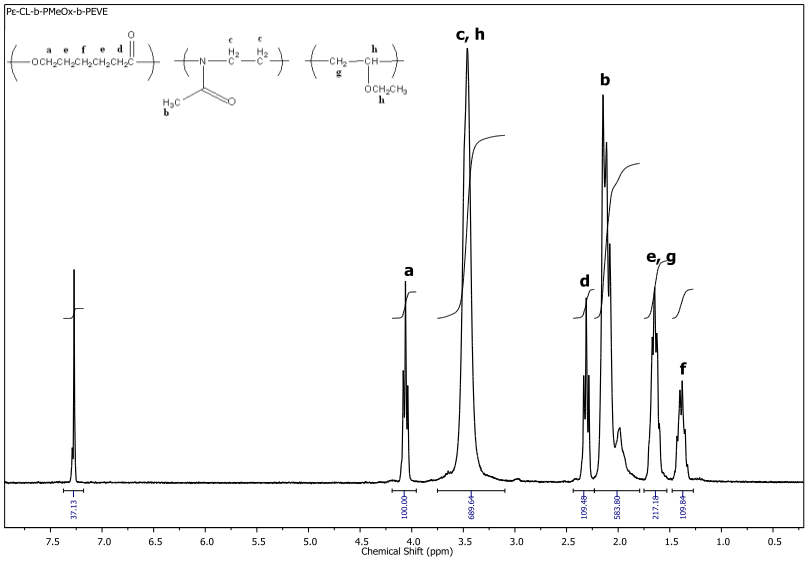
	Pε-CL-b-pMeOx-b-PEVE
M_w	4380
M_w/M_n	1,08
Pε-CL % w/w $_{(theor)}$	15,0
PPhOx % w/w $_{(theor)}$	58,0
PEVE % w/w $_{(theor)}$	27,0
Pε-CL % w/w	18,7
PPhOx % w/w	55,0
PEVE % w/w	26,3

- Σχεδόν ποσοτικός πολυμερισμός.

Η επιτυχημένη σύνθεση του εν λόγω συμπολυμερούς είναι εμφανής τόσο από το χρωματογράφημα όσο και από το φάσμα NMR που ακολουθούν.



Σχήμα 66: Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών του τρισυσταδικού συμπολυμερούς Pε-CL-b-PMeOx-b-PEVE.



Σχήμα 67: Φάσμα ^{1}H-NMR του τρισυσταδικού συμπολυμερούς Pε-CL-b-PMeOx-b-PEVE.

4.2. Σύνθεση τρισυσταδικού συμπολυμερούς Pε-CL-b-PPhOx-b-PEVE

Για τη σύνθεση των κατά συστάδες συμπολυμερών Pε-CL-b-PPhOx-b-PEVE έγινε χρήση του συστήματος απαρχητή / ενεργοποιητή Cp_2ZrMe_2 / $[Ph_3C]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ **(1c)**. Αρχικά λαμβάνει χώρα ο πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου της ε-CL και αφού αυτός ολοκληρωθεί, στη συνέχεια με διαδοχική προσθήκη της PhOx συνεχίζεται ο πολυμερισμός με κατιοντικό πολυμερισμό αυτής και τέλος προστίθεται ο EVE όπου λαμβάνει χώρα κατιοντικός πολυμερισμός. Η αντίδραση λαμβάνει χώρα σύμφωνα με το εικόνα 23 (Παράρτημα Ι, σελ. 189).

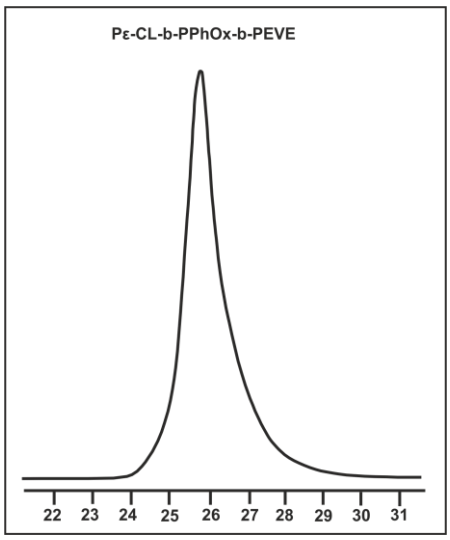
Τα μοριακά χαρακτηριστικά του κατά συστάδες συμπολυμερούς Pε-CL-b-PPhOx-b-PEVE που συντέθηκε με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή **(1c)**, συγκεντρώνονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 37. Μοριακά χαρακτηριστικά του κατά συστάδες συμπολυμερούς Pε-CL-b-PPhOx-b-PEVE.

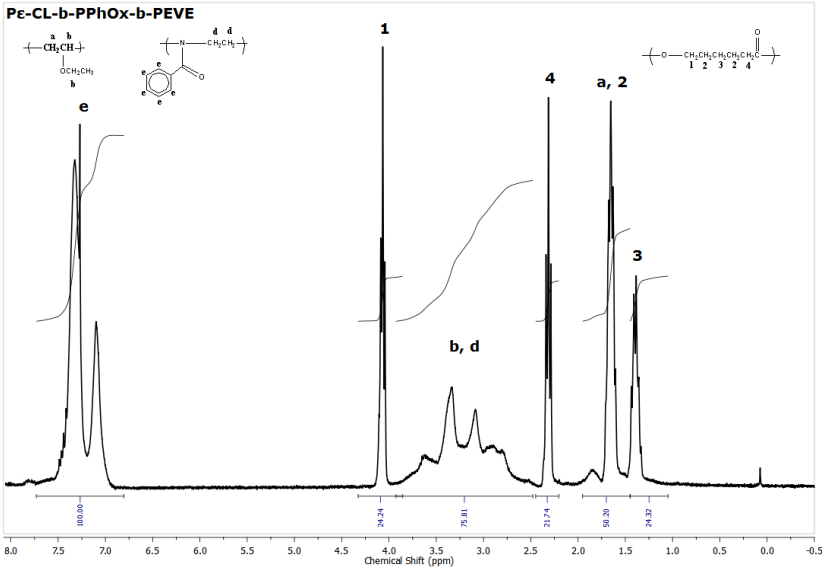
	Pε-CL-b-pPhOx-b-PEVE
M_w	41600
M_w/M_n	1,16
Pε-CL % w/w $_{(theor)}$	15,0
PPhOx % w/w $_{(theor)}$	58,0
PEVE % w/w $_{(theor)}$	27,0
Pε-CL % w/w	22,5
PPhOx % w/w	49,7
PEVE % w/w	27,8

- Σχεδόν ποσοτικός πολυμερισμός.

Η επιτυχημένη σύνθεση του εν λόγω συμπολυμερούς είναι εμφανής τόσο από το χρωματογράφημα όσο και από το φάσμα NMR που ακολουθούν.



Σχήμα 68: Χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών του τρισυσταδικού συμπολυμερούς Pε-CL-b-PPhOx-b-PEVE.



Σχήμα 69: Φάσμα 1H-NMR του τρισυσταδικού συμπολυμερούς Pε-CL-b-PPhOx-b-PEVE.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής μελετήθηκε ο κατιοντικός πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου της MeOx και της PhOx με τη χρήση ζιρκονοκενικών και αφνοκενικών πρόδρομων απαρχητών σε συνδυασμό με φθοριωμένους αρυλοβορανικούς ενεργοποιητές. Στην περίπτωση της MeOx χρησιμοποιήθηκαν τα Cp_2ZrMe_2 / $B(C_6F_5)_3$ (1a) και $(t\text{-butylCp})_2HfMe_2$ / $[Me_2NHPh]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (4b). Το σύστημα (4b) φαίνεται να είναι πιο αποτελεσματικό στον πολυμερισμό της MeOx λόγω της επίδρασης του απαρχητή στον συγκεκριμένο ενεργοποιητή, με άλλα λόγια το ανιόν που προέρχεται από τον ενεργοποιητή (b) ελαχιστοποιεί τις αλληλεπιδράσεις κατιόντων-ανιόντων και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την αυξημένη δραστικότητα του απαρχητή. Στην περίπτωση της PhOx τα $(t\text{-butylCp})_2HfMe_2$ / $[Me_2NHPh]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (4b), Cp_2ZrMe_2 / $[Me_2NHPh]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (1b), $(t\text{-butylCp})_2ZrMe_2$ / $[Me_2NHPh]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (3b), $(t\text{-butylCp})_2TiMe_2$ / $[Me_2NHPh]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (5b) και Cp_2HfMe_2 / $[Me_2NHPh]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (1b). Εδώ φαίνεται να παίζει ρόλο το μέγεθος του μετάλλου του απαρχητή (απόδοση 100% με το Hf που είναι μεγαλύτερο από Ti και Zr) όταν υποκαταστάτης είναι το ογκώδες (t-butylCp)-. Αντιθέτως, στην περίπτωση που υποκαταστάτες είναι τα Cp, το Hf που είναι μεγαλύτερο θα είναι λιγότερο συσσωματωμένο με αποτέλεσμα να είναι πιο επιρρεπές σε αντιδράσεις τερματισμού (στην περίπτωση του (t-butylCp)- υπερισχύει η στερεοχημική παρεμπόδιση έναντι των αντιδράσεων τερματισμού).

Στη συνέχεια, ακολούθησαν πειράματα κινητικής μελέτης του πολυμερισμού της MeOx με τα συστήματα (1a) και (4b), από τα οποία γίνεται αντιληπτό ότι υπάρχει εξάρτηση της κινητικής του πολυμερισμού από τη φύση του φθοριωμένου αρυλοβορανίου (του ανιόντος που σχηματίζει), το οποίο αλληλεπιδρά με το κατιόν του μεταλλοκενίου. Επιπροσθέτως, έχουμε την εμφάνιση αντιδράσεων τερματισμού, για τον λόγο αυτό στην περίπτωση του συστήματος (1a), που παρουσιάζει πιο αργή κινητική, οι πολυμερισμοί δεν είναι ποσοτικοί και τα μοριακά βάρη είναι χαμηλότερα από τα στοιχειομετρικά.

Ακόμη, το γεγονός ότι το μοριακό βάρος στον πολυμερισμό με το σύστημα (4b), συνεχίζει να αυξάνεται και μετά την ολοκλήρωση του πολυμερισμού υποδεικνύει την ύπαρξη αντιδράσεων μεταφοράς αλυσίδας.

Από τα πειράματα κινητικής μελέτης του πολυμερισμού της PhOx με τα συστήματα (1b) και (4b), παρατηρούμε ότι με το σύστημα (1b) έχουμε χρόνο επώασης, γεγονός το οποίο αποδίδεται στο σχηματισμό διμεθυλανιλίνης. Η ουδέτερη διμεθυλανιλίνη αλληλεπιδρά με το κατιόν του μεταλλοκενίου, διότι καλύπτει την έντονη ανεπάρκεια του μεταλλικού κέντρου σε ηλεκτρονιακό νέφος και ο πολυμερισμός λαμβάνει χώρα μέσω ενός πιο αργού σταδίου έναρξης με αποτέλεσμα να παρατηρείται χρόνος επώασης. Αντιθέτως, στην περίπτωση του συστήματος (4b) δεν παρουσιάζεται αυτό το φαινόμενο αφού αλλάζει ο απαρχητής (οι ογκώδεις υποκαταστάτες του απαρχητή εμποδίζουν τις ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ μετάλλου-αμίνης). Επίσης, απουσιάζουν οι αντιδράσεις μεταφοράς αλυσίδας αφού το μέγιστο μοριακό βάρος επιτυγχάνεται με τη μέγιστη απόδοση του πολυμερισμού.

Ακολούθησε η παρασκευή στατιστικών συμπολυμερών των δύο οξαζολινών με το σύστημα (1b) για τον υπολογισμό του λόγου δραστικότητας, από όπου προκύπτει ότι ο λόγος δραστικότητας της MeOx είναι πολύ μεγαλύτερος από την PhOx. Συνεπώς, σχηματίζεται ένα είδος «ψεύδο» κατά συστάδες συμπολυμερές. Επίσης, διεξήχθη μελέτη της αυτό-οργάνωσης των στατιστικών συμπολυμερών από όπου φαίνεται στην περίπτωση που το συμπολυμερές έχει μεγαλύτερο ποσοστό υδρόφοβου συστατικού να σχηματίζει πιο καλά καθορισμένα μικύλλια, μικρότερου μεγέθους, σε σχέση με πολυμερές το οποίο έχει μεγαλύτερο ποσοστό υδρόφιλου τμήματος, όπου έχουμε μεγαλύτερες διαστάσεις των αλυσίδων των μικυλλίων και όχι τόσο καλά καθορισμένες δομές. Από την θερμοσταθμική ανάλυση των στατιστικών συμπολυμερών είναι φανερό πως δεν υπάρχει σαφής διαχωρισμός των κορυφών των δύο συστατικών αφού το δείγμα είναι πιο ομογενοποιημένο σε σχέση με ένα αντίστοιχο κατά συστάδες συμπολυμερές. Η παρατήρηση αυτή, ενισχύεται από την σχετικά υψηλή τιμή της κορυφής 1 στην περίπτωση των στατιστικών συμπολυμερών, λόγο αναμιξιμότητας των δύο συστάδων.

Έγινε προσπάθεια σύνθεσης κατά συστάδες συμπολυμερούς PMeOx-b-PPhOx και PPhOx-b-PMeOx με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή (t-

butylCp)$_2$HfMe$_2$ / [Me$_2$NHPh]$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ (4b). Στην περίπτωση που την πρώτη συστάδα αποτέλεσε η MeOx προέκυψε μίγμα πολυμερών, πιθανότατα εξαιτίας της εκκίνησης του πολυμερισμού με το πιο δραστικό μονομερές, το οποίο είναι πιο επιρρεπές σε αντιδράσεις τερματισμού. Αντιθέτως, στην περίπτωση του PPhOx-b-PMeOx προκύπτει μίγμα πολυμερών το οποίο διαχωρίζεται στα συστατικά του και απομονώνεται το επιθυμητό συμπολυμερές.

Συντέθηκαν κατά συστάδες συμπολυμερή Pε-CL-b-PMeOx με τα συστήματα (t-butylCp)$_2$ZrMe$_2$ / [Me$_2$NHPh]$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ (3b), Ind$_2$ZrMe$_2$ / [Me$_2$NHPh]$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ (6b), (t-butylCp)$_2$ZrMe$_2$ / B(C$_6$F$_5$)$_3$ (3a), Cp$_2$ZrMe$_2$ / [Ph$_3$C]$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ (1c). Στην περίπτωση των συστημάτων (3a) και (1c) παραλαμβάνεται μίγμα πολυμερών, γεγονός το οποίο πιθανότατα να οφείλεται στην αργή κινητική του πολυμερισμού της ε-CL εξαιτίας των ογκωδών υποκαταστατών των ενεργοποιητών σε συνδυασμό με τις αντιδράσεις τερματισμού της MeOx. Ακόμη, συντέθηκαν συμπολυμερή Pε-CL-b-PMeOx με το σύστημα Cp$_2$ZrMe$_2$ / B(C$_6$F$_5$)$_3$ (1a) για διάφορες συγκεντρώσεις της ε-CL. Τα συμπολυμερή που προκύπτουν εμφανίζουν διευρυμένες κατανομές μοριακών βαρών και χαμηλές αποδόσεις, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στο φαινόμενο ενδομοριακών ή διαμοριακών αντιδράσεων μετεστεροποίησης της ε-CL.

Με τον ίδιο τρόπο συντέθηκαν κατά συστάδες συμπολυμερή Pε-CL-b-PPhOx με το σύστημα Cp$_2$ZrMe$_2$ / [Ph$_3$C]$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ (1c). Στην περίπτωση που το θεωρητικό ποσοστό της συστάδας της ε-CL είναι υψηλό, παρατηρείται μίγμα συμπολυμερών πιθανόν λόγω της μεγαλύτερης ποσότητας της ε-CL η οποία υπόκεινται σε ενδομοριακές ή διαμοριακές αντιδράσεις μετεστεροποίησης.

Ακολούθησε η σύνθεση ομοπολυμερούς EVE με το σύστημα Cp$_2$ZrMe$_2$ / [Me$_2$NHPh]$^+$[B(C$_6$F$_5$)$_4$]$^-$ (1b) για τον προσδιορισμό των βέλτιστων συνθηκών πολυμερισμού του. Εν συνεχεία, συντέθηκαν κατά συστάδες συμπολυμερή του EVE με PhOx με το ίδιο σύστημα και για διάφορες αναλογίες των δύο συστάδων. Στις περιπτώσεις όπου το % ποσοστό του EVE ήταν μέχρι 50% οι πολυμερισμοί ήταν επιτυχημένοι. Αντιθέτως, στην περίπτωση όπου το % ποσοστό του EVE ήταν μεγαλύτερο του 50%, προέκυψε μίγμα πολυμερών.

Τέλος, συντέθηκαν τρισυσταδικά συμπολυμερή Pε-CL-b-PPhOx-b-PEVE και Pε-CL-b-PPhOx-b-PEVE με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή Cp_2ZrMe_2 / $[Ph_3C]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (1c).

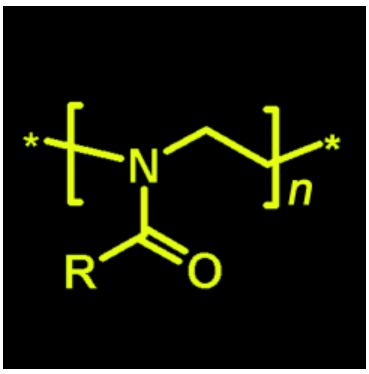
Συντμήσεις – Αρκτικόλεξα – Ακρωνύμια

Ακρωνύμια και ανάπτυξή τους

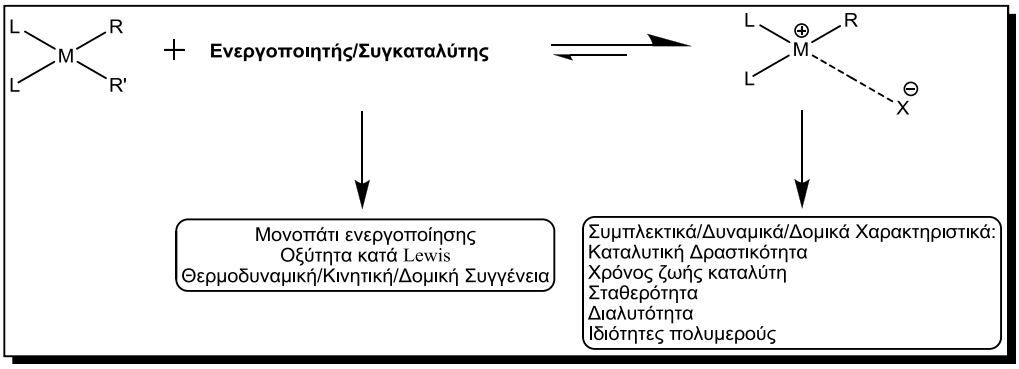
CROP	Cationic Ring Opening Polymerization
LCST	Lower Critical Solution Temperature
MeOx	Methyl Oxazoline
PhOx	Phenyl Oxazoline
Zr	Zirconium
Hf	Hafnium
ε-CL	ε-Caprolactone
EVE	Ethyl Vinyl Ether
PP	Poly propylene
MAO	Methylaluminoxane
LLDPE	Linear Low Density Poly Ethylene
T_g	Glass Transition Temperature
MMA	Methyl Methacrylate
δ-VL	δ-Valerolactone
POx	Poly(oxazolines)
MeTsO	Methyl p-toluenesulfonate
M_w	Molecular Weight
M_n	Number Average Molecular Weight
PEG	Polyethylene glycol
DSPE	1,2-Distearoyl-phosphatidyl ethanolamine
PTM	Polymer Tethered Membranes
PMeOx	Polymethyl oxazoline
PPhOx	Polyphenyl oxazoline
TBDPS	tert-butyldiphenylsilyl
MPS	Mononuclear Phagocyte System
DMF	Dimehtylformamide
DMSO	Dimethylsulfoxide
PVA	Polyvinyl alcohol
DNA	Deoxyribonucleic acid
RNA	Ribonucleic acid

PEI	Polyethyleneimine
PEO	Polyethylene oxide
PLLA	Poly L Lactic Acid
PTX	Paclitaxel
FDA	Food and Drug Administration
PBuOx	Poly(butyl oxazoline)
BOC	tert-Butyloxycarbonyl
PPhOx	Poly(phenyl oxazoline)
CP	Cloud Point
PhOx	Phenyl Oxazoline
SEC	Size Exclusion Chromatography
DLS	Dynamic Light Scattering
TEM	Transmission Electron Microscopy
PCPropOx	Poly(Cyclopropyl oxazoline)
PnPropOx	Poly(2-n-propyl-2-oxazoline)
PiPropOx	Poly(2-isopropyl-2-oxazoline)
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
GC	Gas Chromatography
GPC	Gel Permeation Chromatography
POSS	Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane
T_{cp}	Cloud Point Temperature
F_2PhOx	2-(m-difluorophenyl)-2-oxazoline
AFM	Atomic Force Microscopy
MALDI TOF MS	Matrix-assisted laser desorption-ionization time-of-flight mass spectrometry
FT IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy

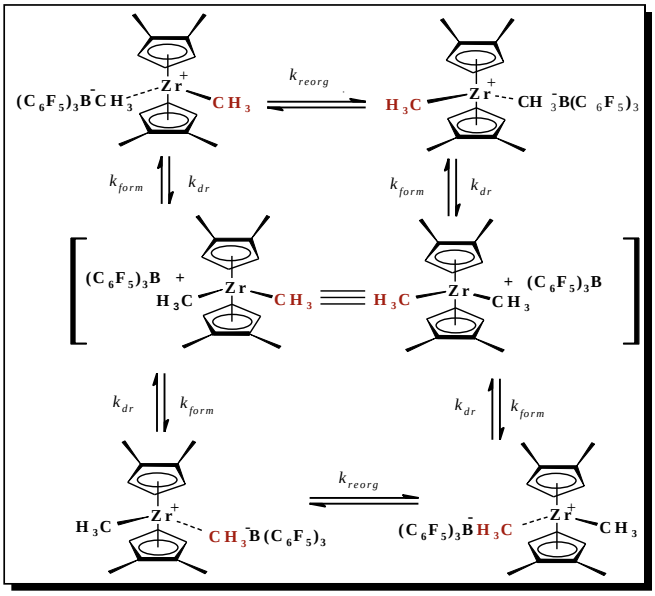
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι



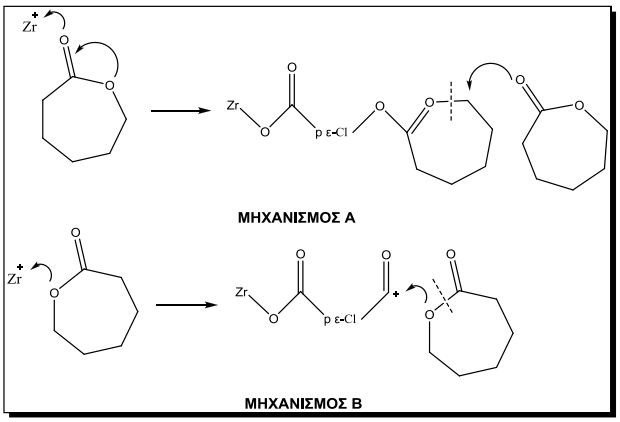
Εικόνα 1: Σχηματική αναπαράσταση μίας μονομερικής μονάδας 2-R-2-οξαζολίνης, όπου R ένας υποκατάστατης



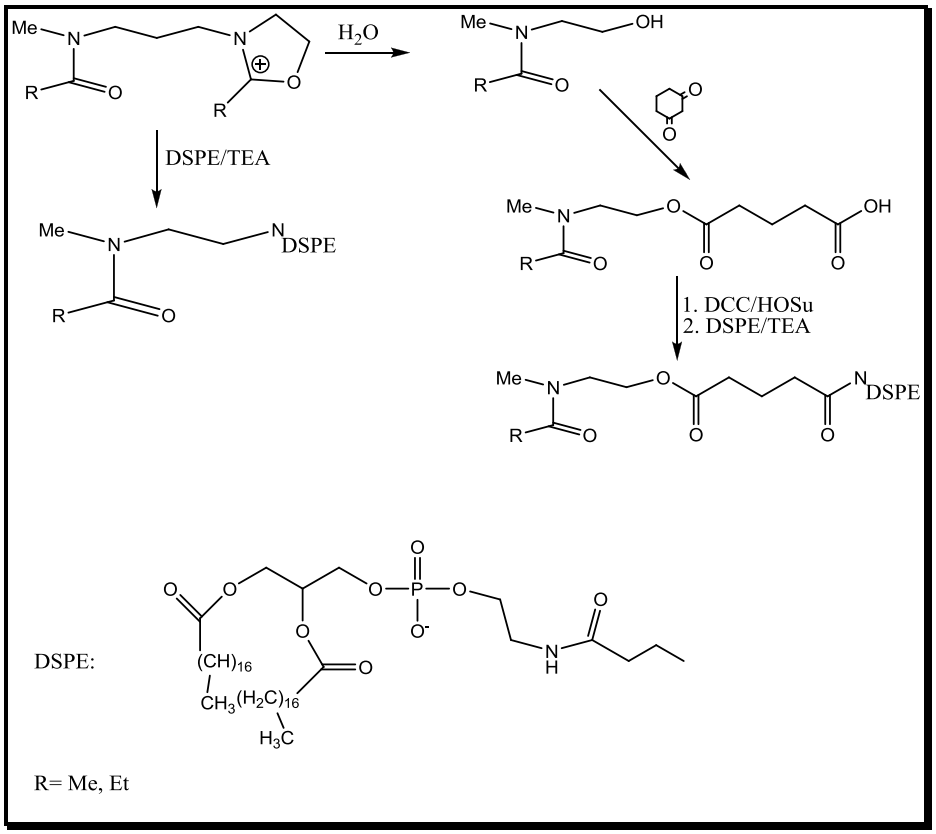
Εικόνα 2: Αλληλεπίδραση πρόδρομης μορφής καταλύτη – συγκαταλύτη.



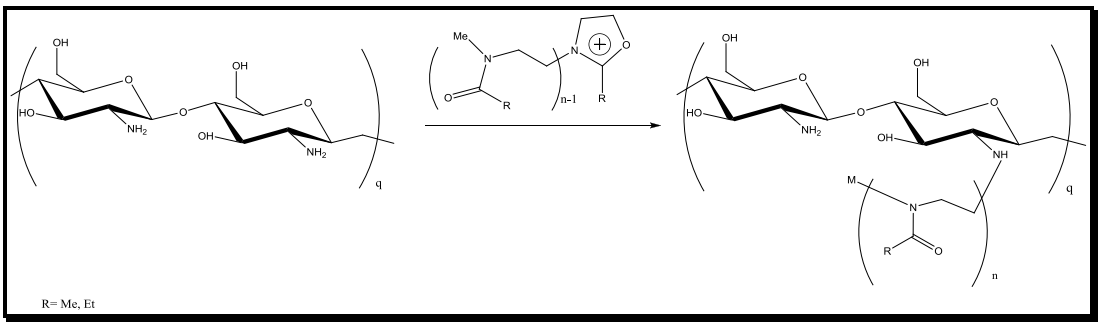
Εικόνα 3: Κινητικές πορείες του ζεύγους μεταλλοκενικού κατιόντος – βορανικού ανιόντος, σε διάλυμα.



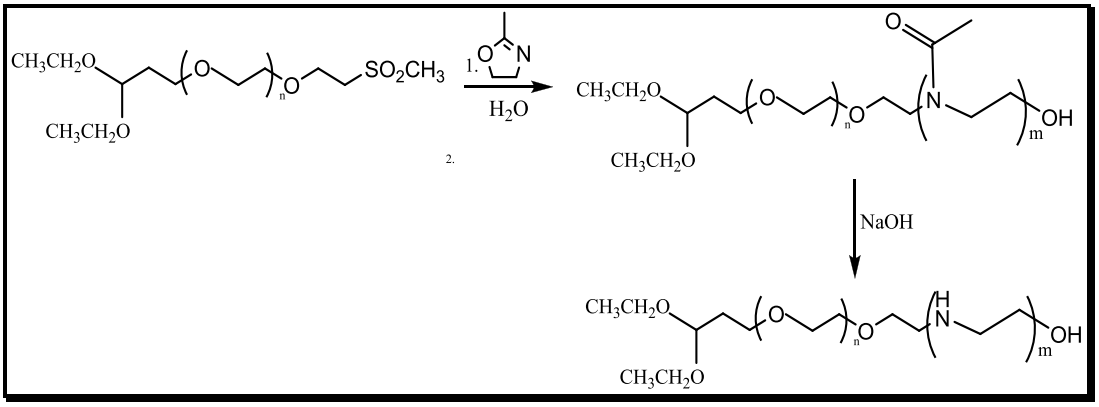
Εικόνα 4: Προτεινόμενοι μηχανισμοί για τον πολυμερισμό της ε-CL με τη χρήση ζιρκονοκενικού καταλυτικού συστήματος.



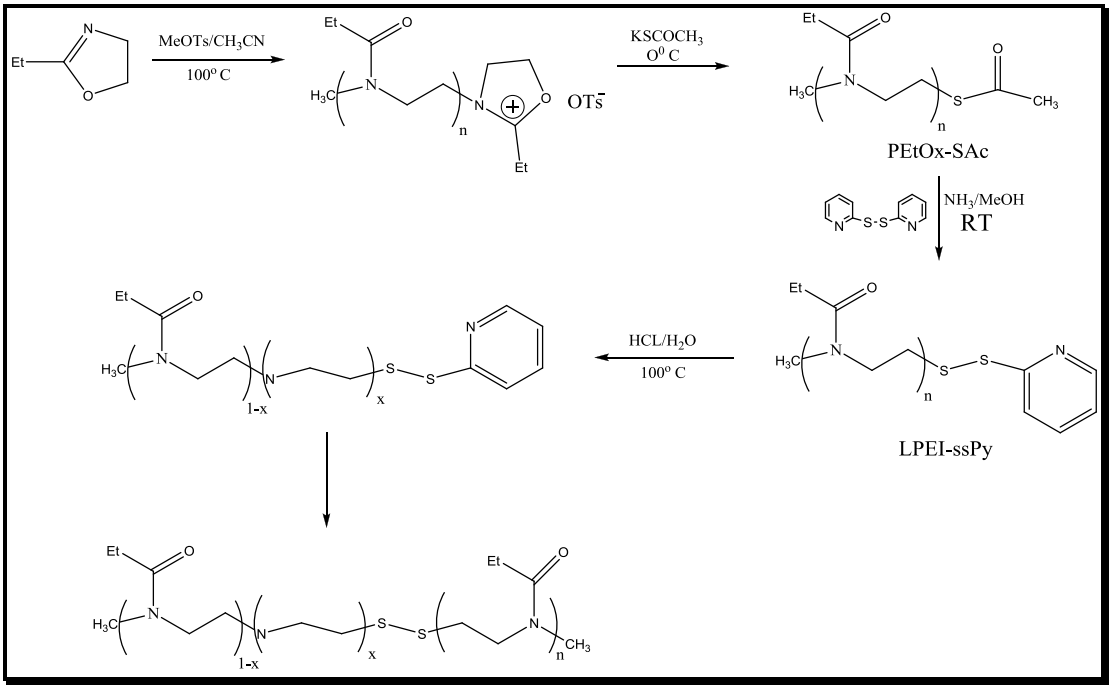
Εικόνα 5: Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης της πολυ(2-οξαζολίνης)/DSPE (DSPE=δι-στεαροϋλφωσφατιδυλαιθανολαμίνη, TEA=τριαιθανολαμίνη, DCC=N,N'-δικυκλοεξυλοκαρβοδιιμίδιο, HOSu=N-υδροξυηλεκτριμίδιο).



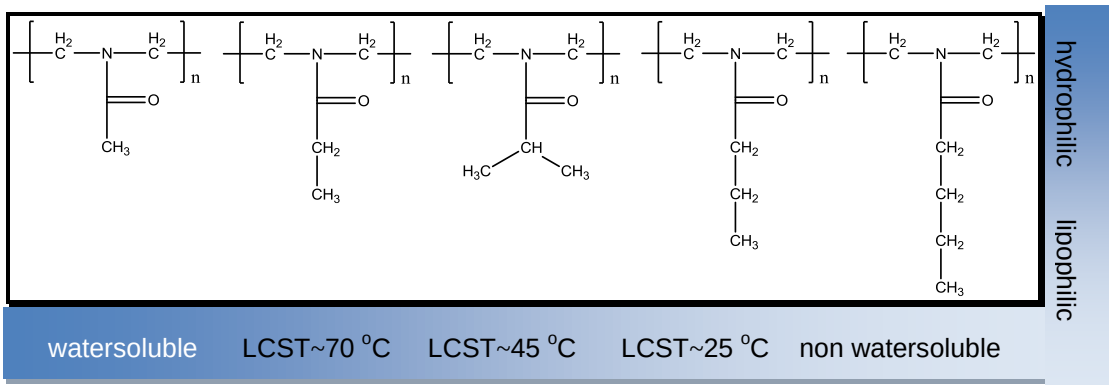
Εικόνα 6: Σύνθεση χιτινικών παραγώγων αποτελούμενων από πλευρικές αλυσίδες πολυ(2-αλκυλ-2-οξαζολίνης).



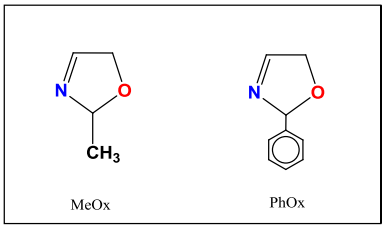
Εικόνα 7: Σύνθεση συμπολυμερούς PEG-b-PEI δια μέσου PMeOx.



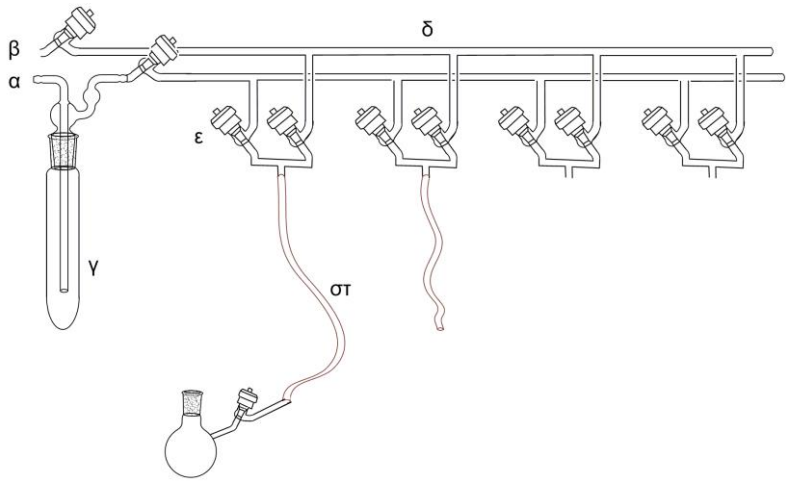
Εικόνα 8: Σύνθεση της πολυ(2-αιθυλ-2οξαζολίνης)-b-πολυ(αιθυλενοϊμίνης).



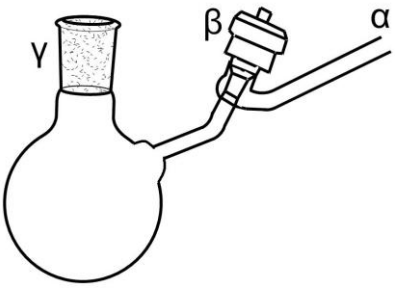
Εικόνα 9: Η ομόλογη σειρά των πολυ(2-αλκυλ-2-οξαζολινών) στην οποία καταμερίζεται το πολικό αμιδικό μοτίβο κατά σειρά μειούμενης διαλυτότητας στο νερό καθώς αυξάνεται το μήκος της 2-άλκυλο πλευρικής ομάδας. Οι πολυοξαζολίνες με ενδιάμεσο μήκος πλευρικών ομάδων εμφανίζουν θερμοκρασιακή εξάρτηση για την διάλυση τους (lower critical solution temperature,LCST).



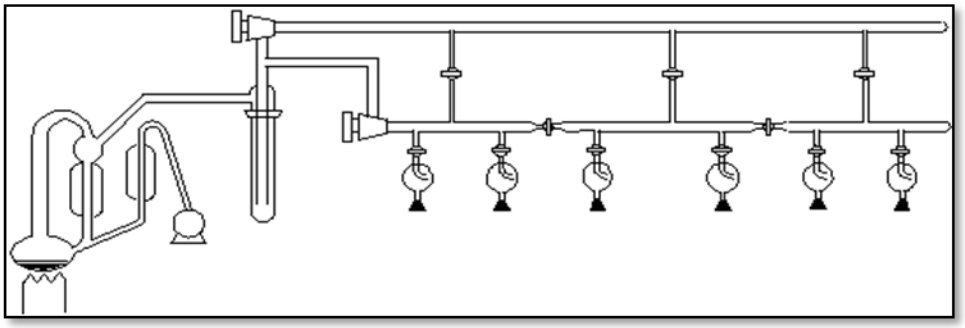
Εικόνα 10: των μονομερών της οξαζολίνης που χρησιμοποιήθηκαν.



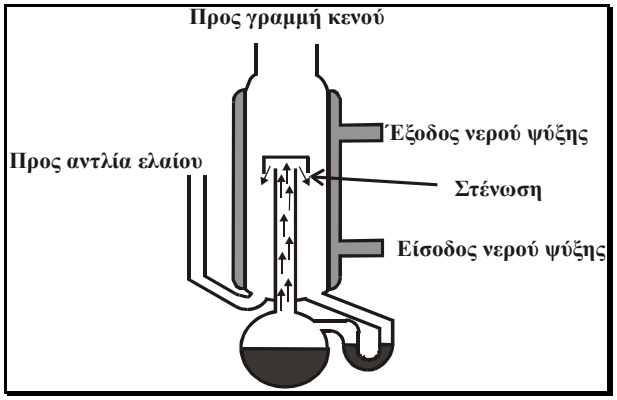
Εικόνα 11: α. προσαρμόζεται αντλία κενού, β. παρέχεται αδρανές αέριο, γ. παγίδα υγρού αζώτου, δ. γραμμή εργασίας, ε. ειδική διπλή στρόφιγγα Teflon, στ. ειδικός σωλήνας από αδρανή πολυμερικά υλικά



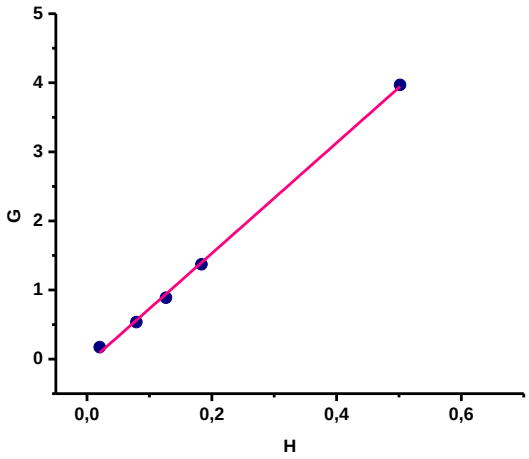
Εικόνα 12: Φιάλη τύπου Schlenk. Από το σημείο Α η φιάλη προσαρμόζεται στη γραμμή αργού κενού. Στο σημείο Β υπάρχει στρόφιγγα Teflon, ενώ στο σημείο Γ η φιάλη φέρει εσμυρισμένο στόμιο.



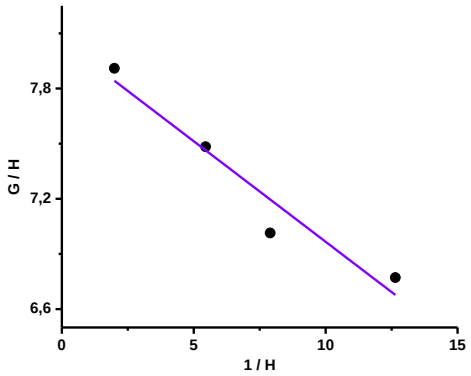
Εικόνα 13: Σχηματική αναπαράσταση γραμμής υψηλού κενού.



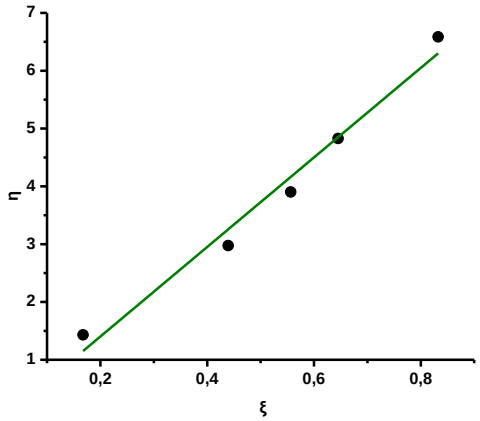
Εικόνα 14: Σχηματική αναπαράσταση αντλίας διαχύσεως ατμών υδραργύρου.



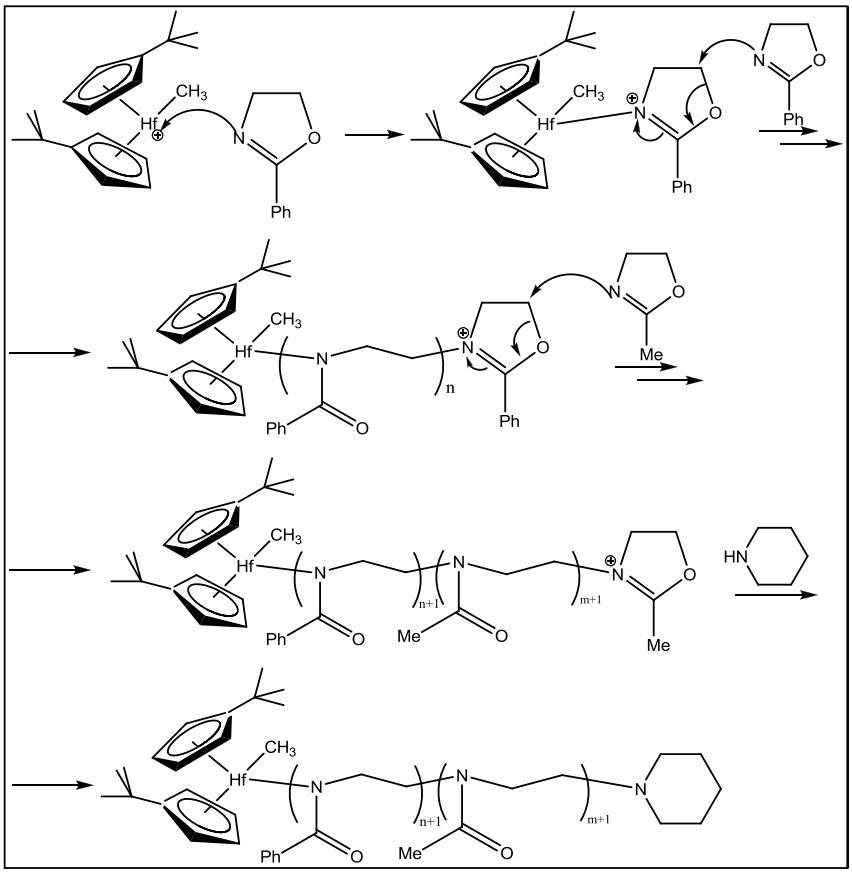
Εικόνα 15: Γραφική παράσταση για την εύρεση των λόγων δραστικότητας με τη μέθοδο Finemann - Ross (F – R).



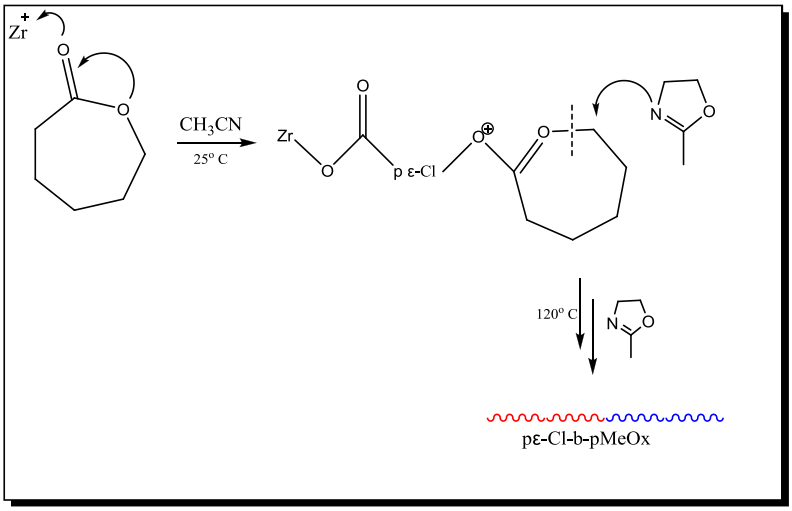
Εικόνα 16: Γραφική παράσταση για την εύρεση των λόγων δραστικότητας με τη μέθοδο αντίστροφης Finemann - Ross (i F – R).



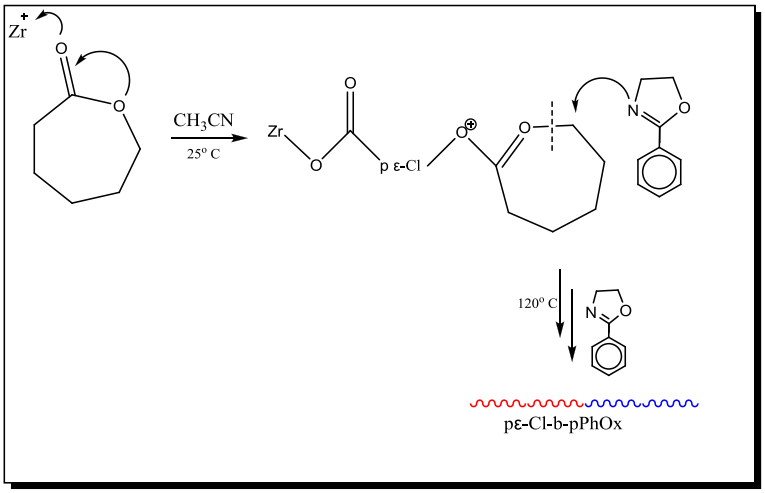
Εικόνα 17: Γραφική παράσταση για την εύρεση των λόγων δραστικότητας με τη μέθοδο Kelen – Tüdos (K – T).



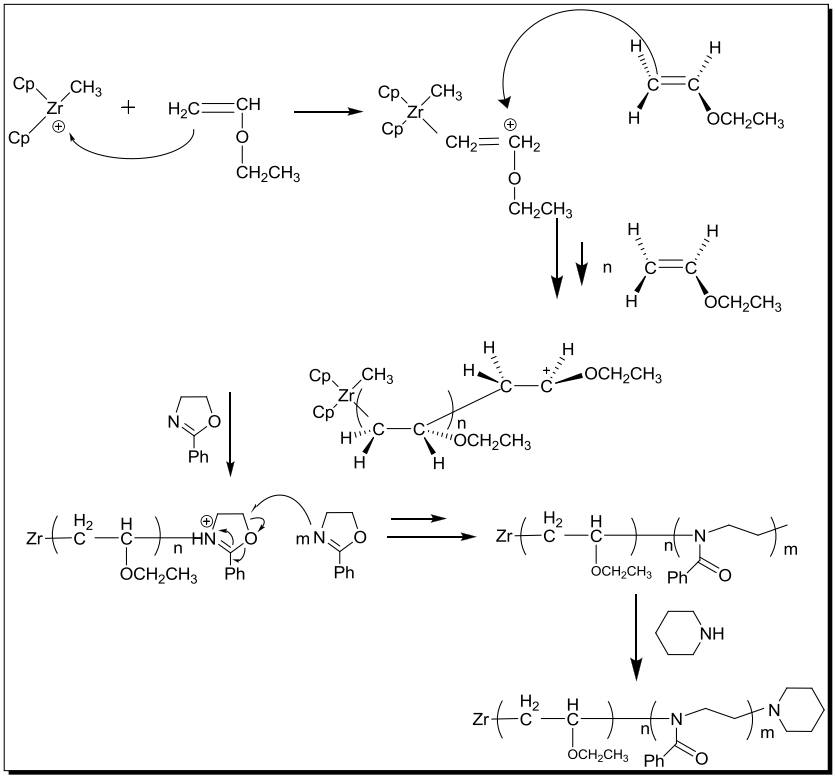
Εικόνα 18: Κατιοντικός πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου της PhOx και της MeOx για την σύνθεση του κατά συστάδες συμπολυμερούς PPhOx-b-PMeOx με το σύστημα απαρχητή / ενεργοποιητή (4b).



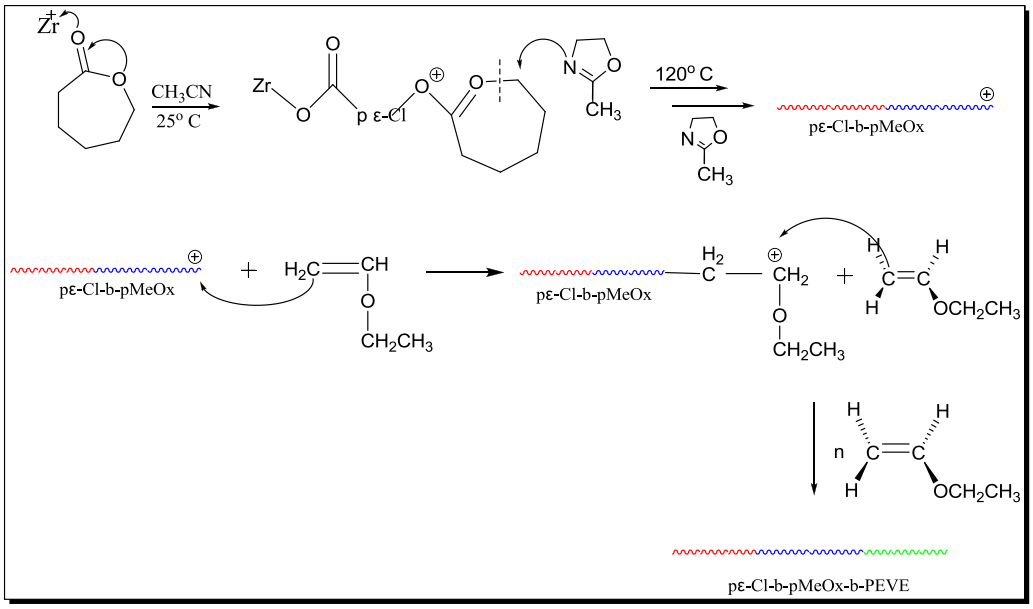
Εικόνα 19: Αντίδραση σύνθεσης του πολυμερούς Pε-CL-b-PMeOx.



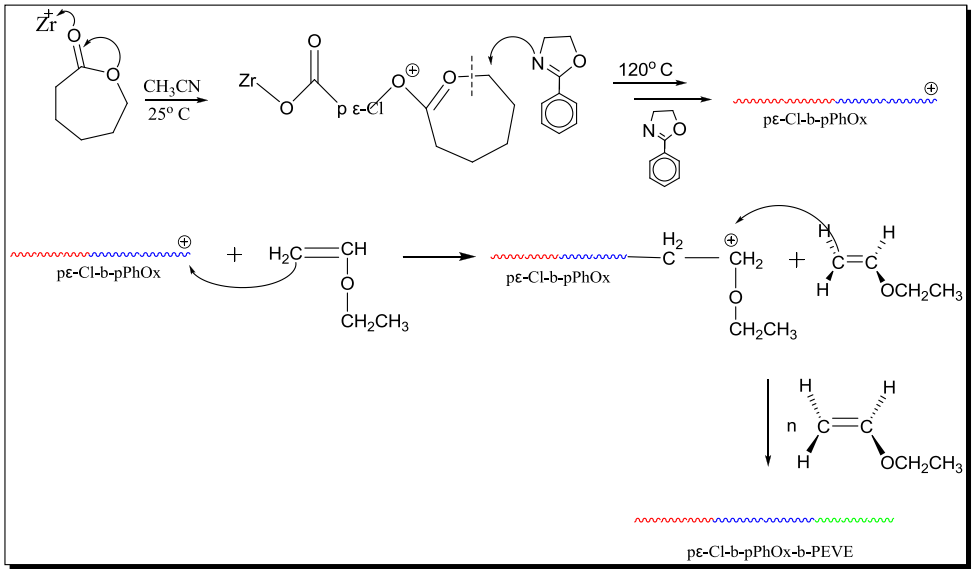
Εικόνα 20: Αντίδραση σύνθεσης του πολυμερούς Pε-CL-b-PPhOx.



Εικόνα 21: Αντίδραση σύνθεσης του πολυμερούς PEVE-b-PPhOx.



Εικόνα 22: Αντίδραση σύνθεσης του κατά συστάδες συμπολυμερούς Pε-CL-b-PMeOx-b-PEVE.



Εικόνα 23: Αντίδραση σύνθεσης του κατά συστάδες συμπολυμερούς Pε-CL-b-PPhOx-b-PEVE.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

[1] A.M. Ansari, P.V. Scaria, M.C. Woodle, *Polymers for delivering Peptides and Small Molecules In Vivo*, WO 2003-US2710, 2003.

[2] P.Y. Shao, B.C. Wang, Y.Z. Wang, J. Li, Y.Q. Zhang, The Application of Thermosensitive Nanocarriers in Controlled Drug Delivery, *J. Nanomater.*, 2011; DOI: 10.1155/2011/389640.

[3] H. Wei, S.-X. Cheng, X.-Z. Zhang, R.-X. Zhuo, Thermo-sensitive polymeric micelles based on poly(*N*-isopropylacrylamide) as drug carriers, *Prog. Polym. Sci.*, 2009, vol. 34, p. 893.

[4] G. Li, L. Guo, S. Ma, Self-assembly and drug delivery behaviors of thermo-sensitive poly(*t*-butyl acrylate)-*b*-poly(*N*-isopropylacrylamide) micelles, *J. Appl. Polym. Sci.,* 2009, vol. 113, p. 1364.

[5] R. Liu, M. Fraylich, B.R. Saunders, Thermoresponsive copolymers: from fundamental studies to applications, *Colloid Polym. Sci.,* 2009, vol. 287, p. 627.

[6] H.G. Schild, Poly(N-isopropylacrylamide): experiment, theory and application, *Prog. Polym. Sci.*, 1992, vol. 17, p. 163.

[7] E.S. Gil, S.M. Hudson, Stimuli-reponsive polymers and their bioconjugates, *Prog. Polym. Sci.*, 2004, vol. 29, p. 1173.

[8] S. Aoshima, S. Kanaoda, Synthesis of Stimuli-Responsive Polymers by Living Polymerization: Poly(N-Isopropylacrylamide) and Poly(Vinyl Ether)s, *Adv. Polym. Sci.*, 2008, vol. 210, p. 169.

[9] J.-F. Lutz, Polymerization of oligo(ethylene glycol) (meth)acrylates: Toward new generations of smart biocompatible materials, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2008, vol. 46, p. 3459.

[10] J.-F. Lutz, Thermo-Switchable Materials Prepared Using the OEGMA-Platform, *Adv. Mater.,* 2011, vol. 23, p. 2237.

[11] R. Hoogenboom, Poly(2-oxazoline)s: A Polymer Class with Numerous Potential Applications, *Angew. Chem. Int. Ed.,* 2009, vol. 48, p. 7978.

[12] R. Hoogenboom, H. Schlaad, Bioinspired Poly(2-oxazoline)s, *Polymers*, 2011, vol. 3, p. 467.

[13] C. Weber, R. Hoogenboom, U.S. Schubert, Temperature responsive bio-compatible polymers based on poly(ethylene oxide) and poly(2-oxazoline)s, *Prog. Polym. Sci.,* 2012, vol. 37, p. 686.

[14] N. Adams, U.S. Schubert, Poly(2-oxazolines) in biological and biomedical application contexts, *Adv. Drug Delivery Rev.,* 2007, vol. 59, p. 1504.

[15] M.M. Bloksma, C. Weber, I.Y. Perevyasko, A. Kuse, A. Baumgertel, A. Vollrath, R. Hoogenboom, U.S. Schubert, Poly(2-cyclopropyl-2-oxazoline): From Rate Acceleration by Cyclopropyl to Thermoresponsive Properties, *Macromolecules*, 2011, vol. 44, p. 4057.

[16] P. Joon-Sik, K. Kzauni, Comprehensive and Accurate Control of Thermosensitivity of Poly(2-alkyl-2-oxazoline)s via Well-Defined Gradient or Random Copolymerization, *Macromolecules*, 2007, vol. 40, p. 3599.

[17] H. Uyama, S. Kobayashi, A Novel Thermo-Sensitive Polymer. Poly(2-*iso*-propyl-2-oxazoline), *Chem. Lett.,* 1992, vol. 21, p. 1643.

[18] P. Lin, C. Clash, E.M. Pearce, K. Kwei, M.A. Aponte, Solubility and miscibility of poly(ethyl oxazoline), *J. Polym. Sci.,Part B: Polym. Phys.,* 1988, vol. 26, p. 603.

[19] Lichkus, A.M., Painter, P.C., Coleman, M.M., Hydrogen bonding in polymer blends. 5. Blends involving polymers containing methacrylic acid and oxazoline groups, *Macromolecules*, 1988, vol. 21, p. 2636.

[20] S. Kobayashi, T. Igarashi, Y. Moriuchi, T. Seagusa, Block copolymers from cyclic imino ethers: a new class of nonionic polymer surfactant, *Macromolecules,* 1986, vol. 19, p. 535.

[21] M. Miyamoto, K. Aoi, T. Seagusa, Poly[(acylimino)alkylene] block copolymers having perfluoroalkyl hydrophobic blocks. Synthesis and surfactant properties, *Macromolecules,* 1989, vol. 22, p. 3540.

[22] Y. Chujo, K. Sada, T. Seagusa, Cobalt(III) bipyridyl-branched polyoxazoline complex as a thermally and redox reversible hydrogel, *Macromolecules,* 1993*,* vol. 26, p. 6320.

[23] E.P.Jr. Moore, *Polypropylene Handbook*, Hanser Publishers, Munich, 1998

[24] A. Andresen, H.G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, H.J. Vollmer, Halogen-Free Soluble Ziegler Catalysts for the Polymerization of Ethylene. Control of Molecular Weight by Choice of Temperature[‡], *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.*, 1976, vol. 15, p. 630.

[25] H. Sinn, W. Kaminski, H.J. Vollmer, R. Woltd, “Living Polymers” on Polymerization with Extremely Productive Ziegler Catalysts[‡], *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.*, 1980, vol. 19, p. 390.

[26] F.R.W.P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H.H. Britzinger, *ansa*-Metallocene Derivatives : IV. Synthesis and molecular structures of chiral *ansa*-titanocene derivatives with bridged tetrahydroindenyl ligands, *J. Organom. Chem.*, 1982, vol. 232, p. 233.

[27] J.A. Ewen, R.L. Jones, A. Razavi, J.P. Ferrara, Syndiospecific propylene polymerizations with Group IVB metallocenes, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, vol. 110, p. 6255.

[28] A. Zambelli, P. Longo, A. Grassi, Isotactic polymerization of propene: homogeneous catalysts based on group 4 metallocenes without methylalumoxane, *Macromolecules*, 1989, vol. 22, p. 2186.

[29] A.G. Massey, A.J. Park, Perfluorophenyl derivatives of the elements : I. Tris(pentafluorophenyl)boron, *Organomet. Chem.*, 1964, vol. 2, p. 245.

[30] A.G. Massey, A.J. Park, Perfluorophenyl derivatives of the elements : VII. further studies on tris(pentafluorophenyl)boron, *Organomet. Chem.*, 1966, vol. 5, p. 218.

[31] X. Yang, C.L. Stern, T.J. Marks, Cationic Zirconocene Olefin Polymerization Catalysts Based on the Organo-Lewis Acid Tris(pentafluorophenyl)borane. A Synthetic,Structural, Solution Dynamic, and Polymerization Catalytic Study, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, vol. 116, p. 10015.

[32] J.A. Ewen, M.J. Elder, Eur. Petent Appl. 0,427,697, 1991; U.S. Pat. 5,561,092, 1996

[33] Y.-X. Chen, S. Yang, C.L. Stern, T.J. Marks, Organo-Lewis Acids As Cocatalysts in Cationic Metallocene Polymerization Catalysis. Unusual Characteristics of Sterically Encumbered Tris(perfluorobiphenyl)borane, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, vol. 118, p. 12451.

[34] L. Li, T.J. Marks, New Organo-Lewis Acids. Tris(β-perfluoronaphthyl)borane (PNB) as a Highly Active Cocatalyst for Metallocene-Mediated Ziegler−Natta α-Olefin Polymerization, *Organometallics*, 1998, vol. 17, p. 3996.

[35] T.J. Marks, L. Li, E.Y.-X. Chen, M.H. McAdon, P.N. Nickias, PCT Int. Appl. WO 99/06412, 1999.

[36] J.C.W. Chien, W.-M. Tsai, M.D. Rausch, Isospecific polymerization of propylene catalyzed by rac-ethylenebis(indenyl)methylzirconium cation, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, vol. 113, p. 8570.

[37] X. Yang, C.L. Stern, T.J. Marks, Models for organometallic molecule-support complexes. Very large counterion modulation of cationic actinide alkyl reactivity, *Organometallics*, 1991, vol. 10, p. 840.

[38] E.Y.-X. Chen, T.J. Marks, Cocatalysts for Metal-Catalyzed Olefin Polymerization: Activators, Activation Processes, and Structure−Activity Relationships, *Chem. Rev.*, 2000, vol. 100, p. 1391.

[39] R. Grubbs, G.W. Coates, α-Agostic Interactions and Olefin Insertion in Metallocene Polymerization Catalysts, *Acc. Chem. Res.*, 1996, vol. 29, p. 85.

[40] P.A. Deck, T.J. Marks, Cationic Metallocene Olefin Polymerization Catalysts. Thermodynamic and Kinetic Parameters for Ion Pair Formation, Dissociation, and Reorganization, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, vol. 117, p. 6128.

[41] A.R. Siedle, R.A. Newmark, Stereochemical nonrigidity in metallocenium ions, *J. Organomet. Chem.* 1995, vol. 497, p. 119.

[42] J. Sanderson, *Dynamic NMR Spectroscopy*; Academic Press: New York, 1982, pp 77.

[43] J.J. Eisch, S.I. Pombrick, S. Gurtzgen, R. Rieger, W. Uzick, *Catalysts design for Tailor-made Polyolefins,* Elsevier, Tokyo 1994, p.201-235.

[44] P.A. Deck, S. L. Beswick, T.J. Marks, Highly Electrophilic Olefin Polymerization Catalysts. Quantitative Reaction Coordinates for Fluoroarylborane/Alumoxane Methide Abstraction and Ion-Pair Reorganization in Group 4 Metallocene and "Constrained Geometry" Catalysts, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, vol. 120, p. 1772.

[45] P.A. Deck, T.J. Marks, Cationic Metallocene Olefin Polymerization Catalysts. Thermodynamic and Kinetic Parameters for Ion Pair Formation, Dissociation, and Reorganization, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, vol. 117, p. 6128.

[46]. V. Kotzabasakis, K. Kostakis, M. Pitsikalis, N. Hadjichristidis, D.J. Lohse, T. Mavromoustakos, C. Potamitis, Polymerization of higher α-olefins using a Cs-symmetry hafnium metallocene catalyst. Kinetics of the polymerization and microstructural analysis, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry,* 2009, vol. 47, p. 4314.

[47]. V. Kotzabasakis, N. Petzetakis, M. Pitsikalis, N. Hadjichristidis, D.J. Lohse, Copolymerization of tetradecene-1 and octene-1 with silyl-protected 10-undecen-1-ol using a Cs-symmetry hafnium metallocene catalyst. A route to functionalized poly(α-olefins), *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry,* 2009, 47, 876.

[48]. Clayfield, T. E. *Kunststoffe-Plast Europe* 1995, vol. 85, p. 9.

[49]. G.L. Brode, J.V. Koleske, *Journal of Macromol. Sci., Pure Applied Chem.* 1972, A6, 1109, β. Perrin, D. E., English, J. P. in Domb, A. J., Kost, J., Wisemann, D. M. (eds): *Handbook of Biodegradable Polymers*, Harwood Academic Publishers, Amsterdam 1997, p.63.

[50]. M. Hayakawa, M. Mitani, T. Yamada, T. Mukaiyama, Living ring-opening polymerization of cyclic carbonate using cationic zirconocene complex as catalyst, *Macromol. Rapid Commun*., 1996, vol. 17, p. 865.

[51]. M. Hayakawa, M. Mitani, T. Yamada, T. Mukaiyama, Living ring-opening polymerization of lactones using cationic zirconocene complex catalysts, *Macromol. Chem. Phys*., 1997, vol. 198, p. 1305.

[52]. Kostakis, K., Mourmouris, S., Karanikolopoulos, G., Pitsikalis, M., Hadjichristidis, N., Ring-opening polymerization of lactones using zirconocene catalytic systems: Block copolymerization with methyl methacrylate, *J of Polym Sci Part A: Polym Chem,* 2007, vol. 45, p. 3524.

[53] D.A. Tomalia, D.P. Sheetz, Homopolymerization of 2-alkyl- and 2-aryl-2-oxazolines, *J Polym Sci Part A: Polym Chem,* 1966, vol. 4, p. 2253.

[54] W. Seeliger, E. Aufderhaar, W. Diepers, R. Feinauer, R. Nehring, W. Their, H. Hellmann, Neuere Synthesen und Reaktionen cyclischer Imidsäureester[‡], Angew *Chem*, 1966, vol. 78, p. 913.

[55] T. Kagiya, S. Narisawa, T. Maeda, K. Fukui, Ring-opening polymerization of 2-substituted 2-oxazolines, *J Polym Sci Part C: Polym Lett*, 1966, vol. 4, p. 441.

[56] T.G. Bassiri, A. Levy, M. Litt, Polymerization of cyclic imino ethers. I. Oxazolines, *J Polym Sci Part C: Polym Lett*, 1967, vol. 5, p. 871.

[57] M. Malmsten, Soft drug delivery systems, *Soft Matter*, 2006, vol. 2, p. 760.

[58] K. Osada, K. Kataoka, Drug and Gene Delivery Based on Supramolecular Assembly of PEG-Polypeptide Hybrid Block Copolymers, *Prog Polym Sci*, 2006, DOI 10.1007/12_084.

[59] G.J.R. Charrois, T.M. Allen, Drug release rate influences the pharmacokinetics, biodistribution, therapeutic activity, and toxicity of pegylated liposomal doxorubicin formulations in murine breast cancer, *Biochim. Biophys. Acta (BBA)-Biomembranes,* 2004, vol. 1663, p. 167.

[60] M. Przybylski, E. Fell, H. Ringsdorf, D.S. Zaharko, Synthesis and characterization of polymeric derivatives of the antitumour agent methotrexate, *Macromol. Chem.,* 1978, vol. 7, p. 1719.

[61] J. Khandare, T. Minko, Polymer–drug conjugates: Progress in polymeric prodrugs, *Prog. Polym. Sci.,* 2006, vol. 31, p. 359.

[62] R.I. Mahato, Water insoluble and soluble lipids for gene delivery, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 2005, vol. 57, p. 699.

[63] H.M. Burt, W.L. Hunter, Drug-eluting stents: A multidisciplinary success story, *Adv. Drug Delivery Rev.*, 2006, vol. 58, p. 350.

[64] M.C. Woodle, C.M. Engbers, S. Zalipsky, New Amphipatic Polymer-Lipid Conjugates Forming Long-Circulating Reticuloendothelial System-Evading Liposomes, *Bioconjug. Chem.*, 1994, vol. 5, p. 493.

[65] S. Zalipsky, C.B. Hansen, J.M. Oaks, T.M. Allen, Evaluation of blood clearance rates and biodistribution of poly(2-oxazoline)-grafted liposomes[‡], *J. Pharm. Sci.*, 1996, vol. 85, p. 133.

[66] E. Sackmann, Supported Membranes: Scientific and Practical Applications, *Science*, 1996, vol. 271, p. 43.

[67] [122a] L. Häeussling, W. Knoll, H. Ringsdorf, F.J. Schmitt, J. Yang, Surface functionalization and surface recognition: Plasmon optical detection of molecular recognition at self assembled monolayers, *Macromol. Symp.,* 1991, vol. 46, p. 145;

[122b.] C. Erdelen, L. Häeussling, R. Naumann, H. Ringsdorf, H. Wolf, J. Yang, M. Liley, J. Spinke, W. Knoll, Surface functionalization and surface recognition: Plasmon optical detection of molecular recognition at self assembled monolayers, *Langmuir*, 1994, vol. 10, p. 1246.

[68] M.L. Wagner, L.K. Tamm, Tethered Polymer-Supported Planar Lipid Bilayers for Reconstitution of Integral Membrane Proteins: Silane-Polyethyleneglycol-Lipid as a Cushion and Covalent Linker, *Biophys. J.*, 2000, vol. 79, p. 1400.

[69] V. Kiessling, J.M. Crane, L.K. Tamm, Transbilayer Effects of Raft-Like Lipid Domains in Asymmetric Planar Bilayers Measured by Single Molecule Tracking, *Biophys. J.,* 2006, vol. 91, p. 3313.

[70] M.L. Wagner, L.K. Tamm, Reconstituted Syntaxin1A/SNAP25 Interacts with Negatively Charged Lipids as Measured by Lateral Diffusion in Planar Supported Bilayers, *Biophys. J.,* 2001, vol. 81, p. 266.

[71] B.A. Cornell, V.L.B. BraachMaksvytis, L.G. King, P.D.J. Osman, B. Raguse, L. Wieczorek, R.J. Pace, A biosensor that uses ion-channel switches*, Nature*, 1997, vol. 387, p. 580.

[72] H. Lang, C. Duschl, H. Vogel, A new class of thiolipids for the attachment of lipid bilayers on gold surfaces, *Langmuir*, 1994, vol. 10, p. 197.

[73] S.M. Schiller, R. Naumann, K. Lovejoy, H. Kunz, W. Knoll, Archaea Analogue Thiolipids for Tethered Bilayer Lipid Membranes on Ultrasmooth Gold Surfaces, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, vol. 42, p. 208.

[74] N. Bunjes, E.K. Schmidt, A. Jonczyk, F. Rippmann, D. Beyer, H. Ringsdorf, P. Graber, W. Knoll, R. Naumann, Thiopeptide-Supported Lipid Layers on Solid Substrates, *Langmuir*, 1997, vol. 13, p.6188.

[75] L.Y. hwang, H. Gotz, W. Knoll, C.J. Hawker, C.W. Frank, Preparation and Characterization of Glycoacrylate-Based Polymer-Tethered Lipid Bilayers on Benzophenone-Modified Substrates, *Langmuir*, 2008, vol. 24, p. 14088

[76] S. Garg. J. Rühe, K. Lüdtke, R. Jordan, C.A. Naumann, Domain Registration in Raft-Mimicking Lipid Mixtures Studied Using Polymer-Tethered Lipid Bilayers Domain Registration in Raft-Mimicking Lipid Mixtures Studied Using Polymer-Tethered Lipid Bilayers, *Biophys. J.*, 2007, vol. 92, p. 1263.

[77] [46a] P.C. Seitz, M.D. Reif, O.V. Konovalov, R. Jordan, M. Tanaka, Modulation of Substrate–Membrane Interactions by Linear Poly(2-methyl-2-oxazoline) Spacers Revealed by X-ray Reflectivity and Ellipsometry, *ChemPhysChem*, 2009, vol. 10, p. 2876;

[46b] R. Jordan, K. Graf, H. Riegler, K.K. Unger, Polymer-supported alkyl monolayers on silica: synthesis and self-assembly of terminal functionalized poly(*N*-propionylethylenimine)s, *Chem. Commun.,* 1996, vol. 9, p. 1025.

[78] A.P. Siegel, M.J. Murcia, M. Johnson, M. Reif, R. Jordan, J. Rühe, C.A. Naumann, Compartmentalizing a lipid bilayer by tuning lateral stress in a physisorbed polymer-tethered membrane, *Soft Matter*, 2010, vol. 6, p. 2723.

[79] V.P. Torchilin, M.I. Papisov, Why do polyethylene glycol-coated liposomes circulate so long?, *J. Liposome Res,* 1994, vol. 4, p. 725-739.

[80] M.C. Woodle, C.M. Engbers, S. Zalipsky, New Amphipatic Polymer – Lipid Conjugates Forming Long-Circulating Reticuloendothelial System-Evading Liposomes, *Biocongugate Chem*, 1994, vol. 5, p. 493-6.

[81] A. Chonn, S.C. Semple, P.R. Cullis, Association of blood proteins with large unilamellar liposomes in vivo. Relation to circulation lifetimes, *J. Biol. Chem,* 1992, vol. 267, p. 18759-65.

[82] T.M. Allen, The use of glycolipids and hydrophilic polymers in avoiding rapid uptake of liposomes by the mononuclear phagocyte system, *Adv. Drug Delivery Rev*, 1994, vol. 13, p. 285.

[83] T. Sato, J. Sunamoto, Recent aspects in the use of liposomes in biotechnology and medicine, *J. Prog. Lipid Res*, 1992, vol. 31, p. 345-372.

[84] M.C. Woodle, D.D. Lasic, Sterically stabilized liposomes, *Biochim. Biophys. Acta,* 1992, vol. 1113, p. 171

[85] A. Gabizon, R. Catane, B. Uziely, B. Kaufman, T. Safra, R. Cohen, F. Martin, A. Huang, Y Barenholz, Prolonged Circulation Time and Enhanced Accumulation in Malignant Exudates of Doxorubicin Encapsulated in Polyethylene-glycol Coated Liposomes, *Cancer Res,* 1994, vol. 54, p. 987-992.

[86] G. Blume, G. Cevc, Molecular mechanism of the lipid vesicle longevity in vivo, *Biochim. Biophys. Acta,* 1993, vol. 1146, p. 157.

[87] D. Needham, T.J. McIntosh, D.D. Lasic, Repulsive interactions and mechanical stability of polymer-grafted lipid membranes, *Biochim. Biophys. Acta*, 1992, vol. 1108, p. 40.

[88] D.D. Lasic, F.J. Martin, A. Gabizon, S.K. Huang, D. Papahadjopoulos, Sterically stabilized liposomes: a hypothesis on the molecular origin of the extended circulation times, *Biochim. Biophys. Acta*, 1991, vol. 1070, p. 187.

[89] C. Delgado, G.E. Francis, D. Fisher, The uses and properties of PEG – linked proteins, *Crit. Rev. Therap. Drug Carrier Syst.,* vol.9, p.249.

[90] N.V. Katre, The conjugation of proteins with polyethylene glycol and other polymers. Altering properties of proteins to enhance their therapeutic potential, *Adv. Drug Delivery Rev.*, 1993, vol. 10, p. 91.

[91] S. Zalipsky, C. Lee, Use of functionalized polyethylene glycols for modification of polypeptides, *Poly(ethylene glycol) Chemistry: Biotechnical and Biomedical Applications,* (J.M. Harris, Ed.), p. 347-370, Plenum Press, New York, 1992

[92] E.W. Merrill, Poly(ethylene oxide) and blood contact: A chronicle of one laboratory, *Poly(Ethylene Glycol) Chemistry: Biotechnical and Biomedical Applications (J.M. Harris, Ed.)*, 1992, p. 199-220, Plenum Press, New York.

[93] G.R. Lianos, M.V. Sefton, Review. Does polyethylene oxide posses a low thrombogenicity?, *J. Biomater. Sci. Polym. Edn.,* vol. 4, p. 381.

[94] K. Aoi, A. Takasu, M. Okada, *Macromol.Chem. Phys.,* 1994, vol. 195, p. 3835.

[95] K. Naka, A. Ohki, S. Maeda, Amphiphilic Block Copolymer-Horseradish Peroxidase Aggregate as a New Polymer-Enzyme Hybrid in Organic Solvents, *Chem Lett,* 1991, p. 1303.

[96] K. Naka, T. Nakamura, A. Ohki, S. Maeda, Aggregates of Amphiphilic Block Copolymers Derived from Poly[(*N*-acylimino)ethylene]s and Their Complexes with Lipase in Water, *Polym. J.,* 1995, vol. 27, p. 1071.

[97] K. Naka, Y. Kubo, A. Ohki, S. Maeda, Aggregate of Amphiphilic Block Copolymer Derived from Poly [(*N*-acylimino)ethylene]s and Guest-Binding Properties for 8-Anilino-1-naphthalenesulfonic Acid, Pyrene, and Enzymes, *Polym J,* 1994, vol. 26, p. 243.

[98] K. Naka, R. Yamashita, T. Nakamura, A. Ohki, S. Maeda, K. Aoi, K. Tsutsumiuchi, M. Okada, Aggregate of a peptide-containing block copolymer with a lipase, *Macromol Rapid Comm*, 1996, vol. 17, p. 269.

[99] K. Naka, R. Yamashita, T. Nakamura, A. Ohki, S. Maeda, K. Aoi, A. Takasu, M. Okada, Chitin-*graft*-poly(2-methyl-2-oxazoline) enhanced solubility and

activity of catalase in organic solvent, *Int J Biol Macromol,* 1998, vol. 23, p. 259.

[100] K. Aoi, A. Takasu, M. Tsuchiya, M. Okada, New chitin-based polymer hybrids, 3. Miscibility of chitin-*graft*-poly(2-ethyl-2-oxazoline) with poly(vinyl alcohol), *Macromol Chem Phys,* 1998, vol. 199, p. 2805.

[101] C. Nardin, M. Winterhalter, W. Meier, Giant Free-Standing ABA Triblock Copolymer Membranes, *Langmuir,* 2000, vol. 16, p. 7708.

[102] M. Winterhalter, C. Hilty, S.M. Bezrukov, C. Nardin, W. Meier, D. Fournier, Controlling membrane permeability with bacterial porins: application to encapsulated enzymes, *Talanta*, 2001, vol. 55, p. 965.

[103] T. Ruysschaert, A.F.P. Sonnen, T. Haefele, W. Meier, M. Winterhalter, D. Fournier, Hybrid Nanocapsules: Interactions of ABA Block Copolymers with Liposomes, *J Am Chem Soc,* 2005, vol. 127, p. 6242.

[104] P. Rigler, W. Meier, Encapsulation of Fluorescent Molecules by Functionalized Polymeric Nanocontainers: Investigation by Confocal Fluorescence Imaging and Fluorescence Correlation Spectroscopy, *J Am Chem Soc,* 2006, vol. 128, p. 367.

[105] A. Graff, M. Sauer, M., P. van Gelder, W. Meier, Supramolecular Chemistry And Self-assembly Special Feature: Virus-assisted loading of polymer nanocontainer, *Proc Natl Acad Sci,* 2002, vol. 8, p. 5064.

[106] K.Y. Lee, I.C. Kwon, S.Y. Jeong, Physicochemical characteristics of poly(2-ethyl-2-oxazoline)/poly(e-caprolactone) block copolymer micelles in water, *Polym Bull*, 2006, vol. 56, p. 385.

[107]. Weberskirch, R., Preuscen, J., Spiess, H.W., Nuyken, O., Design and synthesis of a two compartment micellar system based on the self-association behavior of poly(*N*-acylethyleneimine) end-capped with a fluorocarbon and a hydrocarbon chain, *Macromol Chem Phys,* 2000, vol. 10, p. 995.

[108] Y. Akiyama, A. Harada, Y. Nagasaki, K. Kataoka, Synthesis of Poly(ethylene glycol)-*block*-poly(ethylenimine) Possessing an Acetal Group at the PEG End, *Macromolecules,* 2000, vol. 33, p. 5841.

[109]J.H. Jeong, S.H. Song, D.W. Lim, H. Lee, T.G. Park, DNA transfection using linear poly(ethylenimine) prepared by controlled acid hydrolysis of poly(2-ethyl-2-oxazoline), J Control Release, 2001, vol. 73, p. 391.

[110] C.H. Wang, G.H. Hsiue, Polymer−DNA Hybrid Nanoparticles Based on Folate−Polyethylenimine-*block*-poly(l-lactide), *Bioconjug Chem,* 2005, vol. 16, p. 391.

[111] Z. Zhong, J. Feijen, M.C. Lok, W.E. Hennink, L.V. Christensen, J.W., Yockman, Y. Kim, S. Kim, Low Molecular Weight Linear Polyethylenimine-*b*-poly(ethylene glycol)-*b*-polyethylenimine Triblock Copolymers: Synthesis, Characterization, and in Vitro Gene Transfer Properties, *Biomacromolecules,* 2005, vol. 6, p. 3440.

[112] B. Brissault, A. Kichler, C. Leborgne, O. Danos, H. Cheradame, J. Gau, L. Auvray, C. Guis, Synthesis, Characterization, and Gene Transfer Application of Poly(ethylene glycol-*b*-ethylenimine) with High Molar Mass Polyamine Block, *Biomacromolecules,* 2006, vol. 7, p. 2863.

[113] G.H. Hsiue, H.Z. Chiang, C.H. Wang, T.M. Juang, Nonviral Gene Carriers Based on Diblock Copolymers of Poly(2-ethyl-2-oxazoline) and Linear Polyethylenimine, *Bioconjug Chem,* 2006, vol. 17, p. 781.

[114] R. Luxenhofer, A. Schulz, C. Roques, S. Li, T.K. Bronich, E.v. Batrakova, R. Jordan, A.V. Kabanov., Doubly amphiphilic poly(2-oxazoline)s as high – capacity delivery systems for hydrophobic drugs, *Biomaterials,* 2010, vol. 31, p. 4972.

[115] H. Gelderblom, J. Verweij, K. Nooter, A. Sparreboom, EL. Cremophor, The drawbacks and advantages of vehicle selection for drug formulation, *Eur J Cancer*, 2001, vol. 37, issue 13, p. 1590-8.

[116] KL. Hennenfent, R. Covindan, Novel formulations of taxanes: a review. Old wine in a new bottle?, *Ann Oncol*, 2006, vol. 17, issue 15, p. 735-49.

[117] S. Zalipsky, C.B. Hansen, J.M. Oaks, T.M. Allen, Evaluation of blood clearance rates and biodistribution of poly(2-oxazoline)-grafted liposomes, *J Pharm Sci*, 1996, vol. 85, issue 2, p. 133-7.

[118] M.C. Woodle,C.M. Engbers, S. Zalipsky, New amphipatic polymer – lipid conjugates forming long – circulating reticuloendothelial system – evading liposomes, *Bioconjug Chem,* 1994, vol. 5, issue 6, p.493-6.

[119] R. Konradi, B. Pidhatika, A. Mühlebach, M. Textor, Poly2-methyl-2-oxazoline: a peptide – like polymer for protein – repellent surfaces, *Langmuir*, 2008, vol 24, issue 3, p. 613-6.

[120] F.C. Gaertner, R. Luxenhofer, B. Blechert, R. Jordan, M. Essler, Synthesis, biodistribution and excretion of radiolabeled poly(2-alkyl-2-oxazolines), *J Control Release*, 2007, vol. 119, issue 3, p. 291—300.

[121] R. Hoogenboom, HML. Thijs, D. Wouters, S. Hoeppener, US. Schubert, Tuning solution polymer properties by binary water – ethanol solvent mixtures, *Soft Matter*, 2008, vol. 4, issue 1, p. 103-7.

[122] S.Y. Noskov, G. Lamoureux, B. Roux, Molecular dynamics study of hydration in ethanol – water mixtures using a polarizable force field, *J Phys Chem B*, 2005, vol. 109, issue 14, p. 6705-13.

[123] C.J. Waschinski, J.C. Tiller, Poly(oxazoline)s with Telechelic Antimicrobial Functions, *Biomacromolecules,* 2005, vol. 6, p. 235.

[124] I. Dimitrov, B. Trzebicka, A.H.E. Mueller, A. Dworak, C.B. Tsvetanov, Thermosensitive water-soluble copolymers with doubly responsive reversibly interacting entities, *Prog. Polym. Sci.,* 2007, vol. 32, p. 1275.

[125] M.A.C. Stuart, W.T.S. Huck, J. Genzer, M. Mueller, C. Ober, M. Stamm, G.B. Sukhorukov, I. Szleifer, V.V. Tsukruk, M. Urban, F. Winnik, S. Zauscher, I. Luzinov, S. Minko, Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials, *Nat. Mater.,* 2010, vol. 9, p. 101.

[126] N. Sharon, Carbohydrates as future anti-adhesion drugs for infectious diseases, *Biochim. Biophys. Acta,* 2006, vol. 1760, p. 527.

[127] L.L. Kiessling, J.E. Gestwicki, L.E. Strong, Synthetic Multivalent Ligands as Probes of Signal Transduction, *Angew. Chem., Int. Ed.,* 2006, vol. 45, p. 2348.

[128] D. Cunliffe, S. Pennadam, C. Alexander, Synthetic and biological polymers—merging the interface, *Eur. Polym. J.,* 2004, vol. 40, p. 5.

[129] A.J. Varma, J.F. Kennedy, P. Galgani, Synthetic polymers functionalized by carbohydrates: a review, *Carbohydr. Polym.,* 2004, vol. 56, p. 429.

[130] S.G. Spain, N.R. Cameron, A spoonful of sugar: the application of glycopolymers in therapeutics, *Polym. Chem.,* 2011, vol.2, p. 60.

[131] G. Pasparakis, A. Cockayne, C. Alexander, Control of Bacterial Aggregation by Thermoresponsive Glycopolymers, *J. Am. Chem. Soc.,* 2007, vol. 129, p. 11014.

[132] M. Hetzer, G.J. Chen, C. Barner-Kowollik, M.H. Stenzel, Neoglycopolymers Based on 4-Vinyl-1,2,3-Triazole Monomers Prepared by2 Click Chemistry, *Macromol. Biosci.,* 2010, vol. 10, p. 119.

[133] L. Zhang, J. Bernard, T.P. Davis, C. Barner-Kowollik, M.H. Stenzel, Acid-Degradable Core-Crosslinked Micelles Prepared from Thermosensitive Glycopolymers Synthesized via RAFT Polymerization, *Macromol. Rapid Commun,* 2008, vol. 29, p. 123.

[134] K. Kempe, T. Neuwirth, J. Czaplewska, M. Gottschaldt, R. Hoogenboom, U.S. Schubert, Poly(2-oxazoline) glycopolymers with tunable LCST behavior, *Polym. Chem.,* 2011, vol. 2, p. 1737.

[135] H.M.L. Lambermont-Thijs, J.P.A. Heuts, S. Hoeppener, R. Hoogenboom, U.S. Schubert, Selective partial hydrolysis of amphiphilic copoly(2-oxazoline)s as basis for temperature and pH responsive micelles, *Polym. Chem.,* 2011, vol. 2, p. 313.

[136] T. Seagusa, H. Ikeda, H. Fujii, Crystalline Polyethylenimine, *Macromolecules*, 1972, vol. 5, p. 108.

[137] Y. Chatani, H. Tadokoro, T. Seagusa, H. Ikeda, Structural studies of poly(ethylenimine). 1. Structures of two hydrates of poly(ethylenimine): sesquihydrate and dihydrate, *Macromolecules*, 1981, vol. 14, p. 315.

[138] H.M.L. Lambermont-Thijs, F.S. Van der Woerdt, A. Baumgaertel, L. Bonami, F.E. Du Prez, U.S. Schubert, R. Hoogenboom, Linear Poly(ethylene

imine)s by Acidic Hydrolysis of Poly(2-oxazoline)s: Kinetic Screening, Thermal Properties, and Temperature-Induced Solubility Transitions, *Macromolecules*, 2010, vol. 43, p. 927.

[139] M.M. Bloksma, C. Weber, I.Y. Perevyazko, A. Kuse, A. Baumgärtel, A. Vollrath, R. Hoogenboom, U.S. Schubert, Poly(2-cyclopropyl-2-oxazoline): From Rate Acceleration by Cyclopropyl to Thermoresponsive Properties, *Macromolecules*, 2011, vol. 44, p. 4057.

[140] R. Hoogenboom, H.M.L. Thijs, M.J.H.C. Jochems, B.M. van Lankvelt, M.W.M. Fijten, U.S. Schubert, Tuning the LCST of poly(2-oxazoline)s by varying composition and molecular weight: alternatives to poly(*N*-isopropylacrylamide)?, *Chem. Commun.*, 2008, p. 5758.

[141] F. Meeussen, E. Nies, H. Berghmans, S. Verbrugghe, E. Goethals, F. Du Prez, Phase behaviour of poly(*N*-vinyl caprolactam) in water, *Polymer*, 2000, vol. 41, p. 8597.

[142] M.M. Bloksma, D.J. Bakker, C. Weber, U.S. Schubert, R. Hoogenboom, The Effect of Hofmeister Salts on the LCST Transition of Poly(2-oxazoline)s with Varying Hydrophilicity, *Macromol. Rapid Commun*, 2010, vol. 31, p. 724.

[143] T. Seagusa, H. Ikeda, H. Fujii, Isomerization Polymerization of 2-Oxazoline. IV. Kinetic Study of 2-Methyl-2-oxazoline Polymerization, *Macromolecules*, 1972, vol. 5, p. 359.

[144] T. Seagusa, H. Ikeda, Isomerization Polymerization of 2-Oxazoline. VI. Kinetic Study on the Polymerization of 2-Methyl-2-oxazoline Initiated by Methyl Iodide, *Macromolecules*, 1973, vol. 6, p. 808.

[145]. K. Kempe, M. Lobert, R. Hoogenboom, U.S. Schubert, Synthesis and characterization of a series of diverse poly(2-oxazoline)s, *J. Pol. Science: Part A: Pol. Chem.,* 2009, vol. 47, p. 3829.

[146]. M.W.M. Fijten, J.M. Kranenburg, H.M.L. Thijs, R.M. Paulus, B.M. van Lankvelt, J. de Hullu, M. Springintveld, D.J.G. Thielen, C.A. Tweedie, R. Hoogenboom, K.J. Van Vliet, U.S. Schubert, Synthesis and Structure−Property Relationships of Random and Block Copolymers: A

Direct Comparison for Copoly(2-oxazoline)s, *Macromolecules,* 2007, vol. 40, p. 5879.

[147] A. Levy, M. Litt, Polymerization of cyclic iminoethers. V. 1,3-oxazolines with hydroxy-, acetoxy-, and carboxymethyl-alkyl groups in the 2 position and their polymers, *J Polym Sci Part A: Polym Chem,* 1968, vol. 6, p. 1883.

[148] G. Cai, M.H. Litt, Poly(*N*-acylethylenimine) copolymers containing pendant pentamethyldisiloxanyl groups. I. Synthesis, *J Polym Sci Part A: Polym Chem,* 1992, vol. 30, p. 649.

[149] P. Guinot, L. Bryant, T.Y. Chow, T. Saegusa, Random and block 2-alkyl-2-oxazolines telechelic macromonomers, *Macromol Chem Phys,* 1996, vol. 197, p. 1.

[150] Y. Chujo, K. Sada, K. Matsumoto, T. Saegusa, Synthesis of an amphigel by the terpolymerization of 2-methyl-2-oxazoline, 2-alkyl-2-oxazoline, and bis-oxazoline, *Polym Bull,* 1989, vol. 21, p. 353.

[151] T. Kagiya, T. Matsuda, M. Nakato, R.J. Hirata, Polymerization of 2-Oxazolines. IV. The Structure and the Reactivity of 2-Substituted-2-oxazolines and Oxazolinium Perchlorates, *Macromol Sci Chem,* 1972, vol. 6, p. 1631.

[152] R. Hoogenboom, M.W.M. Fijten, S. Wijnans, A.M.J. Van den Berg, H.M.L. Thijs, U.S. Schubert, High-Throughput Synthesis and Screening of a Library of Random and Gradient Copoly(2-oxazoline)s, *J Comb Chem,* 2006, vol. 8, p. 145.

[153] R. Hoogenboom, H.M.L. Thijs, M.W.M. Fijten, B.M. van Lankvelt, U.S. Schubert, One-pot synthesis of 2-phenyl-2-oxazoline-containing quasi-diblock copoly(2-oxazoline)s under microwave irradiation, *J Polym Sci Part A: Polym Chem,* 2007, vol. 45, p. 416.

[154] A. Dworak, R. Schulz, Star polymers and block copolymers of 2-oxazolines using chloroformates as initiators, *Macromol. Chem.,* 1991, vol. 192, p. 437.

[155] S. Kobayashi, H. Uyama, Y. Narita, J. Ishiyama, Novel multifunctional initiators for polymerization of 2-oxazolines, *Macromolecules*, 1992, vol. 25, p. 3232.

[156] Y. Chang, H. Ji, M. Han, S. Rhee, S. Cheong, M. Yoon, Preparation of Star-Branched Polymers with Cyclotriphosphazene Cores, *Macromolecules,* 1994, vol. 27, p. 1376.

[157] J. Shen, S. Zheng, Comparative studies on miscibility and phase behavior of linear and star poly(2-methyl-2-oxazoline) blends with poly(vinylidene fluoride), *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 2006, vol. 44, p. 942.

[158] K. Kim, Y. Ouchi, Y. Chujo, Synthesis of organic-inorganic star-shaped polyoxazolines using octafunctional silsesquioxane as an initiator, *Polym. Bull.,* 2003, vol. 49, p. 341.

[159] J. Lamba, C. Fraser, Synthesis of Metal-Centered Star-Shaped Polyoxazolines Using Fe(II) and Ru(II) Tris-bipyridine Derivatives as Multifunctional Initiators, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, vol. 119, p. 1801.

[160] J. McAlvin, C. Fraser, Metal-Centered Star Block Copolymers: Amphiphilic Iron Tris(bipyridine)-Centered Polyoxazolines and Their Chemical Fragmentation to Bipyridine-Centered BAB Triblock Copolymers, *Macromolecules*, 1999, vol. 32, p. 1341.

[161] J. McAlvin, S. Scott, C. Fraser, Synthesis of Thermochromic Iron(II) Tris(bipyridine)-Centered Star-Shaped Polyoxazolines and Their Bipyridine-Centered Macroligand Counterparts, *Macromolecules,* 2000, vol. 33, p. 6953.

[162] C. Park, J. McAlvin, C. Fraser, E. Thomas, Iron Cluster and Microstructure Formation in Metal-Centered Star Block Copolymers: Amphiphilic Iron Tris(bipyridine)-Centered Polyoxazolines, *Chem. Mater.*, 2002, vol. 14, p. 1225.

[163] R. Weberskich, R. Hettich, O. Nuyken, D. Schmaljohann, B. Voit, Synthesis of new amphiphilic star polymers derived from a hyperbranched macroinitiator by the cationic ‘grafting from’ method, *Macromol. Chem. Phys.*, 1999, vol. 200, p. 863.

[164] O. Nuyken, R. Weberskich, M. Bortenschlager, D. Schonfelder, Amphiphilic Polymers Based on Poly(2-oxazoline)s – From ABC-Triblock Copolymers to Micellar Catalysis, *Macromol. Symp.*, 2004, vol. 215, p. 215.

[165] P. Banerjee, R. Weissleder, A. Bogdanov, Linear Polyethyleneimine Grafted to a Hyperbranched Poly(ethylene glycol)-like Core: A Copolymer for Gene Delivery, *Bioconjugate Chem.*, 2006, vol. 17, p. 125.

[166] A. Kowalczuk, J. Kronek, K. Bosowska, B. Trzebicka, A. Dworak, Star poly(2-ethyl-2-oxazoline)s – synthesis and thermosensitivity, *Polym. Int.*, 2011, vol. 60, p. 1001.

[167] M. Lobert, R. Hoogenboom, C.A. Fustin, J.F. Gohy, U.S. Schubert, Amphiphilic gradient copolymers containing fluorinated 2-phenyl-2-oxazolines: Microwave-assisted one-pot synthesis and self-assembly in water, *J Polym Sci Part A: Polym Chem,* 2008, vol. 46, p. 5859.

[168] R. Hoogenboom, B.C. Moore, U.S. Schubert, Synthesis of star-shaped poly(ε-caprolactone) *via* 'click' chemistry and 'supramolecular click' chemistry,

Chem Commun, 2006, vol. 38, p. 4010.

[169] H.C. Kolb, M.G. Finn, K.B. Sharpless, Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions, *Angew Chem Int Ed,* 2001, vol. 40, p. 2004.

[170] H.C. Kolb, K.B. Sharpless, The growing impact of click chemistry on drug discovery, *Drug Discovery Today,* 2003, vol. 8, p. 1128.

[171] M.W.M. Fijten, C. Haensch, B.M. Lankvent, R. Hoogenboom, U.S. Schubert, Clickable Poly(2-Oxazoline)s as Versatile Building Blocks, *Macromol Chem Phys,* 2008, vol. 209, p. 1887.

[172] U.W. Gedde, Polymer Physics. Kluwer Academic Publishers, 1999, Chapter 10.

[173] R.E. Wetton, B.J. In Hunt, M.I. James, (eds): Polymer Characterization. Blackie Academic & Professional Publishers, 1993, Chapter 7.

[174] A.W. Coats, J.P. Redfern, Thermogravimetric Analysis: A Review, p. 906-924, 1963.

[175] F. Wiesbrock, R. Hoogenboom, M.A.M. Leenen, M.A.R. Meier, U.S. Schubert, Investigation of the Living Cationic Ring-Opening Polymerization of

2-Methyl-, 2-Ethyl-, 2-Nonyl-, and 2-Phenyl-2-oxazoline in a Single-Mode Microwave Reactor, *Macromolecules*, 2005, 38, 5025-5034.

[176] (a) G.G. Hlatky, D.J. Upton, H.W. Tarner, PCT Int Appl WO 91/09882, 1991, (b) J.C. Stevens, D.R. Neithammer, (Dow Chemicals Co.). U.S. Patent 5, 066, 741, 1991.

[177] S. Igarashi, Representation of composition and blockiness of the copolymer by a triangular coordinate system, *J Polym Sci, Polym Lett Ed*, 1, 359, 1963

[178] HG. Elias, *In Macromolecules*, vol 2, New York, Plenum Press, 1971, p. 761

[179] T. Kagiya, T. Matsuda, M. Nakato, R. Hirata, Polymerization of 2-Oxazolines. IV. The structure and the Reactivity of 2-Substituded-2-oxazolines and Oxazoliniun Perchlorates, *J Macromol Sci Chem*, 1972, vol. 6, p. 1631.

[180] Y. Milonaki, E. Kaditi, S. Pispas, C. Demetzos, Amphiphilic Gradient Copolymers of 2-Methyl- and 2-Phenyl-2-oxazoline: Self-Organization in Aqueous Media and Drug Encapsulation, *J. of Polym Sci*, 2011, 50, p.1226

[181] T.B. Bonné, K. Lüdtke, R. Jordan, C.M. Papadakis, Effect of Polymer Architecture of Amphiphilic Poly(2-oxazoline) Copolymers on the Aggregation and Aggregate Structure, *Macromol. Chem. Phys*., 2007, 208, p. 1402–1408.

[182] Κ. Κωστάκης, *Καταλυτικός Πολυμερισμός με τη Χρήση Ανόργανων Υποστρωμάτων. Πολυμερισμός Λακτονών με Συστήματα Απαρχητών Βασισμένα σε Σύμπλοκα του Ζιρκονίου και του Τιτανίου*, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2006.

[183] G. Karanikolopoulos, C. Batis, M. Pitsikalis, N. Hadjichristidis, The Influence of the Nature of the Catalytic System on Zirconocene-Catalyzed Polymerization of Alkyl Methacrylates, *Macromol. Chem. Phys.,* vol. 204*,* Issue 5-6, April 2003, p. 831.

[184] Γ. Καρανικολόπουλος, *Μελέτη της επίδρασης της φύσης του καταλυτικού συστήματος στον καταλυόμενο από ζιρκονοκενικά σύμπλοκα πολυμερισμό*

μεθακρυλικών αλκυλεστέρων, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2002.